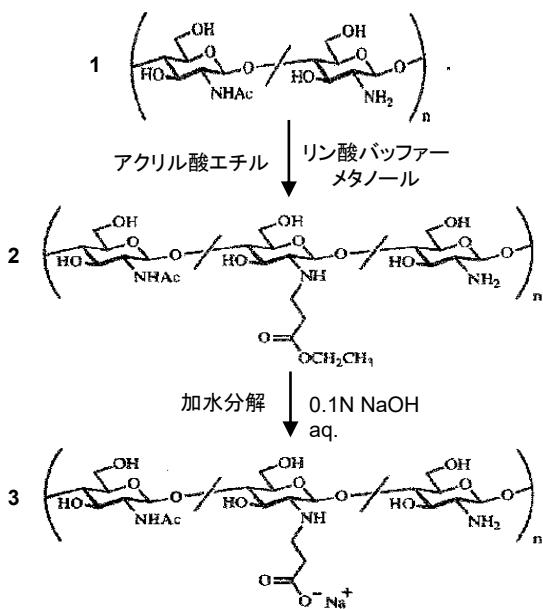


選択的にN基をエステル化した新規キチン誘導体のPy-GCによる分析

[背景] 主にN-アセチル-D-グルコサミンで構成されるキチンは代表的で重要なアミノ多糖類である。自然界に多く存在するにも拘わらず、キチンはその反応性や低溶解度の理由によって、ほとんど利用されずにいる。ここでは、部分的に脱アセチル化したキチンからアルキル化剤であるアクリル酸エチルへのマイケル型求核付加反応物をPy-GCで分析したので報告する。

[方法] 部分的に脱アセチル化したキチンは市場で調達した。キチンのN-アセチル化率(DA)の平均値は¹H NMRおよびフロンティア・ラボ製縦型炉パイロライザー2010D(熱分解炉温度、450°C、Heガス)を接続したPy-GCで測定した。エステル基導入率は¹H NMRおよびPy-GCで分析した。

[結果] 1とアクリル酸エチルのポリマー反応は40°Cで行った(図式1)。結果は表1にまとめてある。生成物の側鎖に付いているエステル基の加水分解はリン酸バッファ中で観測された。しかし、メタノール含有の溶媒中では2(図式1)が得られた(表1のrun No. 2 および3)。また、マイケル反応は専ら1の氨基基に起こることが分かった。2のD-グルコサミン残基の氨基基に対する置換率(DS)は2のN-アセチル-D-グルコサミン残基のメチルプロトンおよびD-グルコサミン残基の2-氨基基に、隣接して新たに形成されたメチレンプロトンを利用して¹H NMRで測定した。Py-GCによるDS値の定量結果は、-NHCH₂-基をもとにNMRによって測定した結果と良い一致を示した。Py-GCは、構造や物理的性質を考慮することなく、化学構造を分析することができる強力で便利な方法であることが分かった。(表1)。



N基を選択的にエステル化したキチン誘導体および水溶性カルボキシエチルキチンの合成

表1. 部分的に脱アセチル化したキチン(1)およびアクリル酸エチルからN-(2-エトキシカルボニルエチル)キチン(2)の合成

Run No.	1		収率 in mg (%)	生成ポリマー		
	in mg	-NH2 of 1 in mmol		置換率		
				¹ H NMR Based on -CO ₂ CH ₂ CH ₂ -	¹ H NMR Based on -NHCH ₂ -	Py-GC
1	250	0.68	189 (-)	-	0.63	0.69
2	250	0.68	160(52)	3.2	1.07	0.92
3	250	0.68	178(59)	1.7	0.87	0.85
4	100	0.24	71 (-)	-	0.68	-

* 反応条件: 温度, 40度; 時間 240hr

*K. Aoki, M. Okada, H. Sato, S. Mizutani, H. Ohtani, S. Tsuge, Y. Shiogai, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1701-1708から抜粋

Keywords : キチン, グルコサミン, 置換率(DS), Py-GC, ¹H NMR, マイケル型付加反応

使用製品 : 多機能パイロライザー

応用分野 : ポリマー分析全般

関連テクニカルノート :

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
<http://www.frontier-lab.com/>