

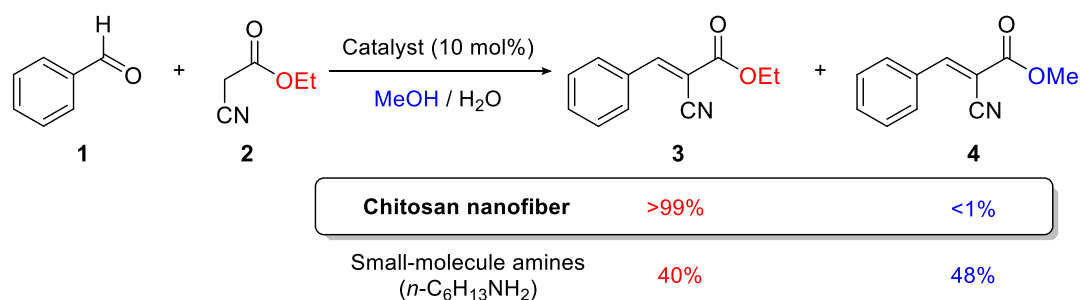


キトサンナノファイバー自身を触媒とする 高選択的クネフェナーゲル縮合反応 Chitosan Nanofiber-catalyzed high selective Knoevenagel condensation

平山 祐作¹、鹿又 喬平²、北岡 卓也² (九大院生資環¹、九大院農²)

キチンやキトサンは、カニの甲羅やエビの外皮から得られるバイオマスであり、生体親和性に優れるという利点も有する。そのため、化粧品や創傷被覆材などの医用材料、肥料や抗菌剤といった農業用品として実用化され、さらなる高機能化と用途拡大が希求されている。一方、キトサンの化学構造に着目した、ファインケミカル産業での新規触媒開発も注目を浴びつつある。これまでに、キトサンが豊富に有するアミノ基に触媒を固定化する研究や、アミノ基自身を塩基触媒として用いる研究が多数報告されている¹⁾。しかし、これらはすべてバルク状あるいは分子状キトサンを用いたものであった。

本研究では、機能性バイオ材料として近年様々な用途展開が期待されている結晶性多糖ナノファイバーに着目し、キトサンナノファイバー (CsNF) を用いる塩基触媒反応を試みた。微細なナノ構造体を用いることで、触媒効率の向上およびバルクでは見られない新機能を探究した。



メタノール/水混合溶媒中で CsNF を触媒とする Knoevenagel 縮合が円滑に進行し、目的生成物 **3** が高収率で得られた。一方、低分子アミンであるヘキシルアミンを同条件で用いた場合、目的生成物 **3** とともに、**3** が溶媒のメタノールとエステル交換したメチルエステル **4** が大量に副生した。この結果から、CsNF には溶媒とのエステル交換を抑制する効果があると推察される。また、CsNF の触媒活性が、粉末状の高分子キトサンや溶液中で凝集する傾向にある高分子アミンよりも優れていたことから、CsNF では比表面積の大きなナノファイバー表面に露出する形で活性点であるアミノ基が豊富に存在することで、効率的な界面反応が進行していると考えられる。

本研究では、結晶性天然多糖のキトサンナノファイバー自身を塩基触媒とすることで、エステル交換を抑制し、目的生成物を選択的に合成することに成功した。これにより、安価なメタノールを溶媒とする高付加価値なエステル類の直截的分子変換が可能になる。今後、詳細な機構解明と多様な変換反応への展開が期待される。

<参考文献>

1) Mahé, O.; Brière, J. F.; Dez, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2559.

発表者紹介

氏名 平山 祐作 (ひらやま ゆうさく)
所属 九州大学大学院生物資源環境科学府
環境農学専攻
学年 修士2年
研究室 生物資源化学研究室 (北岡研究室)

