



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on synthesis of β -cyclodextrin linked chitosan derivatives with different linkers and removal of dyes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Buranaboripan, Wanvisa
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第6942号
Issue Date	2014-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57681
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Wanvisa_Buranaboripan_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 Wanvisa Buranaboripan

審査委員	主査 教 授	坂 入	信 夫
	副査 教 授	田 中	俊 逸
	副査 特任教授	中 村	博
	副査 准教授	山 田	幸 司

学 位 論 文 題 名

Study on synthesis of β -cyclodextrin linked chitosan derivatives with
different linkers and removal of dyes

(リンカー鎖長の異なる β -シクロデキストリン結合
キトサン誘導体の合成と色素の除去に関する研究)

合成色素は繊維、食品、印刷、製紙産業において広く使われ、毒性や潜在的な発がん性を有するものも含まれている。工場排水等からそのような色素を除去することは重要な問題となっている。近年、安価で大量に入手できる生物由来の材料を用いた有機汚染物質の除去が注目され、特異な包接作用を有するシクロデキストリン (CD) を結合させた多糖キトサンは芳香族汚染物質の除去に有用であることが見いだされている。申請者は、CD-結合キトサンの除去効率をさらに向上させ色素除去に適用するために、リンカー部分の構造の異なる材料を合成し、それらの物性や包接挙動について調べた。

本研究では、CDとキトサンとのリンカーにブチルアミド基を有するC4-CD-キトサンと両者を直結させたC0-CD-キトサンを、モノトシル化CDを共通出発物として合成した。トシル基をアジド置換した後ペンテニルアミドへ導き、オゾン酸化してアルデヒド体とした。さらにキトサンと還元的アミノ化を行って前者を合成した。またトシル化CDをDMSOと処理してアルデヒド体として、同様に後者を合成した。いずれも置換度は17-18%であり、前者は高い水溶性を示し、後者は水中でゲル化することが判明した。

傾向試薬TNSをゲストとして用いて得られた材料の包接能の評価を行った。まず蛍光スペクトルを用いた実験では、CDキトサンを共存させると蛍光強度が増大し包接能を有することが確かめられた。さらに、ホスト-ゲスト濃度を変化させたJobプロットからC4-CD-キトサンはCDと同様の1:1包接複合体を形成しており、Benesi-Hildebrandプロットから結合定数は $2.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ であり、CDの包接能が維持されていることが判明した。一方、十分な水溶性を示さないC0-誘導体は包接能が低下していることがわかった。さらに、NMR滴定法を行うと、TNSは、CDによる包接に加えて、キトサンアミノ基との静電的相互作用を受けていることが推定された。また、TNSと同様にスルホン酸基を有する色素reactive orange 16 (RO16)を用いてNMR滴定を行い、C4-CD-キトサンとの間には包接と静電的相互作用の両者が存在することが認め

られた。

このように水溶性CD-キトサンは色素RO16と親和性を持つことが判明したので、アミノ基間を架橋して不溶化したCDキトサンを用いて色素吸着剤としての評価を行った。色素は陰イオン性のRO16とRB5と陽イオン性のMBを用いた。まず、吸着のpH依存性を調べたところ、RO16とRB5に対してアミノ基がプロトン化されているpH 3で最大の吸着量を示した。また比較的分子サイズの大きなRO5はLangmuir型を、一方、小型のRB16はFreundlich型の吸着等温線を示した。ついで、吸着された色素RO5およびRB16の溶出を試みたが、吸着剤との結合は強固で酸性および塩基性の水溶液では溶出されなかった。さらに有機溶媒による溶出を検討して、50%エタノールで洗浄すると吸着された色素が溶出されることが判明した。これを利用して吸着剤の再使用も可能であることが示された。これに対して陽イオン性の色素MBはpH 3の水溶液で容易に溶出され、RO16の吸着には静電的相互作用が強く関与していることが示唆された。

以上、本論文では、申請者により合成されたリンカー鎖長の異なるCD結合キトサンが包接と静電的相互作用の両方で色素分子を吸着することを初めて明らかにし、色素汚染物質の除去に有効であることが示された。本研究で示された成果は合成色素を効率的に除去するための新規な材料開発に貢献するものと期待できる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。