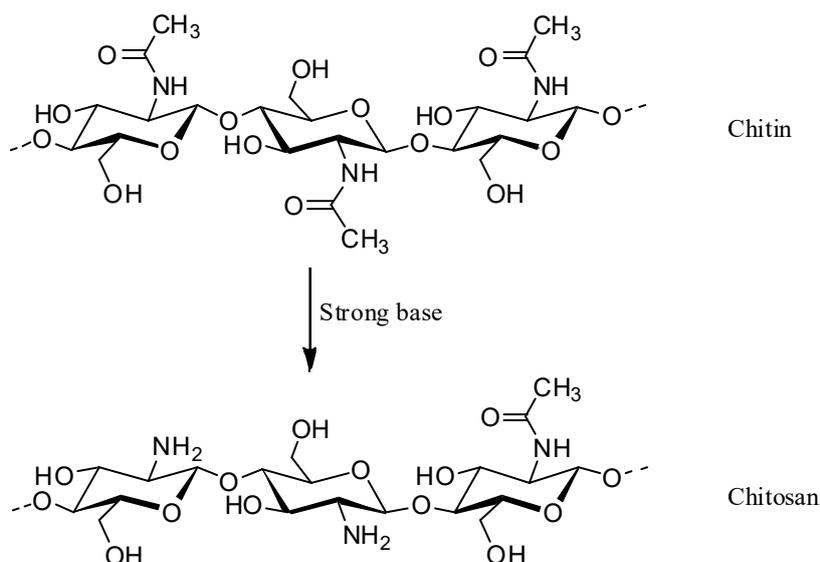


問題 23 エビの殻から採れる天然のキレート剤

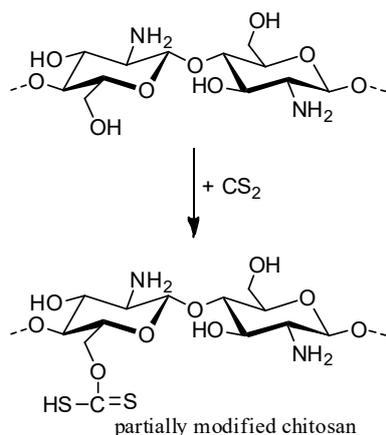
キトサン (chitosan) は *D*-グルコサミン (脱アセチル化されたユニット) と *N*-アセチル-*D*-グルコサミン (アセチル化されたユニット) が β -(1-4)結合でつながってできた直鎖状の多糖で、エビやその他の甲殻類のキチン (chitin) 質の殻を水酸化ナトリウムのような強塩基で処理して作られる。強塩基でキチンを脱アセチル化すると下に示したような部分的にアセチル化されたキトサンが得られる (訳注: 狭義にはキトサンは完全に脱アセチル化されたものを指す)。



キトサンは、植物を真菌症から守る、ワインの腐敗を防ぐ、薬の経皮摂取を補助する、出血の抑制への応用といった様々な目的や、抗菌物質として用いることができる。環境保護という面では、キトサンは効果的な金属イオン吸着剤として使用できる。キトサンの Cu(II) 、 Hg(II) 、 Pb(II) 、 Zn(II) の吸着容量はそれぞれ 79.94, 109.55, 37.2, 47.15 $\text{mg (g chitosan)}^{-1}$ である。

23.1) 完全に脱アセチル化されたキトサンにおいて金属イオンと結合しやすいサイトはどこか示せ。

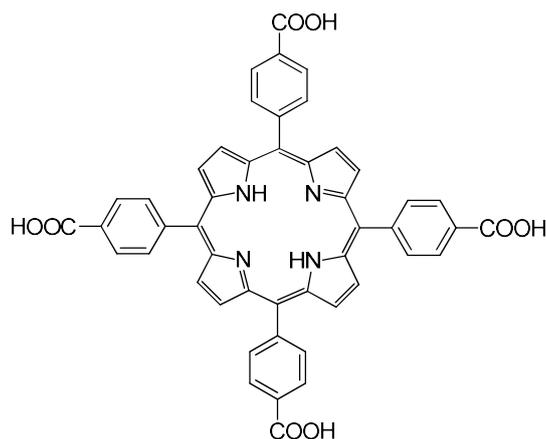
二硫化炭素 (CS_2) を用いて下に示した構造の部分改良キトサン (partially modified chitosan: PMCS) に変換することでキトサンの Pb^{2+} に対する選択性を高めることができる:



鉛イオン (Pb^{2+}) の吸着容量は 37.2 から $156.0 \text{ mg (g chitosan)}^{-1}$ に増加した。(Wang, N.; Zheng, P.; Ma, X. *Powder Technol.* **2016**, *301*, 1-9.)

23.2) キトサンにおいて Pb^{2+} と最も結合しやすいのはどこか示し (1 カ所とは限らない)、 Pb^{2+} との結合の様子を描け。また、PMCS における Pb^{2+} の吸着容量の増加を説明せよ。

金属イオンに対する感度を上げるために、化学結合によってキトサンの土台に *meso*-テトラ(*p*-カルボキシフェニル)ポルフィリンのような色素がつけられる。2 つの酸性のプロトンが取れると、4 つの窒素原子が金属イオンと結合する。通常、金属イオンのアキシャル位には水分子が結合し八面体錯体となる。各金属イオンは可視領域にそれぞれに特有の吸収極大を与える。



23.3) 弱いプロトン酸を触媒としたとき、*meso*-テトラ(*p*-カルボキシフェニル)ポルフィリンとキトサンの結合を提案せよ。

23.4) キトサン-ポルフィリン吸着剤に Fe^{2+} が吸着しているとき、その錯体の構造を描き、おおよその d -軌道分裂を予測せよ。