

## 予稿作成要領

- 1) **A4**版用紙**2枚**にお書き下さい(一般講演の口頭ならびにポスター発表)。
- 2) 上下マージン 30 mm、左右マージン 20 mm、フォント 12 ポイント、1 行送りで作成下さい。
- 3) フォントは、和文の場合は明朝体(MS明朝または平成明朝)、英文の場合は Times 系 (Times または Times New Roman)をお使い下さい。
- 4) 題目、所属、発表者(講演者に○を付して下さい)、題目および発表者の英語表記、連絡者の E-mail アドレス、英文 Summary (5 行程度) に続いて、本文を記載して下さい。
- 5) 書式は見本を参照して下さい。
- 6) 参考文献も出来るだけお書き下さい。
- 7) 図、表は英文でお書き下さい。
- 8) 最終的な印刷物はモノクロになります。解像度を考慮して作成して下さい。
- 9) 原稿は、Word形式とPDF形式の両方を添付文書として、E-mail で下記アドレスまでお送り下さい。  
  
cyclodextrin38@apc.saitama-u.ac.jp  
  
(E-mailでの送付が困難な場合は、同アドレスにてお問い合わせ下さい)
- 10) 予稿原稿〆切は、**7月8日(金)**です。

## $\alpha$ -シクロデキストリン二量体ライブラリーの構築と高分子包接

(埼玉大院理工) ○石丸雄大、塚田健太

Construction of  $\alpha$ -cyclodextrin dimers library and their inclusion ability for polymer

Yoshihiro ISHIMARU, Kenta TSUKADA

Division of Material Science, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama City, Saitama, 338-8570

(E-mail: ishmaru@fms.saitama-u.ac.jp)

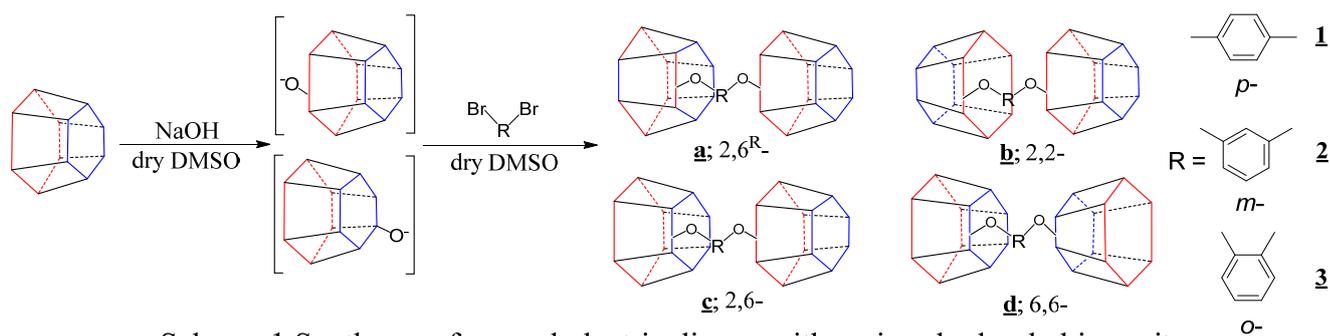
**Summary** : It is well known that cyclodextrin(CD) is a cyclic oligosaccharide and each glucose unit with hydrogen bonds forms a cylindrical structure. Recently, we found a new type of  $\beta$ -CD dimer which has one rotated glucose unit at linkage substituents. In this study, the syntheses of head-to-head (2,2), head-to-tail (2,6), tail-to-tail (6,6) and pseudo head-to-head (2,6<sup>R</sup>) type of CD dimers were achieved. In addition, we will discuss their inclusion ability for polyethylene glycol; M.W. = 1000.

### 1. 緒言

シクロデキストリン(CD)はグルコースが環状に $\alpha$ -1,4-結合したオリゴ糖で、一般にグルコースの数が6、7、8である $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CDがそれぞれ入手可能であり、その疎水空孔の大きさにあったゲスト分子を包接することが知られている。また、低分子のみならず高分子まで包接する<sup>1)</sup>ことが知られており、高分子包接現象を利用した新しい機能高分子が精力的に研究されている<sup>2), 3)</sup>。当研究室では、様々な疎水空孔を持つCD二量体ライブラリーを構築してきた<sup>4)</sup>。特に、*o*-、*m*-、*p*-のキシレンジブロミドを架橋基とした $\beta$ -CD二量体の合成においては、12種類の異なる疎水形状を持った $\beta$ -CD二量体が合成できることを報告している。本研究では、 $\alpha$ -CDを用いて*o*-、*m*-、*p*-のキシレンジブロミドを架橋基とした $\alpha$ -CD二量体の合成を試み、12種類の異なる疎水形状を持った $\alpha$ -CD二量体が合成できることを見いだしたので、その詳細を発表する。また、得られた $\alpha$ -CD二量体ライブラリーを用いてポリエチレングリコール(PEG)の包接実験を行ったので、その詳細を発表する。

### 2. 実験

CD二量体の合成は Scheme 1 に従って行った。 $\alpha$ -CD(5 eq.)と NaOH(50 eq.)をアルゴン気流下で dry DMSO に溶かし 35 分間加熱攪拌することで水酸基の脱プロトン化を行った。その後、対応するキシレンジブロミド(1 eq.)を dry DMSO に溶かして加え一晩加熱攪拌した。反応後の溶液を濃塩酸で中和した後、透析、脱塩を行い、濃縮した後、大量のアセトンに加え再結晶を行った。得られた粗結晶を HPLC にて精製を行うことで *o*-、*m*-、*p*-キシレンジブロミドから各々4種類、計 12 種類の $\alpha$ -CD二量体を単離した。



Scheme 1 Syntheses of  $\alpha$ -cyclodextrin dimers with various hydrophobic cavity

### 3. 結果と考察

得られた $\alpha$ -CD二量体の構造確認は、TOF-MASS、 $^{13}\text{C}$  NMR、DEPT 135スペクトルにより行った。その結果、3種類のリンカーに対して、各々2位水酸基同士が架橋したhead-to-head型、擬似的なhead-to-head型 $\alpha$ -CD二量体以外に、6位水酸基が反応したhead-to-tail型およびtail-to-tail型 $\alpha$ -CD二量体、4種類の合成を確認し、あわせて12種類の異なる疎水形状を持った $\alpha$ -CD二量体を得た。

次に、得られた $\alpha$ -CD二量体を用いた高分子包接挙動を明らかにするため、平均分子量1000のPEGの包接実験を行った。原田ら<sup>1)</sup>によって $\alpha$ -CD単体(0.10M, 100ml)にPEG(150M, 10ml)を加えると擬ロタキサンの白色沈殿が生成することが報告されている。

そこで本実験では、12種類の $\alpha$ -CD二量体水溶液(0.1M, 0.05 M, 0.01M) 20  $\mu\text{L}$ にPEG水溶液(150 M) 2  $\mu\text{L}$ を滴下し、沈殿が生成するまでの時間を計測することで擬ロタキサンの生成の確認を行った。その結果をTable 1にまとめた。同じ置換位置で架橋された二量体では $o > m > p$ の順でCD間距離が短い構造を持った二量体の凝集作用が早く、同じ架橋基を持った二量体では6,6>2,6 $^{\text{R}}$ >2,6>2,2の架橋位置の順で凝集体を形成しやすいことがわかった。このことから、 $\alpha$ -CD二量体の高分子の包接には、 $\alpha$ -CD二量体の構造が重要であるとともに、二量体の疎水空孔の形状が重要であることが示唆される。講演ではさらに抱接の詳細について報告する。

### 4. 参考文献

- 1) A. Harada, J Li, M. Kamachi, *nature*, **1992**, 356, 325
- 2) Y. Okumura, K. Ito, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 485
- 3) S. Uenuma, R. Maeda, H. Yokoyama, K. Ito, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 4158
- 4) Y. Isihimaru, Y. Kojo, T. Masuda, S. Saito, Y. Yue, Y. Fujisaki, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 2438
- 5) A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules*, **1990**, 23, 2821

Table 1 Result of inclusion experiments

| Compounds<br>(linker)    | Concent.<br>[M] | Time [min.]                     |                  |                  |                  |
|--------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|
|                          |                 | 2,6 $^{\text{R}}$ -<br><b>a</b> | 2,2-<br><b>b</b> | 2,6-<br><b>c</b> | 6,6-<br><b>d</b> |
| <b>1</b><br>( <i>p</i> ) | 0.1             | 510                             | 600              | 570              | 4.5              |
|                          | 0.05            | n.d.                            | n.d.             | n.d.             | 180              |
|                          | 0.01            | n.d.                            | n.d.             | n.d.             | 600              |
| <b>2</b><br>( <i>m</i> ) | 0.1             | 390                             | 450              | 450              | 3                |
|                          | 0.05            | n.d.                            | n.d.             | n.d.             | 150              |
|                          | 0.01            | n.d.                            | n.d.             | n.d.             | 450              |
| <b>3</b><br>( <i>o</i> ) | 0.1             | 270                             | 300              | 270              | 0.25             |
|                          | 0.05            | n.d.                            | n.d.             | n.d.             | 30               |
|                          | 0.01            | n.d.                            | n.d.             | n.d.             | 270              |