β-シクロデキストリン・エタノール包接化合物の結晶構造

徳岡良二・安部雅子・藤原隆二・冨田研一（阪大・薬）

W. Saenger（マックスプランク実験医学研究所・西ドイツ）

D-グルコースが n 個、 α -1,4結合した環状化合物であるシクロデキストリン（CDと略）は、 $n=6, 7, 8$ に対してそれぞれ α -, β -, γ -CDと呼ばれ、分子内部の空洞には種々のゲスト分子が包接されることが知られている。 α -CD包接化合物の結晶構造は数多く決定されているが、 β -CDについてはゲスト分子が水、メタノール、プロパノール、パラニトロアセトアニリドの場合が報告されているにすぎず、CDによる包接化を説明するためには種々のゲスト分子についての β -CD包接化合物のX線構造解析が必要とされる。本研究はゲスト分子を水からメタノール、エタノール、プロパノールと大きくしていった時の包接化の現象を分子レベルで比較検討する目的で、 β -CD・エタノールの結晶構造を決定したので報告する。結晶は帝人株式会社御船博士より提供された β -CDを60%エタノール水溶液に加熱溶解し徐冷して得たもので、 β -CD·EtOH·8H₂Oの組成を有し化学式はC₄₄H₂₂O₄₄、F.W.=1325.2、単斜晶系、P2₁, Z=2、 $a=21.115$, $b=10.190$, $c=15.214$ Å, $\beta=111.40^\circ$, $D_m=1.443$, $D_x=1.443$ Mg·cm⁻³である。結晶は母液と共にガラスキャピラリーに封入し、Cu K α 線回折強度は理学自動四軸型回折計を用い、 $\sin\theta/\lambda \leq 0.562$ Å⁻¹の範囲で4832個の独立な反射を集めた。構造解析は $F_o > 3\sigma F_o$ の3558反射についてisomorphousな β -CD·MeOH·7H₂Oでの β -CDの座標を用い、フーリエ、Dフーリエ合成及びBusing & Levyの完全マトリックス最小二乗法プログラムで、グルコース単位の結合長、結合角にconstraintをかけながら進めた。 $(R=11.7\%)$ 計算はすべて阪大蛋白結晶解析センターのACOS 700Sによって行なった。ORTEPにより各原子の温度因子を球の大きさで表した分子を下图に示した。ゲスト分子エタノールはdisorderして、水2分子と共にグルコース分子の1級水酸基及び2級水

酸基との間の水素結合で空洞内に固定され、残る6個の水分子は β -CD分子の外側にあって、隣接する β -CDの1級及び2級水酸基との間、他の水との間の網目状の水素結合によってこの結晶構造を安定化している。全体の構造は、 β -CD·MeOH·7H₂Oに非常によく似ているが、本結晶の方がdisorderした原子が多く、結晶構造は β -CD·MeOHより不安定であると言える。