包接化合物の構造と反応性

—シクロデキストリン包接化合物を中心に—

阪大薬 藤 原 隆 二

Takaji FUJIWARA : Structure and Reactivity of Inclusion Complexes—Cyclodextrin Inclusion Compounds—

Based on X-ray single crystal analyses of α -, β -, and γ -cyclodextrins inclusion compounds, relation between structure and reactivity is demonstrated, especially focusing on molecular structure of the inclusion complexes. [J. Cryst. Soc. Jpn. 24, 54 (1982)].

1. はじめに

尿素, シクロファン, ク라운エーテルやイオノフォア等のホスト分子がゲスト分子をとり込み包接化合物を生成することが知られているが, ここにとりあげたシクロデキストリン (CD と略) はホスト分子としてその分子構造が特異的なこと, 及びゲスト分子が稀ガスから鎖状及び環状有機化合物にいたる広範囲の物質であることから, 1891 年に発見されて以来, 1950 年代より CD 包接化合物の化学研究が盛んとなり, 1960 年代より X 線単結晶構造解析が本格的に開始され, 既に 50 種類に及ぶ CD 包接化合物の構造が明らかにされている. CD の化学, 分子構造及び利用について優れた成書¹⁻²⁾や総説³⁻⁵⁾があるので一読を推める. ここでは最近の構造解析の報文をもとに, 分子構造に立脚して CD 包接化合物の構造と包接化反応との関連をさぐってみる. CD 包接化合物構造解析の目的は 2 つある. 第一はフェニルエステル類の加水分解で代表される反応の, CD による触媒作用を解明することである. この反応は CD・基質包接複合体の生成が第一段階で, 疎水性の CD の鍵穴にいかん基質という鍵がうまくはまるかという点で或る種の酵素反応のモデルとなる. 第二にデンプンのアミロース部分は, グルコピラノース (G と略) 単位が第 1 図 (a) に示した 4C_1 いす型立体配座をとり 6 単位で 1 回転して $8\text{\AA}$ 進む左巻らせん構造をしている. この中にヨウ素が包接されて青色を呈するヨウ素-デンプン反応において, デンプンの酵素分解物である CD とヨウ素, ヨウ素イオンとの包接化合物の構造解析はこの反応のモデル研究として重要である.

2. CD の基本分子構造

デンプンを *Bacillus macerans* の Amylase で酵素分解すると (+)-D-グルコピラノース単位 (第 1 図) が n 個 α -1, 4-結合した大環状オリゴ糖が生成する. n が 6, 7 及び 8 のものが α -, β -, γ -CD と呼ばれよく知られている. 分子はドーナツ状, 植木鉢状で分子内部の空洞に種々のゲスト分子を包接する. 第 1 表に分子の寸法物性等を示す. CD 包接化合物は CD の水溶液の状態から生成されるので, ゲスト分子のとり込まれていない“空の CD”とは水が空洞の内外に存在する“CD 水和物”のことであり, 包接化合物の構造を研究するうえで最も重要である. これまでの α -, β -, γ -CD 包接化合物の X 線解析の結果からは, G 単位はすべ

第1図 (a) O(2), O(3) 側より見た β -CD の構造 (黒丸は酸素原子, 二重丸は水酸基)
 (b) a) の空間充填図 (水酸基の水素原子は省略)
 (c) 側面より見た β -CD の構造 ((+), (-) は O(6) の立体配座, 点線は水素結合)
 (d) b) を側面より描いた図

第1表 CD の物性と分子構造データ^{5, 36)}

CD	n	Mw	S	$[\alpha]_D^{25}$	r (Å)	ω (Å)	h (Å)	θ (°)	ϕ (°)	ψ (°)	D ₁ (Å)	D ₂ (Å)
α -	6	972	14.5	150.5	4.7-5.2	14.6	7.9-8.0	119.0	166	-169	4.23	3.00
β -	7	1135	1.85	162.5	6.0-6.4	15.4		117.7	169	-172	4.39	2.86
γ -	8	1297	23.2	177.4	7.5-8.3	17.5		112.6	165	-169	4.48	2.81

n: G単位の数, S: 水に対する溶解度 (g/100 ml/H₂O), r, ω , h: CD の内径, 幅, 厚さ, θ : グルコシド結合角 $\angle C(1')-O(4)-C(4)$, ϕ, ψ : 次に定義するねじれ角で大環状構造を示すパラメータ, $O(4) \cdots C(1)-O(4')-C(4')$, $C(1)-O(4')-C(4') \cdots O(4)$; 隣接のG単位を'又は"でつけて示す, D₁: 隣接G単位間の $O(4) \cdots O(4')$ の距離, D₂: 隣接G単位間の $O(2) \cdots O(3')$ の距離で分子内水素結合を示す。

ていす型構造 ⁴C₁ をしており, グルコシド酸素原子 O(4) は全て同一平面上にある。CD 内部の壁はエーテル性を示す O(4) 原子と, 水素原子 C(3)-H, C(5)-H によって囲まれた疎水性雰囲気を形成している。一方植木鉢形 CD の上部入口 (head) には 2 級水酸基 $>CH-O(2)H$ と $>CH-O(3)H$ があり, 底部には 1 級水酸基 $-CH_2-O(6)H$ が位置するので, ホスト CD 分子の両入口は親水性である。G 単位の C(2), C(3), C(5), O(5) 原子も又一个の平面上にのるので, これと O(4) 平面とのなす二面角は植木鉢の傾斜を表わす。この二面角は 90° より小さく, CD は O(2), O(3) 原子側で広く, O(6) 原子側で狭くなっている。各 G 単位間には O(2)

…O(3′) 水素結合がかけ (第 1 図 (c)), 歪の無い CD 大環状構造を形成している。O(2)…O(3′) の水素結合には方向性は認められない。1 級水酸基は C(5)–C(6) 結合まわりの自由回転により, C(6)–O(6) 結合が CD 大円環の外側につき出ているもの即ちねじれ角 O(5)–C(5)–C(6)–O(6) が (–) *gauche* の配向と, 内側に向いている (+) *gauche* をとるものとの 2 種類第 1 図 (c) が見い出されている。O(6) が内側に向いている場合はゲストの極性基と水素結合をしており, 外側に向いた場合は隣の CD との間で直接或いは水を介した水素結合をしている場合が多い。この二つの配向はまた O(6) 原子の disorder としてよく観測される。CD の 2 級水酸基の pKa は約 12 であるから, pH=12 ではその約 50% が陰イオン CH_2O^- となっており, 強アルカリ性ではすべて陰イオンとなっている。一方 1 級水酸基はアルコール性を示し, pKa は大きく, ほとんど CH_2OH のままで存在する。CD 包接化合物の構造では CD 内部の疎水性部分にゲスト分子の疎水性部分がファンデルワールス接触をしている。ゲスト分子の極性基は CD の 1 級及び 2 級水酸基と直接或いは水を介した水素結合で結ばれることが多い。水は CD の 1 級及び 2 級水酸基の近くにあり, まわりの CD を水素結合で結んで結晶構造安定化の役割を果たしている。CD の空洞に比較的小さなゲスト分子が包接されている時は, ゲスト分子は空洞内で定った位置を占有せずいくつかの位置に統計的に分布 (disorder) することが多い。ゲスト分子の形状, 大きさによってホスト CD のパッキング (第 2 図) がある程度規定される。小さなゲスト分子では空の CD と同じ “かご型構造”^{7-9, 12-14, 25-28, 35} をとる。これは CD 大円環の中心から離れた位置に 2 回らせん軸があり, かつ O(4) 平面がらせん軸に対して傾いているときにできる, CD 分子の両端をお互いに封をし合った構造である。次にらせん軸が O(4) 平面と直交し, 分子軸からずれているときには “層状構造” をとる。これは α -CD とベンゼン誘導体との分子複合体²⁰⁻²² によくみられる。C 分子が一方向に無限に積重なった “筒型構造”^{15-19, 23-24, 29, 36} が CD とアニオンや細長いゲスト分子との包接化合物によくみられる。

第 2 図 CD のパッキング様式

(a) かご型構造

(b) 層状構造

(c) 筒型構造 (1) head-to-tail. 2) head-to-head

3. 空のシクロデキストリンの構造

3.1 α -CD・水和物の構造 結晶化の条件により 3 種類の α -CD・水和物の結晶 (第 2 表) が見出されている。Ⅰ型⁷⁾ は最も普通に得られる型で Ⅱ型⁸⁾ は結晶化時に急冷した時, Ⅲ型⁹⁾ は α -CD・ Ba^{2+} 複合体を作る目的で 1.2M BaCl_2 を含む α -CD 水溶液から目的に反し

第2表 CD・水和物の結晶学的データ

CDの種類	型	空間群	格子定数				水の数(水の占める場所)		
			a	b	c (Å)	β°	空洞内	空洞外	計
α -CD ⁷⁻⁹⁾	I	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	14.856	33.991	9.517		2	4	6
	II		13.70	29.35	11.92		1	5	6
	III		14.356	37.538	9.400		2.57(4)	5	7.57
β -CD ²⁵⁻²⁶⁾	I	P2 ₁	21.29	10.33	15.10	112.4	7.0(8)	4.9(8)	12
	II		21.085	10.212	15.123	111.66	6.5(8)	5.0(7)	11.5
γ -CD ³⁵⁾		P2 ₁	20.253	10.494	16.892	105.32	12(13)	5(6)	17

て α -CD・水和物が得られたものである。I型(第3図)では全部で6個の結晶水のうち2個(A,B)は空洞内の定位位置にある。水Aは水B及びG5のO(6)と水素結合している。 α -CDの環状構造はG5のところで大きくくずれていて、G間のO(2)⋯O(3')水素結合がこの間で切れている。更にG1とG5のO(6)がCD環の内側に向き水Aとの間に水素結合を形成する。他のG単位のO(6)はすべてCD環の外側を向いていて、G単位は安定なコンフォメーションをとっている。G5の歪はねじれ角 ϕ, ψ (第1図, 第1表)で表現したコンフォメーションエネルギーの計算から、歪のない大環状構造をとるときより1.5~6kcal/mol不安定であるという。空洞にゲスト分子を包接した時の α -CD分子は歪のない大環状構造をとることから、環の歪によるエネルギーを有するI型の結晶はゲストを包接する推進力を内包している。次にII型の構造はI型の水Bが欠けている他は本質的にはI型と変わらない。III型はI、II型と全く異なり、 α -CDは無歪大環状構造をしていること及び第4図に示したように空洞内では4箇所に実質2.57分子の水が統計的に分布している。従ってこの空洞内の水は水分子間で十分な水素結合が出来ないので、活性

第3図 α -CD・水和物(I)の分子構造. 第4図 α -CD・水和物(III)の分子構造.

第5図 環状水素結合
a) homodromic b) antidromic c) heterodromic

化状態にあり、CD 環の歪は無いが水が活性化されている状態も又ゲスト分子をとり込む時の原動力となると考える。空洞外の水及び CD の O(6)H, O(2)H, O(3)H 間の水素結合様式を中性子回折と X 線の差フーリエから求めた H の位置をもとに詳細に検討すると、水を含む 5~6 員環の水素結合形成^{10~11)} (第5図) が見られ、O-H...>O が一方向であるもの (homodromic)、逆回りのもの (antidromic)、ランダムなもの (heterodromic) に分類出来ること、前二者の系の全エネルギーは個々の水素結合の和より 2~4 kcal/環 低いことから、水素結合の環化による協同効果を指摘している。α-CD・水和物にみられる水の構造は四面体配位の水の構造からはかなり歪んでいるものが多い。

3.2 β-CD・水和物の構造 β-CD・水和物も 2 種の結晶が見出されている。Ⅰ型²⁵⁾ (第6図) は水溶液より普通に析出する結晶で、Ⅱ型²⁶⁾ は β-CD の高温高濃度水溶液を急冷して得られ、空气中で徐々にⅠ型に変化することから準安定な結晶であると言える。空間群は P2₁ (第2表) で α-CD の P2₁2₁2₁ と異なるけれども、1本の2回らせん軸により関係づけられる CD 分子の配列は同じで、かご型構造をしている。空洞内への水は 8 箇所に disorder しており、α-CD・水和物のⅢ型と同じように、β-CD は無歪大環状構造をしているが、空洞内にはエンタルピーに富む水を貯えており、β-CD がゲスト分子を包接する時のエネルギー源となっている。Ⅱ型²⁶⁾ は空洞内の水の位置、空洞外の水の数が多少異なることを除くと、構造はⅠ型と同じである。然し低温側での示差熱測定²⁶⁾ では両者に顕著な差のあることがわかっている。

3.3 γ-CD・水和物の構造 γ-CD・水和物の構造³⁵⁾ は前述した α-CD のⅢ型、β-CD のⅠ、Ⅱ型と同じように無歪環状構造をとる γ-CD の空洞に実質 12 分子の水が 13 箇所に

第6図 β-CD・水和物(Ⅰ)の分子構造
OW は空洞内の水

disorder して存在する．分子の立体図より判断すると，空洞内の水は β -CD・水和物で見られた多くの disorder 水の集合ではないようで，活性化状態の水による包接推進力は小さいのではないだろうか．CD 環が大きくなると環状構造も柔軟性に富むと思われ，1つのG単位には分離不能な disorder が見出されている．空間群は $P2_1$ (第2表) で2回らせん軸によって関係づけられた γ -CD はかご型構造をしており，空の CD の構造は α -, β -, γ -CD 共すべてがかご型構造で，空洞内部に水を閉じこめている．

第7図 酢酸フェニルの開裂反応経路．

- 1) 包接化合物生成 2) 四面体中間体生成
3) 開裂 4) 加水分解

4. CD の触媒作用と包接化合物の構造

酢酸フェニルエステルの開裂反応 (第7図) は，CD の二級水酸アニオンが基質のカルボニル炭素を求核攻撃し四面体中間体を經由してアシル CD とフェノールを生成する段階が律

第8図 α -CD・ニトロフェノールの分子構造．

- a) *p*-ニトロフェノール b) *m*-ニトロフェノール

黒丸はフェノール OH 基

速で、基質の *m*-位及び *p*-位を *t*-ブチル基で置換した場合の反応速度を CD 非存在下の時を基準にして比較すると、*m*-体は *p*-体より 200 倍も反応が加速⁶⁾ されることから、CD に包接された *m*-体のカルボニル炭素は、*p*-体よりも CD の二級水酸アニオンに、より攻撃され易い位置即ち立体的に好都合な位置にあると考えられる。この反応モデルとして酢酸フェニルの代りにニトロフェノールを用いた、 α -CD・*p*-ニトロフェノール²²⁾ と α -CD・*m*-ニトロフェノール²³⁾ の構造が解析された (第 8 図)。 α -CD・*p*-ニトロフェノールは α -CD・*p*-ヨウ素アニリン²⁰⁾、*p*-ヨウ素フェノール²¹⁾、*p*-ヒドロキ安息香酸²²⁾ の結晶と同形で空間群は $P2_12_12_1$ 、層状構造をしている。フェノール OH 基やアミノ基は CD の O(2), O(3) 側から環外につき出し、*p*-置換ベンゼン残基が空洞内に包接されている。面白いことに α -CD 空洞内でのベンゼン環の位置はこれらすべて同じであり、更に筒型構造をとる α -CD・ベンゼンスルホン酸 Na 塩¹⁸⁾ や、 α -CD・メチルオレンジ Na 塩¹⁷⁾ のフェニルスルホン酸残基にみられる α -CD とベンゼン環の相対位置と同じである。従って α -CD にベンゼン環が包接される場合は、 α -CD のパッキングとは無関係な都合の良い場所のあることを示している。この場合には α -CD の C(5)-H によって囲まれて出来る最も狭い空隙で、 α -CD の C(5)-H とベンゼン環の H とが相互作用するところ迄奥深く入り込んでいる。ベンゼンのように平たい分子が α -CD に包接されると、O(4) の平面性を保ったままで α -CD の大円環がゲストの形に応じて第 9 図のように変形することがわかっている。一方 α -CD・*m*-ニトロフェノール²³⁾ は筒型構造をとり、 α -CD: ゲスト = 1:2 でゲストは α -CD 環の内外に 1 つ

第 9 図 α -CD・*p*-ヨウ素アニリン包接化合物に見られる楕円形の α -CD

宛ある。空洞内の *m*-ニトロフェノールは *p*-ニトロフェノールと同じようにフェノール OH 基を O(2), O(3) 側から環外につき出し、ベンゼン環部分を空洞内に包接させているが、*p*-体よりは浅く、ゆるくとり込まれていて、その様式は α -CD・メチルオレンジ Na 塩¹⁷⁾ の N, N-ジメチルアミノフェニル残基と同じである。この *p*-体及び *m*-体の分子構造から、 α -CD・2H₂O + ゲスト $\rightleftharpoons$ α -CD・ゲスト + 2H₂O 系でのエンタルピー変化を ΔH^s (溶媒和), ΔH^c (コンフォメーション変化), ΔH^i (相互作用) にわけて計算し第 3 表の結果²³⁾ を得ている。 ΔH は *p*-体の方が *m*-体より 3 倍も大きく、より安定であり、相互作用エネルギーが大きく寄与している。更に酢酸フェニルのカルボニル炭素の位置を推定し、これと α -CD の二級水酸アニオンとの距離を計算すると、*m*-体の方が *p*-体よりも短く、かつ *m*-体はゆるく包接されているので *m*-体の反応が *p*-体より速く進行すると説明されている。同じゲスト分子を用いても、ホストが α -CD から β -CD になると包接化合物の構造が大きく変ることが明らかになった。このことは今迄の α -CD についての考察が β -CD には決ずしもあてはまらないことを意

第 3 表 α -CD・ゲスト複合体形成におけるエンタルピー変化の計算値 (kcal/mol)²³⁾

α -CD・ゲスト	ΔH^s	ΔH^c	ΔH^i	ΔH
<i>m</i> -ニトロフェノール	1.64	-0.69	- 4.61	- 3.66
<i>p</i> -ニトロフェノール	1.42	0.92	-13.68	-11.34

味する。 β -CD・ p -ヨウ素フェノール³⁰⁾は β -CD・ n -プロパノール³⁰⁾と同形であるが、 β -CD・水和物²⁵⁾と異なり空間群はP1、 β -CDは head-to-head の二量体(第10図)でその中に3分子の p -ヨウ素フェノールを包接している。 α -CD・ p -ヨウ素フェノール²¹⁾と同様、ヨウ素が空洞内部に入っているがフェノールOH基は α -CDとは逆のO(6)側に向いている。 β -CD二量体は真中に第3番目の p -ヨウ素フェノールを包接している。これと同様の構造が β -CD-3,4-キシリジン³²⁾においても見られアミノ基がO(6)側からつき出ている。 β -CD:ホスト=2:3の包接化合物は β -CD・ n -プロパノール³⁰⁻³¹⁾にも見られている。 β -CD・ p -エチルアニリン³³⁾(第11図)と p -ヨウ素アニリン³³⁾とは同形で空間群は

P2₁である。ホスト:ゲスト=2:2で β -CDは head-to-head の二量体構造の内部に2分子の p -エチルアニリンを包接している。ゲストのアミノ基は α -CDの場合と同様O(2), O(3)側よりはみ出しているが片方のゲストのアミノ基は空洞内部に埋れている。解析例が少ないので結論は出せないが、 β -CDの場合は、これらのゲスト分子が充填するには広すぎる空洞を持つことによるのかも知れない。事実 p -ニトロアセトアニリドと β -CDとの複合体³⁴⁾(第12図)では空間群P1、 β -CDは head-to-head の二量体で、その中にアセトアニリドの加水分解機構を支持する位置にCH₃CONH-基がきた構造が報告されており、この m -置換体の結果が待たれている。

第10図 β -CD・ p -ヨウ素フェノールの分子構造(黒丸はヨウ素原子)。

第11図 β -CD・ p -エチルアニリンの分子構造。

第12図 β -CD・ p -ニトロアセトアニリドの分子構造。

5. ヨウ素-デンプン反応モデルとして

5×10^{-2} M 金属ヨウ化物とヨウ素 ($I^-/I_2 > 1.3/1$) を含む α -CD 高温飽和水溶液から α -CD・

第13図 $(\alpha\text{-CD})_2 \cdot \text{LiI}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の分子構造 第14図 $(\alpha\text{-CD})_2 \cdot \text{Cd}_{0.5} \cdot \text{I}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ の分子構造

ポリヨウ化物複合体結晶を得る。このうち三斜晶系に属する $(\alpha\text{-CD})_2 \cdot \text{LiI}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁷⁾ と正方晶系に属する $(\alpha\text{-CD})_2 \cdot \text{Cd}_{0.5} \cdot \text{I}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁷⁾ の結晶構造が重要である。三斜晶系に属するのは Li^+ , Na^+ , Tl^+ にのみ得られ格子定数からは六方晶系に近い。構造は第13図に示すように $\alpha\text{-CD}$ 2分子が 7° 傾いて head-to-head に向いあった二量体を単位として c 軸方向 $15.69 \text{ \AA}$ の周期で無限に連なっている。 $\alpha\text{-CD}$ は無歪大環状構造をとり $\text{O}(6)$ はすべて環外に飛び出している。二量体間には $\text{O}(2) \cdots \text{O}(3')$, $\text{O}(2') \cdots \text{O}(3)$ 水素結合で結ばれている。 $\text{G1}'$ と G2 との間には $\text{O}(2) \cdots \text{O}(3')$ 水素結合に加えて Li^+ イオンが $\alpha\text{-CD}$ 環の外側から $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$, $\text{O}(2')$, $\text{O}(3')$ 及び水分子 $\text{W}(8)$ に正方錐体配位結合をして二量体構造をより安定にしている。問題のポリヨウ素鎖については、 $\alpha\text{-CD}$ の広い入口即ち $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ の間で図中斜線をつけたヨウ素が 69:31 の占有率で 2 箇所に disorder しており、その鎖は少しジグザグ状である。disorder したヨウ素間には $1.79 \text{ \AA}$ で同時には存在できないので、ポリヨウ素単位としては $\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2$ 或いは $\text{I}_2 \cdot \text{I}_3^-$ が考えられる。 I_3^- , I_2 でのヨウ素の共有結合長はそれぞれの標準値 2.9 及び $2.67 \text{ \AA}$ より何れも長い。その分だけ I_3^- と I_2 間の距離が近すぎファンデルワールス半径の和 $4.3 \text{ \AA}$ より短い $3.7 \text{ \AA}$ となり、 I_3^- と I_2 間での電荷移動相互作用が考えられる。次に正方晶系, P4_22_1 に属する $(\alpha\text{-CD})_2 \cdot \text{Cd}_{0.5} \cdot \text{I}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ の構造(第14図)についてのべる。 $\alpha\text{-CD}$

は head-to-head 二量体構造をしているがお互いに 13° 回転した形となっていて二量体のかみ合せが深くなり c 軸周期は $15.44 \text{ \AA}$ と三斜晶系型より短い。水素結合の様式も異なり二量体は $\text{O}(2)\cdots\text{O}(2')$ 及び $\text{O}(3)\cdots\text{O}(3')$ 水素結合で直接結ばれ $\text{O}(6)$ 水酸基側では次の二量体との間で $\text{O}(6)\cdots\text{O}(6')$ 水素結合がみられる。 Cd^{2+} は α -CD の水酸基との間の直接の配位はなくすべて 6 個の結晶水との間で 6-配位結合をしている。この水は占有率 100% で水和の殻を形成しているが、中の Cd^{2+} の占有率は数% にすぎない。 Li^+ 複合体と同様に 5 つのヨウ素原子が α -CD 二量体中に存在している。このうち 4 個は 4_2 軸上にあり、二量体の接合体にある 1 つのヨウ素のみが 50:50 の占有率で disorder している。 Li^+ の場合と同様 I_3^- , I_2 で説明することも出来るが、この場合はむしろ disorder したヨウ素を中心にして直鎖状 I_5^- と見做すことにする。共鳴ラマン及びメスバウアー効果による研究³⁹⁾ でデンプン中のヨウ素は I_5^- であることが示されている。ホスト α -CD とゲストヨウ素の間には明らかに特異性が見られる。即ち disorder のないヨウ素の位置は Li^+ , Cd^{2+} , 及び $\alpha\text{-CD}\cdot\text{I}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁹⁾ の場合でもすべて $\text{O}(4)$ 平面, $\text{C}(6)$ 平面近くに存在するので α -CD とポリヨウ素間には特異的相互作用が働いていると思われる。この相互作用は電荷移動, 双極子-双極子或いはアミロース・ヨウ素青色複合体で仮定されたヨウ素と $\text{O}(4)$ 原子間とのファンデルワールス相互作用の何れにも帰属できない。ところが分極し易いヨウ素と $\text{C}(3)\text{-H}$, $\text{C}(5)\text{-H}$ メチン基との接触は $3.24 \sim 4.03 \text{ \AA}$ で, ファンデルワールス距離 $\text{H}\cdots\text{I}=3.3 \text{ \AA}$ にあり, 炭化水素溶液中のヨウ素と同様 $\text{H}\cdots\text{I}$ の分散力が $\alpha\text{-CD}\cdot$ ポリヨウ素の安定化に寄与していると考えられる。

6. おわりに

CD が何故に低分子有機化合物やポリヨウ素と分子複合体をつくるのか? 包接過程における推進力とは何か? という問に対し以前から提証されてきたホスト・ゲスト間の疎水結合, 双極子-双極子相互作用及びロンドン分散力に加えて, X線解析より CD 環の歪エネルギーの解消, ホストとゲストとの水素結合, 空洞内の活性化されている水の作用が提案された。 α -CD についてはホスト・ゲスト間に特異的相互作用も見られ, この特集の主題である構造から化学反応へのアプローチの道が開かれてきたが, β -CD, γ -CD についてはこれからの感が深く今後の研究が大いに期待される。

文 献

- 1) M. L. Bender and M. Komiyama: 平井英史, 小宮山真訳. “シクロデキストリンの化学”, 学会出版センター, 東京 (1979).
- 2) W. Saenger: *Environmental Effects on Molecular Structure and Properties*, Ed. by B. Pullman, p. 265, D. Reidel, Netherland (1976).
- 3) 原田一明: 澱粉科学, **26**, 198 (1979).
- 4) 御船昭, 島淳之: 有機合成化学, **35**, 116 (1977).
- 5) W. Saenger: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 344 (1980).
- 6) R. L. van Etten, J. F. Sebastian, G. A. Clowes and M. L. Bender: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3242 (1967).
- 7) P. C. Manor and W. Saenger: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3630 (1974).
- 8) K. Lindner: *Dissertation Universität Göttingen* (1980).
- 9) K. K. Chacko and W. Saenger: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1708 (1981).
- 10) W. Saenger: *Nature*, **279**, 343 (1979).

- 11) W. Saenger and K. Lindner : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 398 (1980).
- 12) W. Saenger and M. Noltemeyer : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 552 (1974).
- 13) B. Hingerty and W. Saenger : *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3357 (1976).
- 14) W. Saenger, R. K. McMullan, J. Fayos and D. Mootz : *Acta Cryst.* **B 30**, 2019 (1974).
- 15) A. Hybl, R. E. Rundle and D. E. Williams : *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2779 (1965).
- 16) R. Tokuoka, M. Abe, K. Matsumoto, K. Shirakawa, T. Fujiwara and K. Tomita, *Acta Cryst.* **B 37**, 445 (1981).
- 17) K. Harata : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1493 (1976).
- 18) K. Harata : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2066 (1976).
- 19) K. Harata : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1259 (1977).
- 20) W. Saenger, K. Beyer, and P. C. Manor : *Acta Cryst.* **B 32**, 120 (1976) ; K. Harata : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 2409 (1975).
- 21) K. Harata : *Carbohydr. Res.* **48**, 265 (1976).
- 22) K. Harata : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1416 (1977).
- 23) K. Harata, H. Uedaira and J. Tanaka : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1627 (1978).
- 24) K. Harata : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2782 (1980).
- 25) K. Lindner and W. Saenger : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 694 (1978).
- 26) 山崎真利, 戸水由貴子, 徳田良二, 藤原隆二, 富田研一, 松尾隆祐, 菅宏 : 日本結晶学会昭和56年度年会発表 (九州大学).
- 27) K. Lindner and W. Saenger : *Carbohydr. Res.* Submitted (1981).
- 28) R. Tokuoka, M. Abe, T. Fujiwara, K. Tomita and W. Saenger : *Chem. Lett.* **1980** (491).
- 29) J. A. Hamilton, M. N. Sabesan, L. K. Steinrauf and A. Geddes : *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **73**, 659 (1976).
- 30) J. J. Stezowski, K. H. Jogun, E. Eckle and K. Barteles : *Nature*, **274**, 617 (1978).
- 31) K. H. Jogun and J. J. Stezowski : *Nature*, **278**, 667 (1979).
- 32) 藤原隆二, 徳田良二, 富田研一 : 日本結晶学会昭和56年度年会発表 (九州大学).
- 33) R. Tokuoka, T. Fujiwara and K. Tomita : *Acta Cryst.* **B 37**, 1158 (1981).
- 34) M. M. Harding, J. M. MacLennan and R. M. Paton : *Nature*, **274**, 621 (1978).
- 35) J. M. MacLennan and J. J. Stezowski : *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **92**, 926 (1980).
- 36) K. Lindner and W. Saenger : *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **92**, 933 (1980).
- 37) M. Noltemeyer and W. Saenger : *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2710 (1980).
- 38) R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby and T. J. Marks : *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3322 (1980).
- 39) R. K. McMullan, W. Saenger, F. Fayos and D. Mootz : *Carbohydr. Res.* **31**, 211 (1973).