総 説

界面活性シクロデキストリン
誘導体の合成と機能

太 垣 和 一 郎

大阪市立大学工学部 (〒558 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

Synthesis and Functions of Some Amphiphilic Cyclodextrin Derivatives

Waichiro TAGAKI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka City University,
(Sugimoto 3, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi)

This review describes the synthesis, the properties, and the functions of some cyclodextrin derivatives. Cyclodextrins are cylindrical molecules and well known to form host-guest complexes, but they are not amphiphilic molecules. Specific modification of primary and secondary hydroxyl groups transforms cyclodextrins into some water soluble surfactants or lipophilic derivatives soluble in organic solvents such as chloroform. Certain lipophilic derivatives form well-defined monolayers at water-air interface and multilayers as Langmuir-Blodgett films on solid plates. Characteristic feature of these derivatives is to form specific host-guest complexes. Complexation occurs in surfactant aggregates as well as in monolayer or multilayer membranes.

1 はじめに

両親媒性物質には多種多様のものがある。生体膜のレシチンや牛乳のカゼイン, また家庭や工業で使用される界面活性剤の種類と用途には, 実に広汎多岐なものがある。分子量も数百の比較的低分子のものから, タンパク質やポリソープのような高分子量のものまで多種多様である。構造も多様であるが, 大まかにいって, 1本または数本の鎖状のものとステロイド骨格のような平面状のものが多い。これらに共通しているのは同一分子内に疎水基と親水基を有し, 両者のバランスによって異なった媒質の界面に吸着集合して界面張力を低下させたり, 水または有機溶媒中でミセル分子集合体を形成する特性を持っていることである。しかし分子の内部に空孔を持つような筒状の両親媒性物質は従来ほとんど皆無であった。もしこのような物質が得られれば, 空孔をホストとする空孔内へのゲスト分子の特異的な包接機能など, 従来にない新しい機能の創出が期待できる。

従来から知られている筒状化合物にはシクロデキストリンやシクロファンなどの大環状化合物がある。これらのほとんどは界面活性剤ではないが, 特異な包接機能が注目され, 種々の立場から盛んに研究されている。著者はこの中のシクロデキストリンに注目し, その特異的

な修飾による新規な円筒状両親媒性誘導体の合成に努力している。合成品には界面活性性を有するものやクロロホルムなどの有機溶媒に可溶の脂溶性誘導体があるが, それらの界面化学的性質や機能についてはまだ未検討で不明な点が多く残されている。従って本特集で紹介するのは時期早尚とも考えるが, 興味ある新しい機能が見つかったのであえて試みることにしたい。なお例は少ないが他の研究者による成果も併せて紹介したい。

2 シクロデキストリンの性質

シクロデキストリン (CD) については多くの解説がある^{1)~7)}。ここでは本総説に必要なことに限って解説する。CD には α , β , γ , δ などがあり, それぞれグルコース単位が, 6, 7, 8, 9 個環状につながってできている。最も安価に市販されているのは β -CD でその構造を示すと Fig.-1 のようになる。空孔を有する円筒状分子 (Fig.-1 c) であるが, 円筒の二つの切口は大きさが少し異なっていて広口と狭口例 (Fig.-1 b) がある。広口側には第二級ヒドロキシル基が 14 個あり, 狭口側には第一級ヒドロキシル基が 7 個ある (Fig.-1 a)。その物理的性質を他の同族体の性質とともに Table-1 に示す。本総説に特に関係が深いのは水や有機溶媒に対する溶解性と円筒のサイズである。CD は多数のヒドロキシ

Fig.-1 Structures of β -CD : a) View from the wide mouth, b) Side view of cylinder, c) Cylinder model ; d, l, w are shown in Table-1.

Table-1 Physical properties of cyclodextrins.

CD	Number of glucose units	Mol. Wt. (calcd)	Water solubility ^{a)} (g/100 mL)	[α] _D ²⁵	Cylinder size(Å)		
					inner (d)	outer (w)	depth (l)
α	6	972	14.5	150.5 $\pm$ 0.5	4.7~5.2	14.6 $\pm$ 0.4	7.9~8.0
β	7	1135	1.85	162.5 $\pm$ 0.5	6.0~6.4	15.4 $\pm$ 0.4	7.9~8.0
γ	8	1297	23.2	177.4 $\pm$ 0.5	7.5~8.3	17.5 $\pm$ 0.4	7.9~8.0
δ	9	1459	very soluble	191 $\pm$ 3	—	—	—

Solvent solubility of β -CD (g/100 mL)^{b)}

T	Water	Ethanol	n-Propanol	Glycerol	DMSO DMF
25°C	1.79	0.1	0.1	4.3	very soluble
45°C	3.1	0.1	0.1	0.8	

a), b) : refs. are different See ref. 4.

ル基を持っているので基本的には親水性の化合物である。しかし水に対する溶解性は β 体の場合、非常に低い。アルコールにはほとんど溶けない。クロロホルムやベンゼンなどにも全く溶けない。例外はDMSO, DMFとピリジンで、これらにはよく溶ける。円筒の大きさは、 α , β , γ でかなり異なる。円筒の空孔内にゲスト分子を包接するときは内径が問題になる。また後に述べるCD誘導体の単分子膜形成では外径が問題になる。ホスト・ゲスト包接体の形成では空孔のサイズや形とともに空孔内の分子間相互作用に対する効果が重要である。空孔内には3位と5位にあるアキシアルC-H結合が突きでているため、空孔内は疎水的な環境にあり、分子間相互作用としては疎水結合が重要である。

3 CDの選択的修飾

CDの修飾とは主としてヒドロキシル基の水素を他の置換基に変換したり、ヒドロキシル基を取り除いて他の置換基に変換することである。これを選択的に行うのは多数のヒドロキシル基があるため、場合によっては至難

のわざである。比較的容易なのはピリジン中で第一級ヒドロキシル基の一つだけをトシル化することである。しかし二つになると異性体が増えて大変なことになる。故田伏らはキャップドCD法という選択的な二置換スルホン化を開発して世界的に有名になった^{3), 5), 8), 9)}。水中では2位ヒドロキシル基を選択的にトシル化することができる。理由は水中では、ホスト・ゲスト包接錯体を経て反応が起こるためと理解されている¹⁰⁾。一置換スルホン化のつぎに容易なのが2位と6位のアルキル化である。ただこれらの方法では筆者らの目的とするCD修飾体を得るのは困難である。筆者らは第一級ヒドロキシル基が第二級ヒドロキシル基のいずれかすべてを長鎖アルキル基に変え、他方に極性基を導入したいと考えた。文献では二つの方法がある。

一つは第一級ヒドロキシル基のみを選択的にスルホン酸エステルに変えることである。ピリジン中のトシル化では第二級ヒドロキシル基もトシル化される。そこで塩化メシチレンスルホンが用いられている¹¹⁾。筆者らの検討によればこの方法にも問題がある¹²⁾。すなわち、

Fig.-2 Modification of β -cyclodextrin.

β -CD の場合、7個の第一級ヒドロキシル基のうち5,6個までは比較的容易にエステル化されるが7個目が困難で無理に加温すると第二級ヒドロキシル基もエステル化され、目的の純品は得られるもののクロマトによる単離収率が低くなる。第二の方法は Fig.-2 に示した、臭化メタンスルホニルと DMF を用いるもので、竹尾らによって報告されている¹³⁾。この方法は非常に選択的で高温にならないよう注意すれば、第一級ヒドロキシル基のみを選択的に臭素化できる(1)。ついでこの臭素を長鎖アルキル基を有するチオールやアミンで置換すれば CD 円筒の第一級ヒドロキシル基側(狭口側)に疎水性長鎖アルキル基が導入できる。ただここにも問題があって、塩基性条件下では3位ヒドロキシル基が6位の臭素を置換して環状エーテルになりやすいことである。試薬の添加方法や用いる塩基の種類など今後の検討が必要である。第一級ヒドロキシル基側に長鎖アルキル基を導入する前にアミン(2)にする経路もある¹⁴⁾。すなわちアミノ基をアシル化すれば比較的簡単に長鎖基を導入できる。第二級ヒドロキシル基側に長鎖基を導入する一般的な良法はまだ開発されていないが、Mengerらの合成例はある。それについては後の機能の所で述べる。

4 水溶性界面活性誘導体

Fig.-2 に示した 3 のスルフィドは R が短鎖のもので水には全く溶けないが、4 のアミンは Table-2 に示すように水に対して多少の親和性がある。R が長鎖アルキル基のものははっきりした臨界ミセル濃度(cmc)を示す。恐らくアミノ基のプロトンによるカチオン界面

Fig.-3 Surface tension of surfactant solutions in aqueous buffer (0.05 mol·dm⁻³ MES, pH 6.05), 25°C¹⁵⁾

活性剤としての性質であろう。会合状態などは不明である。もっとも長鎖アルキル基のものはクロロホルムに易溶なので水溶性とは言えない。

3 のスルフィドを DMF·SO₃ で硫酸エステル化した 5 は完全に水溶性で界面活性剤としての性質を示す (Fig.-3)¹⁵⁾。硫酸エステル化は 2 位ヒドロキシル基に選択的に起こり、試薬が過剰でも 3 位には起きない。5 は円筒状のアニオン界面活性剤であり、形状を模式的に表すと Fig.-4 のようになる。このような分子が水中でどのような分子集合体を形成するのか現在のところ詳細は不明である。R 鎖長の長い 5 c では水に溶解するが、

Table-2 Properties of amine derivatives 4 (X=NH)

R	mp, °C (分解)	[α] _D (CHCl ₃)	cmc, M ^{a)} (γ, dyn·cm ⁻¹) ^{b)}	Solubility ^{c)}			
				H ₂ O (M)	MeOH	OHCl ₃	Benzene
C ₄ H ₉	212	121	—	4×10 ⁻³	+++	+	—
C ₈ H ₁₇	204	98	6×10 ⁻⁶ (36.5)	2.6×10 ⁻³	++	+++	+
C ₁₂ H ₂₅	206	95	2×10 ⁻⁵ (37)	1.0×10 ⁻⁴	—	+++	++

a) 0.1 M acetate buffer (pH 5.6) b) surface tension at cmc.

c) +++Very soluble ; hardly soluble

Fig.-4 Structure of cylindrical anionic surfactants (5 a~c) derived from β-cyclodextrin.

しばらくするとゲル化するので低分子量の球状ミセルは形成しにくく、巨大な分子集合状態になるのであろう。一方 Menger らは 2, 6 位をジメチル化し, 3 位に長鎖硫酸エステル基を導入した誘導体 6 を合成している¹⁶⁾。しかしこの 6 は表面張力の低下は示すものの (50 dyn·cm⁻¹, 8 mM), cmc が見られないし, 会合状態が不安定で数時間から数日にわたって変化するという。

著者らはアミン 2 の鎖長を長くしたポリアミン 7 の合成も行っている¹⁷⁾。これらはすべてプロトン化されてアンモニウムイオンになると水溶性となり界面活性を示す。特に n=11 の 7 は明確な cmc 値 (4.4×10⁻⁴ M, γ=

44 dyn/cm, 純水中) を与える。分子集合状態は未検討であるが, cmc 値は安定していて, 上記の 5 a や 5 b と同様に安定な分子集合状態を形成するものと考えられ, Menger らの 6 とはかなり異なる。6 では CD 円筒の広口側の第二級ヒドロキシル基に長鎖基が導入されているが, 5 や 7 では狭口側の第一級ヒドロキシル基に長鎖基が導入されている。そのことが両者の違いとなっているのかも知れない。両者のちがいはつぎに述べる包接機能でも大きい。

5 水溶性界面活性誘導体の包接機能

無修飾 CD と非界面活性誘導体の包接機能については多数の研究がある^{1)~7)}。円筒のサイズと疎水性の程度に応じて特異的にゲスト分子を認識する。通常の界面活性剤のミセルではゲスト分子の認識は主として疎水性と極性相互作用によって行われ, 分子の形や大きさに対する認識は弱い。しかし CD では空孔サイズより大きすぎても小さすぎても包接力は弱くなる。

アニオン界面活性剤 5 の場合について, 蛍光プローブ (ANS, PNA, DASP) を用いてしらべた蛍光スペクトルの一例を Fig.-5 と 6 に示し, 結果をまとめたものを Fig.-7 と Table-3 に示す。いずれの蛍光プローブも CD に包接されると蛍光の極大波長は大きく短波長シフトする。一般に蛍光の極大波長は包接場所の溶媒環境を敏感に反映する。そこで PNA について各種溶媒中の極大波長と溶媒の極性の目安の一つである E_T(30) 値¹⁸⁾をプロットしたのが Fig.-7 である。これから 5 a と 5 b の内孔の極性はそれぞれ THF と CH₂Cl₂ に近く, 無修飾 β-CD のそれは水やメタノールに近いことが分かる。包接の強さは会合定数 K (Table-3) で示される。K は蛍光強度のホスト濃度依存性 (Fig.-5 と 6) から求めることができる。Fig.-5 は SDS ホストによる結果であるが, この場合プローブの取り込みは cmc 以上, つまり SDS のミセル化によって大きくなる。と

Table-3 Parameters for the host-guest interactions between fluorescent probes and surfactant cyclodextrins.

Host	Guest	K ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$)	λ_{max} (nm)	E_T (30) (kcal/mol)
SDS-micelle	PNA	8.9×10^2	429	56
	ANS	—	521	—
β -CD	PNA	3.1×10^2	445	60
	ANS	—	515	—
	DASP	—	580	—
[5 a]	PNA	2.3×10^3	412	37
	ANS	2.9×10^2	496	—
	DASP	—	553	—
[5 b]	PNA	9.6×10^3	416	46
	ANS	6.5×10^1	490	—
	DASP	8.5×10^4	540	—

λ_{max} in buffer (0.05 mol·dm⁻³ MES, pH 6.05)

PNA ; 455 nm, ANS ; 540 nm, DASP ; 580 nm

を除く他のもので、長鎖アルキル基を有するものはすべて脂溶性で、クロロホルムには良く溶ける。**14**¹⁹⁾, **15**, **16**²⁰⁾, **17**²¹⁾などもクロロホルムに良く溶ける。ところでこれらの脂溶性誘導体がクロロホルム中で特異な包接機能を有するかどうかは興味ある点である。一般に水溶液中におけるCDの包接機能は主として水と空孔内の疎水性の差によって発現する疎水結合によるもので、溶媒の疎水性が増すと包接能も低下する。当然クロロホルム中の包接機能は水中よりも弱いはずである。

Mengerらは**14**を合成して

-ニトロフェノールの可溶性を検討し、**14**の内孔より極性の小さいヘプタン中では包接が起こるが、極性なアセトニトリル中では起きないと報告している¹⁹⁾。一方Komiyamaら²⁰⁾やUenoら²¹⁾は**15**や**16**, **17**などがピクリン酸塩をベンゼンやクロロホルムに可溶化すると報告している。

著者らはクロロホルム中、ポリアミン**4**とアゾ色素(MR, MY, MO)とのホスト・ゲスト包接相互作用を検討した²²⁾。**4**のクロロホルム中での¹HNMRスペクトルはN-Me基のシグナル以外は非常に幅広い線形を示し、**4**がクロロホルム中で非常にゆっくりした分子運動をしていることを示す。この溶液にクロロホルム難溶性のMRを加えると溶解し、薄橙色を呈する。この溶液のMRのシグナルも**4**のシグナルと同様に非常に幅広く、MRが**4**に包接されたことを示唆している。このホスト・ゲスト混合系とMR単独の¹HNMR化学シフトの差($\Delta\delta$)をみると詳細は省略するが α 、 β 、 γ -CDいずれの場合も、Fig.-8に示すMRのA環のH 2, H 3プロトンの高磁場シフトの $\Delta\delta$ の方がB環のH 2', H

Fig.-8 Schematic illustration of inclusion complexes of CD-amine (**4**) and azodyes.

3'やN-Meプロトンの $\Delta\delta$ よりもはるかに大きい。高磁場シフトは**4**の内孔がクロロホルムよりも疎水的であるためであり、A環プロトンのより大きなシフトは包接がA環を内孔に取り込んで起こっていることを示唆している。一方MYの場合はB環プロトンシフトの方がA環のそれより大きい。従って包接の方向はMRの場合と逆になる。恐らくMRのカルボキシル基と**4**のアミノ基が酸・塩基反応で塩形成をするためであろうと考えている。MOのNa塩は乾燥クロロホルムには全く溶けないが、**4**($m=7$, $R=C_{12}H_{25}$)を添加すると可溶化する。これもFig.-8に示すように微量の水分の存在でプロトン化した $-\dot{N}H_2$ -基と $-SO_3^-$ 基の塩形成によるのであろう。ここで強調したいの是一本鎖の長鎖第二級アミンは同条件ではMOを全く可溶化しないことである。

包接のより強力な証拠は誘起円二色性(ICD)スペクトルによって得られた。**4**とMR,それぞれ単独ではスペクトルは現れないが、両者を混合するとFig.-9に示

Fig.-9 ICD spectra of methyl red (MR) complexed with CD-amines (4) in chloroform (CD-amine (4) = 2×10^{-3} M, MR = 2×10^{-4} M)

ように 460 と 402 nm に強いピークが生じ、キラルな CD との包接錯体の形成によって円二色性が誘起されたことを示している。

その際、 β -CD から誘導した鎖長 $n=12$ のもの (β -C₁₂) が最も大きな (楕) 円率 (θ) を示し、理由は不明ながらこのものの包接力が他のものよりも強いことを示唆していて興味深い。

7 単分子膜と LB 膜の形成と膜の機能化^{2,3), 2,4)}

β -CD ($m=7$) から誘導した、3, 4, 9~12 のすべてはアルキル鎖の炭素数が 8 以上 ($n \geq 8$) であれば 50 mN/m⁻¹ 以上の表面圧まで水面上で安定な単分子膜を形成する。一例としてスルホキシド誘導体 10 の場合を Fig.-10 に示す。また Fig.-11 に示すように α , β , γ とグルコース環の数 ($m=6, 7, 8$) が増すにつれて極限占有面積が大きくなる。さらにこれらの単分子膜のいくつかは、他のマトリックス分子を混合しないでも、単独で固体基板上に LB 膜として累積できることがわかった。これらの結果や LB 膜の偏光赤外スペクトルから、これら

Fig.-10 F-A isotherms of sulfoxides (10)

Fig.-11 F-A isotherms of sulfides (3).

Fig.-12 Schematic illustration of CD membrane (Host) and complexation of guest molecules by inclusion.

Fig.-13 Postulated 1:1 inclusion complex.

の薄膜中では Fig.-12 に模式的に示すように、CD 環が孔の断面を膜面に平行にして密に配列していることが結論される^{2,3)}。

ところで前述のように CD の円筒内には種々の有機分子を包接させることができる。これを利用すれば Fig.-12 に示したように、各種の機能性分子を長鎖アルキル基で修飾しなくても LB 膜に組み込むことが期待できる。実際にアミン誘導体 4 ($m=7$, $R=C_{12}H_{25}$) を用いると、MR や MY, MO などのアゾ色素を LB 膜に組み込むことができた。13 は β -CD の 7 個のグルコース環の一つが第一級アミノ基で置換され、他の 6 個はアミド基で置換された誘導体である。この 13 は単独では良好な LB 膜を与えないが、3 本の長鎖アルキル基を有するトリパルミチンをマトリックスに用いると良好な LB 膜

を形成し、MOをCD環に対し1:1のモル比で取り込むことができる。その様子をFig.-13に示す。この図はFig.-8のものと基本的に同じであるが分かりやすくするため、CD環の前側面を切り取ってある。

上記のアミン誘導体4 ($m=7$, $C_{12}H_{25}$)をホストとし、アゾ化合物PABのトランス体をゲストとしたLB膜に350 nmの紫外光を照射すると効率良くシス体に変換され、さらにこのシス化膜に254 nmの紫外光あるいは400 nm以上の可視光を照射すると完全に元のトランス体に戻る。このトランス-シス変換は同一膜を用いて安定的に何回でも繰り返すことができる。このようなシストランス変換は従来の長鎖アルキル基を密に充填したような剛直なLB膜では困難であった。単分子膜形成時の圧縮に耐えるだけの強さを持ったCD環に守られた空孔内の自由空間が必要なのであろう。

8 今後の展望

以上両親媒性CD誘導体について界面活性剤と脂溶性機能材料の両面から概説した。紙数の制限と知見がまだ定性的なため省略した部分も多い。いずれにしても研究成果がやっと出はじめた段階である。

今後の展開としては、まずもっと多種、多様な界面活性誘導体を合成し、それらの示す分子集合状態と包接機能の特異性を明らかにしたい。つぎは膜形成能のある誘導体の合成である。膜にも単分子膜や二分子膜、LB膜など種々のものが考えられるが、どのような誘導体がいかに適しているのか、まだまだ今後の課題である。また機能性分子の包接にしても、今回はアミン誘導体によるアゾ色素の包接であったが、もっともっと多彩なゲスト分子を包接できる誘導体が望まれる。さらに分子集合体や膜の共有結合による高分子化が期待できる。今回は省略したが、アミド誘導体12のアシル基を末端二重結合を有する ω -トリコセン酸アシル基にしたものも合成し膜形成や重合条件などを検討中である。

いずれにしてもCD誘導体の魅力はその特異な包接機能である。他にも類似の大環状化合物は知られているが、CDのように比較的安価に入手でき、しかも単分子膜形成時の圧縮に耐えることのできる丈夫な円筒状骨格を有する分子は他に例をみない。また α 、 β 、 γ などと孔の大きさが異なることも魅力である。これは特異な包接機能を生み出すとともに、孔を通り抜ける選択的な膜透過の可能性も示している。ただ材料として考える場合、CD環の酸や熱に対する安定性が問題になるかも知れない。しかし今はとにかく、まず種々の誘導体を合成してそれらの機能を系統的にしらべることが先ではなかろうか。

おわりに、川端康治郎氏(工技院化技研)福田清成氏(埼玉大理)とその研究グループとの協同研究に感謝し

たい。CD誘導体の合成は著者らが行ってきたが、単分子膜やLB膜などの機能開発は両グループが担当された。さらに本研究の初めには文部省科研費「分子集合体の高次組織と機能」井口洋夫(代表)の援助を受けた。この機会に謝意を表したい。

(昭和63年4月25日受理)

文 献

- 1) M.L. Bender, M. Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry," Springer-Verlag (1978)
- 2) M. Komiyama, M.L. Bender, "Cyclodextrin as enzyme models," in "The Chemistry of Enzyme Action," M.I. Page (Ed.), Elsevier (1984), Chapt. 14, p. 505
- 3) I. Tabushi, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 66 (1982)
- 4) W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 344 (1980)
- 5) A.P. Croft, R.A. Bartsch, *Tetrahedron*, **39**, 1417 (1983)
- 6) 小宮山信, 平井英史, 有合化, **44**, 49 (1986)
- 7) 原田一郎, 濃粉科学, **26**, 198 (1979)
- 8) I. Tabushi, K. Shimokawa, N. Shimidzu, H. Shirakawa, K. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7855 (1976)
- 9) I. Tabushi, T. Nabeshima, H. Kitaguchi, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2017 (1982)
- 10) A. Ueno, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3451 (1982)
- 11) K. Tsujihara, H. Kurita, M. Kawazu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1567 (1977)
- 12) H. Takahashi, Y. Irinatsu, S. Kozuka, W. Tagaki, *Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ.*, **26**, 93 (1985)
- 13) K. Takeo, T. Sumimoto, T. Kuge, *Staerke*, **26**, 111 (1974)
- 14) J. Boger, R.J. Corcoran, J.M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2190 (1978)
- 15) 高橋久雄, 入夏裕一, 辻本宗一, 幸塚正児, 太垣和一郎, 日化, **1987**, 293
- 16) F.M. Menger, D.Y. Williams, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2579 (1986)
- 17) 太垣和一郎, 田村晶史, 宮坂知弘, 未発表
- 18) C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry," Verlag Chemie (1979)
- 19) F.M. Menger, M.A. Dulany, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 267 (1985)
- 20) A. Ueno, H. Sasaki, M. Fukushima, S. Minato, T. Osa, *Chem. Lett.*, 581 (1987)
- 21) M. Komiyama, H. Yamamoto, H. Hirai, *Chem. Lett.*, **1984**, 108
- 22) 川端康治郎, 石塚靖子, 中西洋志, 高橋久雄, 田村晶史, 太垣和一郎, 第5回シクロデキストリンシンポジウム予稿集, 1986年12月京都
- 23) 川端康治郎, 太垣和一郎, 福田清成, 化学と工業, **41**, 347 (1988)
- 24) 田村晶史, 修士論文, 大阪市立大学工学研究科, 1988年3月