

マルチリンカーをもつ 6 位アルキル化 β -シクロデキストリン二量体の合成と包接能の評価

(阪大院工) ○本多 健一朗・重光 孟・木田 敏之

Synthesis of 6-*O*-Alkylated β -Cyclodextrin Dimers Bearing Multiple Linkers and Examination of their Inclusion Ability (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kenichiro Honda, Hajime Shigemitsu, Toshiyuki Kida

Cyclodextrin (CD) forms inclusion complexes with various guests in water or organic solvents. Recently, we synthesized a novel β -CD dimer by a one-step reaction of heptakis (6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl)- β -CD (TBDMS- β -CD) with aromatic linkers, and found that its derivative has higher inclusion ability toward *cis*-fatty acid esters over the corresponding *trans*-isomers. In this work, we synthesized 6-*O*-alkylated β -CD dimers by the reaction of the β -CD dimer with alkyl iodides. The resulting β -CD dimers showed good solubility in various organic solvents, and formed inclusion complexes with long-chain fatty acid esters in CD₃CN. 6-*O*-Ethylated β -CD dimer showed higher inclusion ability toward fatty acid esters as compared with 6-*O*-methylated β -CD dimer.

Keywords : β -cyclodextrin; alkylation; multiple linkers; dimer; molecular recognition

最近我々は、6 位を *tert*-ブチルジメチルシリル (TBDMS) 化した β -CD 2 分子を 7 つの芳香族リンカーで連結させた TBDMS- β -CD 二量体 **1** (Figure 1) の簡便な合成に成功し¹⁾、**1** から誘導した β -CD 二量体 **2** がシス体の不飽和脂肪酸エステルに対して選択的な包接能を示すことを明らかにした²⁾。しかし、**2** の有機溶媒への溶解性は低く、様々な有機溶媒中での包接能を評価するために、本研究では、**2** の 6 位水酸基をメチル化あるいはエチル化した β -CD 二量体 **3**, **4** を合成し、有機溶媒中での包接能を検討した。**3**, **4** は、アセトニトリルなどの有機溶媒に対して良好な溶解性を示した。重アセトニトリル中での **3**, **4** の包接能を評価したところ、炭素数 18 の脂肪酸エステルに対して高い会合定数を示した (Table 1)。また、**3** よりも **4** の方が、各種脂肪酸エステルに対して高い包接能を示すことがわかった。

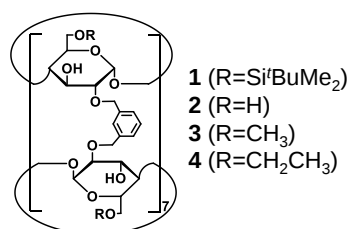


Figure 1. Chemical structures of β -CD dimers **1-4**.

Table 1. Association constants between **3** or **4** and various fatty acid esters in acetonitrile-*d*₃.

guest	<i>K</i> (M ⁻¹)	
	3	4
Methyl stearate (18:0)	3.7×10^3	7.9×10^3
Methyl elaidate (18:1 <i>trans</i>)	1.6×10^4	2.0×10^4
Methyl oleate (18:1 <i>cis</i>)	3.9×10^4	4.7×10^4

1) S. Ito, C. Kogame, M. Akashi, T. Kida, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5243.

2) C. Kogame-Asahara, S. Ito, H. Iguchi, A. Kazama, H. Shigemitsu, T. Kida, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 1353.