原子分解能電子顕微鏡を用いたシクロデキストリンの口縁部による結合モードの同定と熱力学解析

(東大院理¹) ○花山 博紀¹・山田 純也¹・原野 幸治¹・中村 栄一¹ Identification and thermodynamics of rim binding modes of cyclodextrins by atomic-resolution electron microscopy (¹*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○ Hiroki Hanayama,¹ Junya Yamada,¹ Koji Harano,¹ Eiichi Nakamura²

Cyclodextrins are widely applied in industry because they encapsulate and solubilize molecules in water. In this study, the interaction between CD and the tip of conical carbon nanotubes with a wide size distribution, which are almost continuously distributed widely from smaller sizes than the cavity of γ -CD to far larger sizes, was statistically analyzed by atomic-resolution electron microscopy (EM). The size distribution of CD-bound tips not only revealed the presence of size-selective binding to larger curvature than cavity using their two kinds of rims but also reflected the thermodynamics of each binding mode. Thermodynamic analysis by variable-temperature experiments showed that rim binding occurred as effectively as cavity binding in the similar thermodynamic characters. This result suggests that the rim binding modes contribute to the binding solely assigned as inclusion binding in some cases.

Keywords: Cyclodextrin; Molecular recognition; Transmission electron microscopy; Thermodynamics; Nanocarbon

シクロデキストリン(CD)は空孔に難溶性分子を包接し水に可溶化する性質を有し、広く産業に応用されている。今回、 γ -CD の空孔よりも小さいサイズから大きなサイズまでほぼ連続的に広いサイズ分布を持つコーン型カーボンナノチューブ (NT) をゲストとして、CD との結合構造を原子分解能電子顕微鏡で統計解析した(図 a)。CD が結合した NT 先端のサイズ分布(図 b)は、CD 内孔への包接に加え、CD が 2 種類の口縁部を用いて空孔よりも大きな曲率のゲストにもサイズ選択的に結合することを明らかにした。温度可変実験による熱力学解析では、口縁部による結合が包接と同様の熱力学的特性で起こることが示され、これまで包接のみと考えられていた CD による疎水性分子との結合に口縁部による結合が寄与している可能性を示唆している。



図. TEM による CD の結合モードの解析. (a) 様々なサイズの NT 先端に結合する γ -CD の TEM 像. (b) γ -CD が結合した NT 先端のサイズ分布.