

フラレン・ γ -シクロデキストリン包接化合物の熱力学的安定性

SATテクノロジー・ショーケース2014

■ はじめに

炭素原子からなるサッカーボール状の分子である「フラレン」は特異な電子的性質を有しており、材料や生体科学などの分野で応用が期待されている。しかし、フラレンは多くの溶媒で非常に溶けにくいという性質を持ち、この性質がフラレンの更なる活用を阻む要因となっている。フラレンを溶媒に溶かすために、官能基の付加がよく行われてきた。この手法で可溶性の問題が解決するが、フラレン特有の電子的性質が損なわれるなど、欠点も多く指摘されている。そこでフラレンを「 γ -シクロデキストリン」(以下、 γ -CD)という可溶性の分子で包接した化合物が注目を集めている。この手法であれば、フラレン自体は修飾されないため、その性質を保ちながら可溶化させることが出来る。

しかし、フラレンと γ -CDの包接化合物に関する理論化学的研究はこれまでほとんどなされておらず、包接化合物の熱力学的安定性や、シクロデキストリンの分離機構もわかっていない。本研究では理論化学的手法を用いて、フラレンと γ -シクロデキストリンの包接化合物の熱力学的安定性を定量的に計算し、さらに γ -CDの分離機構を明らかにすることを目的とした。

■ 活動内容

1. 計算手法

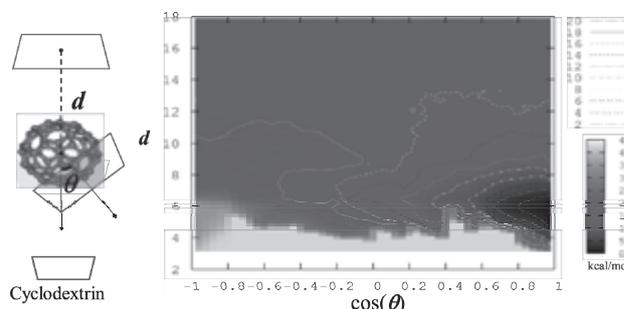
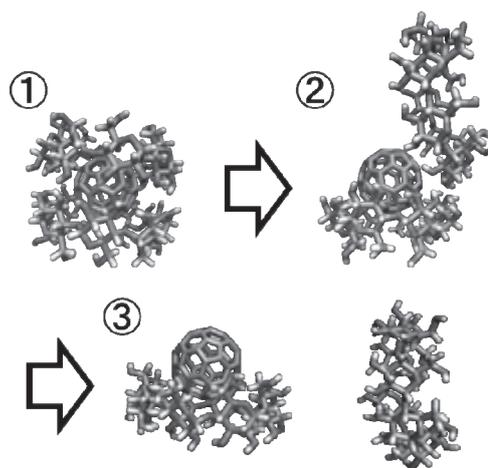
分子動力学(MD)シミュレーションを用いた自由エネルギー計算を行った。 γ -CDの分離過程における自由エネルギー変化の評価にはAdaptive Biasing Force(ABF)法を用い、溶媒和自由エネルギーの評価には自由エネルギー摂動法(FEP)法を用いた。また、溶媒の種類による包接化合物への影響を調べるため、水溶液中だけではなくDMSO混合溶液中でも計算を行った。

2. 結果と考察

γ -CDの乖離において、まず γ -CDが方向を変え、垂直になってから分離する機構が、速度論的に有利であることがわかった。(図②) このため、修飾したフラレンであれば分離しにくくなり、水中でより安定であると考えられる。また、 γ -CDの分離にはおよそ16 kcal/molのエネルギーが必要であり、DMSO今後溶液中では分離に必要な自由エネルギーが低下することもわかった。フラレンと γ -CD付近における、DMSOおよび水分子の分布を計算したところ、フラレン周辺にDMSOが多く分布すること

がわかった。DMSOがフラレンと強く相互作用することで、分離後の包接化合物を安定化すると考えられる。

本研究の結果を用いることで、フラレンの修飾による安定性の変化や、包接化合物を安定に保つことの出来る溶媒の予想などが可能になった。



■ 参考文献

- (a) A. Ikeda, A. Hirata, M. Ishikawa, J. Kikuchi, S. Mieda, W. Shinoda, *Org. Biomol. Chem.* DOI: 10.1039/C3OB41513A
 (b) S. Mieda, W. Shinoda, in preparation.

代表発表者 三枝 俊亮(みえだ しゅんすけ)
 所属 (独)産業技術総合研究所 関西センター
 健康工学研究部門
 問合せ先 〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31
 TEL:072-751-9601 FAX:072-751-9628
 篠田 渉(しのだ わたる)

■キーワード (1)フラレン
 (2)シクロデキストリン
 (3)MDシミュレーション