

シクロデキストリンの包接特性

熊本県立第二高等学校 化学部 伊東 心華 ほか4名

1 研究の目的

シクロデキストリン(以後CyDとする)は、デンプン類に微生物酵素を作用させて得られる環状オリゴ糖(図1)である。本研究では、CyDが包接できる物質や条件である①～③を明らかにすることを目的とした。

- ①CyDの量と吸光度の減少量の関係
- ②CyD- α とCyD- γ での包接量の比較
- ③CyDがゲスト分子を包接する際の条件

表1 CyDの構造と性質

	グルコース数	空洞内径(nm)	空洞の深さ(nm)	水への溶解度(g/100mL)
CyD- α	6	0.47~0.53	0.79 $\pm$ 0.01	13
CyD- γ	8	0.75~0.83	0.79 $\pm$ 0.01	26

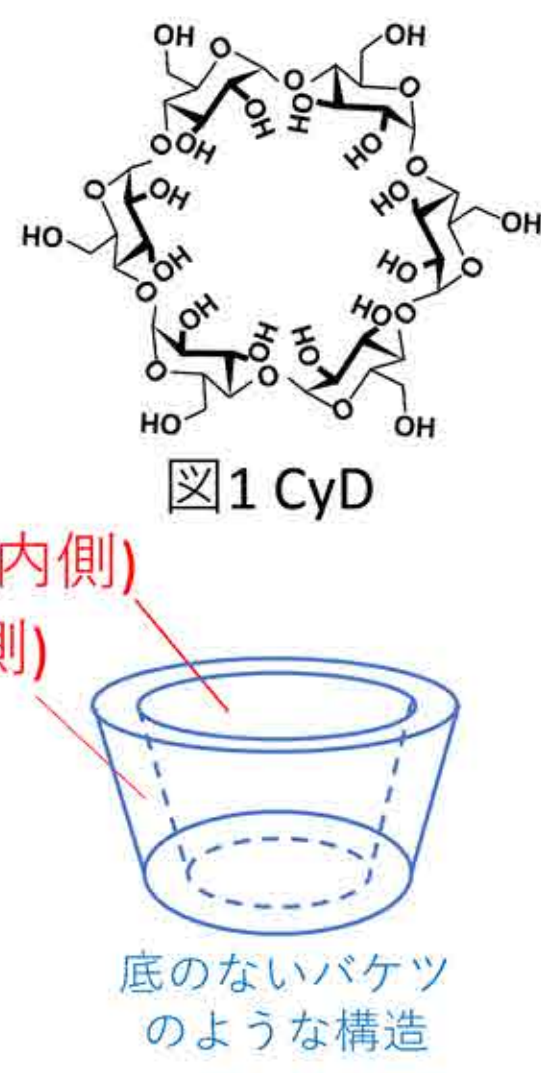


図2 CyDの立体構造



図3 CyDの包接によるゲスト安定化・保護

2 仮説

- CyDはメチルオレンジ(以後MOとする)を包接する。
- 空洞内径の大きさから、CyD- α よりCyD- γ のほうがMOを多く包接する。



図4 CyDによるMO包接のイメージ

3 - 1 実験操作

- CyD水溶液、メチルオレンジ水溶液、pH6.42の緩衝液を調製する。
- MO水溶液200 μ L、pH6.42の緩衝液 4000 μ Lと水、CyD水溶液を表2のように加え、CyDに包接されなかったMOを含んだ溶液の吸光度を測定する。

表2 に示した[CyD]、[MO]は、溶液調製後の濃度である。

表2 調製した試料溶液 1～6

番号	1	2	3	4	5	6
CyD水溶液(μ L)	0	400	800	1200	1600	2000
水(μ L)	2000	1600	1200	800	400	0
[CyD](mol/L)	0	1.4×10^{-4}	2.7×10^{-4}	4.1×10^{-4}	5.5×10^{-4}	6.9×10^{-4}
[MO](mol/L)	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}

3 - 2 結果

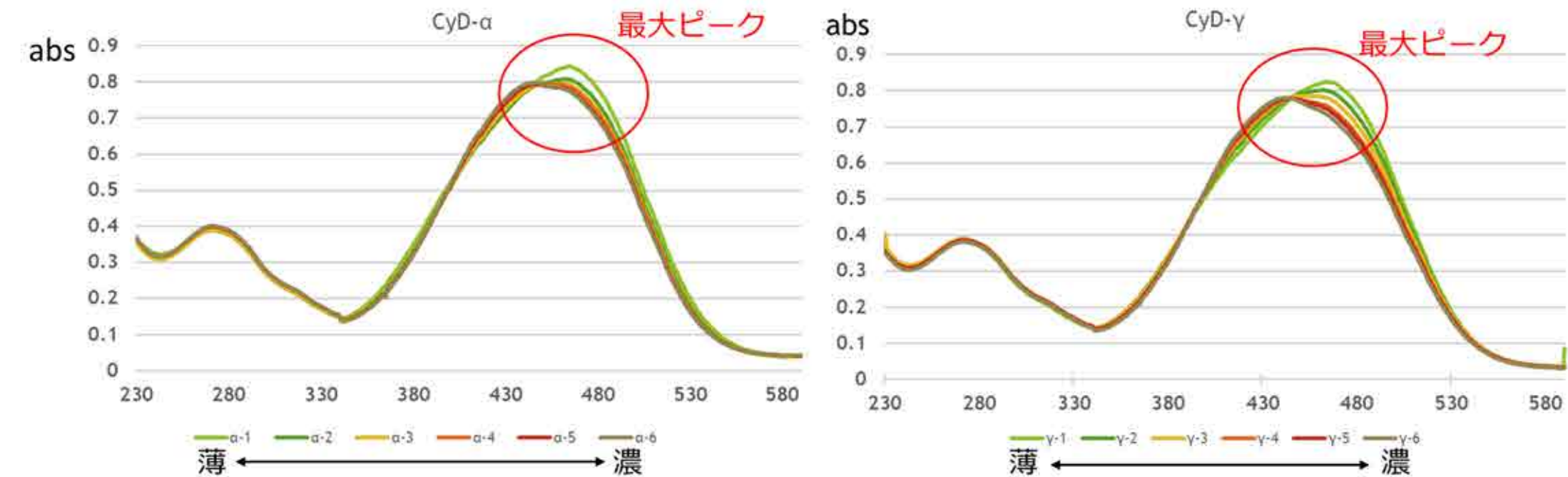


図5 CyD- α の吸光スペクトル

図6 CyD- γ の吸光スペクトル

CyD- α とCyD- γ で大きな違いは見られないが、最大ピークが長波長側にずれている。

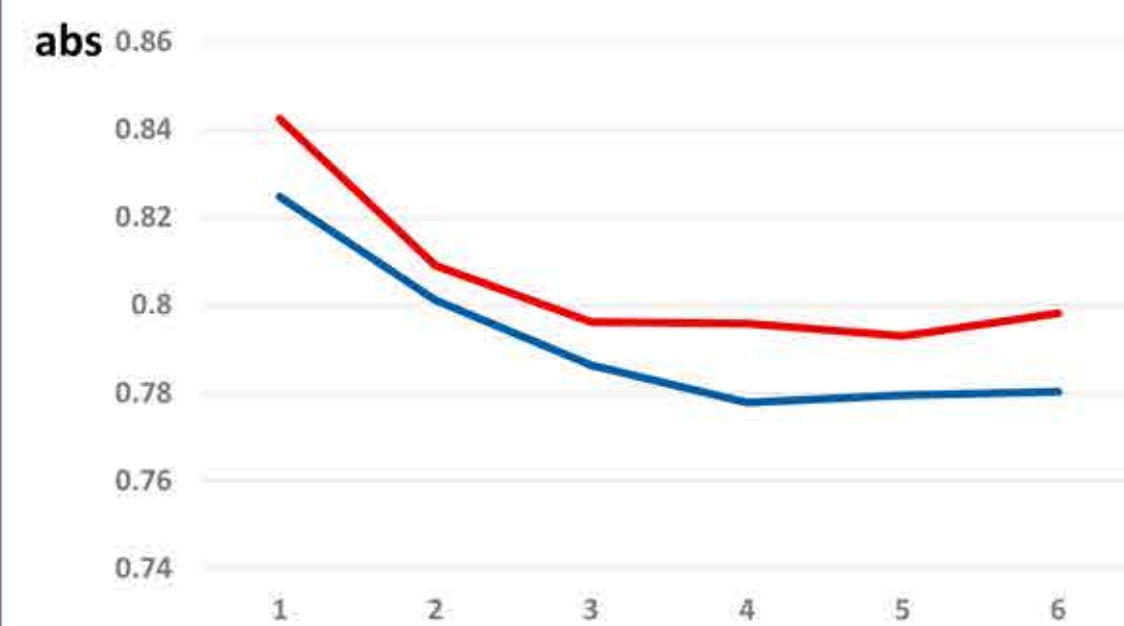


図7 最大ピークの吸光度比較

予想と同様に、CyDの濃度を大きくすると最大ピークの吸光度の波長のグラフは曲線になった。CyD- α はCyD- γ に比べ、吸光度が高かった。

3 - 3 考察



図9 試料溶液



図8 MOの色

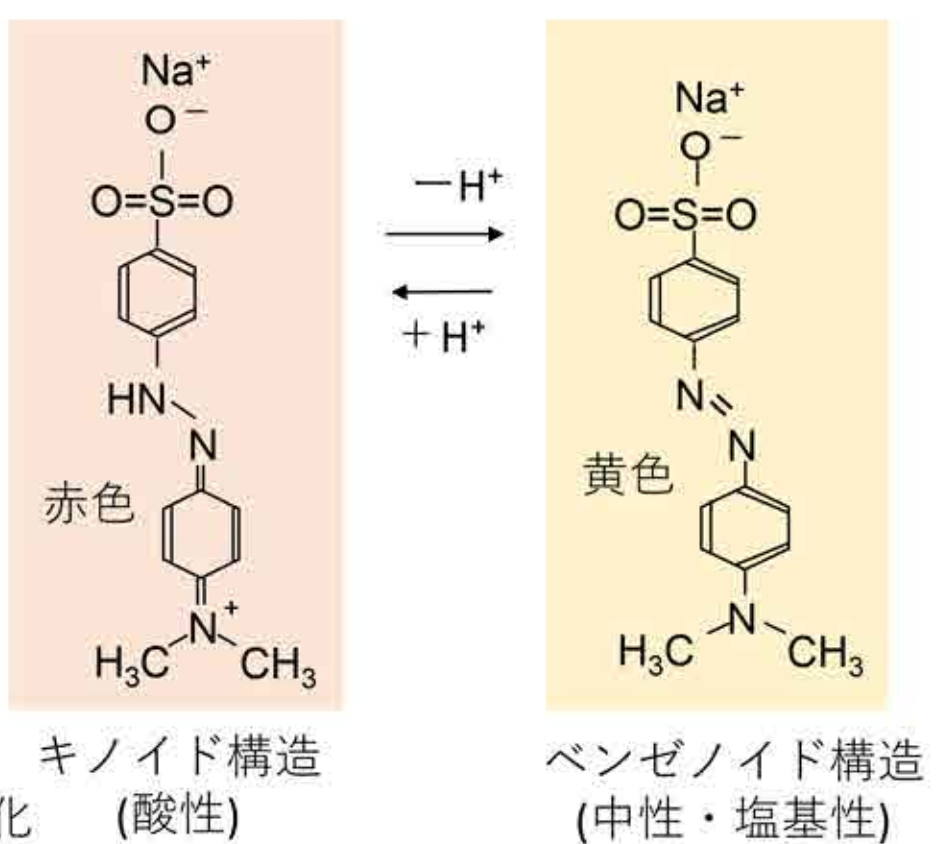


図10 MOの構造変化

ベンゼノイド構造(中性・塩基性)

4 - 1 実験操作

- pH3.00の緩衝液を調製する。
- MO水溶液、pH3.00の緩衝液、水、CyD水溶液を実験操作3-1と同様に加え、CyDに包接されなかったMOを含む溶液の吸光度を測定する。

4 - 2 結果

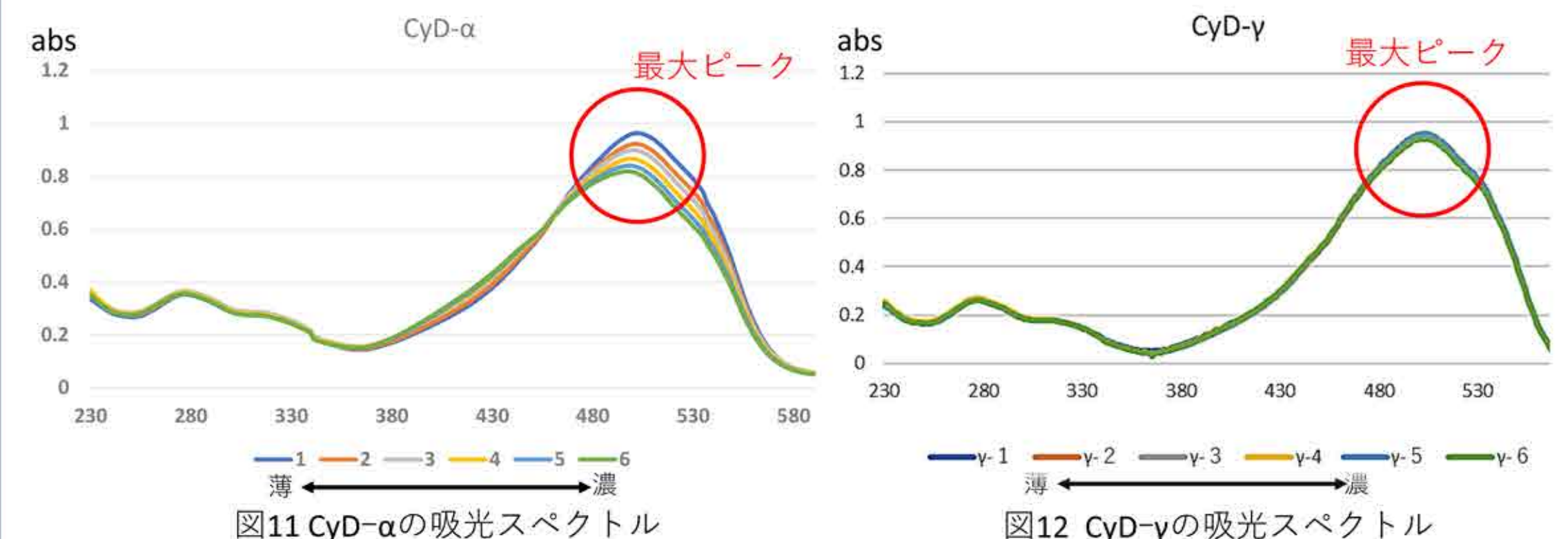


図11 CyD- α の吸光スペクトル

図12 CyD- γ の吸光スペクトル

最大ピークを比較すると、CyD- α がCyD- γ より小さいことより、CyD- α はCyD- γ よりMOを多く包接している。また、CyD- γ は吸光度の減少量が大きい。

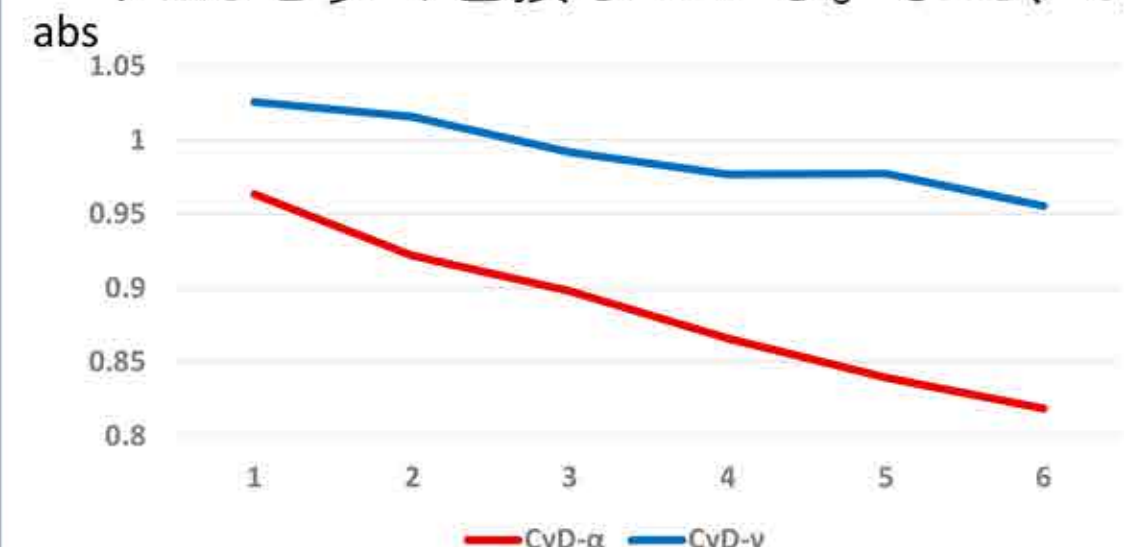


図13 最大ピークの吸光度比較

CyD- α 、CyD- γ ともに減少傾向にあるが、CyD- γ はやや歪である。CyD- α のほうがCyD- γ よりMOを包接している。

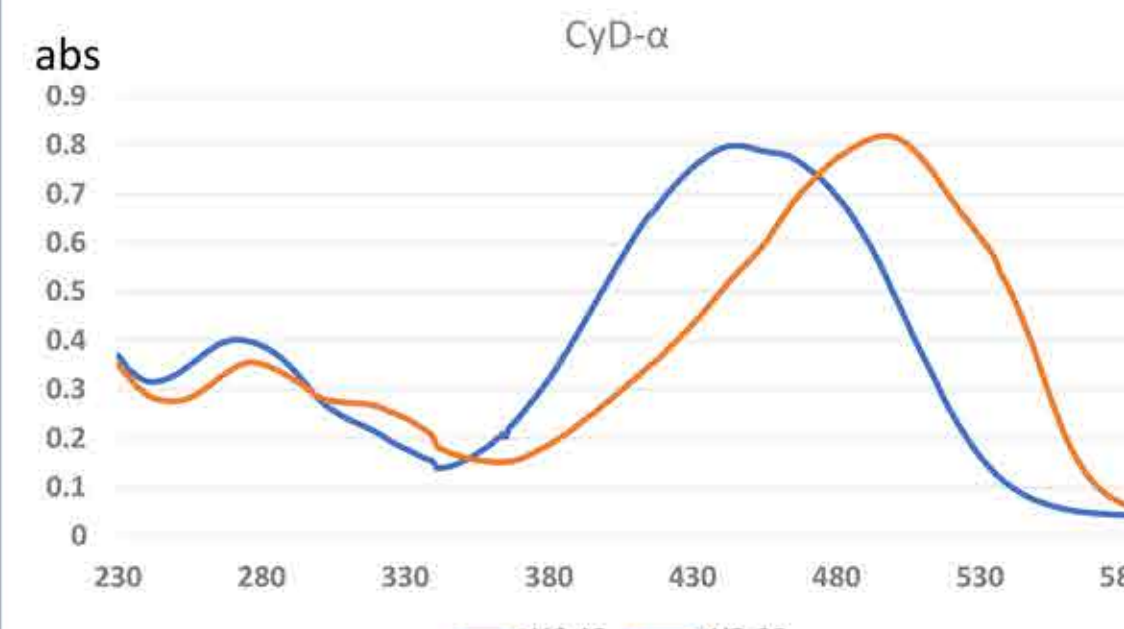


図14 CyD- α のpHと吸光スペクトルの関係

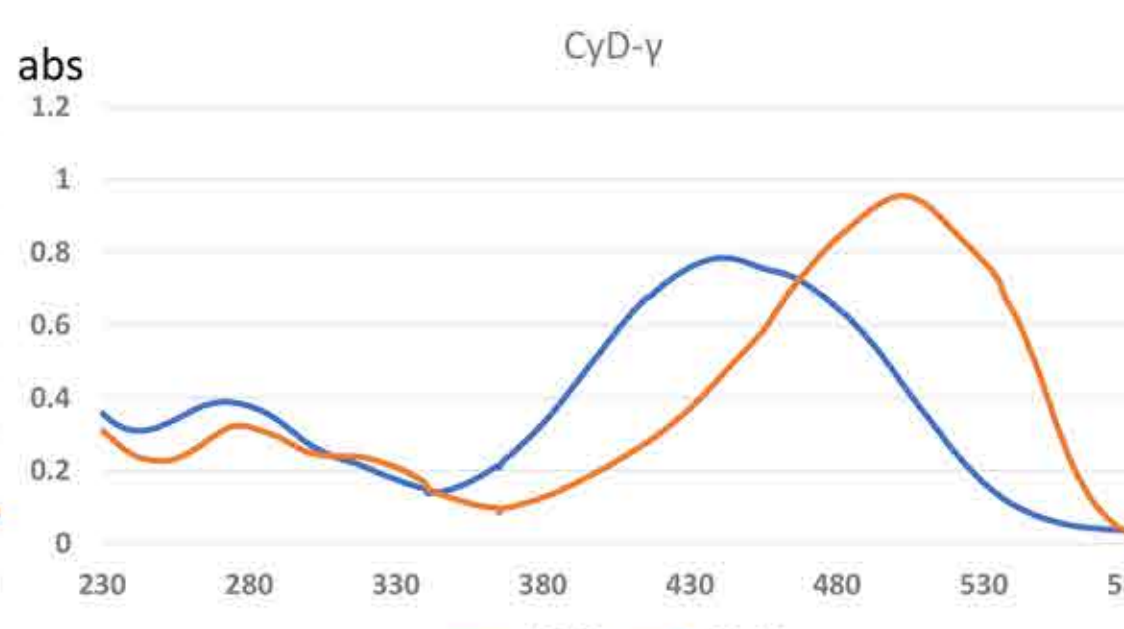


図15 CyD- γ のpHと吸光スペクトルの関係

CyD- α ではpHが変わっても最大ピークの吸光度に大きな違いはなかった。

CyD- γ ではpHが変わると、最大ピークの吸光度が高くなった。

4 - 3 考察

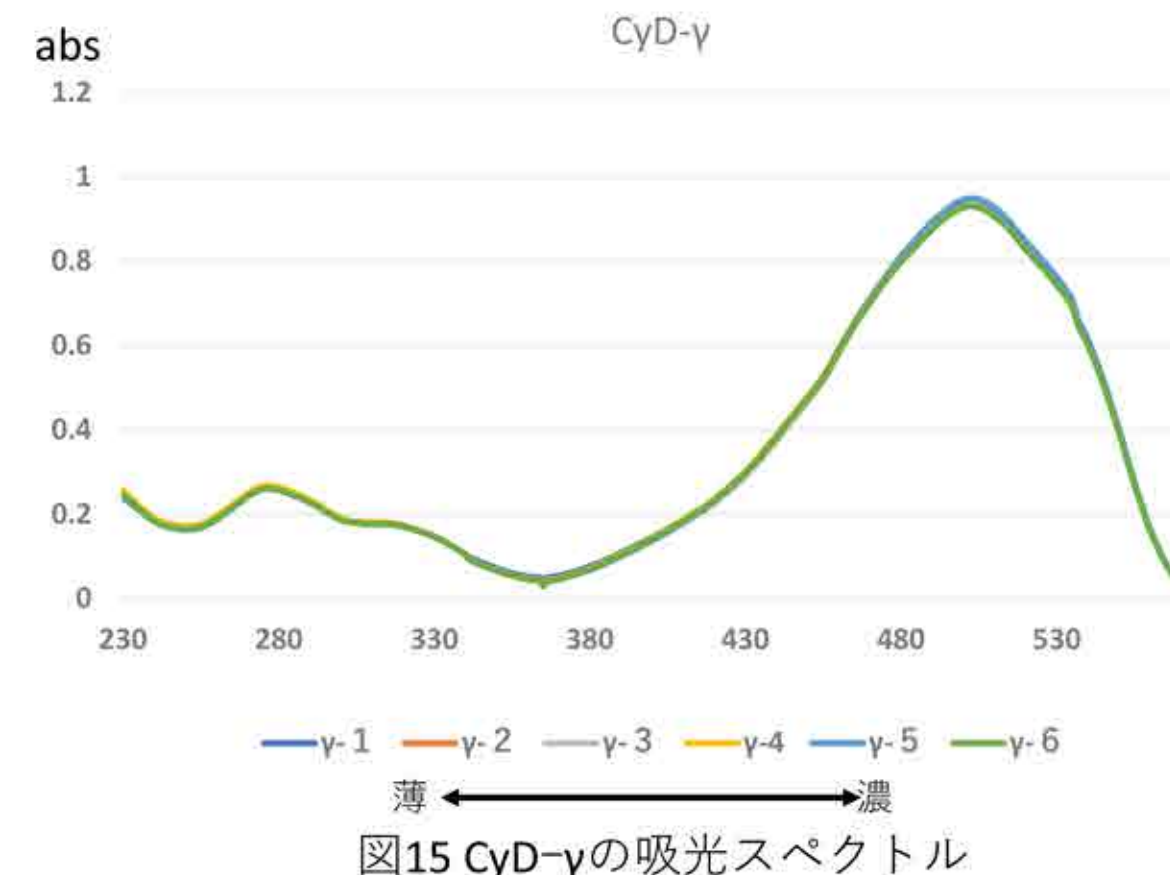


図15 CyD- γ の吸光スペクトル

CyDの濃度を大きくしても吸光度の減少が見られない
↓
溶液が混ざっていないため、攪拌する必要がある

5 - 1 実験操作

- MO 200 μ L、pH 3.00の緩衝液 4000 μ L、CyD水溶液を2000 μ Lを加え、超音波洗浄装置を用いて1分から5分まで1分ずつ攪拌時間を変えた後、吸光度を測定する。

5 - 2 結果

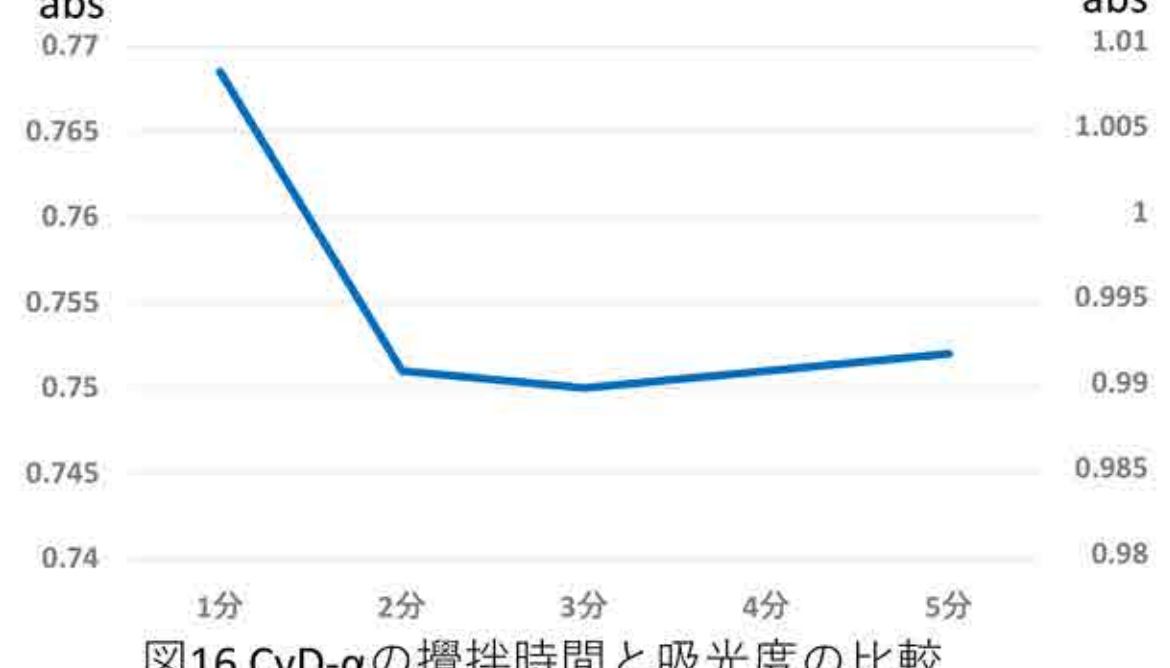


図16 CyD- α の攪拌時間と吸光度の比較

図17 CyD- γ の攪拌時間と吸光度の比較

CyD- α では1分から3分に向けて減少しているが、3分以降は安定している。CyD- γ では包接する量が不安定である。緩衝液のpHを変えたことで、CyD- γ は吸光度が高く、あまり包接していない。

5 - 3 考察

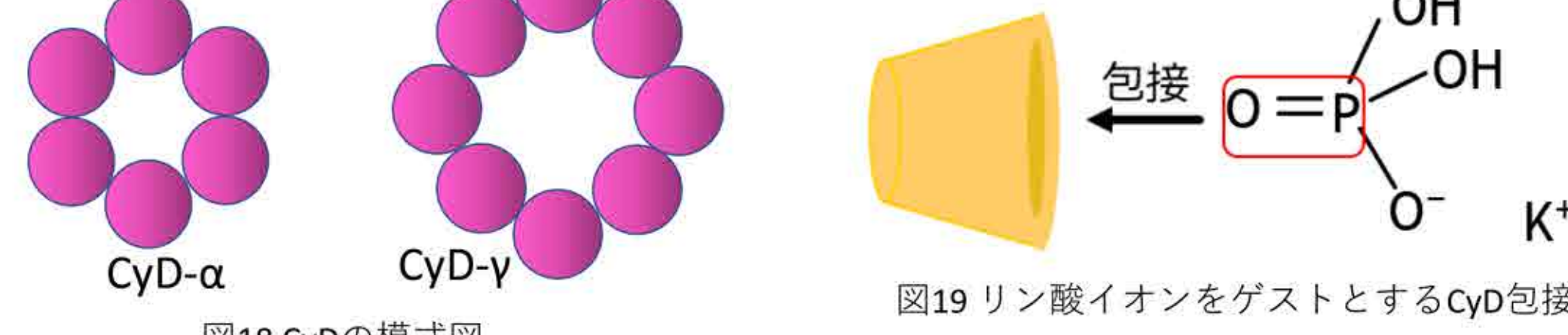


図18 CyDの模式図

図19 リン酸イオンをゲストとするCyD包接

CyD- γ はCyD- α に比べて複数の結合部位を持つため、包接量にはばらつきや、不安定性が見られた。緩衝液中のリン酸イオンによる競合的相互作用が現れている可能性がある。

6 - 1 実験操作

- MO水溶液200 μ L、pH 3.00の緩衝液 4000 μ L、CyD水溶液2000 μ Lを加え、超音波洗浄装置で3分攪拌し、温度を50 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ Cに設した水浴に10分間つけた後、吸光度を測定する。

6 - 2 結果

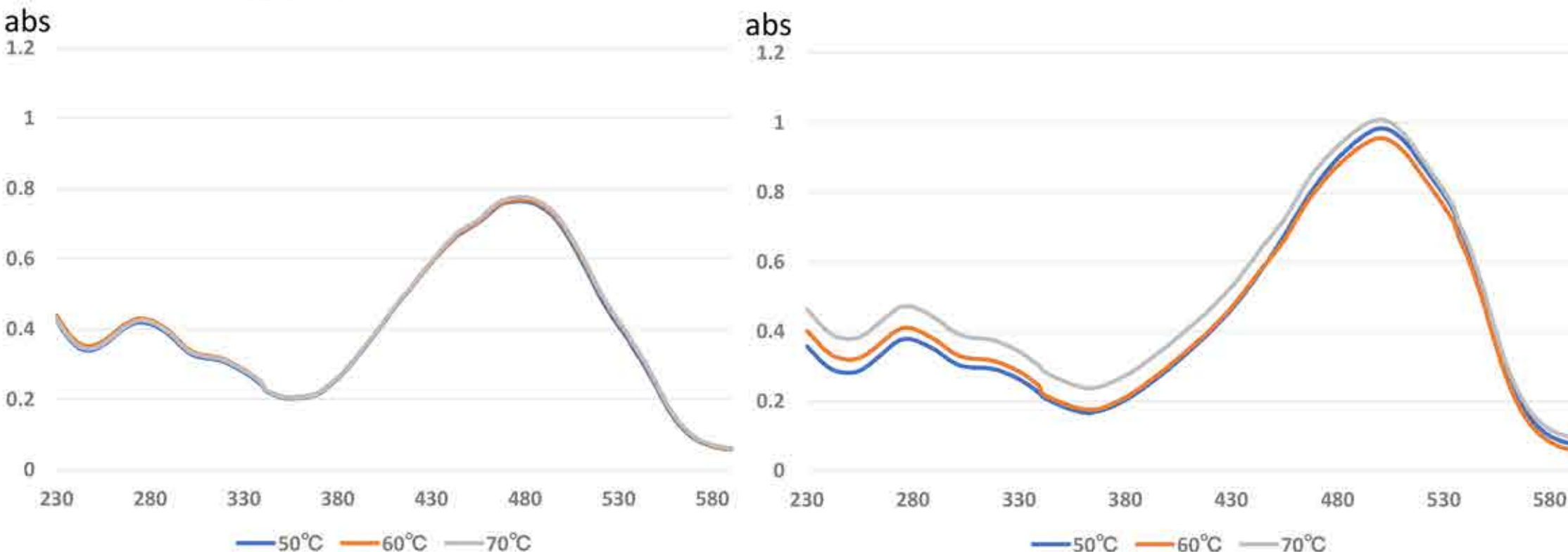


図20 CyD- α の温度と吸光度の比較

図21 CyD- γ の温度と吸光度の比較

CyD- α 、CyD- γ ともに温度を変更しても包接している量はほとんど変わらない。CyD- γ はCyD- α に比べて不安定である。

6 - 3 考察 1

図2のように、CyDは外側が親水性、内側が疎水性であり、この温度領域ではゲスト分子を安定して包接できる。最大ピークのずれが見られないのは、CyDはファンデルワールス力等によってMOと弱く結び続けていて、温度変化によって結合状況が変化していないからである。

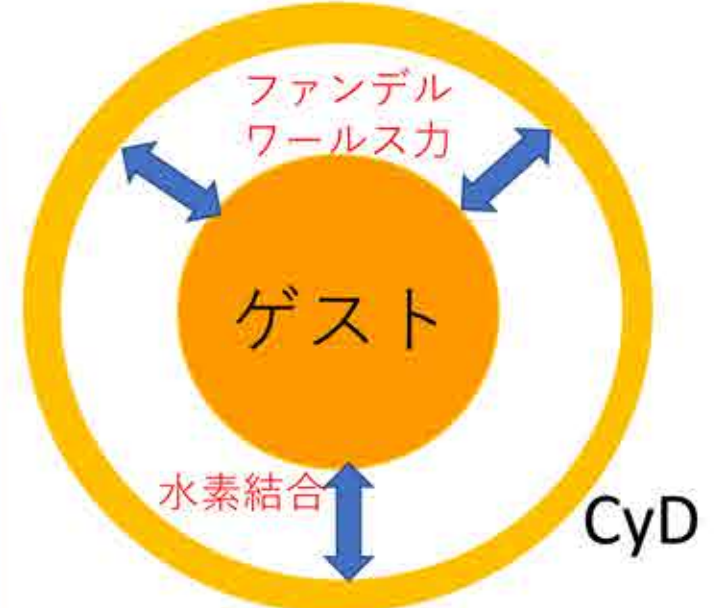


図22 CyDの平面図

6 - 3 考察 2

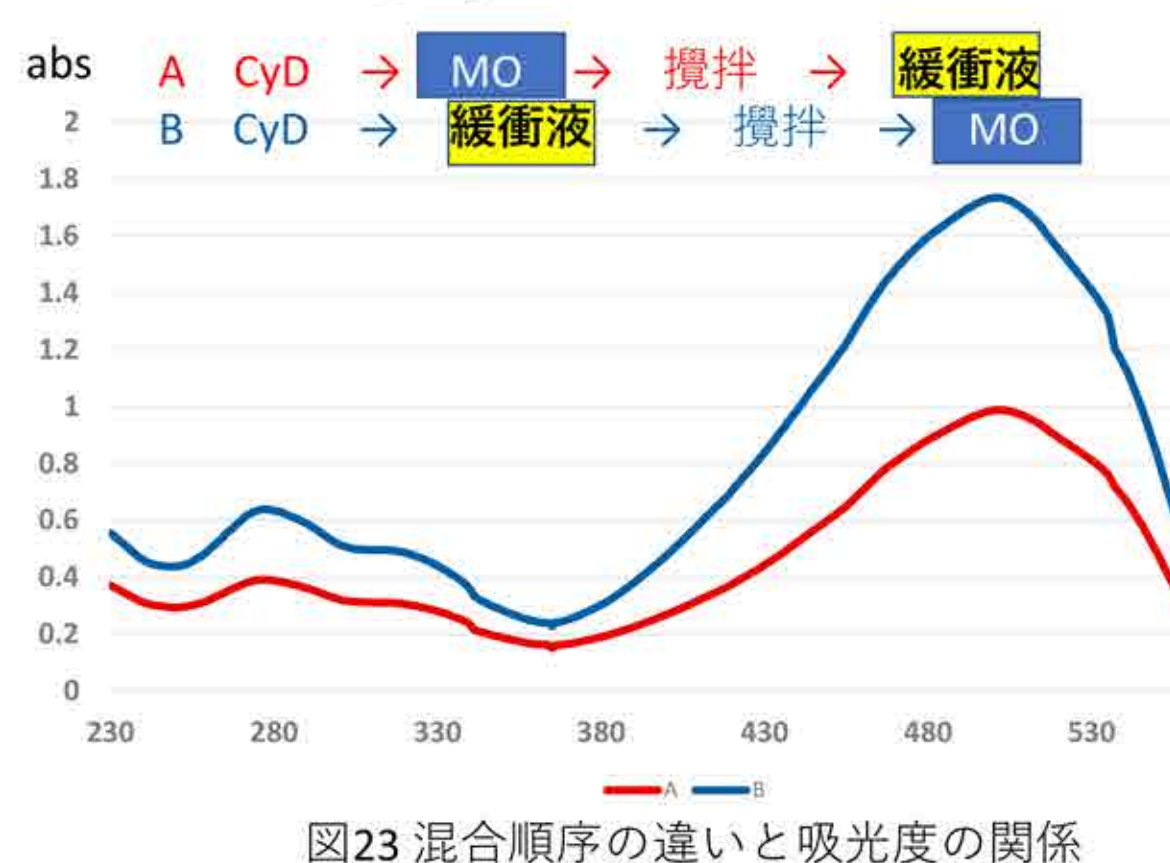


図23 混合順序の違いと吸光度の関係

混合した順序によって結果が異なる。
↓
最初に包接されたゲストが包接され続ける傾向がある。

測定までの時間を変えて、包接が平衡に達するまで測定ができればゲストの包接されやすさを明らかにできる？

7 まとめ

- pH6.42とpH3.00では、MOの構造の割合が異なっており、吸光度測定のしやすさに影響を与えた可能性がある。
- MOの構造の違いは、包接されやすさに影響を与えた可能性がある。
- 3分以上攪拌することにより、CyDはゲスト分子を包接して安定する。
- 50 $^{\circ}$ C～70 $^{\circ}$ Cの温度領域では、CyDの包接に温度は関係していない。
- 最初に包接されたゲストが包接され続ける傾向がある。経過時間によっては、包接されるゲストが入れ替わるかもしれない。

8 展望

- CyDがMOのみを包接できるように、緩衝液を変更し、再実験したい。
- CyDにゲスト分子が1個だけ包接するような大きさの色素を用いて実験を行いたい。
- 測定結果から、モル吸光係数を求め、CyDにMOの分子をいくつ包接しているのか求めたい。
- 最初に包接されたゲストが包接され続ける傾向について、攪拌時間との比較を行い、包接に関する平衡状態を見つめたい。

9 謝辞

熊本県産業技術センターの佐藤 崇雄 様にも多くのご助言をいただきました。この場を借りて深く感謝を申し上げます。

10 参考文献

- <https://www.nisshoku.co.jp/productstudy-cd.html>
「日本食品化工 シクロデキストリンとは？」
- <https://www.chem-station.com/yukitopicscyclodextrin.html>
「Chem-Station シクロデキストリン-超分子」
- https://www.science-academy.jp/showcase/17/pdf/P-002_showcase2018.pdf
「シクロデキストリンによる包接条件の研究」