

カーボンナノチューブ表面におけるコール酸ナトリウムとオリゴ DNA の置換反応の熱力学的解析

(九大院工¹・WPI I2CNER²・JST-CREST³)

○井上 彩花¹・加藤 雄一¹・新留 康郎^{1,2}・中嶋 直敏^{1,2,3}

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は一枚のグラフェンシートを巻いた構造をしており、その巻き方はカイラリティと呼ばれる2つの数字(n, m)で表される。SWNT はバンドル化した状態で合成されるため、SWNT の応用のためには様々な可溶化分子によって可溶化(孤立分散)させる必要がある。しかし、SWNT と可溶化分子との相互作用の強さの順位や規則性は未だ解明されていない。

そこで、我々は、「可溶化力」を定量的に評価することを目的として、SWNT の可溶化によく使われる可溶化分子であるコール酸ナトリウム(SC)と一本鎖 DNA の Poly(dC)₂₀ (dC20)との置換反応を熱力学的に解析した[1]。SWNT の吸収ピーク波長は可溶化分子や溶媒の極性によりシフトするという特性を持つ。そのため、適切な観察波長を設定し、そこでの吸光度変化を観察することにより、可溶化剤の交換率を定量的に評価できる。この解析手法を元に本研究では鎖長の異なる8種類のオリゴ DNA dC_n (n=4, 5, 6, 7, 8, 10, 15, 20)を用いて解析を行った[2]。

実験操作としては、コール酸ナトリウムにより可溶化した SWNT 水溶液を調製し、その溶液に濃度の異なる DNA 水溶液とリン酸緩衝溶液を混合する。この各混合溶液を 15-40 °C で静置後、吸収スペクトルを各温度条件で測定した。可溶化剤交換率を吸光度変化から求めることで、平衡定数および熱力学パラメータを求めた。すると、平衡定数は DNA の鎖長が大きいほど、また SWNT の直径が大きいほど大きくなることがわかった。そして、熱力学パラメータに関しては dC4 と dC5 は発熱反応でありエンタルピー駆動的に、dC10, dC15, dC20 では吸熱反応でエントロピー駆動的に置換反応が進んでいるという結果が得られた。また、dC6 と dC7 を用いた場合はカイラリティに依存して吸熱と発熱の反応に分かれるという特殊な結果となった (Fig 1)。

[1] Y. Kato, Y. Niidome, N. Nakashima, Chem. Lett. **40**, 730 (2011).

[2] Y. Kato, A. Inoue, Y. Niidome, N. Nakashima, Scientific Reports **2**, 733 (2012).

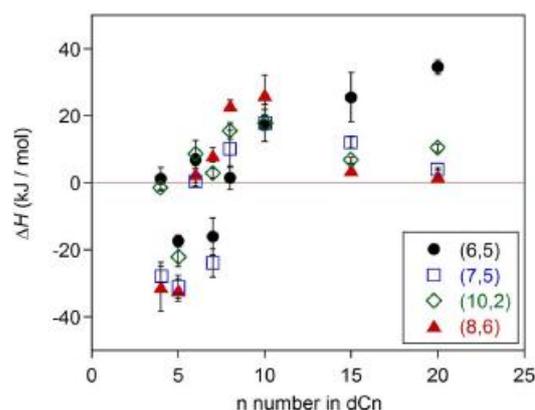


Fig1 Thermodynamic parameters of enthalpy changes (ΔH) for the exchanges of SC with dC_n on SWNTs with different chiral indices.

Thermodynamic analysis of exchange reactions between sodium cholates and oligo-DNA on carbon nanotubes

A. INOUE, Y. KATO, Y. NIIDOME, N. NAKASHIMA (Kyushu Univ., ynidotcm@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp)

Exchange of Single-walled carbon nanotubes (SWNT) solubilizers has been used to prepare individually solubilized SWNTs and separate SWNTs with a different chirality. The benefit of this method is that it does not require sonication, so destruction or denaturation of the SWNTs is avoided. We describe the thermodynamics of the exchange of solubilizers adsorbed on the SWNTs based on the analysis of the shifts in the near IR (NIR) absorption spectra of the SWNTs. The equilibrium constants (K_e), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) of the solubilizers exchange of SC with DNA on the SWNTs were determined. The dependence of length of DNA on K_e and changes in ΔH and ΔS will be also discussed.