

ラセン型ポリ(L-グルタメート)の側鎖に導入した有機ラジカルTEMPOのコンホメーション解析と磁気特性

東工芸大工 水谷藤雄・比江島俊浩、青学大理工 加藤大輔・阿部二郎

【序】

近年、巨大な電気磁気効果や磁気不斉二色性など、らせん磁性に内因的な起源を有する物理現象に注目が集まっている。ポリグルタメートは主鎖の剛直棒状のヘリックス構造の形成に伴って側鎖の置換基がらせん状に規則配列するだけでなく、ライオトロピック液晶相では強誘電的な特性を発現することが報告さ

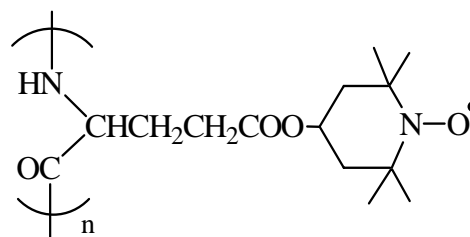


Fig. 1 Molecular structure of PTPOLG

れている。本研究では、有機ラジカルTEMPOを側鎖に導入したポリグルタメート(PTPOLG)を合成するとともに、紫外可視(UV)・円二色性(CD)測定に基づくコンホメーション解析とESR及びSQUID測定による磁気的特性について検討を行った(図1参照)。

【実験】

味の素(株)から提供された重合度約700のポリ(L-メチル-L-グルタメート)を出発原料にポリグルタミン酸を合成し、ジシクロヘキシルカルボジイミドと1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを用いた4-ヒドロキシ-TEMPO(TEMPOL)との脱水エステル化反応によって目的のポリ(L-(テトラメチルピピリジイル1-オキシ)-L-グルタメート)(PTPOLG)を合成した。UV、円偏光二色性(CD)及びESR測定には、日本分光製V-570、J-820円二色分散計とJEOL社製JES-TE200を用いて行った。

【結果と考察】

図2にTEMPOの導入率の異なる5種類のPTPOLG固体のESRスペクトルと線幅(ΔH)の導入率依存性を示す。TEMPOの導入率が約7%の試料(a)では、無配向TEMPOに特徴的な三本のシグナルを観測し、その超微細結合定数(A_{zz})は3.43mTを示した。TEMPOの導入率を31%以上になると、

急激にピーク在先鋭化が進み、 $g = 2.0048$ 近傍を中心に単一で対称的なシグナルに変化した。導入率65%の試料(e)では $\Delta H = 1.55\text{mT}$ に達しており、この値は最近接ラジカル間(約6Å)に働くスピン間の交換相互作用(J)が $J = -5\text{K}$ のTEMPOLラジカ

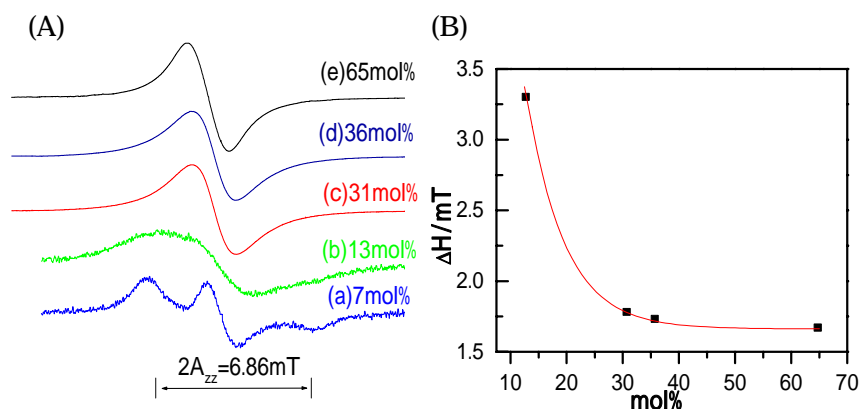


Fig.2 Dependence of (A) ESR spectra and (B) ΔH on the mole percent of TEMPO in polymer

ル多結晶で観測された線幅 ΔH (1.1mT)とほぼ同等の値を示している^[1,2]。PTPOLGに観測されたESRスペクトルの変化はポリグルタメートの側鎖に配したTEMPOのスピンの交換相互作用に基づくピーク先鋭化に起因しているものと考えられる。

図3にクロロホルム溶液中で測定した試料(e)のCDとUVスペクトルを示す。UVスペクトルでは、主鎖骨格とTEMPOの $n-\pi^*$ 遷移に帰属されるシグナルを215nmと240nmに各々に観測した。CDスペクトルを見ると、前者の $n-\pi^*$ 遷移は明らかに右巻きにヘリックス構造に特有の負のコットン効果を示しており、215nmのモル楕円率 $[\theta]$ の値($[\theta]_{215} = 27850 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$)を用いてヘリックスの含有率を算出するとほぼ100%の値がえられた。一方、アキラルなTEMPO由来の $n-\pi^*$ 遷移の正のコットン効果は、主鎖の剛直なヘリックス構造の形成に伴って誘起されたものと考えられる。

導入率が最も高い試料(e)のESR測定から算出した g 値と線幅の温度依存性を図4に示す。試料(e)の g 値は今回測定した温度域ではほぼ一定の値($g = 2.0050$)をしめした。 ΔH は温度の低下に伴って単調にブロード化した。これらの結果は、TEMPOの分子の運動性に関係したピーク先鋭化が起因しているものと考えられる。

SQUID測定から算出した試料(c)の磁化率の温度依存性を図5に示した。キュリー則に従って常磁性スピン濃度を見積もったところTEMPOの導入率は26mol%となり、ESR測定から見積もった値(31mol%)とよい一致が見られた。

【参考文献】

- [1] J. Lajzerowicz, Acta Cryst., B24, 196 (1968); L. J. Berliner, Acta Cryst., B26, 1198 (1970)
 [2] J. Yamauchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2301

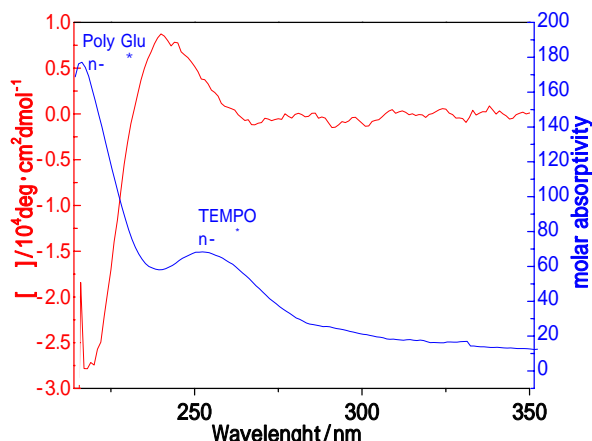


Fig.3 UV and CD spectra of PTPOLG in CHCl_3

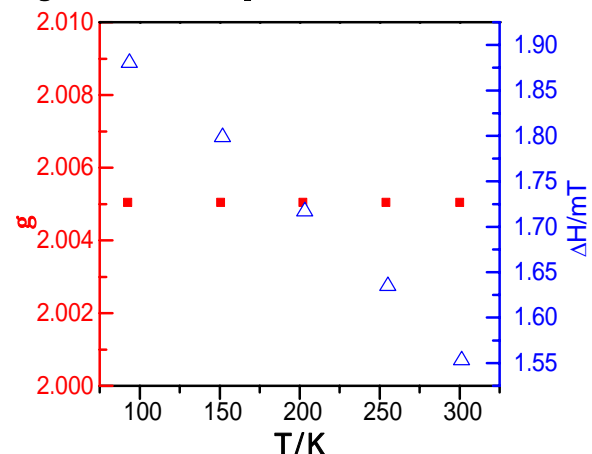


Fig.4 Variation of g - values and ΔH as a function of Temperature in PTPOLG

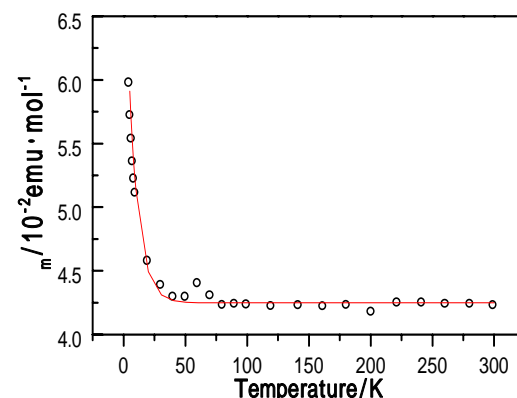


Fig.6 Temperature dependence of magnetic susceptibility m of PTPOLG (applied field = 1000 Oe)