

## 2C02

### ポリグルタメートの側鎖にらせん配列した有機ラジカルTEMPOの コンホメーション解析と磁気特性

(東工芸大工\*, 青学大理工\*\*) ○比江島俊浩\*, 水谷藤雄\*, 阿部二郎\*\*

【序】近年、らせん磁性に内因的な起源を有する巨大な電気磁気効果や磁気不斉二色性などの物理現象に注目が集まっている。ポリグルタメートは、主鎖の剛直なヘリックス構造の形成に伴って側鎖の機能性分子団をらせん状に規則配列させるだけでなく、ライオトロピック液晶相では強誘電的な電気特性を発現することが報告されている。ポリグルタメートの側鎖に有機ラジカルをらせん状に配列させることができれば、磁氣的・電氣的に強的な相互作用を単一分子内に共存させることが期待される。本研究では、化学的・熱的に安定な有機ラジカルTEMPOを側鎖に導入したポリグルタメートを合成するとともに、量子化学計算による構造予測と紫外可視(UV)・円二色性(CD)測定に基づくコンホメーション解析、ESR及びSQUID測定による磁氣的な特性について検討を行った。

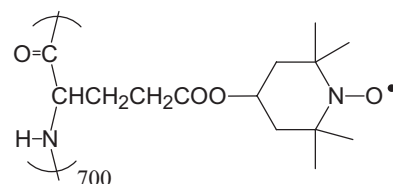


図1 PTPOLGの分子構造

【実験】味の素(株)から提供された重合度約700のポリ(γ-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(γ-(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及びCDスペクトルの測定には日本分光製V-570とJ-820円二色分散計を用いた。ESR及びモル磁化率測定には、それぞれJEOL社製JES-TE200と分子科学研究所SQUID(MPMS-XL7)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の導入率が31%以上になると、急激にESRシグナルの先鋭化が進み、 $g = 2.0048$ 近傍を中心に単一对称的なシグナルに変化した。導入率50%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ラジカル多結晶で観測された線幅 $\Delta H$ (1.1mT)とほぼ同等の値を示している。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のスピン間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。

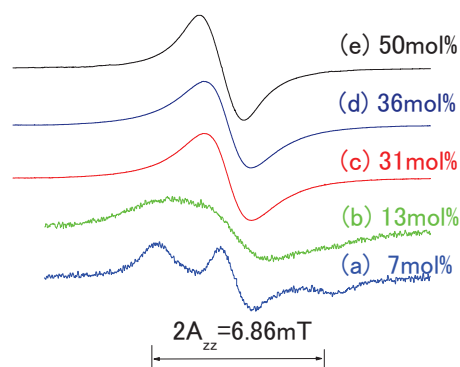


Fig.2 Dependence of ESR spectra on the mole percent of TEMPO in PTPOLG

図3にクロロホルム溶液中で測定した試料(e)のUV及びCDスペクトルを示す。350nm近傍にTEMPOの $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収帯と218nmと240nmに主鎖(Glu)骨格及びTEMPOの $n-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収帯を各々に観測した。CDスペクトルを見ると、218nm近傍の $n-\pi^*$ 遷移は明らかに負のコットン効果を示しており、主鎖骨格が右巻きヘリックス構造を形成していることを示している。一方、本来アキラルなTEMPOの $n-\pi^*$ 遷移のシグナルが正のコットン効果を示したことから、TEMPOが主鎖の剛直なヘリックス構造の形成に伴ってらせん配列していることを示している。

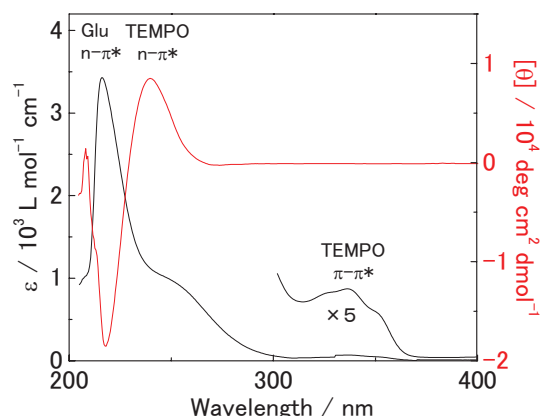


Fig.3 UV and CD spectra of PTPOLG in  $\text{CHCl}_3$

PTPOLG の $\chi_m T$  及び  $\chi_m^{-1}$  の温度依存性の結果を図4に示す。PTPOLG の $\chi_m^{-1}$  と温度には高い直線関係が見られ、Curie-Weiss 則から常磁性スピン濃度を見積もったところ TEMPO の導入率は 40mol%となり、ESR 測定から見積もった値(50mol%)とよい一致を示している。また Weiss 定数( $\theta$ )は $\theta=-3.3\text{K}$  の値が見積もられ、ポリグルタメートの側鎖に導入した TEMPO 間に反強磁性的な相互作用が働いていることを示している。

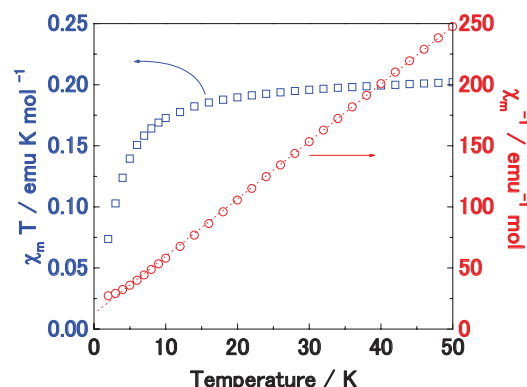


Fig.4 Temperature dependence of  $\chi_m T$  and  $\chi_m^{-1}$  of PTPOLG (applied field=7T).

PTPOLG孤立鎖のコンホメーション解析を進めるため、UV及びCDスペクトルから得られた情報を下にGaussian 03プログラムを用いたAM1計算から構造最適化を行なった。ここで多重項状態のPTPOLGを直接計算することは困難なため、側鎖末端 $\text{N}\cdot\text{O}\cdot$ ラジカル基を $\text{N}\cdot\text{H}$ 基に置き換えた22量体をモデル化合物(PTPHLG)に用いて計算を行なった。図5に示すように、PTPHLG孤立鎖は11残基で3回転する右巻きヘリックス構造を形成しており、側鎖末端TEMPOの窒素間距離は4残基離れた再隣接で約 $8.1\sim 8.3\text{\AA}$ の距離にあり、繰り返し周期(11残基)では $15.6\sim 16.0\text{\AA}$ の距離にある。PTPOLG鎖内のラジカル間距離がTEMPOL多結晶に比べて広がっていることを示唆している。

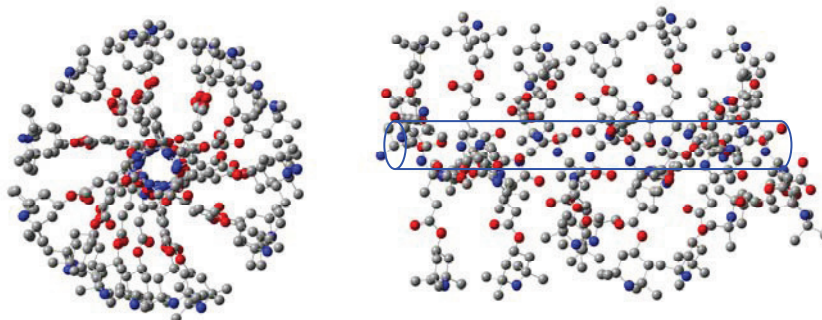


Fig.5 (A) top-view and (B) side-view of PTPHLG(22mer) optimized by AM1 calculation

本研究は、平成20年度分子科学研究所共同利用研究にて行なわれたものである。