

ポリグルタメートらせんのもたらすニトロキシラジカルスピンの
秩序構造解析と磁気特性

(東工芸大工) ○比江島俊浩, 金子純平

【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 α -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

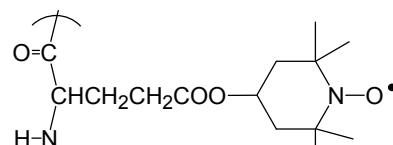


Fig.1 PTPOLG の分子構造

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、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。

【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 -(テトラメチルピペリジイル 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、分子科学研究所 Bruker E500 及び SQUID(MPMS-XL7)を用いて行った。

【結果と考察】 今回、合成条件の最適化によって前回報告時に 50mol%であった TEMPO の導入率を 95mol%まで引き上げることに成功した。図 2 に TEMPO 導入率の異なる 10 種類の PTPOLG 固体の ESR シグナルの解析結果を示す。TEMPO の導入率が約 7%の試料では、無配向 TEMPOL 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 30%以上になると、急激に ESR シグナルの先鋭化が進み、 $g = 2.006$ 近傍を中心に単一で対称的なシグナルに変化した。TEMPO 導入率の向上に伴う ESR シグナルの変化は、ニトロキシラジカル(N-O \cdot)スピン間に働く交換相互作用に基づくピークの前鋭化に起因しているものと考えられる。TEMPO を 95mol%まで導入させると、PTPOLG の ΔH は 1.47mT に達する。この値は、最近接ラジカル間距離が約 6Å でスピ間に $J=-5K$ の交換相互作用が働く TEMPOL ラジカル多結晶で観測された ESR シグナルの線幅 ΔH (1.1mT)に近い値を示している。

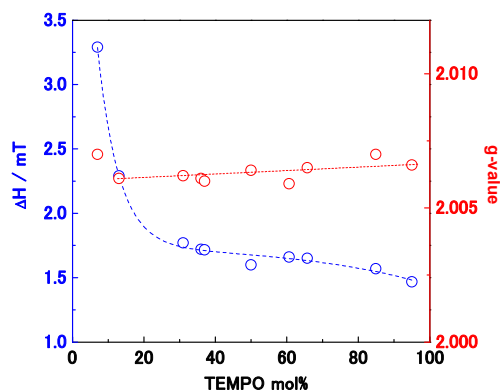


Fig.2 Dependence of ΔH and g-values on the TEMPO molar percent of PTPOLG solid

図3にクロロホルム溶液中で測定したPTPOLG(95mol%)のUV及びCDスペクトルを示す。350nm近傍にTEMPOの π - π^* 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 - π^* 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 - π^* 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 α -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 - π^* 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。

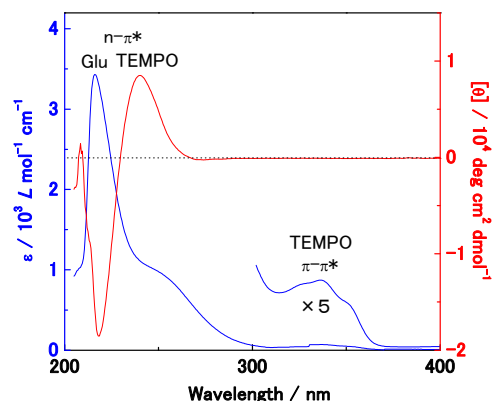


Fig.3 UV and CD spectra of PTPOLG(95mol%) in CHCl_3 solution.

PTPOLG(95mol%)固体の ESR 強度(I_{ESR})の温度依存性を図4に示す。PTPOLGの I_{ESR}^{-1} は、0-100Kの温度域で高い直線性をして示している。Curie-Weiss 則からワイス温度(θ)を見積もったところ $\theta_{\text{solid}}=-2.2\text{K}$ の値が得られ、PTPOLG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。一方、 I_{ESR}^{-1} と $I_{\text{ESR}}T$ は、約200Kを境にして温度に対する傾きを僅かに変化させている。この結果は、PTPOLGが200K近傍で磁氣的・構造的な相転移を誘起していることを示唆している。今回観測したPTPOLG固体のESR結果は、SQUID測定から算出したモル磁化率の温度依存性と良い相関を示している。我々はPTPOLGの側鎖に導入したTEMPO間の反強磁性的な相互作用の起源がポリペプチド鎖内か、あるいは鎖間に基づくものであるかを明らかにするため、 10^{-3}mol/l のPTPOLG(95mol%)- CHCl_3 溶液のESRシグナルの温度依存性を測定した。図5を見ると、10K以下の $I_{\text{ESR}}T$ 曲線には僅かな減少が観測された。また2-100Kの温度域の $I_{\text{ESR}}^{-1}T$ の直線関係から、凍結した CHCl_3 中のPTPOLGのワイス温度を算定すると、 $\theta_{\text{CHCl}_3}=-1.5\text{K}$ の値が見積もられた。この結果は、PTPOLG孤立鎖においてTEMPO間に反強磁性的な相互作用が存在していることを示唆している。PTPOLGモデル化合物の量子化学計算によると、再隣接N-O \cdot 間距離は約8Åであり、先に述べたTEMPOラジカル多結晶(6Å)よりも僅かに長い距離でらせん配列していることを示唆している。

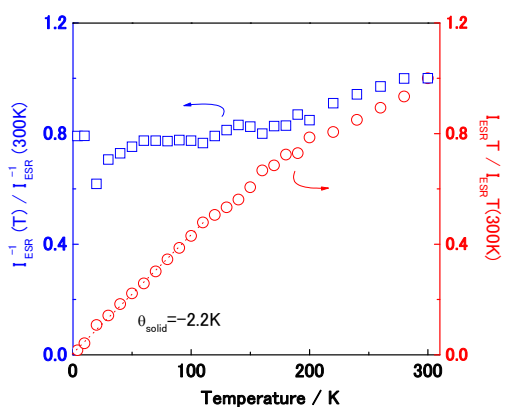


Fig.4 Temperature dependence of (a) I_{ESR}^{-1} and (b) $I_{\text{ESR}}T$ of PTPOLG(95mol%) solid.

本研究は、平成21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。

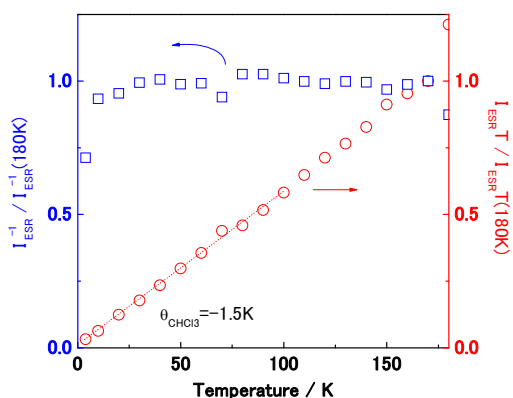


Fig.5 Temperature dependence of (a) I_{ESR}^{-1} and (b) $I_{\text{ESR}}T$ of PTPOLG(95mol%) in CHCl_3 solution.