

フーリエ変換型微弱発光分光分析装置による ポリリシンの熱ルミネッセンススペクトル

(農工大院 BASE¹、(株)日本アプライドテクノロジー²) 山田太志¹、唐木沢威人¹、
関根正彦¹、石井浩²、佐藤親弘²、○中田宗隆¹

【序】これまでに、我々はフーリエ変換型発光分光分析装置によって 20 種類のアミノ酸の熱ルミネッセンススペクトルの測定を試み、リシンが酸素中の高温下で側鎖のフリーのアミノ基と酸素と相互作用して、600 nm 付近に微弱熱発光を生じることを見出した[1]。本研究では、まずリシンの多量体である ϵ -ポリリシンの熱発光スペクトルを測定し、リシン単量体の熱発光スペクトルとの比較を行った。また、 ϵ -ポリリシンのペプチド結合が熱発光に関与していると推測し、側鎖にフリーのアミノ基をもたないナイロン-6 についても同様の実験を行い、 ϵ -ポリリシンの熱発光機構についての考察を行った。

【実験】 ϵ -ポリリシンの固体試料は JNC(株)から提供された 25% ϵ -ポリリシン水溶液から水を除去して乾燥することによって得た。ナイロン-6 は Sigma Aldrich より購入した。固体試料 (約 1 g) を 20 ϕ のアルミニウム製の皿に入れ、酸素または窒素下の試料室内で、室温から 453 K に温度を徐々に上げながら、日本アプライドテクノロジー社製の FT-CL-8310 で熱発光スペクトルを測定した。積算時間は約 1 分である。

【結果と考察】リシン単量体は 420 K で熱発光を始め、温度上昇とともに強度が増加し、温度を 453 K で一定にしたときには、強度の減少も波長のシフトも起こさないことがわかっている[1]。今回、横軸を波数に変換した後に、ガウス分布をあてはめると、リシンの最大発光の波長が 602 nm であることがわかった (図 1)。一方、 ϵ -ポリリシンの熱発光スペクトルを測定すると、リシン単量体と同様に窒素中では発光せず、酸素中で発光した。しかし、発光の開始温度は約 400 K でリシン単量体よりも低く、最大発光の波長は約 550 nm (図 2 左) で短かった。また、453 K に到達後に温度を一定に保つと、強度が減少を始め、波長は長波長側へシフトし、最終的には約 600 nm になっ

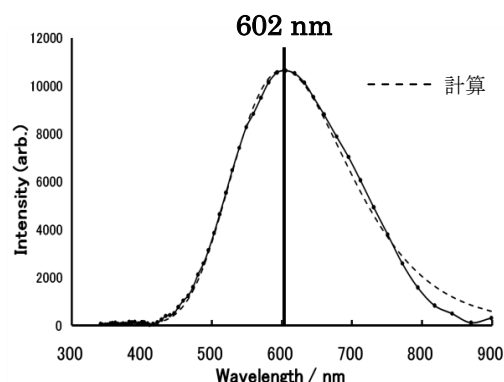


図 1 リシンの熱発光スペクトル

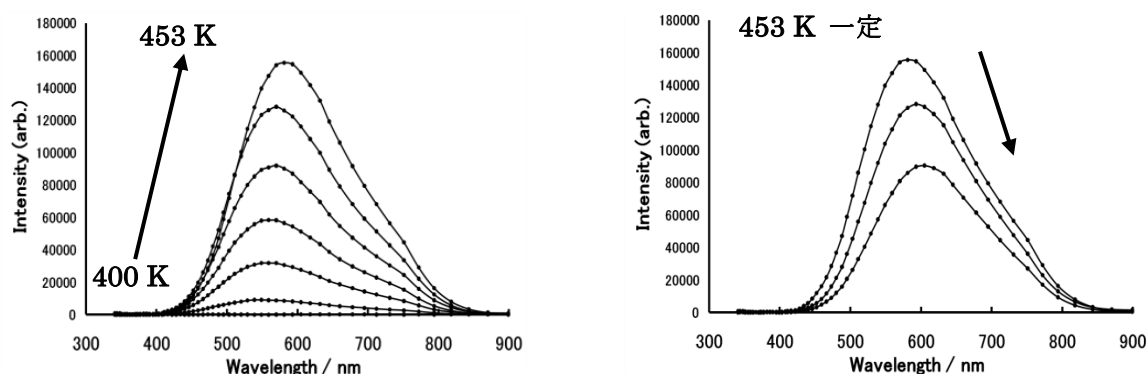


図 2 ϵ -ポリリシンの熱発光スペクトル

た(図2右)。以上のように ϵ -ポリリシンの発光スペクトルの挙動はリシン単量体と大きく異なり、その発光機構には側鎖のフリーのアミノ基以外の官能基も関与している可能性がある。そこで、単量体のときと同様に、453 Kに到達したときのスペクトルにガウス分布を当てはめた結果、三つのバンドに分離できた(図3)。最も短波長の542 nmのバンドは発光の初期には最も強いが、温度を453 Kで一定に保つと減少を始めた。加熱前後で赤外吸収スペクトルを測定して比較すると、アミド結合の吸収バンドが減少していたので、542 nmのバンドをアミド結合と酸素との相互作用による発光であると帰属した。つまり、アミド結合が熱反応によって壊れ、徐々に発光を示さなくなったと考えられる。アミド基による発光は他のポリアミドでも確認されている[2]。一方、602 nmのバンドはリシン単量体の発光と一致するので、側鎖のフリーのアミノ基と酸素との相互作用による発光に帰属した。また、アミノ酸のジシクロヘキシルアミン塩の発光[1]との類似から、668 nmのバンドは ϵ -ポリリシン主鎖の末端のアミノ基と酸素との相互作用による発光と仮定した。

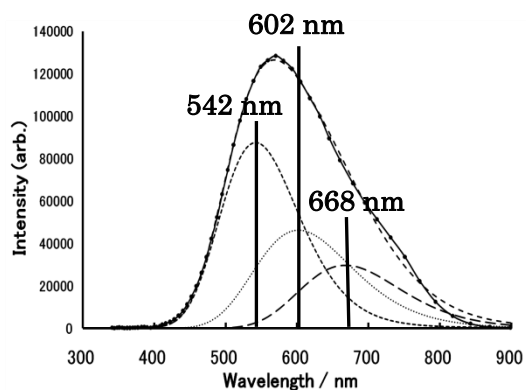
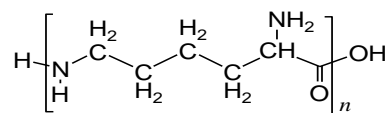
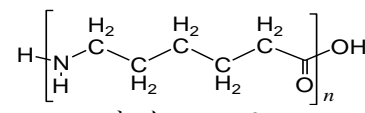


図3 スペクトルのバンド分離

以上の帰属を確認するために、主鎖の構造は ϵ -ポリリシンと同じで、側鎖にフリーのアミノ基をもたないナイロン-6の発光スペクトルを測定した。453 Kで測定したスペクトルにガウス分布を当てはめると、 ϵ -ポリリシンと同じ542 nmと668 nmのバンドが現れたが、側鎖のアミノ基が関与する602 nmのバンドは現れなかった(図4左)。なお、ナイロン-6は、温度の上昇と共に強度が増加するが、 ϵ -ポリリシンのような波長シフトも強度の減少も見られなかった(図4右)。この結果は、ナイロン-6では ϵ -ポリリシンのような熱反応が起こらないことを意味している。実際、加熱前後の赤外吸収スペクトルには変化が見られなかった。したがって、 ϵ -ポリリシンの熱反応には、ナイロン-6にはない側鎖のアミノ基が関与している可能性が高いと思われる。



ϵ -ポリリシン



ナイロン-6

図4 ポリアミドの構造式

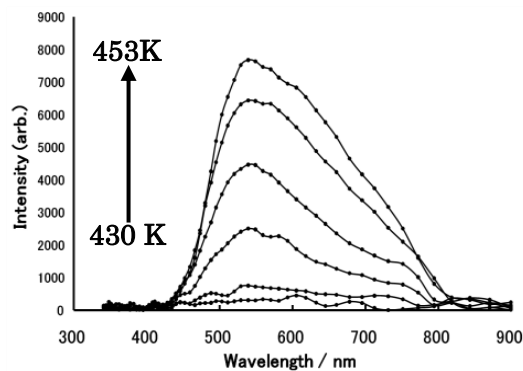
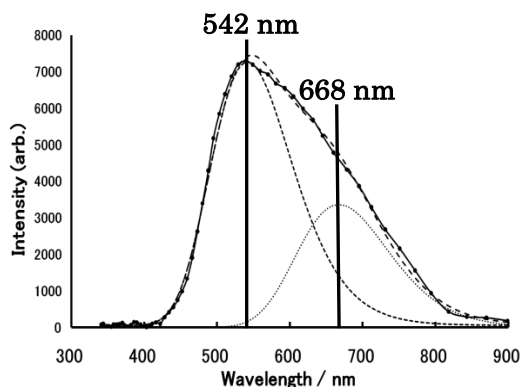


図4 ナイロン-6の熱発光スペクトル

[1] H. Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.*, **496**, 330-334 (2010).

[2] 山田太志ら、本討論会要旨、2P086.