

## 1P036

### ポリペプチド $\alpha$ -ヘリックスに沿ってらせん配列したニトロキシドラジカルの 剪断応力誘起スピン多重項転移

(東京工芸大)○比江島俊浩・狩野航平・板澤省吾・金子純平

#### Shear-Stress Induced Spin-Multiplicity Transition in Nitroxide Radical

#### Spirally arranged along polypeptide $\alpha$ -helix

(Tokyo Polytech. Univ.) ○Toshihiro Hiejima, Kohei Karino, Shogo Itazawa Junpei Kaneko

**[緒言]** 近年、巨大な電気磁気効果や磁気不斉二色性など、マルチフェロイクスと呼ばれる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。我々はポリグルタメート主鎖のヘリックス構造の剛直性がコレステリック・ライオトロピック液晶相を発現させるだけでなく、側鎖置換基の化学構造を選択することによって強誘電的な特性を出現させることに着目した。もし有機ラジカル種をポリグルタメート主鎖のヘリックス軸に沿ってらせん状に配列させることができれば、側鎖の磁気的特性と主鎖の電氣的・力学的特性を単一ポリマー鎖内で共役させることが可能になるかもしれない。本研究では、化学的・熱的に安定な有機ラジカルTEMPOをエステル結合とアミド結合を介して側鎖に導入したポリグルタメート(PTPOLG)とポリグルタミン(PTPALG)を合成し、ESR測定とSQUID測定から低温下における各ポリグルタミン酸誘導体の磁気的特性について検討を行った(図1参照)。

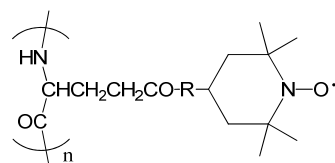


Fig.1 Chemical Structure of PTPXLG, X=A (R=-NH-), X=O (R=-O-)

**[実験]** 協和発酵(株)から提供された重合度約 700 のポリ( $\gamma$ -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、4-ヒドロキシ TEMPO と 4-アミノ TEMPO との脱水エステル化及びアミド化反応によって目的の PTPOLG と PTPALG を合成した[1]。液晶相の観察は、OLYMPUS 社製 BX50 偏光顕微鏡を用いた。円偏光二色性(CD)測定は、日本分光製 J-820 円二色分散計を用いた。ESR 及びモル磁化率測定は、それぞれ分子科学研究所の Bruker E500 と MPMS-XL7 を用いて行った。ESR 測定のマイクロ波強度は、310-380 mT の磁場中では 0.02002 mW(40dB)を用い、半磁場中(110-200 mT)における二量子遷移シグナルの計測では 15.89 mW (11 dB)を用いて測定を行った。また DPPH を基準物質に ESR シグナル強度から求めた PTPOLG と PTPALG の TEMPO ラジカルの導入率は、それぞれ約 40%と 90%と見積もられた。

**[結果と考察]** PTPOLG と PTPALG 溶液の CD スペクトルは、いずれも 215 nm 近傍に非常に強いダブレットの負のコットン効果が観測された。これらの結果は、PTPOLG と PTPALG の主鎖骨格が右巻き $\alpha$ -ヘリックス構造に形成していることを示している。一方、450 nm 近傍にブロードな正の CD バンドが観測された。この波長域は、ニトロキシド ( $N\cdot O\cdot$ ) ラジカルの  $\pi$ - $\pi^*$  遷移の吸収帯と非常によく一致している。本来アキラルな TEMPO に誘起 CD バンドが観測されたことから、側鎖末端  $N\cdot O\cdot$  ラジカルが主鎖のヘリックス軸に沿ってらせん状に配列していることを示している。PTPALG を 7.5wt%以上の濃度でテトラクロロエタン(TCE)に溶解させると、コレステリック・ライオトロピック液晶相に特有の指紋状の光学組織を示したのに対して、PTPOLG では 10mol%まで液晶相を発現させることはなかった(図2参照)。そこで本研



Fig.2 Photograph of cholesteric lyotropic liquid crystalline phase of PTPALG in TCE at 120°C

究では、液晶状態にある 10wt%PTPALG/TCE 溶液に剪断応力を印加して配向膜を形成した。

剪断応力を印加した配向 PTPALG の ESR シグナル ( $g$  値) の温度依存性を図 2 に示す。ここで磁場( $H$ )と剪断応力を印加した向き( $Sh$ )が平行なときと垂直に配置したときをそれぞれ  $H//Sh$  と  $H\perp Sh$  と表す。また液晶状態から溶媒を溜去した PTPALG と無配向 PTPOLG の  $g$  値の温度依存性も併せてプロットした。無配向試料の PTPALG と PTPOLG の  $g$  値は、温度を下げててもほぼ一定の値を示しているのに対して、配向制御した PTPALG では約 10K 近傍に極大と極小のカスパが観測された。これらの結果は明らかに PTPALG の側鎖末端に位置する  $N-O\cdot$  のコンホメーションが約 10 K を境にして大きく変化したことを示している。一方、ESR シグナル強度( $I_{ESR}$ )の温度依存性を見ると、PTPOLG が 4-200 K の温度域でほぼ Curie-Weiss 則に従う常磁性的な振る舞いを示すのに対して、PTPALG の  $I_{ESR}$  は約 6.0 K で極大(カスパ)を迎えた後に急激にその強度を減少させた。さらに PTPALG の配向度を増加させると、カスパを示す温度 ( $T_c$ ) は高温側へのシフトを示している (図 3 参照)。

$I_{ESR}-T$  プロットの結果は、反強磁性秩序の出現を予見させるが、SQUID 測定 of 静磁化率( $\chi_m$ )の温度依存性は 2-300K の温度範囲で Curie-Weiss 的な常磁性的な振る舞いを示した。

我々は、PTPALG の  $I_{ESR}-T$  プロットに観測されたカスパの存在と三重項状態の出現の関連を検証するため、半磁場中 (110-200 mT)における二量子遷移による ESR シグナルの計測を行った、その結果を図 4 に示す。PTPALG は約 10 K で 170 mT ( $g=4.015$ )に単一の弱いシグナルが観測され始め、温度の低下に伴ってその強度( $I_{dq}$ )を増加させた。本来禁制遷移である  $|\Delta m|=2$  のシグナル( $g=4.015$ )が観測されたことから、PTPALG が約 10 K 以下で二重項( $S=1/2$ )状態から三重項( $S=1$ )状態へ転移していることを示している。Bleaney-Bowers モデル( $S-T$  モデル)をもとに  $I_{dq}-T$  プロットをシミュレーションすると、スピン間に働く交換相互作用エネルギー ( $J$ )は、 $J/k_B=-4$  K の値を示した。

$$I_{dq} = \frac{Ng^2\mu^2}{k_B T} \frac{2}{3 + \exp(-\frac{2J}{k_B T})}$$

この値は、高温側の ESR シグナルの温度依存性から求めたキュリーワイス温度( $\theta = -6.8$ K)と良い相関関係にあることを示している。一方、PTPALG 溶液の ESR 測定を行ったところ、 $I_{ESR}-T$  プロットはほぼ Curie 則に従う常磁性的なふるまいを示した。これらの結果から、低温下に観測された PTPALG の三重項状態は、ポリマー鎖内というよりはむしろ隣接するポリマー鎖間のスピン・スピン相互作用に起因しているものと考えられる。

[1] T. Hiejima and J. Kaneko, *Macromolecules*, **2013**, 46, 1713-1722.

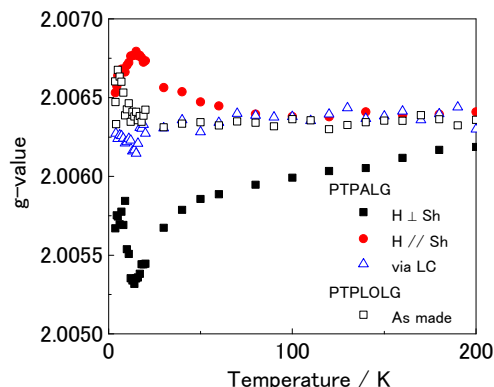


Fig.2 Plots of  $g$ -value vs  $T$  of PTPALG and PTPOLG solid.

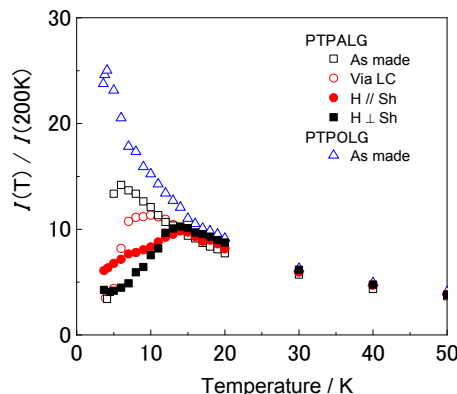


Fig.3 Plots of  $I_{ESR}$  vs  $T$  of PTPALG and PTPOLG solid.

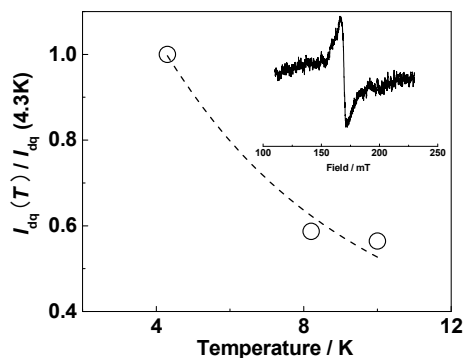


Fig.4 Plots of  $I_{dq}$  vs  $T$  of PTPALG.