

TEMPO ラジカル置換型ポリグルタメートの 立体配座解析と ESR 解析

東工芸大工 ○金子純平・比江島俊浩

要旨

ポリグルタミン酸の側鎖にエステル結合とアミド結合を介して有機ラジカル TEMPO を導入したポリ(γ -テトラメチルピペリジンオキシル L-グルタメート)及びポリ(γ -テトラメチルピペリジンオキシル L-グルタミン)をそれぞれ合成し、紫外可視(UV-Vis)及び円二色性(CD)分光測定に基づく主鎖及び側鎖の立体配座解析を行うとともに電子スピン共鳴分光(ESR)測定及び超伝導量子干渉素子(SQUID)による磁気特性の解析を行った。以降、両者の化合物をそれぞれ PTPOLG 及び PTPALG と略記する。UV 及び CD 測定から PTPOLG 及び PTPALG はそれぞれヘリックス含有量が 75%とほぼ 100%を有する右巻きヘリックス構造を形成していることが明らかになった。これらの結果は、室温下の ESR 測定から PTPOLG と PTPALG の TEMPO ラジカルの導入率はそれぞれ 40%と 88%であったことと相関があるものと考えられる。一方、PTPOLG と PTPALG の ESR シグナル強度(スピン磁化率)の温度依存性には顕著な差が観測された。PTPOLG のスピン磁化率が(4.5-300K)の温度範囲でキュリー・ワイス則に従う挙動を示したのに対して、PTPALG では 300-10K のキュリー・ワイス則に従う挙動から 10K で急激にスピン磁化率の減少が観測された。PTPALG に観測された 10K のカブの出現は明らかに反強磁性的な秩序構造の形成を示唆している。一方、SQUID で測定した静磁化率の温度依存性は、PTPOLG と PTPALG の双方とも 2-300K の温度範囲でキュリー・ワイス則に従う振舞いを示しており、両者のワイス温度(θ)はそれぞれ $\theta=-0.8\text{K}$ と -1.5K と見積もられた。これらの結果は、PTPOLG 及び PTPALG の側鎖に導入した TEMPO ラジカル間には反強磁性的な相互作用が働いていることを示している。

1. 緒言

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分子内に協同的に作用する水素結合によって剛直棒状の右巻きヘリックス構造を形成し、それに伴って特異な電氣的・光学的な物性の発現が報告されている[1,2]。例えば①ヘリックス軸に沿ってモノマー残基の双極子モーメントが積算されるために、ヘリックス軸に沿って巨大の双極子モーメントを誘起する。②主鎖のらせん配列に沿って側鎖の機能性分子団を規則配列させることが可能である。③機能性分子団と主鎖を連結する結合様式を上手に選択すると、濃厚な有機溶液中でライオトロピック・コレステリック液晶相を発現させるだけでなく、その電氣的性質には強誘電性を発現させることも可能である。これらの特性は、ポリペプチドらせんに内包する動的なトポロジカル空間を上手に利用すれば、ポリペプチドそのものが持つ自己組織化はもちろんのこと、電場や磁場などの外場の印加によって人為的に巨視的な高分子鎖の三次元形態を制御出来るだけでなく、低分子系では実現不可能な光・電荷・スピンの相互変換機能の付与が可能になるものと期待される。本研究では、ポリグルタミン酸の側鎖にエステル結合とアミド結合を介して有機ラジカル TEMPO を導入したポリ(γ -テトラメチルピペリジンオキシル L-グルタメート)及びポリ(γ -テトラメチル

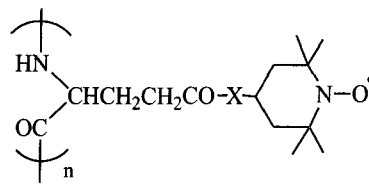
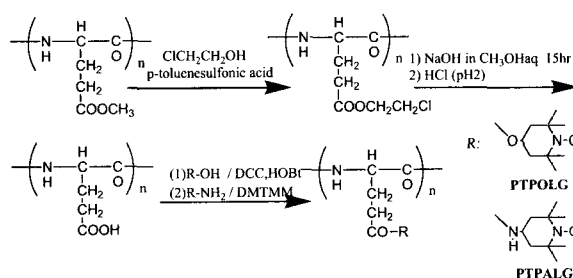


Fig. 1 Molecular structure of PTPXLG, X=A; -NH- and X=O; -O-.

ピペリジジオキシル L-グルタミン)をそれぞれ合成し、紫外可視(UV-Vis)及び円二色性(CD)分光測定に基づく主鎖及び側鎖の立体配座解析を行うとともに電子スピン共鳴分光(ESR)測定及び超伝導量子干渉素子(SQUID)による磁気特性の解析を行った。以降、両者の化合物をそれぞれ PTPOLG 及び PTPALG と略記する。

2. 実験

ポリ(γ -メチル L-グルタメート)(PMLG)を出発原料に用いて既報[3]に従い、ポリグルタミン酸(PLGA)を合成した。PTPOLG はジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)と1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBT)を用いた PLGA と 4-ヒドロキシ-TEMPO との脱水エステル化反応によって合成した。一方 PTPALG は触媒に 4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド(DMTMM)を用いた PLGA と 4-アミノ-TEMPO との脱水エステル化反応によって合成した。紫外可視(UV-Vis)および円二色性(CD)分光測定は日本分光製 V-570 と J-820 円二色分散計を用いた。試料溶液は 10^{-3}mol/l のクロロホルム溶液を調製し、光路長 0.1mm の対向型セルを用いて各分光測定を行った。また酸条件下の立体配座解析を行うために各溶液にトリフルオロ酢酸(TFA)を加え、その時間経過を同条件で測定を行った。



Scheme 1 Synthesis route of PTPOLG and PTPALG.

ESR 測定は ESR 試料管 (JEOL No.193 型)に各サンプル 10mg 入れ真空封入し、温度域 4-200K で Bruker E500 を用いて行った。モル磁化率測定は石英セルに各サンプルを約 10 mg 入れ、温度域 2-300 K で SQUID(MPMS-XL7)を用いて行った。

3. 結果と考察

3. 1. UV-Vis 測定および CD 測定による立体配座解析

PTPOLG 及び PTPALG、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO のクロロホルム溶液の UV-Vis スペクトルを図 2 に示す。PTPOLG と PTPALG は類似した UV スペクトルを示しており、主鎖の酸アミド結合由来の $n-\pi^*$ 遷移(223nm)と側鎖 TEMPO 由来の $n-\pi^*$ 遷移(215nm)及び $\pi-\pi^*$ 遷移(270nm)を観測した。

図 3 に PTPOLG と PTPALG の CHCl_3 並びに TFA/ CHCl_3 3 成分溶液中の CD スペクトルを示す。クロロホルム溶液中の CD スペクトルでは、PTPOLG と PTPALG には、222 nm と 217 nm に右巻きヘリックス構造に特有のダブルレットの負のコットン効果を示した。222 nm のモル楕円率(θ_{222})から PTPOLG と PTPALG のヘリックス含有率を求めると、それぞれ約 75%と 100%の値が得られた[4,5]。両者のヘリックス含有率の相違は 3.2 節で後述するように TEMPO ラジカルの導入率の違いを反映しているものと考えられる。

一方、PTPOLG の CD スペクトルには 270nm に本来アキラルな TEMPO ラジカル

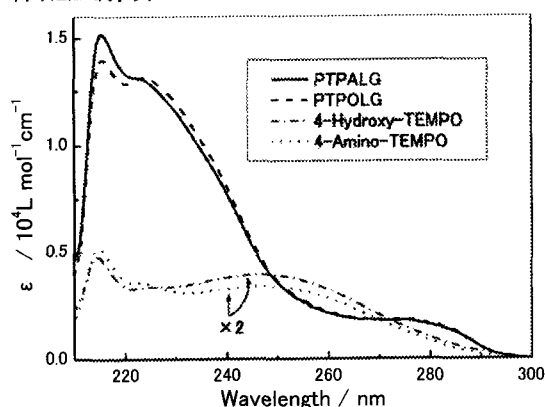


Fig.2 UV-Vis spectra of PTPALG(—), PTPOLG(---), 4-Hydroxy-TEMPO(····) and 4-Amino-TEMPO(-·-·) in CHCl_3 .

由来の $n-\pi^*$ 遷移に帰属される吸収帯が、負のコットン効果として観測された。このバンドの出現は N-O・ラジカル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。しかしながら、PTPALG の CD スペクトルには 270nm に明確なコットン効果が観測されておらず、TEMPO の配列が無秩序であることが推測される。両者に TFA をそれぞれ添加すると、ヘリックス構造に特有な 222 nm の負のコットン効果が 1 日経過後に急激に減少し、替わって 210nm 近傍のランダムコイル由来の正のコットン効果が増加した。これらの結果は明らかに PTPOLG と PTPALG の双方で分子内のヘリックス-ランダムコイル転移が誘起されていることを示している。

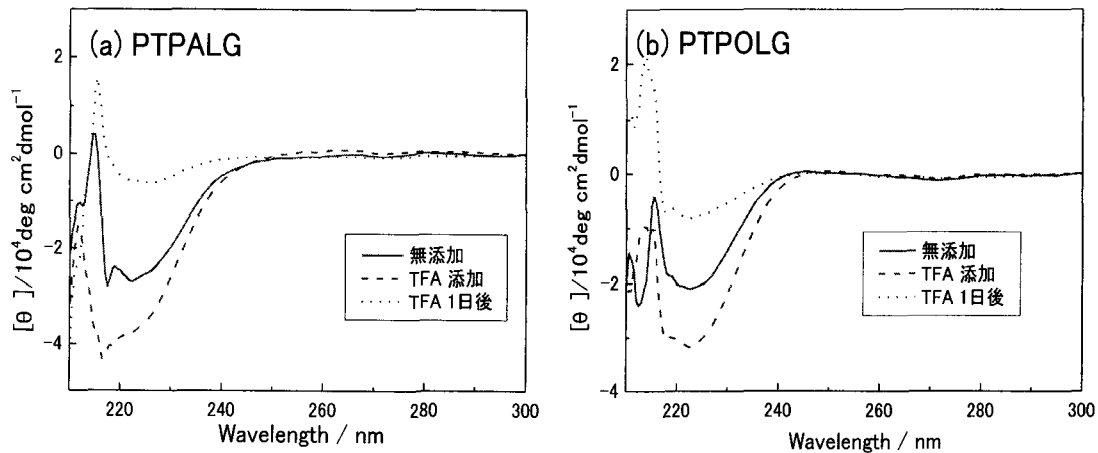


Fig.3 CD spectra of (a)PTPALG and (b)PTPOLG in CHCl_3 . —:No addition, ---:TFA addition, ···: TFA addition a day later.

3. 2. ESR 測定によるスピン磁化率の温度依存性

室温下で測定した PTPOLG と PTPALG の ESR シグナルを解析すると、両者のシグナルは共に TEMPO ラジカルに特有の $g=2.006$ と $H_{pp}=12\text{G}$ を示した。またジフェニルピクリルヒドラジン(DPPH)を基準物質に用いて ESR シグナルの強度から PTPOLG と PTPALG への TEMPO ラジカルの導入率を算出すると、それぞれ約 40%と 88%の値が得られた。図 3 に PTPOLG と PTPALG の双方の ESR シグナル強度 (I_{ESR}) の温度依存性を示す。PTPOLG の I_{ESR} は、測定した全温度域 (300-4.2K) で Curie-Weiss 則に従う挙動を示している。それに対して PTPALG の I_{ESR} は、300-10K の温度域で Curie-Weiss 則に従う常磁性的な挙動から、10K 以下で急激にその強度を減少させた。PTPALG のスピン磁化率の温度依存性に観測された 10K のカスプの存在は、明らかに反強磁性秩序の存在を示唆している。

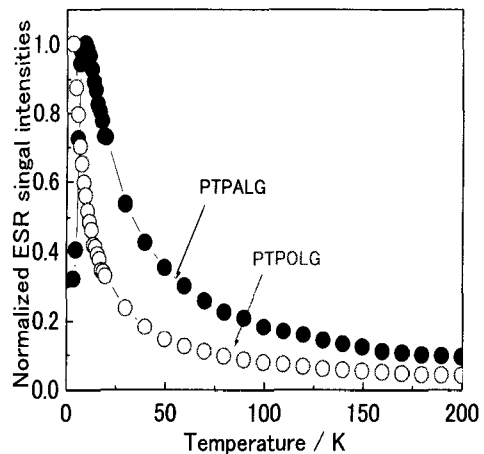


Fig. 3 Temperature dependence of normalized ESR signal intensities of PTPALG(●) and PTPOLG(○) solid.

3. 3. SQUID 測定によるモル磁化率の温度依存性

図 4 に PTPOLG と PTPALG のモル磁化率 (χ) の温度依存性を示す。PTPOLG と PTPALG では導入率が異なるために、 χ そのものの値に違いがあるものの、両者とも 2-300K の温度範囲で Curie-Weiss 則に従う温度依存性が観測された。図 5 に PTPOLG と PTPALG の χ T T 及び $\chi^{-1} T$ プロットを示す。 $\chi^{-1} T$ プロットから PTPOLG と

PTPALG のワイス温度(θ)を 2-50K の温度範囲で見積もると、 $\theta = -0.8\text{K}$ と -1.5K の値が得られた。これらの結果は、側鎖 TEMPO 間に反強磁性的な相互作用の存在を示している。しかしながら、PTPALG のモル磁化率の温度依存性からは、ESR のシグナル強度の温度依存性に見られたような反強磁性転移の存在を示唆するようなカブは観測されなかった。PTPALG のスピン磁化率と静磁化率の温度依存性の不一致は、ESR の磁場変調の変調周波数(100kHz)の追従できない短距離の反強磁性秩序の存在を示唆しているものと推察される。現在、交流磁化率の測定を通して PTPALG の磁気特性について検証を進めているところである。

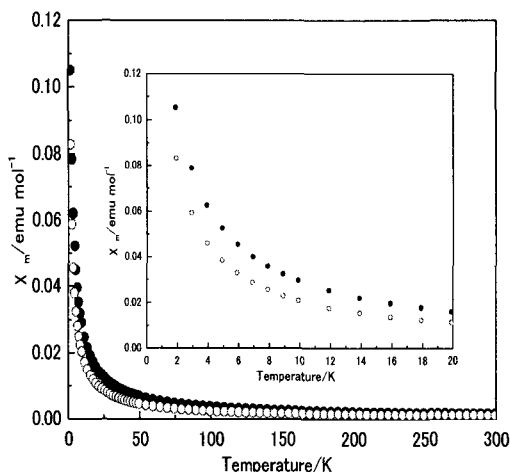


Fig.4 Temperature dependence of molar magnetic susceptibility(χ_m) of PTPALG(●) and PTPOLG(○).

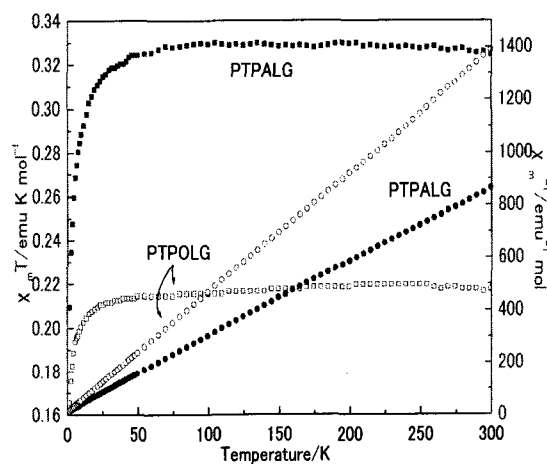


Fig.5 Plots of $\chi_m T$ versus T (square symbols) and χ_m^{-1} versus T (circular symbols) of PTPALG (filled symbols) and PTPOLG (open symbols).

4. 結論

PTPALG と PTPOLG はそれぞれ CD 測定からヘリックス含有量が 75% とほぼ 100% を有する右巻きヘリックス構造を形成していることが明らかとなった。これらの結果は ESR 測定から算出した PTPOLG と PTPALG の TEMPO ラジカルの導入率の相違 (PTPOLG:40%, PTPALG:88%) と相関があるものと考えられる。一方、PTPOLG と PTPALG の ESR シグナル強度 (スピン磁化率) の温度依存性には顕著な差が観測された。PTPOLG のスピン磁化率が 4.5-200K の温度範囲で Curie-Weiss 則に従う挙動を示したのに対して、PTPALG では 200-10K の Curie-Weiss 則に従う挙動から 10K で急激にスピン磁化率の減少が観測された。PTPALG に観測された 10K のカブの出現は明らかに反強磁性的な秩序構造の形成を示唆している。一方、SQUID で測定した静磁化率の温度依存性は、PTPOLG と PTPALG の双方とも 2-300K の温度範囲で Curie-Weiss 則に従う挙動を示しており、PTPOLG と PTPALG のワイス温度を見積もると $\theta = -0.8\text{K}$ と -1.5K の値が得られた。これらの結果は、PTPOLG 及び PTPALG の側鎖に導入した TEMPO ラジカル間には反強磁性的な相互作用が働いていることを示している。

5. 参考文献

- [1] B. Park, Y. Kinoshita, H. Takezoe and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 136, (1998).
- [2] C. Yen, F. Araoka, M. Tokita, S. Kawauchi, B. Park, H. Takezoe and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7026, (2004).
- [3] 佐藤正樹, 森川弘康, 吉本恵, 中平孝幸, 岩淵晋, 日本化学会誌, 1368, (1992).
- [4] Y. H. Chen, J. H. Yang and H. M. Martinez, *Biochemistry* **11**, 4120 (1972).
- [5] Y. H. Chen, J. H. Yang and K. H. Chau, *Biochemistry* **13**, 3350 (1972).