



Title	高分子の内部運動と核磁気緩和
Author(s)	堤, 耀広; Tsutsumi, Akihiro; 秀島, 光夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 125, 169-180
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41919">https://hdl.handle.net/2115/41919</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_169-180.pdf



## 高分子の内部運動と核磁気緩和

堤 耀 広 秀 島 光 夫

(昭和59年11月30日受理)

### Nuclear Magnetic Relaxation of Polymers Undergoing Multiple Internal Rotations

Akihiro TSUTSUMI and Teruo HIDESHIMA

(Received November 30, 1984)

#### Abstract

In order to study the molecular dynamics in polymer systems, the nuclear magnetic relaxation is investigated theoretically. The spectral densities of fluctuating dipolar interactions are calculated for a spin-pair undergoing multiple internal rotations superimposed on the isotropic or anisotropic overall motion. Six types of internal rotations including the stochastic rotational diffusion and the rotational jump among nonequivalent two or three sites are taken into account. Applications of these calculations are made using three synthetic polypeptides in solution, and the segmental motion of the main chain and the internal rotation in the side chain are discussed in detail.

#### 1. 結 言

最近 FT-NMR (Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance) 装置の進歩により、NMR による分子のコンホメーション及び動的挙動の研究が飛躍的に増加してきた。FT-NMR は以前の CW (Continuous Wave) 法に比べ短時間で多数の同一スペクトルを重ね合わせる事ができるので高感度の測定をする事ができる。又、もう一つの特長は、 $T_1$  (スピン-格子緩和時間)、 $T_2$  (スピン-スピン緩和時間)、NOE (Nuclear Overhauser Enhancement) 等、分子運動に関した核磁気緩和量を容易に測定できることである。高分子の分野でも後者の利点を利用して溶液中における動的挙動が多く研究者によって調べられるようになった。それと同時に核磁気緩和の理論的取り扱いも、より具体的な運動モデルに基いてなされるようになり、測定結果を詳細に検討することが可能になりつつある。ここでは、後者の立場からその概要を運動モデルの簡単なものから順を追って解説的に述べるとともに、これを用いた最近の筆者の研究を紹介する<sup>1)-12)</sup>。

#### 2. 核磁気緩和の一般的な事

核磁気緩和は、観測している核に対する磁氣的相互作用によって起こる。従って、分子が運動している場合はこの相互作用の揺動  $F_n(t)$  が緩和に著しい影響を及ぼす。この揺動のスペクトル密度  $J_n(\omega)$  は  $F_n(t)$  の相関関数  $G_n(\tau) = \langle F_n(0) F_n^*(\tau) \rangle$  のフーリエ変換によって与えられる<sup>13)</sup>。

即ち

$$J_h(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_h(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (1)$$

ここでは、孤立した $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  スピン対の $^{13}\text{C}$  緩和が $^1\text{H}$  との双極子-双極子相互作用によって起こる場合に限ることとする。又、核間距離は一定とする。そうすると  $F_h(t)$  はオイラー角  $\alpha, \beta, \gamma$  に対する Wigner の回転行列<sup>14)15)</sup>  $D_{m,n}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im\alpha) d_{m,n}^{(2)}(\beta) \exp(-in\gamma)$  を使って

$$F_h(t) = C_h r^{-3} D_{h,0}^{(2)}(\varphi, \theta, 0) \\ C_0 = -\sqrt{2}, C_{\pm 1} = \mp \sqrt{2/3}, C_{\pm 2} = \sqrt{8/3} \quad (2)$$

と書ける。ここで、 $\theta, \varphi$  はスピン対ベクトルの実験室系での方向を定義する角度であり、時間の関数である。一方、核磁気緩和のパラメータは  $J_h(\omega)$  により次のように表わせる<sup>13)</sup>。

スピン-格子緩和時間

$$(1/T_1) = (1/16)K [J_0(\omega_c - \omega_H) + 18J_1(\omega_c) + 9J_2(\omega_c + \omega_H)] \quad (3)$$

スピン-スピン緩和時間

$$(1/T_2) = (1/32)K [4J_0(0) + J_0(\omega_c - \omega_H) + 18J_1(\omega_c) \\ + 36J_2(\omega_H) + 9J_2(\omega_c + \omega_H)] \quad (4)$$

核オーバーハウザー効果

$$\text{NOE} = 1 - \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{J_0(\omega_c - \omega_H) - 9J_2(\omega_c + \omega_H)}{J_0(\omega_c - \omega_H) + 18J_1(\omega_c) + 9J_2(\omega_c + \omega_H)} \quad (5)$$

ここで、 $K = \gamma_c^2 \gamma_h^2 \hbar^2$ ,  $\gamma_c, \gamma_h$ , 及び、 $\omega_c, \omega_H$  はそれぞれ $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  の磁気回転比及び、共鳴周波数である。結局、核磁気緩和から運動についての情報を得るには  $J_h(\omega)$  が運動のモデルとどのような関係にあるかを知ればよいわけである。以下、高分子の核磁気緩和の解析に使われる種々の運動モデルについて、 $J_h(\omega)$  が具体的にどのような形になるか、簡単に説明する。

### 3. 回転楕円体モデル<sup>16)17)</sup>

このモデルは分子全体、或いは、スピン対の属しているグループの運動が回転楕円体で近似できる場合に適用できる。この回転体の長軸を Z。軸、短軸を  $X_0, Y_0$  軸にとり、スピン対の方向を極座標の角度で  $(\beta_0, \alpha_0)$  とすると (図 1),  $F_h(t)$  は

$$F_h(t) = C_h r^{-3} \sum_m D_{h,m}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m,0}^{(2)}(\alpha_0, \beta_0, 0) \quad (6)$$

$m = -2 \sim 2$

となる。 $(\alpha, \beta, \gamma)$  は実験室系と回転体の座標系との間のオイラー角であり、時間の関数である。この時、スペクトル密度は次のように表せる。

$$J_h(\omega) = (2/5) C_h^2 r^{-6} \sum_m \{d_{m,0}^{(2)}(\beta_0)\}^2 f(\tau^*) \quad (7)$$

$$f(\tau^*) = \frac{\tau^*}{1 + \omega^2 \tau^{*2}} \quad (8)$$

$$1/\tau^* = 6D_{\perp} + m^2(D_{\parallel} - D_{\perp}) \quad (9)$$

ここで、 $D_{\parallel}$ 、 $D_{\perp}$  は長軸、短軸回りの回転拡散係数である。

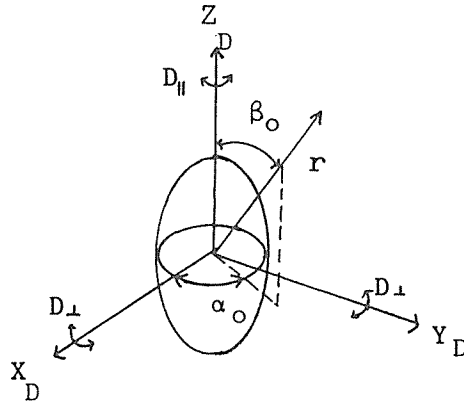


図1 回転楕円体モデル。 $D_{\parallel}$ と $D_{\perp}$ は回転拡散係数。

#### 4. 等方的な回転体モデル

高分子が等方的な回転拡散運動をしている時は、(9)式で $D_{\parallel} = D_{\perp}$ とおけばよい。回転拡散係数を $D_0$ とすると $\tau^*$ は単一の相関時間 $\tau_0 = (6D_0)^{-1}$ となり、 $J_h(\omega)$ は

$$J_h(\omega) = (2/5) \frac{\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} C_h^2 r^{-6} \quad (10)$$

と簡単になる。このモデルは高分子の核磁気緩和の解析において通常最もよく用いられている。参考のために、25MHzでの $T_1$ 、NOEの計算カーブを $\tau_0$ について図2に示した(カーブA、A')。

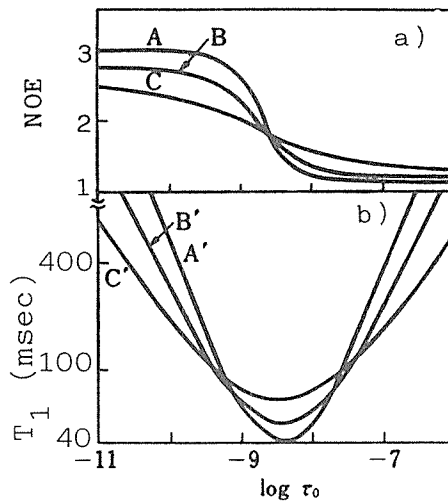


図2  $T_1$ とNOEの $\tau_0$ 依存性。A、A'； $\gamma = 1$ ，  
B、B'； $\gamma = 0.8$ ，C、C'； $\gamma = 0.6$

$T_1$ は  $\tau_0 = 5 \times 10^{-9}$ sec で極小値40msec の値を持つ。又、NOE は  $\tau_0$  の小さな所で約3,  $\tau_0$  の大きな所で、1.15となる。いずれも大きな  $\tau_0$  依存性を示し、実験値との比較から容易に  $\tau_0$  を決めることができる。高分子の場合、溶液中で  $\tau_0$  は通常  $10^{-9} \sim 10^{-10}$ sec の order で非常に短い。この事は、主として segment 運動が  $T_1$  に寄与していることを示している。高分子の運動が、分子全体の運動と局所的な segment 運動に分けられるとすれば、観測される相関時間は

$$1/\tau_0 = (1/\tau_{e.o.e}) + (1/\tau_{seg}) \quad (11)$$

と書ける。 $\tau_{e.o.e}$  は分子量と共に増加するから、分子量の大きい所では  $\tau_{seg}$  が  $T_1$  を決めることになる。実際  $T_1$  はある critical な分子量以上では分子量に依存しなくなる。

## 5. 相関時間の分布

4 の取扱いでは単一の相関時間を仮定したが、高分子の場合必ずしもこのモデルが成立しない。この時、(10)式のスペクトル密度は分布について平均する必要がある<sup>18)</sup>。即ち、分布関数を  $S(\tau_0)$  とすると、

$$J_h(\omega) = (2/5) C_h^2 r^{-6} \int_0^\infty \frac{\tau_0 S(\tau_0)}{1 + \omega^2 \tau_0^2} d\tau_0 \quad (12)$$

例えば、よく知られている Cole-Cole 分布の場合

$$J_h(\omega) = (1/5) C_h^2 r^{-6} \omega^{-1} \frac{\cos(1-\gamma)\pi/2}{\cosh(\gamma \ln \omega \tau_0) + \sin(1-\gamma)\pi/2} \quad (13)$$

となる。ここで、 $\tau_0$  は平均の相関時間である。又、 $\gamma$  は分布幅に関するパラメータで  $\gamma = 1$  の時単一分布となる。図2に  $\gamma = 0.6, 0.8$  に対する計算結果をそれぞれカーブ B, B' 及び C, C' で示した。 $T_1$ , NOE のカーブは共に分布が広くなるとゆるやかになる。特に  $T_1$  は極小近傍で極小の位置は殆んど変らないのに対し、その値が分布と共に大きくなっているのが特徴である。

## 6. 内部回転運動と核磁気緩和

上で述べた取扱いは、高分子に結合している全ての  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  対について可能である。しかし、flexible な側鎖の運動は主鎖の運動とそれ自身の内部運動との重ね合せであると考えた場合、5 の取扱いでは後者についての詳しい情報が得られない。そこで、内部回転がある場合の核磁気緩和が最近調べられるようになった。先ず最初に、内部回転の軸が一ヶの場合を考えてみよう (図3)。この時スペクトル密度は

$$J_h(\omega) = (1/5) C_h^2 r^{-6} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \sum_{s,m,r,a,b} \exp(-E_s \tau) T_m(s) T_r(s) d_{a,o}^{(2)}(\beta_o) d_{r,b}^{(2)}(\beta_o) \\ \times d_{a,o}^{(2)}(\beta_1) d_{r,b}^{(2)}(\beta_1) \langle \exp[-i\{a\gamma_1(o) - b\gamma_1(\tau)\}] \rangle \exp(-i\omega\tau) \\ s, \dots, b = -2 \sim 2 \quad (14)$$

と書ける。ここで、 $E_s = 6D_\perp + S^2 (D_\parallel - D_\perp)$ , 又、 $T_m(s)$  と  $T_r(s)$  は定数<sup>16)</sup>。この場合  $\beta_o$  は回転楕円体の長軸に対する内部回転軸の角度で時間に依存しない。 $\beta_1$  は回転軸に対するスピン対ベクトルの角度、 $\gamma_1(0)$ ,  $\gamma_1(\tau)$  はスピン対の回転軸の回りの時刻0, 時刻  $\tau$  における内部回転角である。 $\langle \dots \rangle$  は内部回転についての統計平均であり、回転のモデルに依存する。ここで取扱う

モデルを列記すると次のようになる。

- 1) 自由な回転拡散<sup>19)</sup>。
- 2) 束縛された回転拡散<sup>20)</sup>。
- 3) 2つの等価な site 間の Jump<sup>2)</sup>。
- 4) 120°離れた3つの等価な site 間の Jump<sup>2)3)19)</sup>。
- 5) 120°離れた3つの非等価な site 間の Jump<sup>1)-3)</sup>。
- 6) site 間の角度が可変の3つの非等価 (この内2つは等価) な site 間の Jump<sup>1)-3)</sup>。

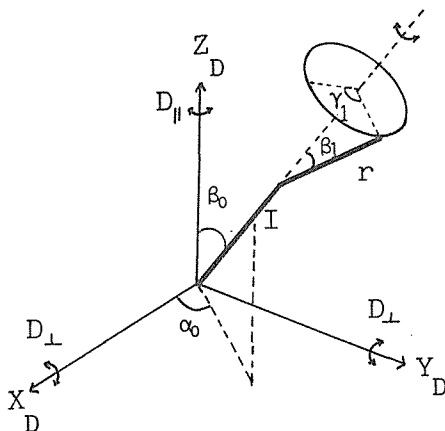


図3 軸 I の回りに内部回転を行なっているスピン対 r。

これらのモデルの内、1)と6)について説明してみる。

まず、1)のモデルでは、

$$\langle \dots \rangle = \exp(-a^2 D_1 \tau) \delta_{ab} \quad (15)$$

と書ける。D<sub>1</sub>は内部回転軸の回りの回転拡散係数である。このときスペクトル密度は

$$J_h(\omega) = (2/5) C_h^2 r^{-6} \sum_{m,a} |d_{m,a}^{(2)}(\beta_0)|^2 |d_{a,0}^{(2)}(\beta_1)|^2 f(\tau^*) \quad (16)$$

となる。ここで、

$$1/\tau^* = 6 D_{\perp} + m^2(D_{\parallel} - D_{\perp}) + a^2 D_1 \quad (17)$$

更に、D<sub>∥</sub>=D<sub>⊥</sub>とおくと、

$$J_h(\omega) = (2/5) C_h^2 r^{-6} \sum_a |d_{a,0}^{(2)}(\beta_1)|^2 f(\tau^*) \quad (18)$$

$$1/\tau^* = (1/\tau_0) + a^2 D_1$$

となる。これを使うと主鎖が等方的な運動をし、且つ、側鎖の1番目のボンドのまわりの回転が回転拡散の場合を取扱うことができる。

これに対して6)は、discreteなsite間のjumpモデルで、例えばアルキル鎖に対しては、より現実的なモデルと言える。site数は最大3つ迄考慮することができる。図4にその模式図を示した。角度εはsite1の位置、W<sub>1</sub>は各site間のJump rate (sec<sup>-1</sup>)である。図のようにW<sub>1</sub>を定

義すると site 2, 3 は平衡状態で等価な Weight を持つことになる。通常アルキル鎖では  $\chi = 120^\circ$  であり, site 1 をトランス (t) ( $\epsilon = 180^\circ$ ) とすると site 2, 3 はゴーシュ ( $g^+$ ,  $g^-$ ) となる。これはモデル5)に対応する。更に,  $W_1 = W_2 = W_3$  とするとモデル4)であり,  $W_1 \gg W_2$  ではモデル3)を得る。又,  $\chi = 180^\circ$  とおくと,  $180^\circ$  離れた 2 つの非等価な site 間の jump モデルとなる。モデル6)の場合,

$$\langle \dots \dots \dots \rangle = \sum_{q=1}^3 A_{a,b}(q) B(q) \quad (19)$$

である<sup>2)3)</sup>。  $A_{ab}(q)$  は  $\epsilon$ ,  $\chi$ ,  $W_i$  の,  $B(q)$  は  $\tau$ ,  $W_i$  の関数である。  $D_{\parallel} = D_{\perp}$  の時のスペクトル密度は

$$J_h(\omega) = (2/5) C_h^2 r^{-6} \sum_{a,q} |d_{a,o}^{(2)}(\beta_1)|^2 A_{a,a}(q) f(\tau^*) \quad (20)$$

$$1/\tau^* = (1/\tau_0) + \lambda_q$$

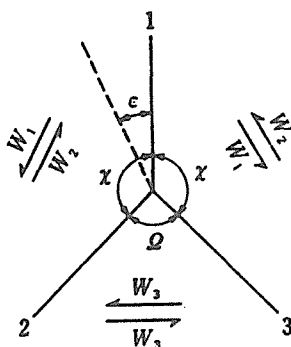


図4 内部回転モデル6)。  $W_i$  は jump rate.

ここで,  $\lambda_1 = 0$ ,  $\lambda_2 = 2w_1 + w_2$ ,  $\lambda_3 = w_2 + 2w_3$ 。この場合,  $T_1$ ,  $T_2$ , NOE は jump rate  $W_i$  と角度  $\chi$  の関数として表わされ, 内部回転について更に詳しい情報を得ることができる。

次に, いくつかの内部回転軸を持つ flexible な側鎖の場合を考えてみる。この場合は  $N$  番目の回転軸に結合したスピン対について(14)式は拡張されて次のように書ける。

$$J_h(\omega) = (1/5) C_h^2 r^{-6} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \sum_{\substack{s,a,b \\ b,b,1,\dots,\beta_N}} \exp(-E_s \tau) T_a(s) T_b(s) \quad (21)$$

$$\times \prod_{j=0}^{N-1} \{d_{a_j, a_{j+1}}^{(2)}(\beta_j) d_{b_j, b_{j+1}}^{(2)}(\beta_j)\} \prod_{k=1}^N \langle \exp[-i\{a_k \gamma_k(0) - b_k \gamma_k(\tau)\}] \rangle$$

$$\times d_{a_N, o}^{(2)}(\beta_N) d_{b_N, o}^{(2)}(\beta_N) \exp(-i\omega \tau)$$

ここで  $\beta_1 \sim \beta_{N-1}$  は回転軸間の角度,  $\beta_N$  は  $N$  番目の回転軸とスピン対ベクトル間の角度である。アルキル鎖では,  $\beta_1 \sim \beta_N = 70.5^\circ$  と置けばよい。又,  $\langle \dots \dots \dots \rangle$  は, 各回転軸のまわりの運動についての平均を表わす。全ての内部回転がモデル1)の時, 主鎖の運動が等方的であるとして,

$$J_h(\omega) = (2/5) C_h^2 r^{-6} \sum_{a_1, a_2, \dots, a_N} \left\{ \prod_{j=1}^{N-1} |d_{a_j, a_{j+1}}^{(2)}(\beta_j)|^2 \right\} |d_{a_N, o}^{(2)}(\beta_N)|^2 f(\tau^*) \quad (22)$$

$$1/\tau^* = (1/\tau_0) + \sum_{j=1}^N a_j^2 D_j \quad (23)$$

$D_j$  は  $j$  番目の回転軸の回りの回転拡散係数である。

一方、モデル6)では

$$\begin{aligned}
 J_h(\omega) = & (2/5) C_h^2 r^{-6} \sum_{\substack{a_1, \dots, a_N, q_1, \dots, q_N \\ b_2, \dots, b_N}} d_{a_1, a_2}^{(2)}(\beta_1) d_{a_1, b_2}^{(2)}(\beta_1) \\
 & \times \left\{ \prod_{j=2}^{N-1} d_{a_j, a_{j+1}}^{(2)}(\beta_j) d_{b_j, b_{j+1}}^{(2)}(\beta_j) \right\} d_{a_N, o}^{(2)}(\beta_N) d_{b_N, o}^{(2)}(\beta_N) A_{a_1, a_2}(q_1) \\
 & \times \left\{ \prod_{k=2}^N A_{a_k, b_k}(q_k) \right\} f(\tau^*) \quad (24)
 \end{aligned}$$

$$1/\tau^* = (1/\tau_0) + \sum_{l=1}^N \lambda_{q_l, l} \quad (25)$$

と書ける<sup>3)</sup>。更に、主鎖の相関時間に分布がある時は、(22), (24)式を適当な分布関数で平均することになるが、今のところ、これは数値的に行なわれている。又、(22), (24)式は全ての内部回転が回転拡散、或いは、Jumpモデルの場合であるが、両者、或いは、1)~6)のモデルのいずれかを組み合わせることもできる<sup>4)~12)</sup>。それには、(21)式の対応する〈……〉をそれぞれのモデルで置き換えればよい訳である。しかしながら、測定結果を検討するに当り、どのモデルを選択するかについてはかなりの任意性がある。この任意性は単一周波数での測定では取除くことが困難であるが、2つ以上の周波数、多核(例えば<sup>1</sup>H, <sup>2</sup>D)の測定をも併せて行うことにより、或る程度モデルをしぼることができる。

## 7. ポリペプチドのセグメント運動と側鎖の内部回転運動

以上の取扱いの応用例として、最近、筆者が行なった水溶性ポリペプチドの核磁気緩和について簡単に紹介する。用いた試料は、ポリ(N<sub>ε</sub>-ヒドロキシエチル L-グルタミン) (PHEG)、ポリ(N<sub>ε</sub>-ヒドロキシプロピル L-グルタミン) (PHPG)、ポリ(L-ヒスチジン) (PLH) である。図5にこれらポリマーの化学構造成を示す。

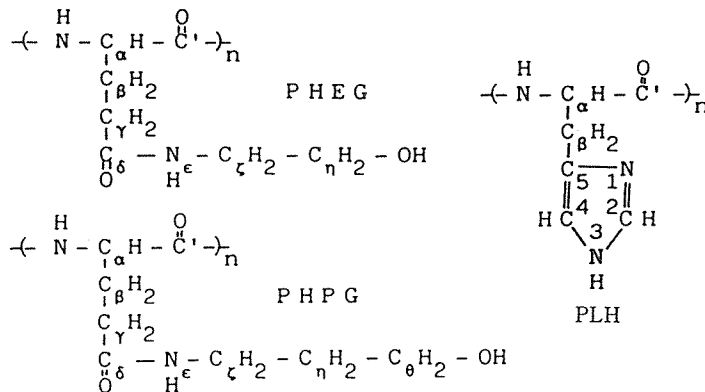


図5 PHPG, PHEG, PLH の化学構造。

### 7-a ポリ (N<sub>ε</sub>-ヒドロキシプロピル L-グルタミン) (PHPG)

PHPGは水溶液中ではほぼランダムであるが、アルコール添加により、 $\alpha$ -ヘリックスにコンホメーション変化することが知られている。ここでは先ず、ランダムコイル状態での結果について説明する<sup>6)</sup>。

図6に主鎖C <sub>$\alpha$</sub> のT<sub>1</sub>の温度変化を示す。主鎖の運動が等方的であるとすると、相関時間 $\tau_0$ の温度変化を内部運動のない場合のスペクトル密度の式, (13), を用いて検討できる。図6で実線は $\tau_0$ の温度変化を $\tau_0 = \tau_A \exp(\Delta H/RT)$ , Cole-Cole分布のパラメータを $\gamma = 0.7$ として計算したものである。但し,  $\tau_A = 4.84 \times 10^{-14} \text{sec.}$ ,  $\Delta H = 6 \text{ Kcal/mol.}$  計算値は実測結果をよく説明していることがわかる。点線は $\tau_0$ の温度変化を示したものであるが, 室温では $5 \times 10^{-10} \text{sec}$ 程度であり, 主鎖は活発なセグメント運動を行なっていると考えられる。尚,  $\tau_0$ に対し, 単一分布( $\gamma = 1$ )を仮定した場合, 2つの周波数の実測結果を同時にシミュレートすることは困難であることを付け加えておく。

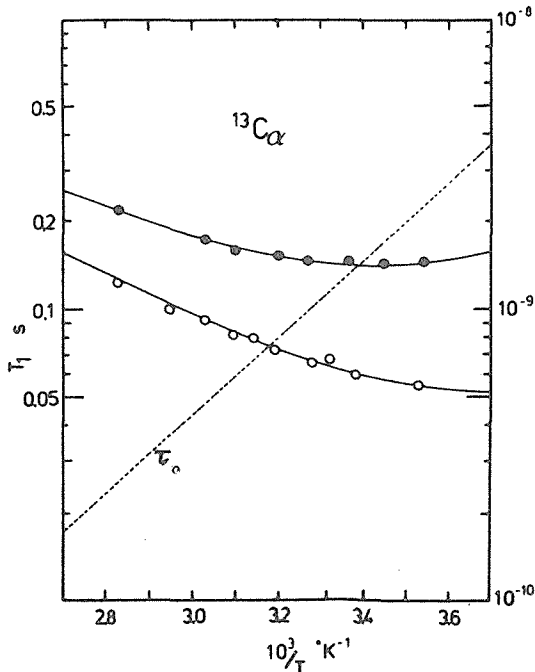


図6 PHPG C <sub>$\alpha$</sub> のT<sub>1</sub>。○; 22.63MHz, ●; 62.86 MHz

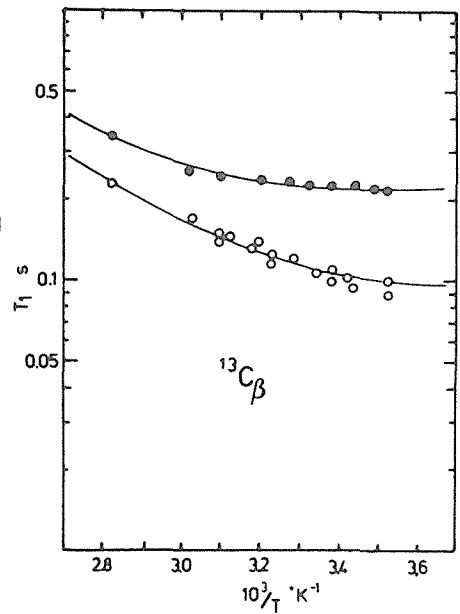


図7 PHPG C <sub>$\beta$</sub> のT<sub>1</sub>。○; 22.63MHz, ●; 62.86MHz。

側鎖については, (22), (24)式を用い, 主鎖の相関時間の分布を考慮して, 内部運動を詳細に検討した。その結果, C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> , C <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\gamma$</sub> についてはモデル6), C <sub>$\epsilon$</sub> -C <sub>$\eta$</sub> , C <sub>$\eta$</sub> -C <sub>$\theta$</sub> についてはモデル4), N <sub>$\epsilon$</sub> -C <sub>$\epsilon$</sub> についてはモデル1)が適当であることがわかった。尚, N <sub>$\epsilon$</sub> -C <sub>$\epsilon$</sub> には側鎖ペプチドグループ全体の運動が反映している。30°Cで得られた内部回転についてのパラメータを表1-aに示す。又, 図7にはC <sub>$\beta$</sub> についての実測のT<sub>1</sub>と計算カーブを1例として示した。表1-aより, C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> については site2, 3間の jump rate W<sub>3</sub>は site 1, 2, site 1, 3間の jump rate W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>に比べ, 非常に小さいことがわかる。一方, C <sub>$\epsilon$</sub> -C <sub>$\eta$</sub> , C <sub>$\eta$</sub> -C <sub>$\theta$</sub> については, より回転の自由度が増加しており (W<sub>3</sub> ≠ 0), 側鎖ペプチドグループを境にして内部回転の性質が多少変化している。jump rateの値から各 siteの存在比

$$P_1 = \frac{W_2}{2W_1 + W_2}, \quad P_2 = P_3 = \frac{W_1}{2W_1 + W_2} \quad (26)$$

を求めると、表1-bのようになる。これらの値は( )に示した<sup>1</sup>H vicinal coupling constant <sup>3</sup>Jから求めたものと非常によく対応しており、内部回転のモデルが妥当であることを示している。

表1-a PHPG 側鎖の内部回転パラメータ。(300K)      表1-b PHPG 側鎖の回転異性体比。( )は<sup>1</sup>H vicinal coupling による結果。

ボンド	モデル	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
C <sub>α</sub> -C <sub>β</sub>	6)	8.0×10 <sup>8</sup>	4.8×10 <sup>9</sup>	≅ 0	0.750 (0.630)	0.125 (0.240)	0.125 (0.130)
C <sub>β</sub> -C <sub>γ</sub>	6)	1.4×10 <sup>9</sup>	7.0×10 <sup>8</sup>	≅ 0	0.200 (0.200)	0.400 (0.400)	0.400 (0.400)
N <sub>c</sub> -C <sub>t</sub>	1)	3.0×10 <sup>9</sup> *					
C <sub>t</sub> -C <sub>v</sub>	4)	4.5×10 <sup>9</sup>	4.5×10 <sup>9</sup>	4.5×10 <sup>9</sup>	0.333 (0.333)	0.333 (0.333)	0.333 (0.333)
C <sub>v</sub> -C <sub>o</sub>	4)	3.0×10 <sup>9</sup>	3.0×10 <sup>9</sup>	3.0×10 <sup>9</sup>	0.333 (0.350)	0.333 (0.350)	0.333 (0.300)

\* 回転拡散係数 (sec<sup>-1</sup>)

次にコンホメーション依存性について述べる<sup>12)</sup>。但し、測定試料、測定周波数は上記実験とは異なっていることを指適しておく。図8に15, 100MHzで測定したランダムコイルに対するT<sub>1</sub>, NOEを示す。NT<sub>1</sub>は15MHzでは主鎖から離れるに従い急速に増加するが、100MHzでは一担minimumが生じている。又、NOEは15MHzでは全体的に大きな値(<sup>1</sup>Hによる双極子相互作用では最大値が約3)を示すが、100MHzでは小さな値から序々に増加している。このように強い周波数依存性が観測された。図9にはα-ヘリックスに対する結果を示した。NT<sub>1</sub>については、周波数依存性が更に大きくなっている。又、NOEについては、15MHzでの値が全体的にかなり減少しているのが特徴的である。以上の結果を基に、PHPGの主鎖および側鎖の運動のコンホメーション依存性を検討した。

まず、主鎖については図1に示した回転楕円体を用いて、C<sub>α</sub>のT<sub>1</sub>, NOEを解析した。その結果、2つの周波数でのT<sub>1</sub>, NOEを同時に満足する回転拡散係数D<sub>∥</sub>, D<sub>⊥</sub>の値は、ランダムコイルではD<sub>∥</sub>=D<sub>⊥</sub>=1.5×10<sup>8</sup>sec<sup>-1</sup>、ヘリックスではD<sub>∥</sub>=2.5×10<sup>7</sup>sec<sup>-1</sup>, D<sub>⊥</sub>=1.0×10<sup>6</sup>sec<sup>-1</sup>となった。比D<sub>∥</sub>/D<sub>⊥</sub>はランダムコイルでは1であり運動が等方的であることを示す。一方、α-ヘリックスではD<sub>∥</sub>/D<sub>⊥</sub>≅25となり、主鎖はかなり思方的な運動を行なっていることがわかる。以上、主鎖については妥当なコンホメーション依存性となった。

側鎖のNOEとT<sub>1</sub>については、モデル1)とモデル4)の2つの内部回転を用いて、どちらがより実測値を説明するか定性的に検討した。表2-aは100MHzのT<sub>1</sub>の実測値のみを用い、運動モデルをモデル1) (回転拡散)に固定した時の解析例である。内部回転の回転拡散係数D<sub>i</sub>は10<sup>8</sup>~10<sup>10</sup>sec<sup>-1</sup>の値を示すが、α-ヘリックスに対する方が全体的に小さい。又、C<sub>β</sub>-C<sub>γ</sub>ボンドより先端では急に大きくなり、主鎖の影響がC<sub>γ</sub>附近迄及んでいることが定性的にわかる。しかし、これらのD<sub>i</sub>は100MHzのNOE, 15MHzでのT<sub>1</sub>, NOEなどを同時に説明することができない。これはモデル1)が適当でないことを示している。そこで、N<sub>c</sub>-C<sub>t</sub>ボンド以外のボンドに対してモデ

ル4)の jump モデルを適用してみたところ、実測値をほぼ説明できた。得られた jump rate  $W$  の値を表 2 -b に示す。  $C_\alpha-C_\beta$ ,  $C_\gamma-C_\delta$  ボンドのまわりの jump rate,  $N_\epsilon-C_\theta$  ボンドのまわりの回転拡散係数は主鎖の形態に殆んど依存していない。一方、主鎖に近い  $C_\alpha-C_\beta$ ,  $C_\beta-C_\gamma$  ボンドについては強い形態依存性が見られ、ヘリックスでは 1 桁値が小さくなっていることがわかる。

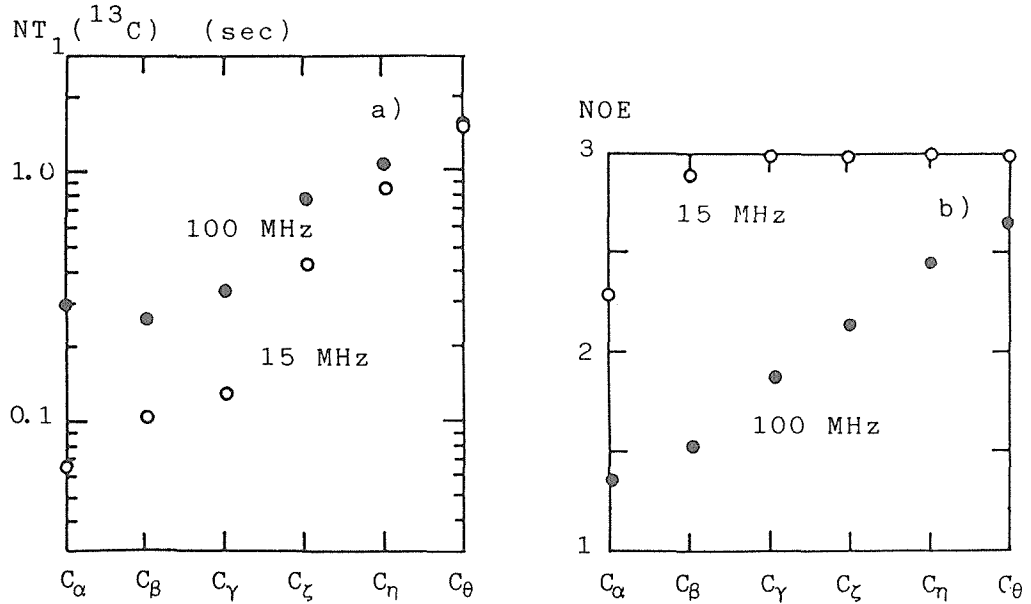


図 8 PHPG の  $T_1$  と NOE (ランダムコイル, 303K)。

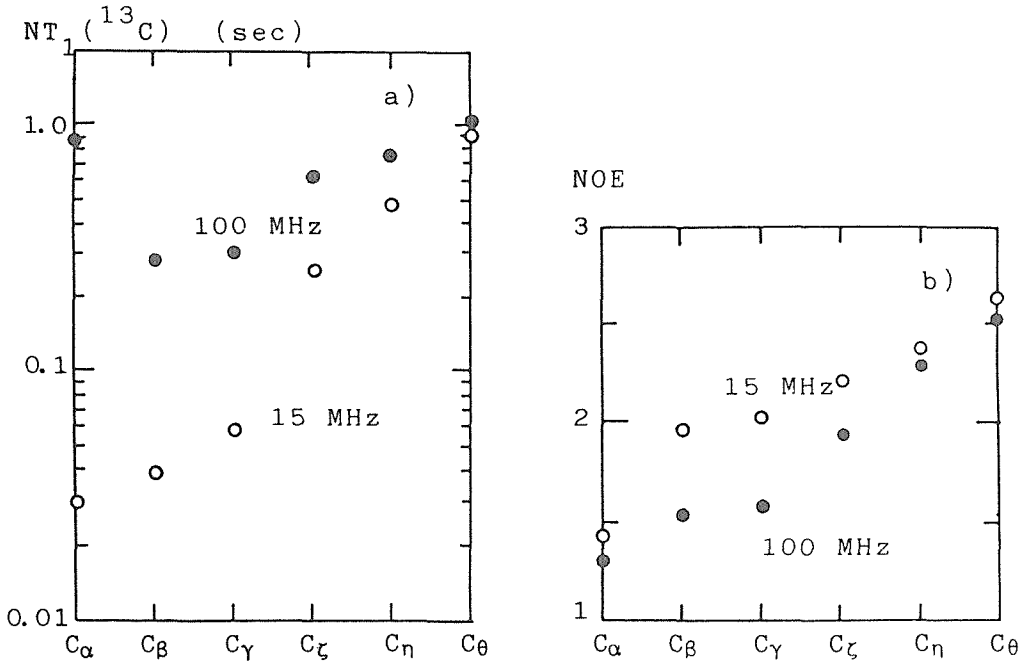


図 9 PHPG の  $T_1$  と NOE ( $\alpha$ -ヘリックス, 303K)。

表2. PHPG 側鎖の内部回転のコンホメーション依存性。

a.  $T_1$  (100MHz) のモデル1)による解析。b. 15,100MHz の  $T_1$ , NOE に対するモデル1), 4)を用いた解析。

ボンド	$\alpha$ -ヘリックス	ランダムコイル	モデル	$\alpha$ -ヘリックス	ランダムコイル
$C_\alpha - C_\beta$	$4 \times 10^8$	$5 \times 10^8$	4)	$2 \times 10^8$	$2 \times 10^9$
$C_\beta - C_\gamma$	$2 \times 10^8$	$7 \times 10^8$	4)	$2 \times 10^8$	$1 \times 10^9$
$N_\epsilon - C_\zeta$	$5 \times 10^9$	$3 \times 10^9$	1)	$3 \times 10^9$	$3 \times 10^9$
$C_\zeta - C_\eta$	$3 \times 10^9$	$6 \times 10^9$	4)	$5 \times 10^9$	$5 \times 10^9$
$C_\eta - C_\theta$	$3 \times 10^9$	$7 \times 10^9$	4)	$5 \times 10^9$	$4 \times 10^9$

数値は回転拡散係数 (モデル1)), jump rate (モデル4)) を表す。(sec<sup>-1</sup>)

### 7-b ポリ ( $N_\epsilon$ -ヒドロキシエチル L-グルタミン) (PHEG) 及び ポリ (L-ヒスチジン) (PLH)

PHEG, PLH については水溶液中, ランダムコイルの条件下で  $T_1$  の温度依存性を測定した。測定装置は  $^{13}\text{C}$  については, 15, 20, 23, 25, 63, 100MHz,  $^1\text{H}$  については 60, 100, 250, 400 MHz のスペクトロメータを用いた。ここでは紙面の都合で結果のみを示す。

PHEG の主鎖  $C_\alpha$  の相関時間は, Cole-Cole の分布パラメータ  $\gamma=0.75$  で  $\tau_0 = \tau_A \exp(\Delta H/RT)$  の温度依存性を示す。ここで,  $\Delta H=7.8\text{Kcal/mal}$ ,  $\tau_A=2.6 \times 10^{-15}\text{sec}$ . 又, PLH については,  $\gamma=0.75$ ,  $\Delta H=6.3\text{Kcal/mal}$ ,  $\tau_A=8.7 \times 10^{-15}\text{sec}$ . であった。側鎖の内部回転のモデル及び300K に於ける jump rate を表3及び4に示す。

表3. PHEG 側鎖の内部回転パラメータ。(300K)

ボンド	モデル	$W_1$	$W_2$	$W_3$
$C_\alpha - C_\beta$	6)	$9.7 \times 10^9$	$5.7 \times 10^{10}$	
$C_\beta - C_\gamma$	6)	$2.2 \times 10^9$	$1.4 \times 10^9$	
$N_\epsilon - C_\zeta$	1)	$5.0 \times 10^8$ *		
$C_\zeta - C_\eta$	4)	$6.4 \times 10^9$	$6.4 \times 10^9$	$6.4 \times 10^9$

\* 回転拡散係数 (sec<sup>-1</sup>)

表4. 側鎖の内部回転パラメータ。(300K)

ボンド	モデル	$W_1$	$W_2$
$C_\alpha - C_\beta$	6)*	$4.3 \times 10^7$	$1.3 \times 10^8$
$C_\beta - C_\zeta$	3)**	$1.8 \times 10^9$	

\*  $W_3 \cong 0$  (sec<sup>-1</sup>)

\*\* 90°離れた等価な2 site 間の jump.

## おわりに

以上, 数式的になり過ぎたが, 高分子の核磁気緩和に関して, 現在まで検討されている種々の運動モデルについて, 筆者の研究結果を用い簡単に紹介した。尚, 実験結果の詳細な議論については紙面の都合で出来なかったが, 次の機会に行ないたいと考えている。

## 参考文献

- 1) A. Tsutsnmi, B. Perly A. Forchioni and C. Chachaty : Macromolecules, 11 (1978), p977.
- 2) A. Tsutsumi : Mol. Phys., 36 (1978), p111.
- 3) A. Tsutsnmi, and C. Chachaty : Macromolecules, 12 (1979), p429.
- 4) A. Tsutsnmi, and K. Hikichi : Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 22(1979), p563.
- 5) A. Tsutsnmi, T. Hiraoki and K. Hikichi : Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 23 (1980), p643.
- 6) B. Perly, C. Chachaty and A. Tsutsumi : J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980), p1521.

- 7) A. Tsutsnmi, K. Hikichi, B. Nakajima and N. Nishi : Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 24 (1981), p593.
- 8) A. Tsutsnmi, B. Nakajima and N. Nishi : Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 25 (1982), p657.
- 9) A. Tsutsumi : Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 26 (1983), p559.
- 10) D. Ghesquiere, C. Chachaty and A. Tsutsumi : Macromolecules, 12 (1979), p775.
- 11) A. Tsutsnmi, J. P. Quaegebeur and C. Chachaty : Mol. Phys., 38(1979), p1717.
- 12) A. Tsutsnmi, T. Hideshima, K. Hikichi, M. Abe and T. Hiraoki : Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 27 (1984), p597.
- 13) A. Abragam : "The Principles of Nuclear Magnetism", Chap. 8, Clarendon Press, (1961).
- 14) D. M. Brink and G. R. Satchler : "Angular Momentum", second ed., Clarendon Press, (1968).
- 15) M. E. Rose : "Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley & Sons, Inc., (1957).
- 16) W. T. Huntress : J. Chem. Phys., 48(1968), p3524.
- 17) D. E. Woessner : J. Chem. Phys., 37 (1962), p647.
- 18) T. M. Conner : Trans. Faraday Soc., 60 (1964), p1574.
- 19) D. E. Woessner : J. Chem. Phys., 36 (1962), p647.
- 20) W. Gronski and N. Murayama : Macromol. Chem., 197 (1978), p1521.