



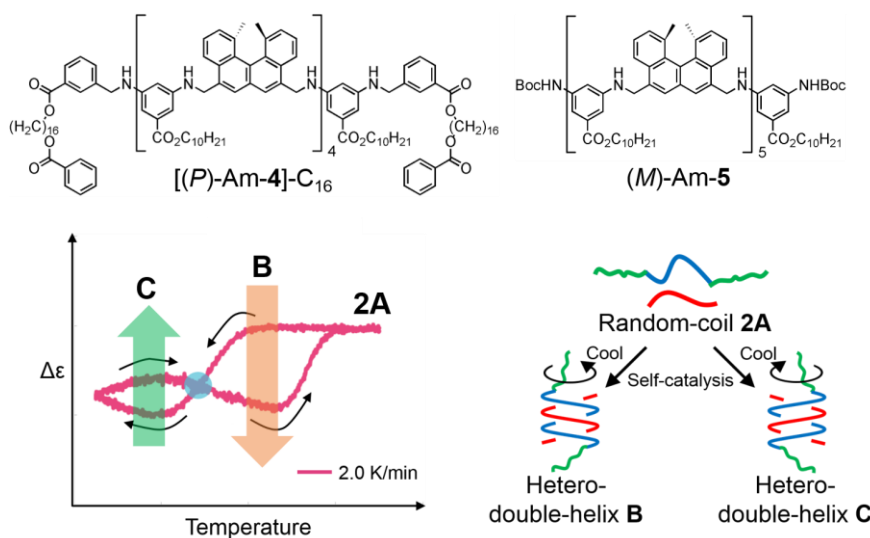
両末端に長鎖アルキル部を有するヘリセンオリゴマーの 8字熱的ヒステリシス Figure-eight Thermal Hysteresis of Helicene Oligomers with Terminal Long Alkyl Groups

岩本里菜、澤藤司、有澤美枝子、山口雅彦（東北大院薬）

DNA にみられるように、異なる構造の二分子からなるヘテロ二重ラセンは生物において極めて重要な役割を果たす。したがって、ヘテロ二重ラセンを形成する合成分子を開発することで、生物現象を理解・制御するだけでなく、新たな分子機能を構築できると考えられる。異なる分子からなるヘテロ二重ラセンの研究は限られており、特に動的性質はほとんど研究されていない。当研究室では、ヘリセンオリゴマーが加熱冷却により、二重ラセン・ランダムコイルに可逆的に構造変化することを見出している。今回、末端修飾ヘリセンオリゴマーを合成して構造変化を調べ、新しい熱的ヒステリシス現象を開発した。

当研究室では、アミノメチレンヘリセンオリゴマーの擬鏡像異性体混合物 (*P*)-Am-4/(*M*)-Am-5 が溶液中で冷却時ランダムコイル **A** からヘテロ二重ラセン **B**、および逆巻きヘテロ二重ラセン **C** を形成し、熱的ヒステリシスを示すことを以前に報告している。¹⁾ 熱的ヒステリシスは物質が加熱と冷却で異なる経路の構造変化を示す現象であり、温度変化に対する応答が遅いため生じる。本研究では両末端に長鎖アルキル部を有する [(*P*)-Am-4]-C₁₆ を検討した。

[(*P*)-Am-4]-C₁₆ と (*M*)-Am-5 の 1:1 混合物は溶液中でヘテロ二重ラセン **B** および **C** を形成した。また、この溶液に加熱冷却を与えて動的挙動を調べたところ、8字熱的ヒステリシスを示した。8字ヒステリシスは電子材料や磁気材料、生物、交通などの領域で知られている現象である。本研究により化学反応における8字ヒステリシスの発現が初めて確認された。詳しく調べた結果、競争的な自己触媒反応によって中温領域では **B**、低温領域では **C** の形成が促進されることがわかった。すなわち、末端を修飾したことで二種類のヘテロ二重ラセンの自己触媒的な形成が競合して8字熱的ヒステリシスを発現したと考えられる。



<参考文献>

- 1) M. Shigeno, Y. Kushida, M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7972-7980.
- 2) T. Sawato, R. Iwamoto, M. Yamaguchi, *Chem. Sci.* Accepted.

発表者紹介

氏名 岩本里菜 (いわもとりな)
所属 東北大学大学院薬学研究科分子薬科学専攻
学年 修士課程 2年
研究室 分子設計化学分野

