

## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		物質時間機能を発現する化学合成した二重ラセン分子の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Synthetic Double-helical Molecules with Time-controlling Properties Based on Chemical Substances			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓) サイトウ	名) ノゾミ	研究期間 B	2016 ~ 2017 年
	漢字 CB	齋藤	望	報告年度 YR	2017 年
	ローマ字 CZ	Saito	Nozomi	研究機関名	東北大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東北大学大学院薬学研究科・助教			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>心臓の鼓動や概日リズムのように、生命現象において時間は重要な要素であり、これらの現象は原理的に化学反応速度に基づくと考えられる。非平衡化学反応は時間項を含む点で興味深い複雑な現象であり、この仕組みを精密かつ系統的に調べる研究は殆ど行われていない。</p> <p>本研究では、化学合成した二重ラセン形成化合物を取り上げ、溶液中でのランダムコイル-二重ラセン相互変換反応を用いて時間機能を発現する非平衡系の開発に取り組んだ。アミノメチレンリンカーで連結したヘリセンオリゴマーの擬鏡像異性体、すなわち鏡像関係にあるヘリセンを含み鎖長が異なるオリゴマー対を用いた。(P)-4 量体/(M)-5 量体を有機溶媒中で混合すると、加熱冷却によって 2 種類のヘテロ二重ラセン状態とランダムコイル状態の 3 状態間で構造変化を起こし、熱的ヒステリシス現象を示すことが、当研究室の先行研究からわかっていた。本研究期間には、(P)-4 量体/(M)-6 量体系の熱的ヒステリシスを検討して比較した。系を加熱してランダムコイル状態を得たのち緩やかに冷却して円二色性 (CD) スペクトルの変化を観察したところ、一定温度付近で CD 値が大きくゆらぐ熱応答を見出した。なお、(P)-4 量体/(M)-5 量体系と (P)-5 量体/(M)-6 量体系ではこのゆらぎは見られない。また、特定の冷却速度においては、加熱冷却の 1 サイクルの熱刺激に対して 2 サイクルの CD 変化が起こる周波数変換のような熱応答現象が起こることを見出した。これらの現象は、ランダムコイルが熱刺激に反応して準安定状態を含む 2 種類のヘテロ二重ラセン状態に変化する際に競合が起き、それぞれの変化が自己触媒反応によって増幅されながら互いに影響を与えることで、時間的な遅れが生じながら 3 状態の存在比が変化したことによるものと考えられる。物質に基づく時間現象の理解につながる興味深い結果を得た。</p>					
キーワード FA	時間	非平衡	ラセン	ヘリセン	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis and Self-Assembly of Chiral Cylindrical Molecular Complexes: Functional Heterogeneous Liquid-Solid Materials Formed by Helicene Oligomers							
	著者名 <sup>GA</sup>	Nozomi Saito, Masahiko Yamaguchi	雑誌名 <sup>GC</sup>	Molecules					
	ページ <sup>GF</sup>	1 ~ 37	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	8	巻号 <sup>GD</sup>	23 (2) 277
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要 EZ

As is observed in a heartbeat and a circadian rhythm, time is an important factor in biological systems. It is considered that those phenomena are based on chemical reactions and their reaction rates. In this regard, nonequilibrium chemical reactions involving term of time are interesting despite their complexity. However, detailed and systematic study has hardly been carried out.

In this study, synthetic molecules that change their structures between random coils and double helices in response to thermal stimuli in solution were employed to develop a nonequilibrium system with time-controlling functions. Pseudoenantiomers of helicene oligomers, which are a pair of oligomers composed of enantiomeric helicenes and contain different number of helicenes, connected by aminomethylene linkers were used. Our group previously reported that a three-state structural change among random coils and two kinds of hetero-double helices occurred in a mixture of (P)-4/(M)-5 in organic solvents in response to thermal stimuli, and that hysteresis was observed in the course of the structural change. This study employed a (P)-4/(M)-6 system. (P)-4/(M)-6 mixtures in an organic solvents were heated to give a random-coils, which were then slowly cooled, and the changes of circular dichroism (CD) were monitored. Significant fluctuations were observed around a certain temperature, which were not observed in the (P)-4/(M)-5 and (P)-5/(M)-6 systems. Upon cooling at the certain rate, 2 cycles of thermoresponsive change of CD were observed by giving only 1 cycle of heating and cooling stimuli, which reminds us of a conversion of frequency. It is considered that those phenomena result from two competing pathways to form hetero-double helices, one of which is metastable state, from random coils: Both pathways are amplified by self-catalysis and affect each other, and the ratio of the three states changes with temporal delay after the thermal stimuli were given. Those are intriguing results that will lead to understanding of time-controlling functions based on chemical reactions and substances.