

両末端に長鎖アルキル部を有するアミノメチレンヘリセンオリゴマーにおける不安定・安定熱的ヒステリシス

(東北大院薬¹⁾ 有澤 美枝子¹・○岩本 里菜¹・山口 雅彦¹

Unstable and Stable Thermal Hysteresis of Aminomethylenehelicene Oligomers with Terminal Long Alkyl Groups (Graduate School of Pharm. Sci., Tohoku University) ARISAWA, Mieko; ○IWAMOTO, Rina; YAMAGUCHI, Masahiko

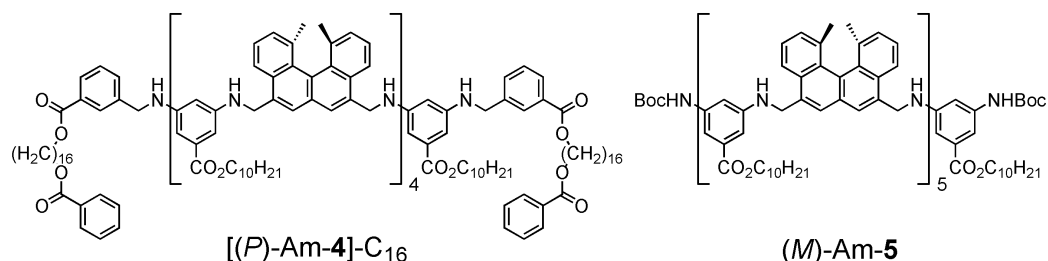
Controlled response against external stimulation using synthetic molecules is an important subject in material sciences. It was previously found that pseudoenantiomeric aminomethylenehelicene tetramer (*P*)-Am-4 and hexamer (*M*)-Am-6 formed three states, namely, the right-handed and left-handed hetero-double-helix **B** and **C** and dissociated random-coil **2A** in solution, and they showed unstable thermal hysteresis in the structural changes.¹⁾ Shown in this study is that pseudoenantiomeric aminomethylenehelicene oligomers [(*P*)-Am-4]-C₁₆/(*M*)-Am-5 with terminal C₁₆ alkyl groups exhibited unstable and stable thermal hysteresis. Helicene oligomers show characteristic properties by derivatization of terminal groups.

CD analyses of [(*P*)-Am-4]-C₁₆/(*M*)-Am-5 (1:1) in fluorobenzene showed changes from unstable to stable thermal hysteresis in Δε/temperature profiles by repeated cooling and heating. The stable thermal hysteresis curves touched the equilibrium curve at their high temperature ends.

Keywords : *Helicene; Synthetic Oligomer; Terminal Modification; Thermal Hysteresis; Unstable and Stable Thermal Hysteresis*

合成化合物の機能制御は物質科学において重要である。先に、アミノメチレンヘリセンオリゴマー 4 量体(*P*)-Am-4 と 6 量体(*M*)-Am-6 の擬鏡像異性体混合物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** および逆巻きのヘテロ二重ラセン **C** を形成し、三状態間で不安定な熱的ヒステリシスを示すことを見出した¹⁾。今回、両末端を長鎖アルキル部で修飾したアミノメチレンヘリセンオリゴマー[(*P*)-Am-4]-C₁₆と(*M*)-Am-5 の擬鏡像異性体混合物を検討したところ、不安定および安定な熱的ヒステリシスを示した。ヘリセンオリゴマーは末端を修飾することで多様な性質を示す。

[(*P*)-Am-4]-C₁₆/(*M*)-Am-5 の 1:1 混合物についてフルオロベンゼン中で CD 測定を行った。一定速度で冷却・加熱すると不安定な熱的ヒステリシスが安定な熱的ヒステリシスに変化した。安定な熱的ヒステリシスは高温側で平衡曲線に接していた。



1) T. Sawato, Y. Shinozaki, N. Saito, M. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1735-1740.