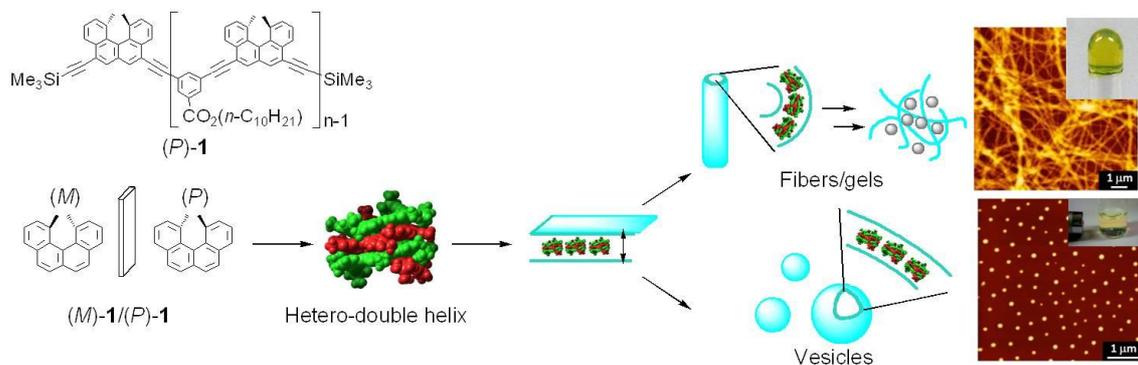


エチニルヘリセンオリゴマー環状二量体の合成と 二成分系リオトロピック液晶形成

東北大院薬¹, 東北大国際高等² ○齋藤望^{1,2}, 山口雅彦¹

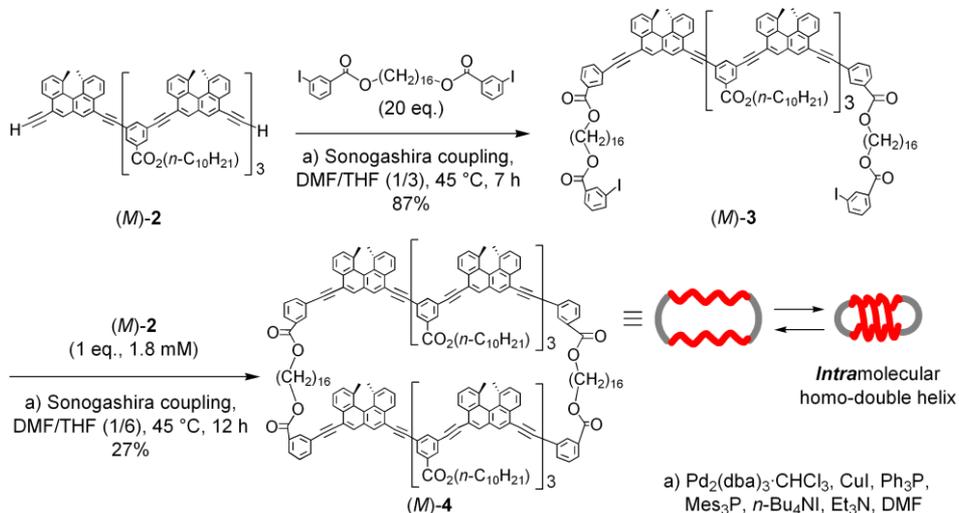
二重ラセンは生体内に広く観察される重要な分子構造である。従って、合成二重ラセン分子を開発して自然界に存在する二重ラセン分子との類似点や相違点を見出すことにより、生体システムについての知見を深めることができるかと期待される。加えて、このアプローチは新しい機能性物質の開発においても有効である。ところで、6-20 塩基対程度の短鎖 DNA は、カラム状集合体を形成することでリオトロピック液晶、即ち溶媒と溶質の複数成分によって形成される異方的かつ流動的な状態を形成することが知られている。¹⁾ 本発表では、合成二重ラセン分子が有機溶媒中で短鎖 DNA 類似のリオトロピック液晶を形成することを見出したので、この結果について述べる。合成二重ラセン分子のリオトロピック液晶形成はこれまでに知られておらず、合成二重ラセンの新たな機能を示す結果である。

当研究室では、鏡像ヘリセンを含みヘリセン数が異なる擬鏡像エチニルヘリセンオリゴマー**1** を混合するとヘテロ二重ラセンを形成すること、ヘテロ二重ラセン複合体間に働く相互作用によって繊維やベシクルなどの高次集合体を形成することを報告した。^{2,3)}



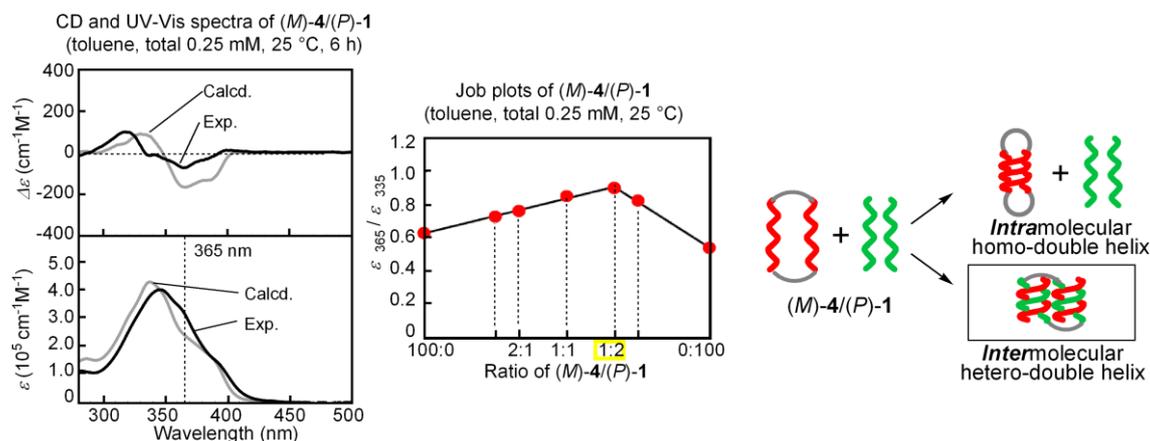
今回、環構造が二重ラセンおよび集合体形成に与える影響を調べるために、二つのオリゴマー末端をリンカーで連結した環状二量体 (**M**)-**4** を合成した。両末端を脱トリメチルシリル化したテトラマー (**M**)-**2** と 20 当量のヘキサデカメチレンリンカーを Sonogashira カップリングに付し、(**M**)-**3** を得た。これと(**M**)-**2** を高希釈条件下で再度カップリングさせることで、(**M**)-**4** を合成した。

(**M**)-**4** のトリフルオロメチルベンゼン中 (1 mM) における CD スペクトルは、(**M**)-**1** のホモ二重ラセン形成時と類似の強い Cotton 効果を示した。この状態における会合次数を蒸気圧オスモメトリー (VPO) 法を用いて求めたところ、(**M**)-**2** は単分子で存在した。よって、(**M**)-**4** が分子内ホモ二重ラセンを形成すると結論

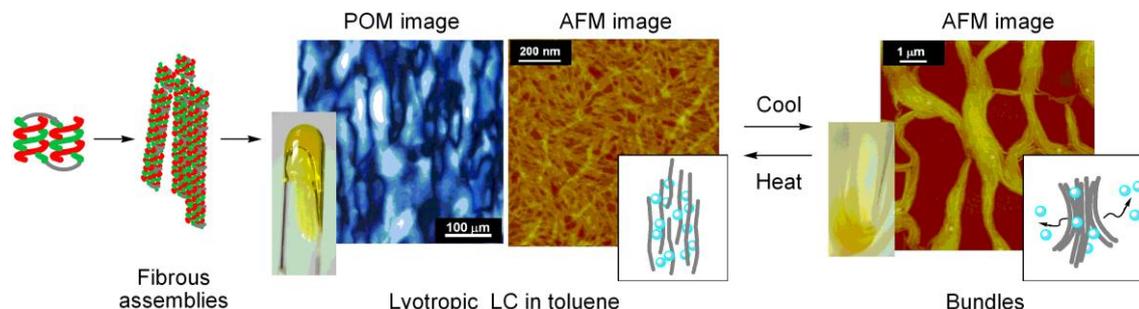


した。この分子内ホモ二重ラセンは、鎖状オリゴマー (*M*)-**4** (*n* = 4) が二分子会合により形成するホモ二重ラセンよりも熱力学的に安定であった。

(*M*)-**4** と鎖状擬鏡像オリゴマー (*P*)-**1** (*n* = 5) の 0.25 mM トルエン溶液を 1:2 比で混合すると、CD および UV-Vis スペクトルは計算値とは異なる形状を示し、365 nm における UV 吸収の相対的強度が増加した。これは擬鏡像オリゴマーのヘテロ二重ラセン形成時に特徴的な変化である。また、Job plot 法より 1:2 会合であることがわかった。よって、(*M*)-**4** と (*P*)-**1** (*n* = 5) が 1:2 比で会合して分子間ヘテロ二重ラセンを形成すると結論した。この現象は、分子間会合が分子内会合に優先する点で興味深い。



高濃度条件 (10 mM) においては、(*M*)-**4**/*(P)*-**1** (*n* = 5) のトルエン中 1:2 混合系の粘性が増加した。偏光顕微鏡 (POM) 観察から、異方性と流動性を有することがわかった。即ち、トルエン中でリオトロピック液晶を形成した。原子間力顕微鏡 (AFM) 像において幅 8 nm 程度の微細な繊維状構造が観察されたので、繊維状集合体を経て液晶となると考えられる。液晶を冷却すると、繊維がバンドル (繊維束) 化して等方性懸濁液になった。この相互変換は可逆的であり、温度変化によってリオトロピック液晶との間で繰り返し状態変化した。この現象は、アクチン繊維状集合体がゲルあるいはバンドル構造間で変化することを類推させる。



以上、エチニルヘリセンオリゴマーの分子構造が集合体形成に強く影響し、環状二量体 (*M*)-**4** が (*P*)-**1** (*n* = 5) と 1:2 比で会合して分子間ヘテロ二重ラセンを形成した後、リオトロピック液晶化することを示した。

References

- 1) M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science*, **2007**, *318*, 1276.
- 2) N. Saito, M. Shigeno, M. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8994.
- 3) R. Amemiya, M. Mizutani, M. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1995.