

氏	重野真徳
所属	東北大学大学院薬学研究科
研究	熱的ヒステレシス分子を用いる蓄熱・局所急速放熱システム

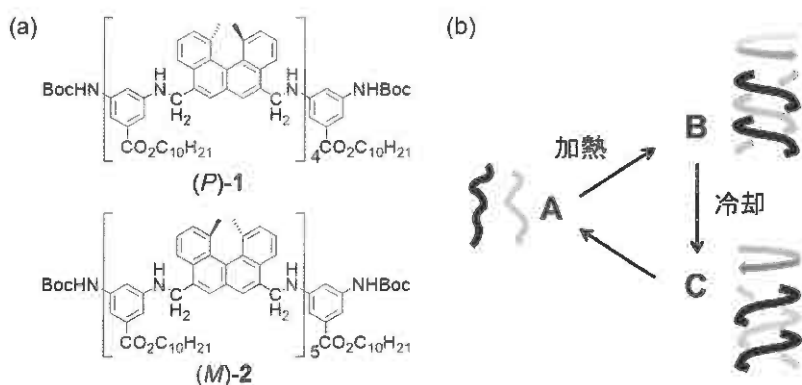
### 1. 研究の目的

エネルギー使用量を最小限にして、環境調和した社会を構築するために、新しい省エネルギー方法論の開発が求められている。熱は電気、原子力、鉱物、化学エネルギーなどから最終的に生じる形体であるので、あまり質がよくないとされている。これは熱力学第2法則によって熱を電気エネルギーなどにもどす効率がよくないためである。また、熱を蓄えるためには保温剤や保温システムなどを大掛かりに用いなければならない。熱はもっとも簡便に入手できるエネルギーの形体であるので、熱の有効利用は社会に大きなインパクトを与える。

我々は先に、分子量数千程度の有機合成分子の構造変化に関する研究で、分子レベルの熱的ヒステレシス現象が発現することを見出した。熱的ヒステレシスとは加熱と冷却で異なる物質状態を経る現象である。加熱及び冷却後に生じる構造状態は熱力学的には不安定な準安定状態であり、蓄熱されたと見なせる状態である。熱的ヒステレシスを用いると、外部からの些細な摂動によって応じて放熱できるので、放熱系を空間的・時間的に自在に制御・設計することに繋がると期待できる。この反応系は非平衡熱力学系の現象であり、通常の平衡熱力学系では考えられない分子現象を示す特徴もある。本研究では、分子熱的ヒステレシス現象を利用して蓄熱・放熱するシステムを構築する基礎として、熱的ヒステレシス現象と関連する現象の解明に取り組んだ。

### 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、アミノメチレン基で連結したヘリセンオリゴマーの熱的ヒステレシスを含む熱応答現象の詳細を調べるとともに、機構を解明する基礎研究を行った。本研究の基礎研究として、我々は以前に、(A体4量体(A-1)および(M体5量体(M-2)の1:1)の擬鏡像異性体混合物(図a)の構造変化を検討し、希薄溶液中でランダムコイルA、ヘテロ二重らせんB、ヘテロ二重らせんCの三状態間で一方向に構造変化することを明らかにした(図b)。また、低温条件下では、AおよびBの状態は準安定状態であり、Cの状態は熱力学的安定状態であることも示した。今回は、これら3状態A、B、Cの構造変化に関して熱応答の影響を検討したところ、この反応系はA→BおよびA→Cの競争反応を含むこと、同じ25℃であるが熱履歴に応じて反応A→BあるいはA→Cのいずれかを優先的に進行させられることを見出した。



また、いずれの反応でも最終的には熱力学的に安定なCを生成するが、その反応時間は大きく異なることを示した(次頁, 図c)。これは、通常の化学反応においては同一の反応条件下では過去の温度によらず、各反応は特異的な反応速度を取ることは対照的である。機構的にはA→BあるいはA→Cのいずれも自己触媒的に進行する。僅かな熱履歴の違いが自己触媒によって顕著に増幅され、準安定状態から熱力学的安定状態に変化するまでの反応速度、反応時間が大きく変化するものである。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

実験方法および結果に関する詳細を述べる。アミノメチレンオリゴマーの擬鏡像体(A体4量体(A-1および(M体5量体(M-2の1:1混合物のフルオロベンゼン溶液(0.5 mM)を70 °Cから-25 °Cに素早く冷却した後に、25 °Cに昇温すると反応A→Cが優先して進行した。即ち、-25 °CではCDはほとんど不活性であり、分子はランダムコイル状態で存在した。低温条件下ではランダムコイルAは熱力学的には不安定であるが、素早く反応系を冷却することによって

(c)

The diagram (c) illustrates the thermal transitions of a chiral molecule. It starts with a 'ランダムコイル A' (Random Coil A) at 70 °C, where the molar ellipticity  $\Delta\epsilon = 0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  at 315 nm. Upon '素早い冷却' (rapid cooling) to '凍結 -25 °C' (Freezing -25 °C), it transitions to a 'ランダムコイル A' state. Further '冷却, 2 Kmin<sup>-1</sup>' (cooling at 2 Kmin<sup>-1</sup>) leads to 'ヘテロ二重ラセン B' (Heterodouble Helix B) at -10 °C, with  $\Delta\epsilon = -420 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  at 315 nm. From state B, '25 °C: 遅い' (slow heating at 25 °C) leads to 'ヘテロ二重ラセン C' (Heterodouble Helix C) at 25 °C, with  $\Delta\epsilon = +410 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  at 315 nm. Alternatively, from state A, '25 °C: 速い' (fast heating at 25 °C) leads to state C, labeled as '解凍' (thawing).

準安定な状態として存在する。これをAの“凍結”と呼ぶ。次に同じ溶液を25 °Cに昇温すると、ヘテロ二重ラセンの形成が起こった。これをAの“解凍”と呼ぶ。このとき、まずは315 nmの波長でCD強度が負に増大し、少量のヘテロ二重ラセンBを形成した。次にこの溶液をそのまま25 °Cで保温すると、10分後に315 nmの波長でCDは正の値を示した。その後、CD強度は4時間かけて増大し、最終的にヘテロ二重ラセン

CのCDの $\Delta\epsilon$ 値410  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を与え、全ての分子がCを形成することがわかった。この凍結/解凍実験では、反応A→CがA→Bよりも優先して進行することを示した。

次に、(A-1および(M-2の溶液を70 °Cから25 °Cに2  $\text{Kmin}^{-1}$ の温度変化速度で冷却すると、315 nmの $\Delta\epsilon$ 値は速やかに減少して、ヘテロ二重ラセンBのCDを与えた。このとき、20分後の段階で、315 nmにおいて $\Delta\epsilon$ 値-420  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を示し、全ての分子がBの状態が存在した。その後、25 °Cで保温すると、CDは徐々に上下反転して、56時間後にCのスペクトルを与えた。このように、上記の凍結/解凍実験とは異なり、反応A→Cに先んじて反応A→Bが優先して起こった。また、今回も最終的には分子は熱力学的に最も安定なCを形成するが、そこに至るまでには凍結/解凍実験と比べて56/4=9倍の反応時間を必要とした。見方を変えると、熱履歴によって反応時間を短縮できるわけである。通常の化学反応では反応条件が決まれば、反応速度や反応経路選択性は一義的に決まり、今回のような些細な熱履歴の違いが反応結果に大きな影響を及ぼすことはないと考えられていた。今回の現象は非平衡熱力学系に特有の現象である。

速度論解析によって、反応A→BおよびA→Cはいずれも自己触媒の反応機構で進行することを示した。まず、70 °Cから-25 °Cに素早く冷却した後に、5 °Cに昇温する凍結/解凍実験では、シグモイド型の $\Delta\epsilon$ 値の経時変化を伴って、反応A→Cが進行することを見出した。また、70 °Cから25 °Cあるいは15 °Cに単純に冷却した場合にも、シグモイド型の $\Delta\epsilon$ 値の経時変化が付随して、反応A→Bが進行することが認められた。このように、いずれの場合にも、反応の途中で加速効果が見られたわけである。これらは、通常の化学反応では反応の初速が最も大きく、反応経過に伴って反応速度が減少することとは対照的である。この結果は、生成物自身が反応を触媒する自己触媒反応で今回の反応が進行することを示す。加えて、別の実験で、AおよびBあるいはAおよびCの溶液を混合した場合には、A→BおよびA→Cの反応がそれぞれ速やかに進行することがわかった。この混合実験の結果もそれぞれの反応が自己触媒的に進行することを示す。

### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、アミノメチレンヘリセンオリゴマーの構造変化では2つの競合反応  $A \rightarrow B$  および  $A \rightarrow C$  が含まれ、熱履歴に応じてそのいずれかを優先して引き起こすことが可能であることを示した。これは蓄熱したAあるいはBから熱力学的安定なCに至るまでの反応時間、つまり放熱にかかる時間を外部環境によって制御できることを示したことになる。通常の化学反応では、外部環境が与えられれば単調に熱力学的安定状態に変化するので、今回のような現象は起こらないものと考えられていた。今回の現象は分子レベルの現象であるので、微小空間レベルで精密に蓄熱発熱をする上で重要である。また、今後は今回の熱応答現象を分子レベルからバルクレベルの現象へと展開することも課題である。例えば、熱履歴に応じて異なる色調や、異なる物質状態（ゲル、液晶、固体）を取る物質システムの開発が応用として考えられる。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

蓄熱とは熱を蓄えておき、必要に応じて放出するシステムである。今回は、我々の合成した有機分子が外部環境に応じて、簡便に蓄熱されたと見なせる準安定状態を構築できること、およびこの状態から熱力学的安定な状態に至るまでの反応時間、つまりは放熱に掛かる時間は外部環境によって制御できることを示した。今回のような小規模の蓄熱材料は、生体内などにおいて局所的にしかも急激に熱を放出する医療材料になりうると思われる。例えば、がん細胞の破壊などの抗がん治療に用いることができる。また、ある特定の細胞あるいは臓器において温度上昇によって酵素反応あるいは代謝反応を促進することも考えられる。

##### 4. 2. 学術的価値

19世紀に確立された熱力学は我々の世界の熱現象を始め多くの現象の記述に成功したが、平衡系のみを扱うことができ、非平衡熱力学系には適用できない。20世紀中ほどに後者の理論的な研究がなされたが、限られた現象が説明できることに留まっている。非平衡熱力学系は我々の周りにバルクレベルの現象として多く見られる。平衡状態でない実世界の現象を記述理解する非平衡熱力学の学術体系の確立は極めて重要である。これが容易でなかった理由の一つは、非平衡系の現象が複雑でしばしば再現性に乏しいために、適切な実験系を作り出すことができなかつたためである。本研究は希薄溶液中における分子レベルの現象であるので、非平衡熱力学系の現象が再現性よく起こる。また、バルク系に比べて解析も容易である特徴もある。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. "Multiple competing pathways for chemical reaction: drastic reaction shortcut for the self-catalytic double-helix formation of helicene oligomers", Yo Kushida, Nozomi Saito, Masanori Shigeno, Masahiko Yamaguchi, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 1414-1421.