自己集合性キラル多置換ベンズイミダゾール誘導体の構造解析

曽川 洋光

関西大学化学生命工学部

1 緒言

超分子は水素結合や π-π 相互作用等の非共有結合性の分子間相互作用を駆動力として集合構造を形成する。当研究室では、アミノ酸由来の光学活性点を導入した 1,3,5-Tri(benzoimidazolyl)benzene (TBIB) 誘導体が、分子間水素結合を駆動力とした自己組織化した超分子構造を形成することを、実験科学的・計算科学的アプローチの双方向から明らかにしている ¹⁾。また、この置換基数を一つ減らしたdibenzoimidazolylbenzene (DBIB)誘導体が、その置換基の配向位置によって、超分子構造形成能が異なることを実験的に見出している (図 1)。そこで本研究では、DBIB 誘導体の集合体形成能を、計算科学的アプローチにより明らかとすることを目的とした。

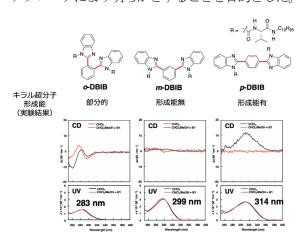


Figure 1. Chemical structures and experimental results of *o*-**DBIB**, *m*-**DBIB** and *p*-**DBIB**.

2 実験

1,2-位, 1,3-位, 1,4-位に置換基を有する二置換キラルベンズイミダゾール誘導体 (o-DBIB, m-DBIB, p-DBIB)の自己集合挙動を実験で得られた結果と比較

しながら解析した。まず各構造の単一分子に対し,DFT 計算を行なった。汎関数には長距離補正に優れた ω B97XD を使用し、基底関数は 6-31G*とした。尚、計算コストを抑えるため,アルキル鎖は実分子のドデシル基からメチル基に変更して計算を実施した。次に、得られた各分子の最適化構造を、適切な位置に複数分子(n=2-4)配置した後、再度構造最適化を行うことで、その会合体形成能を評価した。また,TD-DFT 計算により理論 CD および UV-vis スペクトルをシミュレーションし,これを実際の測定結果と比較した。

3 結果·考察

各化合物を一分子 (monomer), または二分子集積化 (dimer)して構造最適化を行った。得られたエネルギー値を表 1 に示す。いずれの化合物も二分子集積化した際,一分子あたりのエネルギーは安定化される傾向にあり、その ΔG° のエネルギー差は σ -DBIB,

Table 1. Thermodynamic data of DBIB monomers and dimers ^a

compound —	relative energy ^b (kJ/mol)		
	total	ΔH°	$\Delta G^{\circ c}$
o-DBIB monomer	0.0	0.0	0.0
o-DBIB dimer	-119.5	-114.7	-58.9
<i>m</i> - DBIB monomer	0.0	0.0	0.0
<i>m</i> - DBIB dimer	-122.8	-115.5	-61.4
p-DBIB monomer	0.0	0.0	0.0
p- DBIB dimer	-139.8	-133.9	-79.8

^a Calculated by the DFT method (ωB97X-D/6-31G*). ^b Normalized based on the number of monomer unit(s). The values of simplified; *o*-DBIB, *m*-DBIB and *p*-DBIB monomers were used as standards, respectively. ^cAt 298 K.

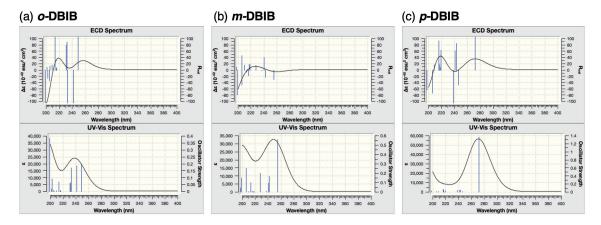


Figure 2. Solid black curves: CD and UV–vis absorption spectra of (a) o-**DBIB**, (b) m-**DBIB** and (c) p-**DBIB** simulated by the TD-DFT method (ω B97X-D/6-31G*), n-states = 20, plotted with peak half-width at half height = 0.2 eV. Vertical blue lines represent R_{vel} (CD) and oscillator strength (UV–vis).

m-DBIB, p-DBIB でそれぞれ 58.9,61.4,79.8 kJ/mol であった。p-DBIB で集積化に伴い最も構造が安定化されることが示唆され、これは実験結果と一致した傾向であった。o-DBIB は、実験結果から部分的な会合構造の形成が示唆されたが、DFT 計算より算出された安定化の度合いは、会合構造の形成が確認されなかった m-DBIB を下回った。しかし、o-DBIB とm-DBIB の安定化エネルギーの計算値は、 ΔG° で 2.5 kJ/mol の差しかなく、o-DBIB の会合体形成能が元来それほど高くないことを考慮すると、概ね良好な結果が得られたと考えられる。

図2には、各一分子の最適化構造を基に、TD-DFT 計算より求めた理論 CD および UV-vis 吸収スペクトルを示す。UV-vis 吸収スペクトルより、o-DBIB、m-DBIB、p-DBIB の吸収極大波長は、238、250、270 nm と予測され、いずれも 45 nm 程度短波長領域に観測されたものの、長波長側にシフトする様子は実測値と一致した傾向であった(実測値:o-DBIB = 283 nm、m-DBIB = 299 nm、p-DBIB = 314 nm)。また CD スペクトルにおいて、p-DBIB では正の方向に単峰性のピークが観測され、これは実測値と一致したものであった。実際のスペクトルでは、p-DBIB が複数分子会合することで、その強度が増幅されたものが観測されたと予想される。

最後に p-DBIB をより複数分子(三分子もしくは四分子)集積化させ,その分子数の増加に伴う安定化度の変化を予測しようと試みた。初期構造として,p-DBIB 各分子の中心ベンゼン環の分子間距離を 4-6 nm の範囲で変えて配置しながら検討を進めたが,

三分子以上積層させた系では、計算が正常に収束しなかった。TBIB 誘導体を三分子積層させた系では同様の計算が完了し、実測値と一致した傾向を示したことから¹⁾、p-DBIB の会合体形成能は、三置換型のTBIB 誘導体のものより高くないと推測される。これは置換基数の減少に伴い、分子間相互作用が起こる箇所が少なくなることに起因していると考えられ、実際の実験結果を反映したものであった。

4 まとめと今後の展望

本研究では、DBIB 誘導体の会合構造形成能や各種スペクトルを計算科学的アプローチにて検討した。p-DBIB を集積化させた際、その安定化エネルギーの値が最も大きくなることが分かり、これは実際の実験結果を反映したものであった。また、最適化構造から理論 CD および UV-vis 吸収スペクトルをシミュレーションしたところ、実測と一致したものが確認され、DBIB 誘導体の会合構造形成能やその構造について、有益な情報が得られた。

5 謝辞

本共同研究制度 (若手奨励枠)を活用させて頂きましたことを,この場を借りて感謝致します。

6 引用文献

 T. Mizukoshi, H. Sogawa, F. Sanda, *Chem. Eur. J.* 2023, 29, e202203703, doi: 10.1038/s41428-023-00822-4.