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 たの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*o*-DBIB,

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

compound —	relative energy ^b (kJ/mol)		
	total	∆H°	$\Delta G^{\circ c}$
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
<i>p</i> -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. ^{*c*} At 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,*AG*°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.