

計算化学的アプローチによるアザトルキセン由来超分子の 秩序化と構造相関の解明

曾川 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 相互作用といった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。我々の研究室では、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て自己組織化超分子構造を形成することを、実験科学的および計算化学的アプローチの両面から明らかにしてきた¹。一方、TBIB 誘導体では、中央ベンゼン環に結合したベンゾイミダゾール骨格がいずれも単結合で連結されているため、自由回転が容易であり、構造の安定性が低下しやすいと考えられる。そこで本研究では、高い平面性を有するトリアザトルキセン (TAT) 骨格に着目し、これにアミノ酸由来の光学活性点を導入した分子を設計し、その集合体形成能を計算化学的アプローチにより検討することを目的とした (図 1)。

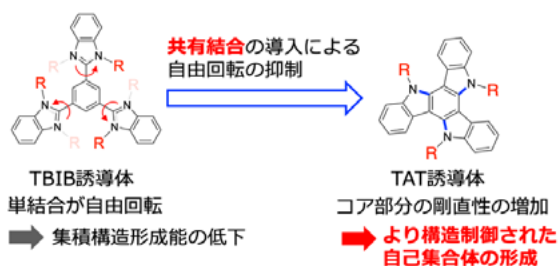


Figure 1. Chemical structures of TBIBs and TATs, and concept of present study.

2 実験

TAT-1 ならびに TAT-2 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。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

TAT-1 ならびに TAT-2 の化学構造式ならびに最適化された構造を図 2 に示す。*t*Bu 基で修飾した TAT コア分子を用いた場合、N 上に導入したバリン誘導体の長鎖アルキル基との立体障害により、より対称性の高い配座をとりやすいことが示唆された。さらに、最適化構造に基づいて CD および UV-vis スペクトルをシミュレーションした結果を図 3 に示す。いずれの化合物も 270 nm 付近に吸収極大を示し、こ

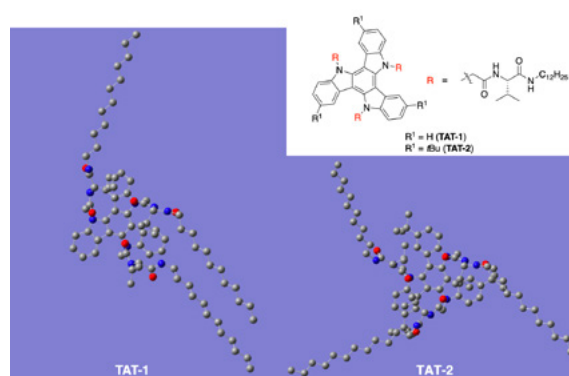


Figure 2. Chemical structures and optimized structures of TAT-1 and TAT-2.

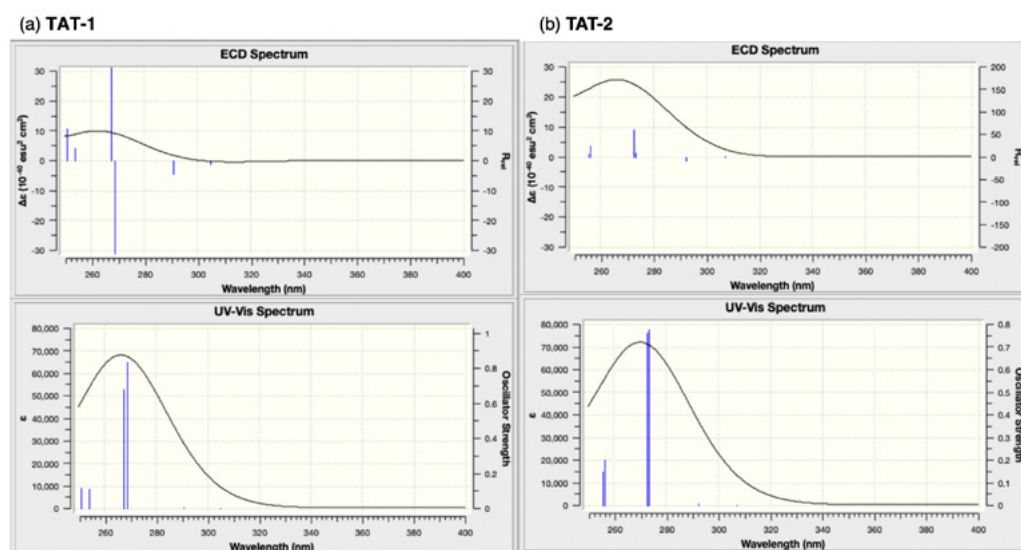


Figure 3. Solid black curves: CD and UV-vis absorption spectra of (a) **TAT-1** and (b) **TAT-2** simulated by the TD-DFT method (ω B97X-D/6-31G*), n -states = 20, plotted with peak half-width at half height = 0.2 eV. Vertical blue lines represent R_{vel} (CD) and oscillator strength (UV-vis).

れは実測値より 30 nm 程度短波長に位置していた。一方、**TAT-2** は **TAT-1** に比べて大きな CD 強度を示し、より規則的な周期構造を形成する可能性が示唆された。

4 まとめと今後の展望

本研究では、TAT 誘導体の会合構造形成能および各種スペクトルについて、計算科学的アプローチにより検討を行った。現段階では、高純度の **TAT-1** および **TAT-2** を得られていないため、実測値と計算結果を直接比較するには至っていない。しかしながら、計算結果からは、**TAT-2** がより規則的な周期構造を形成する可能性が示唆された。今後は合成的アプローチを進め、得られた実測データと計算結果との比較検討を行う予定である。加えて、プリミティブな結果ではあるが、**TAT-1** の粗生成物が固体中において吸収波長領域で負の CD シグナルを示すことが明らかになりつつある。観測されるスペクトルは、単分子や二分子会合体モデルから予測されたスペクトルとも異なっており、多分子からなる会合状態特有の効果が反映されている可能性がある。今後の研究の進展により、本系の会合構造の全容をより明らかにしていきたい。

5 謝辞

本共同研究制度（若手奨励枠）を活用させていただきましたことを、ここに心より御礼申し上げます。本制度には昨年度に限らず、長年にわたりご支援を賜り、多くの成果を得ることができました²⁻⁵。これまでのご支援に対し、改めて深く感謝申し上げます。

6 引用文献

1. T. Mizukoshi, H. Sogawa, F. Sanda, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203703.
2. M. Murakishi, S. Nakanishi, H. Sogawa, F. Sanda, *RSC Adv.* **2025**, 15, 30865–30871.
3. H. Sogawa, Y. Kakita, M. Kanda, F. Sanda, *Macromol. Chem. Phys.* **2025**, doi: 10.1002/macp.202500199.
4. S. Inata, H. Sogawa, F. Sanda, *Polym. J.* **2023**, 55, 785–795.
5. H. Sogawa, M. Abe, R. Shintani, T. Sotani, K. Tabaru, T. Watanabe, Y. Obora, F. Sanda, *Polym. J.* **2023**, 55, 1119–1218.