

論文の内容の要旨

論文題目 **Construction of Three-dimensional Structures Based on Spatial
Definition by Icosahedral Carboranes**
(カルボランによる空間的規制に基づく三次元分子構築)

氏 名 SONGKRAM, Chalermkiat

二十面体型ホウ素クラスター：カルボラン(dicarba-*closo*-dodecaboranes, $C_2B_{10}H_{12}$) は、高いホウ素含有率、化学的安定性、球状の立体構造、高い疎水性等の特有の性質を有する分子構造単位である。材料科学の分野では、これらの特異的性質の中で、高いホウ素含有量と化学的安定性が、耐熱性高分子への応用へ、また、カルボラン環の安定性の要因である26個の骨格電子の非局在化という電子的性質が液晶素材等への応用に展開されている。また、医薬化学の分野では、 ^{10}B への低エネルギー中性子線の照射により発生する核エネルギーを利用した癌中性子捕捉療法への応

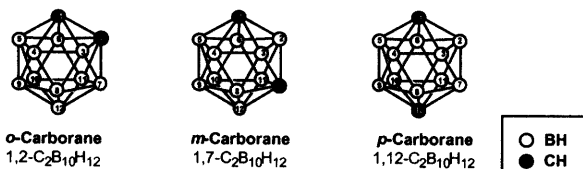


Figure 1. The general structures with numbering system of *o*-, *m*- and *p*-carborane.

用が展開されているほか、最近、カルボランの球状の立体形状と疎水性を医薬品設計の構造単位として応用する研究も推進されている。一方、カルボランの嵩高い球状の立体形状、炭素原子の位置による3種の異性体 (Figure 1) の存在、炭素上への容易な置換基導入等の諸性質は、立体分子構築に適した素材であり、分子認識の化学、超分子形成の化学における構造単位としての可能性をもつが、この分野の研究は少なく、今後の研究が期待される段階である。

本研究の目的は、カルボランの置換様式と立体形状によって空間的に制御された構造単位を開

発して三次元分子構築への応用の基礎を築くことにある。その基本構造単位としてカルボランー芳香族ウレア構造単位とアリール-*o*-カルボラニルベンゼン構造単位を設計し、その構造を検討した。

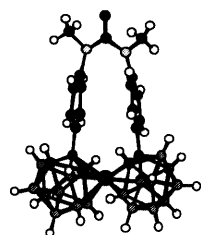
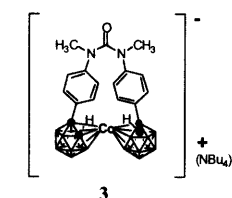
1. カルボランー芳香族ウレア構造単位

芳香族ウレアは、N上の置換基の構成により立体配座を制御することができる。すなわち、二級ウレアである*N, N'*-diphenylurea は *trans, trans-* の立体構造をとるが、*N, N'*-dimethyl-*N, N'*-diphenylurea は *cis, cis-* の構造を結晶中及び溶液中でとっている。(Figure 2)

芳香族ウレアとカルボランの立体特性を組み合わせることにより、種々の三次元分子構築が可能となる。そこで、まず、基本的な数種のカルボラン置換芳香族ウレアを合成して、溶液中及び結晶の立体配座を解析した。その結果、Figure 3 に例を示すように、カルボラン環の嵩高さや電子効果が *N, N'*-dimethyl-*N, N'*-diphenylurea の *cis*-優先性に影響を与えない、したがって、カルボランー芳香族ウレア構造単位を分子構築に応用できることを明らかにした。

この構造単位は Figure 4 に一部の例を示すように、特異な構造を有する分子、すなわち、分子内に

nido-carboraneの遷移金属との配位結合を含む化合物 (3)、芳香族多層構造を含む化合物 (4)、環状構造を含む化合物 (5) の構造を構築することに応用することができた。



Note: toluene and Tetrabutylammonium ion are omitted

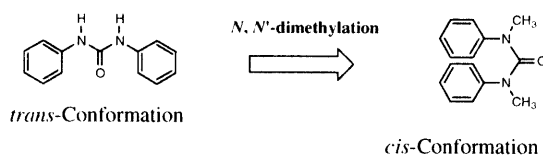


Figure 2. Conformational alteration of aromatic ureas by *N, N'*-dimethylation.

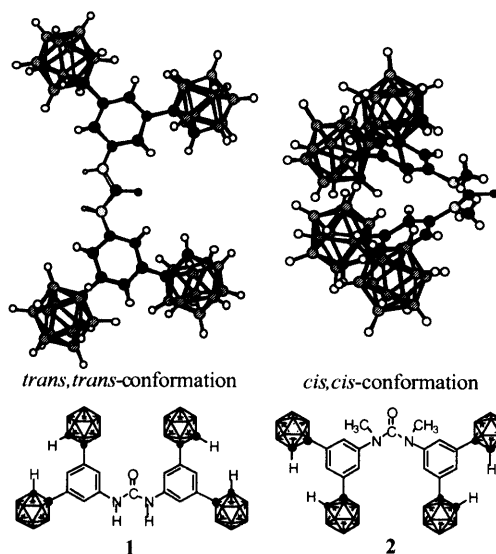


Figure 3. Crystal structures of aromatic secondary and tertiary ureas (for chemical structure, ● = Carbon, other vertices = BH groups)

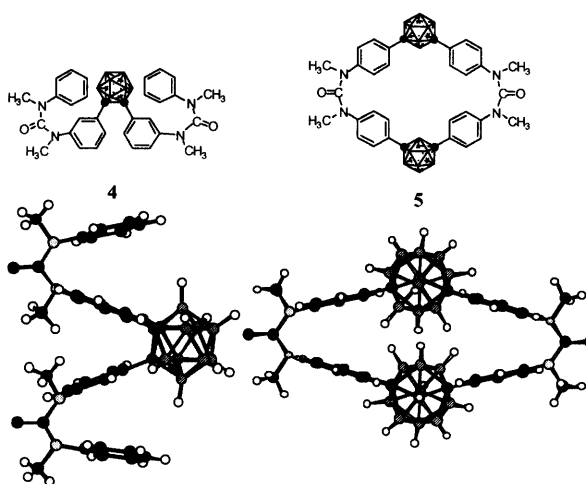


Figure 4. Crystal structures of molecular motifs constructed from *N, N'*-dimethyl-*N, N'*-diphenyl carborane scaffold.

化合物 (3) は母化合物である *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(*o*-carboran-1-yl)phenylurea をフッ素アニオンによるカルボラン環のホウ素一原子脱離反応により *nido*-structure に導き、 CoCl_3 を加えることにより分子内で配位させることにより形成できる。その複合体形成は、母化合物のウレア構造の *cis*-優先性による2つのカルボラン環の近接と、*nido*-carborane の強い配位性を応用したものであり、X線結晶解析によって、その構造を (3) のように確定した。また、芳香族多層構造は、*m*-置換芳香族ウレアと *o*-カルボランの組合せにより、カルボランと芳香環の環状構造は *p*-置換芳香族ウレアと *m*-カルボランの組合せにより構築することができた。

2. アリール-*o*-カルボラニルベンゼン構造単位

もう一つの基本的構造単位は *bis*- あるいは *tris*(phenyl-*o*-carboranyl)benzene 構造である。*o*-カルボランはルイス塩基の存在下、アセチレンを *nido*-dedaborane と加熱することにより構築することができる。したが

って、Figure 5のように、二次元的な平面diphenylacetylene構造を1ステップでカルボランを含む三次元構造に変換することが可能である。そこで、この概念を応用して、基本的なアリール-*o*-カルボラニルベンゼン構造単位 (6-8) を *bis*- あるいは *tris*-phenylethynylbenzene から構築して、その立体構造を検討することとした。化合物 6-8 のX線結晶解析による構造をFigure 6 に示す。



Figure 5. One step conversion of 2-dimensional molecules of diphenyl acetylene to 3-dimensional molecules of diphenyl-*o*-carborane

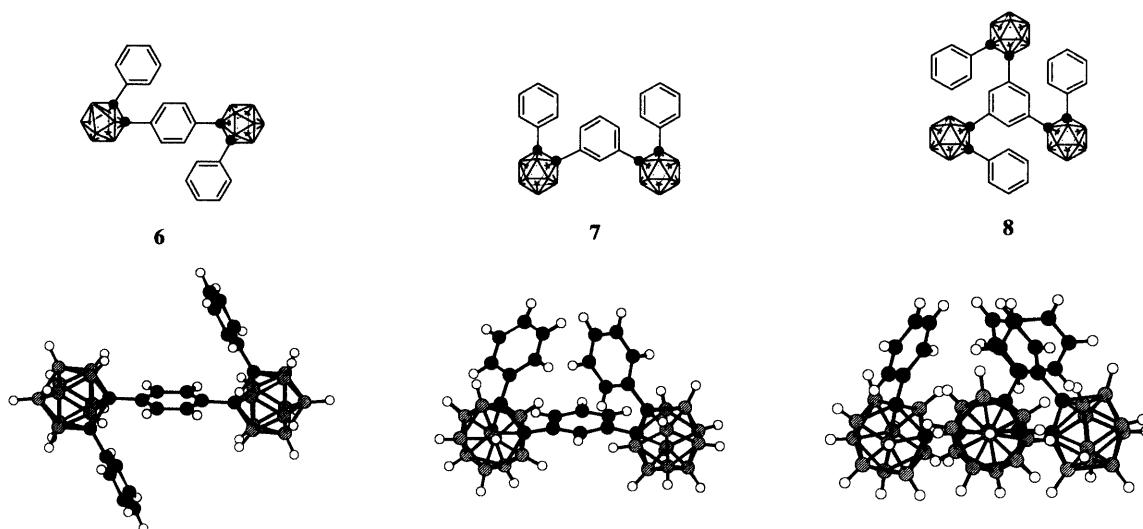


Figure 6. Crystal structures of *bis*- and *tris*-(phenyl-*o*-carboranyl)benzene (for chemical structure, ● = Carbon, other vertices = BH groups)

1,4-Bis(phenyl-*o*-carboranyl)benzene (**6**) では、中央のベンゼン環に対して末端の2つのフェニル基は *anti* の構造をとる。一方、1,3-bis- (**7**) 及び1,3,5-tris(phenyl-*o*-carboranyl)benzene (**8**) の場合、末端の2つ、あるいは3つのフェニル基は全て *syn* の構造をとっていることが明らかとなった。これは末端フェニル基が、互いに edge to face aromatic interaction に適した位置に固定されたためと考えられる。

上記のカルボラン環による位置固定とフェニル基間のinteractionによる別の例としてbis- あるいはtris(benzyl-*o*-carboranyl)benzene 構造を設計、合成した。1,4-Bis(benzyl-*o*-carboranyl)benzene では、中央のベンゼン環に対して末端の2つのフェニル基は *anti* の構造をとるが、1,3-bis(benzyl-*o*-carboranyl) のでは、末端の2つ *syn* の構造をとっていることが明らかとなった。さらに、1,3,5-tris(benzyl-*o*-carboranyl)benzene (**9**) の場合、興味深いとともに、再結晶溶媒であるアセトンが *syn* 構造の3つのフェニル基で形成される内孔に入り込んだ構造をとり、しかも、2分子が互いに向き合った構造で内孔に2分子のアセトンを包含する構造をとっていることが明らかとなった。

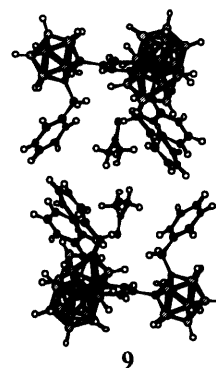


Figure 7. Crystal Structures of *tris*-(benzyl-*o*-carboranyl)benzene

結論

本研究では、カルボランの置換様式と立体形状を三次元分子構築に応用しうることを示すことを目的とする設計・合成・構造解析を行った。基本構造単位としてカルボラン-芳香族ウレア構造単位を応用して、遷移金属配位性化合物、芳香族層状化合物、環状化合物の形成を示した。また、アリール-*o*-カルボラニルベンゼン構造単位を応用して、カルボラン環による空間的制御とフェニル基間の interaction による分子構造形成の例を示した。これらの結果は今後のカルボランを構造単位とする材料科学、機能性分子構築の展開への基盤となるものである。