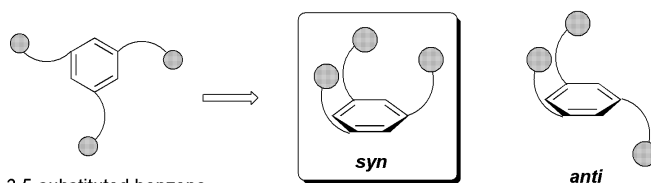


カルボランの特性を利用した tripodal ホスト化合物 の創製

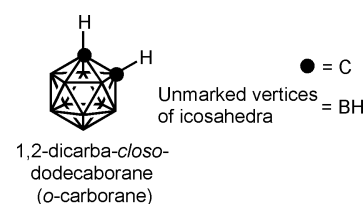
東北薬大¹、ソンクラー大薬²、徳島文理大香川薬³

○太田公規¹、Chalermkiat Songkram²、川幡正俊³、山口健太郎³、遠藤泰之¹

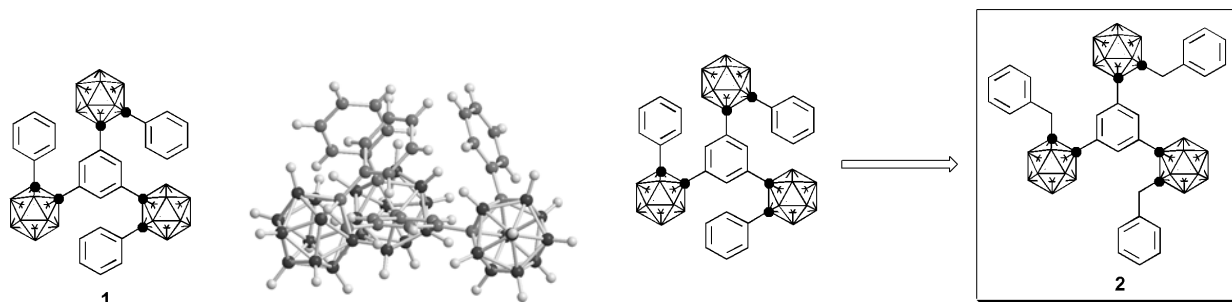
1,3,5-置換ベンゼンには、置換基の空間的な配座の違いにより *syn* と *anti* の2つの配座異性体が存在する。特に *syn* 体は、3つの置換基により中心部に特異的空間が形成されており、導入された置換基の性質を利用したホスト化合物もしくは分



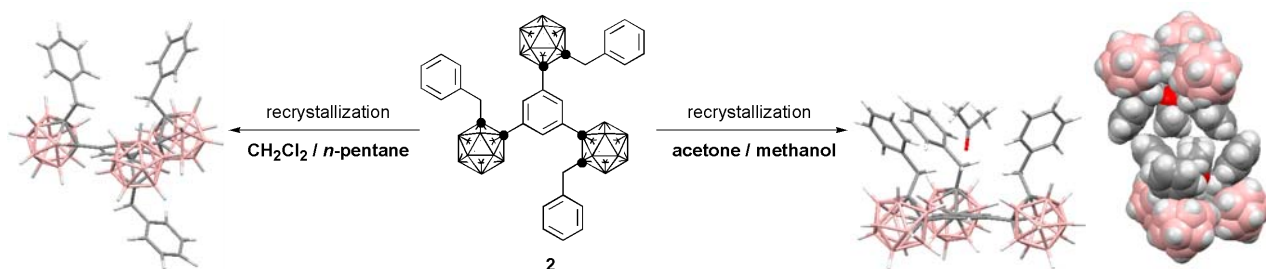
子センシングへの応用が盛んに研究されている。我々は、球状ホウ素クラスターである *o*-カルボランの物理化学的特徴に着目し、フェニル-*o*-カルボランをベンゼンの1,3,5-位に導入した化合物 **1** を設計、合成した。化合物 **1** の単結晶を X 線結晶構造解析に付したところ、フェニル-*o*-カルボラン構造が全て同じ側に位置した *syn* 配座をとることが明らかとなった。¹ これは3つのベンゼン環が C-H... π 相互作用ネットワークを形成するためと考えられる。



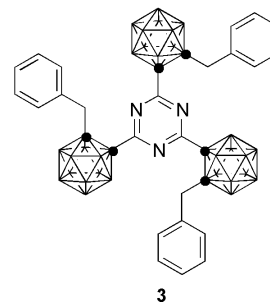
中心部には4つのベンゼン環により形成された π 空間が存在するが、空間が小さ過ぎるためホスト化合物としては機能しなかった。そこで、中心部により広い空間が形成できるように、ベンジル-*o*-カルボランをベンゼンの1,3,5-位に導入した化合物 **2** を新たに設計、合成した。



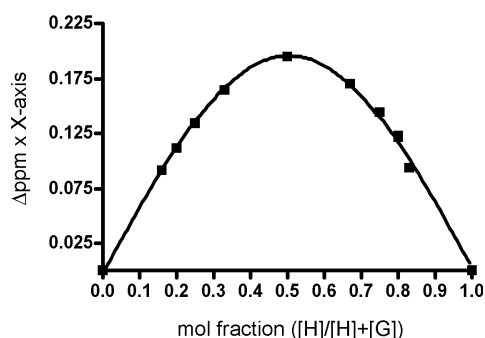
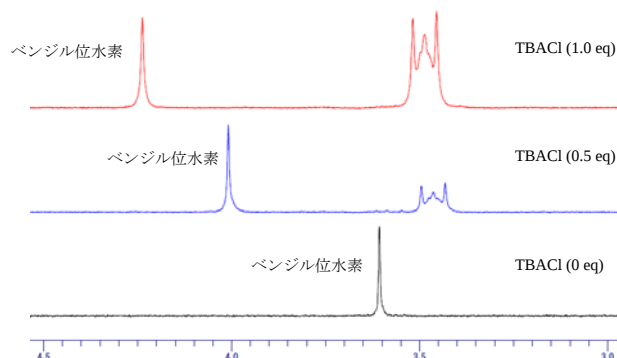
化合物 **2** を $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-pentane}$ および acetone/methanol の混合溶媒でそれぞれ再結晶し、得られた単結晶について X 線構造解析を行ったところ、前者は *anti* 配座を、後者は *syn* 配座をとることが明らかとなった。興味深いことに、*syn* 配座では3つのベンジル-*o*-カルボランにより形成された空間に1分子のアセトンを取り込んでいた。本包接現象は、カルボランの電子求引性により活性化されたベンジル位の C-H 水素とアセトンの酸素原子間で形成された C-H...O 相互作用、ならびにベンジル基のベンゼン環とアセトンの C-H 水素との間で形成された C-H... π 相互作用に起因すると推察された。(化合物 **2**・ acetone) 複合体は、ホスト分子である化合物 **2** 同士の C-H... π 相互作用により、(化合物 **2**・ acetone)₂ のように2分子で会合しており、2分子の化合物 **2** により形成されたカプセル内に2つのアセトンが取り込まれていることが明らかとなった。²



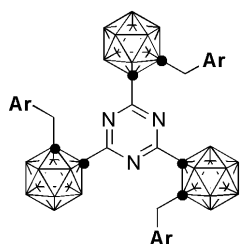
しかしながら、本包接現象は結晶中でのみしか観察されず、溶液中ではアセトンの包接を支持する結果は得られなかった。化合物 **2** は水素結合を形成し得る 6 つの活性化された C-H 水素を有しており、形成された空間の大きさからハロゲンアニオンのような球状アニオンの包接に適していると考えられる。そこで、化合物 **2** を溶液中で機能するアニオンレセプターとして応用することを考え、活性化された C-H 水素との相互作用の他、アニオン... π 相互作用も利用すべく中心のベンゼン環を電子欠損性のトリアジン環に置換した誘導体 **3** をデザインした。



合成した化合物 **3** について、tetrabutylammonium chloride (TBACl) との複合体形成能を ^1H NMR 解析により評価した。化合物 **3** の重アセトン溶液に TBACl を添加すると、TBACl の量に依存してベンジル位水素の低磁場シフトが見られ、化合物 **3** と Cl $^-$ が複合体を形成していることが示唆された。続いて、Job's plot 解析により複合体形成における量論比を算出したところ、化合物 **3** と Cl $^-$ が 1:1 の会合比で複合体を形成することが明らかとなった。また、NMR 滴定よりその結合定数は約 940 M^{-1} と見積もられた。



ベンジル位水素の活性化とアニオン認識の関係を理解すべく誘導体を合成しアニオン認識能を比較した。ベンゼン環上に電子供与基であるメトキシ基を導入した **3b** では結合定数が約 600 M^{-1} 程度に低下したのに対し、電子求引基であるトリフルオロメチル基を導入した **3c** では約 32000 M^{-1} と顕著な上昇が観察された。このようにベンゼン環上に導入した置換基の電子的性質が結合定数に影響を与えることから、ベンジル位 C-H 水素の活性化がアニオン認識能に大きく寄与することが明らかとなった。また、**3a** の溶液に TBACl を添加すると溶液の色が無色から黄色へ変化した。UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ、450 nm 付近に CT バンドと思われる新たな吸収帯が現れることからトリアジン環の平面部分と塩素アニオンとの間のアニオン... π 相互作用の関与も示唆された。これら結果からアニオンと化合物 **3** の複合体構造は、化合物 **2** が acetone を包接した時の構造と類似していることが推察された。



Compound	Ar	σ_p	$K_a\text{ (M}^{-1}\text{)}$
3a	Ph	0	944
3b	4-MeOPh	-0.28	599
3c	4-CF $_3$ Ph	0.53	32054

カルボランの高い疎水性と電子求引性に着目し、電子不足な芳香族トリアジン環と活性化された C-H 水素を 3 次元空間に適切に配置することで、C-H 水素や π 平面といったソフトな相互作用だけでアニオンを認識できる人工レセプターの構築に成功した。

References

- Songkram, C.; Takaishi, K.; Yamaguchi, K.; Kagechika, H.; Endo, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6365-6368.
- Songkram, C.; Ohta, K.; Yamaguchi, K.; Pichierri, F.; Endo, Y. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11174-11183.