

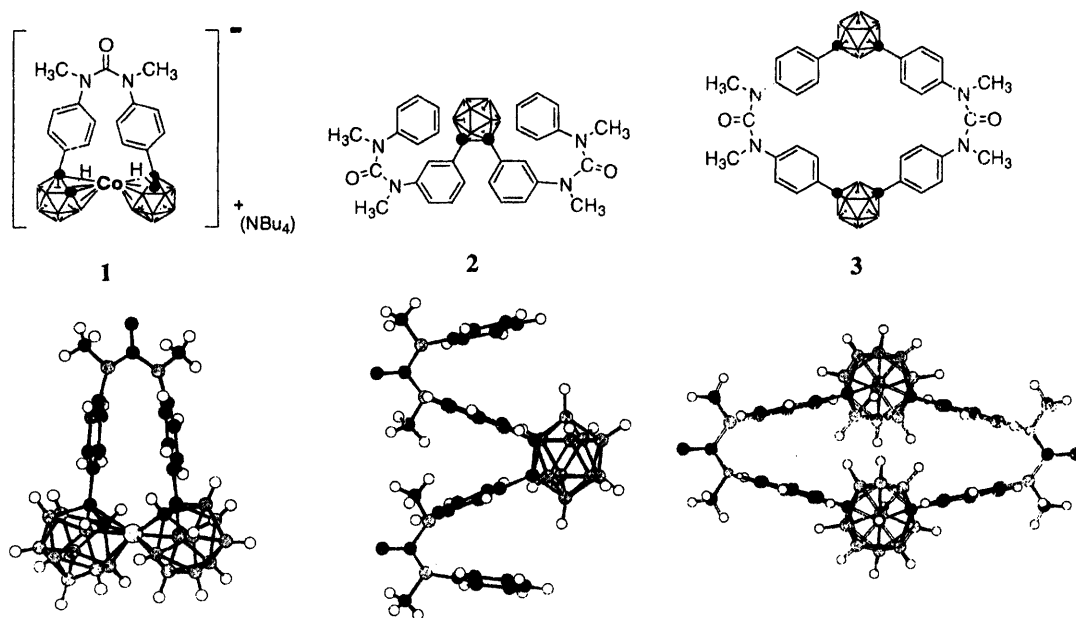
審査の結果の要旨

氏名 Songkram Chalermkiat

ホウ素クラスターの一種である二十面体型球状分子 $C_2B_{10}H_{12}$;カルボランは水素化ホウ素の構造をもちながら、物理的、化学的に極めて安定な化合物である。その安定化には三中心二電子結合構造に基づく電子非局在化が関与しており、三次元的なベンゼンとも称される。ホウ素クラスターやカルボランの構造化学は1970年代以来、無機構造化学を中心に研究が発展してきており有機化学者の関心を引くことは少なかった。しかし、その立体形状、電子非局在化の電子効果、分子表面の疎水の性質などを利用した材料科学や医薬化学分野への幅広い応用の可能性が急速に高まっている。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。

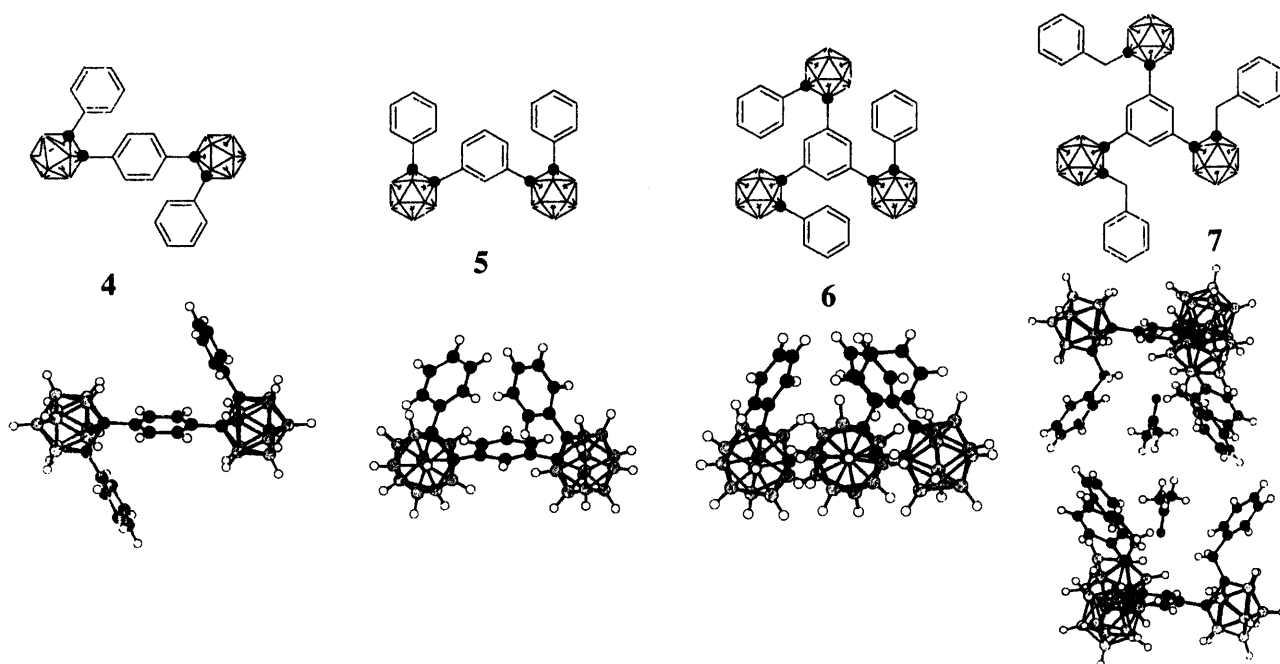
本研究は、カルボランの置換様式と立体形状によって空間的に制御された構造単位を開発して三次元分子構築への応用の基礎を築くことを目的として、その基本構造単位としてカルボラン-芳香族ウレア構造単位とアリール-*o*-カルボラニルベンゼン構造単位を設計し、その構造解析と応用性を検討したものである。

本研究では、第一に、炭素置換カルボラン異性体の置換基配向と*N,N*-ジメチル芳香族ウレアの*cis*-優先的な立体特性を利用した分子構築を展開している。先ず、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の解析を行い、カルボラン環の嵩高さや電子効果が*N,N*-ジメ



チル芳香族ウレアの *cis*-優先性に影響を与えないという基礎的知見を得ている。この構造単位は図に例を示すように、特異な構造を有する分子、すなわち、*o*-カルボランから誘導した *nido*-carborane の遷移金属との強い配位性を利用した配位結合を含む化合物 (1)、*m*-置換芳香族ウレアと *o*-カルボランの組合せにより、芳香族多層構造を含む化合物 (2)、*p*-置換芳香族ウレアと *m*-カルボラン環状構造を含む化合物 (3) の構造構築に応用できることを示している。

第二に、フェニル-*o*-カルボランを基本的構造単位とする分子構築を展開している。*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、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。この概念を応用して設計合成した bis- あるいは tris(phenyl-*o*-carboranyl)benzene 構造 (4-6) の結晶構造を図に示すが、化合物 4 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* の構造であるのに対し、化合物 5 及び 6 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を明らかとした。これは末端フェニル基が、カルボラン構造により、互いに *edge to face aromatic interaction* に適した位置に固定されたためと考察している。また、カルボラン環による位置固定とフェニル基間の相互作用による別の例として設計合成した tris(benzyl-*o*-carboranyl)benzene (7) の場合、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を明らかにした。



本研究では、カルボランの置換様式と立体形状の三次元分子構築への適用として、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相互作用による分子構造形成の例を示している。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。

以上、Songkram, Chalermkiat の研究成果は、構造有機化学、機能性分子構築化学の研究に資するところ大であり、博士（薬学）の学位を授与するに十分なものと認めた。