HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Strain Analysis of Contracted Porphyrin-related Macrocycles
Author(s)	孫, 宇華
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16872号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16872
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99717
Type	doctoral thesis
File Information	Yuhua_Sun_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　孫　宇華

	主査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	鈴木 孝紀
審査担当者	副査	特任教授	大熊 毅
	副査	教授	猪熊 泰英
	副査	准教授	仙北 久典

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Strain Analysis of Contracted Porphyrin-related Macrocycles
（環縮小ポルフィリン類縁体の合成と歪み解析）

ポルフィリンおよび関連化合物は生物学的プロセスや触媒, 光電子材料などの分野において重要な機能性分子であり, その特徴的な共役構造と配位能は様々な分野から注目を集めている。４つのピロールと４つの meso 炭素から構成されるポルフィリンおよび calix[4]pyrrole の環状骨格は, 適切なサイズで構成されていると考えられる。ピロールおよび／または meso 炭素の数を減らした場合, 得られる剛直な構造では配座を調整しても歪みエネルギーをうまく解放できない。環歪みによって誘起される特異な構造および物性は, 共役や配位に加えて, 分子を機能化するための新たな要因となり得る。しかしながら, このような環縮小類縁体の合成は困難な場合が多く, 環歪みを克服するための新しく適切な合成法は常に求められている。このように, 環縮小ポルフィリン類縁体の研究はまだ初期段階であり, 探求する価値のある課題として残されている。本論文の目的は, 新規環縮小ポルフィリン類縁体を調査および環歪みが合成プロセスと特性に及ぼす影響を明らかにし, 新しい合成法と新しい歪みにより誘起された機能について明らかにすることである。

本論文は 6 章から構成されており, 環縮小ポルフィリン類縁体として calix[2] 型 環状化合物および [2.2](2,5)pyrrolophane 型 環状化合物, テトラピロールが縮合した cyclooctatetraene 構造を有する化合物の合成と構造解析に関する研究が含まれている。

第１章では, ポルフィリンおよび関連環状化合物の研究背景と, 環縮小類縁体における特異な環歪み効果について紹介している。特に, 環歪みが分子構造および電子状態, 物性に与える影響に着目し, これまでに報告されてきた高歪み環状化合物の研究例をまとめている。環歪みにより誘起される新奇な機能性が期待される一方で, 合成上の困難さが大きな課題となっている点についても整理する。その環歪みを定量的に評価するための計算化学的解析手法について言及しており, 本研究における歪み評価の位置付けを明確にしている。加えて, 本論文における全体の目的および構成についても紹介している。

第２章では, 環状ケトンの前駆体を用いた高歪み calix[2] 型環状化合物への環化手法の適用性を検討している。有望な前駆体である環状テトラケトンと furanophane は 4 段階の合成経路を経て合成に成功しており, 単結晶構造解析とねじれ・配座解析により環歪み状態を調べ、環収縮効果は歪みの

増加に大きな影響を与えることが分かった。さらに, 環状テトラケトンおよび furanophane を用いて, 種々の Paal–Knorr 反応条件を検討したものの, 目的とする calix[2]pyrrole ならびに calix[2]furan マクロサイクルは生成されなかった。calix[3]pyrrole および calix[3]furan の合成成功例と比較すると, 今回の環形成反応は環縮小に伴う環歪みの増大を克服できないと考えられた。理論計算による安定化エネルギー評価からも, 通常の熱条件下では進行が困難であることが示唆された。

第 3 章では, 局所エネルギー解析ツールである StrainViz を用いて, 新規環縮小型ポルフィリン類縁体の解析と分子設計への応用を検討している。いくつかの calix[3]pyrrole 類縁体を解析し,homodesmotic reaction と言う従来の反応解析手法により得られた結果と比較することで,StrainViz 手法の特性を明らかにした。第 2 章で合成が出来なかった高歪みエネルギーを有する calix[2]pyrrole について, その歪みエネルギー分布を直感的に理解するために StrainViz によるシミュレーション構造から検討を試みた。その結果を踏まえ, 酸化還元駆動型の柔軟なπ共役系化合物として, 新規 [2.2](2,5)pyrrolophane 型環状分子を設計した。複数の異性体を対象に StrainViz を用いて歪みエネルギー分布を可視化し, 結合様式の違いを比較評価したうえで, 実合成に適した構造を選定した。

第 4 章では, 設計された [2.2](2,5)pyrrolophane 型環状化合物である cyclo[4]pyrrole の合成と物性評価を行った。ピロールを段階的に構築する合成戦略が採用されており, 5 段階の反応から鎖状 terpyrrole 前駆体を 14　第 5 章では, 環歪みの少ない 4 つのピロールが直接結合した異なる化合物の合成について検討している。Cyclooctatetraene 構造を有する未踏のテトラピロール環状化合物に対して, 実現可能な合成経路を提案するとともに, その骨格について事前に量子化学計算および StrainViz 手法の活用により, 構造最適化に伴う配座解析や歪みエネルギーの評価を行なった。温和な反応条件下において複数段階の反応を経由することで, 目的化合物の合成を達成するために有望な bipyrrole 前駆体の合成に成功している。また, 本手法は 2,3’-bipyrrole 合成における新規経路としても提供することが可能となった。後続の bipyrrole 前駆体のホモカップリング反応に関して、銅触媒反応とニッケル触媒反応のどちらにおいても目的化合物の生成は観測されなかった。これらの予備検討結果から, 立体障害を克服可能な分子設計および反応条件の探索が不可欠であることが示された。

第 6 章では, この論文における研究内容をまとめており,calix[2] 型 環状分子の新しい合成方法の可能性と cyclo[4]pyrrole 分子の新たな探究についての展望について説明している。

これを要するに, 著者は, 新規環縮小ポルフィリン類縁体について環歪みが合成挙動および物性に及ぼす影響の新知見を得たものであり, 合成方法論の発展ならびに物性解析の深化に対して重要かつ有意義な学術的貢献するところ大なるものがある。

よって著者は, 北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。