OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis of Antiaromatic Isophlorins and Studies of the Design Guidelines
Author(s)	杉村, 晴菜
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105644
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（　　杉村　晴菜　　）	
論文題名	Synthesis of Antiaromatic Isophlorins and Studies of the Design Guidelines （新規反芳香族イソフロリンの合成および設計指針に関する研究）

論文内容の要旨

【研究背景】芳香族性・反芳香族性は、有機化学において化合物の性質を記述する重要な概念である。芳香族化合物は安定であり、例えば18πe電子系のポルフィリンが挙げられる。反芳香族化合物は不安定で天然には存在しないが、狭いHOMO–LUMOギャップを持つなど、特異な電子構造が近年注目されている。イソフロリンはポルフィリンの2電子還元体であり、20個のπ電子を持つため反芳香族性を示すと予想される（図1）。しかし酸化に対し不安定であり、また環内側の窒素原子の立体障害が大きいため、平面性が崩れて反芳香族性を失う。近年では金属導入や窒素原子のヘテロ原子置換によって、立体障害を減少させ、平面性を高めることで反芳香族イソフロリン類縁体が合成されている。しかし母骨格である窒素原子を4個持つ反芳香族イソフロリンはいまだ合成されていない。本論文では、窒素原子を4個持つ反芳香族イソフロリンを安定に合成すること、およびその各種金属錯体や類縁体の合成と解析を通して、反芳香族化合物の構造－物性相関を探り、反芳香族化合物の設計指針確立を目指した。本論文の知見は、反芳香族イソフロリンの合成への道を開くだけでなく、多くの反芳香族化合物の開発や、反芳香族化合物の特異な電子構造を利用した応用研究、ひいては新規機能性材料の創出にも貢献すると考えられる。本論文は序論（第一章）と総括（第六章）を含む6章から構成されている。

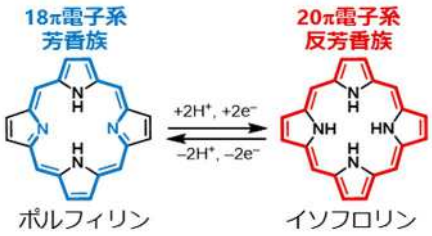

図1. ポルフィリンとイソフロリンの構造。

【第二章】電子求引性置換基CN基の導入により、窒素原子を4個持つ反芳香族イソフロリンの合成に成功した。この反芳香族イソフロリンは固体状態では室温でも分解せず、また合成反応も可逆であったことから、分子設計を最適化することで、反芳香族化合物であっても安定に取り扱える手応えを得た。

【第三章】第二章で合成した反芳香族イソフロリンは、金属イオンに配位しうる4個の窒素原子を持ち、様々な金属導入による物性変調が期待される。そこで反芳香族イソフロリン金属錯体の合成を目指し、まず6配位構造をとるスズ(IV)錯体を検討した。得られたイソフロリンスズ(IV)錯体は、金属導入前と比較して平面性が向上し、より強い反芳香族性を示すことが明らかになった。その他のイソフロリン金属錯体も検討し、パラジウム(II)錯体において、パラジウム原子を含む共役経路が発現することで、反芳香族性が弱められている可能性が示唆された。

【第四章】反芳香族イソフロリンの金属錯体について、本章ではランタノイド錯体によるサンドイッチ型イソフロリン錯体の合成を目指した。反芳香族化合物は積層することで芳香族性が発現することが知られている。サンドイッチ型イソフロリン錯体は反芳香族イソフロリンが2枚積層した構造であると解釈でき、この現象の解明に最適な分子構造であると考えた。まずは前駆体となるサンドイッチ型ポルフィリン錯体の還元挙動を調査した。電気化学測定において4電子還元波が観測され、サンドイッチ型イソフロリン錯体の合成につながる知見を得た。

【第五章】反芳香族性に与える置換基効果に興味を持ち、量子化学計算により、ヘテロ置換反芳香族イソフロリン類縁体に対する置換基効果を調査した。置換基の種類や置換位置によって、イソフロリン類縁体のフロンティア軌道が大きく異なり、反芳香族性の強さが調節できることが明らかになった。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　杉村　晴菜　）	
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主査　教授	齊藤　尚平
	副査　教授	久保　孝史
	副査　教授	難波　康祐

論文審査の結果の要旨

杉村氏は、新規反芳香族イソフロリンの合成と設計指針に関して、実験と計算の両面から研究を実施した。芳香族性・反芳香族性は、有機化学において化合物の性質を記述する重要な概念で、一般に芳香族化合物は安定であり、例えば18π電子系のポルフィリンが挙げられる。反芳香族化合物は不安定で天然にはほとんど存在しないが、狭いHOMO–LUMOギャップを持つなど、特異な電子構造が近年注目されている。杉村氏が研究したイソフロリンはポルフィリンの2電子還元体であり、20個のπ電子をもつため反芳香族性を示す。しかし通常は酸化に対し不安定であり、また環内側の窒素原子の立体障害が大きいため、平面性が崩れて反芳香族性を失う。近年では金属導入や窒素原子のヘテロ原子置換によって、立体障害を減少させ、平面性を高めることで反芳香族イソフロリン類縁体が合成されているが、母骨格である窒素原子を4個持つ反芳香族イソフロリンはいまだ合成されていなかった。杉村氏は、窒素原子を4個持つ反芳香族イソフロリンを安定に合成しただけでなく、その各種金属錯体や類縁体の合成と解析を通して、反芳香族化合物の構造－物性相関を探り、反芳香族化合物の設計指針の確立を目指した。本研究で得られた知見は、反芳香族イソフロリンの合成への道を開き、多くの反芳香族化合物の開発や、反芳香族化合物の特異な電子構造を利用した応用研究、ひいては新規機能性材料の創出にも貢献するものである。

まず杉村氏は、電子求引性であるシアノ基の導入により、窒素原子を4つもつ反芳香族イソフロリンの合成に成功した。この反芳香族イソフロリンは固体状態では室温でも分解せず、分子設計を最適化すれば反芳香族化合物であっても安定に取り扱えることを見出した。合成した反芳香族イソフロリンは、金属イオンに配位しうる4つの窒素原子をもつため、様々な金属導入による物性変調が可能である。そこで杉村氏は反芳香族イソフロリン金属錯体の合成を目指し、まず 6 配位構造をとるスズ(IV)錯体を得た。得られたイソフロリンスズ(IV)錯体は、金属導入前と比較して平面性が向上し、より強い反芳香族性を示すことが明らかになっている。さらに杉村氏は、反芳香族性に与える置換基の影響に注目し、量子化学計算により、ヘテロ元素で置換した反芳香族イソフロリン類縁体に対する置換基効果を調査した。その結果、置換基の種類や置換位置によってイソフロリン類縁体のフロンティア軌道が大きく異なり、反芳香族性の強さが調節できることを示した。

総じて論点がわかりやすく整理されており、化学的根拠に基づいて新規イソフロリンの反芳香族性の化学を開拓したことは高く評価できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。