

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 上田 倫久

芳香族性とは環状共役系化合物に発現する安定化効果であり、有機化学における基本概念のひとつである。芳香族性は実験による安定化エネルギーの評価によって実証され、その知見をもとに化学反応や機能材料の設計指針として用いられてきた。基底状態の芳香族性（Hückel 芳香族性）は、1930 年代に理論による提唱と実験による証明をされて以降、ペリ環状反応などの化学反応の理解や、有機エレクトロニクスなどの機能材料の開発に大きく貢献してきた。しかしながら、近年注目を集めている励起状態の芳香族性（Baird 芳香族性）においては、短寿命でしか存在できない励起種のエネルギー評価が難しいため、その実証すら未達成であった。本論文では、キラルなチオフェン縮環アヌレン類の光ラセミ化挙動に着目し、そのラセミ化の速度論に基づく Baird 芳香族性のエネルギー論と、そこで得られた知見をもとに設計した超分子集合体の光機能について述べられている。

第 1 章では、はじめに主要論文を紹介しながら芳香族性の歴史について述べている。基底状態の芳香族性と励起状態の芳香族性を比較し、Baird 芳香族性のエネルギー論が欠けている理由とその解決のための戦略を提案している。さらに、Baird 芳香族性に基づく分子光機能の設計に関する最近の論文を紹介し、Baird 芳香族性が材料科学分野にもたらす可能性について述べている。

第 2 章では、Baird 芳香族性のエネルギー論について述べられている。光学分割された 2 種のキラルなチオフェン縮環アヌレン類を用い、それらの円二色性スペクトルの減衰からラセミ化挙動の活性化エネルギー解析を行っている。その過程で、平面遷移状態を経由する分子の場合にのみラセミ化が光励起によって加速し、非平面構造分子のラセミ化速度は光励起の影響を受けなかったことを発見し、遷移状態における Baird 芳香族性がラセミ化の加速を引き起こしたと結論づけている。この結論で示された遷移状態における Baird 芳香族性は、種々の計算機化学の手法によって支持されている。さらに、基底状態と励起状態の

ラセミ化の活性化エネルギーを比較することで、**Baird** 芳香族性の安定化エネルギーを定量的に評価することに成功している。本研究は、基底状態・励起状態いずれにおいても平面遷移状態を経由する反応を用いるという新戦略によって、**Baird** 芳香族性のエネルギー論を初めて可能にしたという点で大変意義深い。

第 3 章では、**Baird** 芳香族性に基づく分子光機能の開発について述べられている。第 2 章で用いたキラルなチオフェン縮環アヌレンをコアに有する超分子重合可能なモノマー分子を設計し、**Baird** 芳香族性に基づく光応答機能を有する超分子ポリマーを報告している。形成した超分子ポリマーは光学異性体が交互に並ぶヘテロキラル配列を持つ世界初の超分子ポリマーであり、透過型電子顕微鏡観察、吸収分光法、動的光散乱法によって一次元集合化挙動とそのリビング重合性を明らかにしている。さらに、分子の光ラセミ化能を利用することで、光誘引超分子重合と時空間的に精密制御された超分子重合を実現している。本研究で示された **Baird** 芳香族化合物を利用した超分子重合の光制御は、**Baird** 芳香族性に基づく機能材料設計の新たな指針となるものである。

以上、本論文において、著者は **Baird** 芳香族性のエネルギー論とそれに基づく超分子光機能の開発に成功した。これらの成果は **Baird** 芳香族性の化学に欠けていたエネルギー論を埋め、その化学を完成させるだけでなく、**Baird** 芳香族性を光反応や光機能材料を設計する際の指針として確立させるものである。芳香族性はあらゆる環状共役系化合物に適用可能な概念であるため、**Baird** 芳香族性を基盤とする機能分子設計の可能性は計り知れない。したがって、本論文で得られた知見は、光化学と関連する材料科学分野の発展に大きく貢献すると考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。