

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	サイト・化学選択的ワンポットカップリング反応を駆使した有機D A化合物の合成とp型半導体および光増感剤としての機能評価
Title(English)	
著者(和文)	松村圭介
Author(English)	keisuke Matumura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10455号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 浩士,三上 幸一,田中 健,湯浅 英哉,伊藤 繁和,布施 新一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10455号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

平成 28 年度 学位論文 論文要約

サイト・化学選択的ワンポットカップリング反応を駆使した有機 $D\pi A$ 化合物の合成
と p 型半導体および光増感剤としての機能評価

東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻

松村 圭介

本論文では、高機能性 $D\pi A$ 化合物の創出を指向し、ワンポットカップリング反応を基盤とした $D\pi A$ 化合物ライブラリーの迅速構築と機能評価により、 $D\pi A$ 化合物の構造と分子間相互作用、標的分子への電子供与についての相関の解明を目指した。まず、 $D\pi A$ 化合物を短工程で合成するサイトおよび化学選択的ワンポットカップリング反応を開発し、それをを用いて系統的に構造変換した化合物ライブラリーの構築とその機能評価を行った。その結果、有機薄膜太陽電池用 p 型半導体に関する研究では、化合物の SP 値が塗布成膜の可能性と、半導体としての性能の予測に有用であることを明らかにした。続いて、色素増感太陽電池用色素の開発研究では、アクセプター付近へのエチレンジオキシチオフェン (EDOT) の導入が太陽電池の特性に与える影響を明らかにし、EDOT 含有高性能色素の開発に向けての指針を得た。さらに、光線力学療法 (PDT) 用光増感剤の開発研究では、 $D\pi A$ 化合物が光増感剤として有用であることを初めて示し、さらなる高機能化へ向けての指針を得た。

第 1 章「序論」では、機能性色素として働く有機 $D\pi A$ 化合物に焦点をあて、その構造的特徴および光吸収特性、電子供与能について説明した。また、その用途として有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、および光線力学療法に焦点を当て、その原理と解決すべき課題を示した。さらに、これらの分野における可視-近赤外光を吸収する機能性色素の重要性を示し、吸収波長の制御が容易で、光照射により効率的に標的分子に電子供与する $D\pi A$ 化合物が、機能性色素開発の有用なリード化合物になることを説明した。一方、可視-近赤外光の吸収を実現するための長い π 共役系を有する $D\pi A$ 化合物は、その高い平面性に起因する分散力が自己凝集等を引き起こし、望む電子供与を阻害しうることを指摘した。また、理論計算を用いる分子間相互作用予測の困難さを述べ、既存の $D\pi A$ 化合物の合成法について問題点を示し、 $D\pi A$ 化合物ライブラリーの重要性とその合成法開発の必要性を述べた。最後に、ライブラリーを利用した構造-機能相関解析の重要性を述べるとともに、本論文の目的を明らかにした。

第 2 章「サイト選択的ワンポットカップリング反応を駆使した有機薄膜太陽電池用 p 型半導体の合成と機能評価」では、 $D\pi A$ 化合物の有機薄膜太陽電池用 p 型半導体としての有用性に着目し、 $D\pi A$ 化合物ライブラリーの効率的構築法の開発と構造-機能相関解明を行った。まず 2 度の鈴木-宮浦カップリング反応からなるサイト選択的ワンポ

ットカップリング反応と Knoevenagel 縮合反応による $D\pi A$ 化合物の合成法を開発した。次に、太陽電池特性と化合物の溶解性の相関解明を目指し、様々な溶解性を示すと予想される 32 種からなる p 型有機半導体ライブラリーを構築した。合成した化合物の溶解性（溶解スコア）および Fedors 法により算出した溶解パラメータ（SP 値）を、クロロベンゼンを溶媒に用いた塗布による太陽電池用薄膜作製の結果と比較することにより、SP 値が $D\pi A$ 化合物の溶解性と負の相関を示すことを明らかにした。また、 $D\pi A$ 化合物が塗布製膜可能な溶解性をもつには、その SP 値が 13.3–13.5 以下となることが必要であることを明らかにし、SP 値から塗布による太陽電池用薄膜作製の可能性が予測できることを示した。さらに、SP 値と短絡電流密度 J_{sc} 、および J_{sc} と PCE がともに高い正の相関を示したことから、 $D\pi A$ 化合物の半導体特性の予測においても SP 値が活用できることを明らかにした。以上の結果により、これまで、経験的かつ定性的知見をもとに予測するしかなかった p 型半導体用 $D\pi A$ 分子の溶解性および半導体特性の定量的な予測における SP 値の有用性を明らかにした。

第 3 章「化学選択的ワンポットカップリング反応を駆使した $D\pi A$ 色素の合成と太陽電池特性の評価」では、エチレンジオキシチオフェン (EDOT) を有する $D\pi A$ 色素のワンポット合成法の開発とその機能評価を行った。まず、鈴木–宮浦カップリング反応、C-H 結合直接アリアル化反応、Knoevenagel 縮合反応からなる化学選択的ワンポットカップリング反応を開発した。続いて、確立した合成法を用いて小規模 $D\pi A$ 化合物ライブラリーを構築し、その機能評価を行った。その結果、凝集を阻害するドナーを有する $D\pi A$ 色素では、EDOT の導入による J_{sc} の向上を確認した。色素増感太陽電池用の機能性色素において、その凝集は LUMO 準位を低下させ、 J_{sc} 低下の原因となる。このため、EDOT の導入による J_{sc} の向上を実現するには凝集を阻害できるドナーを用い、分子間相互作用（凝集性）を抑制することが重要であることを見出した。

第 4 章「ジチエノピロール構造を有する $D\pi A$ 光増感剤の合成と光線力学療法応用に向けた機能評価」では、光線力学療法 (PDT) 用光増感剤の開発を行った。すなわち、 $D\pi A$ 化合物が構造変換により光吸収特性を容易に制御できる点に着目した。生体透過性の高い生体の窓 (650–1000 nm) に該当する波長領域の光を吸収でき、さらに、溶解性を向上させられる置換基を導入できるとともに、将来的に腫瘍選択性や細胞膜透過性を向上させるペプチドなどを連結できる新規 $D\pi A$ 光増感剤として、 π ブロックにジチエノピロール構造を有する $D\pi A$ 化合物を設計した。続いて、第 2 章にて開発したサイト選択的ワンポットカップリング反応を用いて D、A ブロックの異なる 12 種類の化合物ライブラリーを構築した。UV-vis 光吸収測定の結果、当初の期待どおり、D、A ブロックの選択により吸収波長を容易に制御できることを実証し、生体の窓に該当する波長領域の光を吸収する $D\pi A$ 化合物の開発に成功した。合成した化合物の光照射時における細

胞毒性（光毒性）を評価した結果、高い光毒性を示す $D\pi A$ 化合物を見出すとともに、それが、光毒性を有するメロシアニン 540 に比べてより高い光安定性をもつことを見出している。以上により、 $D\pi A$ 化合物の PDT 用光増感剤としての有用性を明らかにした。

本論文では、高機能性 $D\pi A$ 化合物の創出を指向し、ワンポットカップリング反応を基盤とした $D\pi A$ 化合物ライブラリーの迅速構築と機能評価により、 $D\pi A$ 化合物の構造と分子間相互作用、標的分子への電子供与についての相関の解明を目指した。まず、 $D\pi A$ 化合物を短工程で合成するサイトおよび化学選択的ワンポットカップリング反応を開発し、それを用いて系統的に構造変換した化合物ライブラリーの構築とその機能評価を行った。その結果、有機薄膜太陽電池用 p 型半導体に関する研究では、化合物の SP 値が塗布成膜の可能性と、半導体としての性能の予測に有用であることを明らかにした。続いて、色素増感太陽電池用色素の開発研究では、アクセプター付近へのエチレンジオキシチオフェン (EDOT) の導入が太陽電池の特性に与える影響を明らかにし、EDOT 含有高性能色素の開発に向けての指針を得た。さらに、光線力学療法 (PDT) 用光増感剤の開発研究では、 $D\pi A$ 化合物が光増感剤として有用であることを初めて示し、さらなる高機能化へ向けての指針を得た。

第 5 章「結論」では、本論文を総括した。