

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, 学位の種類: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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	松村 圭介		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	田中 浩士
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	布施 新一郎

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「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」と題し、以下全 5 章で構成されている。

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、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  $\pi$  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-機能相関解析を行った。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析を目指し、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 結合直接アリール化反応、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、 $\pi$  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ヤニン 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。

第 5 章「結論」では、本論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	松村 圭介		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	田中 浩士	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	布施 新一郎	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis entitled “synthesis of organic  $D\pi A$  compounds using regio- and chemo-selective coupling reactions and evaluations of their property for p-type semiconductor and photosensitizer” consists of five chapters as shown below.

Chapter 1 “introduction” focuses on organic  $D\pi A$  compounds which act as functional dyes and describes its structural features and properties. In addition, theory was described about organic thin-film solar cells, dye-sensitized solar cells, and photodynamic therapy using  $D\pi A$  compound.

In chapter 2 “synthesis and evaluation of compounds for p-type semiconductors using site-selective one-pot coupling reaction,” 32-membered  $D\pi A$  compound library was constructed via site-selective one-pot coupling reaction. These solubility and property for organic thin-film solar cells were compared with solubility parameter (SP) that was calculated by Fedors method. As the result, SP was proved to be useful for speculating whether the thin-film can be made by spin-coating of solution of  $D\pi A$  compound or not. In addition, property of solar cell could be speculated by the value of calculated SP.

In chapter 3 “synthesis of  $D\pi A$  dyes using site-selective one-pot coupling reaction and evaluation of their property for dye-sensitized solar cells,”  $D\pi A$  compounds containing ethylenedioxythiophene (EDOT) was synthesized via chemo-selective one-pot coupling reaction. Evaluation of their property as sensitizers for dye-sensitized solar cells that structurally hindered donor was required for improving the property of  $D\pi A$  compounds with EDOT structure.

In chapter 4 “synthesis of  $D\pi A$  photosensitizer containing dithienopyrrole and evaluation of their activity for photodynamic therapy,” the utility of  $D\pi A$  compounds for photodynamic therapy was evaluated. 12-membered  $D\pi A$  compound library was synthesized via site-selective one-pot coupling reaction. Absorption wavelength of  $D\pi A$  compounds was successfully controlled by changing D and A blocks. In addition, One of the synthesized  $D\pi A$  compound exerted strong antitumor activity under irradiation of light. Thus,  $D\pi A$  compounds were proved to be useful as sensitizer for photodynamic therapy.

In chapter 5 “conclusion,” the results in this thesis study was summarized.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。  
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).