

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	松村 圭介	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	田中 浩士	准教授	伊藤 繁和	准教授
	審査員	田中 健	教授	布施 新一郎	准教授
		三上 幸一	教授		
		湯浅 英哉	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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ている。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あて、その原理と解決すべき課題を示している。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ている。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ている。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その問題点を示し、 $D\pi A$ 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ている。最後に、得られた $D\pi A$ 化合物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ている。

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ている。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ている。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ている。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ている。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 以下となる必要が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ている。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ている。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を定量的に予測する場合における SP 値の有用性を明らかにしている。

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ている。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ている。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ている。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} の向上を確認している。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分子間相互作用を阻害できるドナーを用い、凝集を抑制することが重要であることを見出している。

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ている。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、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 $D\pi A$ 化合物を設計している。続いて、第 2 章にて述べ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ている。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ている。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、 $D\pi A$ 化合物の PDT 用光増感剤としての有用性を明らかにしている。

第 5 章「結論」では、本論文を総括している。

以上要すると本論文は、有機 $D\pi A$ 化合物の効率的な合成法の開発とその機能評価に関する研究成果であり、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があると認められる。