

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 大桃 理志  
 学位 博士 (理学)  
 学位記番号 新大院博 (理) 第 435 号  
 学位授与の日付 平成 31 年 3 月 25 日  
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
 博士論文名 Synthesis and Application of Novel Diazaporphyrin-Based Photosensitizers  
 (新規ジアザポルフィリン誘導体の合成と増感剤への展開)

論文審査委員 主査 教授・俣野 善博  
 副査 教授・長谷川 英悦  
 副査 教授・生駒 忠昭

博士論文の要旨

生体色素の母核として知られるポルフィリンは、高い可視光捕集能を有することから、有機太陽電池や光線力学療法に用いる増感剤の母核として大きな注目を集めている。ポルフィリンの二つのメソ位の炭素が窒素で置換された 5,15-ジアザポルフィリン (DAP) は、電気陰性度の高い窒素原子が組み込まれたことで分子軌道が影響を受け、ポルフィリンに比べて長波長側の可視光を効率よく吸収する性質をもつ。もし、DAP の外周部に置換基を導入することでその吸収帯をさらに長波長化することができれば、DAP を母核とする機能性色素を開発できる可能性が高い。しかしながら、DAP の基礎研究は端緒についたばかりであり、置換基効果の解明すらほとんどなされておらず、増感剤としての利用は未開拓の状態にあった。そこで申請者は、DAP を色素増感太陽電池や光線力学療法へ応用することを最終目標とし、DAP の外周部を化学修飾する手法の確立、および得られた誘導体の構造-物性相関の解明に取り組んだ。

まず、モノプロモ DAP のクロスカップリング反応を利用して、さまざまなアール置換 DAP 誘導体を合成する手法を確立した。さらに、塩基存在下 DAP と芳香族アミンを混ぜるだけで DAP 環に直接アミノ基が導入できることを見出した。得られた DAP 誘導体の光学特性を調べたところ、4-アミノフェニル基やジフェニルアミノ基など電子供与性の置換基を導入した誘導体において電荷移動型の遷移に由来する顕著な吸収帯の長波長化が起り、可視～近赤外領域に高い光捕集能を示すことが明らかとなった。このような性質は、電子受容性が高い DAP 環の特性を顕著に反映している。これらの結果を受けて、電子供与性の 4-アミノフェニル基とカルボキシフェニル基を 4 カ所の  $\beta$  位に導入したドナー- $\pi$ -アクセプター (D- $\pi$ -A) 型の DAP 誘導体を新たに合成し、それらを構成要素とする色素増感太陽電池のデバイス特性を評価した。その結果、D- $\pi$ -A 構造を持たせることにより、DAP を用いた既知の色素増感太陽電池に比べて光電変換効率が 25 倍向上することがわかった。これは、可視光に加えて近赤外光を効率よく吸収できるようになったこと、および電荷分離状態が安定化されて半導体からの逆電子移動が抑えられたことが原因であると結論づけた。達成された光電変換効率の最高値は D- $\pi$ -A 型ポルフィリン誘導体を構成要素とするデバイスの最高値に比べると遥かに低い、この研究を通じて DAP を増感剤として利用するための分子設計指針をつかむことができた。

DAP は潜在的にポルフィリンよりも高い一重項酸素発生効率を有することが報告されており、医療用増感剤の母核として有望である。そこで、上記の反応を用いて合成したテトラアミノ DAP の一重項酸素発生効率を調べたところ、パラジウム錯体が 99% の量子収率で一重項酸素を発生させることがわかった。そこで、フェニルアミノ基のパラ位にカルボキシ基を導入し、得られた水溶性 DAP 誘導体の HeLa 細胞に対する光毒性を調べたところ、顕著な細胞死が認められた。この結果は、医療用増感剤としての DAP の高い潜在力を示すものである。

以上、申請者は DAP の化学修飾法を確立し、外周部の置換基が DAP の物性に及ぼす影響を系統的に調べた。また、D- $\pi$ -A 型構造を有する DAP 誘導体を色素増感太陽電池へ応用し、光電変換特性に与える置換基効果を初めて明らかにした。さらに、電子供与性置換基を有する水溶性 DAP 誘導体が、高い一重項酸素発生効率と光細胞毒性を示すことを見出した。今回の結果は、DAP 環への適切な置換基の導入が可視光や近赤外光に応答する機能性色素を開発するうえで有用な手法になることを示しており、今後より優れた DAP 増感剤を設計するうえで重要な知見になると考えている。

#### 審査結果の要旨

本学位申請論文は、外周部に  $\pi$  共役置換基をもつジアザポルフィリン (DAP) 誘導体の合成と物性、および増感剤としての利用について研究した成果をまとめた英語論文である。第 1 章 (General Introduction) では DAP に関する研究の背景が述べられている。第 2 章では、ピロールやチオフェンで架橋された DAP 二量体を研究対象として、標的化合物の合成ならびに架橋ヘテロールが  $\pi$  系全体の構造、吸収特性、および電気化学特性に与える影響が報告されている。第 3 章では、 $\beta$  位にアリール基をもつ DAP 誘導体を研究対象として、標的化合物の合成とアリール基のパラ位の置換基が  $\pi$  系全体の吸収・発光特性に与える電子効果が報告されている。第 4 章では、 $\beta$  位にアミノフェニル基とカルボキシフェニル基をもつ DAP 誘導体を研究対象として、標的化合物の合成、光物性、および電気化学特性が報告され、さらに色素増感太陽電池へ応用した結果も報告されている。第 5 章では、 $\beta$  無置換 DAP への直接的な C-H 求核置換アミノ化を研究対象として、反応条件の最適化と得られたテトラアミノ DAP 誘導体の構造、光物性、および電気化学特性が報告されている。また、一部の誘導体について可視光や近赤外光を用いた一重項酸素発生効率が調べられている。第 6 章では、第 5 章の結果を基に水溶性の DAP 誘導体が新たに合成され、一重項酸素発生効率と光細胞毒性が報告されている。いずれの課題についても、各種スペクトル・電気化学測定および理論計算により DAP 誘導体の諸物性を系統的に調べ、構造-物性相関を明らかにしている。また、応用を見据えた課題にも取り組み、DAP の特徴を明らかにしている。以上、本研究を通して、外周部に置換基をもつ DAP 誘導体の化学的性質が解明され、DAP を機能性色素として利用するための足がかりも作られている。なお、博士前期および後期課程で得られた研究成果は以下の 5 編の学術論文 (SCI 雑誌) に報告されている。

- 1) S. Omomo, H. Maruyama, K. Furukawa, T. Furuyama, H. Nakano, N. Kobayashi, Y. Matano, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2003–2010.
- 2) S. Omomo, K. Furukawa, H. Nakano, Y. Matano, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19*, 775–785.
- 3) S. Omomo, Y. Tsuji, K. Sugiura, T. Higashino, H. Nakano, H. Imahori, Y. Matano, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 695–704.
- 4) S. Omomo, T. Sugai, M. Minoura, H. Nakano, Y. Matano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3797–3800.
- 5) S. Omomo, R. Fukuda, T. Miura, T. Murakami, T. Ikoma, Y. Matano, *ChemPlusChem* in press (DOI: 10.1002/cplu.201900087).

よって、本論文は博士 (理学) の博士論文として十分であると認定した。