



## ペリレン有機半導体開発譚

静岡大学 高橋雅樹

ペリレン類は有機半導体開発の黎明期から注目されてきた最もシンプルで実力のある機能性分子であり、Tang や平本等の有機薄膜太陽電池の先駆的開発研究でアクセプタ材料として活用されたことで知られている (図 1 の **1** と **2**)<sup>1,2</sup>。これまで多くの研究者が、その有用性に着目して、ペリレン誘導体開発に尽力している。

多様な誘導体群の中でも、ペリレン構造の両末端をイミド基で置換したペリレンジイミド (PDI) は、化学的安定性に優れバンド伝導性を示す n 型有機半導体の最有力候補として認知されてきた。人工光合成と並ぶクリーンエネルギー技術である有機太陽電池においても、フラーレンに代用し得る非フラーレンアクセプタ (NFA) として、PDI の機能性には高い信頼がある。このような PDI を有機合成技術で誘導化すれば、より高性能な有機半導体を開発できると想像するに難くないが、実際はそれほど簡単ではない。ペリレンの平面的な構造は過剰な自己凝集を引き起すため、その溶解性が著しく悪いというのが、この化合物への一般常識である。ペリレン骨格の修飾には、まず官能基を導入するために反応活性点の位置・数を制御することが基本となるが、この実践が大変難しい。多くの合成研究者は、始めにペリレン環の臭素化を試みるが、分離困難な二臭素化物の位置異性体が混合物として生成してしまう。ペリレン環の一方所だけを効率良く臭素化できれば、誘導体合成を完全制御できると容易に理解できるものの、そのような都合の良い方法は文献を調べても見つからない。筆者があれこれ調査し探し出したのが、種村潔先生の引用数の高い論文であり、多くの芳香族化合物で効率良く臭素化できることが述べられていた<sup>3</sup>。筆者が使い勝手の良い合成中間体と考えていたペリレンエステル体にこの技術を使ってみたところ、目的の一臭素化物 (図 1 の **3**) が 83% の過去の事例で見られない程高い収率で生成した<sup>4</sup>。さらに反応条件を探索すると 93% にも改善され、ペリレン

誘導化への手応えと自信を得た。この合成技術のデモンストレーションとして、複雑な化学修飾を施した PDI 合成を实践した。未知のペリレンを合成できる興味は尽きないものの、一方で、継続へのモチベーションが必要となった。PDI は有機太陽電池の NFA として応用性が注目されるので、この検討への共同研究者を探し求めたところ、筆者の浜松からほど近い岡崎の分子研に、この分野で第一人者の平本昌宏教授がおられることが分かった。直談判のすえ、平本先生と同グループの伊澤誠一郎先生の寛大な理解と協力をいただき、独自合成の PDI (図 1 の **4**) で有機太陽電池を作製・性能評価を実施したところ、過去最高に近い開放電圧値 ( $V_{oc}$ ) が観測された<sup>5</sup>。ペリレン核に置換基を導入することが LUMO 準位を引き上げて高いデバイス性能をもたらすことを目の当たりにし、有機合成技術がエネルギーデバイス開発に大きな効力を発揮し得ることを実感した。

このような顛末を経て、独自技術を活用したペリレン有機半導体の共同開発を進め、その成果として、2件の特許を共同出願するに至っている<sup>6,7</sup>。ペリレンは筆者等に実り多き研究展開をもたらしただけでなく、よき共同研究者との出会いという、実に大きな喜びを与えてくれた。

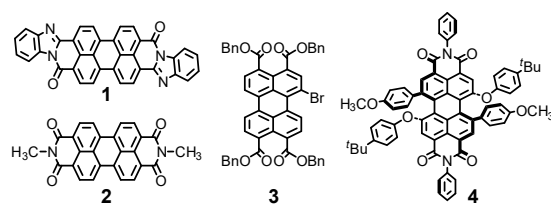


図 1. ペリレン有機半導体の分子構造

1. C.W. Tang, *App. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
2. M. Hiramoto, et al., *App. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1062-1064.
3. K. Tanemura, et al., *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 932-933.
4. M. Takahashi, et al., *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 624-631.
5. K. Fujimoto, S. Izawa, M. Hiramoto, M. Takahashi, et al., *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 285-293.
6. 特願 2020-115744 (高橋, 平本, 伊澤, 藤本)
7. 特願 2020-115747 (高橋, 平本, 伊澤, 藤本)