

ベイ位置に七員環縮環構造をもつ湾曲型ペリレンジイミドの開発

(静岡大工¹・分子研²) 藤本 圭佑¹・○高橋 歩¹・伊澤 誠一郎²・平本 昌宏²・高橋 雅樹¹

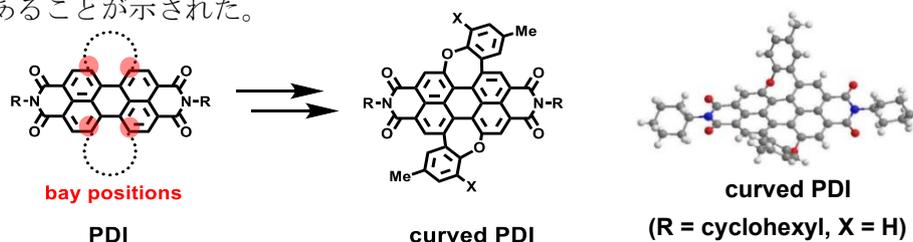
Development of curved perylene diimide derivatives fused with seven-membered rings
(¹Fac. Eng., Shizuoka Univ., ²Institute for Molecular Science) Keisuke Fujimoto,¹ ○Ayumu Takahashi,¹ Seiichiro Izawa,² Masahiro Hiramoto,² Masaki Takahashi¹

Curved perylene diimides (PDIs) with seven-membered rings bridging between the bay positions (Scheme 1) were synthesized by regioselective bay-functionalization¹⁾ and Pd-catalyzed intramolecular cyclization. Thanks to the curved and flexible structure, the curved PDIs, whose structure could be precisely confirmed by X-ray crystallographic analysis and temperature-dependent NMR, showed sufficient solubility without solubilizing *N*-substituents. The curved PDIs showed red-shifted absorption and emission spectra with decreased emission quantum yields in comparison with bay-unsubstituted PDI. Photovoltaic application of the curved PDIs for the fabrication of solution-processed bulk heterojunction organic solar cells (BHJ-OSCs) using a polymeric donor PTB7-Th has demonstrated their utility as a promising class of electron acceptors to provide superior performances with power conversion efficiency reaching up to 2.76% and suppressed charge recombination.

Keywords: Perylene Diimide; Organic Solar Cells; Curved Structure; Intramolecular Cyclization

ペリレンジイミド (PDI) の化学修飾と溶液プロセスへの応用には、イミド部位やベイ位置に導入した置換基間の立体反発により化合物の溶解性を向上させる手法が一般的である。しかしながら、置換基間の立体反発は固体中での分子間相互作用を阻害する要因として作用する。本研究では、湾曲型構造の導入が化合物の溶解性向上をもたらすことに着目し、ベイ位置に七員環縮環構造を導入した湾曲型 PDI の開発を検討した (Scheme 1)。

湾曲型 PDI は、ベイ位置に対する位置選択的修飾¹⁾と Pd 触媒を用いた分子内環化にて合成した。これらの湾曲型 PDI はイミド部位に大きな置換基が存在しないにもかかわらず、クロロホルムやトルエンなどの有機溶媒に対して優れた溶解性を示した。この化合物の湾曲構造とその構造柔軟性は、単結晶 X 線構造解析と温度可変 NMR 測定にて確認できた。湾曲型 PDI をアクセプタとした有機太陽電池デバイスの性能評価を試みたところ、最大 2.76% の光電変換効率が観測され、無置換の PDI と比べて発電性能における明らかな優位性が認められた。これにより、湾曲構造の導入が PDI 型アクセプタ材料の開発に有効であることが示された。



Scheme 1. Design strategy for curved PDIs and X-ray structure of a synthetic PDI sample.

1) K. Fujimoto, S. Izawa, M. Hiramoto, M. Takahashi, et al. *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 285.