

ジヒドロキシベンゾキノンを原料とする 含フッ素 π 共役環状高分子の開発

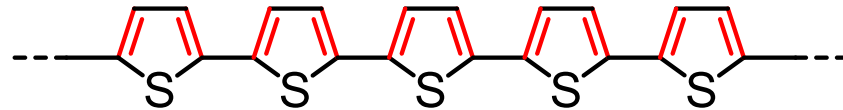
茨城大学 工学部 物質科学工学科
准教授 福元 博基

π 共役高分子と有機半導体

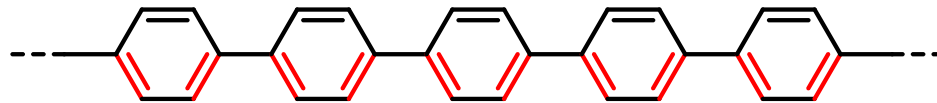
π 共役高分子: **二重結合**と単結合が連続的につながっている高分子



ポリアセチレン



ポリチオフェン



ポリフェニレン

電気が流れるプラスチック(**導電性高分子**)

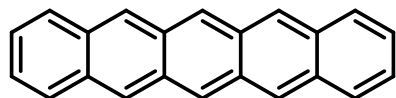
白川英樹(筑波大学名誉教授)らが発見
(2000年 ノーベル化学賞)

トランジスタ、太陽電池、ELなどの電子デバイスの
有機半導体材料として有用

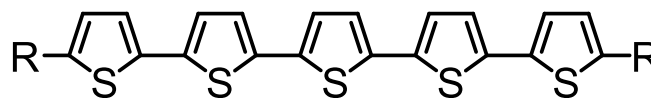
代表的な有機半導体

有機半導体: **p** 型(酸化されやすい)と **n** 型(還元されやすい)の2種類

p 型半導体

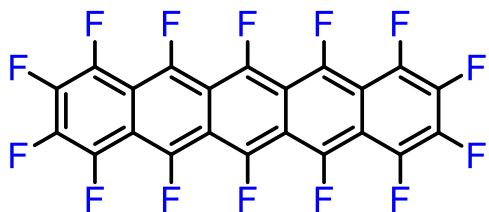


ペンタセン

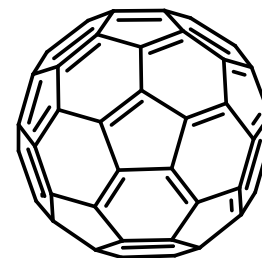


オリゴチオフエン

n 型半導体



ペンタフルオロペンタセン



フラレン

EL、太陽電池などの電子デバイスは、**p** 型、**n** 型両方必要

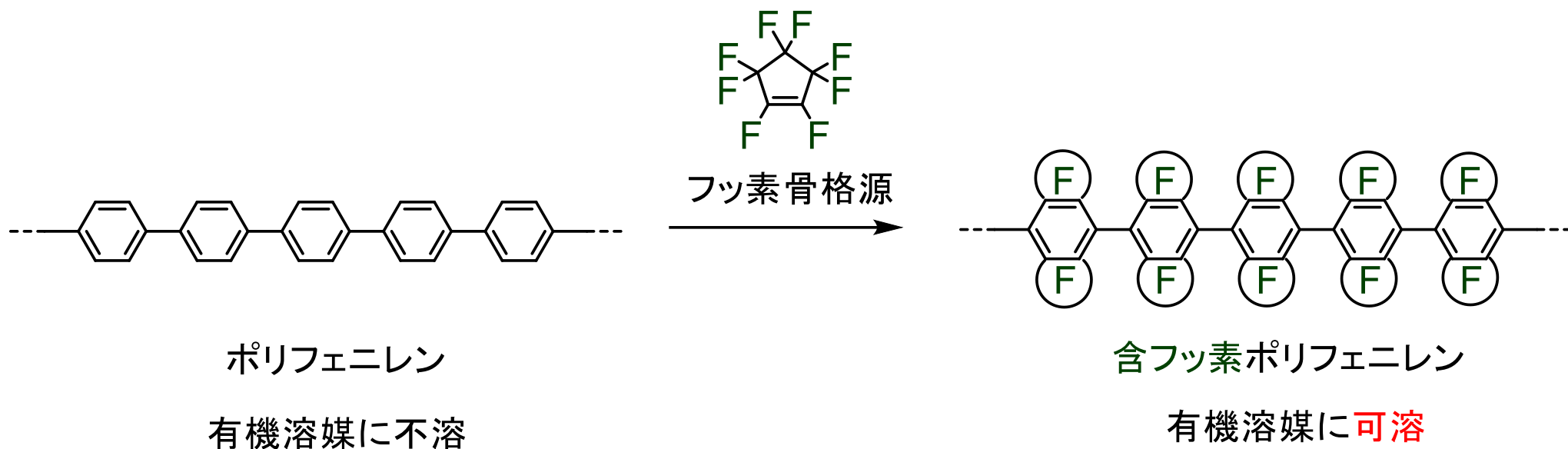
しかし、有機半導体の大半は 開発しやすい **p** 型

⇒ **n** 型有機半導体の開発が急務

☆ 既存の **p** 型半導体への**フッ素骨格導入**による **n** 型有機半導体化

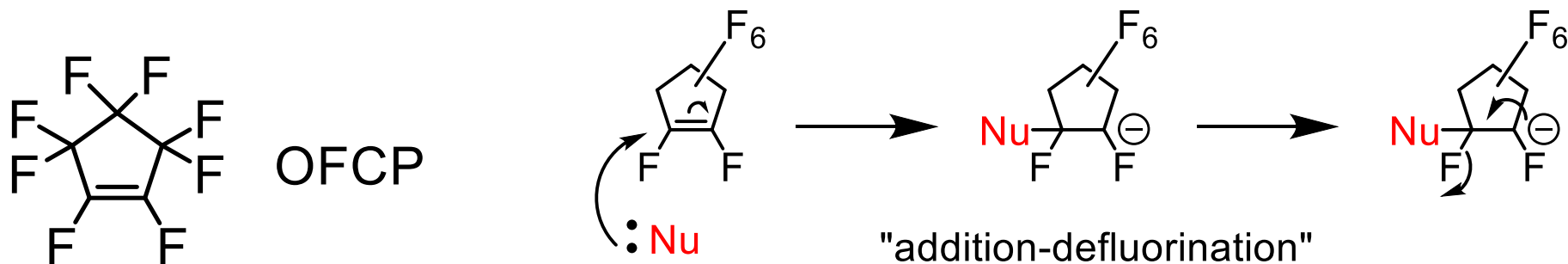
本発明の内容

- オクタフルオロシクロペンテン(OFCP)を含フッ素骨格源とする
含フッ素 π 共役高分子の簡便合成



有機溶媒に**可溶**な新規 n 型有機半導体材料の開発

オクタフルオロシクロペンテン (Octafluorocyclopentene = OFCP) の反応性



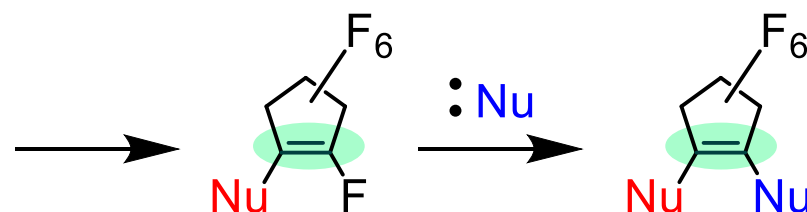
オクタフルオロシクロペンテン

入手容易なフッ素骨格源

室温付近で反応

二種類の求核試薬の段階的導入

”付加-脱フルオリド反応“ 反応後も C=C 結合は保持

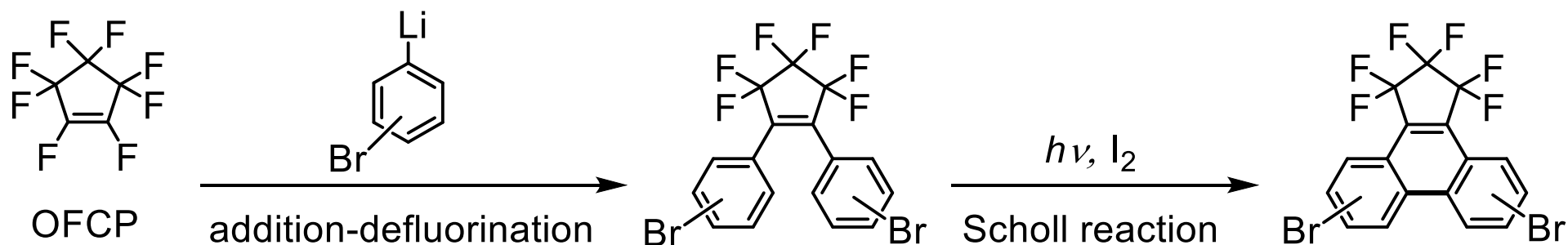


Yamada, S.; Konno, T.; Ishihara, T.; Yamanaka, H.
J. Fluorine. Chem. **2005**, 126, 125-133.

OFCP の反応性を利用した合成例(1)

含フッ素PAH前駆体の簡便合成と

Mallory反応を用いた含フッ素PAHの合成



合成経路の短縮化

フェナントレン骨格を持つ多様な含フッ素PAH合成の達成

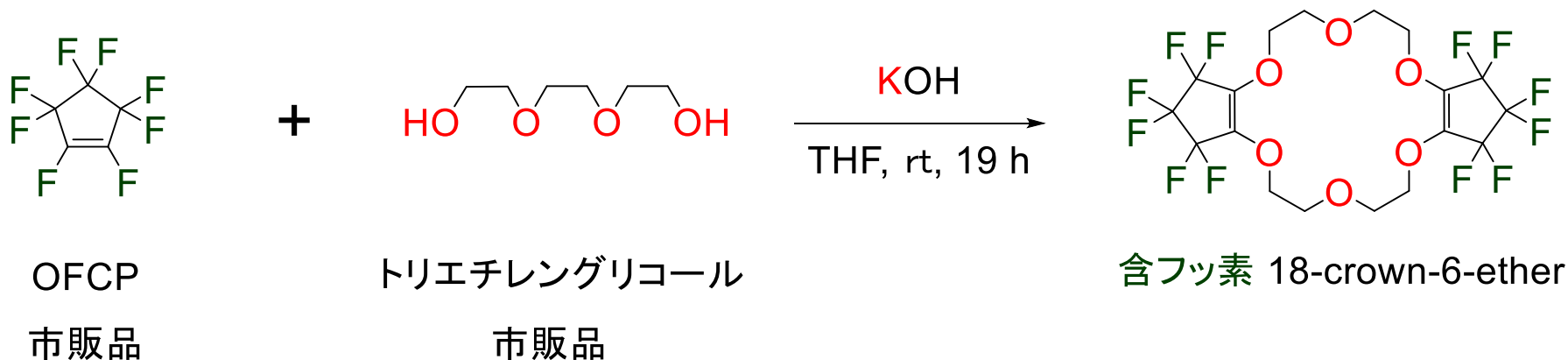
有機溶媒への溶解性向上

Fukumoto, H.; Ando, M.; Shiota, T.; Izumiya, H.; Kubota, T. *Macromolecules* **2017**, *50*, 865–871.

首都圏北部4大学発 新技術説明会(2015年6月28日、JST)

OFCP の反応性を利用した合成例(2)

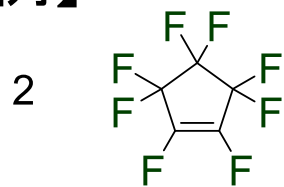
OFCPとグリコール類を原料とする
含フッ素クラウンエーテルの合成



入手容易な原料を用いて、穏和な反応条件(室温)で合成を達成
⇒ グリコール鎖の長さだけを調整すれば、いろんな環サイズの含フッ素クラウンエーテルの創製可能。

含フッ素ポリフェニレンの合成

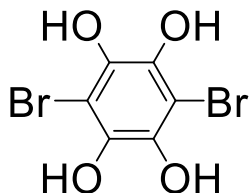
【実施例】



オクタフルオロ
シクロペンテン
(OFCP)

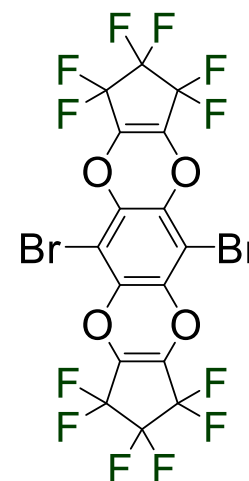
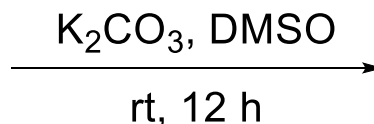
市販品

+



3,6-ジブロモ-1,2,4,5-
テトラヒドロキシベンゼン

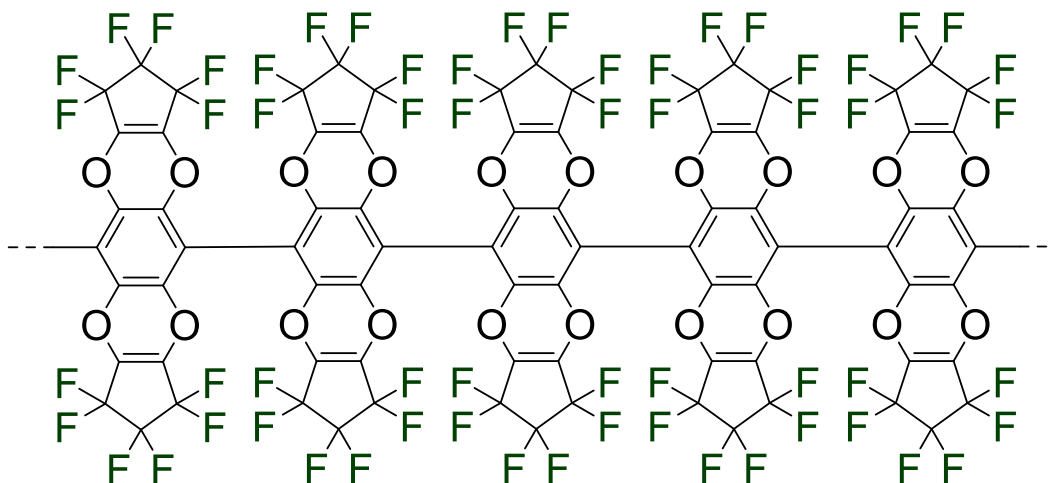
市販品から2段階で合成



含フッ素ポリフェニレン
前駆体(モノマー)

金属触媒

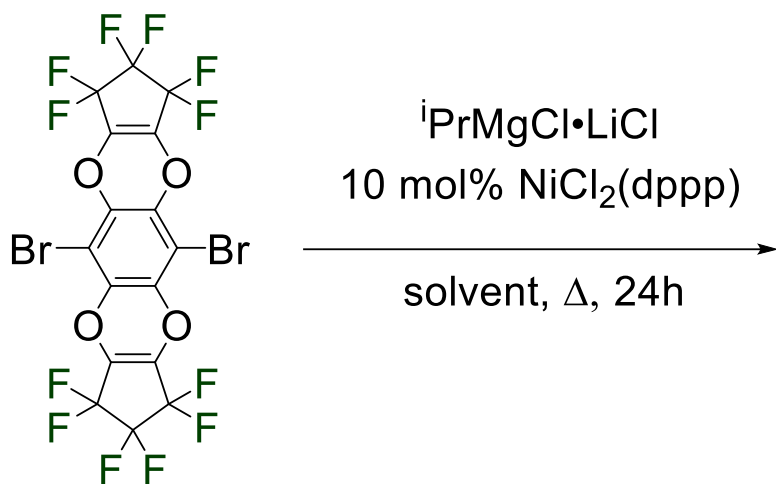
触媒



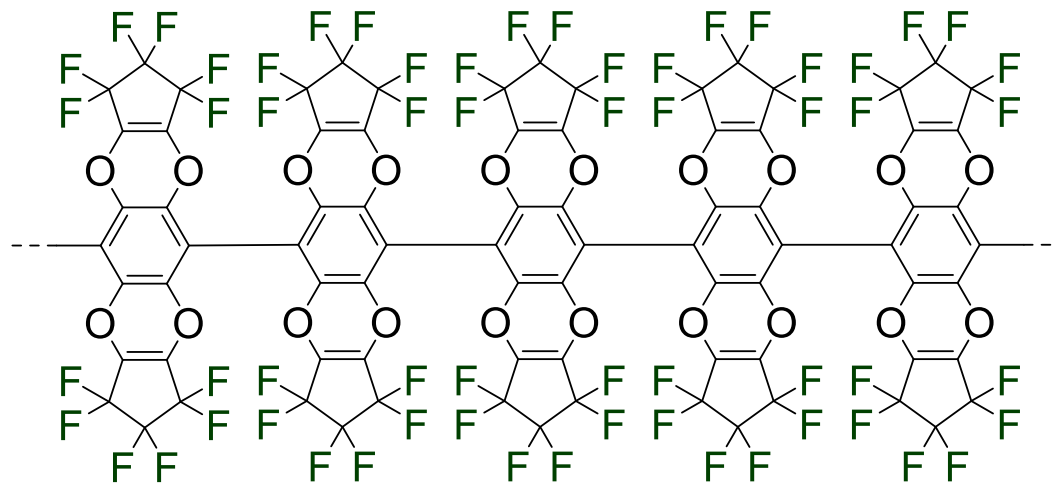
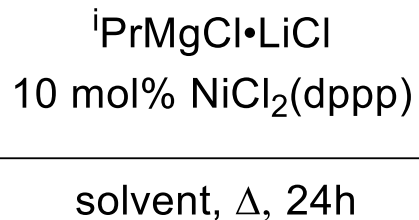
含フッ素ポリフェニレン

NMR (1H , ^{19}F)で分子構造を確定済み

含フッ素ポリフェニレンの合成



含フッ素ポリフェニレン
前駆体 (モノマー)



含フッ素ポリフェニレン

TGA

蛍光発光

5%重量減少温度 224 °C $\lambda_{em} = 320 \text{ nm}$
10%重量減少温度 275 °C (CHCl₃中)

Entry	Solvent	Temperature	$M_n^a)$	$M_w^a)$	M_w / M_n
1	THF	rt	1780	1800	1.01
2	THF	60 °C	2400	2600	1.08
3	diglyme	150 °C	1580	1650	1.04

^{a)} GPC (CHCl₃, ポリエチレン基準)

本発明のメリット

○ 本技術の特徴

安全で大量にかつ環境に負荷をかけずに、可溶性 n 型有機半導体の供給可能・・・原料から含めても高々3段階で合成終了

○ 期待される用途

有機エレクトロルミネッセンス(EL)、有機太陽電池などの電子デバイスの半導体材料

○ 実施見込み

可溶であるため、デバイス作製にかかる工程の短縮化に貢献
フッ素の導入による耐熱性の向上、 π 共役高分子に特有な耐久性
⇒ 折れ曲げ可能な電子デバイス(フレキシブルデバイス)として
本発明化合物の製品化の可能性大

従来技術とその問題点

○ 従来の芳香環のフッ素化技術

フッ素化剤による芳香環の直接フッ素化

フッ素源を原料とする芳香環形成反応

○ 従来技術の問題点

一般にフッ素化には高い反応温度が必要

フッ素化剤の多くは高い毒性、使用に高度なテクニックが必要

フッ素材料が限定されるため、多段階の反応が必要

低毒性で、入手可能かつ取扱いが容易なフッ素源 が必要

新技術の特徴・従来技術との比較

○ 新技術の有機半導体のフッ素化技術

温和な条件(室温以下)で芳香環のフッ素導入が可能

毒性の低いかつ入手容易なフッ素源を使用

○ 本技術の適用がもたらす効果

合成経路の短縮化(たった一段階でモノマー合成可能)

含フッ素骨格を持つ多様な芳香環の創製

実用化に向けた課題

○ 原料(OFCP)のコスト

現在、約200,000円/kg。年によって変動するので、将来的に合成コストを削減する場合、ネックになる可能性あり。

○ 低分子量ポリマーの生成

合成したモノマーのクロスカップリングによる重縮合が十分に進行していない可能性がある。モノマーのかさ高さが原因？
モノマーの分子設計を見直す必要がある。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称: 含フッ素 π 共役系環状高分子の製造方法と
該製造方法によって得られる含フッ素 π 共役系
環状高分子を用いた発光素子
- 出願番号: 特願2017-074148
- 出願人: 茨城大学
- 発明者: 福元 博基、稲野邊 風馬、吾郷 友宏、久保田 俊夫

【参考】これまでの実績(本発明関係分)

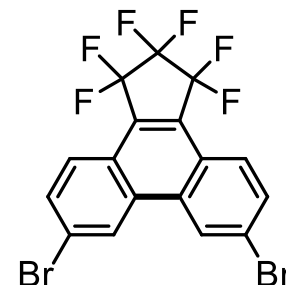
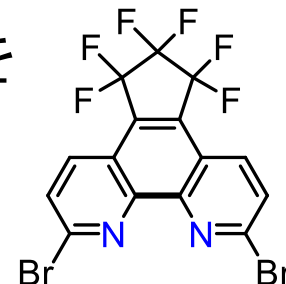
○ 特許出願(2件、いずれも茨城大学から)

「新規な含窒素複素環化合物、それよりなる電子輸送材料及びそれを含む有機発光素子と太陽電池」(特開2016-60722)

久保田 俊夫、福元 博基、泉谷 宏一

「縮合多環芳香族骨格を有するポリマー及びそれを用いた発光素子及び電極」(特開2016-84448)

福元 博基、久保田 俊夫、安藤 正敏、塩田 知美、泉谷 宏一



○ 外部発表(首都圏北部4大学発 新技術説明会(2015年6月28日))

企業との共同研究の締結(2016年10月から1年間)

○ 論文発表

“Efficient Synthesis of Fluorinated Phenanthrene Monomers Using Mallory Reaction and Their Copolymerization“

Fukumoto, H.*; Ando, M.; Shiota, T.; Izumiya, H.; Kubota, T.*

Macromolecules **2017**, *50*, 865–871.

【参考】これまでの実績(本発明関係分)

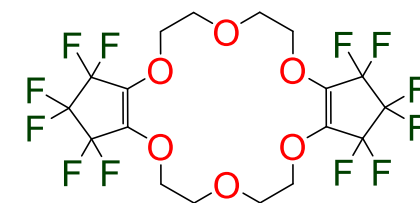
- 特許出願(2件、いずれも茨城大学から)

「新規な含フッ素環状有機化合物とその製造方法
並びに前記含フッ素環状有機化合物からなる

相間移動触媒、金属イオン捕捉剤、電解質形成材料、

造影剤及び液浸露光プロセス用液体」(特願2017-045573)

福元 博基、中嶋 伸之輔、吾郷 友宏、久保田 俊夫



含フッ素 18-crown-6-ether

- 外部発表(材料・ICT 新技術説明会 (2017年9月26日))

お問い合わせ先

茨城大学 研究・産学官連携機構

<https://www.irc.ibaraki.ac.jp/sangaku/>

知的財産担当

連絡先/0294-38-7281

chizai-cd@ml.ibaraki.ac.jp