

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05513

研究課題名(和文)フルオロフィリック効果を秩序構造形成の駆動力とする含フッ素n型導電性高分子の合成

研究課題名(英文) Synthesis of fluorine-containing n-type polymers taking highly-ordered structures due to fluorine-fluorine interaction

研究代表者

福元 博基 (Fukamoto, Hiroki)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：70313369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：環状ペルフルオロアルキル基の「フルオロフィリック」効果と多環 共役系の「 π -スタッキング」の相乗効果を秩序構造形成の駆動力とする、全く新しいタイプの含フッ素n型導電性高分子材料の開発を目的として、Mallory反応を用いた含フッ素フェナントレン、フェナントロリンの高効率合成を達成した。クロスカップリングによる含フッ素n型導電性高分子化を行い、固体中では、上記の相互作用に基づく自己集積化が起こり、高秩序構造を形成することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated a new approach to the synthesis of fluorinated phenanthrene derivatives using Mallory reaction (irreversible photocyclization of diarylhexafluorocyclopentenes). We also synthesized fluorine-containing copolymers expected as n-type organic semiconductors. All the copolymers showed good solubility in typical organic solvents and had high thermal stability at approximately 400 °C in Ar atmosphere. UV-vis spectra of Phenanthrene-type copolymers in chloroform showed π - π^* transition peaks at 380 nm and 354 nm, respectively, and additional shoulder peaks appeared at a longer wavelength in the film cast on a quartz plate, suggesting the molecular assembly of the polymer molecules. The copolymers showed photoluminescence (PL) in both chloroform and the film. XRD patterns of the copolymers gave a sharp peak around 19 °, indicating that the copolymer molecules took highly-ordered structure in the solid state.

研究分野：高分子化学

キーワード： 共役高分子 ペルフルオロ化合物 高秩序構造 導電性高分子 Mallory反応

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は EL (エレクトロルミネッセンス)、太陽電池などのエネルギー変換デバイスの素子材料として期待されている。それらの多くは正孔のキャリアが発生する p 型であり、キャリアとして電子が生じる n 型はその種類が限定されている。特に、太陽電池デバイスには p 型と n 型の両方の半導体が必要とするため、n 型有機半導体の開発は有機エレクトロニクス発展において喫緊の課題である。

n 型有機半導体の分子設計の一つとして、母骨格である芳香族化合物の縮環 (多環) 化の段階で電子吸引性の高いフッ素 (または有機フッ素基) を導入する方法がある。この方法を用いた場合、チオフェンなどの p 型の有機分子が原料でも、工夫次第では n 型への極性変換が可能である。

しかし、フッ素を合成化学的に直接導入することは容易ではなく、例えば、ペルフルオロペンタセンはペンタセンの直接フッ素化では得られず、フッ化水素を高温 (150 °C) で用いるなど過酷な反応条件を必要とする。したがって、母骨格へフッ素もしくは有機フッ素基を簡便にかつ安全に導入できる方法論の確立は重要である。

2. 研究の目的

本研究では、環状ペルフルオロアルキルの「フルオロフィリック」効果と多環共役系の「π-π スタッキング」の相乗効果を秩序構造形成の駆動力とする、全く新しいタイプの含フッ素 n 型導電性高分子材料の高効率合成を目指す。

3. 研究の方法

具体的には (1) オクタフルオロシクロペンテン (OFCP) のビスアリール化によるジアリールエテン誘導体の合成、(2) 光照射下での Mallory 反応による含フッ素多環芳香族モノマーの合成、(3) クロスカップリングを中心とする含フッ素 n 型導電性高分子の合成、(4) 固体中における含フッ素 n 型導電性高分子の基本的な化学的・物理的性質の解明、(5) 含フッ素 n 型導電性高分子の自己集積化 (高秩序構造形成) と電子・光特性との関連性、について順次行う。

4. 研究成果

(1) オクタフルオロシクロペンテン (OFCP) のビスアリール化によるジアリールエテン誘導体の合成

入手容易な含フッ素骨格源である OFCP とベンゼン、ピリジン誘導体のリチオ体との反応を行い、ジアリールエテン前駆体を得た (図 1)。この反応を用いることにより、様々な芳香環を一段階で含フッ素骨格源に導入できることを見出した。

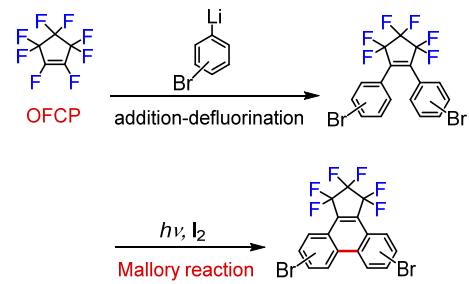


図 1 ジアリールエテン誘導体の合成

(2) 光照射下での Mallory 反応による含フッ素多環芳香族モノマーの合成

(1) で合成した前駆体の光照射下での Mallory 反応を行い、ペルフルオロシクロペンテン骨格を有するフェナントレン、フェナントロリン誘導体を得た。二つのアリール基の結合位置の違いにより、最高 3 種類の異性体が生成するが、昇華などにより比較的容易に単離することができた。

これら誘導体の単結晶の X 線結晶構造解析を行ったところ、隣接分子との間には π-π 相互作用だけでなく、フッ素原子間相互作用も働いていることがわかり、これら的高分子体の秩序構造形成に寄与することが期待できる結果となった。

(3) クロスカップリングを中心とする含フッ素 n 型導電性高分子の合成

(2) で合成した含フッ素フェナントレン誘導体をモノマーとする共役高分子の合成をクロスカップリングにより行った (図 2)。得られた共役高分子 (Poly-1 - Poly-4) の重量平均分子量は 10000 ~ 40000 であり、製膜するには十分な分子量であった。TGA 測定を行ったところ、5% 重量損失温度が 400 前後を示したことから、C-F 結合を多数含んでいることにより、通常の共役高分子と比較して耐熱性が向上したことがわかった。

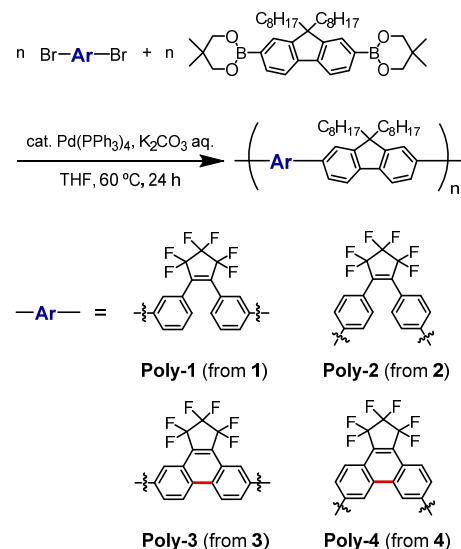


図 2 含フッ素 n 型導電性高分子の合成

(4) 固体中における含フッ素 n 型導電性高分子の基本的な化学的・物理的性質の解明

(3) で合成した Poly-1 - Poly-4 の吸収スペクトルを測定したところ、共役系が部分的につながっている Poly-1、Poly-2 の吸収極大 (λ_{\max}) は溶液、固体状態でもほとんど変化がなかったことに対して、Poly-3、Poly-4 では、固体状態の λ_{\max} が溶液での λ_{\max} よりも長波長シフトしていることから、共役系の拡張とともに、集積化していることが示唆された (表 1)。発光スペクトルでは、共役系が部分的につながっている溶液中での Poly-2 の相対的蛍光量子収率が一番高かった。また、薄膜状態では、Poly-3 の発光極大波長 (λ_{em}) が一番長波長シフトしていることがわかり、Poly-1 - Poly-4 の中で一番共役系が発達し、かつ集積化による高秩序構造を形成していることがわかった。

表 1 合成した高分子のスペクトルデータ

Polymer	CHCl ₃ solution			cast film	
	λ_{\max} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ^a	λ_{\max} (nm)	λ_{em} (nm)
Poly-1	329	478	0.03	329	448
Poly-2	350	486	0.72	350	498
Poly-3	380	416	0.37	380, 410 ^b	520
Poly-4	354	426	0.60	354, 380 ^b	463

(5) 含フッ素 n 型導電性高分子の自己集積化 (高秩序構造形成) と電子・光特性との関連性

合成した共役高分子のうち、特に剛直な共役高分子である Poly-3、Poly-4 が顕著な秩序構造を形成していることを粉末 X 線回折により明らかにした。高分子主鎖平面と直交するアルキル鎖を導入しているにもかかわらず秩序構造を形成することから、共役高分子に特有な隣接高分子鎖との間に生じる - 相互作用だけでなく、フッ素原子間相互作用も協同的に働いていることが示唆された。

以上の研究結果より、当初の目的のほとんどについて達成し、含フッ素共役高分子合成の短工程化だけでなく、自己集積による秩序構造形成などの構造的特徴を明らかにするなど、含フッ素共役高分子に関する新しい知見も得られた。合成した含フッ素高分子のデバイス化と電子・光特性評価については、今後の研究課題として継続して取り組む予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

Hiroki Fukumoto, Masatoshi Ando, Tomomi Shiota, Hirokazu Izumiya, and Toshio Kubota
Efficient Synthesis of Fluorinated Phenanthrene Monomers Using Mallory Reaction and Their Copolymerization, *Macromolecules*, **2017**, 50, 865-871
DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02151

[学会発表] (計 9 件)

田村 祐輝 (発表者) 福元 博基、吾郷友宏、久保田 俊夫
Mallory 反応を利用した含フッ素複素環式芳香族化合物の合成 (1)
日本化学会第 98 春季年会、日本大学工学部船橋キャンパス、平成 30 年 3 月 20 日 - 23 日

里見 享 (発表者) 福元 博基、吾郷友宏、久保田 俊夫
Mallory 反応を利用した含フッ素複素環式芳香族化合物の合成 (2)
日本化学会第 98 春季年会、日本大学工学部船橋キャンパス、平成 30 年 3 月 20 日 - 23 日

Hiroki Fukumoto

Fluorinated Phenanthrene Monomers Using Mallory Reaction and Their Copolymerization, 10th Japanese-French Seminar on Fluorine, September 27-29, 2017, Kanazawa, Japan.

(第 10 回日仏フッ素セミナー、日本学術振興会産学協力研究委員会・フッ素化学第 155 委員会)
平成 29 年 9 月 27 日 - 29 日

福元 博基 (発表者)

電子・光機能性多環芳香族化合物を指向するフッ素導入プロセスの開発
イノベーション・ジャパン 2017、東京ビッグサイト
平成 29 年 8 月 31 日 - 9 月 1 日

片岡 頌治 (発表者) 山田 桂輔、福元 博基、久保田 俊夫
官能基化ペルフルオロシクロペンタ (1) フェナントレンの合成とそのポリマー化
第 6 5 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場、平成 28 年 5 月 25 日 - 27 日

福元 博基 (発表者) 泉谷 宏一、久保田 俊夫
パーフルオロシクロペンテン骨格を有するフェナントロリン化合物の合成とその高分子化
日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、平成 28 年 3 月 24 日 - 27 日

福元 博基 (発表者) 安藤 正敏、塩田 知美、泉谷 宏一、久保田 俊夫
パーフルオロシクロペンテン骨格を有するフェナントロリン化合物の合成とその高分子化
第 38 回 フッ素化学討論会、中央区立日本橋公会堂、平成 27 年 9 月 17 日 - 18 日

泉谷 宏一 (発表者) 福元 博基、久保田 俊夫
含フッ素フェナントロリン骨格を有する

共役高分子の合成
第 64 回高分子討論会、東北大学川内キャンパス、平成 27 年 9 月 15 日 - 17 日

福元 博基 (発表者)

電子・光機能性縮環芳香族化合物を指向するフッ素導入プロセスの開発
科学技術振興機構、首都圏北部 4 大学発 新技術説明会、JST 東京本部別館 1F ホール
平成 27 年 6 月 18 日 - 19 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称：含フッ素 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共役系環状高分子を用いた発光素子
発明者：福元 博基、稲野邊 風馬、吾郷 友宏、久保田 俊夫
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2017-074148
出願年月日：平成 27 年 4 月 4 日出願
国内外の別： 国内

名称：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
発明者：福元 博基、中嶋 伸之輔、吾郷 友宏、久保田 俊夫
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2017-045573
出願年月日：平成 27 年 3 月 10 日出願
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ

<http://functionalmaterial.biochem.ibaraki.ac.jp/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

福元 博基 (FUKUMOTO , Hiroki)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：70313369