

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 28 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05826

研究課題名(和文) D-A型液晶性エレクトロクロミック化合物の合成と表示素子の開発

研究課題名(英文) Synthesis of D-A liquid crystalline electrochromic compounds and development of their electrochromic devices

研究代表者

安武 幹雄 (Yasutake, Mikio)

埼玉大学・研究機構・講師

研究者番号：70361392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ピレンジチオンとピチオフェン部位を持つ4つの液晶材料を設計し、それらの合成とその液晶性の評価を行った。さらに、これらの溶液でのエレクトロクロミック特性を調べその特性について検討した。その後、これを用いたエレクトロクロミック素子を形成し、これについても検討した。特にPQBTsの溶液中での電気化学的特性は、以前の報告のものより幅広い電位で良好なクロミック特性を示した。また、PQBTsの素子は、3色のエレクトロクロミック特性を示した。さらに、これらのスイッチング速度についても検討を行い、その繰り返し応答性についても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エレクトロクロミック素子に用いられる材料のほとんどはポリマー構造のものが多く報告されており、それらは剛直で加工性に乏しい。その点、流動性と秩序性を併せ持つ液晶材料は、均一な薄膜形成ができる点では優位性を持つ。本研究で提案している分子構造のものは電子アクセプター部位とドナー部位に加え、電解質部位を合わせ持つため電解質なしでのエレクトロクロミック素子の形成と言う点では独創的である。これらのことは、エレクトロクロミック素子の観点から見れば今まで白黒の表示であったものが、フルカラー電子ペーパーへの期待、学術的には液晶相におけるラジカル種やイオン種の安定性について議論できる。

研究成果の概要(英文)：We were designed four kinds of liquid crystal materials having pyrendithione and bithiophene moieties and synthesized. And their liquid crystalline properties were also investigated. Furthermore, we investigated the electrochromic properties of PQBTs in the solutions. After, the electrochromic devices using PQBTs were formed, and this was also examined. In particular, the electrochemical properties of PQBTs in solution were better than those previously reported and showed electrochromic properties over a wide range of potentials. In addition, the PQBTs devices showed electrochromic characteristics of three colors. In addition, we also investigated the switching speeds of these and examined their repeatability.

研究分野：有機化学

キーワード：エレクトロクロミズム材料 液晶材料 電子ドナー 電子アクセプター オリゴチオフェン キノン類

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、エレクトロクロミック(EC)材料を用いた省エネルギー表示素子の開発が進められている。これら EC 材料は電気化学的酸化・還元により可逆的に色調が変化することが知られている。このような EC 材料を用いた表示素子は液晶ディスプレイのようにカラーフィルターを用いずともカラー表示が可能であり、フルカラー電子ペーパーとしての応用が期待されている。これらの材料は共役系ポリマーが主に研究されており、そのポリマー材料の低い秩序性のため、素子化した際、応答速度の遅さやコントラストが低いといった問題を抱えている。

当研究室では結晶の秩序性と液体の流動性を合わせ持つ液晶材料に着目し、液晶機能材料について研究を行っている。前任者はアントラキノン骨格とピチオフェン部位を有する液晶性エレクトロクロミック材料 AQBT を合成し、その EC 特性について調査した。これを素子化したものは、室温で液晶相を示し、電気化学的酸化において黄色から紫色へのクロミック特性を示したものの、電気化学的還元でのクロミック特性は乏しかった。これは AQBT のジアニオン種と中性種の色調が類似していることに起因しているものと考えている。そこで単分子系でイオン液体のような電解質部位をもち、かつ柔軟でかつ流動性を有し、高い秩序性をもつ液晶材料について検討することとした。

### 2. 研究の目的

本研究では、一つの化合物で多彩な色調変化を示す化合物(材料)を目指すため、電気化学的に安定な化合物で電気化学的な還元と酸化、中性状態でそれぞれ色が異なる液晶性エレクトロクロミック材料の検討、それにイオン性部位を導入した液晶分子の合成とクロミズムの検討、の液晶分子の電気化学的な挙動と各々の状態を検討、表示素子の形成とその素子の性能を、の化合物とイオン性部位を持たないものでそれぞれ検討し、液晶性とイオン伝導部位導入の優位性がクロミズムに与える影響を調べる。

### 3. 研究の方法

本研究では、「Donor-Acceptor 型液晶性エレクトロクロミック化合物の合成と表示素子の開発」について液晶性低分子化合物の優位性を図るため、下記について検討する。また、そのデバイス化の際、イオン性部位の導入の有無、電解質の種類(固体、液体、ゲル)についても検討する。

1) Donor 性のフェニルピチオフェンに対し Acceptor 性部位をアントラキノンやピレノキノン、ジチアゾール骨格と換え D-A 型液晶化合物の合成を行う。併せて、それらの骨格への電解質部位の導入を行う。

2) 1) の化合物、ゲル(固体)電解質等を使ったエレクトロクロミック素子の形成と素子評価：液晶分子である有用性を見出す。(電解質部位を持つものは、そのまま電極で挟み評価する)

研究背景 で示した通りアントラキノン等のキノン類がエレクトロクロミズムを示す有効な発色団であることを見出し、それにドナー部位(酸化活性部位)となるピチオフェン部位を連結したエレクトロクロミック液晶材料を合成し、その素子化を行ってきた。しかし、これらは素子を電解質に浸した系のみエレクトロクロミズムを発現する結果となった。そこで、今回の課題で上記に示したように、1) 電気化学的還元でより色が変化する骨格を用い液晶化合物の合成を行う。次いで、それらへのイオン性部位の導入を行い、液晶性の評価をする。1)を用いそれらの素子化をそれぞれの材料を用い行いエレクトロクロミズムの評価を行う。

### 4. 研究成果

我々はこれまでアントラキノン骨格を持つ液晶性エレクトロクロミック材料の開発とそのデバイス化について検討してきた。しかしながら、前節にあるように、これは幅広い電位での多色にクロミック特性には及ばなかった。そこで、新たに電気化学的な酸化と還元によりクロミズムを発現すると期待できるピレンジチオン骨格とピチオフェン部位、液晶発現部位であるトリアルキルフェニルからなる液晶材料を4種設計した(Fig.1)。その内 PQBT1 と PQBT2 の2種の化合物の合成においては、合成ステップが多く最終的な収率・収量が低いものの、新規に合成することができた。まず、これら液晶評価と電気化学的特性について検討した。PQBT1 の DSC の結果から、昇温過程、降温過程でそれぞれ2つの相転移が見られた。この相同定のため降温過程 136 °C の偏光顕微鏡観察において特有のフォーカルコニック組織が見られた。この中間相の相構造をより詳細に解析するため、降温過程 100 °C の XRD 測定を行い、この中間相を液晶相であるヘキサゴナルカラムナー相と決定した。一方、PQBT2 においても PQBT1 と類似の液晶相を発現し、その温度範囲は 215 ~ 98 °C であった(Fig.2)。これらの PQBT1 と 2 の電気化学酸化還元(CV)測定を行い、負電位側でピレノキノン部位の電気化学的還

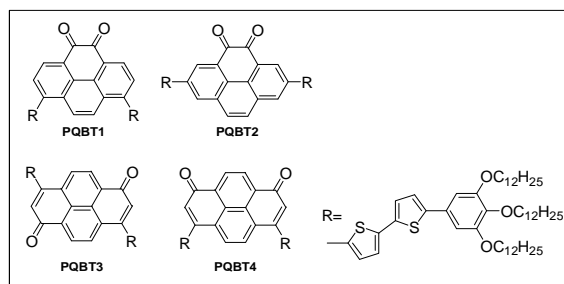


Fig.1 ピレンジチオン誘導体の分子構造

元由来する可逆なシグナル, 正電位側においては, ピチオフェン部位の電気化学的酸化に由来するピークをそれぞれ観測した。この結果を基に PQBT1 の分光電気化学測定により溶液中でのエレクトロクロミック特性について検討した。この時, 酸化側に電圧を印加した場合, 溶液の色は赤色から青色に可逆に変化し, さらにこれを還元側に電圧を印加した場合溶液の色は赤色から黄色に可逆に変化することを見出した。さらに, PQBT2 においては酸化側に電圧を印加した場合, 溶液の色は黄色から青色に可逆に変化し, さらにこれを還元側に電圧を印加した場合溶液の色は黄色から濃い黄色に可逆に変化することも見出している。いずれの化合物においてもエレクトロクロミズムは確認できたものの, 液晶温度はいずれの化合物が高温での発現であるため, それぞれの化合物の側鎖構造を変えるなど, 分子構造の修正をする必要がある。

合成に成功した 2 種の液晶化合物について検討してきたものの, これらの総収率が低く大量合成や, 反応経路の見直しを行う必要性があり, それについても検討し, 最善の合成ルートを見出している。溶液中でのクロミック特性や DSC 測定より得られた熱挙動を基に PQBT1 が良いエレクトロクロミズムを示すことを見出し, この PQBT1 を用いた液晶薄膜の EC デバイスの作製について試行錯誤検討を行い, その EC 特性について調査した(Fig.3)。この PQBT1 液晶薄膜を使った EC デバイスは, 酸化側でのクロミック特性は良好であったものの, 還元側では溶液と異なり不可逆であったため, 酸化電位におけるスイッチング速度について検討した。この PQBT1 の酸化時の色調変化の時間を測定したところ 4 秒であったのに対し, その還元時のスイッチング時間は 8 秒であった。またこの時の透過率変化は 610nm で  $\Delta T = 37\%$  と中程度のコントラストを示し, EC 材料に液晶性を持たせた効果を示すことができた。(Fig.4)

さらに並行してピオロゲン部位を持つモノマーとテルチオフェンユニットを持つモノマー, 液晶発現性のモノマーを使った重合により, 液晶性エレクトロクロミックポリマー材料について検討しており, これは電解質無しでの液晶クロミック材料を狙ったものであった(Fig.5)。しかしながら, これらモノマーの割合を変え重合を試み, エレクトロクロミック材料の創成を行っていたものの, ピオロゲンユニットの割合が多くなるにつれ, 溶液中でのクロミック特性が良くなるものの, カウンターイオンの問題や液晶相に達するまでの温度が高いなどの問題が多く表れた。ピオロゲンユニットと液晶発現性ユニットの割合を 1:10 にすると融点等の問題改善にはつながったものの, その融点は(液晶

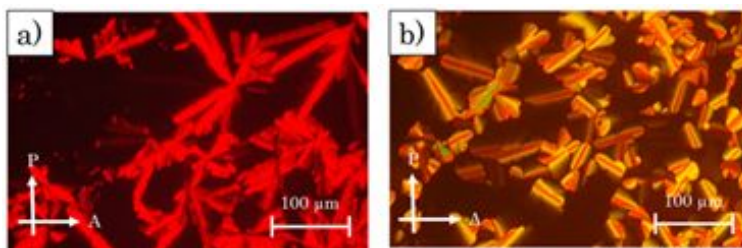


Fig.2 Polarizing optical photomicrographs of PQBT1 in the Colh phase at 144 °C (a), PQBT2 in the Colh phase at 215 °C (b) on cooling process



Fig.3 PQBT1 liquid crystalline thin film coated on ITO electrode at 85 °C. (a) electrochemical reduction, (b) electrochemical oxidation.

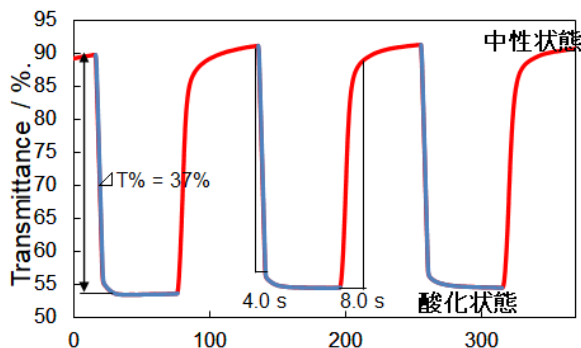


Fig.4 Transmittance change at 610 nm of PQBT1 liquid crystalline thin film coated on ITO electrode between -0.7 V (—) and +2.8 V (—) at 85 °C.

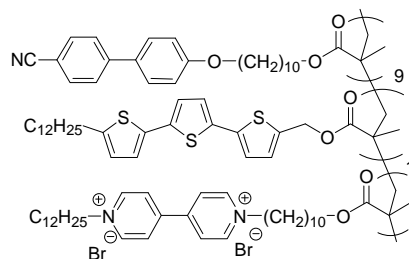


Fig.5 液晶性エレクトロクロミックポリマー材料の構造



発現温度)100 °C程度となった。現段階では、塩ユニットの導入、種類を再検討し再度分子設計を行っている。

先に示した2つの化合物で良好なクロミック特性を見出したものの、幅広い電位での多色のクロミック特性を示すものについては未だ達成できておらず、これまで合成ルートの改善が困難でその合成が滞っていた新たな2種の液晶化合物の合成を再度検討し、合成ルートを確立することができた。新規に合成した2種の液晶化合物 PQBT3 および PQBT4 はいずれも PQBT1 や PQBT2 と類似の液晶相であるヘキサゴナルカラムナー相を示した。その中でも PQBT3 は 51 ~ 106 °C の範囲で液晶相を示し、PQBT4 においては、室温以下から 160 °C の温度範囲で安定な液晶相を発現した(Fig.6)。また、PQBT3 および PQBT4 のエレクトロクロミズムの検討するにあたり、溶液中での挙動について調べた。PQBT3 および PQBT4 の電解質溶液に負電圧を印加すると電極付近の溶液の色は目視で黄から青へと変化し、良好なクロミック特性を示すことを見出した。また、正電圧側に電圧を印加すると電極付近の溶液の色は黄から青へと負電荷の時と類似したクロミック特性を示すことを見出した(Fig.7)。いずれも可逆性がありエレクトロクロミック性があることを確認した。これらを用いた素子は全て電解質溶液に溶解した化合物の測定を行っており、併せて薄膜状態でのエレクトロクロミズムの測定を行うとともに、繰り返し応答の安定性について検討した。また、素子化する際の電解質については、固体電解質やゲル電解質を Liou らの報告(Adv.Funct.Mater. 2014, 24,6422-6429)を参考に行う予定であったが、化合物類の再合成や新規の合成ルートの開発に時間を有しこれらを断念した。また、これらに電解質(イオン性)部位を持つ液晶材料の検討も行った。しかし、側鎖の末端にイミダゾリウム部位などのイオン電導性部位を導入したものについては、合成の最終段階での分離精製が困難で、今後の課題として残った。

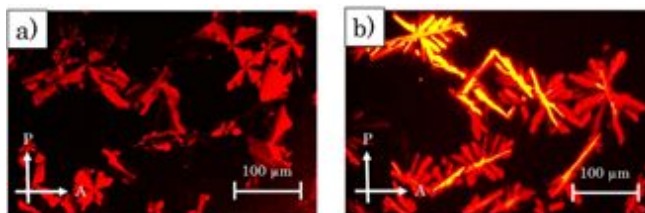


Fig.6 Polarizing optical photomicrographs of PQBT3 in the Col phase at 142 °C (a) and PQBT4 in the Col<sub>h</sub> phase at 159 °C (b).

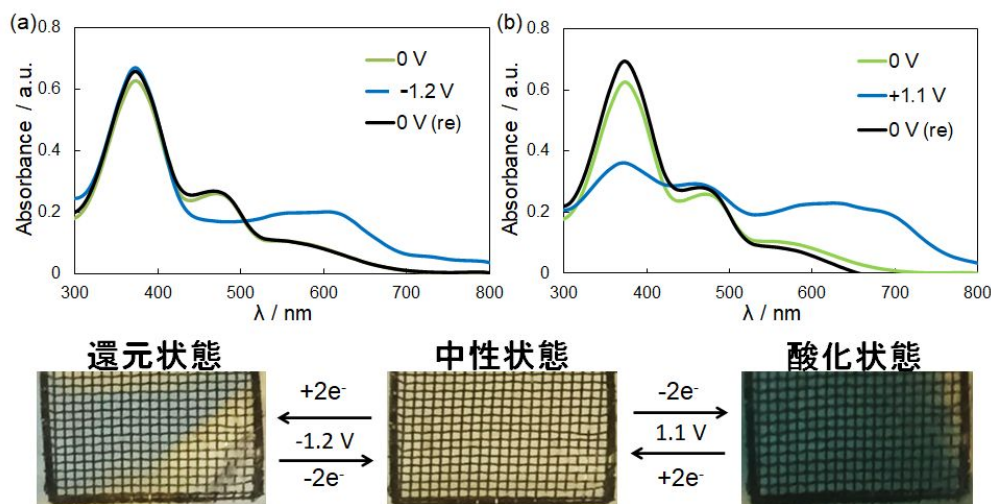


Fig.7 The opto-electrochemical spectra of 0.10 mM PQBT4 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 0.10 M nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.

この室温で液晶性を示す PQBT4 を用いて液晶薄膜の形成について検討し、それを素子化したものについても調べた(Fig.8)。その詳細は PQBT1 の時と同様、PQBT4 素子の分光電気化学測定を行い、それを評価した。初期の PQBT4 素子は中性状態で薄緑色であった。この素子に-1.2 V を印加すると、そのスペクトルは 620 nm の吸収帯が減少し、その色調は赤紫色となった。さらにこの素子に+0.5 V を印加すると、素子の色とスペクトルは基に戻りクロミック特性が見出された。続いて、PQBT4 素子に+2.0 V の電圧を印加したところ、そのスペクトルは 620 nm を中心とする吸収帯が増加し、その色調は青色へと変化した。さらに、これに+0.5 V の電圧を印加すると、クロミック特性があることが見出された。このことから PQBT4 素子は幅広い電位で三色のエレクトロクロミック特性を示す新たな材料であることを見出した。また、これらの素子の結果

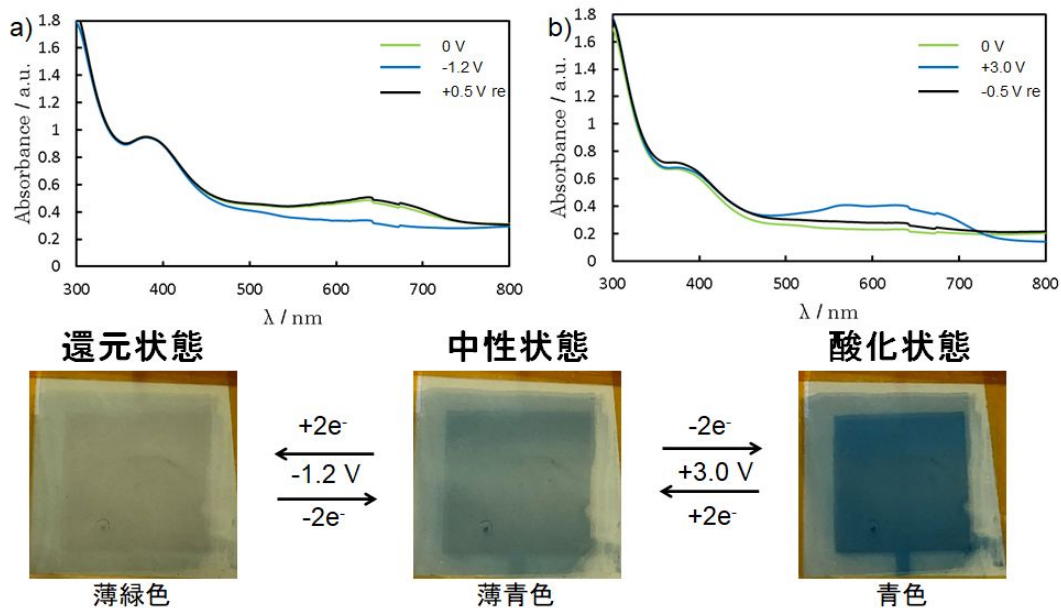


Fig.8 The opto-electrochemical spectra of PQBT4 liquid crystalline thin film coated on ITO electrode at room temperature. (a) electrochemical reduction, (b) electrochemical oxidation.

からピチオフェン部位の酸化種は 620 nm 付近の吸収帯の変化には良好なエレクトロクロミック特性を示すことがわかった。また、アクセプター部位であるピレンジオンのカルボニル基の位置や官能基の置換位置を変えることで中性種とジアニオン種の安定性や色調をコントロールすることが可能であるとわかった。これら幅広い電位で多色の変化を示す液晶性エレクトロクロミック素子の開発には成功したものの、未だそれへの電解質部位の導入により、液晶素子のみでエレクトロクロミズム性を示す材料の開発を進めている。また、このような材料と液晶性電解質を用いたエレクトロクロミック素子の開発を進めている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishiguchi Takahiro, Sugiyama Kouki, Nakamura Hiromu, Yasutake Mikio, Ohta Kazuchika	4. 巻 24
2. 論文標題 Discotic liquid crystals of transition metal complexes 57: X-ray diffraction halo jumps originated from sudden free rotation of substituent groups to induce mesomorphism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 563 ~ 576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424620500042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Hirose, Xu Zhe, Y. Kikuchi, M. Fukushima, K. Kawamura, Y. Kaguchi, K. Kodama, M. Yasutake	4. 巻 57
2. 論文標題 Polymeric fibers and microporous films by photo-crosslinking of triphenylene-derived liquid crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 605-612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29299	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Ishikawa, A. Watarai, M. Yasutake, K. Ohta,	4. 巻 22
2. 論文標題 Discotic liquid crystals of transition metal complexes 56: Synthesis of mesogenic phthalocyanine-fullerene dyads and influence of the substitution position of alkoxy chains and the kind of terminal groups on appearance of the helical supramolecular structure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 693-715
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S108842461850092X	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Yatabe, A. Kajitani, M. Yasutake, K. Ohta	4. 巻 22
2. 論文標題 Discotic liquid crystals of transition metal complexes, 55: Novel chlorine-substituted phthalocyanine derivatives showing mesomorphism and low HOMO energy level	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 32-45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424617500717	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Yasutake, M. Takatsudo, T. Tamura, K. Yamada, T. Kamiya and T. Hirose	4. 巻 85
2. 論文標題 Development of Liquid Crystal Materials Having an Anthraquinone and Bithiophene Moieties, and Their Electrochromic Properties	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 768-774
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 石川大貴, 安武幹雄, 廣瀬卓司
2. 発表標題 ビオロゲンとオリゴチオフェン部位を有する液晶性エレクトロクロミックポリマー材料の開発
3. 学会等名 2019年 液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宇都宮勇樹, 千崎卓美, 廣瀬卓司, 安武幹雄
2. 発表標題 ピレンジオンとピチオフェン部位を有する液晶性エレクトロクロミック材料の開発
3. 学会等名 2019年 液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有路冴樹, 安武幹雄, 廣瀬卓司, 鈴木陽己
2. 発表標題 液晶性トリアザコロネン誘導体の開発とその電荷輸送能
3. 学会等名 2019年 液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Ohta, K. Sugiyama, T. Nishiguchi, M. Yasutake
2. 発表標題 Establishment of two different mechanisms inducing mesomorphism for flying-seed-like and long alkylchain-substituted liquid crystals
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Senzaki, T.Hirose, M. Yasutake
2. 発表標題 Development of liquid crystalline materials having a pyrene-4,5-dione unit and bithiophene moieties and their electrochromic property
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安武幹雄, 鈴木陽己, 廣瀬卓司
2. 発表標題 液晶性トリアザコロン誘導体の開発とその電気化学的特性
3. 学会等名 2018年 液晶学会討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安武幹雄, 大井菜々子, 千崎卓美, 廣瀬卓司
2. 発表標題 ピレン - 4,5 - ジオンとピチオフェン部位を持つ液晶材料の開発とそのエレクトロクロミック特性
3. 学会等名 2017年 液晶学会討論会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 千崎卓美、安武幹雄、廣瀬卓司
2. 発表標題 ビレン - 4,5 - ジオンとピチオフェン部位を有する液晶性材料の開発とそのエレクトロクロミック特性
3. 学会等名 第7回 CFJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 監修：樋口昌芳 第六章分担	4. 発行年 2019年
2. 出版社 CMC出版	5. 総ページ数 216
3. 書名 エレクトロクロミックデバイスの開発最前線	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考