

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750207

研究課題名(和文)電気化学的酸化及び還元でエレクトロクロミズムを発現する液晶分子の創製と挙動

研究課題名(英文)The preparation and behavior of liquid crystal molecules which appear electrochromism by electrochemical oxidation and reduction.

研究代表者

安武 幹雄 (YASUTAKE, Mikio)

埼玉大学・科学分析支援センター・講師

研究者番号：70361392

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：いくつかのキノノ部位 - ビチオフェン部位を含むエレクトロクロミック材料を開発した。その内2種は、液晶性を示した。これらの液晶相の挙動はPOM観察、DSC測定、XRD測定によって決定した。これらから液晶相は、ラメラ相であることがわかった。

これらの電気化学的挙動を検討した。これらは還元側で可逆な酸化還元反応を示した。一方酸化側では、明確なピークは観測されず、ラジカルカチオンが不安定であることが示唆された。次いで、ITO電極を塗布したセルに調製溶液を挟み、負電荷-2.0 Vに電圧を印加し、その色の挙動を観察した。さらに酸化側の色の変化を観るために、3.0 Vの電圧を印加し、その色の挙動を観察した。

研究成果の概要(英文)：Two kinds of liquid crystal compound having an anthraquinone and bithiophene moieties were synthesized. The mesophases exhibited, have been characterized by means of polarized optical microscopy observation (POM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) studies. The observation results, those phase was lamellar phase. Furthermore, those electrochemic properties were examined by cyclic voltammetry (CV). And the electrochromism of the liquid crystal compounds was also examined by UV-vis spectra. Moreover, the electrochromic devices were made and the color property in the electrochemistry was observed.

Finally mixture of an ionic liquid crystal and an electrochromics material was prepared, and it was examined. However, they caused phase separation.

研究分野：化学

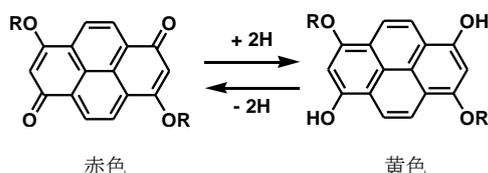
科研費の分科・細目：材料化学・機能材料

キーワード：液晶 エレクトロミック材料 キノン チオフェン

1. 研究開始当初の背景

近年ポリマー等を用いたエレクトロクロミック素子の開発が行われている。しかし、これら素子はポリマーの中でも剛直なポリチオフェンが用いられていることが多く、そのため加工性等に問題を残している。そこで柔軟かつ流動性を持つ状態である液晶相に着目した。これらの柔軟性かつ加工性に富んだ状態を持つ物質を用いれば、電子ペーパー等の電子材料として使える可能性を秘めている。

我々は、これまでピレンにキノン及びヒドロキノンを導入した液晶分子を合成し、その相構造の同定と電気化学的な性質について研究を行ってきた。面白いことにこれらの化合物は、酸化体であるキノン体では赤色であるのに対し、これを化学的に還元したヒドロキノン体は黄色であった。また、キノン体の電気化学的還元において1電子還元電位は  $-0.65\text{ V (vs Fc/Fc^+)}$  であり還元を起しやすいためであることを確認してきた。この色の变化が液晶状態で起りえるかは現在検討中である(Scheme 1)。また、負電荷で発色するエレクトロクロミック材料は、ピオロゲンやイミダゾール誘導体で幾つか報告例があるものの、中性分子でのこのような挙動の例は少ない。これらを基にエレクトロクロミック材料について検討している。



Scheme 1 ピレン誘導体酸化還元反応

近年、エレクトロクロミック材料が注目を集めている。この材料の長所は電気化学的に物質の色を変化させることが可能であるため、バックライトやカラーフィルターを使わずともカラー表示を実現できることである。そのため、電子ペーパーなどの表示デバイスとして応用が期待されている。しかし、この材料の研究はほとんどポリマーで行われていることが多く、加工性や応答速度に問題がある。そこで、最近結晶の秩序性と液体の流動性を併せ持つ液晶性分子が注目を集め、幾つか合成されている。液晶相を発現するエレクトロクロミック材料は均一な薄膜加工性に優れ、分子の配向が均一であるため応答速度の向上や均一な薄膜加工の点で有利であることが予想されている。それらの報告例としてピオロゲンユニットを有する液晶分子およびオリゴチオフェンを有する化合物が幾つか報告されている。しかし、報告されているこれらのピオロゲン誘導体においては、1電子還元において発色を示すが2電子還元で発色が消えるため、電位の制御が難しい。また、オリゴチオフェン類において

は、酸化状態でのみ発色現象が確認されている。つまり、いずれの化合物も還元状態のみ及び酸化状態のみでの単純な発色である。さらに、いずれの報告も液晶化合物を電極ではさみ電解質溶液に浸して測定した結果である。

2. 研究の目的

本研究では、各々の液晶性エレクトロクロミック分子の特徴を活かした材料の開発ができないかと考え、Fig.1 に示す分子に着目した。

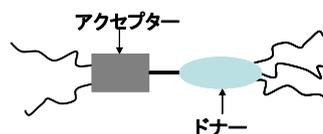


Fig.1 DA型液晶分子

エレクトロクロミックの発現と液晶性を持つ分子の設計は難しいが、上記の分子の良い点を効率よく合わせれば、不可能ではない。つまり、酸化活性な部位(ドナー)と還元活性な部位(アクセプター)の組み合わせにより、5段階の色の变化を電気化学的に行える液晶分子設計が行えるであろう(Fig.2)。また、今まで問題点となっていた”液晶化合物を電極ではさみ電解質溶液に浸した電解反応”について解決するため電解質と類似組成の部位を液晶性化合物の分子構造に導入することができないか検討の余地がある。これらのことを踏まえ、これまで我々の報告で用いてきたキノン類をアクセプター部位とし、チオフェン類をドナー部位とすれば新規なエレクトロクロミックを発現する液晶分子が作れる可能性を秘めている。

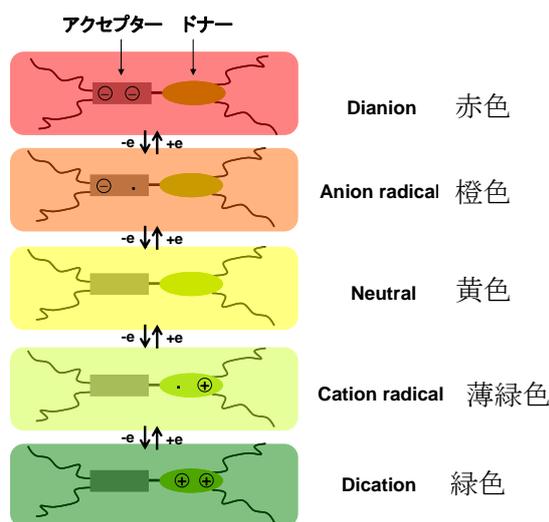


Fig. 2 DA 液晶分子の酸化還元による色彩変化

これら酸化還元の色彩変化は、キノン部位を有する化合物では負電位で黄色から赤色への変化を示し、チオフェン部位を有する化合物では正電位で黄色から濃い緑色への変化が予想される。また、これの改良型として、アクセプター部位あるいはドナー部位にア

ンモニウムユニットを導入することで電解質なしでの電解反応が行えることが予想できる。このような液晶性化合物の創製を目指し、本申請では、「酸化及び還元電位でエレクトロクロミズムを発現する液晶化合物の創製とその挙動」について検討することを目的とする。

本研究では、1) 還元と酸化状態で発色するキノン類とオリゴチオフェン類を導入した液晶分子の合成、2) これらの液晶状態における酸化還元部位の電気化学的な挙動、3) その発色機構について詳細に検討する。さらに4) 電子ペーパー材料としての用途を検討することを目的として研究を進める。

### 3. 研究の方法

本研究では、「酸化及び還元電位でエレクトロクロミズムを発現する液晶化合物の創製とその挙動」について明らかとするため、(1) ドナー-アクセプターユニットを接合した液晶性化合物の合成と相挙動と液晶相の構造について詳細に検討する。

(2) (1) で確認を行った化合物類についての電気化学的酸化及び還元によってエレクトロクロミズムが発現するか液晶セルを電解溶液に浸し電位を+及び-にふることで色の変化を UV-vis-NIR スペクトルで確認、色の化学種の特徴・安定化要因を見出す。

(3) (1) で合成した液晶性化合物に電解質と類似構造を導入し、電解溶液に浸さずに電解酸化及び還元を行うことでエレクトロクロミズムを発現することができるかを確認する。

### 4. 研究成果

我々の研究では、これまでピレンにキノン及びヒドロキノンを導入した液晶分子を合成し、その相構造の同定と電気化学的な性質について研究を行ってきた。キノン誘導体とヒドロキノン誘導体では、色が異なる。このようなキノン構造の還元に伴う色の変化に着目した。研究当初はピレンキノン体を臭素化し、ドナーとなるオリゴチオフェン部位の導入を行ない、その酸化還元におけるクロミズムを検討していたが、ピレンキノンの臭素化の収率がさほど高くない上に、テトラブロモピレンの酸化時に生じるキノン異性体の分離が困難であった (scheme 2)。

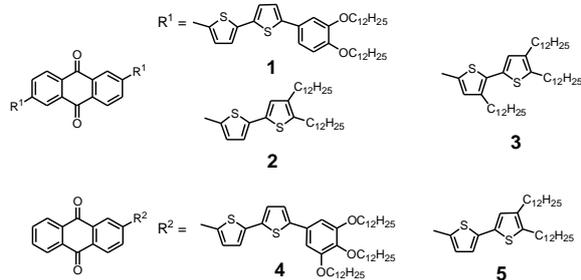


**Scheme 2**

単体での液晶性、エレクトロクロミズム等の物性評価が困難となった。そこで、異性体を生じず、ポリマー半導体材料のユニットとして注目されている。また、これまで我々が開発したアントラキノン骨格を持つものもピレンキノン同様、色の変化をする。これま

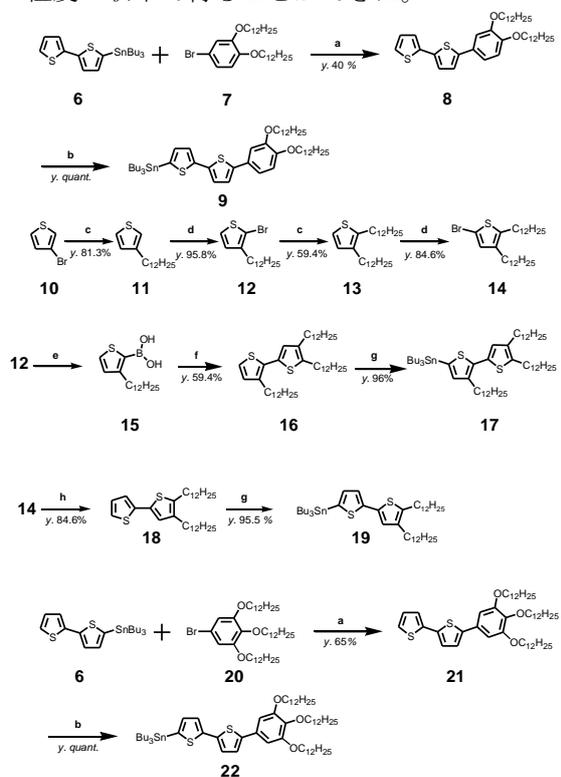
でエレクトロクロミズムを発現するものは電解質溶液を用いなければ、電気化学的な色の変化が顕著に観られないものがほとんどであった。

アントラキノン部位をコア部に有する5つの誘導体 1~5 の合成を行った (Fig. 3)。



**Fig. 3** 合成したアントラキノン誘導体

誘導体 1~5 のドナーユニットであるビチオフェン誘導体の合成は Scheme 4 に従って中程度の収率で得ることができた。

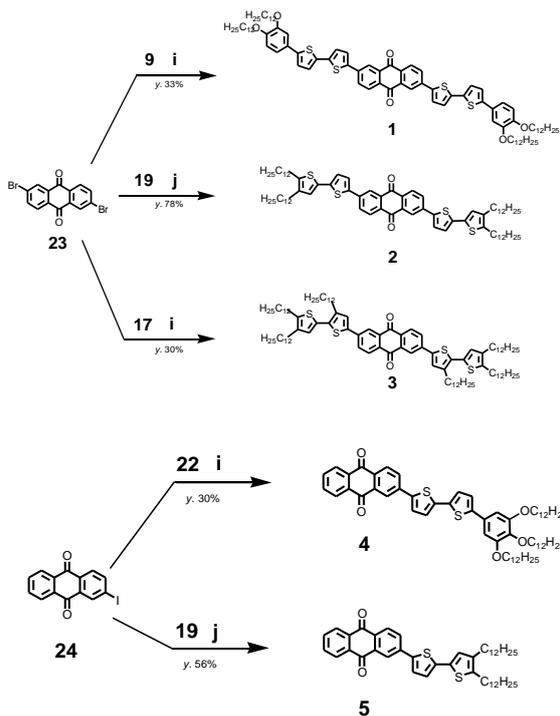


a) cat.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  / toluene-DMF, 110 °C, b) 1)  $\text{nBuLi}$  / dry THF, -78 °C, 2)  $\text{nBu}_3\text{SnCl}$  / dry THF, -78 °C, c)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{MgBr}$ , cat.  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  / dry ether, 0 °C to reflux, d)  $\text{NBS} / \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CHCl}_3$ , 0 °C to r.t., e) 1)  $\text{nBuLi}$  / dry THF, -78 °C, 2)  $(\text{iPrO})_3\text{B}$  / dry THF, -78 °C, 3) 1N  $\text{HCl}$  aq. f) 12, cat.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  / dry toluene -  $\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , g) 1)  $\text{nBuLi}$  / dry THF, -78 °C, 2)  $\text{nBu}_3\text{SnCl}$  / dry THF, 0 °C, h) 2-(tributyltin)-thiophene, cat.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  / toluene-DMF, 110 °C

**Scheme 3** ビチオフェン類の合成

ここで合成したビチオフェン類と電子アク

セプター部位となるアントラキノン部位とのカップリング反応を続けて行なった。



i) cat.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  / dry toluene, reflux j) cat.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  / dry DMF, 80 °C

#### Scheme 4 エレクトロクロムズム材料の合成

合成した **1**~**5** はそれぞれ収率が中程度であった。今後、鈴木宮浦カップリング反応や反応温度、パラジウム触媒等の検討を行なっていく必要がある。

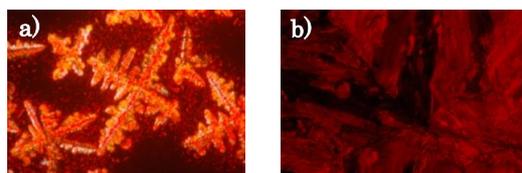
合成した **1**~**5** についてそれぞれ昇温、降温の DSC 測定と POM 観測を行った (Table 1, 2)。**4** と **5** は、アントラキノンとビチオフェン部位が 1 : 1 の誘導体である。これらは、アントラキノン誘導体の対称性を落とし、液晶性の発現を狙って合成したものの液晶相は発現しなかった。また、**3** についても、側鎖の導入が、立体障害のため中間相を発現しなかったのだろう。**1** と **2** は、DSC 測定結果から、昇温過程と降温過程で、それぞれ複数の相転移ピークを観測した。さらに、**1** と **2** の POM 観測を行ったところ、**1** では降温過程 115 °C でテトラゴナル相に観られる樹状組織を、**2** においては、降温過程 140 °C でモザイク組織を観察した。

**Table 1** Phase transition behaviors of **1**, **2**, **3**, **4** and **5** on heating process

	Phase transition temperatures (°C) and enthalpies (kJ/mol)		
	Heating		
<b>1</b>	Cr 108 (12.5) X 145.8 (18.4)	I	
<b>2</b>	Cr <sub>1</sub> 73.0(12.0) Cr <sub>2</sub> 145.8 (17.6) Sm 155.8 (14.6)	I	
<b>3</b>	Cr 53.9 (32)	I	
<b>4</b>	Cr 145.6	I	
<b>5</b>	Cr 88.4 (28.7)	I	

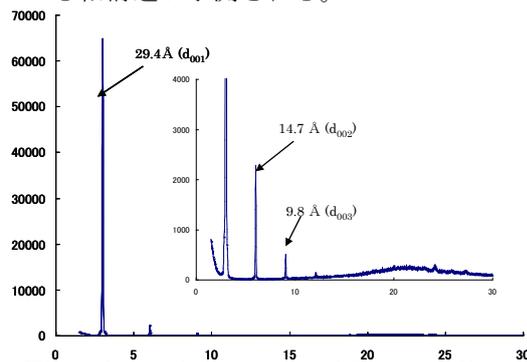
**Table 2** Phase transition behaviors of **1**, **2**, **3**, **4** and **5** on cooling process.

	Phase transition temperatures (°C) and enthalpies (kJ/mol)		
	Cooling		
<b>1</b>	I 117 (19) X 89.0 (4.8)	Cr	
<b>2</b>	I 149.0 (21.9) Sm 121.0 (24.2) Cr <sub>2</sub> 9.3(10.8)	Cr <sub>1</sub>	
<b>3</b>	Cr 24.6 (34)	I	
<b>4</b>	Cr 140.3	I	
<b>5</b>	Cr 47.6 (29.3)	I	

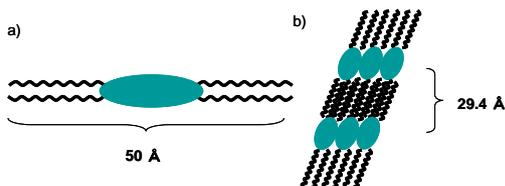


**Fig.4** POM texture of a) **1** at 115 °C and b) **2** 140 °C on Cooling.

**2** の DSC 測定の結果から、昇温過程と降温過程で、それぞれ複数の相転移ピークが観測された。さらに、**2** の POM 観測を行ったところ、それぞれの相転移において中間相を支持する組織が観られなかった。そこで、中間相の構造を詳細に XRD 測定により解析を行った。135 °C における XRD 測定の結果を Fig. 5 に示す。低角側の 3 本の反射ピーク 29.4 Å, 14.7 Å, 9.8 Å のピークは、それぞれ  $d_{001}$ 、 $d_{002}$ 、 $d_{003}$  と同定できる。この中間相はスメクチック (Sm) 相であることが示唆される。また、XRD 測定から得られた層間距離 29.4 Å であり分子軌道計算から求められた分子長 50 Å の方が長い。従って、Fig. 6b に示す層間で末端アルコキシ鎖が相互に入り込んでいる相構造が予測される。



**Fig.5** Optical texture and X-ray diffraction pattern of **2** at 135 °C.



**Fig.6** a) Molecular structure and b) Phase structure of **2**.

さらに、**2** における XRD 測定からは詳細

な同定はできていない(Fig.7)。今後さらに解析を進める予定である。

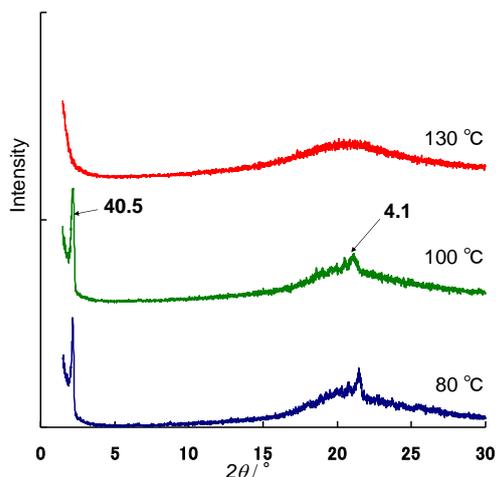


Fig.7 Optical texture and XRD pattern of 1.

### 1 の電気化学的特性

1 の電気化学測定をサイクリックボルタメトリー(CV)測定により行った (Fig. 8a)。CV測定は、 $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  を電解質として用い、0.10 M 乾燥ジクロロメタン溶液を調製し、その溶液を用いて 1 溶液 (1.0 mM) を調製した。1 の還元側の電位変化に伴い半波電位  $E_{1/2}$  -1.07 V と -1.54 V の可逆な酸化還元を観測した(Fig. 8 a)。この結果からアントラキノン部位でのラジカルアニオンとジアニオンの段階的な形成が示唆される。また、このシグナルからモノアニオン、ジアニオンは安定性を持っていると考えられる。

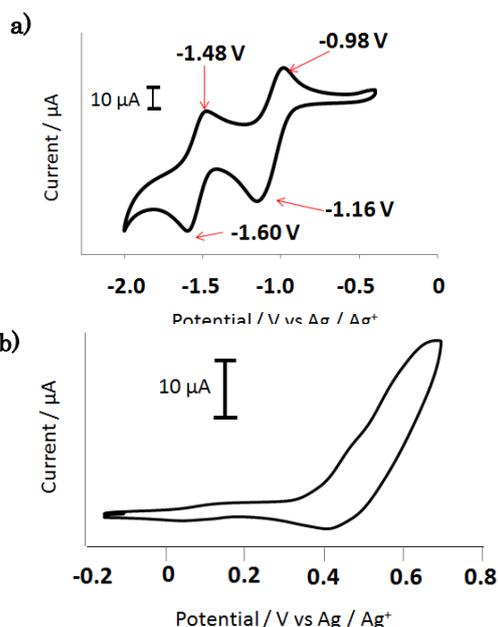


Fig. 8 The cyclic voltammogram of 1 (1.0 mM) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.10 M) at a scan rate of  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . a) reduction b) oxidation.

さらに、酸化側の電位変化の挙動を Fig. 8b に示す。ここでは明確なピークは観測されな

かった。このことから、一度に複数の電子酸化が行われジカチオンまたはテトラカチオンを形成したものと考えられる。また、1 は不可逆な挙動を示すことが示唆される。

この電気化学的な還元による色の変化を UV/vis 測定で観るため、この溶液に 0 V, -0.5 V, -1.0 V, -1.4 V, -1.8 V の印加電位をかけ、1 の吸収スペクトルを観察それぞれ観察した。それを Fig. 5 に示す。

負に電位を走引すると、1 の吸収スペクトルは 390 nm と 560 nm の吸収帯が増加した (Fig. 9a)。特に -1.0 V, -1.4 V のときのスペクトル変化は大きく。CV 測定結果から考えると、これがラジカルアニオンに由来するスペクトルであると示唆される。逆に 1 を還元した状態の -1.8 V から -1.3 V, -1.0 V, -0.5 V, 0 V の中性状態に戻した際の吸収スペクトルの変化を Fig. 9b に示す。Fig. 9a の際に増加した 390 nm と 560 nm の吸収帯の減少が観られた。ここでも 1 のスペクトル変化に可逆性がある事が支持される。

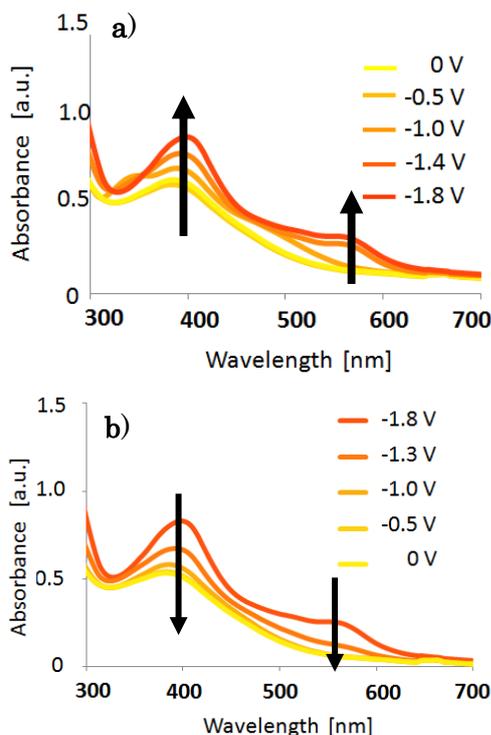
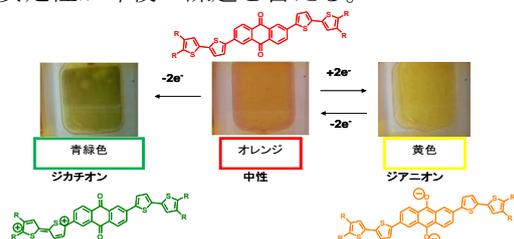


Fig. 9 The UV-vis spectra of 1 (1.0 mM) observed during the reduction in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.10 M). a) 0  $\rightarrow$  -1.8 V, b) -1.8  $\rightarrow$  0 V.

さらに正に電位を走引した際の詳細な吸収スペクトルの変化は観られなかったものの、溶液の色の変化は青緑色となった。この青緑色への変化したものに対して、電位を 0 V に戻しても色は戻らず、これが不可逆であった。

次いで、ITO 電極を塗布したセルに、1 の溶液を導入し、-2.0 V の電圧を印加すると、黄色から赤色への変化が観られた。また、これを 0 V に戻すと、赤色から黄色へと可逆な色の変化を示した。さらに酸化側の色の変

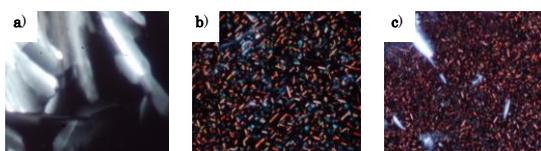
化を観るために、3.0 V の電圧を印加すると、黄色から青緑色への色の変化が観られた。しかし、これを中性状態にするため 0 V 電位を戻しても色は戻らず不可逆な色の変化のみを示した。この結果は、ラジカルカチオンの安定性が今後の課題と言える。



**Fig.10** エレクトロクロミック材料の電気化学的特性—色の変化

## 2 と液晶性イミダゾリウム塩との混合物の液晶性の検討

液晶状態でのエレクトロクロミズムを検討するため、液晶性イミダゾリウム塩と **2** の混合物における液晶性の検討を行った。液晶性イミダゾリウム塩に 1wt% の **2** を混合し、その液晶性を確認した。DSC 測定において昇温、降温課程では、液晶性イミダゾリウム塩の DSC チャートと同様なものが得られたものの、POM 観測において、降温課程、約 115°C で **2** の結晶の析出が確認された(Fig. 11b)。



**Fig.11** POM textures of imidazolium liquid crystalline and **2**(1wt %) on cooling process at a) 145°C, b) 115°C, c) 35°C.

この相分離系では、エレクトロクロミズムの測定が困難なため、今後、液晶性電解質の検討を行っていく予定である。詳細には、**2** と類似の相を発現する液晶性電解質を検討していく予定である。また、145 - 120°C の範囲で、液晶性イミダゾリウム塩に 1wt% の **2** は、均一系であるのでこの温度範囲でのエレクトロクロミズムの確認を今後、行う予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Aya Ishikawa, Kenta Ono, Kazuchika Ohta, Mikio Yasutake, Musubu Ichikawa and Eiji Itoh, Discotic liquid crystals of transition metal complexes 50†: spiranthes-like supramolecular structure of phthalocyaninefullerene, dyads, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2014, 18, 366-379.

② Lisa Tauchi, Takahiro Nakagaki,

Masahiro Shimizu, Eiji Itoh, Mikio Yasutake and Kazuchika Ohta, Discotic liquid crystals of transition metal complexes49: establishment of helical structure of fullerene moieties in columnar mesophase of phthalocyaninefullerene, dyads, J. Porphyrins Phthalocyanines, 2013, 17, 1080-1093.

[学会発表] (計 6 件)

① Kazuchika Ohta, Masahiro Shimizu, Lisa Tauchi, Takahiro Nakagaki, Aya Ishikawa, Kenta Ono, Ayumi Watarai, Musubu Ichikawa, Eiji Itoh, and Mikio Yasutake, Liquid Crystals and Homeotropically Aligned Thin films Based on Phthalocyanine-Fullerene Dyads toward Solar Cells, 2014/2/27-28, 2<sup>nd</sup> International symposium self-organizing molecular semiconductors, (Tokyo, Tokyo Institute of Technology)

② 安武幹雄, 山田佳那, 廣瀬卓司, アントラキノン部位とビチオフェン部位を持つ液晶材料の開発, 2013/9/8-10, 2013 年液晶討論会(大阪大学・豊岡キャンパス)

③ 宮崎悠太郎, 安武幹雄, 廣瀬卓司, 側鎖にトリアルキルシリル基を導入したディスコチック液晶化合物の合成と物性, 2012/9/5-7, 2012 年液晶討論会(千葉大学)

④ 渡部瑞樹, 高位博明, 安武幹雄, 廣瀬卓司, チオフェン構造を導入したピレン誘導体の合成および物性, 2012/9/5-7, 2012 年液晶討論会(千葉大学)

⑤ Yutaro Miyazaki, Mikio Yasutake, Takuji Hirose, High Soluble Discotic Liquid-Crystalline Materials Based on Triphenylene and Hexabenzocoronene with Trialkylsilylethynyl Groups, 2012/2/21-22, 1<sup>st</sup> International symposium self-organizing molecular semiconductors (Tokyo, Tokyo Institute of Technology)

⑥ 近藤康太, 廣瀬卓司, 安武幹雄, Stiff-stilbene 骨格をコア部に持つ液晶材料の開発と光異性化挙動, 2011/9/11-13, 2011 年液晶討論会(東京都市大学)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

安武 幹雄 (YASUTAKE, Mikio)

埼玉大学・科学分析支援センター・講師

研究者番号: 70361392