

液晶性アントラキノン類のエレクトロクロミズム：イオン性液晶中での電気化学的挙動

代表者：氏名 安武幹雄 (科学分析支援センター・講師)

1 背景・目的

近年、省資源・省エネルギー型の次世代表示デバイスとして、電子ペーパーが注目を集め、開発がすすんでいる。電子ペーパーは紙のように薄く、また低消費電力であるため、新聞や雑誌等の紙媒体の代替品として期待される。現在、電子ペーパーはモノクロ表示が主流であるが、エレクトロクロミック方式では物質の電気化学的な酸化還元により色彩を変化させるため、カラー表示が実現できる。エレクトロクロミックとは、電気化学的な酸化還元で化合物の電子状態を変化させ色が変わる現象を呼んでおり、これらを発現するものの多くは、溶液状態、もしくは溶液に固体を浸した状態のものがほとんどであり、材料として用いるには非常に困難と言える。^{1,2)}

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。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。また、これまで我々が開発した

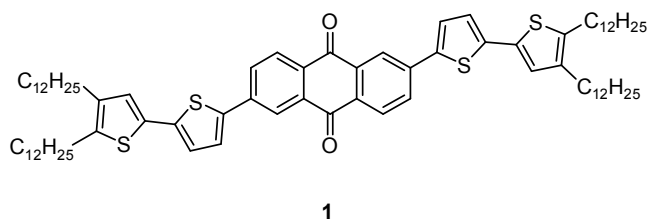


Fig.1 液晶性アントラキノンオリゴチオフエンの構造

アントラキノン骨格を持つものもピレノキノン同様、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。そこで本プロジェクトでは、まず始めに還元的にクロミズムを生じる部位としてアントラキノン類を、酸化的にクロミズムを生じる部位としてチオフエン類を持つ液晶材料(Fig. 1)を開発し、その物性の評価を行ったので報告する。次いで、電解質の代わりとして液晶性イミダゾリウム(Fig. 2)を用いて液晶性クロミック材料を調製したので報告する。

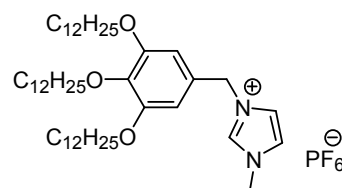


Fig.2 液晶性イミダゾリウム

2 結果と考察

・1の液晶性

Table 1 Phase transition behaviors of 1

Phase transition temperatures (°C) and enthalpies (kJ/mol)	
Heating	Cooling
1 Cr ₁ 73.0(12.0) Cr ₂ 145.8 (17.6) Sm 155.8 (14.6) I 149.0 (21.9) Sm 121.0 (24.2) Cr ₂ 9.3(10.8) Cr ₁	

Scan rates were 5 °C / min. Transition temperatures were determined by DSC.

Abbreviations : Cr = Crystalline, Sm = Smectic phase, I = Isotropic liquid.

1のDSC測定の結果から、昇温と降温過程で、それぞれ複数の相転移ピークが観測された。さらに、1のPOM観察を行ったところ、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い、中間相がスメクチック(Sm)相と同定した。

・1の電気化学的特性

1の電気化学測定をCV測定により行った。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。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

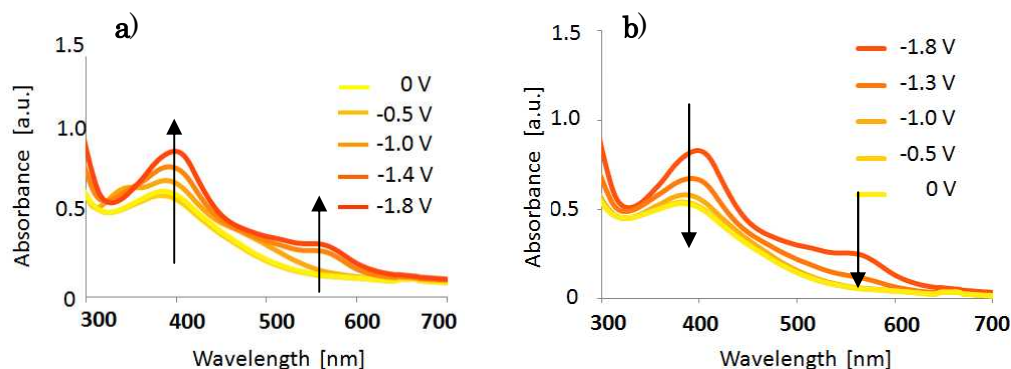


Fig. 3 The UV-vis spectra of **1** (1.0 mM) observed during the reduction in CH_2Cl_2 containing Bu_4NClO_4 (0.10 M). a) $0 \rightarrow -1.8$ V, b) $-1.8 \rightarrow 0$ V.

えられる。さらに、酸化側の電位変化の挙動では明確なピークは観測されなかった。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. 3aに示す。CVより、これらは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. 3bに示す。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。

・1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1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1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1の結晶の析出が確認された(Fig. 4b)。

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

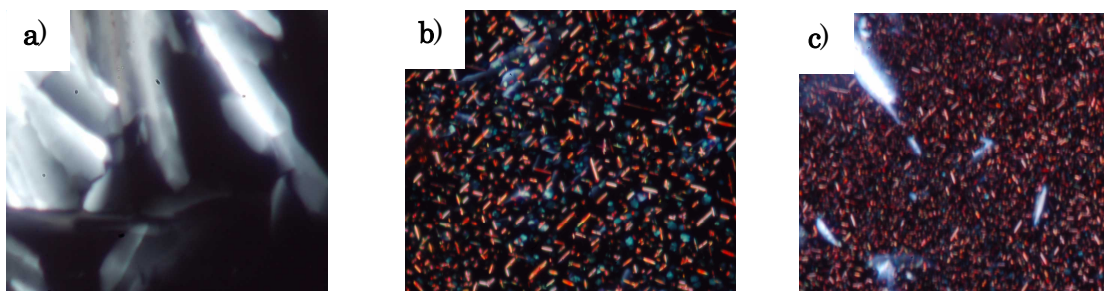


Fig. 4 POM textures of imidazolium liquid crystalline on cooling at a) 145°C, b) 115°C, c) 35°C.

く予定である。詳細には、1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1では、均一系であるため(Fig. 4a)、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。

3 参考文献

- 1) K. Isoda, T. Yasuda, T. Kato, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4522-4528.
- 2) S. Yazaki, M. Funahashi, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13206-13207.