

酸化還元活性なコアを有する液晶化合物の合成と電気化学的特性

プロジェクト代表者：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ている。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。しかし、一般にエレクトロクロミズムは電解溶液中で観察されているものがほとんどであるため、加工性や応答速度の点から表示デバイスとして用いるには困難といえる。^{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。キノン構造を持つ液晶化合物は、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。液晶相を示す化合物に酸化還元活性な部位を持たせれば、均一な薄膜加工を容易に行うことができ、軽量かつフレキシブルなカラー表示デバイスとなる可能性を秘めている。そこで本プロジェクトでは、エレクトロクロミズムを生じる還元活性な部位としてキノン類を酸化活性な部位としてチオフェン類に着目し (Fig. 1)、これらを有する液晶性エレクトロクロミック材料の開発を目的とした。

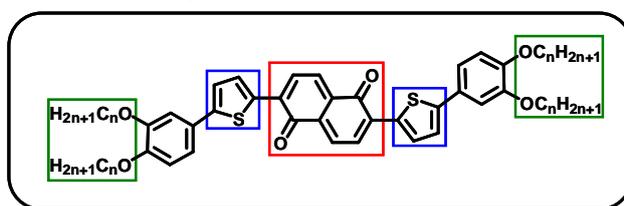
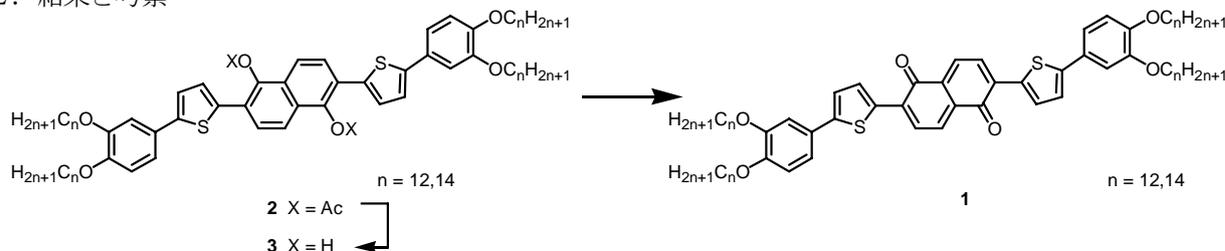


Fig. 1 液晶性エレクトロクロミック材料の設計

2. 結果と考察



Scheme 1

1 の合成を目的に 2 を合成し、3 の酸化を種々検討したが、1 の生成には至らなかった。今後、酸化条件の検討等を行っていく。今回、1 の生成を確認できなかったため、1 の前駆体 2 の液晶性とその相構造と電気化学的酸化に伴う色の変化について検討した。

Table 1 Phase transition behaviors of 2 (n=12, 14).

Compound	Phase transition temperatures (°C) and enthalpies (kJ/mol)	
	Heating	Cooling
2 (n=12)	Cr ₁ 95.8 (14.9) Cr ₂ 107.3 (19.9) I	I 111.6 (1.9) Cr ₂ 89.1 (37.6) Cr ₁
2 (n=14)	Cr ₁ 44.2 (6.5) Cr ₂ 104.8 (55.3) Sm 137.9 (17.5) I	I 129.1 (21.3) Sm 96.5 (58.7) Cr ₁

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

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

2 ($n = 12, 14$) の相転移挙動を Table 1 に示す。DSC 測定より、**2** ($n = 12$) は昇温過程において 2 つの相転移、降温過程において 2 つの相転移をそれぞれ観測した。また、**2** ($n = 14$) は昇温過程において 3 つの相転移、降温過程において 2

つの相転移を観測した (Table 1)。これらの相について POM 観察を行った。

2 ($n = 12$) では中間相を観察できなかったが、**2** ($n = 14$) は、モザイク組織を観察した。そこで、このモザイク組織を発現した中間相の詳細な相同定をするために、

XRD 測定を行った。XRD 測定の結果 (Fig. 2)、低角側に 3 本の反射ピークが観測された。35.4 Å、17.6 Å、11.7 Å のピークは、それぞれ d_{001} 、 d_{002} 、 d_{003} と同定できる。このことから、この

中間相はスメクチック (Sm) 相であることが分かった。しかし、XRD 測定から得られた層間距離 35.4 Å よりも分子軌道計算から求められた分子長 55 Å の方が長い。従って、Fig. 3(b) 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。

また、この **2** ($n=14$) の電気化学特性を CV 測定装置で調べたところ、+0.30 V と +0.64 V で準可逆な酸化還元が観測された。これらは、チオフェン部位の酸化によるものであり、2 電子酸化によるジカチオンの形成が示唆される。³⁾ この準可逆な酸化が色の変化を伴っているかを確認するために、1 V の酸化条件下での可視測定を行った (Fig. 4)。**2** ($n = 14$) の可視吸収スペクトルでは 470~580 nm の吸収帯が減少し、650~800 nm の吸収帯が増加した。この吸収スペクトルの変化はジカチオンの形成によるものであろう。

3. まとめ

キノン構造を持つ **1** の合成には至らなかったが、ナフタレン骨格をコア部に持つ液晶化合物 **2** ($n = 12, 14$) の合成を行った。**2** ($n = 14$) の液晶相は、Sm 相であった。今後、キノン構造を持つ **1** の合成を行い、材料開発を進める。

4. 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.
- 3) T. Yasuda et al., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 411-419.

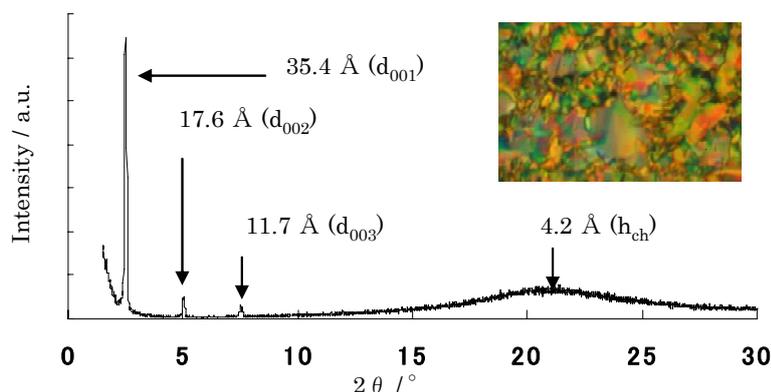


Fig. 2 Optical texture and X-ray diffraction pattern of **2** ($n = 14$) at 130 °C.

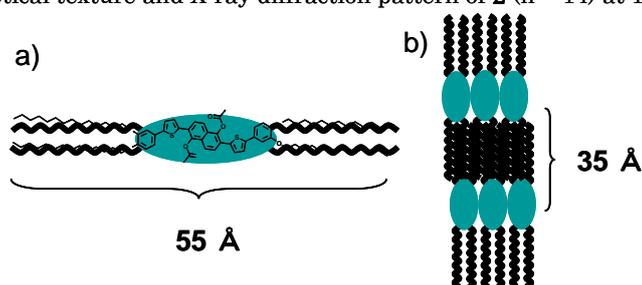


Fig. 3 (a) Molecular structure and (b) Phase structure of **2**.

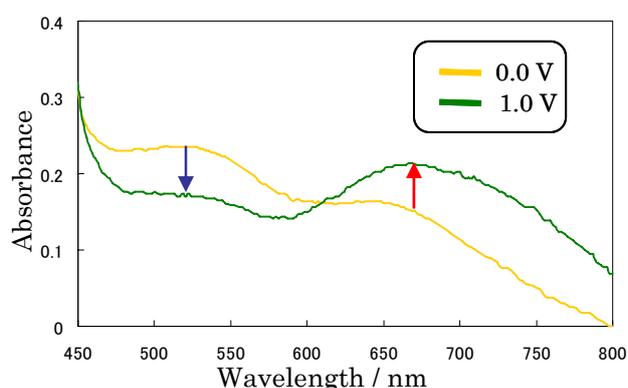


Fig. 4 Vis spectra of **2** ($n=14$) (1.0 mM) overexposed in a CH_2Cl_2 solution of Bu_4NClO_4 .