

# 論文審査の結果の要旨

氏名 岩永 寛規

本論文は12章からなり、第1章、第2章は序論、第3章はPPP-CI法による吸収スペクトルの予測、第4章は二色性色素のフッ素系液晶に対する飽和溶解度の半経験式、第5章は新規アントラキノン類二色性色素の合成と飽和溶解度、第6章はクマリンおよびチオクマリン類二色性色素の物性、第7章はオリゴチオフェン類色素のソルバトクロミズムを用いた、フッ素系液晶に溶解した二色性色素の液晶相中における溶媒和の形態、第8章では、二色性色素の置換基の運動性を考慮した液晶に対する溶解性理論、第9章では高溶解性、高二色性比を実現する二色性色素の分子設計指針、第10章では本研究で得られた新規二色性色素及び新しい知見の3層積層型反射型液晶表示素子への応用、第11章、第12章では総括と展望、結論が述べられている。

## アントラキノンおよびクマリン類二色性色素の分子構造と飽和溶解度

PPP-CI法による吸収スペクトル、二色性比の予測から、色純度に優れる二色性色素として、図1に示す分子構造のアントラキノン類 **A** およびクマリン類二色性色素 **B** を選択した。これらの色素について、分子構造とフッ素系液晶に対する飽和溶解度を中心とした物性との相関を検討した。結果を表1と2に示す。なお、二色性色素の物性の検討には、フッ素系液晶材料 (LIXON 5052xx, チッソ石油化学社製) を用いた。

イエロー二色性色素 **1** は従来のシアノビフェニル系液晶 E7 に対しては室温で 1.7 wt% 溶解する。これに対して表1に示すように、イエローの二色性色素 **1, 2, 3, 4** (対称形状) は、フッ素系液晶に対してはほとんど溶解しないことが分かった。

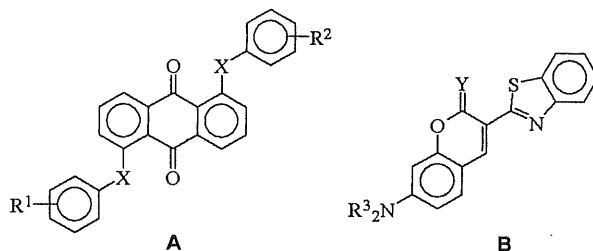


図1. アントラキノン類二色性色素 **A** とクマリン類二色性色素 **B** の分子構造。

マゼンタの二色性色素 **5** も同様に飽和溶解度は小さい。これらの結果は、対称形状の色素はこれから主流になるフッ素系液晶に対応できないことを示す。従来の溶解性向上法であるフレキシブルな置換基 (*n*-Bu 基) の導入を行ったマゼンタ色素 **6** は、室温では高溶解性だが低温においては溶解度が急激に減少することが分かった。これに対し、非対称形状の二色性色素 **7, 8, 9** は室温で高溶解性でありかつ低温においても高溶解性を保つことができる。マゼンタ色素 **9** は低温における溶解度が 0.6 wt% と、色素 **6** と比較して温度依存性が小さいことが特徴的である。二色性色素 **8** は、**7** のメタ位に CF<sub>3</sub> 基を導入した分子構造である。CF<sub>3</sub> 基の導入によって分子全体の双極子モーメントが大きくなり、色素分子間の相互作用が大きくなるため、飽和溶解度は低下すると予想される。しかし実際には表1に示すような大幅な溶解度の向上が観測された。

また色素 **A** (X=S) の二色性比は約 10 であり、末端の置換基の種類に依存せず高いものであった。一方、色素 **A** (X=NH) の二色性比は 6-7 と小さく、アントラキノン骨格との接続部の種類が二色性比に大きく影響することが示唆される。

表1. 二色性色素 **A** の分子構造とフッ素系液晶中における飽和溶解度の関係

Dye Color	Molecular Structure			Solubility (wt %)	
	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	r.t.	-6 °C
<b>1</b> Yellow	S	H	H	0.07	<0.01
<b>2</b> Yellow	S	<i>t</i> -Bu (para)	<i>t</i> -Bu (para)	0.05	<0.01
<b>3</b> Yellow	S	F (para)	F (para)	0.02	<0.01
<b>4</b> Yellow	S	CF <sub>3</sub> (meta)	CF <sub>3</sub> (meta)	0	0
<b>5</b> Magenta	NH	<i>t</i> -Bu (para)	<i>t</i> -Bu (para)	0.23	0.04
<b>6</b> Magenta	NH	<i>n</i> -Bu (para)	<i>n</i> -Bu (para)	2.3	0.11
<b>7</b> Yellow	S	<i>t</i> -Bu (para)	H	4.0	1.7
<b>8</b> Yellow	S	<i>t</i> -Bu (para)	CF <sub>3</sub> (meta)	5.4	3.5
<b>9</b> Magenta	NH	<i>t</i> -Bu (para)	H	1.6	0.6

Solvent : fluorinated liquid crystal (LIXON 5052xx)

表2. 二色性色素 **B** の分子構造とフッ素系液晶中における飽和溶解度の関係

Dye Color	Molecular Structure		Solubility (wt %)	
	Y	R <sup>3</sup>	r.t.	-6 °C
<b>10</b> Yellow	O	Et	0.28	0.02
<b>11</b> Yellow	O	<i>n</i> -Bu	0.90	0.01
<b>12</b> Orange	S	Et	0.45	0.44

Solvent : fluorinated liquid crystals (LIXON 5052xx)

表2に示したように、クマリン類二色性色素 **10** は低溶解性である。置換基  $R^3$  をフレキシブルな *n*-Bu 基とした色素 **11** は、表1のアントラキノン類色素 **6** の場合と同様に室温における飽和溶解度は大幅に向上するが、低温においてはこの効果が全く失われる。一方、クマリン骨格のカルボニル基をチオカルボニル基とした二色性色素 **12** は、**10** と比較して低温の溶解度が大幅に向上し、かつ飽和溶解度の温度依存性がほとんどないことが分かった。

二色性色素の吸光係数が大きいと、表示素子が必要とする一定レベルの吸光度を得るのに要する濃度が小さくなるため、吸光係数は飽和溶解度と同様に、くっきりとした表示と低消費電力を実現する上で重要な物性である。**A** ( $X = S$ ) の二色性色素はモル吸光係数が 10000-11000 と小さい。一方、高吸光係数 (>40000、液晶中) であるクマリン類二色性色素は、強い蛍光が色彩調整を困難にする。種々の検討の結果、**A** ( $X = S$ ) のアントラキノン類イエロー色素はクマリン類色素に対して消光剤として機能し、**A** ( $X = S$ ) と **B** の混合物は高溶解性、高吸光係数の二色性色素組成物となることを見出した。

### ソルバトクロミズムを利用した液晶中における色素分子の溶媒和に関する検討

同一の分子構造の溶媒であっても、液晶相と等方相とでは溶媒和の形態が異なり、液晶と色素の分子間相互作用の形態が異なることが予想される。そこでソルバトクロミズムを利用してこの現象の解析を試みた。

両端に電子求引性基と電子供与性基を有するチオフェン化合物 **13** は、顕著なソルバトクロミズムを示すことが報告されている (図2)。化合物 **13** をフッ素系液晶に溶解させたところ、二色性色素として挙動することが判明した(二色性比=6.5)。

そこで化合物 **13** をネマティック・アイソトロピック相転移点 ( $T_{NI}$ ) が異なる数種類のフッ素系液晶に溶解させ、これをパラレル配向セルに注入し、温度を上昇させながら吸収スペクトルの挙動を観測した。昇温過程において、 $T_{NI}$  に達する前では吸収スペクトルの変化は観測されなかった。

しかしそれぞれの液晶について、 $T_{NI}$  を越えたところで極大吸収波長は 16-17 nm 短波長シフトすることが示された。さらに温度を  $T_{NI}$  以下に戻すと元の吸収スペクトルに戻ることが確認できた。溶媒和の様子を図3に示した。

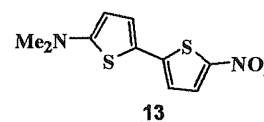


図2. ドナー・アクセプター置換型ビスチオフェン化合物の分子構造。

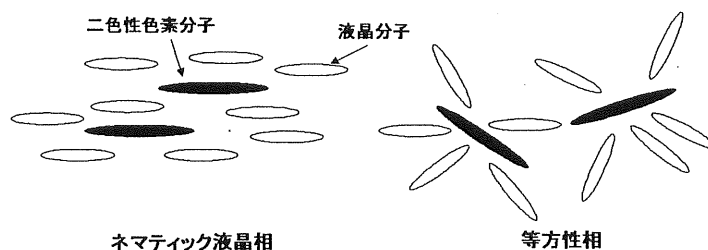


図3. 液晶相と等方性相における二色性色素の溶媒和の形態。

検討に用いた液晶分子では、分子長軸方向の誘電率 ( $\epsilon_{//}$ ) はその垂直方向の誘電率 ( $\epsilon_{\perp}$ ) より大きい。従って色素分子は  $\epsilon_{//}$  の影響を強く受けることになる。色素の励起状態は高誘電率の環境においてより安定化されるため (LUMO の安定化)、極大吸収波長は長波長シフトしたと考えられる。また液晶相は等方相より分子のパッキングが密であるため、LUMO は液晶相でより安定化されたと考えられる。

### 置換基の運動性を考察した液晶に対する溶解性理論

液晶相では、等方相における安定化効果が最大となる溶媒和の形態が取ることができず、別に液晶相に適合した最適な溶媒和の形態が存在する可能性が考えられる。二色性色素の置換基がフレキシブルであり、種々の配座を容易に取ることができれば、上記の液晶相に最適な配座が容易に実現すると思われる。そこで置換基の運動性と二色性色素の飽和溶解度の相関を得ることを目的とし、以下の検討を行った。図1の **A** ( $X = S$ ) の二色性色素において、フェニルチオ基のオルト位にかさ高い置換基 (*t*Bu 基) を導入することによってフェニルチオ基の運動性に制約を加えた化合物を合成し、パラ置換体の物性と比較した。結果を表3に示す。

二色性色素 **8** は室温、低温において高溶解性であり、かつ高二色性比である。これに対し、*t*Bu 基がオルト位にある他は **8** と全く同一の分子構造である色素 **14** は大幅に飽和溶解度が小さく、かつ二色性比も小さい。

オルト置換体 **15** も同様の結果であった。色素 **16** と **17** は *t*Bu 基の位置のみが異なる組み合わせであるが、*t*Bu 基がパラ置換した **17** は高溶解性、高二色性比であり、オルト置換した色素 **16** は低溶解性、低二色性比である。

飽和溶解度、二色性比はともに液晶分子と色素分子の相互作用の強さに影響される物性だが、上記のようにオルト置換による物性の低下が連動して起こることが特徴的である。

一方、アントラキノン骨格の結合部 X が NH の場合（アニリノ基）も低溶解性、低二色性比であった。アニリノ基の運動性は、分子内水素結合の存在と C-N の結合次数が C-S より大きいことから、大きく制約されると考えられる。置換基全体の運動性と物性の相関を図 4 にまとめた。

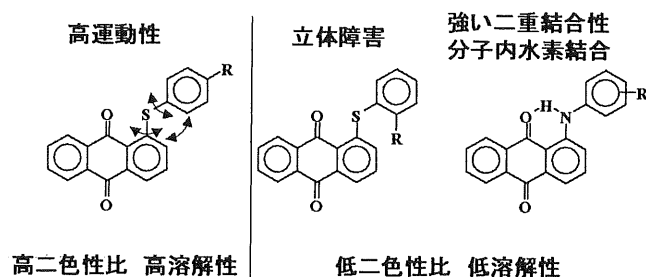


図 4. 二色性色素における、置換基の運動性と二色性比、溶解性の相関。

### 二色性色素のフッ素系液晶に対する溶解性理論と高溶解性実現のための分子設計指針

上記の結果を基に、溶媒を液晶とする場合の二色性色素の挙動に関する仮説を提唱する。

「液晶に溶解された二色性色素分子の置換基は、液晶相に適合した最適な配座を取ろうとする。この配座における溶媒和による安定化効果は大きく、液晶分子と色素分子の相互作用の強さは極大化され、飽和溶解度、二色性比が向上する。」

また、上記の結果より、フッ素系液晶に対する高溶解性を実現する分子設計として、1) 分子構造の非対称化、2) 運動性が大きい置換基の選択、3) 運動性が大きい置換基への極性基の導入。が得られた。

以上、フッ素系液晶に対する飽和溶解度が大きい新規二色性色素化合物を得、液晶に溶解した二色性色素が、液晶相に適合した最適配座を有することを示唆する結果を得た。また液晶に対する高溶解性を実現する分子設計指針を得た。

これらの二色性色素を活用することにより、3層ゲストーホスト方式反射型液晶表示素子において、表示性能の大幅な向上に成功した。

なお、本論文第3章から4章は株式会社東芝、研究開発センター・内藤勝之博士との共同研究、第5章、8章、9章は株式会社東芝、研究開発センター・内藤勝之博士、中井豊氏との共同研究、第6章は株式会社東芝、研究開発センター・内藤勝之博士、岡島正季参事、株式会社東芝松下ディスプレイテクノロジー、春原一之氏との共同研究、第7章は株式会社東芝 研究開発センター・内藤勝之博士、Stuttgart 大学・Franz Effenberger 教授との共同研究であるが、論文提出者が主体となって、実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。

表 3. 二色性色素 A (X = S) の分子構造と物性の相関

Dye	Molecular Structure		Solubility (wt %)		Dichroic Ratio
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	r.t.	-6 °C	
<b>14</b>	<i>t</i> -Bu (ortho)	CF <sub>3</sub> (meta)	1.0	0.5	7.2
<b>15</b>	<i>t</i> -Bu (para)	<i>t</i> -Bu (ortho)	1.8	1.6	7.9
<b>16</b>	<i>t</i> -Bu (ortho)	F (para)	1.4	1.3	7.8
<b>17</b>	<i>t</i> -Bu (para)	F (para)	3.1	2.1	11

Solvent : fluorinated liquid crystals (LIXON 5052xx)