ゲスト-ホスト型液晶表示用二色性色素の合成と特性評価

工学部物質工学科　永田照三

1　はじめに

液晶表示には、様々な駆動方法があるが現在では主に使用されているのは透過型ツイストネマチック(TN)モードで、この表示法ではバックライトを使用するため日中の屋外では高いコントラストが得られないので表示が鮮明に行われない。ところが、反射型表示法ではバックライトを使用しないため日中の屋外でも高いコントラストが得られ鮮明に表示することが可能である。このことは、Fig.1の比較写真を見ても明らかである。このFig.1は、液晶表示の駆動方法が異なる二台のノートパソコンに同じ画像を出力し、日中の屋外にて撮影したもので、右の透過型表示モードでは表示がほとんど見えないのに対して左の反射型表示モードでは鮮明に表示が行われていることを示している。反射型表示モードには、この他に広い視野角、低消費電力、薄型・軽量化が可能などの特徴があり、モバイルコンピューターなどへの応用が期待されている。この反射型表示モードに適している液晶駆動方法が、Fig.2に示したような液晶分子(ホスト)に分子方向で吸収の異なる二色性色素(ゲスト)を溶解させ、液晶分子を電界によって配向方向を変化させると、その動きに従って色素の配向が変化することを利用し、電圧印加(無色)と電圧無印加(着色)で光の透過制御を行う表示のゲスト - ホスト(G-H)型液晶表示モードである。[1) 2)]

本研究では、Fig.3に示したG-H型液晶表示モードに必要であるアゾ系、アントラキノン系、キノフタロン系、ペリレン系などの二色性色素のうち高着色性・豊富な色調などの特徴を持ち合成法が比較的容易なアゾ系二色性色素で、求められる色調である色の三原色の黄・赤(紫)・青色の色素をそれぞれ合成し、その色素に求められる二色性・着色性・溶解性・耐光性などの特性を測定し評価したので報告する。

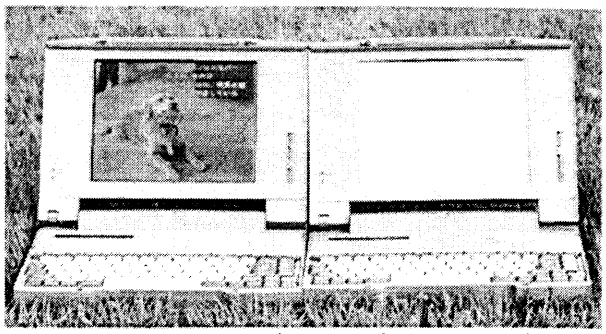


Fig. 1 屋外での液晶ディスプレイの比較写真

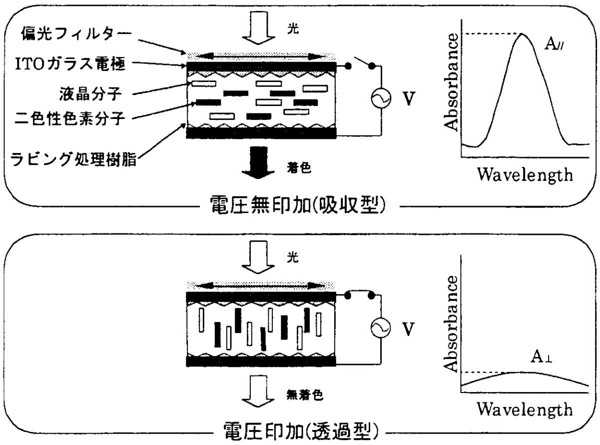


Fig. 2 G-H型液晶表示モード

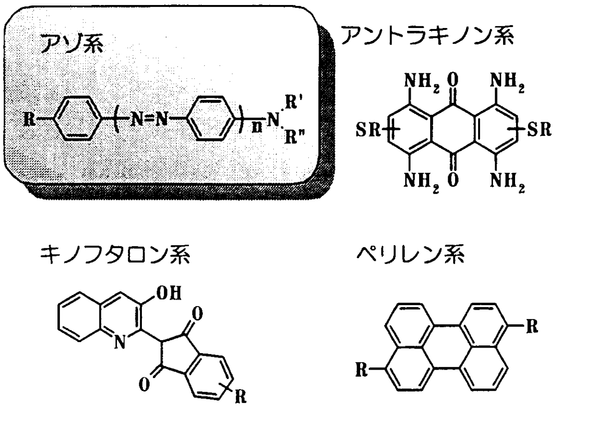


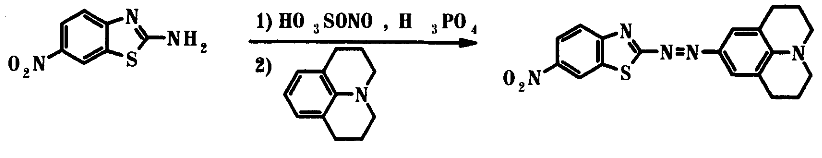
Fig. 3 二色性色素の分類例

2 実験

2－1 二色性色素の合成

モノアゾ色素の合成

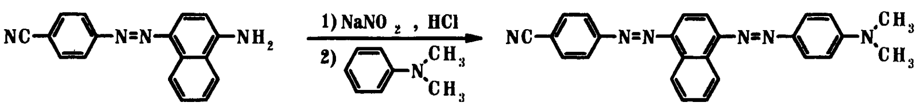
Scheme 1に示した合成例のように、芳香族アミノ化合物に酸（塩酸、リン酸、硫酸、酢酸・プロピオン酸など）を加え（必要に応じて溶媒を加える）、冷却しながらジアゾ化剤（亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸など）を用いてジアゾ化し、カップラーとしてユロリジン、N,N-ジメチルアニリン、1-ナフチルアミンなどを加えてカップリング反応することにより種々のモノアゾ色素を合成した。[3) 4) 5)]



Scheme 1

ジスアゾ色素の合成

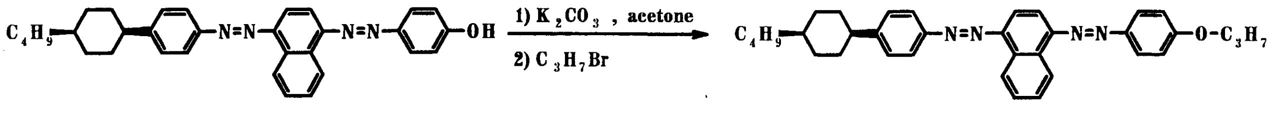
Scheme 2に示した合成例のように、先に合成したモノアゾ化合物のうち分子末端にアミノ基を有する化合物をモノアゾ色素の合成と同様にジアゾ化し、カップラーとしてN,N-ジメチルアニリン、フェノールなどを加えてカップリング反応することにより種々のジスアゾ色素を合成した。[3) 4) 5)]



Scheme 2

ジスアゾ色素の反応

Scheme 3に示した合成例のように、先に合成したジスアゾ化合物のうち分子末端に水酸基を有する化合物をアセトン・炭酸カリウム存在下、ハロゲン化アルキルと加熱還流することによってエーテル結合を有する種々のジスアゾ色素を合成した。[6) 7)]



Scheme 3

上記方法で合成した化合物は、それぞれカラムクロマトグラフィーや再結晶などを数回繰り返すことにより分離精製し、FT-IR、^{1}H-NMR、元素分析により構造決定した。

2－2　二色性色素の特性の測定

二色性

色素をそれぞれ液晶に溶解し、Fig. 2 に示したように二枚のラビング処理した樹脂を塗布した ITO ガラス電極を対向させ、液晶が平行配向となるように封入したセルを作成した。セル面に対して平行な時の吸光度($A_{//}$)およびセル面に対して垂直な吸光度($A_{\perp}$)を測定し、その吸収ピークにおけるオーダーパラメーター(S)を(1)式から求めた結果で表した。（S は、1 に近づくほど二色性が高いことを表している）[8)]

$$S = (A_{//} - A_{\perp}) / (A_{//} + 2A_{\perp}) \qquad (1)$$

着色性

色素の VIS-UV スペクトルを測定して得られるモル吸光係数 ε で表した。[9)]

溶解性

色素の 25℃中におけるヘキサンへの飽和溶液濃度を測定して表した。

色調

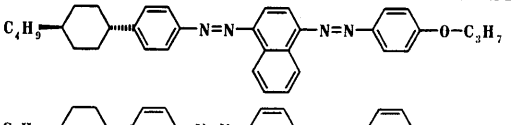
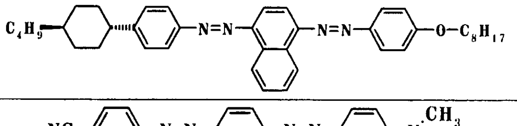
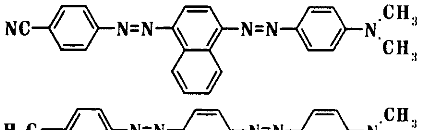
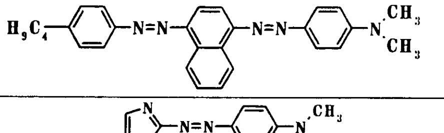
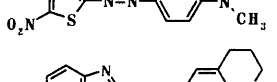
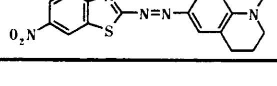
二色性の測定時における最大吸収波長（λmax）で表した。

3　結果および考察

上記方法によって合成した二色性色素の特性を下記の Table に示した。収率については、それぞれ数回の分離操作が必要なため 30%前後という低い値になった。色調については、色素 1､2 が黄、色素 3、4 が赤紫、色素 5､6 が青とほぼ色の三原色を得ることができ、着色性についても、どの色素も表示用色素として問題のない値であった。

一方、二色性と溶解性については、色素 1､2 については溶解性は良いが二色性が実用化の目安となる 0.7 まで達しなかった。また、色素 3､5 については二色性は良いが溶解性が色素 1､2 に比べるとかなり悪い結果になった。これは、二色性を良くするためにシアノ基やニトロ基あるいはチアゾール環を導入すると分子内の極性が増し溶解性が悪くなるためと思われる。

Table 二色性色素の特性

	二色性色素	収率 (%)	二色性 S	着色性 ε	溶解性 [×10⁻⁴mol/l]	色調 (nm)
1		40	0.62	31200	17.8	440
2		30	0.67	29600	28.1	451
3		8	0.71	24700	0.19	545
4		40	0.67	39300	5.87	536
5		37	0.70	35700	0.056	589
6		23	0.64	50700	0.012	607

4　おわりに

今回合成した二色性色素では、色調については目的とする色の三原色黄・赤(紫)・青色の色素がほぼ得ることができた。しかし、二色性・溶解性については両方とも良い値を示す色素は得られなかった。このため、今後は高い溶解性を維持したまま二色性を向上させる方法を検討して行く必要がある。また、溶解性の良くないチアゾール環を用いずに深色系（青色）色素を合成する分子設計が必要である。

さらに、もう一つの特性である耐光性の測定についても検討して行く必要がある。

5　参考文献

1)　託摩啓輔；色材協会誌，61(4),227-233（1988）

2)　佐藤　進；液晶とその応用，産業図書，1984

3)　青木　久、小寺　薫、奥川哲雄；特開　昭61-228568（1985）

4)　託摩啓輔、加藤公敏、相賀　宏、山田康之、西沢　功；特開　昭61-98768（1986）

5)　金子雅晴、細貝尚代；特開　平5-262997（1993）

6)　稲本直樹、竹内敬人；官能基別　有機化合物合成法[Ｉ]

7)　金子雅晴、細貝尚代；特開　平5-25399（1993）

8)　村松広重、松居正樹、金子雅晴；特開　平7-224231

9)　託摩啓輔、入里義広；有合誌，49（5）403-411（1991）