

Nematische Flüssigkristalle für Aktiv-Matrix-Displays: Design und Synthese^{**}

Peer Kirsch* und Matthias Bremer*

Substanzen, die calamitische Mesophasen bilden, kennt man schon seit mehr als 100 Jahren, doch erst der rasche Fortschritt in der Technik der Aktiv-Matrix-Flüssigkristalldisplays (AM-LCDs) führte dazu, dass sie ihre heutige Bedeutung in der Flachbildschirmtechnologie erlangen konnten. Auf Grund ihres hohen Kontrastes, des weiten Blickwinkels und der kurzen Schaltzeiten erreichen moderne AM-LCDs eine Bildqualität, die häufig sogar der von konventionellen Kathodenstrahlröhren überlegen ist. Geringer Platzbedarf, geringes Gewicht und geringer Energieverbrauch machen sie zur Technologie der Wahl für viele tragbare elektronische Geräte. Einige der Zukunftsperspektiven der AM-LCD-Technologie konzentrieren sich

auf die Entwicklung flüssigkristalliner Substanzen für die verschiedensten Aktiv-Matrix-Anwendungsbereiche. Zum einen zielt diese Entwicklung auf verbesserte elektrooptische und viskoelastische Eigenschaften ab, zum anderen führt die zunehmende Leistungsfähigkeit der LCDs zu äußerst strengen Anforderungen an die Qualität der Materialien. Um diesen gerecht zu werden, sind die meisten Flüssigkristalle für AM-LCD-Anwendungen heutzutage mehrfach fluorierte Verbindungen von hohem Reinheitsgrad, wie er in der Elektronikindustrie typisch ist. Für die Synthese dieser so genannten SFMs (superfluorinated materials) bedarf es oft spezieller Methoden, die in einigen Fällen erst auf den Maßstab industrieller Produktion

übertragen werden mussten. Der ungeheure Marktdruck und der rasche Fortschritt in der AM-LCD-Technologie bei den Displayherstellern drängt geradezu auf ein schnelleres Tempo bei der Entwicklung dieser Substanzen. Dieser Forderung kann man mit dem konventionellen Vorgehen, das den Erfolg häufig dem Zufall überlässt, nicht mehr gerecht werden. Wie in der pharmazeutischen Industrie werden bei der Suche nach neuen, besseren Flüssigkristallen die rein empirischen Methoden vermehrt durch ein rationales Design auf der Grundlage von Rechenverfahren unterstützt.

Stichwörter: Fluorchemie • Flüssigkristalle • Mesogene • Metallierungen • Molecular Modeling

1. Einführung

Innerhalb nur weniger Jahre sind Flüssigkristall-Anzeigegeräte (LCDs) zu einem nahezu unverzichtbaren Teil unseres täglichen Lebens geworden. Weltweit wurden 1999 mehr als zwei Milliarden LCDs hergestellt.^[1] Die Hälfte davon waren kleine, einfarbige Anzeigevorrichtungen für Uhren und Videospiele. Ein bis jetzt noch kleinerer, aber rasch wach-

sender Anteil an dieser Gesamtmenge sind Farbdisplays mit hohem graphischem Auflösungsvermögen. Das vielleicht bekannteste Gerät dieser Art mit hohem Informationsgehalt ist der Desktop-PC-Monitor (hiervon wurden 1999 ca. 3.6 Millionen hergestellt, die meisten davon waren 15-Zoll-Bildschirme, d.h. 37.5 cm in der Diagonale), der mittlerweile zu einer ernsthaften Konkurrenz für den Monitor mit der schon lange etablierten Kathodenstrahlröhre (CRT) geworden ist. Nachdem man die schwierigsten Hürden auf dem Weg zu größeren Bildschirmen überwunden hat, haben die Displayhersteller als nächstes strategisches Ziel den flachen TV-Wandbildschirm anvisiert. Dieses Ziel wird man gewiss innerhalb der ersten Hälfte dieses Jahrzehnts erreicht haben.

Die meisten dieser besonders hochwertigen Displays funktionieren auf der Grundlage der Aktiv-Matrix-Technologie,^[2, 3] bei der jedes Bildelement („Pixel“) einzeln über einen auf dem Displayglas integrierten Dünnschichttransistor (thin film transistor, TFT) angesteuert wird. Die Hauptkomponenten eines LCD sind das mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) als transparentem Elektrodenmaterial beschichtete Glas, Polari-

[*] Dr. P. Kirsch, Dr. M. Bremer
Merck KGaA, Liquid Crystals Division
64271 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-72-2593
E-mail: peer.kirsch@merck.de
matthias.bremer@merck.de

[**] Ein Teil der in diesem Aufsatz beschriebenen Arbeiten wurde unter Leitung der Association of Super-Advanced Electronics Industries (ASET) im Rahmen des F&E-Programms des japanischen Ministeriums für Außenhandel und Industrie (MITI) mit Unterstützung der New Energy and Industrial Development Organization (NEDO) durchgeführt. Ein weiterer Teil wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (01 B 621/1) gefördert.

satoren, doppelbrechende Kompensationsfilme und Farbfilter. Das „Herz“ der meisten kommerziell erhältlichen LCDs ist eine 5–6 µm dünne Schicht aus einem nematischen flüssigkristallinen Material. Die auf den ersten Blick recht gering anmutende Weltproduktion von Flüssigkristallen (ca. 55 t im Jahr 1999)^[4] lässt sich leicht damit erklären, dass die meisten LCDs pro cm² nur 0.5–0.6 mg Flüssigkristalle benötigen. Zurzeit werden ca. 40 % der Weltproduktion an Flüssigkristallen für die Herstellung von Aktiv-Matrix(AM)-LCDs verwendet.

Die breite Anwendung von Flüssigkristall-Anzeigen wurde möglich, als Schadt und Helfrich 1971 das Prinzip der verdrillten (twisted nematic, TN) Zelle erfanden.^[5] In einer TN-Zelle befindet sich eine homogen (d. h. parallel zum Glas) ausgerichtete und um 90° verdrillte Schicht von nematischen Flüssigkristallen^[6–12] mit positiver dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon$) in einer mit ITO beschichteten Glaszelle zwischen gekreuzten Polarisatoren (Abbildung 1). Eine Orientierungsschicht aus einem in einer Richtung geriebenen Polyimid in der Zelle bewirkt die Orientierung des Flüssigkristalls. Um eine einheitliche Gängigkeit der helicalen Struktur zu gewährleisten und damit die Bildung von Domänen in der Zelle zu vermeiden, wird dem Flüssigkristall eine kleine Menge (bis zu etwa 0.1 %) eines chiralen Dotierstoffes zugesetzt.^[13] Im ausgeschalteten Zustand wird das einfallende Licht durch den ersten Polarisator polarisiert, und die Polarisationsebene des Lichts, das die Flüssigkristallschicht durchdringt, wird um 90° gedreht und kann so den zweiten Polarisator passieren. Beim Anlegen einer Spannung wird die Flüssigkristallhelix verformt, sodass das einfallende Licht die gekreuzten Polarisatoren nicht mehr passieren kann. Darum erscheint die von hinten beleuchtete Zelle im ausgeschalteten Zustand weiß und im eingeschalteten Zustand schwarz. Durch das Anlegen

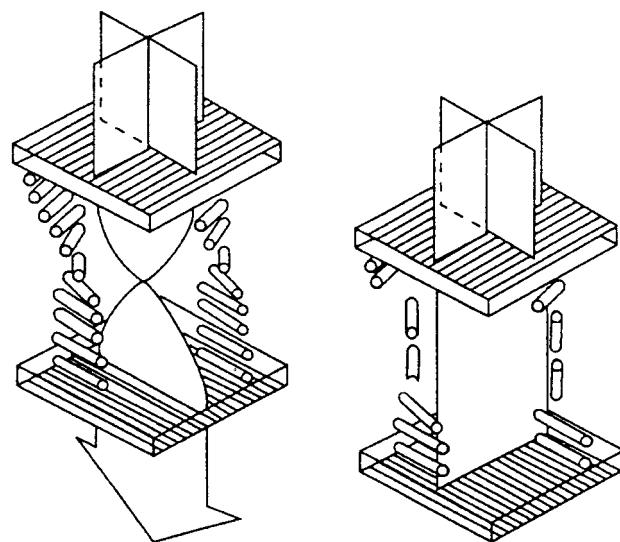


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer TN-Zelle im eingeschalteten (links) und ausgeschalteten Zustand (rechts). (Mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [2] übernommen.)

einer Spannung zwischen dem Schwellenwert (V_{th}) und dem Sättigungswert lässt sich eine Skala von Graustufen erzielen.

Zu Beginn der siebziger Jahre synthetisierten Gray et al.^[14] die ersten chemisch und photochemisch stabilen Flüssigkristalle mit einer nematischen Phase bei Zimmertemperatur (**1**, Schema 1). Als eine weitere kommerziell bedeutende neue Klasse von Substanzen mit einer nematischen Phase bei Raumtemperatur wurden 1977 von Eidenschink et al.^[15] die Cyanphenylcyclohexane wie **2** eingeführt. Durch gezieltes Nutzen der Schmelzpunkterniedrigung von Mischungen die-

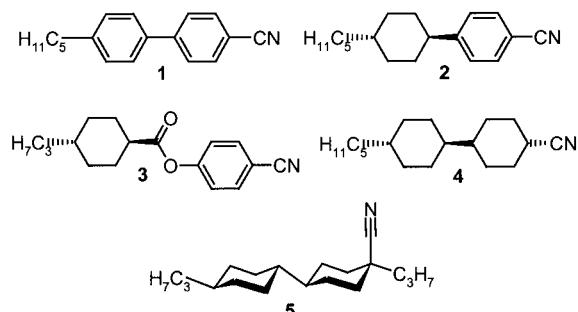
Peer Kirsch wurde 1965 in Herford geboren. Er studierte Chemie an der Universität Heidelberg und promovierte 1993 bei Prof. Dr. Heinz A. Staab (Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung) in physikalisch-organischer Chemie. Nach einer Kooperation mit Prof. Dr. R. Heiner Schirmer (Universität Heidelberg) über Inhibitoren für Flavoenzyme war er von 1994 bis 1995 als Feodor-Lynen-Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung und mit einem Stipendium der japanischen Science and Technology Agency (STA) am Institut für Physikalische und Chemische Forschung (RIKEN) in Wako, Saitama, tätig. Dort arbeitete er mit Prof. Dr. Tomoya Ogawa auf dem Gebiet der Kohlenhydratchemie. Im November 1995 trat er in die Sparte Flüssigkristalle bei der Merck KGaA ein. Sein Forschungsinteresse ist hauptsächlich auf die Anwendung der Fluorchemie auf Design und Synthese von Flüssigkristallen gerichtet.

Matthias Bremer wurde 1986 an der Universität Erlangen Diplom-Chemiker und promovierte dort 1989 bei Prof. Dr. Paul von Ragué Schleyer in physikalisch-organischer Chemie. Vom Herbst 1989 bis Dezember 1990 erhielt er ein Feodor-Lynen-Stipendium von der Alexander von Humboldt-Stiftung und arbeitete an der Universität von Kalifornien in Berkeley bei Prof. Dr. Andrew Streitwieser über chirale metallorganische Verbindungen. Anfang 1991 trat er in die Merck KGaA ein und arbeitet seither in der chemischen Flüssigkristall-Forschung. Neben einer Reihe von Patenten veröffentlichte er bisher etwa 30 Beiträge zur Computerchemie, zur präparativen und physikalisch-organischen Chemie, zu Röntgenstrukturuntersuchungen und über Flüssigkristalle.



M. Bremer

P. Kirsch



Schema 1. Beispiele für die ersten chemisch stabilen Flüssigkristalle mit einer nematischen Phase bei Raumtemperatur.

ser und ähnlicher Substanzen^[16–19] wurde es zum ersten Mal möglich, TN-LCDs mit einem vernünftigen Arbeitstemperaturbereich und einer im Prinzip unbegrenzten Lebensdauer herzustellen.^[20] Bald danach wurde das Spektrum kommerziell anwendbarer flüssigkristalliner Materialien durch weitere Cyanverbindungen nochmals erweitert.

Die ersten TN-LCDs waren einfache, direkt angesteuerte Segmentanzeigen, wie sie nach wie vor z. B. in Armbanduhren gebräuchlich sind. Als man versuchte, den Informationsgehalt der Anzeige durch ein zeitlich aufeinander folgendes Ansteuern von Reihen und Spalten zu erhöhen, stieß man bald an die Grenzen der TN-Zelle: Höhere Multiplex-Verhältnisse^[21] führten wegen der immer kürzer werdenden Adressierungszeiten zu starkem Kontrastverlust. Die Entwicklung der STN-Zelle (STN = Super Twisted Nematic) im Jahre 1984^[22] verschob zwar die Grenze des Machbaren zu höheren Multiplex-Verhältnissen, doch das Problem wurde dadurch nicht grundsätzlich gelöst.

Bereits Ende der sechziger Jahre war man bei den ersten kommerziellen LCDs, die noch auf dem Prinzip der dynamischen Streuung (Dynamic Scattering Mode, DSM) beruhten,^[23, 24] auf das gleiche grundlegende Problem der Ansteuerung bei höheren Multiplex-Verhältnissen gestoßen. Als Lösung hierfür wurde die Verwendung einer „aktiven Matrix“ mit je einem Dünnfilmtransistor (thin film transistor, TFT) in Kombination mit einem Kondensator zur Konstanthalterung der Spannung für jedes Pixel vorgeschlagen.^[25–27] Auf Dauer erwies sich der DSM selbst nicht als praktikabel, doch die grundsätzliche Idee der Ansteuerung mit Hilfe einer aktiven Matrix wurde in den achtziger Jahren für TN-Displays eingehend neu bewertet,^[2] mit dem Ziel, die angelegte Spannung und damit auch die optische Transmission für jedes einzelne Pixel exakt zu kontrollieren. Diese Bemühungen führten dazu, dass Sharp 1986 den ersten Prototyp eines 3-Zoll-TFT-Bildschirms (7.5 cm in der Diagonale) vorstellen konnte. Da der Herstellungsprozess der TFT-Arrays äußerst komplex und im Hinblick auf Arbeitskräfte und finanzielle Investitionen sehr aufwendig ist, begann die Herstellung von AM-LCDs für den Einsatz in Notebook-Computern in größerem Maßstab erst 1989.^[28]

Der größte Nachteil bei den ersten AM-LCDs war die starke Abhängigkeit des Kontrastes vom Blickwinkel; es ergab sich eine Umkehr der Graustufenskala und eine Farbverschiebung, wenn man nicht annähernd senkrecht auf den Bildschirm schaute. Dieses Problem wurde bei der

„klassischen“ Ausführung des TN-TFT-Displays mit Hilfe von doppelbrechenden Kompensationsfolien gelöst, manchmal in Kombination mit der Multidomänen-Technologie.^[29] Andererseits brachten die letzten fünf Jahre eine technologische Diversifizierung mit dem Ziel einer weiteren Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Aktiv-Matrix-LCDs. So gelang es durch die Einführung des IPS-Modus (IPS = in-plane-switching)^[30] und des MVA-LCD-Modus (MVA = multi-domain vertical alignment),^[31] den Blickwinkel auf 160° zu erweitern und ein deutlich verbessertes Kontrastverhältnis zu erzielen (bis zu 1:300 für das MVA-LCD). Plasma-adressierte LCDs (PALCs)^[32] nutzen Plasmaentladungen anstelle von Festkörper-TFTs zur Ansteuerung der Pixels. Diese Technologie ermöglicht den Bau flacher TV-Bildschirme von einer Größe von bis zu 42 Zoll (105 cm in der Diagonale).

2. Physikalische Eigenschaften nematischer Flüssigkristalle

Um den verschiedenen LCD-Typen zu optimaler Leistungsfähigkeit zu verhelfen, müssen die Flüssigkristalle gewisse physikalisch-chemische Anforderungen erfüllen. Zu solchen Kenngrößen gehören z. B. der Temperaturbereich für die nematische Phase, die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$), die Doppelbrechung (Δn), die Rotationsviskosität (γ_1) und die Elastizitätskonstanten (K_1 , K_2 , K_3).^[8, 33–36]

Die grundlegendste Voraussetzung für alle Arten kommerziell bedeutsamer LCDs ist sicherlich ein breiter Temperaturbereich für die nematische Mesophase des Flüssigkristalls. Besonders im schnell wachsenden Anwendungsbereich in Automobilen, z. B. für Navigationsgeräte im Auto, muss die Substanz in einem möglichst weiten Bereich eine stabile nematische Phase aufweisen, in vielen Fällen von –40 °C bis 110 °C.

Um auf eine angelegte Schaltspannung reagieren zu können, muss der Flüssigkristall eine dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$) aufweisen.^[8, 21, 37] Sie ist definiert als die Differenz der beiden Dielektrizitätskonstanten parallel und senkrecht zum Direktor der nematischen Phase. Auf molekularer Ebene ist $\Delta\epsilon$ mit dem Quadrat des Dipolmoments μ sowie mit dem Winkel β zwischen dem Dipolmomentvektor und der effektiven Orientierungsachse des Flüssigkristallmoleküls in der nematischen Phase korreliert.^[38] Um Gleichung (1) für das Design von Substanzen auf molekularer Ebene verwendbar zu machen und mit Rechenverfahren Voraussagen über $\Delta\epsilon$ treffen zu können, wird die Orientierungsachse gewöhnlich näherungsweise mit der Moleküllängsachse (hier als Rotationsachse mit dem kleinsten Trägheitsmoment definiert) des stäbchenförmigen Flüssigkristallmoleküls gleichgesetzt, selbst wenn dies in seltenen Fällen zu ungenauen Ergebnissen führen kann.

$$\Delta\epsilon = \frac{NhF}{\epsilon_0} \left\{ \Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2k_B T} (1 - 3\cos^2\beta) \right\} S \quad (1)$$

Beim Design von Flüssigkristallen sollte man zwei Konsequenzen der Maier-Meier-Formel (1)^[38] stets beachten: 1. Unabhängig vom Absolutwert des Dipolmoments μ ist der Beitrag des Moleküldipols zu $\Delta\epsilon$ beim „magischen“

Winkel von $\beta = 54.7^\circ$ immer Null, sodass lediglich $\Delta\alpha$ einen sehr kleinen Beitrag zu $\Delta\epsilon$ gibt. 2. Ist ein lokales Dipolmoment parallel zur Orientierungsachse ausgerichtet, ist sein Beitrag zum Absolutwert der dielektrischen Anisotropie ($|\Delta\epsilon|$) um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als im Falle einer senkrechten Ausrichtung.

Der Schwellenwert der Spannung V_{th} für eine elektrooptische Antwort einer dielektrisch positiven Mischung von Flüssigkristallen (Abbildung 2) – und folglich auch die Treiberspannung für ein TN-Display – hängt neben der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ auch von einem Satz von Elastizitäts-

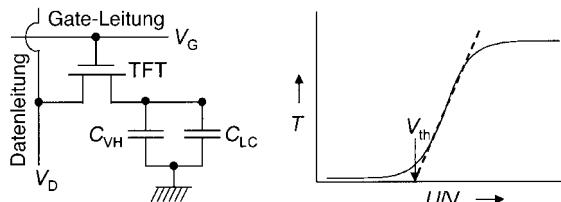


Abbildung 2. Funktionsweise eines Aktiv-Matrix-Flüssigkristalldisplays (AM-LCD). Links: Schaltkreis; V_D ist die Spannung auf der Datenleitung, V_G die Spannung auf der Gate-Leitung, C_{VH} die Kapazität des Voltage-Holding-Kondensators, C_{LC} die Kapazität der Flüssigkristallschicht. Rechts: Verlauf der elektrooptischen Antwort einer „normal-schwarzen“ TN-Zelle (mit paralleler Anordnung der Polarisatoren). Aufgetragen ist die optische Transmission T gegen die angelegte Spannung U ; V_{th} ist die Schwellenspannung für die elektrooptische Antwort.

konstanten (K_1 , K_2 und K_3) ab [Gl. (2)].^[21, 37] Sie beschreiben die verschiedenen Arten elastischer Deformation der helicalen Anordnung der Flüssigkristalle unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen oder magnetischen Feldes. Im Falle der TN-Zelle liefert die Konstante K_1 für die so genannte „Spreiz“-Deformation den entscheidenden Beitrag.^[37]

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_1 + \frac{(K_3 - 2K_2)}{4}}{\varepsilon_0 \Delta\epsilon}} \cong \pi \sqrt{\frac{K_1}{\varepsilon_0 \Delta\epsilon}} \quad (2)$$

Um bei einem TN-Display (90°-Verdrillung, „Normal-Schwarz“-Modus bei parallel angeordneten Polarisatoren) ein gutes Kontrastverhältnis zu erreichen, muss die Beziehung zwischen der Doppelbrechung Δn ^[37] des Flüssigkristalls und dem Zellspalt d so gewählt werden, dass sich im ausgeschalteten Zustand für die Transmission T nach der Gooch-Tarry-Gleichung (3) ein Minimum einstellt.^[21, 39, 40]

$$T(u) = \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{1+u^2} \right)}{1+u^2}; u = 2d \frac{\Delta n}{\lambda} \quad (3)$$

Für Anzeigegeräte mit aktiver Matrix verwendet man gewöhnlich das erste Minimum, was einem Optimum für die Unabhängigkeit der Bildqualität vom Blickwinkel entspricht.^[41] Dies erreicht man z. B. mit einem typischen Wert für die Doppelbrechung Δn von 0.0837 bei einem Zellspalt von 6 µm. Seit kurzem verwenden viele Displayhersteller zur weiteren Verbesserung des Blickwinkels für den Bildschirm doppelbrechende Kompensationsfilme. Die optischen Eigen-

schaften dieser Filme muss man bei der Festlegung der optimalen Doppelbrechung der für das Display verwendeten flüssigkristallinen Substanz berücksichtigen. Auf molekularer Ebene hängt die Doppelbrechung eines nematischen Flüssigkristalls hauptsächlich von der Anisotropie der Polarisierbarkeit ($\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp} = \alpha_{xx} - (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})/2$ ab [Gl. (4)]; dabei entspricht die xx -Achse der molekularen Rotationsachse mit dem kleinsten Trägheitsmoment).^[8b, 42]

$$\frac{n_e^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{2\Delta\alpha S}{3} \right); \frac{n_o^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha - \frac{\Delta\alpha S}{3} \right); n^2 = \frac{n_e^2 + 2n_o^2}{3} \quad (4)$$

Bei den meisten Aktiv-Matrix-Display(AMD)-Anwendungen ist die Schaltzeit zu einem entscheidenden Faktor geworden. Die Zeitspanne zwischen zwei Videobildern bei einer Bildwechselrate von 60 Hz liegt bei 16.67 ms. Darum erfordern Multimedia- und Video-Anwendungen gewöhnlich eine schnelle Schaltzeit [$\tau = \tau_{an} + \tau_{aus}$; Gl. (5)],^[43] die zumindest kleiner als 20–25 ms sein sollte.

$$\tau_{an} = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_1 \left(\frac{V_{an}^2}{V_{th}^2} - 1 \right)}; \tau_{aus} = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_1} \quad (5)$$

Auf der Materialseite hängt die Schaltzeit hauptsächlich von der Rotationsviskosität γ_1 ab,^[43] die für Flüssigkristalle unterschiedlicher Struktur einen weiten Bereich abdecken kann. Der Molekülparameter, der γ_1 am stärksten beeinflusst, ist die Länge des Flüssigkristallmoleküls. Die „Spreiz“-Elastizitätskonstante K_1 ist hingegen weit weniger variabel. Ein theoretisches Modell zur quantitativen Korrelation molekularer Parameter mit den viskoelastischen Parametern der nematischen Phase, z.B. γ_1 oder K_1 , wäre zwar sehr wertvoll, ist aber bis heute noch nicht verfügbar. Auf der Seite des Display-Designs lässt sich die Schaltzeit mit einem kleineren Zellspalt d verringern. Als Folge hiervon müsste man dann nach Gleichung (3) die Doppelbrechung Δn des Flüssigkristalls erhöhen, um eine optimale Unabhängigkeit des Kontrast vom Blickwinkel zu erreichen. Bis jetzt ist die Verkleinerung des Zellspalts bei größeren Bildschirmen, wie man sie bei Notebooks, Monitoren und TV-Anwendungen einsetzt, mit hinreichender Genauigkeit bis hinab zu ca. 4.5 µm technisch möglich.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten zurzeit gebräuchlichen Arten von Aktiv-Matrix-Displays und die Anforderungen an die physikalisch-chemischen Kenngrößen der darin verwendeten flüssigkristallinen Materialien.

Dem komplexen Eigenschaftsprofil für eine optimale Ausführung eines Anzeigegeräts, gleich welcher Art, kann zurzeit eine einzelne nematische flüssigkristalline Substanz nicht genügen. Die ursprüngliche Aufgabe, nämlich lediglich eine Mischung aus Flüssigkristallen herzustellen, die im Bereich der Raumtemperatur nematisch ist,^[20b] hat sich somit zu einem mehrdimensionalen Optimierungsproblem entwickelt, das man üblicherweise dadurch löst, dass man Mischungen von 10 bis 15 und manchmal sogar noch mehr einzelnen Substanzen verwendet.

Im Allgemeinen geschieht die Entwicklung von Mischungen nematischer Flüssigkristalle immer noch auf der Grundlage eutektischer „Blöcke“^[20b] verschiedener Alkylhomologer

Tabelle 1. Übersicht über die Anforderungen an Materialien zur Verwendung in den wichtigsten Typen von Flüssigkristalldisplays, die über eine aktive Matrix angesteuert werden.

| Technologie | Anwendungen | Anforderungen an das Material | Eigenschaften |
|--|---|--|---|
| Standard-AM-LCD (5V/4V-Treiber) | PC-Monitore, Notebook-Computer | $\Delta\epsilon$ 4–6 Δn 0.085–0.10 T_{NI} 80–120 °C | gut etablierte Technologie; Einsatz von Kompensationsfilmen, um die Unabhängigkeit des Kontrasts vom Blickwinkel zu verbessern |
| AM-LCD mit niedriger Schwellenspannung (3.3V/2.5V-Treiber) | Notebook-Computer, PDA (personal digital assistant), Sucher in Digitalkameras | $\Delta\epsilon$ 10–12 Δn 0.085–0.10 $T_{NI} \approx 70$ °C | erfordert billigere und kompaktere Treiberelektronik als Standard-AM-LCDs; geringerer Energieverbrauch; reagiert sehr empfindlich auf Verunreinigungen der Flüssigkristalle |
| Reflektiv-TFT | Videospiele, kleine Notebook-Computer, PDA | $\Delta\epsilon$ 4–8 Δn 0.06–0.07 $T_{NI} \approx 80$ °C | keine Beleuchtung von hinten nötig, darum Energieverbrauch um bis zu ca. 90 % reduziert; relativ schwache Helligkeit und geringer Kontrast |
| In-Plane-Switching (IPS) ^[a] | PC-Monitore | $\Delta\epsilon$ 12–16 $\Delta n \approx 0.075$ T_{NI} 70–85 °C | sehr weiter Blickwinkel und ausgezeichnete Bildqualität; auch Substanzen mit Cyangruppen verwendbar |
| VA-TFT | PC-Monitore | $\Delta\epsilon \approx -4.5$ $\Delta n \approx 0.08$ $T_{NI} \approx 70$ °C | sehr weiter Blickwinkel und ausgezeichnete Bildqualität; sehr hoher Kontrast und schnelle Schaltzeit |
| Plasma-adressierte LCDs (PALC) | TV, Werbung | $\Delta\epsilon < 0$ $\Delta n \approx 0.08$ $T_{NI} \approx 70$ °C | Bildschirmgrößen bis zu 1 m in der Diagonale; sehr gute Bildqualität und schnelle Schaltzeit |

[a] Die Funktionsweise des IPS-Modus beruht nicht auf dem Prinzip der TN-Zelle, sondern auf einer interdigitalen Elektrodenanordnung.^[30]

der gleichen Substanzklassen. Es müssen nicht alle Komponenten der Flüssigkristallmischung eine thermodynamisch stabile nematische Phase zeigen. Selbst einige häufig verwendete Substanzen (z.B. die Dialkylbicyclohexane) zeigen lediglich eine smektische B-Phase (S_B) oder haben sogar überhaupt keine Mesophase. In mäßigen Konzentrationen induzieren sie jedoch keine smektische Phase in der Mischung und ermöglichen somit, dass man sich ihre ansonsten recht vorteilhaften Eigenschaften wie eine niedrige Viskosität oder eine geringe Doppelbrechung zunutze macht.

Selbst bei Substanzen mit einer stabilen nematischen Phase ist die vergleichende Bewertung ihres Anwendungspotentials durch die starke Abhängigkeit aller anisotropen Parameter von der Temperatur und vom Klärpunkt (Umwandlungstemperatur für den Übergang von der nematischen zur isotropen Phase) äußerst kompliziert.^[8]

Eine von der Mesphasensequenz unabhängige Methode, um einen Satz vergleichbarer Kenngrößen für jede beliebige Substanzart zu erhalten, beruht auf der Verwendung so genannter „virtueller“ Parameter. Hierzu misst man in einer definierten Lösung der jeweiligen einzelnen Verbindung in einer standardisierten nematischen Wirtlösung die Umwandlungstemperatur für den nematisch-isotropen Übergang ($T_{NI,extr}$) sowie die elektrooptischen ($\Delta\epsilon$, Δn) und viskoelastischen Parameter (γ_1). Die so erhaltenen Werte werden empirisch um die Änderung des Ordnungsgrades der Mischung korrigiert, die durch Zugabe der Einzelsubstanz induziert wurde, und auf 100 % Anteil dieser Substanz extrapoliert. Selbst wenn vom theoretischen Standpunkt aus diese Methode auf einigen vereinfachenden Annahmen beruht, sind die „virtuellen“ Parameter bis zu einem Grad linear additiv, der für die Berechnung und Vorhersage von Mischungseigenschaften aus diesen standardisierten Einzelsubstanzparametern ausreicht. In der Praxis beruht die Entwicklung kommerzieller Flüssigkristallmischungen überwiegend auf dieser Methode.

3. Anforderungen an die Substanzen für Aktiv-Matrix-Displays

Zusätzlich zu den bereits erwähnten physikalisch-chemischen Anforderungen müssen Flüssigkristalle für Display-Anwendungen einem weiteren Satz von Kenngrößen genügen, die man gewöhnlich unter dem Begriff „Zuverlässigkeit“ („reliability“) zusammenfasst. Die genaue Definition für „Zuverlässigkeit“ ist je nach Anwendungsbereich und auch bei jedem Display-Hersteller etwas unterschiedlich, doch jede Flüssigkristallmischung muss vor der Markteinführung vor allem Tests in Bezug auf Reinheit, chemische und photochemische Langzeitstabilität und auf bestimmte dielektrische Eigenschaften bestehen.

In Desktop-PC-Monitoren werden die meisten Bauteile des Bildschirms durch die rückwärtige Beleuchtung auf bis zu über 60 °C erhitzt. In diesem Fall ist die Langzeitstabilität der Flüssigkristallmischung gegenüber thermischer oder photochemischer Zersetzung ein entscheidender Faktor für die Entwicklung der Materialien. Ganze Substanzklassen mit sonst ausgezeichneten Eigenschaften wie die Flüssigkristalle auf der Basis von Tolan (Diphenylethin) oder (E)-Stilben ((E)-Diphenylethen) als Strukturelement werden für AM-LCDs wegen ihrer begrenzten photochemischen Stabilität üblicherweise nicht eingesetzt. Eine hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung ist besonders für Substanzen wichtig, die in Projektionsdisplays mit Xenonhochdruck- oder Quecksilberdampflampen als Lichtquelle verwendet werden.

In einem AM-LCD wird die Treiberspannung an jedes Pixel einmal pro Bildzyklus angelegt. Bis zum nächsten Bildaufbau muss die Spannung mit Hilfe der Kapazität der Flüssigkristallschicht und des Kondensators, der zu diesem Zweck in jedes Pixel integriert ist, konstant gehalten werden (Abbildung 2).

Tritt ein Spannungsabfall auf, z.B. wegen eines Stromlecks durch den Flüssigkristall hindurch, verschlechtert sich der

Kontrast des Displays, oder man beobachtet ein Flimmern.^[44, 45] Zu den Zuverlässigkeitstests gehören Messungen der „voltage holding ratio“ (VHR, definiert als das Verhältnis der Werte der an einem Pixel anliegenden Spannung am Ende und zu Beginn einer definierten Zeitspanne), des spezifischen Widerstands (specific resistivity, SR)^[46] und der Ionendichte.^[47] Weitere Probleme bei der Zuverlässigkeit wie das Stehenbleiben des Bildes (image sticking) werden durch eine zurückbleibende Restspannung verursacht,^[48] die auf eine ungleichmäßige Verteilung von Ladungsträgern innerhalb der Flüssigkristallzelle nach längerem Anlegen der Ansteuerspannung zurückzuführen ist.^[49, 50] Eine Änderung der Ionendichte, der VHR, des spezifischen Widerstands oder des Klärpunktes unter dem Einfluss erhöhter Temperaturen oder von UV-Bestrahlung zeigt gewöhnlich eine chemische Zersetzung des Flüssigkristalls oder anderer peripherer Substanzen wie der Orientierungsschicht an.

Unzureichende Zuverlässigkeit einer flüssigkristallinen Substanz, besonders ein zu niedriger VHR-Wert, hat einen starken Einfluss auf die Bildqualität – und damit auch auf den Ausschuss bei der Produktion – des Displays. Darum ist die Zuverlässigkeit zu einem der entscheidenden Faktoren in der Entwicklung neuer Materialien besonders für Aktiv-Matrix-Displays geworden.

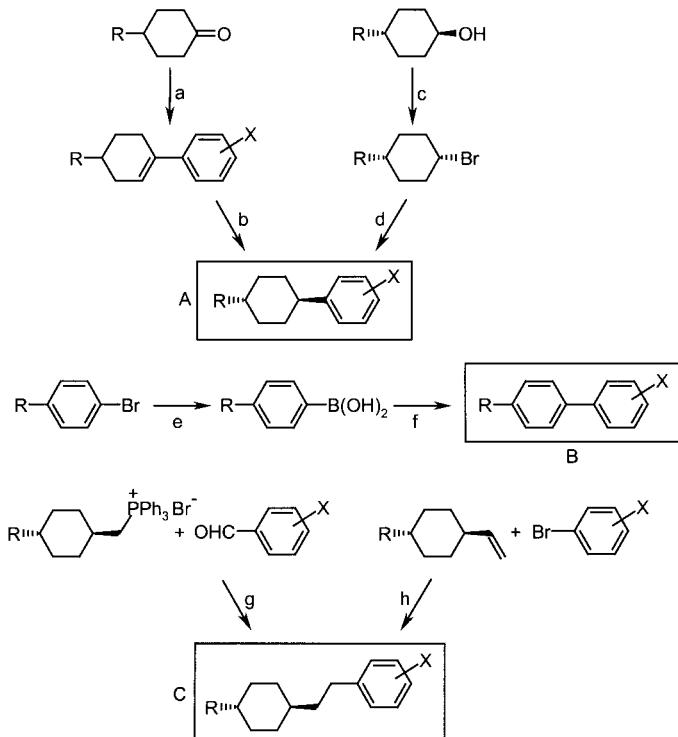
Schon in der Anfangsphase der Entwicklung der AM-LCD-Technologie fand man immer mehr Anhaltspunkte dafür, dass die in Schema 1 gezeigten Cyanverbindungen den strengen Anforderungen an den spezifischen Widerstand und die VHR für Aktiv-Matrix-Displays nicht genügen konnten. Selbst nach aufwendiger Reinigung und Entfernung möglicher ionischer Verunreinigungen ließ sich die VHR dieser Substanzen nicht auf ein ausreichendes Niveau heben.^[51]

Seit Beginn der achtziger Jahre wurde eine große Zahl von Flüssigkristallen mit Fluorsubstituenten synthetisiert. Anfänglich wurde das Interesse an diesen Substanzen durch den oft stark erweiterten nematischen Phasenbereich der lateral fluorierten Flüssigkristalle im Vergleich zu ihren nichtfluorierten Analoga geweckt. Später stellte sich dann heraus, dass Flüssigkristalle, deren molekulares Dipolmoment nicht auf eine endständige Cyangruppe, sondern auf eine oder mehrere C-F-Bindungen zurückgeht – die so genannten SFMs (super fluorinated materials)^[52–54] –, den Anforderungen an die Zuverlässigkeit von Substanzen für den Einsatz in AM-LCDs genügen.

4. Chemie hochgradig fluorierter Flüssigkristalle

Der hohe Fluorierungsgrad der meisten Flüssigkristalle, die man für Aktiv-Matrix-Anwendungen einsetzt, machte die Entwicklung einer speziellen Methodik zur Synthese dieser Verbindungen erforderlich. Üblicherweise werden aromatische Bausteine, die bereits Fluorsubstituenten tragen, als Ausgangsstoffe für solche Synthesen verwendet. Die Synthesebausteine werden dann entweder über ihre käuflichen Halogenderivate oder direkt durch *ortho*-Metallierung derivatisiert.^[55] Die ersten Flüssigkristalle aus einer Synthese mit einem *ortho*-Metallierungsschritt wurden 1989 in den Markt eingeführt, nachdem man zum ersten Mal die hierfür nötigen

Tieftemperaturreaktionen in den industriellen Produktionsmaßstab übertragen hatte. Die aktivierte Zwischenstufen lassen sich anschließend in einer Vielzahl metallorganischer C-C-Kupplungsreaktionen^[56–58] mit Carbonylverbindungen, (Cyclo)alkylbromiden,^[59] Halogenarenen^[60] und Boronsäuren umsetzen.^[61] Ferner werden häufig die Wittig-Reaktion^[62] und die Heck-Reaktion zur C-C-Kupplung eingesetzt (Schema 2).^[63]



Schema 2. Allgemeine Synthesewege mit typischen Reaktionsbedingungen und Ausbeuten für die wichtigsten Strukturelemente nematischer Flüssigkristalle: a) 1. ArMgBr, THF; Raumtemp., 2 h; 2. kat. TsOH, Toluol; azeotrope Wasserabspaltung (50–60%). b) H₂, THF, 5-proz. Pd/C (25–30 % reines *trans*-Produkt). c) Ph₃PBr₂, CH₃CN; 0–50 °C, 5 h (80–85%). d) 1. Li, ZnBr₂, THF, Toluol; Ultraschallbehandlung bei 5–15 °C; 2. ArBr, 0.05 Äquiv. [Pd(dppf)Cl]₂; Raumtemp., 48 h (50–60% reines *trans*-Produkt). e) 1. nBuLi, THF; –78 °C, 30 min; 2. B(OMe)₃; –78 °C → Raumtemp.; 3. 2 N HCl (75–80%). f) ArBr, wässr. Na₂CO₃, Toluol, 0.05 Äquiv. [Pd(PPh₃)₄]; 50 °C, 18 h (70–80%). g) 1. KO*t*Bu, THF; –10 °C → Raumtemp.; 2. H₂, 5-proz. Pd/C, THF (80–90%). h) 1. ArBr, 0.05 Äquiv. (*o*-Tolyl)₂P(NEt₂), CH₃CN; Rückfluss, 96 h; 2. H₂, 5-proz. Pd/C, THF (85–90%). (Ts = 4-Toluolsulfonyl; dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphoryl)ferrocen).

4.1. Substanzen für Standard-AMD-Anwendungen

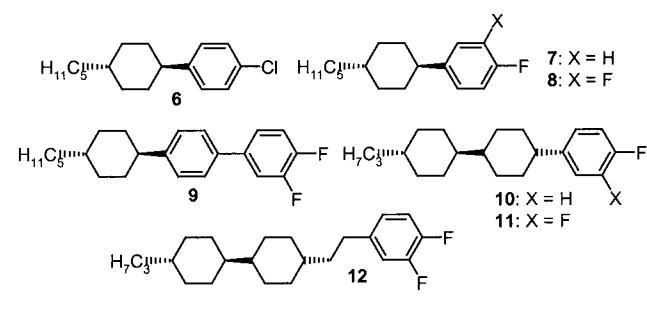
Die meisten zurzeit hergestellten AM-LCDs, wie sie z. B. in Desktop-PC-Monitoren zum Einsatz kommen, werden mit 5- oder 4-V-Treiberbausteinen angesteuert, was für die Flüssigkristallmischung eine Schwellenspannung *V*_{th} von ca. 2 V erforderlich macht. Die in diesen Anwendungen eingesetzten Mischungen haben eine dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ zwischen 4 und 6 und eine Doppelbrechung Δn im Bereich zwischen 0.085 und 0.10, je nach Zellspalt des Displays und je nach den Kompensationsfilmen, mit denen man die Helligkeit

oder die Unabhängigkeit des Blickwinkels vom Kontrast verbessert.

Substanzen mit Cyansubstituenten wie **1**, **2** oder **3** werden wegen ihrer niedrigen VHR nicht eingesetzt. Daher muss man den erforderlichen $\Delta\epsilon$ -Wert auf anderem Weg erreichen, beispielsweise über das Dipolmoment terminaler Kohlenstoff-Halogen-Bindungen. Die Differenz der Elektronegativitäten ΔEN zwischen Kohlenstoff und Chlor bzw. Fluor beträgt 0.33 bzw. 1.60, die entsprechenden Bindungslängen in Chlor- bzw. Fluorbenzol betragen 170 bzw. 136 pm. Ein Flüssigkristall mit Phenylcyclohexan als Grundgerüst und einem terminalen $C_{\text{ar}}\text{-F}$ -Dipol^[64] erreicht lediglich einen $\Delta\epsilon$ -Wert von ca. 4. Eine häufig angewandte Methode zur Erhöhung der dielektrischen Anisotropie besteht in der Einführung zusätzlicher lateraler Fluoratome zur Erhöhung des molekularen Dipolmoments.^[52] Wie ein Vergleich von **2**, **6** und **7** zeigt, ist es für Substanzen, deren Polarität allein auf Kohlenstoff-Halogen-Bindungen basiert, im Allgemeinen weit schwieriger, eine hohe dielektrische Anisotropie zu erreichen, als bei Substanzen mit Cyansubstituenten (Tabelle 2).

Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Daten erkennt man klar einen prinzipiellen Nachteil der SFM-Substanzen: Die Klärpunkte (die tatsächlichen Übergänge zwischen nematischer und isotroper Phase sowie die „virtuellen“ Werte) liegen viel niedriger als bei den Substanzen mit Cyansubstituenten (**2** → **6** → **7**). Andererseits sind die Rotationsviskositäten (γ_1) ebenfalls weit geringer, sodass besonders die fluorierten Substanzen mit zwei Ringen (**7**, **8**) als Mischungskomponenten zur Verringerung der Schaltzeit des Displays interessant

Tabelle 2. Kommerziell eingesetzte Substanzen der ersten Generation für TN- und AM-LCDs.^[65]



| Verb. | (Meso)phasen | $T_{\text{NI,extr}}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|------------|------------|
| 1 | C 23 N 35.1 I | 4.2 | 21.6 | 0.237 | 112 |
| 2 | C 31 N 54.6 I | 25.7 | 18.0 | 0.125 | 199 |
| 3 | C 56 N 72 I | 49.8 | 16.8 | 0.128 | – |
| 4 | C 65 S _B (52) N 86.2 I | 34.3 | 8.3 | 0.067 | 408 |
| 5 | C 34 N (19) I | 14.1 | – 8.2 ^[a] | 0.027 | – |
| 6 | C 32 I | – 12.4 | 4.2 | 0.108 | 62 |
| 7 | C 34 I | – 56.9 | 4.0 | 0.075 | 27 |
| 8 | C – 6.1 I ^[b] | – | – | – | – |
| 9 | C 55 N 105.4 I | 107.8 | 6.3 | 0.144 | 210 |
| 10 | C 90 N 158.3 I | 161.3 | 3.0 | 0.079 | 156 |
| 11 | C 46 N 124.3 I | 116.0 | 6.4 | 0.079 | 160 |
| 12 | C 25 S _B 53 N 119.1 I | 111.7 | 5.1 | 0.082 | 229 |
| 13 | C 39 N 104.3 I | 105.7 | 5.5 | 0.067 | 247 |

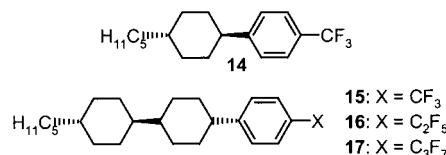
[a] Extrapoliert aus der Merck-Mischung ZLI-2857. [b] Daten aus Lit. [52].

sind. Vergleicht man z.B. **10** mit **11**, sieht man, dass die laterale Fluorierung zu einer Zunahme von $\Delta\epsilon$ um 3–4 Einheiten führt. Dem steht jedoch der größte Nachteil der lateralen Fluorierung entgegen, nämlich eine beträchtliche Absenkung des Klärpunktes um 30 bis 40 K für jeden lateralen Fluorsubstituenten.

Der nächste logische Schritt zur Erhöhung des $\Delta\epsilon$ -Wertes ohne gleichzeitige Absenkung des Klärpunktes bestand in der Einführung kumulierter C-F-Dipolmomente mit Hilfe von hochgradig fluorierten, endständigen Alkylgruppen.^[66]

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass im Vergleich zu Substanzen mit endständigen Fluorsubstituenten solche mit terminalen Perfluoralkylketten gut geeignet sind, um eine hohe dielektrische Anisotropie zu erzielen. Andererseits führen längere, fluorierte Seitenketten nicht zu einem weiteren Anstieg von $\Delta\epsilon$, sondern oft zu höheren Schmelzpunkten und gelegentlich auch zu Löslichkeitsproblemen. Trotz ihrer vergleichsweise hohen virtuellen Klärpunkte zeigen viele der hochgradig fluorierten Substanzen (z.B. **15**, **16** oder **17**) nur eine monotrope nematische Phase.

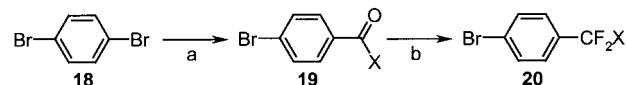
Tabelle 3. Flüssigkristalle, deren Polarität auf hochgradig fluorierte endständige Alkylreste zurückzuführen ist.^[65]



| Verb. | (Meso)phasen | $T_{\text{NI,extr}}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn |
|-----------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| 14 | C 23 I | – 71.0 | 9.2 | 0.086 |
| 15 | C 43 S ₂ 109 N 122.9 I | 100.0 | 9.1 ^[a] | 0.103 ^[a] |
| 16 | C 89 N (88.6) I | 116.1 | 6.3 ^[a] | 0.083 ^[a] |
| 17 | C 127 N (126) I | 110.8 | 7.5 | 0.084 |

[a] Extrapoliert aus der Merck-Mischung ZLI-1132.

Die Synthese von Flüssigkristallen mit (per)fluorierten Alkylsubstituenten geht von bromierten Arenen **20** aus (Schema 3). Sie werden nach den in Schema 2^[67] dargestellten allgemeinen Methoden an die mesogenen Kernstrukturen angebunden.



Schema 3. Synthesen hochgradig fluorierter 4-Alkylbrombenzole **20** als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der in Tabelle 3 aufgeführten Flüssigkristalle: a) 1. *n*BuLi, THF; –78 °C, 30 min; 2. EtOOCX (X = CF₃, C₂F₅); –78 °C, 2 h (70–85 %). b) Diethylaminoschweifeltrifluorid (DAST), rein; 0–50 °C (**Achtung**: manchmal explosive Zersetzung), 5 h (65–75 %).

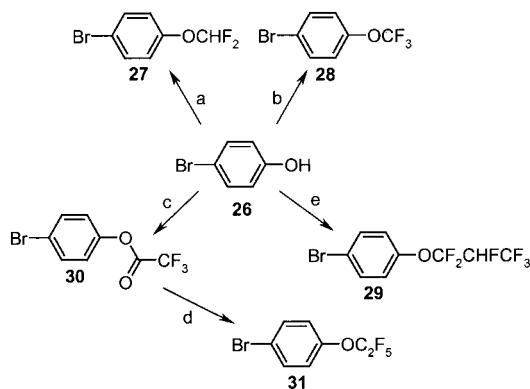
Ein alternatives Konzept zur Nutzung der Vorteile von hochgradig fluorierten Alkylketten, nämlich ihre großen Dipolmomente bei gleichzeitiger Verbesserung der Phaseneigenschaften, ist die Einführung endständiger fluorierter Alkoxygruppen in die mesogenen Kernstrukturen (siehe Tabelle 4).^[68, 69]

Tabelle 4. Flüssigkristalle mit fluorierten endständigen Alkoxygruppen.^[65]

| Verb. | (Meso)phasen | $T_{NI,extr}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|------------------------------------|---------------|------------------|------------|------------|
| 21 | C – 3 I | – 68.0 | 7.1 | 0.083 | 25 |
| 22 | C 52 S _B 69 N 173.6 I | 163.2 | 5.2 | 0.086 | – |
| 23 | C 39 S _B 70 N 154.7 I | 146.2 | 6.9 | 0.087 | 142 |
| 24 | C 119 S _B 152 N 168.6 I | 152.1 | 6.5 | 0.088 | – |
| 25 | C 178 I | 157.3 | 3.9 | 0.074 | – |

Trotz ihrer Neigung, in reiner Form smektische Mesophasen zu bilden, spielen einige der Substanzen mit einer terminalen Trifluormethoxygruppe (z.B. **23**) zusammen mit den Substanzen mit einem 3,4-Difluorbenzolsubstituenten (**11–13**; Tabelle 2) eine zentrale Rolle bei kommerziellen Flüssigkristallmischungen für Standard-AMD-LCDs.^[28] Substanzen mit einer terminalen Trifluormethoxygruppe haben allerdings höhere Klärpunkte als die strukturell analogen 3,4-Difluorbenzolderivate und ermöglichen damit die Erweiterung des Betriebstemperaturbereichs für LCDs zu höheren Werten.

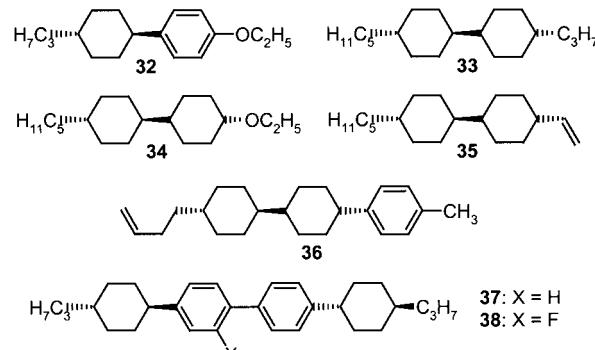
Die Synthese der Bausteine für diesen Substanztyp geht von 4-Bromphenol **26** aus und basiert auf drei verschiedenen Reaktionstypen (Schema 4): einfache nucleophile Substitution (→**27**; wahrscheinlich über ein Difluorcarben als Zwischenstufe)^[70] nucleophile Substitution mit anschließender Lewis-Säure-katalysierter Fluorierung (Swarts-Reaktion; →**28**),^[71] nucleophile Addition an Perfluorolefine (→**29**)^[72] oder Fluorierung eines Trifluoracetats (→**30**) mit Schwefeltetrafluorid zur Pentafluorethoxygruppe (→**31**).^[73]



Schema 4. Synthese hochgradig fluorierter 4-Alkoxybrombenzole als Ausgangsstoffe für die Herstellung der in Tabelle 4 aufgeführten Flüssigkristalle: a) KOH, CHCl_2 , Dioxan/ H_2O (1:1); 40 °C, 1–3 bar, 4 h (55%). b) CCl_4 , HF; 150 °C, 18 h (61%). c) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ rein; Rückfluss, 5 h. d) SF_4 , HF; 100–175 °C während 10 h (70–75%). e) NEt_3 , $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCF}_3$; 75 °C, 45 min (53%).

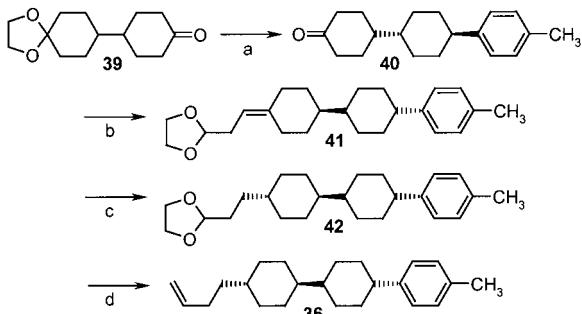
Die herausragende Eigenschaft dieser Substanzen, so weit sie in den Tabellen 2–4 aufgeführt sind, ist ihre hohe dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$. Mit dieser Grundeigenschaft geht allerdings manchmal ein verhältnismäßig niedriger Klärpunkt T_{NI} , eine hohe Rotationsviskosität γ_1 oder ein nur

schmaler nematischer Phasenbereich einher. Um den Bereich der Betriebstemperatur zu erweitern und die Doppelbrechung Δn und die dielektrische Anisotropie exakt auf die Spezifikationen einzustellen, die sich aus dem Design des Displays ergeben, setzt man oft weniger polare Verbindungen zur Feinabstimmung der Flüssigkristallmischung ein.^[28] Eine Auswahl von häufig zu diesem Zweck verwendeten Substanzen ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Dielektrisch „neutrale“ Substanzen für verschiedene Zwecke, z.B. zur genauen Einstellung der elektrooptischen Eigenschaften, zur Reduzierung der Rotationsviskosität oder zur Erhöhung der Klärtemperatur von Mischungen für AM-LCDs.^[65]

| Verb. | Mesophasen | $T_{NI,extr}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|---|---------------|------------------|------------|------------|
| 32 | C 42 N (37.6) I | 28.3 | – 0.1 | 0.098 | 44 |
| 33 | C 22 S _B 98 I | 56.2 | – 0.5 | 0.049 | 31 |
| 34 | C 49 N 49.6 | 27.2 | – 0.4 | 0.048 | 46 |
| 35 | C -9 S _B 52 N 63.1 I | 51.8 | 0.3 | 0.054 | 39 |
| 36 | C 54 S _B 104 N 176.6 I | 186.5 | – 1.0 | 0.097 | 159 |
| 37 | C 158 S _B 212 S _A 223 N 327 | 330 | – 0.1 | 0.137 | 491 |
| 38 | C 133 N 302 I | 299.5 | 0.0 | 0.126 | 651 |

Die Verbindungen **35** und **36** enthalten eine olefinische Seitenkette. Solche Substanzen weisen häufig niedrigere Rotationsviskositäten γ_1 auf und neigen eher zur Bildung einer nematischen Mesophase als ihre gesättigten Analoga.^[74, 75] Die Strategie zur Synthese von Alkenylverbindungen wie **36** basiert auf Wittig-Reaktionen sowohl zur Homologisierung von Carbonylverbindungen um ein oder zwei Kohlenstoffatome als auch zur Einführung von Doppelbindungen in der Seitenkette (Schema 5).^[76]



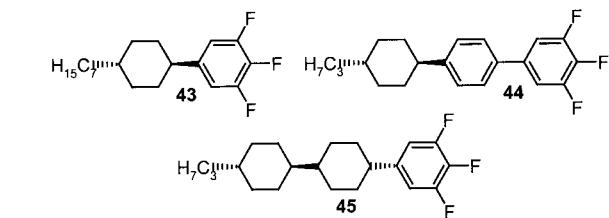
Schema 5. Exemplarische Synthese der Alkenylverbindung **36**: a) 1. 4-MePhMgBr, THF; 2. kat. TsOH, Toluol; azeotrope Wasserabspaltung (70%); 3. H_2 , 5-proz. Pd/C, THF; 4. 98-proz. HCOOH , Toluol; 5. selektive Kristallisation des *trans*-Isomers aus *n*-Heptan (40–60%). b) 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethylphosphoniumbromid, KOtBu , THF; $-10^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp. c) H_2 , 5-proz. Pd/C, THF (64%). d) 1. 98-proz. HCOOH , Toluol; 2. $\text{MePPh}_3^+\text{Br}^-$, KOtBu , THF; $-10^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp. (66%).

Ein Vergleich der beiden Substanzen **37**^[77] und **38**^[78] die beide vier Ringe enthalten, demonstriert die bereits erwähnte Erweiterung des nematischen Phasenbereichs durch laterale Fluorierung.^[79]

4.2. Materialien für Displays mit niedriger Treiberspannung

In jüngster Zeit ist bei den LCD-Herstellern besonders für Bildschirme von Notebook-Computern ein Trend zu niedrigerer Treiberspannung zu beobachten. Eine Verringerung der Treiberspannung von 4–5 V auf 3.3 V oder sogar 2.5 V erlaubt die Integration der elektronischen Bauteile auf engerem Raum, was für tragbare Geräte ein klarer Vorteil ist. Außerdem verringert sich der Energieverbrauch der elektronischen Komponenten des Bildschirms, was zu einer längeren Lebensdauer der Batterie führt. Eine verringerte Treiberspannung erfordert vom Flüssigkristall eine niedrigere Schwellenspannung V_{th} für die elektrooptische Antwort, was am wirksamsten durch eine Erhöhung der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ erreicht werden kann.

Tabelle 6. Substanzen, deren Polarität auf eine endständige 3,4,5-Trifluorophenylgruppe zurückzuführen ist.^{[65][a]}



| Verb. | (Meso)phasen | $T_{NI,extr}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|-------------------|---------------|------------------|------------|------------|
| 43 | C 25.6 I | – 103.0 | 6.8 | 0.034 | 49 |
| 44 | C 40.7 N (33.2) I | 57.8 | 12.8 | 0.137 | 151 |
| 45 | C 64.7 N 93.7 I | 74.0 | 8.3 | 0.073 | 171 |

[a] Mit Ausnahme von γ_1 stammen alle Daten aus Lit. [80].

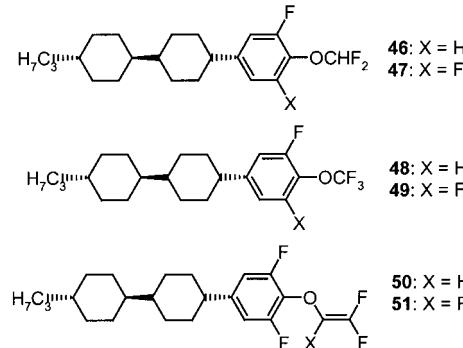
Die konsequente Anwendung des Konzepts der lateralen Fluorierung zur Erhöhung von $\Delta\epsilon$ führt von den 3,4-Difluorbenzolderivaten (Tabelle 2) zu Flüssigkristallen mit endständigen 3,4,5-Trifluorophenylgruppen, wie sie in Tabelle 6 aufgeführt sind.^[68, 80]

Die Werte für die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ bei dieser Substanzklasse liegen je nach mesogener Kernstruktur zwischen 7 und 13. Die Rotationsviskositäten γ_1 sind ebenfalls verhältnismäßig niedrig, was Schaltzeiten ermöglicht, die für videofähige Bildschirme ausreichend sind. Gleichwohl führt die laterale Difluorierung zu einer beträchtlichen Absenkung der realen und virtuellen Klärtemperaturen bei den Substanzen mit zwei und drei Ringen.

Um dieses Problem anzugehen, kombinierte man die laterale Fluorierung mit polaren Endgruppen wie der Trifluormethoxy- oder der Difluormethoxygruppe, von denen bekannt ist, dass sie zu höheren Klärtemperaturen führen.^[53, 54]

In der ersten Generation der Flüssigkristallmischungen für AM-LCDs mit niedriger Treiberspannung spielten besonders die Verbindung **47** und ihre Alkyhomologen eine beherrschende Rolle. Während die in Tabelle 4 aufgeführten lateral nicht fluorierten Substanzen zur Bildung smektischer Phasen neigen, haben sämtliche laterale fluorierten Flüssigkristalle in Tabelle 7 ausschließlich eine nematische Mesophase.

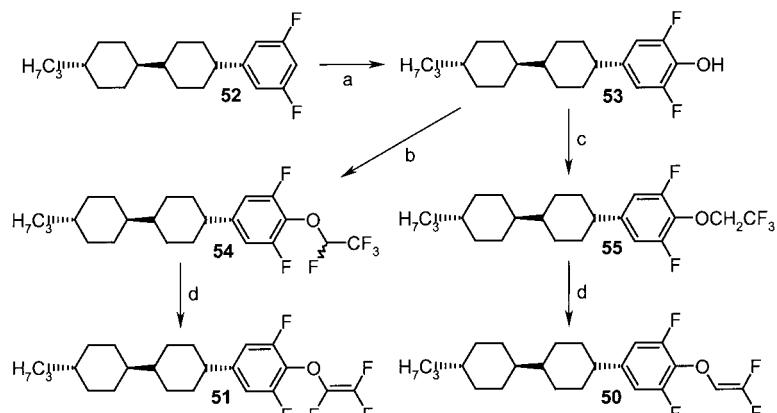
Tabelle 7. Substanzen, deren hohe dielektrische Anisotropie auf ein oder zwei laterale Fluoratome zurückzuführen ist.^[65]



| Verb. | Mesophasen | $T_{NI,extr}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|----------------|---------------|------------------|------------|------------|
| 46 | C 33 N 144.6 I | 123.8 | 7.4 | 0.087 | 242 |
| 47 | C 62 N 127.5 I | 86.9 | 8.8 | 0.083 | 313 |
| 48 | C 46 N 129.8 I | 107.9 | 9.0 | 0.089 | 200 |
| 49 | C 66 N 118.3 I | 86.2 | 10.5 | 0.083 | 279 |
| 50 | C 49 N 135.9 I | 105.3 | 9.8 | 0.099 | 132 |
| 51 | C 64 N 80.9 I | 53.6 | 10.7 | 0.088 | 158 |

Grundlage für die Synthese lateral fluorierter (Per)fluoralkoxyverbindungen ist die *ortho*-Metallierung^[55, 81] von Vorstufen wie **52**.^[13] Die lithisierte Verbindung wird über einen Boronsäureester als Zwischenstufe zum Phenol oxidiert und anschließend mit Methoden, die in allgemeiner Form in Schema 2 dargestellt sind, in die gewünschten Flüssigkristalle überführt. Die Fluoralkenoxyderivate **50** und **51** wurden entsprechend Schema 6 synthetisiert.^[82, 83]

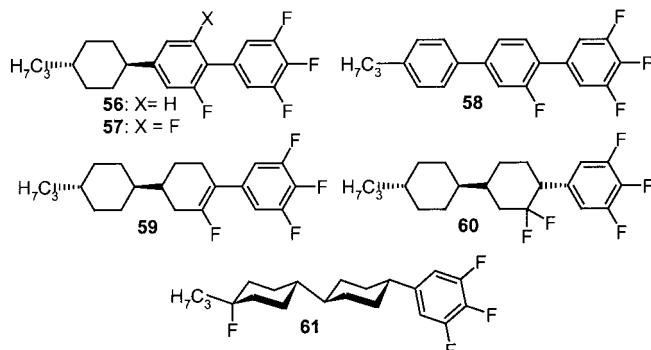
Mit der lateralen Fluorierung zusätzlicher aromatischer Ringe in der mesogenen Kernstruktur kann man Materialien



Schema 6. Synthese der Flüssigkristalle **50** und **51**: a) 1. *n*BuLi, THF; –70 °C, 30 min. 2. B(OMe)₃; –70 °C → Raumtemp. 3. 30-proz. H₂O₂, HOAc; 30–50 °C (50–60 %). b) 1. CF₃CHO, THF; 5 °C, 30 min; 2. DAST, CH₂Cl₂; 10 °C → Raumtemp., 18 h (35 %). c) 1. NaH, THF; 2. TsOCH₂CF₃; Rückfluss, 18 h (45 %). d) Lithiumdiisopropylamid (LDA), THF; –70 °C → Raumtemp. (70–90 %).

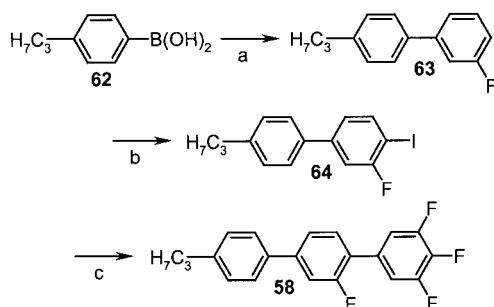
mit dielektrischen Anisotropie-Werten $\Delta\epsilon$ von bis zu ca. 20 erhalten (**57** in Tabelle 8).^[84] Andererseits zeigt das gleiche Beispiel auch die extreme Auswirkung, die eine mehrfache Fluorierung auf die (virtuelle) Klärtemperatur hat, die hierdurch unter 0°C sinkt.

Tabelle 8. Substanzen, deren hohe dielektrische Anisotropie auf ein oder zwei laterale Fluoratome in einem zweiten Ring zurückzuführen ist.^[65]



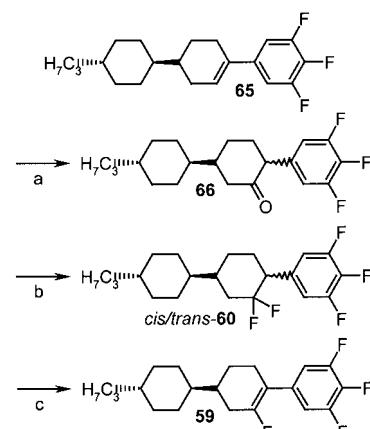
| Verb. | (Meso)phasen | $T_{\text{NI,extr}}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|-----------------|----------------------|------------------|------------|------------|
| 56 | C 64 I | 25.0 | 15.2 | 0.135 | 173 |
| 57 | C 123 I | -9.6 | 20.5 | 0.117 | - |
| 58 | C 54 N (35.7) I | 39.7 | 17.6 | 0.219 | 168 |
| 59 | C 46 N 69.6 I | 60.8 | 15.1 | 0.093 | 210 |
| 60 | C 65 I | 25.8 | 13.9 | 0.075 | 508 |
| 61 | C 73 N 115 I | 89.4 | 9.8 | 0.082 | 301 |

Substanzen wie **56**, **57** oder **58** synthetisiert man gewöhnlich durch wiederholte *ortho*-Metallierung, Iodierung und nachfolgende Palladium-katalysierte Addition der Ringinkrementen als Boronsäuren (Schema 7).



Schema 7. Beispiel für den schrittweisen Aufbau eines Flüssigkristalls mit einem Terphenyl-Grundgerüst (**58**): a) 3-Fluorbrombenzol, Na_2CO_3 , EtOH, Toluol, 0.03 Äquiv. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$; 50°C , 18 h (92%). b) 1. KOtBu , BuLi, THF; -100°C ; 2. I_2 ; $-100^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp. (51%). c) 3,4,5-Tri-fluorbenzolboronsäure, 0.03 Äquiv. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Na_2CO_3 , EtOH, Toluol; 50°C , 18 h (98%).

Die Einführung einer zweiten aromatischen Substruktur zur Anbindung zusätzlicher Fluoratome führt gleichzeitig zu einer Zunahme der Doppelbrechung (z.B. **45** → **44**). Benötigt man eine geringere Doppelbrechung, so ist es möglich, die zweite aromatische Einheit (auf dem Papier) auf eine Cyclohexenstruktur zu „reduzieren“ (**59**), die ebenfalls als Gerüst zur Anbindung eines lateralen Fluoratoms dienen kann, aber zur Anisotropie der Polarisierbarkeit nicht so viel beiträgt (Schema 8).^[85]

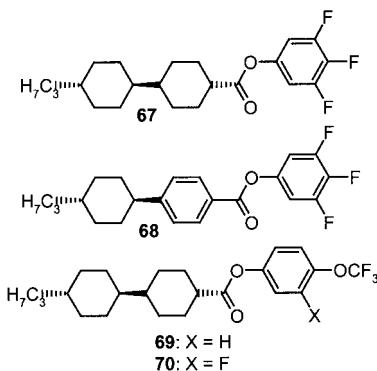


Schema 8. Synthese des Flüssigkristalls **59** mit einer Fluorocyclohexen-Einheit im Grundgerüst: a) 1. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$; $2^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$; 2. 30-proz. H_2O_2 , HOAc; Raumtemp. $\rightarrow 35^\circ\text{C}$ (66% Isomerenmischung); 3. Pyridiniumchlorochromat (PCC), CH_2Cl_2 ; Raumtemp., 18 h (85–90%). b) DAST, CH_2Cl_2 ; Rückfluss (86% Rohprodukt). c) $\text{KO}t\text{Bu}$, THF; 70°C , 5 h (76%).

Ein neuerer Ansatz zur Kompensation der häufig unannehmbar niedrigen Klärtemperaturen der hochgradig fluorierten Flüssigkristalle besteht im Austausch axialer Wasserstoffatome in den Cyclohexansubstrukturen durch Fluor. Substanzen wie **61** ($T_{\text{NI}} = 115^\circ\text{C}$) haben im Allgemeinen um 10–15 K höhere virtuelle Klärpunkte als ihre Analoga ohne axiale Fluoratome (**45**: $T_{\text{NI}} = 93.7^\circ\text{C}$).^[86, 87]

Führt man die Herabsetzung der Schwellenspannung V_{th} einer Flüssigkristallmischung ausschließlich durch Erhöhung der dielektrischen Anisotropie herbei, so erhöht sich auch die mittlere Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{mittel} = (\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})/3$). Substanzen mit hohem ϵ_{mittel} -Wert erleichtern die Dissoziation von Spuren ionischer Verunreinigungen und führen damit zu einer Abnahme des VHR-Wertes und des spezifischen Widerstandes.^[44, 80] Daher besteht ein etwas differenzierterer Ansatz in der Verwendung einer Mischung von Komponenten mit einer kleinen Elastizitätskonstanten K_1 für die „Spreiz“-Deformation gemäß Gleichung (2).^[53] Fluorierte Phenoester wie **67–70** (Tabelle 9) sind als Substanzklasse für diese

Tabelle 9. Stark polare Phenolesterstrukturen.^[65]

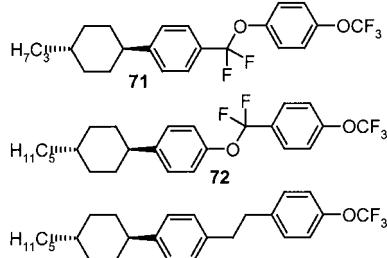


| Verb. | Mesophasen | $T_{\text{NL,extr}}$ | $\Delta\varepsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|-----------------------------------|----------------------|---------------------|------------|------------|
| 67 | C 56 N 117.2 I | 110.6 | 11.1 | 0.067 | 175 |
| 68 | C 101 N (90) I | 82.8 | 21.4 | 0.129 | 216 |
| 69 | C 52 S _B 126 N 187.4 I | 172.3 | 6.2 | 0.078 | 199 |
| 70 | C 50 N 159.3 I | 142.1 | 8.9 | 0.071 | 235 |

Strategie allgemein gut geeignet. Selbst wenn eine Flüssigkristallmischung auf der Grundlage solcher Ester einen niedrigeren Gesamtwert der dielektrischen Anisotropie zeigt, kann sie immer noch eine für die elektrooptische Antwort niedrigere Schwellenspannung aufweisen als eine konventionelle Mischung, die keine Ester enthält.

Natürlich ist die Estergruppe potentiell immer hydrolyseempfindlich und begrenzt daher die chemische Stabilität des flüssigkristallinen Materials. Darum wurde die chemisch inertere Difluoroxymethylenbrücke als alternatives, in sich polares Brückenelement für Flüssigkristalle intensiv untersucht (Tabelle 10).^[88]

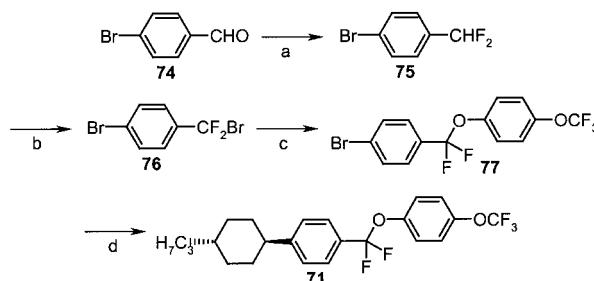
Tabelle 10. Polaritätserhöhung durch eine Difluoroxymethylenbrücke innerhalb der mesogenen Kernstruktur.^[65]



| Verb. | Mesophasen | $T_{NI,extr}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-------|---------------------------------|---------------|------------------|------------|------------|
| 71 | C 57 S _B 70 N 82.9 I | 69.7 I | 9.1 | 0.115 | 93 |
| 72 | C 43 S _B 116 I | 100.2 | 4.4 | 0.105 | – |
| 73 | C 47 S _B 68 N 73.7 I | 62.3 | 6.5 | 0.120 | 204 |

Die Einführung dieser Gruppe führt, wie man an **71** sieht, zu einem beträchtlichem Anstieg von $\Delta\epsilon$ im Vergleich zur Referenzverbindung **73** mit einer Ethylenbrücke, da sich die Dipolmomente der polaren endständigen Trifluormethoxygruppe und der polaren Difluoroxymethylenbrücke addieren. Kehrt man die Richtung der Verbrückung wie bei **72** um, nimmt die dielektrische Anisotropie ab.

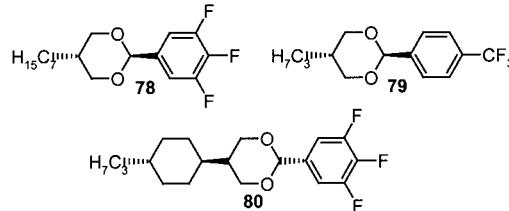
Flüssigkristalle mit einer Difluoroxymethylenbrücke lassen sich ausgehend von 4-Brombenzaldehyd **74** synthetisieren, den man mit Diethylaminoschweifeltrifluorid (DAST) fluoriert, anschließend photobromiert und dann mit dem entsprechenden Phenolat umsetzt (Schema 9). Die so gebildete Zwischenstufe **77** wird an das Zinkderivat eines geeigneten *cis*-4-Alkylbromcyclohexans gekuppelt.^[89]



Schema 9. Synthese des Difluoroxymethylen-verbrückten Flüssigkristalls **71**: a) DAST, CH₂Cl₂; Rückfluss, 18 h (80 %). b) Br₂, CCl₄; hv , 14 d (70–80 %). c) 3,4,5-Trifluorophenol, NaH, DMF; 50–60 °C, 15 h (51 %). d) 1. *cis*-4-Propylbromocyclohexan, Li, ZnBr₂, THF, Toluol; Ultraschallbehandlung, Raumtemp., 4 h; 2. **77**, kat. [Pd(dppf)Cl₂], THF, Toluol; Raumtemp., 18 h (46 %).

Eine alternative Methode zur Verstärkung des Dipolmoments einer polaren Endgruppe besteht in der Einführung eines polaren Ringinkrements in die mesogene Kernstruktur.^[90, 91] Ersetzt man ein Cyclohexan-Strukturelement durch eine 1,3-Dioxan-Einheit, führt dies zu einer drastischen Zunahme von $\Delta\epsilon$ ohne einen signifikanten Abfall der Klärtemperatur, wie man ihn bei der lateralen Fluorierung beobachtet (Tabelle 11). Die Substanzen **78**–**80** lassen sich durch säurekatalysierte Kondensation eines Aldehyds mit einem geeigneten 1,3-Diol synthetisieren.^[90]

Tabelle 11. Verbindungen mit zusätzlicher Polarität, die sich aus einer polaren 1,3-Dioxan-Einheit in der mesogenen Kernstruktur herleitet.^[57]

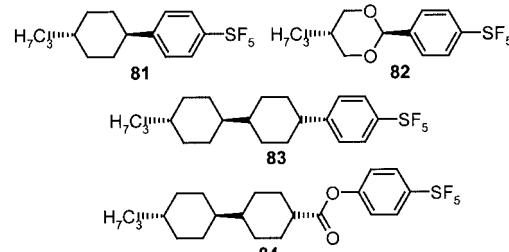


| Verb. | (Meso)phasen | $T_{NI,extr}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|-----------------|---------------|------------------|------------|------------|
| 78 | C 20 I | – 97.6 | 15.2 | 0.080 | – |
| 79 | C 57 I | – 88.3 | 16.1 | 0.093 | – |
| 80 | C 74 N (51.2) I | 69.7 | 17.0 | 0.068 | 201 |

Der schwerwiegendste Nachteil von Flüssigkristallen mit lateralen Fluoratomen an den aromatischen Substrukturen bleibt trotz allem ihr niedrigerer Klärpunkt z. B. im Vergleich zu den Cyanderivaten. Daher ist eines der wichtigsten Ziele der anwendungsorientierten Flüssigkristallforschung, neue, hochpolare endständige Gruppen zu finden, die zu angemessen hohen Klärpunkten führen, aber möglichst wenig Wechselwirkungen mit ionischen Verunreinigungen zeigen. Die bisher polarsten Flüssigkristalle aus diesem Forschungsansatz basieren auf Schwefel in seiner höchsten Oxidationsstufe (Tabelle 12).^[82, 92]

Die chemische Stabilität einer endständigen Pentafluorsulfuranylgruppe^[92] ist vergleichbar mit der der Trifluormethylgruppe, und die so erhaltenen Materialien sind sogar polarer als die entsprechenden Trifluormethylanaloge.^[93] Wenn man die Pentafluorsulfuranylgruppe nach ihrem Einfluss auf die

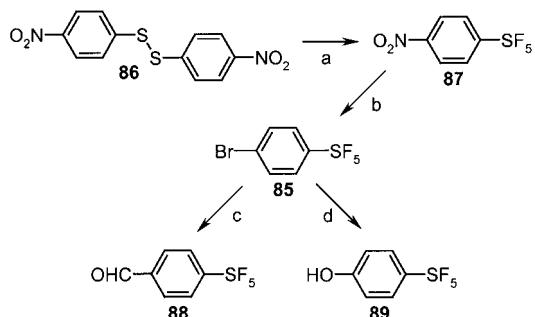
Tabelle 12. Flüssigkristalle, deren hohe Polarität sich aus schwefelhaltigen Endgruppen herleitet.^[65]



| Verb. | (Meso)phasen | $T_{NI,extr}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|-----------|----------------|---------------|------------------|------------|------------|
| 81 | C 11 I | – 96.8 | 12.0 | 0.087 | 133 |
| 82 | C 69 I | – 79.9 | 20.2 | 0.091 | 145 |
| 83 | C 121 I | 97.8 | 11.6 | 0.094 | 612 |
| 84 | C 90 N 152.8 I | 132.9 | 12.3 | 0.087 | – |

elektrooptischen Eigenschaften der Flüssigkristalle beurteilt, kann man sie als eine Art „Super-Trifluormethylgruppe“ betrachten.

Der zentrale Baustein **85** mit einer Pentafluorsulfurylgruppe wird am zweckmäßigsten durch direkte Fluorierung des Disulfids **86** hergestellt,^[94] an die sich eine Hydrierung und eine Sandmeyer-Reaktion anschließen. Das Bromid **85** lässt sich über seine lithiierten Derivate in andere Bausteine wie **88** oder **89** überführen (Schema 10).



Schema 10. Herstellung der für Flüssigkristalle mit einer Pentafluorsulfurylgruppe benötigten Synthesebausteine **85**, **88** und **89**: a) 10% F_2 in N_2 , CH_3CN ; $-10^\circ C$ (80%). b) 1. H_2 , 5-proz. Pd/C , THF; 2. HBr , $NaNO_2$; $-5^\circ C$; 3. $CuBr$; Raumtemp. $\rightarrow 80^\circ C$ (46%). c) 1. $tBuLi$, Et_2O , $-78^\circ C$; 2. *N*-Formylpiperidin; $-40^\circ C \rightarrow$ Raumtemp. (76%). d) 1. $tBuLi$, Et_2O , $-78^\circ C$; 2. $B(O\text{Me})_3$; $-70 \rightarrow -20^\circ C$; 3. 30-proz. H_2O_2 , $HOAc$; $-20 \rightarrow 35^\circ C$, 1 h (58%).

4.3. Materialien mit sehr geringer Doppelbrechung

Der größte Anteil am gesamten Energieverbrauch eines LCD (ca. 70–90 %) ist der Hintergrundbeleuchtung des Bildschirms zuzuschreiben. Seit kurzem sind deshalb viele tragbare Geräte wie Sub-Notebooks (kleine Notebooks), Videospiele und PDAs (personal digital assistant, d. h. elektronisches Notizbuch/Terminkalender) mit Reflektiv-TFT-Displays ausgestattet,^[95] um so die Lebensdauer der Batterie zu verlängern. Der Strahlengang des Lichts in einem Reflektiv-Display unterscheidet sich von dem in einer gewöhnlichen TN-Zelle, sodass an die Doppelbrechung der flüssigkristallinen Substanzen andere Bedingungen gestellt werden müssen. Während ein Standard-TFT-Bildschirm einen Δn -Wert von ca. 0.1 erfordert, muss man für eine optimale Bildqualität eines Reflektiv-TFT-Displays Flüssigkristallmischungen mit Δn -Werten im Bereich von 0.06 einsetzen.

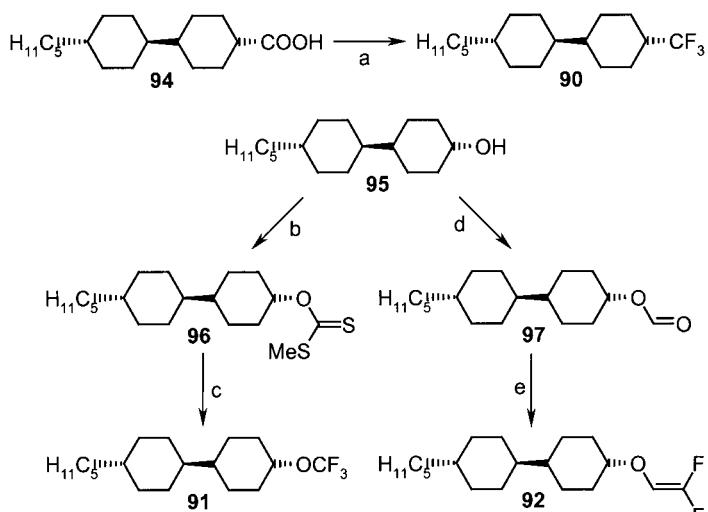
Ein möglicher empirischer Ansatz für das Design von Substanzen mit sehr kleiner Doppelbrechung besteht in der Minimierung der Zahl polarisierbarer Strukturelemente wie Doppel- und Dreifachbindungen innerhalb des Moleküls. Andererseits ist es wegen des indirekten Beitrags der Polarisierbarkeit zum Dipolmoment des Moleküls über induzierte Dipolkomponenten verhältnismäßig schwierig, mit rein cycloaliphatischen Strukturen eine hohe dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) zu erzielen. Diesen Effekt erkennt man am Beispiel des Trifluormethylbicyclohexans **90**,^[96] dessen virtueller $\Delta\epsilon$ -Wert beträchtlich niedriger ist als der des strukturell ähnlichen Phenylcyclohexanalogons **14** mit der gleichen polaren Endgruppe (Tabelle 13).^[66]

Tabelle 13. Polare Zweiring-Strukturen mit sehr geringer Doppelbrechung, die auf ausschließlich alicyclischen Substrukturen im mesogenen Kern beruht.^[65]

| | |
|-----------|----------------------------|
| | |
| | |
| Verb. | Mesophasen |
| 90 | C 35 S ₂ (33) I |
| 91 | C 33 N (18.2) I |
| 92 | C 34 N (31.0) I |
| 93 | C 82 S _B 125 I |
| | $T_{NI,\text{extr}}$ |
| | $\Delta\epsilon$ |
| | Δn |
| | γ_1 |
| | – 20.5 |
| | 5.3 |
| | 0.051 |
| | 99 |
| | – 13.2 |
| | 6.9 |
| | 0.059 |
| | 89 |
| | 15.1 |
| | 5.6 |
| | 0.065 |
| | 65 |
| | – 0.7 |
| | 8.3 |
| | 0.048 |
| | 98 |

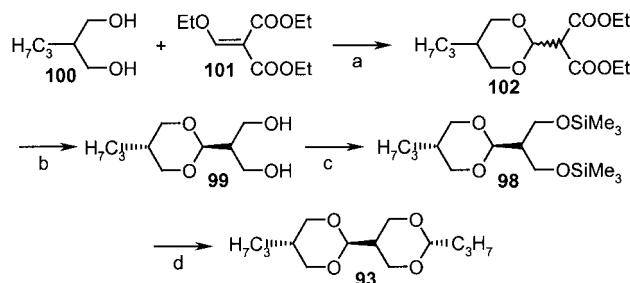
Diese Schwierigkeit versuchte man u. a. durch eine Kombination zweier 1,3-Dioxan-Einheiten innerhalb der mesogenen Kernstruktur anzugehen (**93**).^[97] Unglücklicherweise haben viele der polareren Strukturen mit niedriger Doppelbrechung den Nachteil einer breiten smektischen Mesophase oder einer geringen Löslichkeit in Flüssigkristallmischungen (**93**).

Da viele der vom Cyclohexan abgeleiteten Zwischenstufen (z. B. **91**) gegenüber säure- oder basekatalysierter Eliminierung empfindlich sind, muss die Einführung polarer Endgruppen hier auf völlig anderem Wege erfolgen als bei den aromatischen Derivaten. So wird die Trifluormethylfunktion am zweckmäßigsten durch Umsetzung der entsprechenden *trans*-Carbonsäure mit Schwefeltetrafluorid eingeführt (Schema 11).^[96, 98] Die aliphatische Trifluormethoxygruppe erhält man durch oxidative Desulfurierung des Methylxanthogenats **96** in Gegenwart einer Fluoridionenquelle.^[71c, 99] Die Difluorvinyloxyfunktion führt man über eine Art modifizierter Wittig-Reaktion am Ameisensäureester **97** ein.^[97, 100]



Schema 11. Synthese der Bicyclohexanderivate **90**–**92**: a) SF_4 , HF , CH_2Cl_2 ; $120^\circ C$, 10 h (80%). b) 1. NaH , THF; $40^\circ C$, 2 h; 2. CS_2 ; Raumtemp., 30 min; 3. MeI ; Raumtemp., 18 h (93%). c) *N*-Bromsuccinimid (NBS), 50-proz. HF /Pyridin (20–30%). d) $HCOOH$, Dicyclohexylcarbodiimid (DCC), CH_2Cl_2 ; $0^\circ C \rightarrow$ Raumtemp. (74%). e) $P(NMe_2)_3$, CF_2Br_2 , $THF/Dioxan$ (10:1); $0^\circ C \rightarrow$ Raumtemp. (42%).

Der Schlüsselschritt der Synthese des Bis(1,3-dioxan)-Derivats **93** ist die Trimethylsilyl triflat-katalysierte Ketalisierung^[101] des Bis(trimethylsilyloxy)-Derivats **98** mit Butyraldehyd, um die Oligokondensation des „ambivalenten“ Zwischenprodukts **99** (geschützter Aldehyd und Diol) zu vermeiden (Schema 12).

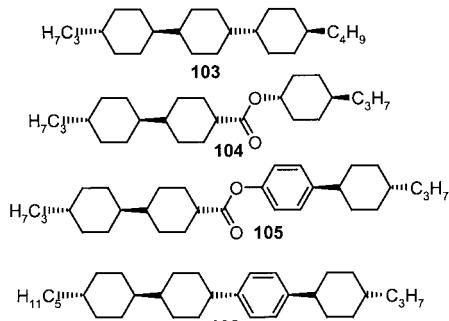


Schema 12. Synthese des Bis(1,3-dioxan)-Derivats **93**: a) Xylol, kat. TsOH ; destillative Entfernung von EtOH (53 %). b) 1. LiAlH_4 , THF; 2. Isomerentrennung durch Kristallisation aus CH_3CN (29 %). c) Me_3SiCl , NEt_3 , DMF; $0^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp. (90 %). d) H_3CCHO , kat. Me_3SiOTf , CH_2Cl_2 ; -78°C , 30 min (21 %). (OTf = Trifluormethansulfonat.)

Da die Klärpunkte der Substanzen mit zwei Ringen (Tabelle 13) für eine Verwendung in Displays relativ niedrig liegen, benötigt man einige zusätzliche Mischungskomponenten mit geringer Doppelbrechung Δn , hohem Klärpunkt und einer breiteren nematischen Phase.^[102]

Aus den Daten der Tabellen 13 und 14 wird ein häufig auftretendes Problem bei der Entwicklung von Flüssigkristallmischungen mit sehr geringer Doppelbrechung offenkundig: Nahezu alle Substanzen mit mesogenen Kernstrukturen, die vorwiegend auf Cyclohexan-Elementen basieren, haben bestenfalls lediglich einen schmalen nematischen Phasenbereich. Darum bleibt es auch weiterhin eine große Herausforderung, Mischungen für Reflektiv-TFT-Bildschirme mit einem breiten Betriebstemperaturbereich und einer niedrigen Treiberspannung zu entwickeln.

Tabelle 14. Substanzen mit sehr geringer Doppelbrechung und hohen Klärpunkten.^[65]



| Verb. | Mesophasen | $T_{\text{NI,extr}}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn |
|------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|------------|
| 103 | C 21 S _B 265 I | 251.7 | - 0.1 | 0.057 |
| 104 | C 59 S _B 154 N 190.2 I | 196.9 | - 1.3 | 0.041 |
| 105 | C 110 S _B 212 N 325 I | 338.1 | - 0.6 | 0.072 |
| 106 | C 36 S _B 313 N 322.5 I | 315.1 | - 0.3 | 0.077 |

4.4. Dielektrisch negative Materialien

Vor wenigen Jahren wurden AM-LCDs in den Markt eingeführt, in denen Flüssigkristalle mit negativer dielektrischer Anisotropie zum Einsatz kommen. Diese Geräte werden hauptsächlich als Desktop-PC-Monitore eingesetzt und erreichen auf Grund ihres hohen Kontrastverhältnisses, ihres weiten Blickwinkels und ihrer schnellen Schaltzeit eine deutlich bessere Bildqualität als Standard-AM-LCDs.^[28, 103]

In dielektrisch negativen Substanzen^[19] ist das Dipolmoment idealerweise senkrecht zur Orientierungsachse ausgerichtet ($\beta = 90^\circ$).^[38] Im Unterschied zu einer „Standard“-TN-Zelle mit einer flüssigkristallinen Substanz mit positivem $\Delta\epsilon$ sind die dielektrisch negativen Flüssigkristalle in der Zelle homöotropic, d. h. senkrecht zur Orientierungsschicht, ausgerichtet. Beim Anlegen einer Spannung erfahren die Moleküle ein Drehmoment in eine Richtung senkrecht zum angelegten Feld.

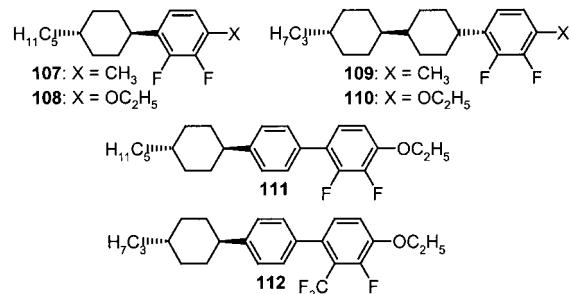
Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Wege, einen senkrecht orientierten Dipol in typische Flüssigkristallstrukturen einzuführen.^[19] In Substanzen mit Cyclohexan-Substruktur kann man die axialen Wasserstoffatome – sie stehen genau senkrecht zur Moleküllängsachse – durch polare Gruppen wie die Cyangruppe^[18] (z. B. **5**) oder Fluor ersetzen.^[86, 104, 105] In aromatischen Substrukturen kann man die auf der gleichen Seite befindlichen 2,3-Positionen paarweise durch Fluor substituieren, sodass sich die Dipolvektorkomponenten in Richtung der Moleküllängsachse gegenseitig aufheben.

Substanzen der zuletzt genannten Art (Tabelle 15)^[106] sind typische Komponenten in dielektrisch negativen Flüssigkristallmischungen z. B. für den Einsatz in MVA-TFT-Displays (multi-domain vertical alignment thin film transistor).^[103]

Die Synthese dieses Typs von Substanzen geht von 1,2-Difluorbenzol **113** aus, das in mehreren aufeinanderfolgenden *ortho*-Metallierungsschritten derivatisiert wird (Schema 13).^[55]

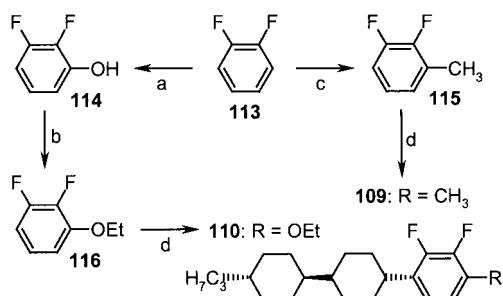
Ersetzt man ein Fluoratom durch die polarere Trifluormethylgruppe,^[19] steigt die (negative) dielektrische Anisotropie

Tabelle 15. Dielektrisch negative Flüssigkristalle der ersten Generation, die sich für den Einsatz in AM-LCDs eignen.^[65]



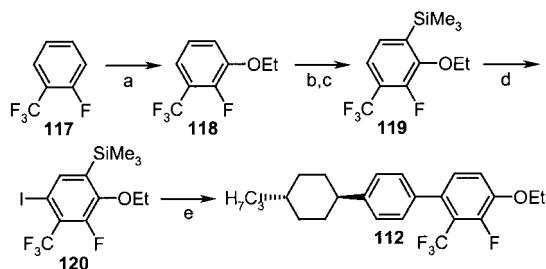
| Verb. | (Meso)phasen | $T_{\text{NI,extr}}$ | $\Delta\epsilon$ | Δn | γ_1 |
|------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|------------|------------|
| 107 | C 14 I | - 49.2 | - 1.8 ^[a] | 0.086 | 62 |
| 108 | C 49 N (12.9) I | 16.5 | - 6.2 ^[a] | 0.099 | 110 |
| 109 | C 67 N 145.3 I | 139.0 | - 2.7 ^[a] | 0.095 | 218 |
| 110 | C 79 S _B (78) N 184.5 I | 175.4 | - 5.9 ^[a] | 0.096 | 413 |
| 111 | C 74 S _A 86 N 170.7 I | 190.6 | - 5.3 ^[a] | 0.146 | 344 |
| 112 | C 80 I | 44 | - 7.3 ^[a] | 0.133 | 637 |

[a] Extrapoliert aus der Merck-Mischung ZLI-2857.



Schema 13. Synthese der dielektrisch negativen Substanzen **109** und **110**: a) 1. *n*BuLi, THF, -70 °C; 2. B(OMe)₃; -70 °C → Raumtemp.; 3. 30-proz. H₂O₂, HOAc; Raumtemp. → 50 °C (90%). b) EtBr, K₂CO₃, Aceton; Rückfluss, 18 h (94%). c) 1. *n*BuLi, THF, -70 °C; 2. MeI; -70 °C → Raumtemp. (77%). d) 1. *n*BuLi, THF, -70 °C; 2. 4-Propylbicyclohexan-4'-on; 3. kat. TsOH, Toluol; azeotrope Wasserabspaltung; 4. H₂, 5-proz. Pd/C, THF (**109**: 35%, **110**: 38%).

weiter an, der virtuelle Klärpunkt sinkt aber drastisch. Dieser sehr ausgeprägte Effekt ist vermutlich auf die Abnahme des Länge-Breite-Verhältnisses bei **112** gegenüber seinem Analogen **111** zurückzuführen (Synthese siehe Schema 14).

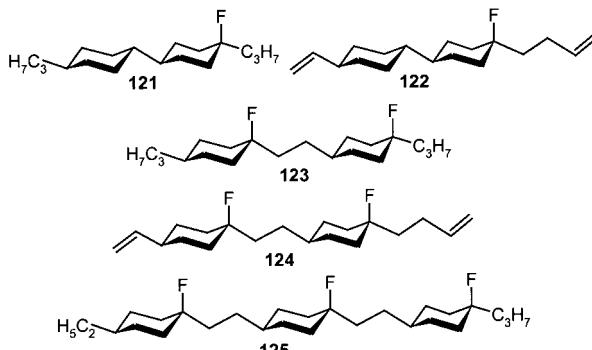


Schema 14. Synthese des Fluortrifluormethylbiphenylcyclohexan-Derivats **112**: a) 1. *n*BuLi, THF; -70 °C; 2. B(OMe)₃; -70 °C → Raumtemp.; 3. 30-proz. H₂O₂, HOAc; Raumtemp. → 50 °C; 4. EtBr, K₂CO₃, Ethylmethylketon; Rückfluss, 18 h (58%). b) 1. *n*BuLi, THF; -70 °C; 2. I₂, THF; -70 °C → Raumtemp. (76%). c) 1. *n*BuLi, Et₂O; -70 °C; 2. Me₃SiCl, Et₂O; -70 °C → Raumtemp. (70%). d) 1. *n*BuLi, KOtBu, THF; -78 °C; 2. I₂, THF; -78 °C → Raumtemp. (59%). e) 1. 4-Propylcyclohexylbenzolboronsäure, 0.05 Äquiv. [Pd(PPh₃)₄], 2 N wässr. Na₂CO₃, Toluol; 50 °C, 18 h (60%); 2. DMF, CsF; 80 °C, 1 h (quant.).

Eine weniger günstige aus Tabelle 15 ersichtliche Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre verhältnismäßig hohe Rotationsviskosität γ_1 , der limitierende Faktor für die Schaltzeit. Als alternativen Ansatz untersuchte man daher eingehend Flüssigkristalle mit axial fluorierter Cyclohexan-Substruktur in der mesogenen Grundstruktur (Tabelle 16).^[86, 104]

Das erste Ziel, die Verringerung von γ_1 , konnte so eindeutig erreicht werden. Außerdem erhöhten sich, wie bereits zuvor erwähnt, die (virtuellen) Klärpunkte im Vergleich zu denen der axial nicht fluorierten Analoga ganz beträchtlich – bei den Bicyclohexanderivaten (z. B. **121**) um 50 bis 70 K. Ein Aneinanderreihen von Ethylen-verbrückten *ax*-Fluorecylohexan-Einheiten (**121** → **123** → **125**) führt zu einem weiteren Anstieg des (negativen) $\Delta\epsilon$ -Wertes. Mit drei aneinandergefügten Einheiten ist die Grenze dieses Konzeptes erreicht, da **125** in typischen Flüssigkristallmischungen nicht genügend löslich ist, um die Eigenschaften für die Extrapolation zu messen.^[65]

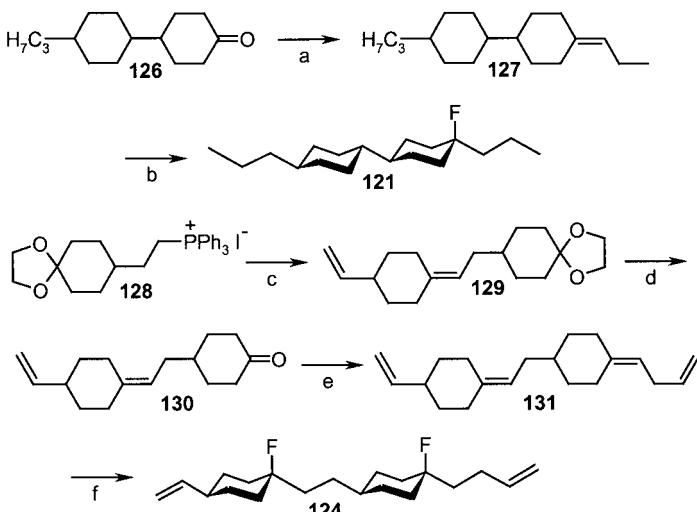
Tabelle 16. Dielektrisch negative Flüssigkristalle auf der Basis axial fluorierter Cyclohexan-Substrukturen.^[65]



[a] Extrapoliert aus der Merck-Mischung ZLI-2857. [b] Verbindung **125** ließ sich wegen ihrer unzureichenden Löslichkeit nicht vollständig charakterisieren.

Die zweifach alkylsubstituierten Bicyclohexane **121** zeigen eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von smektischen B-Phasen und machen in höheren Konzentrationen Flüssigkristallmischungen bei längerer Lagerung bei tiefen Temperaturen smektisch. Die Einführung von Doppelbindungen in die Seitenketten unterdrückt die smektischen Phasen, während sich, wie man für **122** und **124** zeigen konnte, eine nematische Phase bildet.^[75, 105]

Die Synthese axial fluorierter Cyclohexanderivate erfolgt grundsätzlich über Wittig-Olefinitionen mit einem anschließenden Hydrofluorierungsschritt (Schema 15). Überraschen-



Schema 15. Synthese der Flüssigkristalle **121** und **124**: a) H₇C₃PPh₃⁺Br⁻, THF; -10 °C → Raumtemp., 2 h (80–90%). b) 20 Äquiv. 70-proz. HF/Pyridin, CH₂Cl₂; Raumtemp., 18 h (35%). c) 4-Vinylcyclohexanon, KOtBu, THF; -10 °C → Raumtemp., 4 h (95%). d) HCOOH, Toluol; Raumtemp., 18 h (73%). e) H₂C=CHCH₂CH₂PPh₃⁺Br⁻, THF; -10 °C → Raumtemp., 2 h (55%). f) 1. 4 Äquiv. 70-proz. HF/Pyridin, CH₂Cl₂; -15 °C → 10 °C, 1 h; 2. dreimalige Umkristallisation aus *n*-Pentan (6%).

derweise ist die Selektivität der Hydrofluorierung mit 70-proz. HF/Pyridin (Olahs Reagens)^[107] so hoch, dass selbst ein Tetraen wie **131** glatt und selektiv in die difluorierte Bis(alkenyl)verbindung **124** umgewandelt wird.

5. Instrumentarium für das rationale Design von Flüssigkristallen

Ein großer Teil der Forschung an flüssigkristallinen Substanzen basiert auf empirischen Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften. Einige dieser Beziehungen sind nahe liegend, z.B. die Zunahme von $\Delta\epsilon$ durch die Einführung von polareren endständigen Substituenten oder die Abnahme von Δn durch eine Minimierung der Zahl polarisierbarer Gruppen. Andere hingegen sind vielleicht weniger offensichtlich, z.B. die Unterdrückung smektischer Phasen durch laterale Fluorierung oder die Erweiterung des nematischen Phasenbereichs, wenn man fluorierte Arene durch heterocyclische Analoga ersetzt.^[108] Eigenschaften wie die Rotationsviskosität, die elastischen Konstanten oder Art und Bereich von Mesophasen sind jedoch nur in einer diffusen und nicht vorhersagbaren Weise mit der molekularen Struktur korreliert.

Den flüssigkristallinen Zustand bestimmen schwache zwischenmolekulare Kräfte in der Größenordnung weniger kcal mol^{-1} . Die Vorhersage von Materialeigenschaften eines Flüssigkristalls sollte deswegen nur mit einer äußerst exakten Beschreibung dieser Wechselwirkungen zuverlässig sein. Für die Behandlung von Molekül-Ensembles hat man Monte-Carlo- oder Moleküldynamik-Rechnungen verwendet, womit die Simulation einfacher Modelle von Flüssigkristallen erfolgreich gelang.^[109] Leider muss man hier aber wesentliche Vereinfachungen auf der Ebene der einzelnen Moleküle in Kauf nehmen, um die Wechselwirkungen des Ensembles überhaupt behandeln zu können. Selbst mit diesen Einschränkungen bedarf es enormer Rechenzeiten, und die Methoden sind noch weit entfernt von einer Routineanwendung. Außerdem sind eine sorgfältige Parametrisierung des für die Simulation verwendeten Kraftfeldes und/oder der anisotropen Potentiale entscheidend für zuverlässige Ergebnisse.

Dagegen beschäftigt man sich in der klassischen Computerchemie^[110] zwar mit isolierten Molekülen in der Gasphase, doch ist hier eine sehr ausführliche und genaue Beschreibung ihrer elektronischen und geometrischen Struktur möglich. Die Rechenverfahren reichen von der einfachen Molekülmekhanik^[111] über semiempirische Methoden^[110] bis zur Ab-initio-^[112] und der Dichtefunktionaltheorie (DFT).^[113]

5.1. Einfache Formanalyse

Die in den meisten LCDs eingesetzten nematischen Flüssigkristalle sind stäbchenförmige Moleküle. Abweichungen von der linearen Form hin zu gebogenen Strukturen führen qualitativ zu einer Absenkung des Klärpunkts. Vor der Planung der Synthese neuartiger Substanzen möchte man darum schnell einen Eindruck von deren dreidimensionaler

Gestalt gewinnen. Außerdem liegt in den meisten Fällen das Molekül nicht in einer starren Konformation vor, denn in der kondensierten Phase steht bei Raumtemperatur genügend thermische Energie zu Verfügung, dass auch Konformere vorliegen, die in ihrer Energie über dem Gesamtminimum liegen. Mit Kraftfeld-Modellrechnungen erhält man schnell einen Überblick über solche Konformere. Als Beispiel sind in Abbildung 3 vier energiearme Konformere des Bis(1,3-dioxans) **93** (Tabelle 13) gezeigt.

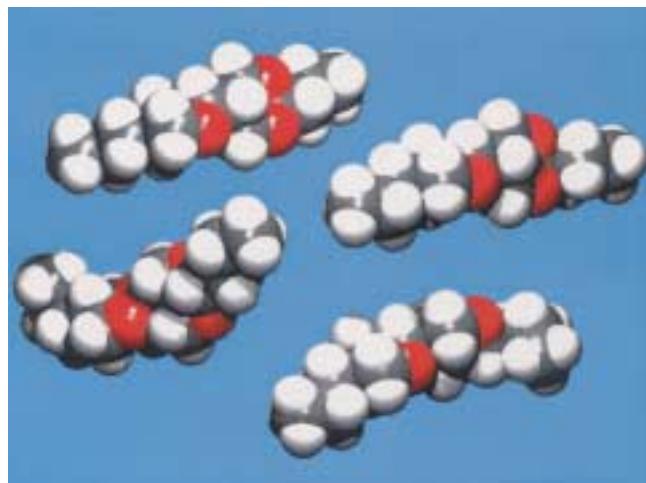


Abbildung 3. Die vier energieärmsten Konformere des Bis(1,3-dioxan)-Derivats **93** (innerhalb von 0.6 kcal mol^{-1}). Oben links ist die dem globalen Minimum entsprechende Struktur (MMFF94-Kraftfeldrechnungen) gezeigt.

Zusätzlich zu diesen hauptsächlich qualitativen Aspekten ist auch eine Berechnung geometrischer und elektronischer Strukturparameter möglich. Aus diesen so genannten molekularen Deskriptoren lassen sich quantitative Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (QSAR)^[114] ableiten. Kürzlich wurde dies auf die Vorhersage von Klärtemperaturen einer Reihe von Flüssigkristallen angewendet.^[115] Die Unterschiede in der chemischen Struktur dürfen allerdings nicht zu groß sein, und die Eigenschaften von Substanzen, deren Struktur sich drastisch von denen des „training set“ unterscheidet, lassen sich wahrscheinlich nicht korrekt vorhersagen.

5.2. Molecular Modeling elektrooptischer Eigenschaften

Zu den Schlüsselparametern einer Flüssigkristallmischung gehören die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ und die optische Anisotropie Δn . $\Delta\epsilon$ ist über Gleichung (1) von Maier und Meier mit den molekularen Eigenschaften verbunden,^[38] und Δn kann man aus der anisotropen Polarisierbarkeit (α) des Moleküls über die Vuks'sche Gleichung (4) erhalten.^[42] Das Dipolmoment μ des Moleküls und seine Polarisierbarkeit α lassen sich mit semiempirischen, Ab-initio- oder DFT-Rechnungen ermitteln (Abbildung 4).^[116-120]

Für Moleküle mit flexibler Konformation ist insbesondere die Vorhersage von $\Delta\epsilon$ etwas komplizierter, da die verschiedenen Konformere stark unterschiedliche Dipolmomente aufweisen können, selbst wenn sie energetisch ähnlich sind.

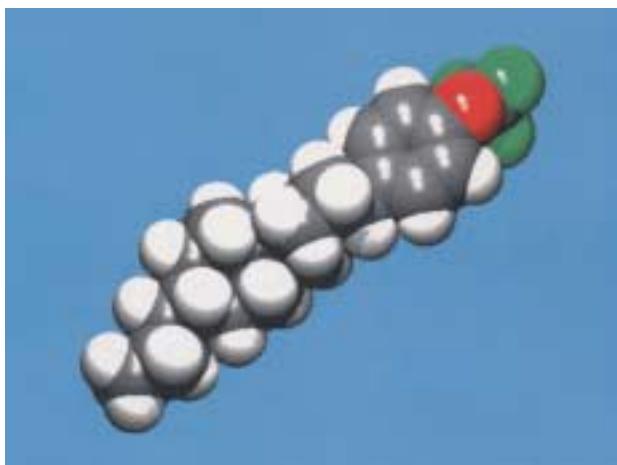


Abbildung 4. Dreidimensionale Darstellung des Flüssigkristalls CCP-30CF3 **23**. Die berechneten (AM1) anisotropen Polarisierbarkeiten sind $\alpha_{xx} = 255.7$, $\alpha_{yy} = 153.2$ und $\alpha_{zz} = 159.6$ a.E.; die Dipolmomente betragen $\mu_x = 2.95$, $\mu_y = 0.08$ und $\mu_z = 0.52$ D; der Winkel β zwischen Dipolmomentvektor und Orientierungsachse, die näherungsweise mit der x -Achse gleichgesetzt wird, beträgt 10.0° . Die aus diesen Werten abgeleiteten elektrooptischen Anisotropiewerte sind $\Delta\epsilon_{\text{AM1}} = 5.8$ und $\Delta n_{\text{AM1}} = 0.099$. Die experimentell bestimmten virtuellen Parameter sind 6.9 und 0.087 für $\Delta\epsilon$ bzw. Δn . (1 a.E. = 0.14818 \AA^3 .)

In diesem Fall ist es nötig, den Konformationsraum systematisch zu untersuchen und eine Gewichtung der berechneten Werte nach der Boltzmann-Verteilung vorzumehmen.

Ein Extremfall diesbezüglich ist die polare, endständige Difluormethoxybenzol-Einheit. Abbildung 5 zeigt drei Konformere, die auf dem B3LYP/6-311 + G**//B3LYP/6-311 + G**-Niveau lokalisiert wurden, mit ihren relativen Energiewerten und Dipolmomenten. Obwohl diese Rechnungen auf einem geeigneten Niveau durchgeführt wurden, ist ihre Vorhersagekraft eher mäßig. Schließlich handelt es sich in der Realität um die kondensierte Phase, in der Gas-

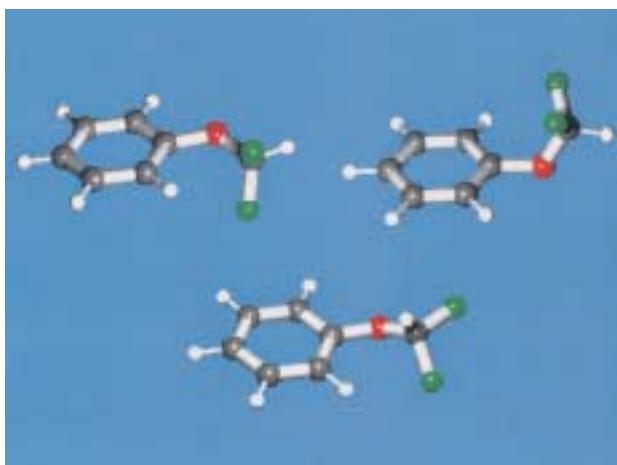


Abbildung 5. Drei energiearme, auf dem B3LYP/6-311 + G**//B3LYP/6-311 + G**-Niveau berechnete Konformere des Difluormethoxybenzols. Die relativen Energiewerte und die entsprechenden Dipolmomente sind $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und 0.98 D (oben links), $0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und 1.12 D (oben rechts) sowie $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ und 2.93 D (unten).

phasen-Energiedifferenzen von weniger als 1 kcal mol^{-1} gewiss ohne Bedeutung sind. Glücklicherweise gibt es in den meisten Fällen im Bereich weniger kcal mol^{-1} nur ein einziges Minimum, sodass sich das Konformerenproblem erübrigert.

Um den Wert des Verfahrens einschätzen zu können, wurden an einem repräsentativen Satz von Flüssigkristallen, der einen breiten Wertebereich der elektrooptischen Anisotropien abdeckt, Testrechnungen durchgeführt. Die berechneten und die experimentell erhaltenen Werte für die elektrooptischen Anisotropien dieses Satzes sind in Abbildung 6 gezeigt. Zur Berechnung wurden nur einzelne Konforme verwendet.

Der Einfluss des quantenchemischen Verfahrens auf die Qualität der Vorhersage lässt sich leicht durch Anwendung höherer theoretischer Niveaus überprüfen (Abbildung 7). Das Hartree-Fock-Ab-initio-Verfahren mit dem Split-Valence-6-31G*-Basissatz ist gegenwärtig die praktische Grenze für Moleküle von der Größe von Flüssigkristallen. Rechenzeiten für Ab-initio-Verfahren zur Geometrieoptimierung und zur Berechnung der Polarisierbarkeit sind hier um zwei bis drei Größenordnungen länger als für die semiempirische AM1-Methode.

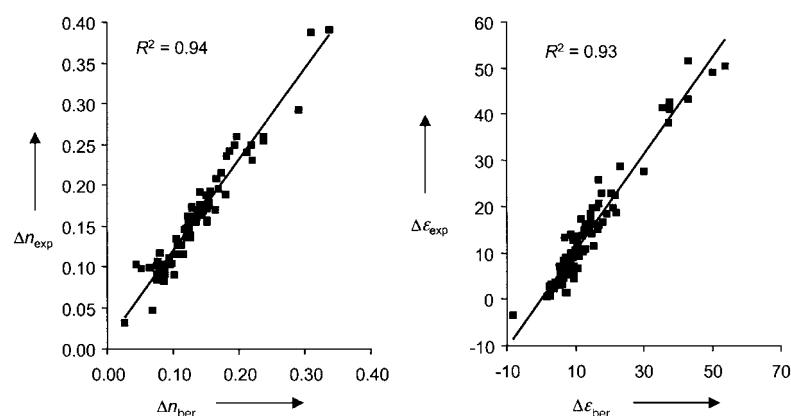


Abbildung 6. Korrelation von semiempirisch berechneten (AM1) und experimentell bestimmten extrapolierten elektrooptischen Anisotropien (84 Beispiele).

Obwohl das Ab-initio-Verfahren vom theoretischen Standpunkt her genauer sein sollte, erhält man systematisch zu hohe Werte für $\Delta\epsilon$ und, etwas weniger ausgeprägt, auch für Δn . Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses unbefriedigende Ergebnis ist die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation und die Verwendung eines zu kleinen Basissatzes. Es ist bekannt, dass das Hartree-Fock-Ab-initio-Verfahren für Dipolmomente von Molekülen prinzipiell zu hohe Werte liefert, doch DFT- und MP2-Ab-initio-Rechnungen und sogar AM1 ergeben Werte, die mit den experimentell ermittelten recht gut übereinstimmen.^[121] Leider kann man solch aufwendige Rechnungen zurzeit nicht angemessen bewältigen. Die Ergebnisse der semiempirischen Methode (die eine gewisse Elektronenkorrelation über die Parametrisierung beinhaltet) sind für gewöhnliche organische Substanzen, wie es die meisten Flüssigkristalle sind, allerdings recht befriedigend. Doch das semiempirische Verfahren versagt verständlicherweise bei Molekülen, für die es nicht parametrisiert wurde. Zum ersten Mal wurde dies bei hypervalenten Schwefelfluoriden offenkundig.^[92]

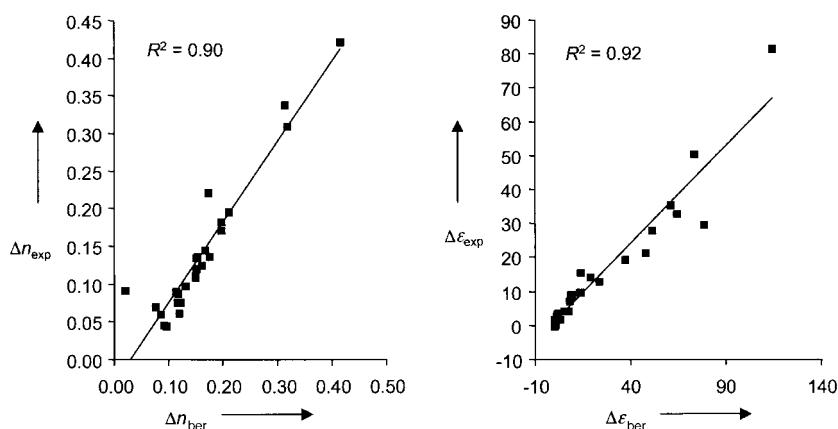


Abbildung 7. Korrelation von mit dem Ab-initio-Verfahren (HF/6-31G**/HF/6-31G*) berechneten elektrooptischen Anisotropien und experimentell bestimmt extrapolierten Werten (26 Beispiele).

5.3. Durch Modeling gestützte Vorhersage der Zuverlässigkeitssparameter

Einer der charakteristischen Parameter für die Zuverlässigkeit einer Flüssigkristallmischung ist ein hoher VHR-Wert. Der VHR-Wert von Flüssigkristallmischungen ist seit der Einführung von „superfluorinierten Materialien“ (SFMs) sehr verbessert worden,^[52–54] doch lässt sich weiterhin ein Leckstrom messen, was die Gegenwart von Ionen oder Verunreinigungen in der Zelle nahe legt.

Die Modellierung des Ionensolvatationsvermögens von Flüssigkristallen sollte zum besseren Verständnis der dabei wirksamen Wechselwirkungen führen und so vielleicht auch Voraussagen zum Solvationsvermögen noch nicht synthetisierter Verbindungen ermöglichen. Viele Flüssigkristalle sind polare organische Substanzen mit hohem Dipolmoment und einsamen Elektronenpaaren, die mit Ionen wechselwirken können. Die makroskopische Dielektrizitätskonstante, das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit eines Lösungsmittels haben zwar Einfluss auf das Solvationsvermögen, doch es ergibt sich nur eine schwache Korrelation dieser Parameter mit den experimentellen Daten.^[122]

Wir verwendeten für unseren Modeling-Ansatz das semiempirische AM1-Verfahren, da die Flüssigkristallmoleküle verhältnismäßig groß sind. Das MOPAC-Programmpaket^[120] sieht positiv geladene „künstliche Elemente“, so genannte „sparkles“ („Funken“) vor, die man vorteilhaft als Modelle z.B. für Alkalimetallionen nutzen kann. Man kann diese „sparkles“ als unpolarisierbare Ionen mit einem festen Durchmesser von 1.4 Å betrachten. Sie liefern keinen Beitrag zur Zahl der Orbitale und können Elektronen weder aufnehmen noch abgeben. Da man von den positiven Ionen die stärksten Wechselwirkungen erwartet (negative Ionen sind im Allgemeinen größer, und ihre Ladung ist besser delokalisiert), werden nur einfach positiv geladene „sparkles“ herange-

zogen. Als geeignetes Maß für die Fähigkeit irgendeiner Substanz zur Solvation von Ionen nutzen wir die berechnete (AM1) Enthalpie der Wechselwirkung eines Flüssigkristallmoleküls mit einem positiven „sparkle“.

Abbildung 8 zeigt die Energie des Systems aus Benzonitril als einfaches Modell eines Flüssigkristalls und einem „sparkle“ als Funktion des Abstands.

Die Berechnung ergibt ein steiles Energiedreieck bei einem Abstand von ca. 3.1 Å zwischen Stickstoffatom und „sparkle“ und eine Wechselwirkungsenergie von fast –11 kcal mol⁻¹. Die Steilheit der Energiekurve führt zu einer glatten Konvergenz der Geometrieoptimierung. Platziert man in der Startgeometrie den „sparkle“ anstatt in der

Ringebene am Stickstoffatom direkt über den aromatischen Ring, kommt man nach Energieminimierung zu derselben Struktur.

Die Geometrie des organischen Moleküls ändert sich in Gegenwart des „sparkles“ nur geringfügig, Bindungslängen ändern sich um weniger als 0.005 Å und Bindungswinkel um weniger als 0.3°. Die Ladungsverteilung wird jedoch durch das geladene Teilchen wesentlich gestört, wenngleich die Gesamtladung im organischen Teil des Komplexes Null bleibt. Eine einfache Resonanzstruktur für Benzonitril (Abbildung 8) zeigt diese Änderungen zwar nur qualitativ, aber in einer eindrucksvoll einfachen Weise.

Die Elektronendichte wird in dem delokalisierten π-Elektronensystem leicht verschoben, wodurch zu dem bereits vorhandenen Dipolmoment ein zusätzliches induziert wird. Damit lässt sich der Gesamteffekt am besten als eine Kombination von Ion/Dipol- und Ion/induzierter-Dipol-Wechselwirkungen beschreiben.

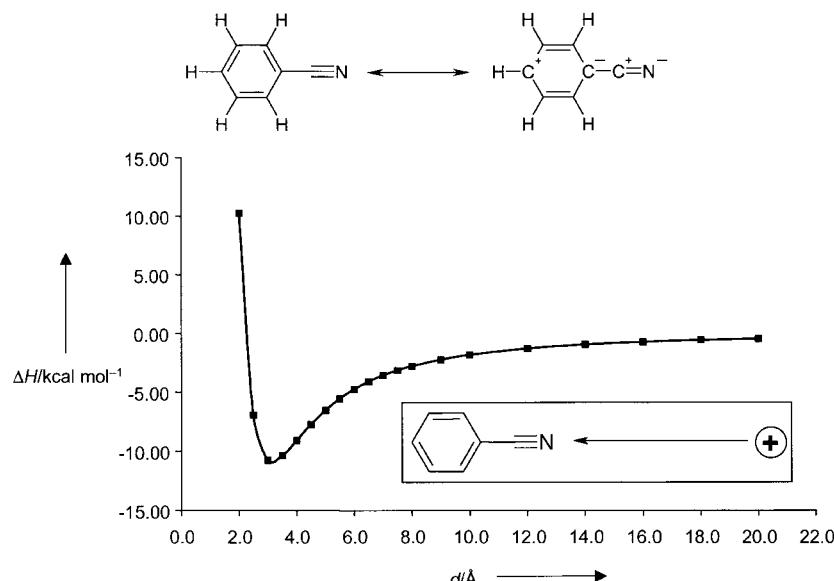


Abbildung 8. Energieprofil für die Wechselwirkung eines positiv geladenen „sparkle“ mit Benzonitril. ΔH ist die berechnete (AM1) Wechselwirkungsenthalpie, d der Abstand des „sparkle“ vom Stickstoffatom der Cyangruppe.

Ein weiteres, für SFM-Substanzen typisches Beispiel ist 1,2,3-Trifluorbenzol. Wie beim Benzonitril beobachtet man in der Molekülgeometrie kaum eine Veränderung, doch die Änderung der Atomladungen ist nun geringer. Folglich beträgt auch die Enthalpie der Wechselwirkung lediglich $-4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, was ein geringeres Solvationsvermögen bedeutet. Man weiß, dass Nitrile wegen ihrer zu geringen VHR-Werte für Aktiv-Matrix-Anwendungen nicht geeignet sind. Dieser empirisch erhaltene und anfänglich vielleicht verwirrende Befund, dass nämlich nur die erst kürzlich eingeführten SFMs für Aktiv-Matrix-Displays geeignet sind, ließ sich somit mit diesem einfachen Modell für die Ionensolvatation untermauern.

Zuletzt wurde anstelle der eben diskutierten Modellsysteme eine Gruppe echter Flüssigkristalle für TN- und AMD-Anwendungen eingesetzt. Dabei ergibt sich das Problem von mehr als einer polaren Gruppe im vorgegebenen Molekül. So kann z. B. in dem in Abbildung 9 aufgeführten Ester ME2N.F der „sparkle“ entweder mit der Estergruppe (a) oder mit der endständigen Cyangruppe (b) wechselwirken.

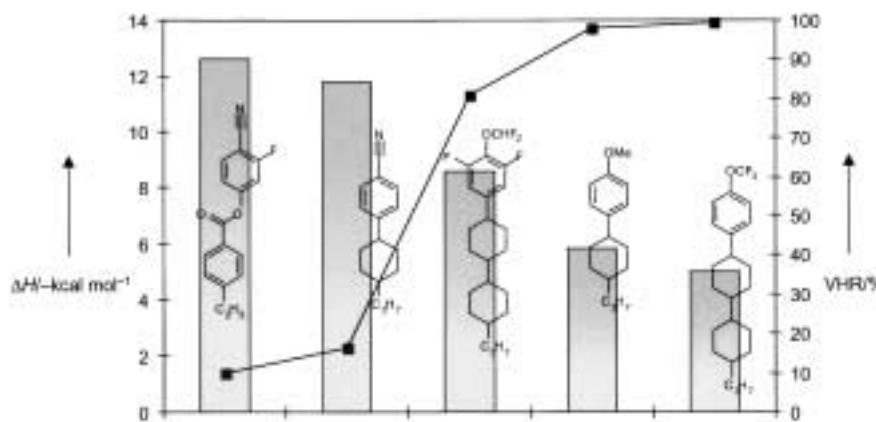


Abbildung 10. Berechnete (AM1) Wechselwirkungsenthalpien (ΔH) und Voltage Holding Ratio (VHR) für einige typische Flüssigkristalle.

stehen nicht notwendigerweise in direkter Beziehung zum Dipolmoment oder zur Polarisierbarkeit. So ist z. B. das berechnete Dipolmoment für ME2N.F 7.1 D und „nur“ 3.9 D für PCH-3 und 3.1 D für CCP-3OCF₃ 23. Mit diesem Modell lassen sich, wenn auch nur qualitativ, neue Flüssigkristalle bereits vor ihrer Synthese auf ihre AMD-Eignung hin beurteilen.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Strukturelle und physikochemische Eigenschaften flüssigkristalliner Substanzen haben sich in der Zeit zwischen ihrer ersten Anwendung in einfachen LCDs und ihrem Einsatz in modernen AM-LCDs entscheidend verändert. Die parallele Entwicklung verschiedenster Arten von Aktiv-Matrix-Technologien mit ihren manchmal sehr unterschiedlichen Anforderungen an die physikalischen Kenngrößen der Materialien führte zu einer großen Vielfalt an chemischen Strukturen und Synthesemethoden für ihre Herstellung im industriellen Maßstab.

Der sich stetig beschleunigende Fortschritt in der Displaytechnologie bedeutete für die Hersteller dieser Materialien einen mächtigen Anreiz, das Design und die Entwicklung neuer Flüssigkristalle auf eine rationalere Grundlage zu stellen. Obwohl vielleicht nicht ohne Weiteres zu erwarten, lassen sich doch einige wichtige Eigenschaften der kondensierten flüssigkristallinen Phase durch Modeling an isolierten Molekülen voraussagen. Es bestehen Beziehungen zwischen Molekülparametern und experimentell bestimmten Klärpunkten; elektrooptische Anisotropien lassen sich routinemäßig für jede beliebige Struktur berechnen, und ein einfaches Modell für die Solvatation von Ionen führt zu Ergebnissen, die im Einklang stehen mit wichtigen Parametern für die Zuverlässigkeit von Flüssigkristallen wie VHR oder „residual DC“. Zusätzlich zu diesen für Flüssigkristalle spezifischen Eigenschaften stellt das Modeling dem Synthesekemiker ein wichtiges Instrumentarium für die Auswahl von Synthesestrategien zur Verfügung, da er damit Informationen über den Konformationsraum, thermodynamische Stabilitäten, Aktivierungsenergien und Molekülstrukturen von Grund- und Übergangszuständen erhalten kann.

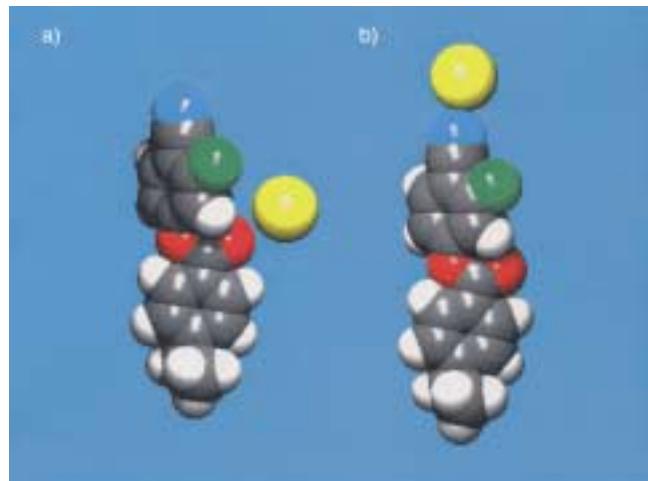


Abbildung 9. Zwei lokale Minima für die Wechselwirkung eines positiv geladenen „sparkle“ (gelb) mit dem Flüssigkristall ME2N.F.

In beiden Fällen erhält man Energieminima, doch für die Cyangruppe ergibt sich eine Wechselwirkungsenthalpie von $-12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, für die Estercarbonylgruppe (a) hingegen nur ein Wert von $-8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Unter Gleichgewichtsbedingungen wird nur Struktur (b) vorliegen, und Struktur (a) kann vernachlässigt werden. In ähnlicher Weise wurden Strukturen und Energiewerte anderer typischer Flüssigkristalle berechnet; die Daten sind in Abbildung 10 aufgeführt.

Obwohl man im Wesentlichen ein sehr einfaches elektrostatisches Modell verwendet, stehen die Ergebnisse doch oft im Widerspruch zu dem, was man intuitiv erwarten würde: Die berechneten Werte für die Wechselwirkungsenthalpie

Zu einer entscheidenden Triebkraft in der zukünftigen Entwicklung neuer AM-LCD-Technologien wird die Kostenreduzierung bei der Massenproduktion werden. Die Verringerung des Energieverbrauchs beispielsweise durch den Einsatz von Reflektivdisplays wird zu einem weiteren wichtigen Ziel werden. Innerhalb nur weniger Jahre wird der Verbraucher aus einem breiten Angebot verschiedenster Geräte auf der Grundlage von AM-LCDs auswählen können, angefangen bei großen Bildschirmen für TV-Anwendungen bis zu sehr kleinen Anzeigegeräten mit verbesserter optischer Auflösung für Sucher in Digitalkameras, für Mobiltelefone oder für Virtual-Reality-Brillen. Im Hinblick auf das Design von Flüssigkristallen wird die Entdeckung von Substanzen mit extremen elektrooptischen und viskoelastischen Eigenschaften eine stetige Herausforderung bleiben, wobei die Anforderungen an die Qualität gegenüber heute noch steigen werden.

Eingegangen am 16. Juli 1999,
überarbeitete Fassung am 4. Mai 2000 [A353]
Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

-
- [1] Quelle: Stanford Resources, Inc.; weitere Informationen im Internet unter: <http://www.webcom.com/sr/>.
- [2] S. Kobayashi, H. Hori, Y. Tanaka in *Active Matrix Liquid Crystal Displays* in *Handbook of Liquid Crystal Research* (Hrsg.: P. J. Collings, J. S. Patel), Oxford University Press, New York, **1997**, S. 415–444.
- [3] K. Nakao, *EKISHO J. Jpn. Liq. Cryst. Soc.* **1999**, 3, 62–63.
- [4] Merck KGaA, interne Schätzung.
- [5] M. Schadt, W. Helffrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, 18, 127.
- [6] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [7] O. Lehmann, *Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen*, Engelmann, Leipzig, **1904**.
- [8] a) P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, London, **1993**; b) W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, New York, **1980**.
- [9] D. Demus, H. Demus, H. Zaschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1974**.
- [10] D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- [11] *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. Goody, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [12] V. Vill, *LiqCryst 3.1 - Databases of Liquid Crystalline Compounds*, LCI Publisher GmbH, Hamburg, **1998**.
- [13] a) Allgemeiner Überblick: G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 335–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 348–362; b) Technische Anwendungen: D. Pauluth, A. E. F. Wächter in *Synthesis and Application of Chiral Liquid Crystals in Chirality in Industry, Vol. II* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, New York, **1997**, S. 264–285.
- [14] a) G. W. Gray, K. J. Harrison (Ministry of Defense, Großbritannien), GB-B 1433130, **1972** [*Chem. Abstr.* **1974**, 81, 96988]; b) G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electron. Lett.* **1973**, 9, 130.
- [15] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 100.
- [16] D. Demus, H.-J. Deutscher, F. Kuschel, H. Schubert (VEB Werk für Fernsehelektronik), DE-B 2429093, **1975** [*Chem. Abstr.* **1977**, 89, 129118].
- [17] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 133.
- [18] R. Eidenschink, G. Haas, M. Römer, B. S. Scheuble, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 147.
- [19] P. Kirsch, V. Reiffenrath, M. Bremer, *Synlett* **1999**, 389–396.
- [20] Ein historischer Überblick zur Entwicklung von Substanzen für alle Arten von LCDs: a) T. Inukai, K. Miyazawa, *EKISHO J. Jpn. Liq. Cryst. Soc.* **1997**, 1, 9–22; b) R. Eidenschink, *Kontakte (Darmstadt)* **1979**, (1), 15–18.
- [21] a) „Anwendungen: TN- und STN-Displays“: H. Hirschmann, V. Reiffenrath in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2A* (Hrsg.: D. Demus, J. Goody, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 199–229; b) B. S. Scheuble, *Kontakte (Darmstadt)* **1989**, (1), 34–48; c) P. M. Alt, P. Pleshko, *IEEE Trans. Electron Devices* **1974**, ED-21, 146–155.
- [22] T. J. Scheffer, J. Nehring, M. Kaufmann, H. Amstutz, D. Heimgartner, P. Eglin, *SID Dig. Tech. Pap.* **1985**, 16, 120–123.
- [23] a) R. Williams, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 384; b) R. Williams (RCA), US-A 3322485, **1962** [*Chem. Abstr.* **1968**, 68, 34254].
- [24] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, L. A. Barton, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 46.
- [25] B. J. Lechner, *Proc. IEEE* **1971**, 59, 1566.
- [26] T. P. Brody, J. A. Asars, G. D. Dixon, *IEEE Trans. Electron Devices* **1973**, ED-20, 995.
- [27] D. R. Baraff, J. R. Long, *IEEE Trans. Electron Devices* **1973**, ED-20, 995.
- [28] a) U. Finkenzeller, *Spektrum Wiss.* **1990**, (8), 55–62; b) D. Pauluth, T. Geelhaar, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 9–15.
- [29] a) K. H. Yang, *Int. Dev. Res. Cent. Techn. Rep. IDRC* **1991**, 68; b) Y. Iimura, S. Kobayashi, T. Sugiyama, Y. Toko, T. Hashimoto, K. Kato, *SID Dig. Tech. Pap.* **1994**, 915; c) T. Sugiyama, Y. Toko, T. Hashimoto, K. Kato, Y. Iimura, S. Kobayashi, *SID Dig. Tech. Pap.* **1994**, 919; d) M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, S. M. Kelly, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, 764.
- [30] a) R. Kiefer, B. Weber, F. Winscheid, G. Baur, *Proceedings of the 12th International Display Research Conference* (Hiroshima, Japan), **1992**, 547 (Society of Information Display and the Institute of Television Engineers of Japan); b) M. Oh-e, K. Kondo, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 379–390, zit. Lit.
- [31] A. Takeda, *EKISHO J. Jpn. Liq. Cryst. Soc.* **1999**, 3, 117–123.
- [32] a) M. Matsuura, *EKISHO J. Jpn. Liq. Cryst. Soc.* **1997**, 1, 23–32; b) M. Hayashi, A. Seki, T. Togawa, *SID Dig. Tech. Pap.* **1997**, 383.
- [33] a) W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1959**, 14, 882; b) W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1960**, 15, 287.
- [34] S. Marcelja, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 3599.
- [35] J. G. J. Ypma, G. Vertogen, H. T. Koster, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 37, 57.
- [36] W. H. de Jeu, J. van der Veen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, 40, 1.
- [37] U. Finkenzeller, *Kontakte (Darmstadt)* **1988**, (2), 7–14.
- [38] In Gleichung (1) ist k_B die Boltzmann-Konstante, S der Ordnungsgrad der nematischen Phase nach Saupe,^[23] F der Rückwirkungsfeldfaktor ($F = \frac{1}{1-f\alpha}$; $f = \frac{\varepsilon-1}{2\pi\varepsilon_0 a^3(2\varepsilon+1)}$) und h der Höhungsfeldfaktor ($h = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}$). Für ε wird die makroskopische Dielektrizitätskonstante eingesetzt: a) W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch. A* **1961**, 16, 262–267; b) D. Demus, G. Pelzl, *Z. Chem.* **1982**, 21, 1; c) J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light: Solute Alignment by Photoselection, in Liquid Crystals, Polymers, and Membranes*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 171–221.
- [39] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1911**, 34, 71–117.
- [40] a) C. A. Gooch, H. A. Tarry, *Electron. Lett.* **1974**, 10, 2–4; b) C. A. Gooch, H. A. Tarry, *J. Phys. D* **1975**, 8, 1575–1584.
- [41] a) L. Pohl, R. Eidenschink, F. del Pino, G. Weber (Merck KGaA), US-A 4285829, **1979** [*Chem. Abstr.* **1980**, 92, 207152]; b) L. Pohl, G. Weber, R. Eidenschink, G. Baur, W. Fehrenbach, *Appl. Phys. Lett.* **1981**, 38, 497–499.
- [42] M. F. Vuks, *Opt. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1966**, 20, 361.
- [43] a) J. L. Erickson, *Trans. Soc. Rheol.* **1961**, 5, 23; b) F. M. Leslie, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **1968**, 28, 265; c) A. Raviol, W. Stille, G. Strobl, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 3788–3794.
- [44] M. Bremer, S. Naemura, K. Tarumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L88–L90.
- [45] T. Jacob, E. Böhm, K. Tarumi, *SID Dig. Tech. Pap.* **1996**, 131.
- [46] a) A. Sasaki, T. Uchida, S. Miyagami, *Japan Display* **1986**, 62; b) M. Schadt, *Displays* **1992**, 13, 11.
- [47] Y. Nakazono, H. Ichinose, A. Sawada, S. Naemura, M. Bremer, K. Tarumi, *Int. Dev. Res. Cent. Techn. Rep. IDRC* **1997**, 65.

- [48] S. Nagata, E. Takeda, Y. Nanno, T. Kawaguchi, Y. Mino, A. Otsuka, S. Ishihara, *SID Dig. Tech. Pap.* **1989**, 242.
- [49] S. Naemura, Y. Nakazono, H. Ichinose, A. Sawada, E. Böhm, M. Bremer, K. Tarumi, *SID Dig. Tech. Pap.* **1997**, 199.
- [50] N. Fukuoka, M. Okamoto, Y. Yamamoto, M. Hasegawa, Y. Tanaka, H. Hatoh, K. Mukai, *AM LCD* **1994**, 216.
- [51] G. Weber, U. Finkenzeller, T. Geelhaar, H. J. Plach, B. Rieger, L. Pohl, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 1381–1388.
- [52] Y. Goto, T. Ogawa, S. Sawada, S. Sugimori, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 1–7.
- [53] K. Tarumi, M. Bremer, B. Schuler, *IEICE Trans. Electron.* **1996**, E79-C, 1035–1039.
- [54] K. Tarumi, M. Bremer, T. Geelhaar, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 423–441.
- [55] F. Mongin, R. Maggi, M. Schlosser, *Chimia* **1996**, 50, 650–652; zit. Lit.
- [56] a) T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 158; b) E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340; c) P. L. Castle, D. A. Widdowson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 49, 6013; d) R. Arnek, K. Zetterberg, *Organometallics* **1987**, 1230.
- [57] Zu Übersichtsartikeln über verschiedene Arten Palladium-katalysierter C-C-Kupplungsreaktionen siehe die Sonderausgabe: *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 1–317.
- [58] E. Poetsch, *Kontakte (Darmstadt)* **1988**, (2), 15–28.
- [59] a) C. Petrier, J. C. de Souza Barboza, C. Dupuy, J. L. Luche, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5761; b) C. Petrier, J. L. Luche, C. Dupuy, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 3463.
- [60] a) K. Tamoa, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374; b) K. Tamoa, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9268; c) R. J. P. Courju, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144; d) A. Sekiya, N. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 118, 349; e) G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2360.
- [61] M. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [62] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 845–854.
- [63] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, 27, 345.
- [64] V. Reiffenrath, U. Finkenzeller, E. Poetsch, B. Rieger, D. Coates, *SPIE Liq. Cryst. Displays Appl.* **1990**, 1257, 84–94.
- [65] Die Umwandlungspunkte der Phasenübergänge sind in °C angegeben, die γ_1 -Werte in mPas. C = kristallin, S_x = smektisch X, N = nematisch, I = isotrop. Üblicherweise wurden $T_{N\text{extr}}$, $\Delta\varepsilon$, Δn und γ_1 durch lineare Extrapolation ausgehend von einer 10-proz. Lösung (nach Masse) der zu untersuchenden Substanz in der käuflichen Merck-Mischung ZLI-4792 ($T_{NI} = 92.8^\circ\text{C}$, $\Delta\varepsilon = 5.3$, $\Delta n = 0.0964$) bestimmt. Die extrapolierten Werte wurden bezüglich der Änderung des Ordnungsgrades empirisch korrigiert. In einigen besonders gekennzeichneten Beispielen wurden die folgenden Mischungen zur Extrapolation verwendet: ZLI-2857 ($T_{NI} = 82.3^\circ\text{C}$, $\Delta\varepsilon = -1.4$, $\Delta n = 0.0776$), ZLI-3086 ($T_{NI} = 72.0^\circ\text{C}$, $\Delta\varepsilon = 0.1$, $\Delta n = 0.1131$) und ZLI-1132 ($T_{NI} = 71.0^\circ\text{C}$, $\Delta\varepsilon = 12.8$, $\Delta n = 0.1406$). Für die reinen Einzelsubstanzen wurden die Mesophasen durch optische Mikroskopie und die Umwandlungspunkte für die Phasenübergänge durch Differenz-Scanning-Kalorimetrie bestimmt.
- [66] a) E. Bartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1349–1355; b) J. C. Liang, S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 142, 77–84; c) J. C. Liang, J. O. Cross, L. Chen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 147, 199–206.
- [67] Für allgemeine Methoden zur Synthese ähnlicher Substanzen siehe: a) L. N. Markovskij, V. E. Pashinnik, A. V. Kirsanov, *Synthesis* **1973**, 787–789; b) N. Yoshino, M. Kitamura, T. Seto, Y. Shibata, M. Abe, K. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2141–2144; c) B. Betzemeier, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2736–2738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2623–2624.
- [68] V. Reiffenrath, H. A. Kurmeier, E. Poetsch, H. Plach, U. Finkenzeller, E. Bartmann, J. Krause, B. Scheuble, D. Dorsch, G. Weber (Merck KGaA), EP-B 441932, **1991** [Chem. Abstr. **1996**, 125, 208555].
- [69] A. I. Pavluchenko, N. I. Smirnova, V. F. Petrov, Yu. A. Fialkov, S. V. Shelyazhenko, L. M. Yagupolskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 225–235.
- [70] S. V. Shelyazhenko, Yu. A. Fialkov, L. M. Yagupolskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1992**, 28, 1317–1324; *Zh. Org. Khim.* **1992**, 28, 1652–1660.
- [71] a) G. A. Olah, T. Yamato, T. Hashimoto, J. G. Shih, N. Trivedi, B. P. Singh, M. Piteau, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3708–3713. Verschiedene Synthesen von Trifluormethoxyderivaten werden beschrieben in b) M. R. Pavia, S. J. Lobbestael, D. Nugiel, D. R. Mayhugh, V. E. Gregor, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 4238–4248; c) M. Kuboboshi, K. Suzuki, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 29, 4173–4176; d) W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1–11.
- [72] Analog zu: D. C. England, L. R. Melby, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5116–5122.
- [73] W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1–11.
- [74] M. Schadt, R. Buchecker, A. Villiger, *Liq. Cryst.* **1990**, 7, 519–536.
- [75] Übersicht: S. M. Kelly, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 493–515.
- [76] M. Petrzilka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 131, 109–123.
- [77] R. Eidenschink, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 94, 119–129.
- [78] R. Eidenschink, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 123, 57–75.
- [79] a) M. A. Osman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 128, 45–63; b) P. Balkwill, D. Bishop, A. Pearson, I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 123, 1–13; c) J. E. Fearon, G. W. Gray, A. D. Ifill, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 124, 89–103.
- [80] D. Demus, Y. Goto, S. Sawada, E. Nakagawa, H. Saito, R. Tarao, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 260, 1–21.
- [81] G. W. Gray, M. Hird, D. Lacey, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 172, 165–189.
- [82] E. Bartmann, D. Dorsch, U. Finkenzeller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 204, 77–89.
- [83] E. Bartmann, J. Krause, K. Tarumi, 23. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle* (Freiburg i. Br.), **1994**.
- [84] E. Bartmann, U. Finkenzeller, E. Poetsch, V. Reiffenrath, K. Tarumi, 22. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle* (Freiburg i. Br.), **1993**.
- [85] M. Hird, K. J. Toyne, A. J. Slaney, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2337–2349.
- [86] P. Kirsch, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 501–506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 484–489.
- [87] R. Eidenschink, L. Pohl, M. Römer, B. Scheuble (Merck KGaA), EP-B 107759, **1984** [Chem. Abstr. **1984**, 101, 63770].
- [88] a) E. Bartmann, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 570–573; b) E. Bartmann, K. Tarumi (Merck KGaA), DE-B 19531165, **1995** [Chem. Abstr. **1996**, 124, 328585]; c) T. Ando, K. Shibata, S. Matsui, K. Miyazawa, H. Takeuchi, Y. Hisatsune, F. Takeshita, E. Nakagawa, K. Kobayashi, Y. Tomi (Chisso Corp.), EP-B 0844229, **1998** [Chem. Abstr. **1998**, 129, 60620].
- [89] A. Haas, M. Spitzer, M. Lieb, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1329–1340.
- [90] a) H.-M. Vorbrodt, J. Vogel, H. Zaschke, G. Pelzl, D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 123, 137–141; b) C. Tschierske, H. Altmann, H. Zaschke, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 191, 295–300.
- [91] V. S. Bezborodov, V. F. Petrov, V. I. Lapanik, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 785–796.
- [92] P. Kirsch, M. Bremer, M. Heckmeier, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2174–2178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1989–1992.
- [93] a) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4751–4752; b) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3064–3071; c) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3072–3076.
- [94] M. P. Greenhall, *15th International Symposium on Fluorine Chemistry* (Vancouver, Kanada), **1997**, presentation FRx C-2.
- [95] a) H. Okumura, *EKISHO J. Jpn. Liq. Cryst. Soc.* **1999**, 3, 17–24; b) P. Raynes, 28. *Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle* (Freiburg i. Br.), **1999**.
- [96] V. Reiffenrath, R. Hittich, M. Kompter, G. Weber, H. A. Kurmeier, H. Plach, E. Poetsch (Merck KGaA), EP-B 418362, **1991** [Chem. Abstr. **1991**, 114, 228424].
- [97] a) P. Kirsch, E. Poetsch, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 602–606; b) E. Poetsch, W. Binder, J. Krause, K. Tarumi (Merck KGaA), DE-B 19525314, **1995** [Chem. Abstr. **1997**, 126, 150650]; c) R. Buchecker, G. Marck, A. Villiger (Hoffmann-La Roche AG), EP-B 0732330, **1995** [Chem. Abstr. **1996**, 125, 343068].
- [98] Darstellung in Analogie zu W. Dmowski, R. A. Kolinski, *Rosz. Chem.* **1974**, 48, 1697–1706.

- [99] K. Kanie, Y. Tanaka, M. Shimizu, S. Takehara, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1997**, 827–828.
- [100] J. Fried, S. Kittisopikul, E. A. Hallinan, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4329.
- [101] R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3899.
- [102] S. Sugimori, T. Kojima (Chisso Corp.), EP-B 0084974, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, 100, 15786].
- [103] K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki, Y. Koike, *SID Dig. Tech. Pap.* **1997**, 845.
- [104] P. Kirsch, A. Ruhl, R. Sander, J. Krause, K. Tarumi (Merck KGaA), DE-B 19714231, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 296532].
- [105] P. Kirsch, K. Tarumi, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 449–452.
- [106] V. Reiffenrath, J. Krause, H. J. Plach, G. Weber, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 159–170.
- [107] G. A. Olah, J. T. Welch, Y. D. Vankar, M. Nojima, I. Kerekes, J. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3872–3881.
- [108] M. Bremer, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 867.
- [109] a) Für einen allgemeinen Überblick zur Computer-Simulation von Flüssigkristallen siehe: „Theory of the Liquid Crystalline State: Molecular Modelling“: M. R. Wilson in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1* (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 72; „Computer Simulation of Liquid Crystal Phases Formed by Gay-Berne Mesogens“: b) M. A. Bates, G. R. Luckhurst in *Liquid Crystals I* (Hrsg.: D. M. P. Mingos), Springer, Heidelberg, **1999**, S. 65.
- [110] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [111] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, DC, **1982**.
- [112] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [113] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974–12980.
- [114] M. Karelson, V. S. Lobanov, A. R. Katritzky, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1027–1043.
- [115] S. R. Johnson, P. C. Jurs, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1007–1023.
- [116] M. Bremer, K. Tarumi, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 842–848.
- [117] M. Klasen, M. Bremer, A. Götz, A. Manabe, S. Naemura, K. Tarumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L945–L948.
- [118] SPARTAN Version 5.1, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612.
- [119] Gaussian 98, Revision A.6: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [120] MOPAC V6.0, QCPE 455, Indiana University, Bloomington, IN 47405.
- [121] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 5074–5085.
- [122] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319–2358.