



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 104 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

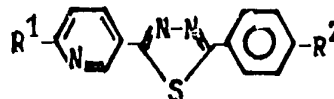
5(51) C 09 K 19/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In de. vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

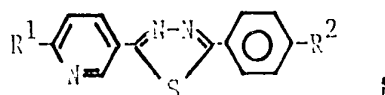
(21)	DD C 09 K / 329 610 2	(22)	15.06.89	(44)	05.12.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Paschke, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Zschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Tschierske, Carsten, Dr. Dipl.-Chem.; Kresse, Horst, Doz. Dr. Dipl.-Chem.; Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD				
(73)	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 4010, DD				
(74)	siehe (73)				
(54)	Flüssig-kristalline Mischungen mit ausgedehnten smektischen C-Phasen und negativer dielektrischer Anisotropie				

(55) Elektrooptik; Flüssigkristalle; smektische C-Phasen; negative dielektrische Anisotropie; ferroelektrische Flüssigkristalle; Derivate des
2-Phenyl-5-pyridinyl-thiadiazols
(57) Die Erfindung betrifft neue flüssigkristalline Mischungen mit ausgedehnten smektischen C-Phasen und negativer dielektrischer Anisotropie für elektrooptische Anordnungen zu Modulation des durchgehenden oder zurückgeworfenen Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen. Erfindungsgemäß werden als Mischungskomponenten für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen auf der Grundlage von Flüssigkristallen substituierte Thiadiazole mit einer Pyridinylgruppierung entsprechend der allgemeinen Formel R^1 , R^2 (gleich oder verschieden) = Alkyl oder Alkyloxy mit 1 bis 16 C-Atomen eingesetzt. Formel



Patentanspruch:

Flüssig-kristalline Mischungen mit ausgedehnten smektischen C-Phasen und negativer dielektrischer Anisotropie, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Mischungskomponente mindestens ein substituiertes Thiadiazol mit mindestens einer Pyridinylgruppierung entsprechend der allgemeinen Formel



wobei R¹, R² (gleich oder verschieden) = Alkyl oder Alkyloxy mit 1 bis 16 C-Atomen bedeuten, neben flüssig-kristallinen und/oder nicht flüssig-kristallinen Substanzen enthalten ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue flüssig-kristalline Mischungen für elektrooptische Anordnungen zur Modulation des durchgehenden oder zurückgeworfenen Lichtes sowie zur farbigen oder schwarzweißen Anzeige von Ziffern, Zeichen und bewegten oder unbewegten Bildern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß flüssig-kristalline Substanzen zur Modulation von Licht sowie zur Anzeige von Meßwerten oder zur Wiedergabe von Informationen eingesetzt werden können. Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Vorzugsorientierung von dünnen Schichten der kristallin-flüssigen Substanzen durch Anlegen eines elektrischen Feldes verändert werden kann. Die Änderung der Vorzugsorientierung kristallin-flüssiger Substanzen ist mit einer Veränderung des optischen Verhaltens (Doppelbrechung, Drehvermögen, Lichtabsorption) verbunden. Je nach der durch spezielle Vorbehandlung der Elektroden oder durch Zugabe geeigneter Substanzen erzielten Ausgangsorientierung, der dielektrischen und optischen Anisotropie, der elektrischen Leitfähigkeit, der spontanen Polarisation, dem Dichroismus sowie Stärke, Richtung und Frequenz des angelegten elektrischen Feldes werden verschiedenartige elektrooptische Effekte beobachtet und technisch genutzt (E. Kaneko: Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays, KTK Scientific Publ. Tokyo 1987).

Ein von N. A. Clark und S. T. Lagerwall (Appl. Phys. Lett. 36, 899 [1980]) vorgeschlagenes Verfahren beruht darauf, daß durch Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Substanz mit einer chiralen smektischen C-Phase die mittlere Richtung der Moleküllängsachsen um das Doppelte des Tiltwinkels verändert werden kann. Das dabei auftretende schnelle Umschalten kann bei Beobachtung zwischen Polarisatoren als starke Änderung der Intensität des durchgehenden oder reflektierten Lichtes beobachtet werden.

Für die technische Anwendung sollen die eingesetzten chiralen Substanzen bestimmte Eigenschaften besitzen, und zwar:

- ausgedehnte Bereiche chiraler smektischer C-Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften
- thermische und chemische Stabilität
- negative dielektrische Anisotropie.

Da in der Technik ausschließlich Mischungen eingesetzt werden, ist es erforderlich, chemisch stabile chirale Mischungskomponenten aufzufinden, die einerseits hohe Umwandlungstemperaturen der smektischen C-Phasen in andere Phasen haben und andererseits bei niedrigeren Temperaturen keine zusätzlichen kristallin-flüssigen Phasen besitzen. Die Chiralität kann einer geeigneten Grundmischung mit einer smektischen C-Phase auch durch Zusatz chiraler Dotierungskomponenten verliehen werden. Wichtig ist in diesem Falle, daß die Grundmischung eine negative dielektrische Anisotropie besitzt und wegen der zu erwartenden Depression der Umwandlungstemperaturen die smektische Phase noch oberhalb 100°C existiert.

Es wurde bereits vorgeschlagen (G. W. Gray et al. DE-OS 3712995 sowie WO 88/08019), Derivate des 1,3,4-Thiadiazols mit smektischer kristallin-flüssigen Phasen in optoelektronischen Bauelementen zu verwenden. Die Ansprüche dieser Patente sind sehr allgemein erfaßt und weitgehend, jedoch sind nur in WO 88/08019 einige Beispiele angegeben, wobei das Auftreten der smektischen C-Phasen bei dem überwiegenden Teil der Ansprüche nicht nachgewiesen ist. Insbesondere ist keine der nachfolgenden erfindungsgemäßen Substanzen belegt.

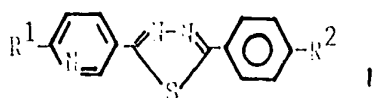
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung sind neue Mischungen von Substanzen mit smektischen C-Phasen und negativer dielektrischer Anisotropie für elektrooptische Anwendungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, geeignete Mischungskomponenten aufzufinden, die ein ausgedehntes smektisches C-Zustandsgebiet aufweisen.

Erfindungsgemäß enthalten flüssig-kristalline Mischungen mit ausgedehnten smektischen C-Phasen und negativer dielektrischer Anisotropie mindestens ein substituiertes Thiadiazol mit mindestens einer Pyridinylgruppierung entsprechend der allgemeinen Formel

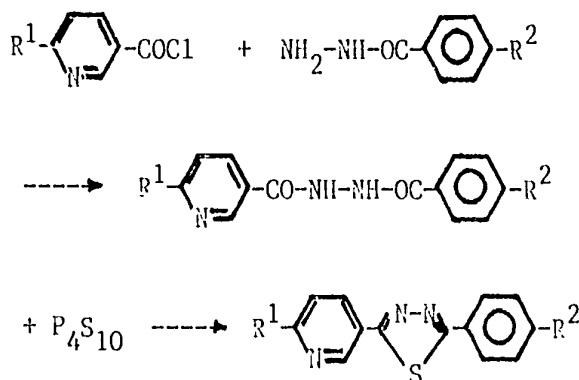


wobei R^1, R^2 (gleich oder verschieden) = Alkyl oder Alkyloxy mit 1 bis 16 C-Atomen; neben kristallin-flüssigen und/oder nicht kristallin-flüssigen Substanzen.

Die erfindungsgemäßen neuen Mischungskomponenten zeigen rein und auch in Mischungen untereinander in einem großen Temperaturgebiet smektische C-Phasen und erhöhen in Gemischen deren Existenzgebiet. Sie sind gut mit anderen Flüssigkristallen, insbesondere chiralen Flüssigkristallen, sowie mit nicht kristallin-flüssigen chiralen oder farbigen Stoffen mischbar und erhalten auch in solchen Gemischen bis zu relativ hohen Konzentrationen der zugesetzten Stoffe die Eigenschaft der smektischen C-Phase.

Ihre negative dielektrische Anisotropie ist für die Verwendung in Displays sehr günstig.

Die Substanzen werden entsprechend dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von 2-(4-Butyloxy-pyridin-)-5-(4-dodecyl-phenyl)-1,3,4-thiadiazol

5mmol (1,5g) 4-Benzoessäurehydrazid in 20ml Toluol werden bei 0–5°C mit 5mmol (1,07g) 2-Butyloxy-pyridin-5-carbonsäurechlorid, gelöst in 10ml Toluol und 3ml Triethylamin, versetzt. Die Mischung wird 3h bei Raumtemperatur und 4h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und ausgeethert.

Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und danach das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Umkristallisieren aus Methanol ergibt 1,6g (70% der Theorie).

1,2g des erhaltenen N-(4-Butyloxy-Pyridino-5-yl)-N'-(4-dodecyl-benzoyl)-hydrazin werden in 6ml Pyridin gelöst und unter Rühren mit 1g Phosphorpentasulfid versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 5h bei 100°C gerührt. Zur abgekühlten Mischung werden 5ml Ethanol gegeben und das Reaktionsgemisch auf 100ml Eiswasser gegossen.

Das Produkt wird abgesaugt und aus Methanol und Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,2g (50% der Theorie)

Beispiel 2

Herstellung von 2-(4-Propyloxy-pyridin-)-5-(4-butyloxy-phenyl)-1,3,4-thiadiazol

3,59mmol (0,7g) 2-Propyl-pyridin-5-carbonsäurehydrazid werden in 7ml Pyridin gelöst und mit 4mmol (0,85g) 4-n-Butyloxybenzoesäurechlorid versetzt. Die Temperatur wird dabei zwischen 0 und 5°C gehalten.

Danach wird bei Raumtemperatur und daraufgehend 3h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen werden 5ml Ethanol zugefügt und die Mischung auf Eiswasser gegossen. Das Produkt wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1,3g = 97% der Theorie.

1,3g N-(4-Propyloxy-pyridin-(5-yl))-N'-(4-butyloxybenzoyl)-hydrazin werden in 8ml Pyridin gelöst und unter Rühren mit 1,2g P_4S_{10} versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 5h bei 90°C gerührt. Zur abgekühlten Mischung werden 5ml Ethanol gegeben und das Reaktionsgemisch auf 100ml Eiswasser gegossen. Das Produkt wird abgesaugt und aus Methanol und Hexan umkristallisiert.

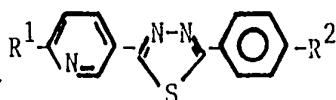
Beispiel 3

Die in der nachfolgenden Tabelle mit ihren Umwandlungstemperaturen verzeichneten erfindungsgemäßen Substanzen werden entsprechend den in Beispiel 1 und 2 gegebenen Vorschriften synthetisiert.

Dabei bedeuten:

cr = kristallin-fest; S_C = smektisch C; S_A = smektisch A; N = nematisch; is = isotrop-flüssig

Die Zahlen zwischen den Phasenbezeichnungen geben die Umwandlungstemperaturen in °C an.



Nr.	R¹	R²	cr	S _C	S _A	N	is
1	C ₄ H ₉ O-	C ₁₂ H ₂₅ -	*73 ¹ ; 78	*	116*	158	-*
2	C ₂ H ₅ O-	-OC ₄ H ₉	*117	*	168*	180	*205*
3	C ₃ H ₇ O-	-OC ₄ H ₉	*143	*	153-	-	*219*
4	C ₄ H ₉ O-	-OC ₄ H ₉	*70 ¹ ; 75	*	159*	201	-*
5	C ₄ H ₉ O-	-OC ₁₀ H ₂₁	*71	*	173	*193	-*
6	C ₃ H ₇ O-	-OC ₈ H ₁₉	*84	*	170	*190	-*

Beispiel 4

10 Stoffmengenanteile in % Substanz Nr. 2 wurden in einer bei Zimmertemperatur nematischen Mischung G, bestehend aus (die Zahlen sind Stoffmengenanteile in %)

- 27 4-n-Pentyloxybenzoesäure-4-n-octyloxyphenylester
- 24 4-Methoxybenzoesäure-4-n-hexyloxyphenylester
- 12 4-n-Hexyloxybenzoesäure-4-n-heptylester
- 37 4-n-Hexylbenzoesäure-4-n-butyloxyphenylester,

gelöst. Dadurch wurde der Klärpunkt von G von 70°C auf 80°C erhöht. Die dielektrische Anisotropie änderte sich von -0,314(G) auf -0,435 (für $T_{N/is} - T = 20\text{K}$). Nach der einfachen Mischungsregel erhält man für die dielektrische Anisotropie der gelösten Komponente Nr. 2 den Wert -1,5.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 37,1 Stoffmengenanteilen in % 2-(4-n-Nonyloxyphenyl)-5-(4-n-hexylphenyl)-1,3,4-thiadiazol (K 77 S_C 171 N 1774,5 is) als Komponente A und 62,9 Stoffmengenanteil in % Substanz 5 schmilzt bei 65°C als S_C-Phase auf, wandelt sich bei 177°C in die smektische A-Phase um und klärt bei 183°C. Die erfindungsgemäßen Substanzen stabilisieren das S_C-Zustandsgebiet des Thiadiazolderivats A.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 80 Stoffmengenanteilen in % einer Grundmischung Mi A, bestehend aus (die Zahlen bedeuten Stoffmengenanteile in %)

- 15,2 5-n-Octyloxy-2-(4-n-Butyloxyphenyl)-pyrimidin
- 22,5 5-n-Octyloxy-2-(4-n-hexyloxyphenyl)-pyrimidin
- 4,3 5-n-Octyloxy-2-(4-n-octyloxyphenyl)-pyrimidin
- 30,6 5-n-Octyl-2-(4-n-hexyloxyphenyl)-pyrimidin
- 16,9 5-n-Octyl-2-(4-n-octyloxyphenyl)-pyrimidin
- 10,5 5-n-Octyl-2-(4-n-decyloxyphenyl)-pyrimidin

(Umwandlungsschema der Mi A: K S_C 63 S_A 77 N 82 is) und 20 Stoffmengenanteilen in % der Substanz 5 hat das Umwandlungsschema:

S_C 68 S_A 91 N is

Die erfindungsgemäßen Substanzen tragen zur Stabilisierung der S_C-Phase von Grundmischungen aus Phenylpyrimidin-derivaten bei.