



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 227 A1

4(51) C 09 K 19/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 287 593 2

(22) 05.03.86

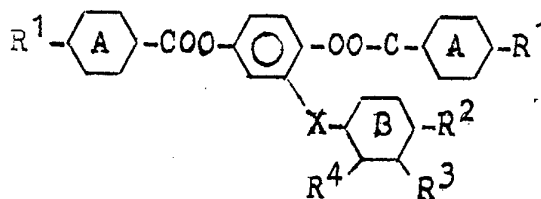
(44) 01.07.87

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD

(72) Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Pelzl, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Diele, Siegmund, Dr. Dipl.-Phys.; Weißflog, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Wedler, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD

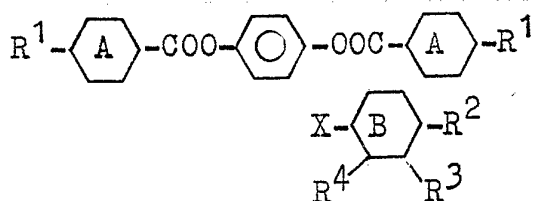
(54) Glasartige nematische Flüssigkristalle

(57) Die Erfindung betrifft glasartige Flüssigkristalle, die als anisotrope feste optische Medien zur Herstellung optischer Bauteile sowie für thermo-elektrooptische Speicherdisplays verwendet werden können. Ziel der Erfindung sind anisotrope feste optische Medien. Es wurde gefunden, daß neue kristallin-flüssige 2-Substituierte-1,4-bis-(4-substituierte-benzoyloxy)-benzene der allgemeinen Formel I allein, in Gemischen untereinander oder mit anderen kristallin-flüssigen oder nicht kristallin-flüssigen Stoffen als glasartige nematische Flüssigkristalle, als anisotrope feste optische Medien sowie für thermoelektrooptische Speicherdisplays geeignet sind. Formel I



Erfindungsanspruch:

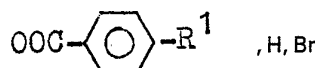
Glasartige nematische Flüssigkristalle als anisotrope feste optische Medien sowie für thermo-elektrooptische Speicherdisplays, **gekennzeichnet dadurch**, daß neue kristallin-flüssige 2-substituierte-1,4-bis-(4-substituierte-benzoyloxy)-benzene der allgemeinen Formel



wobei

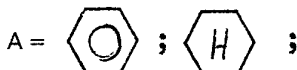
$R^1 = C_nH_{2n+1}; OC_nH_{2n+1}; \dots n = 1-12$

$R^2 = R^1, (CH_2)_m CN$ mit $m = 0$ bis 4, NO_2 ,



$R^3, R^4 = H, C_nH_{2n+1}; OC_nH_{2n+1}; NO_2, CN$

$R^2 + R^3 = -O-CH_2-O-$



$X = CO; C = N-OOC; R^4 = C_nH_{2n+1}$ mit $n = 0$ bis 4; R^5

$CO-Y$ mit $Y = Z^1-(CH_2)_n-Z^2$ ($Z^1, Z^2 = O, S, NR^5, CHR^5, CO, CH=CH, -N=CR^5-$)

$n = 0-10$

außerdem $Z^2 =$ Einfachbindung, OOC

bedeuten,

allein, in Gemischen untereinander oder mit anderen kristallin-flüssigen oder nicht kristallin-flüssigen Stoffen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft glasartige Flüssigkristalle, die als anisotrope feste optische Medien zur Herstellung optischer Bauteile, wie z.B. Kompensatoren, Prismen, Platten mit optischer Drehung, Polarisatoren sowie für thermoelektrooptische Speicherdisplays verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Glasartige Flüssigkristalle wurden bereits beschrieben (H. Kelker, R. Hatz: Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980; N. Kirov, M. P. Fontana, N. Afanasieva: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **89**, 193 [1982]). Die Glasktemperaturen sind sehr niedrig und liegen typischerweise weit unter $0^\circ C$, z.B. für N-(o-hydroxy-p-methoxybenzyliden)-p-butylanilin (M. Sorai, S. Seki: Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 2887 [1971]; G. P. Johari: Phil. Magaz. B **46**, 549 [1982]) bei $-65^\circ C$.

Substanzen mit derartig tiefen Glasktemperaturen befinden sich bei Zimmertemperatur im gewöhnlichen kristallin-flüssigen (z.B. nematischen) Zustand oder sind kristallin-fest, weil sie nicht hinreichend lange unter die Schmelztemperatur unterkühlbar sind. Sie können demzufolge als anisotrope feste Medien oder für Speicherdisplays nicht verwendet werden.

Es wurde bereits vorgeschlagen (WP C07C/282 706/6; C09K/282 705/8; C09K/282 704/1; C09K/282 703/3), bei Zimmertemperatur glasartige Flüssigkristalle für das oben genannte Anwendungsgebiet einzusetzen. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften der einzusetzenden Gemische sind jedoch neue weitere Komponenten dringend erforderlich.

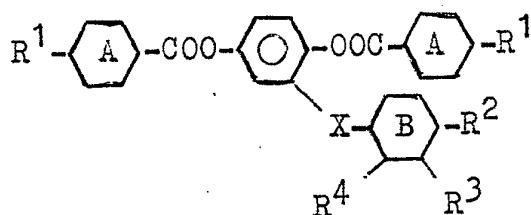
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind anisotrope feste optische Medien zur Herstellung optischer Bauteile oder thermo-elektrooptischer Speicherdisplays.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Nutzung glasartiger nematischer Flüssigkristalle, deren Glasktemperatur oberhalb der Zimmertemperatur liegt, als anisotrope feste optische Medien.

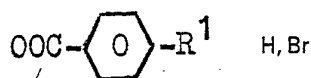
Es wurde gefunden, daß neue kristallin-flüssige 2-Substituierte-1,4-bis-(4-substituierte-benzoyloxy)-benzene der allgemeinen Formel



wobei

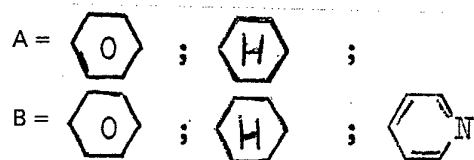
$R^1 = C_nH_{2n+1}; -OC_nH_{2n+1}; \dots n = 1-12$

$R^2 = R^1, (CH_2)_m-CN$ mit $m = 0-4, NO_2,$



$R^3, R^4 = H, C_nH_{2n+1}; OC_n + 2n + 1; NO_2, CN$

$R^2 + R^3 = -O-CH_2-O-$



$X = CO; C = N-OOC; R^5 = C_nH_{2n+1}$ mit $n = 0-4;$

$CO-Y$ mit $Y = Z^1-(CH_2)_n-Z^2$ ($Z^1, Z^2 = O, S, NR^5, CHR^5, CO, CH=CH, -N=CR^5-$)

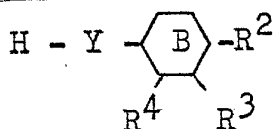
$n = 0-10$

außerdem $Z^2 =$ Einfachbindung, $-OOC$ bedeuten,

allein, in Gemischen untereinander oder mit anderen kristallin-flüssigen oder nicht kristallin-flüssigen Stoffen als glasartige nematische Flüssigkristalle mit Glasktemperaturen oberhalb der Zimmertemperatur als anisotrope feste optische Medien zur Herstellung optischer Bauteile wie Kompensatoren, Prismen, Platten mit optischer Drehung, Polarisatoren sowie für thermo-elektrooptische Speicherdisplays geeignet sind.

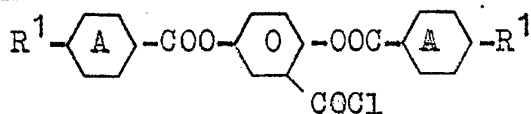
Durch Herstellung entsprechend orientierter Schichten können aus diesem optischen Medium bei homogener Orientierung optische Kompensatoren, Prismen sowie unter Beifügung dichroitischer Farbstoffe Polarisatoren, bei verdrehter Orientierung Platten mit optischer Drehung sowie bei Benutzung entsprechender Zellen thermo-elektrooptische Speicherdisplays hergestellt werden.

Die Synthese von Substanzen der Formel I erfolgt durch Acylierung geeigneter Zwischenprodukte. Dabei können die Molekülsegmente mit den Ringsystemen A und B nacheinander in verschiedener Reihenfolge, aber auch gleichzeitig eingeführt werden. Eine Vielfalt von Verbindungen wird durch Veresterung von Derivaten der Formel II (mit $Z^1 = O, S, NR^5$)



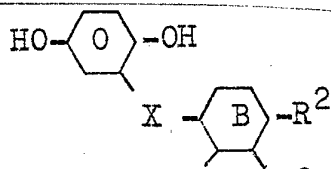
II

mit den Säurechloriden III erhalten.



III

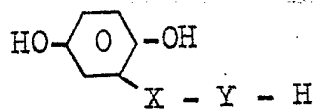
Die Acylierung der Hydrochinonderivate IV



IV

mit den Säurechloriden $R^1 - \text{A} - \text{COCl}$ V gelingt nach bekannten Methoden.

Auch die Acylierung eines trifunktionellen Derivates VI führt zu Verbindungen der allgemeinen Formel I.



(Z^2 in $Y = O, S, NR^5$)
VI

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

0,01 Mol eines Derivates der Formel II werden in 100 ml abs. Toluol aufgenommen. 0,01 Mol des Säurechlorids III werden, gelöst in 50 ml Toluol, bei Raumtemperatur zugegeben. Man versetzt anschließend unter Rühren mit 0,015 Mol Triethylamin, läßt 20 Std. stehen und erwärmt danach 30 min auf 80°C. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Hydrochlorid abgesaugt, das Toluol i. V. abgezogen und der verbleibende Rückstand umkristallisiert. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ethanol, n-Amylalkohol, Dioxan, DMF. Ausbeuten: 43–68%.

Beispiel 2:

0,01 Mol Hydrochinon der Formel IV werden mit 0,02 Mol eines Säurechlorids V in Gegenwart von 0,03 Mol Triethylamin umgesetzt und, wie unter Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Ausbeuten: 51–74%.

Beispiel 3:

0,01 Mol eines trifunktionellen Derivates der Formel VI werden mit 0,03 Mol eines Säurechlorids V in Gegenwart von 0,045 Mol Triethylamin zur Reaktion gebracht und analog Beispiel 1 aufgearbeitet.

Ausbeuten: 39–57%

Tabelle 1 zeigt die Umwandlungstemperaturen (°C) einiger erfindungsgemäßer Substanzen. Hierbei bedeuten:

K = kristallin-fest

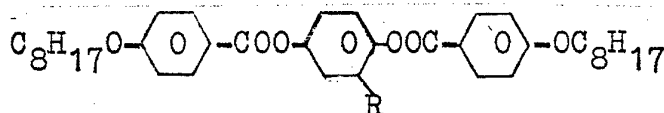
S = smektisch

N = nematisch

is = isotrop-flüssig

Zahlen in Klammern bedeuten monotrope Umwandlungen.

Tabelle 1



R	n	K	S	N	is
$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$	0	• 91	—	• (65)	•
	1	• 98	—	• 98	•
	2	• 73	—	• 80	•
	3	• 68	—	• 96	•
	4	• 80	—	• (76)	•
	0	• 107	—	• (50)	•
	1	• 91	—	• (47)	•
	2	• 112	—	• (39)	•
	1	85	—	• 120	•
	2	92	—	• 117	•
$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$	3	82	—	• 111	•
	4	79	—	• 109	•
	5	75	—	• 105	•
	6	84	—	• 105	•
	7	80	—	• 105	•
	8	84	—	• 104	•
	9	93	—	• 104	•
	10	93	—	• 104	•
	1	85	—	• 120	•
	2	92	—	• 117	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	3	82	—	• 111	•
	4	79	—	• 109	•
	5	75	—	• 105	•
	6	84	—	• 105	•
	7	80	—	• 105	•
	8	84	—	• 104	•
	9	93	—	• 104	•
	10	93	—	• 104	•
	1	85	—	• 120	•
	2	92	—	• 117	•

Fortsetzung Tabelle 1

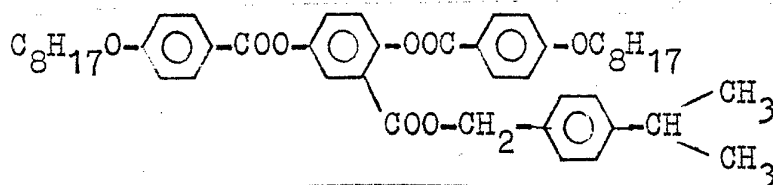
R	n	K	S	N	is
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	4	121	—	• 152	•
	5	120	—	• 153	•
	6	110	—	• 153	•
	7	108	—	• 152	•
	8	99	—	• 151	•
	9	99	—	• 149	•
	10	103	—	• 148	•
$-\text{COO}-\text{N}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$		74	—	(.22)	•
$-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$		58	—	(.17)	•
$-\text{CH}=\text{N}-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$		75	—	(.70)	•
$-\text{COO}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$		87	—	.92	•
$-\text{COO}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$		110	—	(.65)	•
$-\text{COO}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$		77	—	.99	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$		108	—	(.80)	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$		80	.96	.112	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$		164	.195	—	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$		107	—	.130	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$		88	(.80)	.91	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$		75	.164	—	•
$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$		76	—	.109	•
$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		121	—	(.112)	•
$-\text{CO}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		78	—	.80	•

Tabelle 3

R¹	K	N	is
C₄H₉O	• 133	(122)	•
C₈H₁₇O	• 96	• 103	•

Beispiel 4

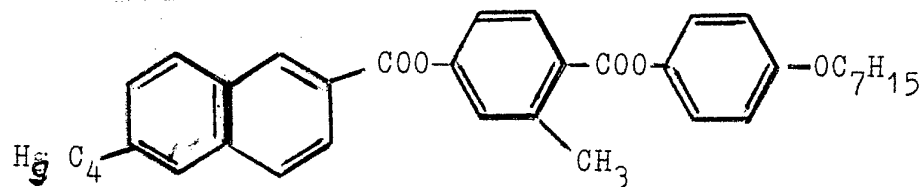
Die Substanz der Formel



hat einen Schmelzpunkt von 70°C und einen Klärpunkt von 94°C. Sie wird auf etwa 100°C, bis in den isotropflüssigen Bereich hinein, aufgeheizt. Danach erfolgt langsames Abkühlen auf Temperaturen um 80°C. In diesem nematischen Zustand ist die molekulare Struktur durch Wandwirkungen sowie elektrische oder magnetische Felder orientierbar. Rasches Abkühlen auf Temperaturen von 0 bis 5°C läßt die nematische Phase glasartig erstarren. Durch erneutes Erhitzen und Abkühlen in der schon beschriebenen Weise ist eine Änderung der Orientierung möglich. Die im Glaszustand fixierte Struktur der nematischen Phase ist über mehrere Monate stabil.

Beispiel 5

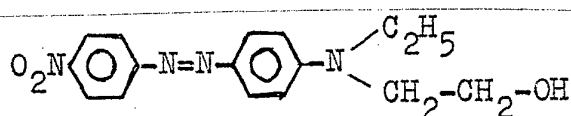
Die Substanz aus Beispiel 4 wird mit der Substanz



(Umwandlungstemperaturen dieses Stoffes: K95 N 187 Is; unterkühlbar bis ca. 65°C) gemischt. Das Mischungsverhältnis wurde so gewählt, daß der Stoff aus Beispiel 4 einen Molenbruch von 0,72 in diesem binären Gemisch besitzt. Die Mischung schmilzt im Temperaturintervall zwischen 50°C und 72°C zu einer nematischen Phase auf. Der Klärpunkt liegt bei 111°C. Anschließendes rasches Abkühlen mit dem Kühltisch führt zur Bildung eines getrübbten, glasartigen Körpers, der im Polarisationsmikroskop das typische Texturbild einer nematischen Phase zeigt. Dieser glasartige Körper erweicht bei anwachsenden Temperaturen in einem Temperaturintervall zwischen 20°C und 35°C. Ein Auskristallisieren wurde nach etwa 2-3 Tagen beobachtet.

Beispiel 6

Durch Zufügen von 1% des dichroitischen Farbstoffes



zu den Substanzen gemäß Beispiel 1 und 2 und homogen liegende Orientierung zwischen zwei Glasscheiben oder anderes durchsichtiges Material entstehen farbige Polarisatoren, die linear polarisiertes rotes Licht erzeugen bzw. in Senkrechtstellung linear polarisiertes rotes Licht absorbieren.

Beispiel 7

Durch Einfüllen der Substanzen gemäß Beispiel 1, 2, 3 in eine elektrooptische Zelle, die aus zwei mit einer elektrisch leitenden transparenten und passend strukturierten Schicht versehenen Glasscheiben in einem Abstand von 5 bis 30 µm besteht, entsteht ein thermo-elektrooptisches Speicherdisplay, in dem einzelne Punkte oder größere Flächen durch einen Laser oder eine elektrische Heizung aus dem glasartigen Zustand in den gewöhnlichen nematischen Zustand aufgeheizt und umgeschaltet sowie anschließend unter Beibehaltung des umgeschalteten Zustandes wieder in den Glaszustand gekühlt werden, so daß die eingegebene Information gespeichert wird.