

- [1] Einige neuere Arbeiten: A. S. Cieplak, B. D. Tait, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4635; J. M. Coxon, D. Q. McDonald, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3353; M. N. Paddon-Row, Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10638; A. S. Cieplak, K. B. Wiberg, *ibid.* **1992**, *114*, 9226; R. L. Halterman, M. A. McElroy, *ibid.* **1992**, *114*, 980; G. Mehta, F. A. Khan, B. Ganguly, J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1711; B. Ganguly, J. Chandrasekhar, F. A. Khan, G. Mehta, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1734; Y.-D. Wu, Y. Li, J. Na, K. N. Houk, *ibid.* **1993**, *58*, 4625; G. Mehta, G. Gunasekaran, S. R. Gadre, R. N. Shirsat, B. Ganguly, J. Chandrasekhar, *ibid.* **1994**, im Druck.
- [2] G. Mehta, F. A. Khan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 18.
- [3] H. B. Broughton, S. M. Green, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 998.
- [4] A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540.
- [5] Unter üblichen Bedingungen erwiesen sich **1a** und **1d** gegenüber Dichlorcarben als inert.
- [6] G. Mehta, F. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6140.
- [7] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert (IR, ¹H-, ¹³C-NMR) und ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [8] R. N. Shirsat, A. C. Limaye, S. R. Gadre, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 445.
- [9] Das auf 6-31G-Niveau berechnete MEP-Minimum von Ethen beträgt -0.0383 Hartree.
- [10] R. N. Shirsat, S. V. Bapat, S. R. Gadre, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 373; R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**, zit. Lit.
- [11] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1. Die Minimierung der Gradienten norm für Zwischenstufen und Übergangszustände wurde ohne Symmetrieeinschränkungen durchgeführt. Stationäre Punkte wurde durch Frequenzrechnungen charakterisiert. Während Minima überhaupt keine Schwingungen mit imaginärer Frequenz aufweisen, haben Strukturen von Übergangszuständen nur eine Schwingung mit imaginärer Frequenz.
- [12] Die mit AM1- und ab-initio-Methoden (3-21G-Basisatz) optimierten Strukturparameter prototypischer Übergangszustände der CCl₂-Addition an Ethen sind sehr ähnlich, siehe Lit. [13b]. Wir fanden auch, daß AM1-Übergangszustandsenergien die experimentell beobachteten Seitendifferenzierungen der CCl₂-Additionen an 8-Methylentricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane (siehe R. W. Hoffmann, N. Hauel, B. Landmann, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 389) richtig wiedergeben.
- [13] a) R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1475. b) Ab-initio-Rechnungen an Modellsystemen bestätigen die qualitativen Voraussagen: 3-21G: K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1563; MP2/6-31G*: J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1919.
- [14] Ab-initio-Rechnungen (3-21G-Basisatz) an den AM1-Übergangszustandsstrukturen für CCl₂-Additionen an **2a** unterstützen die allgemeinen Schlüsseleigenschaften. Absolutenergien [Hartree] der Strukturen bei *syn*- und *anti*-facialer Addition: -1429.12927 bzw. -1429.12620 für einen C7-Angriff und -1429.12650 bzw. -1429.12433 für einen C8-Angriff. Somit ist ein *syn*-Angriff stärker in den Übergangszustandsstrukturen bevorzugt, die aus einem C7-Angriff resultieren (1.9 vs. 1.4 kcal mol⁻¹).

setzung für elektro-optische Effekte. Die meisten der heute produzierten LCDs basieren auf der sogenannten verdrillten nematischen Zelle (twisted nematic cell, TNC)^[2]. Dazu werden Flüssigkristalle mit einem positiven Wert für die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) benötigt, was durch Einführung von polaren endständigen Substituenten in das stabförmige mesogenen Molekül erreicht werden kann.

Für Anwendungen wie die Deformation aufgerichteter Phasen (engl. electrically controlled birefringence, ECB)^[3] und Positiv-Kontrast-Guest-Host (GH)^[4], eine Technik, bei der geringe Mengen eines Farbstoffs zum Flüssigkristall gemischt werden) besteht darüber hinaus ein Interesse an flüssigkristallinen Materialien mit sehr negativen Werten für $\Delta\epsilon$, d. h. großen positiven Werten für ϵ_{\perp} . Ein negativer Wert für $\Delta\epsilon$ kann durch die Einführung von lateralen polaren Substituenten erreicht werden. Dies führt oft zur Bildung von gekippten smektischen C(S_C)-Phasen^[5], die für ferroelektrische Flüssigkristalle (FLC) wesentlich sind^[6]. Der ideale Substituent sollte sehr polar sein, mit der langen Achse des Moleküls einen Winkel von 90° einschließen und für optimale Schaltgeschwindigkeiten die Viskosität der Substanz nicht erhöhen. Wir lösen dieses Problem mit 2-Fluorpyridinen als Bausteinen für Flüssigkristalle^[7]. Fluorpyridine können auf zwei Arten 3,6-substituiert sein (**A** und **B**), was zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften des entsprechenden Flüssigkristalls führt.



Ausgehend von zwei kommerziell erhältlichen Verbindungen synthetisierten wir eine Reihe neuer Verbindungen mit der 2-Fluorpyridineinheit (Schemata 1 und 2). Schlüsselschritte sind *ortho*-Metallierungen^[8], C-C-Verknüpfungen über Palladium-katalysierte Kupplungen mit Arylboronsäuren^[9] und Substitutionen aromatischer Sulfonylgruppen durch Grignard-Reagentien^[10]. Die zentrale Zwischenstufe in Schema 2 ist ein Iodpyridin, des leicht durch elektrophile Iodierung zugänglich ist^[11]. Interessanterweise gelingt mit 2-Chlorpyridinen die Synthese von halogenfreien 3-Alkoxypyridinen: Das Chloratom dient dabei nur als dirigierende Gruppe für die Metallierung und wird durch Hydrierung im letzten Schritt entfernt (Schema 2).

Wegen der polaren Substituenten weist das molekulare Dipolmoment von **1** (Tabelle 1) große Komponenten parallel und senkrecht zur Molekülachse auf, d. h. für ϵ_{\perp} und für ϵ_{\parallel} werden große Werte, für $\Delta\epsilon$ ein kleiner positiver Wert ermittelt^[12]. Ersetzt man das endständige Fluoratom durch eine Ethoxygruppe (**2**), sind *beide* dielektrischen Konstanten kleiner und nicht wie erwartet nur ϵ_{\parallel} . Das „Umklappen“ des Pyridinrings (**2** → **3**, Tabelle 1) führt zu einem drastischen Anwachsen von ϵ_{\perp} und damit zu einem großen negativen Wert für $\Delta\epsilon$.

Dieser bemerkenswerte Effekt trat bei den entsprechenden alkylsubstituierten Pyridinen **4** und **5** nicht auf, was darauf hindeutet, daß die Sauerstoffatome in **2** und **3** wesentlich sind. Um dieses überraschende Verhalten besser zu verstehen, führten wir semiempirische Modellrechnungen (AM1) durch^[13]. 2-Fluor-6-methoxy- und 2-Fluor-3-methoxy-pyridin wurden als Modellverbindungen für die polaren Kopfgruppen von **2** und **3** gewählt. Der C-O-C-N- bzw. C-O-C-C-Diederwinkel Θ wurde dabei schrittweise zwischen 0 und 180° geändert und jeweils festgehalten, während alle anderen Geometrieparameter in einer Energieminimierung vollständig optimiert wurden. Die Rech-

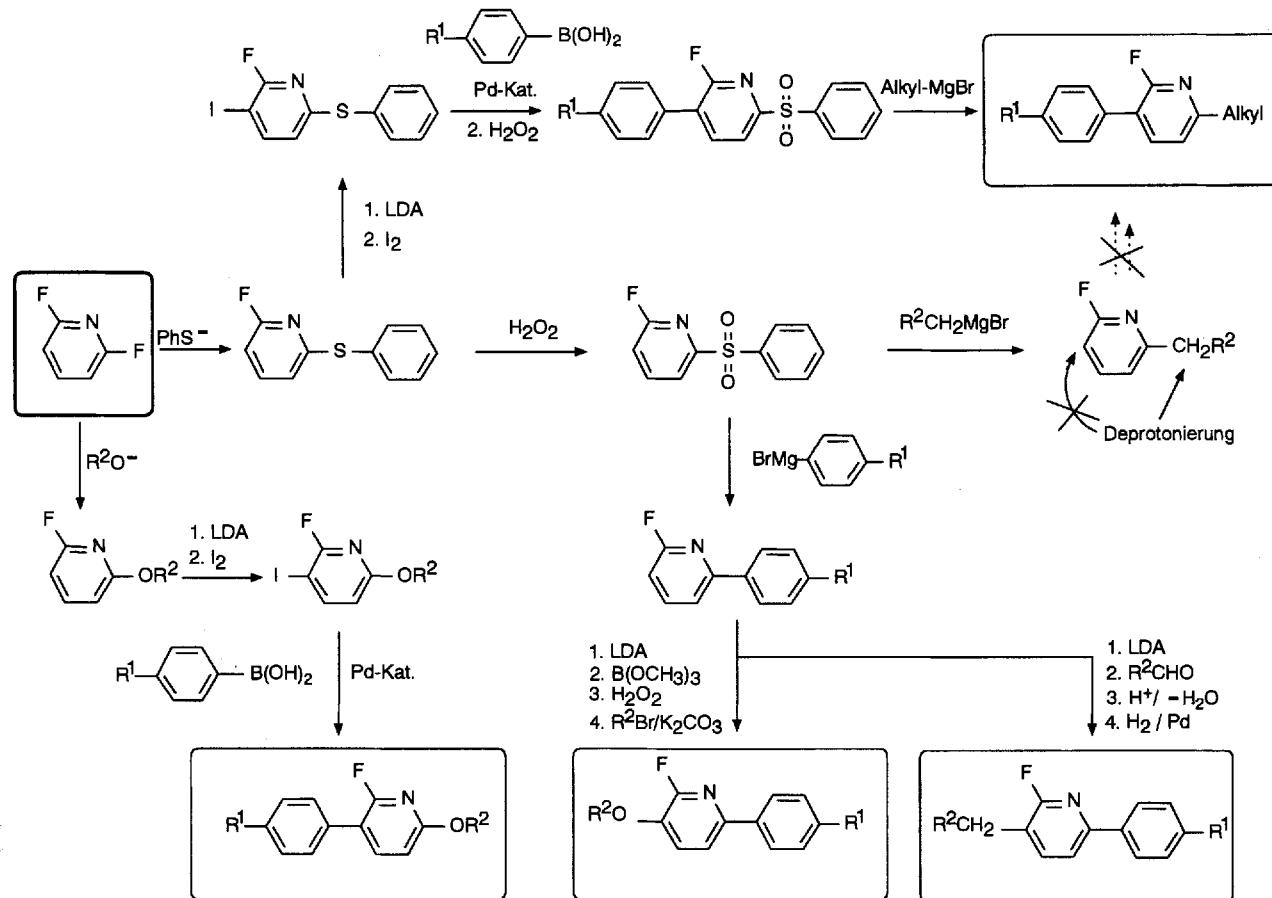
Neue Materialien für Flüssigkristallanzeigen: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei 2-Fluorpyridinen **

Volker Reiffenrath* und Matthias Bremer

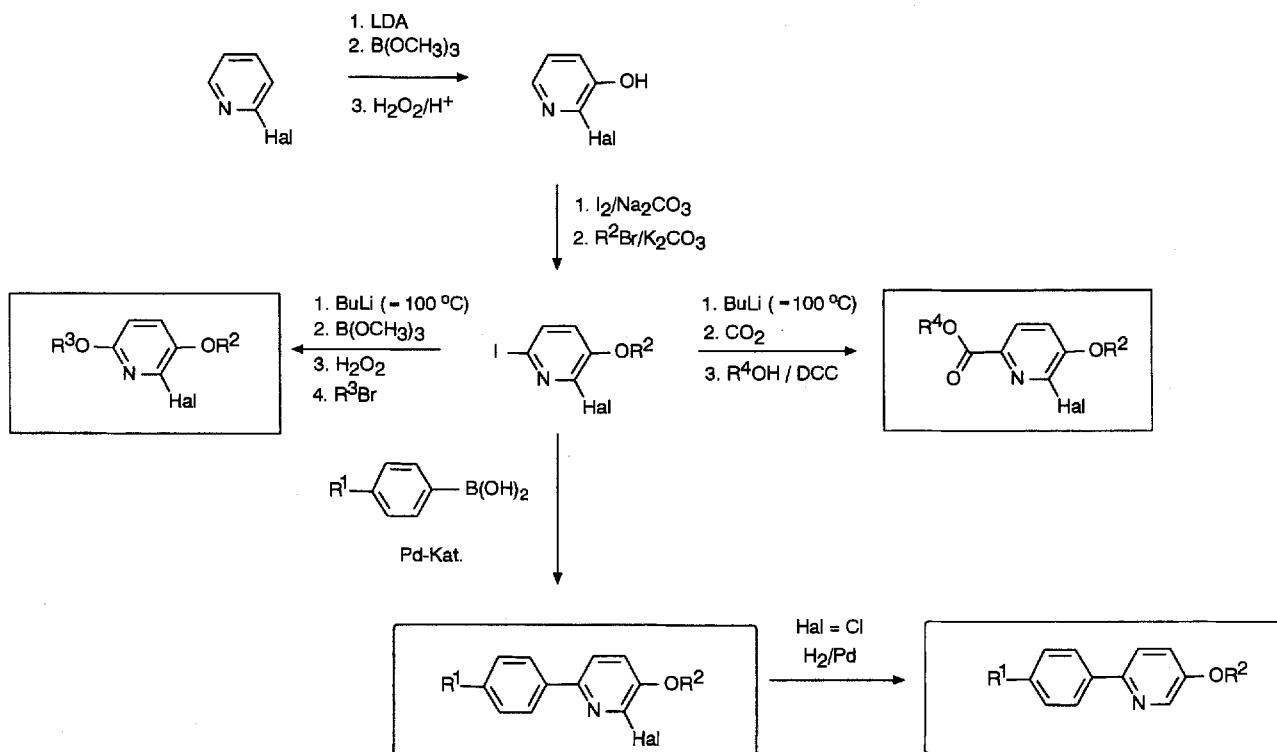
Die Entwicklung verbesserter Flüssigkristallanzeigen^[1] (Liquid Crystal Displays, LCDs), z. B. für die Automobilindustrie, Laptop-Computer oder Fernsehgeräte, ist eine interdisziplinäre Herausforderung für die neunziger Jahre. Die heute genutzten Flüssigkristalle sind anisotrope Materialien, die eine dielektrische Konstante parallel (ϵ_{\parallel}) und eine senkrecht (ϵ_{\perp}) zur langen Achse des Moleküls aufweisen. Dies ist eine essentielle Voraus-

[*] V. Reiffenrath, Dr. M. Bremer
E. Merck, Liquid Crystal Research
Frankfurter Straße 250, D-64271 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/72-2593

[**] Wir danken Dr. U. Finkenzeller für die Bestimmung der physikalischen Parameter der neuen Flüssigkristalle.



Schema 1. Synthese von Flüssigkristallen ausgehend von 2,6-Difluorpyridin. Für die konkreten Formeln der Verbindungen siehe Tabelle 1.



Schema 2. Synthese von Flüssigkristallen ausgehend von 2-Halogenpyridinen (Hal = F, Cl); für die konkreten Formeln der Verbindungen siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Einfluß des Pyridinsubstitutionsmusters und der Art der Substituenten auf die dielektrischen Eigenschaften und das Mesophasenverhalten von Fluorpyridinen (im Vergleich zu entsprechenden 2,3-Difluorbenzolen).

Verbindung	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$	Mesophasen [°C]
<chem>C5H11-c1ccc(cc1)-c2ccc(F)cc2</chem>				
1, R = <chem>-c1ccc(F)cc1</chem>	10.6	8.3	2.3	K 58 N 107 I
2, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	3.3	3.8	-0.5	K 72 N 147 I
3, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	4.1	9.4	-5.3	K 112 S _A (105) N 190 I
4, R = <chem>-c1ccc(F)cc1C3H7</chem>	3.9	6.5	-2.6	K 64 S _A (63) N 122 I
5, R = <chem>-c1ccc(F)cc1C3H7</chem>	3.4	6.5	-3.1	K 60 S _X 91 S _A 124 N 150 I
6, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	3.9	8.0	-4.1	K 74 S _A 86 N 171 I
<chem>C3H7-c1ccc(cc1)-c2ccc(F)cc2</chem>				
7, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-6.1			K 81 S _B 98 N 179 I
8, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-2.7			K 90 N 108 I
9, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-2.1			K 71 N 129 I
10, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-4.4			K 76 S _B 79 N 186 I
11, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-6.0			K 62 N 154 I
<chem>C5H11-c1ccc(cc1)C(=O)OR</chem>				
12, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-1.1			K 62 N (28) I
13, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-5.3			K 58 N (23) I
14, R = <chem>-c1ccc(F)cc1OC2H5</chem>	-4.6			K 51 N 63 I
<chem>R-C(=O)c1ccc(cc1)-c2ccc(F)cc2</chem>				
15, R = <chem>C2H5OC2H5</chem>	-5.0			K 88 I
16, R = <chem>C2H5OC2H5</chem>	-3.5			K 61 N (51) I

Tabelle 1 (Fortsetzung). Einfluß des Pyridinsubstitutionsmusters und der Art der Substituenten auf die dielektrischen Eigenschaften und das Mesophasenverhalten von Fluorpyridinen (im Vergleich zu entsprechenden 2,3-Difluorbenzolen).

Verbindung	Mesophasen [°C]
<chem>R-C(=O)c1ccc(cc1)-c2ccc(F)cc2</chem>	
17, R = <chem>C8H17O</chem>	K 80 S _A 140 N 182 I
18, R = <chem>C8H17O</chem>	K 81 S _A 109 N 149 I
19, R = <chem>C8H17O</chem>	K 117 S _C 130 S _A 145 N 156 I
20, R = <chem>C8H17O</chem>	K 90 S _C 98 N 170 I
<chem>R-C(=O)c1ccc(cc1)-c2ccc(F)cc2</chem>	
21, R = <chem>C8H17O</chem>	K 54 S _A 64 N 66 I
22, R = <chem>C8H17O</chem>	K 29 N (20) I
23, R = <chem>C8H17O</chem>	K 75 S _C (73) I
24, R = <chem>C8H17O</chem>	K 37 S _C 49 N 57 I

nungen ergaben, daß bei Rotation von der *syn*- in die *anti*-Struktur das Moleküldipolmoment beider Pyridine besonders in der γ -Richtung verstärkt wird (Abb. 1).

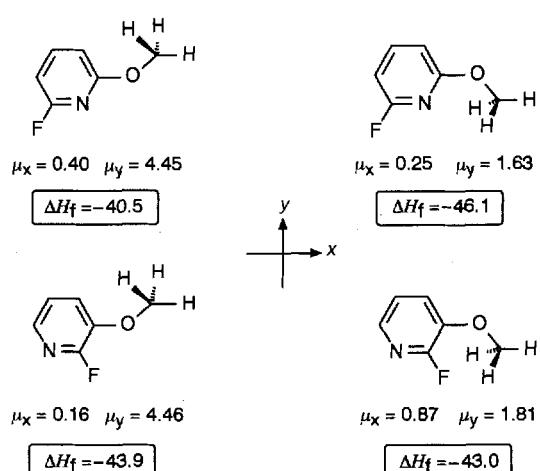


Abb. 1. Mit AM1 berechnete Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] und Dipolmomente [Debye] der Konformere von Fluormethoxypyridinen.

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Gesamtdipolmomente und die Rotationsbarrieren der beiden Modellverbindungen als Funktionen des Diederwinkels Θ . Auch wenn die berechneten

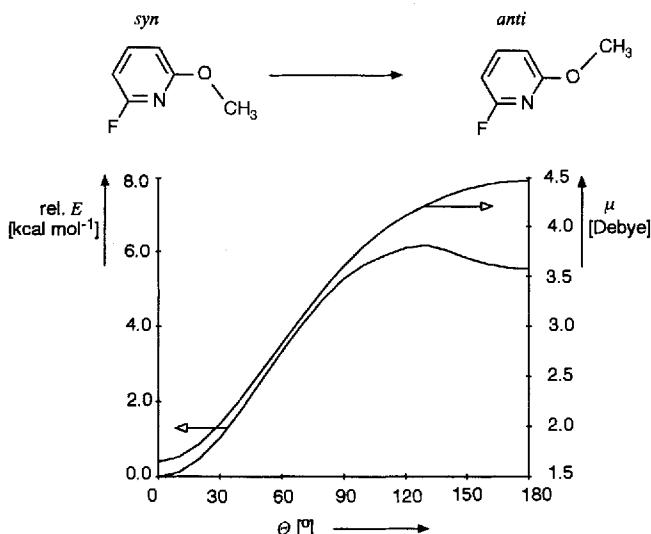


Abb. 2. Rotationsbarriere und Gesamtdipolmoment von 2-Fluor-6-methoxypyridin.

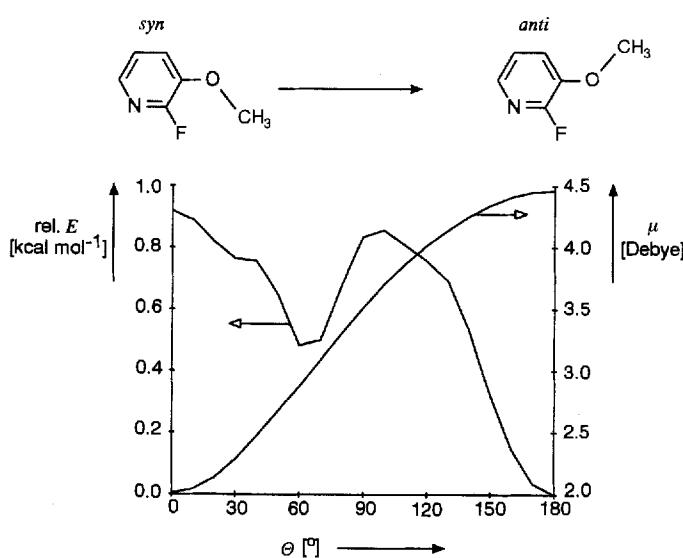


Abb. 3. Rotationsbarriere und Gesamtdipolmoment von 2-Fluor-3-methoxypyridin.

Dipolmomente für die *syn*- und *anti*-Konformere der beiden Pyridine qualitativ ähnlich sind, sind die relativen Energien doch umgekehrt: Das 2-Fluor-6-methoxypyridin liegt nach den Rechnungen vornehmlich als *syn*-Konformer mit einem kleinen Dipolmoment (Abb. 2), das 2-Fluor-3-methoxypyridin als *anti*-Konformer (Abb. 3) mit einem insbesondere senkrecht zur langen Molekülachse größeren Dipolmoment vor (vgl. μ , in Abb. 1). Da bekanntermaßen die dielektrische Anisotropie eines Flüssigkristalls mit seinem Moleküldipolmoment einhergeht^[14], kann so eine einfache Erklärung für das zunächst überraschende Verhalten von 3 gegeben werden.

Wird bei den Verbindungen mit Difluorbenzoleinheiten eine zweite Alkoxygruppe eingeführt^[15] (10 → 11, Tabelle 1), wird $\Delta\epsilon$ größer. Bei den Pyridinderivaten 7 und 8 wird das umgekehrte Verhalten gefunden, da hier das andere Rotamer bevorzugt ist. Das „Umkappen“ des Pyridinrings (8 → 9) hat wie erwartet fast keinen Einfluß auf die dielektrische Anisotropie. Die etwas größeren negativen Werte für $\Delta\epsilon$ bei 8 und 9 im Vergleich zu 2 können ebenfalls anhand von Modellrechnungen erklärt werden.

den: Die zweidimensionale Torsionsenergiehyperfläche wurde berechnet und die Boltzmann-gewichteten Dipolmomente^[16] wurden für die Gasphase bei 298 K abgeleitet. Die Rechnungen liefern ein Gesamtdipolmoment von 2.1 Debye mit einem parallelen Anteil μ_x von 0.1 Debye und einem senkrechten Anteil μ_y von 2.1 Debye (vgl. Angaben in Abb. 1).

Die Beispiele 12–16 (Tabelle 1) zeigen die Verhältnisse bei Verbindungen mit einer Carbonylgruppe. Abhängig vom Substitutionsmuster des Pyridinrings ändert sich hier wiederum die dielektrische Anisotropie (12, 13).

Nicht nur die dielektrischen Eigenschaften können leicht über das Substitutionsmuster des Pyridinrings eingestellt werden, sondern auch das Mesophasenverhalten langkettiger Flüssigkristalle. Wie bereits gezeigt^[5, 15], begünstigt die Einführung eines lateralen polaren Substituenten in vielen Fällen die Bildung von S_c -Phasen. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen für die 2,3-Difluorphenylene 20 und 24^[15] (Tabelle 1) hat der Ersatz der Phenylringe in 17 und 21^[17] durch Fluorpyridineinheiten (19 bzw. 23) S_c -Phasen zur Folge. Interessanterweise gilt dies nicht für die weniger polaren Verbindungen 18 und 22. Das Substitutionsmuster, das zum polareren Molekül führt, begünstigt offenbar die Bildung der S_c -Phase.

Wir haben hier gezeigt, daß die energetisch bevorzugten Rotamere von alkoxysubstituierten Fluorpyridinen die dielektrischen Eigenschaften der entsprechenden Flüssigkristalle stark beeinflussen, und neue Materialien mit breiten S_c -Phasen und ausgeprägt negativen dielektrischen Anisotropieparametern vorgestellt, mit denen die Leistungsfähigkeit moderner Flüssigkristallanzeigen mit hoher Informationsdichte verbessert werden kann.

Eingegangen am 9. Februar 1994 [Z 6682]

- [1] Übersichten: B. S. Scheuble, *Kontakte (Darmstadt)* **1989** (1), 34; B. Bahadur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 109, 3; M. Schadt, *Displays* **1992**, 13, 11.
- [2] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, 18, 127.
- [3] M. Schickel, K. Fahrenschon, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, 19, 391; G. Labrunie, J. Robert, *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 4869; S. Matsumoto, M. Kawamoto, K. Mizunoya, *ibid.* **1976**, 47, 3842.
- [4] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, 13, 91; G. H. Heilmeyer, J. A. Castellano, L. A. Zanoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, 8, 293; D. L. White, G. N. Taylor, *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 4718.
- [5] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **1973**, 8, 1921; G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow, London, 1984.
- [6] U. Finkenzeller, A. E. Pausch, E. Poetsch, J. Suermann, *Kontakte (Darmstadt)* **1993** (2), 3; C. Escher, R. Wingen, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 189.
- [7] V. Reiffenrath, E. Poetsch, V. Meyer, H. J. Plach (E. Merck), WO-B 91/04249 [Chem. Abstr. **1991**, 113, P 218994]; D. Coates, S. Greenfield, I. C. Sage, R. Clemiston, H. J. Plach, V. Reiffenrath (E. Merck), WO-B 91/04248 [Chem. Abstr. **1991**, 115, P 171066]; V. Reiffenrath, T. Geelhaar (E. Merck), WO-B 92/09575 [Chem. Abstr. **1992**, 117, P 191691].
- [8] P. D. Leeson, J. C. Emett, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 3085.
- [9] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513; T. Watanebe, M. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207.
- [10] N. Furukawa, M. Tsuruoka, H. Fujihara, *Heterocycles* **1986**, 24, 3337.
- [11] V. Koch, S. Schnatterer, *Synthesis* **1990**, 497.
- [12] Zur Bestimmung elektro-optischer Parameter siehe U. Finkenzeller, *Kontakte (Darmstadt)* **1988** (2), 7; U. Finkenzeller, T. Geelhaar, G. Weber, L. Pohl, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 313.
- [13] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902; MOPAC 6.0 (QCPE 455) wurde verwendet.
- [14] W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch. A* **1961**, 16, 262.
- [15] V. Reiffenrath, J. Krause, H. J. Plach, G. Weber, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 159.
- [16] M. D. Bremer, K. Tarumi, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 842.
- [17] M. E. Neubert, M. R. Jirousek, C. A. Hanlon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 133, 233.