

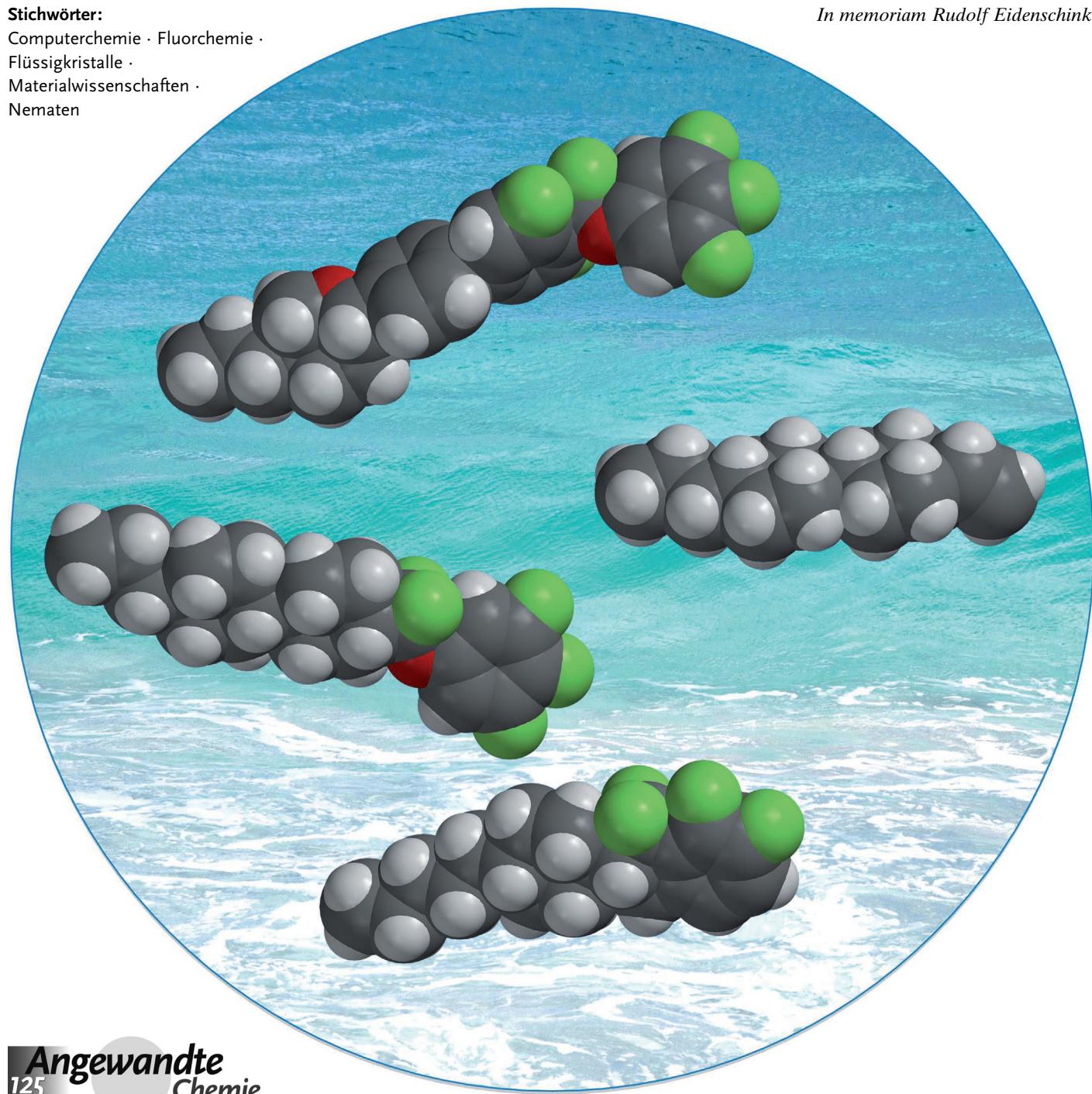
Der Fernseher in der Westentasche: Flüssigkristall-Materialentwicklung für das neue Jahrtausend

Matthias Bremer,* Peer Kirsch,* Melanie Klasen-Memmer und Kazuaki Tarumi

Stichwörter:

Computerchemie · Fluorchemie ·
Flüssigkristalle ·
Materialwissenschaften ·
Nematen

In memoriam Rudolf Eidenschink



Neue Flüssigkristalle mit sehr niedriger Viskosität, gutem Mesophasenverhalten und hoher Zuverlässigkeit ermöglichen den Durchbruch vom flachen Computermonitor zum großformatigen LCD-Fernseher. Fluor spielt hierbei eine entscheidende Rolle, nicht nur, weil es Polarität in organischen Molekülen induziert, sondern auch wegen seiner niedrigen Polarisierbarkeit und seiner schwach ausgeprägten Tendenz zur Ionensolvatation. Zusätzlich sind in fluorierten Flüssigkristallen subtile stereoelektronische Effekte am Werk und ermöglichen eine Feinabstimmung der gewünschten Eigenschaften. Dafür ist eine aufwendige Chemie erforderlich, wie sie sich normalerweise in der Spezialchemie allein schon aus Kostengründen verbietet. Der Markt für Fernseh-Displays tritt heute in eine Phase der Sättigung ein. Bedingt durch die weite Verbreitung des Internets gibt es jedoch einen neuen Trend zu mobilen Geräten. Tablet-PCs und Smartphones benötigen berührungsempfindliche Bildschirme und niedrigen Stromverbrauch. Neue LC-Modi mit hocheffizienten Flüssigkristallen und zusätzlichen Komponenten, z. B. polymerisierbaren Materialien, werden in solchen Produkten verwendet.

1. Einleitung

Im vergangenen Jahrzehnt hat die Bedeutung elektronischer Geräte, die meistens ein Display als Nutzer-Interface aufweisen, enorm zugenommen. Die überwiegende Mehrheit dieser Displays in flachen Fernsehgeräten, PC-Monitoren, Notebooks, Tablet-PCs und Smartphones nutzt die Flüssigkristall-Display-Technologie (Liquid Crystal Displays, LCDs). Mit der Einführung hochauflösender Farb-Displays mit Aktiv-Matrix-Ansteuerung (AM-LCDs) in den späten 1980er Jahren änderten sich die Anforderungen an das Flüssigkristallmaterial drastisch. Während einfache „Twisted Nematic“(TN)-^[1] und „Super-twisted Nematic“(STN)-Displays^[2] über viele Jahre Materialien mit polaren Nitril- und Ester-Funktionen genutzt hatten, erwiesen sich solche Flüssigkristalle aufgrund von Problemen mit der Zuverlässigkeit (Reliability) als ungeeignet für AM-Anwendungen.^[3] Man nahm an, dass Verunreinigungen im Flüssigkristall verantwortlich seien, weshalb mit viel Aufwand versucht wurde, die organischen Einzelverbindungen sowie die daraus hergestellten Formulierungen aufzureinigen. Die Probleme ließen sich so jedoch nicht lösen. Nur neue Materialien ohne Nitril- oder Ester-Funktionen und stattdessen mit fluorhaltigen polaren Gruppen waren in der Lage, die neuen Zuverlässigkeitssanforderungen zu erfüllen. Wegen der hohen Auflösung und der Aktiv-Matrix-Ansteuerung war das gute Spannungshaltevermögen (Voltage Holding Ratio, VHR) an den einzelnen Bildelementen nun wesentlich wichtiger geworden. Ein Spannungsabfall während des Bildaufbaus resultiert in sichtbar schwächerem Kontrast und somit schlechterer Bildqualität. Aus diesem Grund waren die 1990er Jahre dominiert von der Einführung neuer, fluorierter Flüssigkristalle,^[4] um das VHR zu verbessern, aber auch, um niedrigere Viskositäten und damit kürzere Schaltzeiten für bewegte Bilder zu erreichen. In nur wenigen Jahren führte diese Entwicklung

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9049
2. Flüssigkristallmaterialien für AMD-Anwendungen	9050
3. Difluorether-verbrückte Flüssigkristalle für die IPS/FFS-Technologie	9051
4. Fluorierte Indan-Derivate für Vertical Alignment	9054
5. Flüssigkristalle auf Basis von Tetrahydropyran-Derivaten	9056
6. Hypervalente Schwefelfluoride als super-polare Endgruppen	9058
7. Zuverlässigkeit (Reliability)	9060
8. Polymerstabilisierte LC-Modi	9061
9. Schlussfolgerungen und Ausblick	9063

weltweit zum vollständigen Ersatz sperriger Kathodenstrahlröhren (Cathode Ray Tubes, CRTs) in Computermnitoren durch elegante, flache LC-Displays im Büro und zuhause.

Das offensichtliche nächste Ziel war Fernsehen. Um einen großen flachen Fernseher zu bauen, reicht es nicht aus, einen Computermonitor einfach größer zu machen und alles andere unverändert zu lassen. Fernsehen erfordert viel höheren Kontrast, bessere Blickwinkelabhängigkeit und – eine neue und charakteristische Anforderung für TV – die Fähigkeit, bewegte Bilder ohne Wischeffekte darstellen zu können. In den frühen 2000er Jahren wurde dieses Ziel schließlich mit Flüssigkristallen mit noch niedrigerer Viskosität, exzellentem VHR und guter Stabilität in einem breiten Temperaturbereich erreicht. Weiterentwickelte LC-Modi wie Vertical Alignment (VA) sorgten für intrinsisch bessere Kontrastwerte und hervorragende Blickwinkelabhängigkeiten.

Heute, zu Beginn des zweiten Jahrzehnts des neuen Jahrtausends, beobachten wir eine Sättigung des LCD-TV-Marktes. Fernsehgeräte sind nun wirklich groß und dünn, bieten sehr gute Kontrast- und Blickwinkelwerte und sind

[*] Dr. M. Bremer, Prof. Dr. P. Kirsch, Dr. M. Klasen-Memmer, Dr. K. Tarumi
 Merck KGaA, Liquid Crystal R&D
 Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Deutschland)
 E-Mail: matthias.bremer@merckgroup.com
 peer.kirsch@merckgroup.com

sehr preiswert geworden. Was wird nun das nächste Display-Produkt sein, das die Verbraucher kaufen möchten? Seit einigen Jahren sind 3D-Fernseher, meist mit zusätzlichen Brillen, auf dem Markt, konnten sich aber nicht wirklich durchsetzen. Während wir an diesem Aufsatz arbeiten, werden ultrahochauflösende Displays auf Messen und Ausstellungen gezeigt, nur gibt es bisher keine nennenswerten kommerziellen Inhalte, weder bei den Fernsehgesellschaften noch auf Speichermedien wie DVDs oder Blu-Rays. Selbst bloße Stilelemente wie ungewöhnlich schmale Rahmen in Fernsehern können Einfluss auf die Materialanforderungen des Flüssigkristalls nehmen.

Des Weiteren sind wiederholt große Displays mit OLED-Technologie (OLED = organische Leuchtdiode) als Prototypen vorgestellt und als kommerzielle Produkte angekündigt worden. Bis heute sind jedoch alle Markteinführungen verzögert, und die neuen Displays werden zunächst auch nicht preisgünstig sein, wenn sie endlich in die Geschäfte kommen.

Flüssigkristalle zeichnen sich auf einzigartige Weise durch ihre anisotropen physikalischen Eigenschaften aus, z.B. den Brechungsindex und die Dielektrizitätskonstante, wobei sie aber gleichzeitig als Fluide mit relativ niedriger Viskosität vorliegen. Heute nutzen alle LC-Displays die nematische Phase, in der die Moleküle eine mit ihrer Größe verglichen weitreichende Fernordnung aufweisen. Im Display wird der Flüssigkristall zwischen zwei Glasplatten gefüllt, und Orientierungsschichten auf den inneren Zelloberflächen definieren die Ausrichtung der LC-Moleküle. Eine Lichtquelle hinter der Zelle erzeugt mithilfe einer Polarisationsfolie linear po-

larisiertes Licht, das in die Zelle eintritt. Eine Spannung kann nun über transparente Elektroden angelegt werden. Bedingt durch die dielektrischen Eigenschaften des Flüssigkristalls lässt sich die optische Charakteristik der Flüssigkristallschicht so verändern, dass der Lichtdurchlass über einen weiteren Polarisator auf der anderen Zellseite gesteuert wird. Die optische Anisotropie (Δn) muss dabei entsprechend der Zelldicke eingestellt werden. Farben werden durch RGB-Filter vor den jeweiligen Subpixeln erzeugt. Mit anderen Worten: Der Durchgang weißen Lichtes durch Farbfilter lässt sich elektronisch so steuern, dass ein farbiges Bild erzeugt wird, das aus einer Matrix zahlreicher Bildelemente, den so-nannten Pixels, besteht.

2. Flüssigkristallmaterialien für AMD-Anwendungen

Die polaren Flüssigkristalle **1** und **2** für Passiv-Matrix(PM)-Displays weisen eine positive dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$) auf, d.h., der molekulare Dipolvektor ist parallel zur Moleküllängsachse orientiert, und die dielektrische Konstante parallel dazu ist größer als die senkrechte (Schema 1).

Dies ist auch so bei den ersten fluorierten LCs, die in Aktiv-Matrix-Displays genutzt wurden. Das molekulare Dipolmoment von **3** liegt in der Moleküllängsachse. Im elektrischen Feld orientieren sich die stäbchenförmigen Moleküle parallel zum Feld. Anders verhalten sich Materialien wie **4**, bei denen das Dipolmoment senkrecht zur Längsachse steht.



Matthias Bremer studierte Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg und promovierte 1989 bei Paul von Ragué Schleyer. Nach einem Postdoktorat an der University of California, Berkeley, bei Andrew Streitwieser trat er 1991 in die Merck KGaA ein. Heute leitet er eine Forschungsgruppe, die neue Flüssigkristalle für Display-Anwendungen synthetisiert. Er war Mitglied der Editorial Boards von „Advanced Functional Materials“ und „New Journal of Chemistry“ und ist Vorstandsmitglied der Deutschen Flüssigkristallgesellschaft. Seit 2009 hat er einen Lehrauftrag an der Universität Gießen zum Thema „Functional Organic and Soft Materials“.



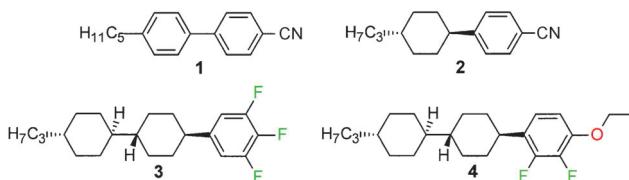
Peer Kirsch promovierte an der Universität Heidelberg bei Heinz A. Staab. Im Anschluss an ein Postdoktorat am RIKEN in Saitama (Japan) bei Tomoya Ogawa wechselte er 1995 in die Sparte Flüssigkristalle der Merck KGaA. Dort hatte er verschiedene Positionen in der Forschung und Entwicklung sowie Geschäftsentwicklung in Deutschland und Japan inne. Er wurde 2001 an der Universität Bremen habilitiert und ist außerplanmäßiger Professor an der Universität Freiburg. Seine wissenschaftlichen Interessen – außer Flüssigkristallen – liegen in den Bereichen Fluorchemie sowie organische und molekulare Elektronik.



Melanie Klasen-Memmer studierte Chemie an der TU Kaiserslautern. Sie promovierte 1996 bei Hans-Georg Kuball in physikalischer Chemie. 1998 trat sie in die Merck KGaA in Darmstadt ein. Momentan ist sie Gruppenleiterin in der physikalischen Flüssigkristall-Forschung. Sie hat zahlreiche Publikationen und Patente auf dem Gebiet von Materialien für Flüssigkristall-Displays.



Kazuaki Tarumi studierte Physik an der Waseda University (Japan) mit dem Abschluss Master of Science/Physics (1976). Nach einem DAAD-Stipendium arbeitete er 1980–1987 als wissenschaftlicher Assistent an der Universität Bremen und promovierte dort 1985 in theoretischer Physik bei Helmut Schwegler. 1987–1990 war er Associate Professor am Institut für Physik der Gunma University (Japan). 1990 wurde er bei Merck KGaA Laborleiter in der physikalischen Flüssigkristallforschung und ist seit 1998 deren Abteilungsleiter.



Schema 1. Beispiele für häufig in LCDs verwendete Flüssigkristalle.

Hier ist die senkrechte Dielektrizitätskonstante größer als die parallele, und die dielektrische Anisotropie ist negativ.^[5]

Die erste weitverbreitete LCD-Technologie war der „Twisted Nematic“(TN)-Modus, bei dem Materialien mit positiver dielektrischer Anisotropie eingesetzt werden. Die Anordnung der Moleküle folgt dabei einer 90°-Verdrillung durch die gesamte Flüssigkristallschicht. TN wurde in Taschenrechnern, Armbanduhren und später Notebooks und Monitoren genutzt. Heute ist TN jedoch wegen des schlechten Kontrastverhältnisses und der ausgeprägten Blickwinkelabhängigkeit nicht mehr die Technologie der Wahl. Hier wurden später große Fortschritte mit den „In-plane Switching“(IPS)-^[6] oder „Fringe Field Switching“(FFS)-Modi^[7] erreicht. Ein weiterer entscheidender Vorteil dieser Modi ist ihre Unempfindlichkeit gegen Schwankungen in der Schichtdicke, wie sie beispielsweise bei mechanischer Belastung entstehen. So eignen sich LCDs auf IPS/FFS-Basis hervorragend für berührungsempfindliche Bildschirme, die mittlerweile Schlüsselkomponenten in Smartphones und Tablet-Computern geworden sind. Interdigitale Elektroden befinden sich hier nur auf der Unterseite der Zelle und erzeugen ein in der Ebene liegendes elektrisches Feld. Die Flüssigkristalle folgen dem Feld und rotieren in der Ebene, was zu einer Verbesserung des Blickwinkels führt. Moleküle, die genau über den Elektroden liegen, rotieren jedoch nicht in der Ebene, sondern kippen auch in die Senkrechte, was lokal zu einer Verschlechterung der optischen Qualität führt. Man verwendet deswegen eine so genannte schwarze Matrix (Black Matrix), die diese Bereiche zwar abdeckt, aber zu einem verschlechterten Öffnungsverhältnis (Aperture Ratio) und damit einem dunkleren Display führt. Um dem entgegenzuwirken, kann man den Elektrodenabstand vergrößern, muss aber die dielektrische Anisotropie des Flüssigkristalls dementsprechend erhöhen, um mit der gleichen Spannung ansteuern zu können. Somit wird es zur wichtigsten Aufgabe der LC-Materialentwicklung, Flüssigkristalle zu finden, die eine vorteilhafte Kombination aus hoher dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon$), niedriger Rotationsviskosität (γ_1), guter Löslichkeit und breitem nematischem Phasenbereich aufweisen.

Dielektrisch negative Materialien wurden zuerst für den so genannten ECB-Modus^[8] (ECB = Electrically Controlled Birefringence) eingesetzt, bei dem man die ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit der Transmissions-Spannungskurven nutzt, um Farben durch Anlegen einer definierten Spannung zu erzeugen. In der Praxis ergaben sich aber Schwierigkeiten bedingt durch die Oberflächenorientierung und die schlechten VHR-Eigenschaften der damals verfügbaren Materialien, und die Technologie konnte sich nicht zur Marktreife entwickeln. Erst nach einer sorgfältigen Materialoptimierung^[3] Mitte der 1990er Jahre konnten dielektrisch

negative Mischungen hergestellt werden, die in den ersten „Multi-Domain Vertical Alignment“(MVA)-Displays^[9] der Firma Fujitsu in Japan verwendet wurden. MVA löste die Probleme der LC-Orientierung des ECB-Modus, und die Multidomänenstruktur führte zu stark verbesserter Blickwinkelabhängigkeit. Computermonitore mit MVA-Displays kamen Ende der 1990er Jahre auf den Markt. VA wurde später von Sharp^[10] (Advanced Super View, ASV) und Samsung^[11] (Patterned Vertical Alignment, PVA) modifiziert. Seit einigen Jahren werden zudem alternative Orientierungsverfahren mit polarisiertem UV-Licht (Photo-Alignment) und mittels Polymerisation kleiner Moleküle in der Zelle unter angelegter Spannung (siehe Abschnitt 8) eingesetzt, und diese sind auf dem besten Weg, die älteren Verfahren zu ersetzen. Die Hauptvorteile aller VA-Modi sind ihr verbessert Schwarzzustand, was höheren Kontrast und verbesserte Blickwinkelabhängigkeit bedeutet, sowie ihre schnellen Schaltzeiten. Besonders der erste Punkt war entscheidend beim Durchbruch der LCD-Fernsehgeräte.

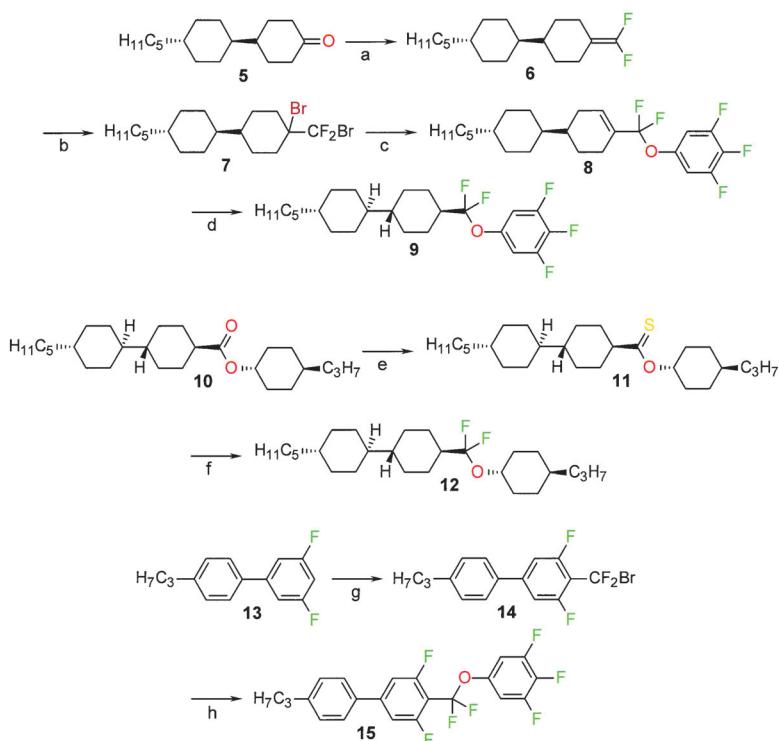
Für Display-Anwendungen sollte die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ hoch sein, um die Schaltspannung und den Stromverbrauch niedrig zu halten. Die Rotationsviskosität γ_1 sollte für kurze Schaltzeiten so niedrig wie möglich sein, und die Doppelbrechung Δn muss entsprechend der Zellkonfiguration, vor allem der Schichtdicke, angepasst werden.

Ein solch komplexes Eigenschaftsprofil lässt sich nicht mit einer einzelnen Substanz einstellen; typischerweise verwendet man Gemische aus 10–15 Komponenten, die sorgfältig optimiert werden müssen, um die Anforderungen des Display-Herstellers genau zu erfüllen. In modernen LCD-TV-Premium-Produkten hat die VA-Technologie die Führungsrolle vor den IPS/FFS-Modi übernommen. Billigere LCD-Fernseher enthalten auch noch konventionelle TN-Displays.

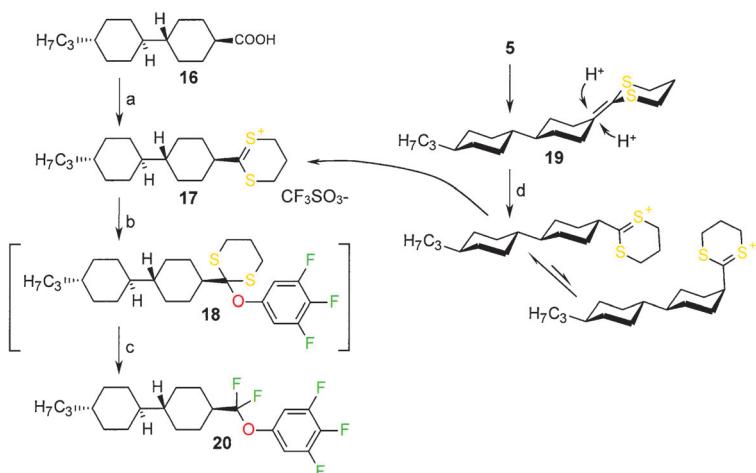
3. Difluorether-verbrückte Flüssigkristalle für die IPS/FFS-Technologie

Ursprünglich war die Fluorsubstitution von Flüssigkristallen im Wesentlichen auf aromatische Untereinheiten und auf kurze, fluoraliphatische, polare Endgruppen beschränkt. Gegen Ende der 1990er Jahre wurde ein systematisches Forschungsprogramm mit dem Ziel durchgeführt, den vollen Umfang der strukturellen Möglichkeiten – und dabei besonders die CF_2O -^[12] und die CF_2CF_2 -Brücken^[13] – auszuloten. Das angestrebte Eigenschaftsprofil war eine Kombination von hoher dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon$), niedriger Rotationsviskosität (γ_1) und einem möglichst breiten nematischen Phasenbereich.

Wegen der recht unerfreulichen Syntheseprozedur^[14] wurde anfangs nur eine sehr geringe Zahl von Flüssigkristallen mit CF_2O -Untereinheit hergestellt und charakterisiert. Von 1999 an wurden dann mehrere neue Syntheserouten entwickelt, die den Zugang zu Gramm-Mengen von Materialien mit CF_2O -Brücke in allen relevanten Positionen des mesogenen Grundkörpers eröffneten. Dies ermöglichte erstmals eine systematische Untersuchung dieser Substanzklasse.^[15] Trotzdem erfordern die in Schema 2 dargestellten Syn-



Schema 2. Verschiedene Syntheserouten für Flüssigkristalle mit einer CF₂O-Brücke:
 a) CF₂Br₂, P(NMe₂)₃, THF/Dioxan; 0°C→RT, 18 h (99%); b) Br₂, CH₂Cl₂; 0°C→RT, 2 h (67%); c) 3,4,5-Trifluorophenol-Natriumsalz, DMF; 60°C, 8 h (34%); d) 1. H₂, 5 % Pd-C, THF; 2. mehrfache Kristallisation aus *n*-Pentan (3%); e) Lawesson-Reagens, Toluol; Rückfluss, 3 Tage (52%); f) DAST, CH₂Cl₂; RT, 4 h (49%); g) 1. *n*BuLi, THF; -78°C, 1 h; 2. CF₂Br₂; -70°C→RT, 1 h (65%); h) 3,4,5-Trifluorophenol-Natriumsalz, DMEU; 100°C, 6 h (29%). Lawesson-Reagens = 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphoran-2,4-dithion, DAST = Diethylaminoschweifeltrifluorid, DMEU = *N,N*-Dimethylimidazolidinon.



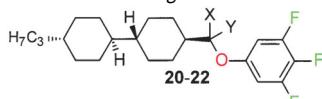
Schema 3. Synthese des Flüssigkristalls 20: a) 1. HS(CH₂)₃SH, CF₃SO₃H, Toluol/2,2,4-Trimethylpentan 1:1; azeotrop Wasserabscheidung unter Rückfluss; 2. Kristallisation durch Zugabe von Ethyl-*tert*-butylether bei 0°C (90%); b) 3,4,5-Trifluorophenol, NEt₃, CH₂Cl₂; -70°C, 10 min; c) 1. NEt₃, 3HF; -70°C, 5 min; 2. Br₂; -70→0°C (84%); d) CF₃SO₃H, CH₂Cl₂; 0°C (5 min) → RT (30 min) → -70°C.

thesemethoden immer noch eine aufwendige und teure chromatographische Reinigung.

Die Synthesemethode, die schließlich den Durchbruch auf dem Weg zu industriellen Produktionsmengen an Difluorether-verbrückten Flüssigkristallen zu akzeptablen Kosten brachte, beruht auf der oxidativen Fluoridesulfurierung von Dithianylumsalzen.^[16] Die Dithianylumsalze werden entweder in Substanz isoliert oder durch Protonierung eines geeigneten Ketendithioketals in situ generiert.^[17] Die Reversibilität der Protonierung führt zur ausschließlichen Bildung des gewünschten, thermodynamisch bevorzugten 1,4-*trans*-disubstituierten Cyclohexan-Derivats (Schema 3).

Bald zeigte sich, dass die CF₂O-Brücke den Materialien ein einzigartiges und ungewöhnlich vorteilhaftes Eigenschaftsprofil verleiht, wenn sie zwischen den cyclischen Untereinheiten der mesogenen Kernstruktur platziert wird. Je nach ihrer genauen Position bewirkt der Einschub der Difluoretherbrücke häufig einen drastischen Anstieg des Klärpunktes, eine Verbreiterung des nematischen Phasenbereichs und gleichzeitig eine deutliche Reduktion der Rotationsviskosität (Tabelle 1). Be-

Tabelle 1: Die physikalischen Eigenschaftsprofile verschiedener Analoga von 21 mit unterschiedlichem Fluorgehalt in der Brücke.^[18]

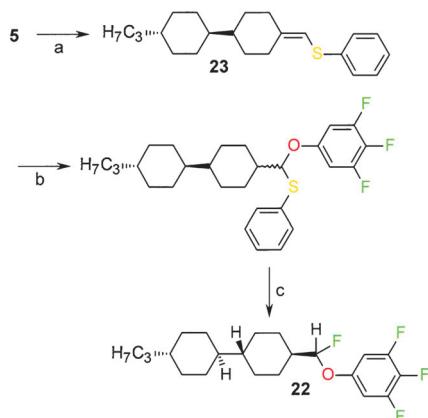


	X	Y	Mesophasen-sequenz	T _{NI}	Δε	Δn	γ ₁
20	F	F	K 44 N 105.3 I	91.5	10.5	0.0668	145
21	H	H	K 84 N (78.5) I	65.7	8.3	0.0759	357
22	H	F	K 43 N 88.0 I	75.6	8.0	0.0659	300

sonders der letzte Punkt ist bemerkenswert, weil bis dahin die nahezu unumstößliche Designregel galt, dass eine Verlängerung des mesogenen Kerns durch eine Brücke immer zu einem Anstieg der Rotationsviskosität führt.

Was sind die Gründe für diese unerwarteten „Brückeneffekte“? Um zu bestätigen, ob der Effekt tatsächlich an die Gegenwart von Fluor in der Brücke geknüpft ist, wurden die nicht-fluorierten (21) und die einfach fluorierten (22) Analoga von 20 hergestellt (Tabelle 1 und Schema 4).

Zunächst einmal bestätigt der Vergleich der physikalischen Eigenschaften von direktverknüpftem 3 mit seinem nicht-fluorierten, etherverknüpftem Analogon 21 die alte Designregel: Der virtuelle Klärpunkt fällt ab, und die Rotationsviskosität steigt. Allerdings resultiert die schrittweise Einführung von Fluor in die Brücke dann wieder in einem Anstieg des Klärpunkts und einer Verbreiterung des nematischen Phasenbereichs. Gleichzeitig wird die Rotationsviskosität von 21 ($\gamma_1 = 357 \text{ mPas}$) schon durch die Einführung nur eines Fluorsubstituenten ganz deutlich reduziert (22: $\gamma_1 = 300 \text{ mPas}$) und durch die Difluorierung sogar auf die Hälfte gesenkt (20: $\gamma_1 = 145 \text{ mPas}$).



Schema 4. Synthese von **22**: a) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{SPh}^+\text{Cl}^-$, KOtBu , THF ; -10°C (48%); b) 3,4,5-Trifluorophenol, kat. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 ; 0°C , 1 h (das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung für den Folgeschritt verwendet); c) 1. $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$; -70°C , 5 min; 2. DBH; $-70^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ (37%). DBH = 1,2-Dibrom-5,5-dimethylhydanthoin.

Nachdem die entscheidende Rolle des Fluors eindeutig geklärt worden war, wurde die Frage nach dem Mechanismus des Effekts Gegenstand einer theoretischen Untersuchung.^[19] Ausgehend von der Arbeitshypothese, dass die Fluorierung die Steifheit der Brücke erhöht und damit das Länge/Breite-Verhältnis des Flüssigkristalls stabilisiert, untersuchte man den Konformationsraum vereinfachter Modellverbindungen. Die Fluorierung erhöht die Energiedifferenz zwischen dem *anti*- und dem *gauche*-Konformer der Modellverbindung Ethylmethylether zugunsten des *anti*-Konformers. Dieses entspricht der langgestreckten, stäbchenförmigen Konformation von Flüssigkristallen, z.B. **20**. Überträgt man diese konformativen Situation auf „echte“ Flüssigkristalle, wirken die stereoelektronischen Effekte auf verschiedene Weise: Zum einen erhöht die negative Hyperkonjugation^[20] der freien Elektronenpaare am Sauerstoff mit dem antibindenden σ^* -Orbital der C-F-Bindung ($n_{\text{O}}\text{-}\sigma^*_{\text{CF}}$) die Rotationsbarriere der zentralen C-O-Bindung von 5.7 auf 10.3 kcal mol⁻¹, und das *anti-gauche*-Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten des mehr langgestreckten *anti*-Konformers. Zum anderen bewirkt die negative Hyperkonjugation der elektronenreichen C-H-Bindung in der Brückenkopfposition des Cyclohexans mit dem σ^* -Orbital der C-F-Bindung ($\sigma_{\text{CH}}\text{-}\sigma^*_{\text{CF}}$) eine zusätzliche konformative Stabilisierung der Brücke gegenüber dem Verdrehen der Cyclohexanbausteins. Eine geringfügige zusätzliche Stabilisierung stammt von der Wechselwirkung der C-C-Bindungen des Cyclohexans mit den antibindenden σ^*_{CF} -Orbitalen ($\sigma_{\text{CC}}\text{-}\sigma^*_{\text{CF}}$ -Hyperkonjugation). Eine mehr quantitative Betrachtung der Größenordnung dieser stereoelektronischen Effekte zeigt 19–20 kcal mol⁻¹ für die $n_{\text{O}}\text{-}\sigma^*_{\text{CF}}$ -Wechselwirkung, ca. 6.7 kcal mol⁻¹ für die $\sigma_{\text{CH}}\text{-}\sigma^*_{\text{CF}}$ -Hyperkonjugation, während die $\sigma_{\text{CC}}\text{-}\sigma^*_{\text{CF}}$ -Hyperkonjugation nur etwa 3.5 kcal mol⁻¹ zur elektronischen Stabilisierung des Gesamtsystems beiträgt. Kristallstrukturen von CF_2O -verbrückten Flüssigkristallen^[21] (z.B. **24**) zeigen eine für diese Wech-

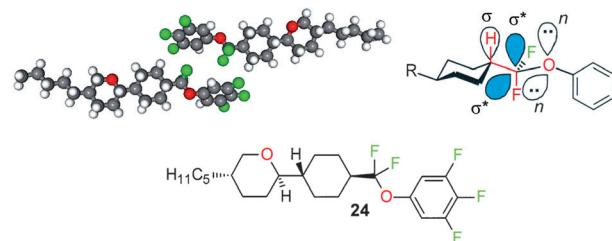


Abbildung 1. Sowohl die Struktur im Kristall (oben links, z.B. **24**) als auch eine theoretische Analyse zeigen eine Ausrichtung der Bindungen (oben rechts) mit optimaler Orbitalwechselwirkung für eine Erhöhung der Verwindungssteifigkeit der CF_2O -Brücke.^[19]

selwirkungen optimale Orientierung der Bindungen (Abbildung 1).

Außer den teilweise cycloaliphatischen Flüssigkristallen vom Typ **20** sind auch Materialien, die ausschließlich aromatische Ringstrukturen enthalten (**25**), essenzielle Bestandteile kommerzieller Flüssigkristallmischungen. Die Hauptanwendung dieser Verbindungen sind „In-plane Switching“(IPS)- und „Fringe Field Switching“(FFS)-LCDs für Touchpanels, wie sie allenthalben in Smartphones und Tablet-PCs verwendet werden. Die aromatischen Einzelverbindungen vom Typ **25** zeigen allerdings nicht die breiten nematischen Phasen wie z.B. **20** (Tabelle 2).

Ihr entscheidender Vorteil ist die Kombination von hoher Polarität mit geringer Rotationsviskosität und guter Löslichkeit. Hochpolare Flüssigkristalle der vorangegangenen Generation auf Basis einer Terphenyleinheit sind oft sehr schwer löslich, wobei sich diese Tendenz mit steigendem Fluorierungsgrad verstärkt. Andererseits braucht man die aromatische Fluorierung, um eine ausreichende dielektrische Anisotropie des Materials zu erzielen. Diese Limitierung des Fluorierungskonzepts lässt sich durch den löslichkeitssteigernden Einfluss der eingeschobenen CF_2O -Brücke umgehen. Zusätzlich trägt die Brücke zum molekularen Dipolmoment in Richtung der Moleküllängssachse bei und erhöht damit die dielektrische Anisotropie.

Tabelle 2: Die physikalischen Eigenschaften der rein carbocyclischen polaren Flüssigkristalle **25** und **26–28** im Vergleich.^[18]

Mesophasen-Sequenz	T_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
25 K 48 I	-20.6	25.2	0.1579	96
26 K 120 I	72.6	14.3	0.238	127
27 K 62 N (27.6) I	36.8	19.6	0.2187	153
28 K 108 I	0.9	23.4	0.2091	177

In hochgradig fluorierten Materialien wie **29** (dem Ethylhomologen von **25**) wird die Kristallstruktur stark durch die komplementäre Ladungsverteilung zwischen den nicht-fluorierten und den fluorierten aromatischen Untereinheiten dominiert (Abbildung 2).

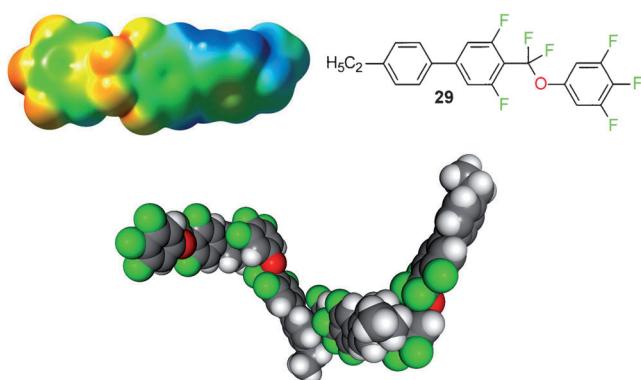


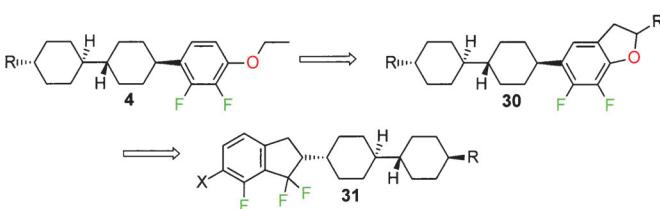
Abbildung 2. Die elektrostatische Potentialfläche von **29** (oben links; Blau steht für positive, Rot für negative Partialladungen) und seine Struktur im Kristall (unten). Die Packung wird von der elektrostatischen Anziehung zwischen hochgradig fluorierten und unfluorinierten Arenen dominiert, die komplementäre Ladungsprofile aufweisen.

Dank ihres einzigartigen Eigenschaftsprofils sind Difluoroxymethylen-verbrückte Flüssigkristalle wie **20** oder **25** zu Schlüsselkomponenten in den meisten IPS/FFS-Mischungen für Touchpanels und LCD-Fernsehgeräte geworden. Außerdem finden sie breite Anwendung in kostengünstigen TN-LCD-Fernsehgeräten, Desktop-PC-Monitoren und Notebook-PCs.

4. Fluorierte Indan-Derivate für Vertical Alignment

Die Synthesen und Eigenschaften von Materialien mit negativer dielektrischer Anisotropie wie **4**, und vieler weiterer Strukturen mit einem *ortho*-Difluorophenyl-Ring, wurden zuerst 1989 veröffentlicht. Aufbauend auf Arbeiten von Gilman und Bebb^[22] sowie Wittig und Fuhrmann^[23] entpuppte sich die „dirigierende *ortho*-Metallierung“ (DOM), die später in der Gruppe von Sniekus weiterentwickelt worden war,^[24] zum Schlüsselschritt in einer Reihe von wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patentanmeldungen.^[25] Seit dieser Zeit haben verschiedene Forschergruppen versucht, die Eigenschaften der Materialien zu verbessern, z.B. die Polarität durch die Einführung zusätzlicher sauerstoffhaltiger Substituenten neben Fluor^[26] oder auch mithilfe heterocyclischer Ringe wie Pyridin,^[26] Pyridazin^[27] und, vor wenigen Jahren, Tetrahydropyran, zu erhöhen.^[28] Andere Möglichkeiten sind die Einführung axialer polarer Substituenten in Cyclohexan-Ringe, hochfluorierte laterale Substituenten an Arenen, der Ersatz aliphatischer Ringe durch weitere (fluorierte) Arene oder natürlich auch Kombinationen dieser Ansätze.^[4] Anstelle des Phenylbausteins wurden auch fluorierte Naphthaline^[29] als polare Ringelemente für VA-Flüssigkristalle untersucht.

Eine weitere, vielleicht raffiniertere Idee, um die Polarität von Strukturen wie **4** zu erhöhen, besteht im Einfrieren der praktisch freien Rotation um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, indem man den Sauerstoff in einen fünfgliedrigen anellierten Ring einbaut (**30**; Schema 5). Dihydrobenzofura-

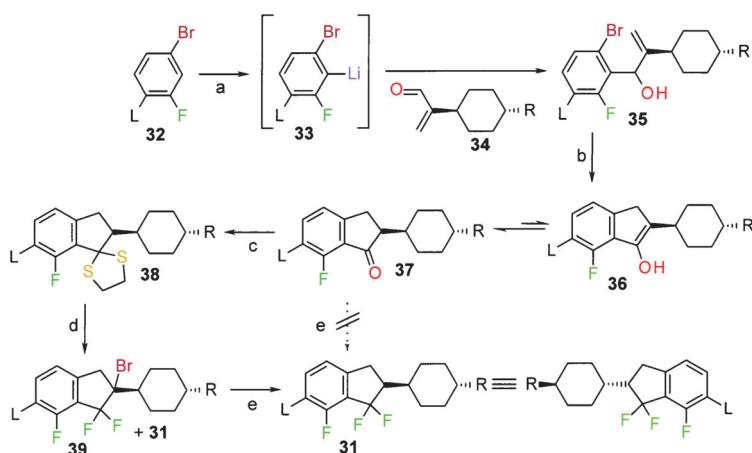


Schema 5. Das Design von polaren, dielektrisch negativen Flüssigkristallen mithilfe konformativer Fixierung ($X = H$ oder F).

ne **30** und die entsprechenden Benzofurane wurden synthetisiert, aber ihre Eigenschaften waren im Großen und Ganzen eine Enttäuschung.^[30] Das ursprüngliche Ziel, nämlich die Polarität zu erhöhen, wurde erreicht, aber andere wichtige Eigenschaften wie die Klärpunkte und die Rotationsviskositäten gleichzeitig verschlechtert. Die letzteren beiden Eigenschaften liegen in der Natur der kondensierten Phase und lassen sich nicht ohne weiteres mit halbrationalen Argumenten auf Basis chemischer Intuition vorhersagen.

Im Nachhinein betrachtet war das Substitutionsmuster in den Dihydrobenzofuranen **30** aber alles andere als ideal: Der Substituent R' am gesättigten Fünfring ragt aus der Ringebene heraus und führt wahrscheinlich dadurch zu den abgesenkten Klärpunkten und erhöhten Viskositäten. Bei den planaren Benzofuranen ist dies nicht der Fall, aber die Polarität wird hier gegenüber der des offenkettigen Systems nicht verstärkt, weil Elektronendichte vom freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom in das aromatische π -System delokalisiert wird, was zu einer Verringerung des Dipolmomentes führt. Dreht man jedoch das (Hetero-)Indansystem in **30** herum und ersetzt das Ringsauerstoffatom durch eine *gem*-Difluormethyl-Gruppe, lassen sich beide Probleme lösen (**31**; Schema 5).

Die Synthese von Trifluor- und Tetrafluorindanen^[31] (Schema 6) sah zunächst nach Routine aus: Die Regiochemie wurde durch Orthometallierung zwischen Fluor und Brom in 1,3-Position eines aromatischen Ringes kontrolliert und das lithiierte Zwischenprodukt **33** weiter mit einem α,β -ungesättigten Aldehyd **34** zum Allylalkohol **35** umgesetzt. Die Cyclisierung verlief im Anschluss über eine intramolekulare Heck-Reaktion, bei der die allylische Doppelbindung am Bromatom angreift und sich das Indanon **37** bildet. Dieses sollte direkt in das geminale Difluorindan **31** überführt werden. Leider stellte sich dieser Schritt als unerwartet schwierig heraus: Verschiedene etablierte Fluorierungsmethoden^[32] und -reagentien führten entweder zu keiner Reaktion oder – unter drastischeren Bedingungen – zur Teerbildung und Zersetzung. Aus diesem Grund wurde ein indirekter Weg über eine Fluordesulfurierung^[33] eingeschlagen. Aber auch hier ergab die Reaktion von **38** zu **31** kein einheitliches Produkt, sondern erhebliche Mengen bromierter Nebenprodukte **39** wurden gebildet, die nach Eliminierungs- und Hy-



Schema 6. Die Synthese der Tri- und Tetrafluorindane **31** ($L = H$ oder F): a) 1. LDA, THF; -70°C ; 2. Aldehyd **34** (75 %); b) kat. $[(o\text{-Tol}_3)_2\text{PdCl}_2]$, NEt₃, MeCN; Rückfluss (65 %); c) HSCH₂CH₂SH, BF₃·OEt₂, CH₂Cl₂; $-15^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ (80 %); d) DBH, HF Pyridin, CH₂Cl₂; -65°C (85 %); e) 1. DBU, CH₂Cl₂; RT; 2. H₂, 5 % Pd-C (80 %). DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, LDA = Lithiumdiisopropylamid.

dierschritten ins Endprodukt überführt werden konnten. Die ungesättigten Aldehyde **34** für die 1,2-Addition müssen im Übrigen aliphatisch sein, weil die aromatischen Analoga selbst bei Raumtemperatur Hetero-Diels-Alder-Dimere bilden. Die fluorinierten Indane lassen sich am aromatischen Ring z.B. durch Orthometallierung und nachfolgende Alkylierung weiter funktionalisieren. Die ursprünglich ins Auge gefasste dreistufige Sequenz hatte sich am Ende in eine recht unerfreuliche sechsstufige Synthese verwandelt (Schema 6).

Das erste so hergestellte fluorierte Indan war **41**, das nur ein Fluoratom am Aren enthält (Tabelle 3). Die Verbindung an sich ist gar kein Flüssigkristall; sie schmilzt bei 100.0°C zu einer isotropen Flüssigkeit. Dies ist kein besonders ungewöhnliches Verhalten für Komponenten kommerzieller Flüssigkristallgemische. Für die praktische Anwendung ist eher von Interesse, wie sich ein neues Material verhält, wenn es in einer flüssigkristallinen Matrix, dem so genannten Host, aufgelöst wird. Dazu löst man die zu untersuchende Verbindung in einer definierten Konzentration in einer standardisierten Host-Mischung und misst ihre physikalischen Eigenschaften. Die Eigenschaften der reinen Einzelverbindung lassen sich dann durch Extrapolation auf eine Konzentration von 100 % abschätzen.^[18]

Die Polarität von **41** erhöht sich auf $\Delta\epsilon = -6.7$, gegenüber dem Wert von -5.4 für die Vergleichsverbindung **40**. Gleichzeitig steigt der Klärpunkt um mehr als 30°C auf 18.1°C , wobei sich die Rotationsviskosität nur geringfügig erhöht. Normalerweise steigen die Rotationsviskositäten mit den Klärpunkten, die wiederum mit der Moleküllänge korrelieren. Eine Erhöhung der Polarität, ohne Nachteile bei der Rotationsviskosität und/oder im Klärpunkt in Kauf nehmen zu müssen, ist ungewöhnlich und gleichzeitig äußerst vielversprechend.

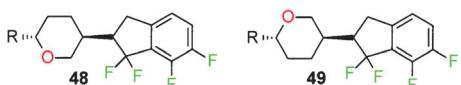
Die Einführung eines vierten Fluoratoms ergibt **42**, und was für **41** gefunden wurde, wiederholt sich hier: Polarität und Klärpunkt werden weiter erhöht, aber die Rotationsviskosität ist nahezu unverändert. Eine zusätzliche Methyl-Gruppe erhöht noch einmal die Polarität, nun aber auf Kosten von Viskosität und Klärpunkt. Die Werte für die Doppelbrechung der neuen Indane sind ein wenig niedriger als die der Referenzverbindung **40**.

Substituenten an der 6-Position des Indan-Gerüsts erhöhen anscheinend den Klärpunkt. Mit einer Methyl-Gruppe in **44** steigt der Klärpunkt auf 78°C , und mit einer Ethoxy-Gruppe in **45** auf 113°C . Ein fünftes Fluoratom in **46** verschlechtert die Eigenschaften wie erwartet: Die Polarität sinkt auf $\Delta\epsilon = -2.3$, was zu niedrig ist, um die Verbindung interessant zu machen. Andererseits erreicht man einen Polaritätsrekord von $\Delta\epsilon = -13.5$ in **47**, allerdings bei einer auch deutlich erhöhten Rotationsviskosität.

Eine andere Möglichkeit, die Polarität noch weiter zu erhöhen, ist der Ersatz eines Cyclohexan-Rings durch Tetrahydropyran (THP). Dies führt allerdings auch zur Bildung eines dritten Stereozentrums im Molekül und damit zur Möglichkeit einer Diastereomerenbildung. Eines dieser Diastereomere, **48**, sollte erhöhte Polarität aufweisen und das andere, **49**, sollte weniger polar sein (Schema 7). Die Synthese verläuft analog zum in Schema 6 gezeigten Verfahren, außer dass der α,β -ungesättigte Alde-

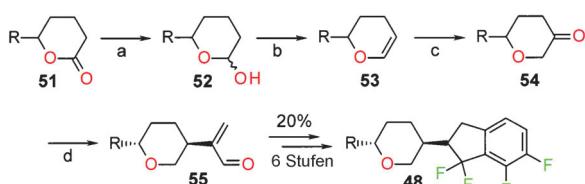
Tabelle 3: Eigenschaften fluorierten Indane im Vergleich zu **40**.^[18]

	Mesophasen-sequenz	T_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
40	K 60 I	-15.1	-5.4	0.106	112
41	K 100 I	18.1	-6.7	0.086	136
42	K 85 I	49.4	-8.6	0.085	142
43	K 90 I	48.7	-9.9	0.084	221
44	K 102 I	78.3	-6.9	0.089	157
45	K 104 I	112.6	-10.5	0.094	284
46	K 72 I	38.1	-2.3	0.085	141
47	K 129 I	40.0	-13.5	0.091	514



Schema 7. Die möglichen Diastereomere **48** und **49** von Difluorindan-basierten Flüssigkristallen mit einem zusätzlichen THP-Baustein.

hyd nun den Tetrahydropyran-Ring enthält. Diese Aldehyde wurden als Racemate eingesetzt und in sieben Stufen aus den entsprechenden δ -Lactonen hergestellt (Schema 8).



Schema 8. Synthese des Tetrafluorindans **48** mit einer THP-Einheit:
a) DIBAL, Toluol (85 %); b) MsCl , NEt_3 , kat. DMAP (70 %);
c) 1. $\text{BH}_3\text{-THF}$; 2. PCC (60 %); d) 1. $\text{MeOCH}=\text{PPh}_3/\text{THF}$; 2. wässr. HCl ;
3. kat. NaOH , MeOH ; 4. $\text{MeOCH}=\text{PPh}_3$, THF ; 5. wässr. HCl ; 6. $\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}_2\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , NEt_3 ; RT (50 %). DMAP = 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin, DIBAL = Diisobutylaluminiumhydrid, MsCl = Mesylchlorid, PCC = Pyridiniumchlorochromat.

Zwei unterschiedliche Homologe von **48** wurden in jeweils 13 Stufen hergestellt (**48a**: $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, **48b**: $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$), und in beiden Fällen wurde das polarere Diastereomer als kristallines Produkt erhalten (Tabelle 4).^[34] **48a** und **48b** zeigen doppelt so hohe Werte für die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ wie **50**! Der auf dem AM1-Niveau berechnete $\Delta\epsilon$ -Wert für **48a** beträgt -12.1 . Für das carbocyclische **50** beträgt der berechnete Wert -6.5 . Alle für die fluorierten Indane berechneten Werte sind gegenüber dem experimentellen Wert zu niedrig. Wenn man zu aufwendigeren Rechenmethoden greift, werden die Vorhersagen nicht besser. Allerdings gelten die Rechnungen nur für isolierte Moleküle in der Gasphase. In der kondensierten flüssigkristallinen Phase müssen intermolekulare Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle spielen. Hinweise darauf finden sich in der Kristallstruktur von **43**; hier sind die Moleküle so gepackt, dass ihre

Tabelle 4: Eigenschaften von Tetrafluorindanen mit einer THP-Einheit.^[18]

	Mesophasen-sequenz	T_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
48a	K 70 I	8.6	-15.8	0.081	326
48b	K 79 I	20.5	-15.6	0.086	360
50	K 74 N (64) I	60.3	-7.8	0.077	116

Dipolmomente parallel ausgerichtet sind. Im Festkörper führt jedoch die Raumgruppensymmetrie mit einem Inversionszentrum ($P\bar{1}$) dazu, dass das makroskopische Dipolmoment null wird. In der weniger geordneten nematischen Phase und unter Einfluss eines elektrischen Feldes könnte diese intermolekulare Assoziation zu der beobachteten verstärkten dielektrischen Anisotropie führen. Diese Ergebnisse legen nahe, dass wir es hier mit besonderen intermolekularen Wechselwirkungen unter fluorierten Molekülen zu tun haben, die noch teilweise unverstanden sind und sich möglicherweise sogar nutzen lassen (Abbildung 3).

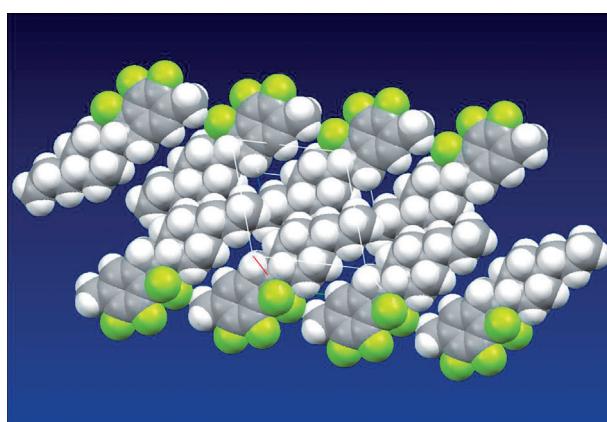


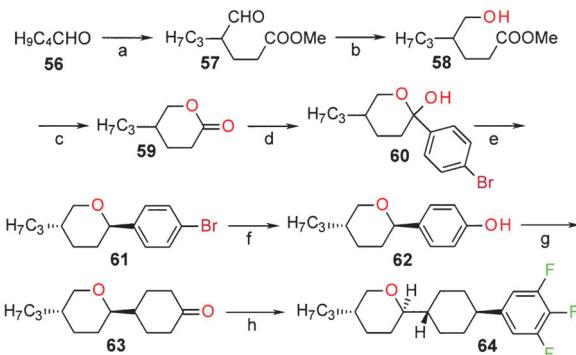
Abbildung 3. Die Kristallpackung von **43** zeigt Zonen mit einer parallelen Ausrichtung der Moleküle.^[31]

5. Flüssigkristalle auf Basis von Tetrahydropyran-Derivaten

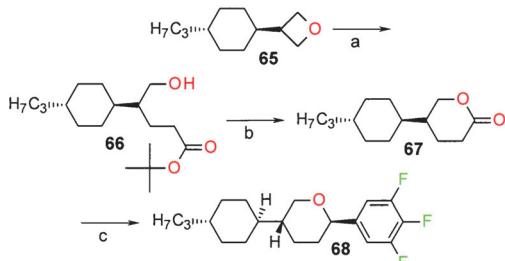
Flüssigkristalle mit einer Tetrahydropyran(THP)-Einheit waren seit Beginn der 1990er Jahre ein begehrtes Synthesenziel.^[35] THP ist ein interessanter Baustein, weil es ein intrinsisches Dipolmoment aufweist, das zur Polaritätsverstärkung von Materialien mit positiver wie auch mit negativer (siehe z. B. **50**) dielektrischer Anisotropie verwendet werden kann. Darüber hinaus ist die 2,6-disubstituierte THP-Einheit chiral, und die racemische Mischung – die gleichzeitig ein Eutektikum ist – bewirkt eine deutlich bessere Löslichkeit des resultierenden Flüssigkristalls als beispielsweise die ebenfalls häufig verwendete 1,3-Dioxan-Einheit.^[36] Die ersten synthetischen Quellen für die THP-Einheit kamen aus dem chiralen Pool (z. B. Kohlenhydrate) und führten so zu enantiomerenreinen chiralen Flüssigkristallen, wie sie üblicherweise als Additive^[37] eingesetzt werden, aber nicht als Hauptkomponente kommerzieller Mischungen. In den folgenden Jahren wurde eine Reihe alternativer Syntheserouten entwickelt,^[38–40] die den Zugang zu racemischen THP-Derivaten erleichterten.

Somit konnten die ersten racemischen Flüssigkristalle mit THP-Strukturelementen zur Charakte-

risierung bereitgestellt werden.^[41] Zwei Beispiele für die verwendeten Synthesemethoden finden sich in den Schemata 9 und 10. Inzwischen sind THP-Derivate wichtige Komponenten von Flüssigkristallmischungen in Touchpanels für Smartphones und Tablet-PCs.^[42]



Schema 9. Synthese des THP-Derivats **64** über die δ -Valerolacton-Route: a) 1. Methylacrylat, $\text{Et}_2\text{NSiMe}_3$, CH_3CN ; Rückfluss, 18 h; 2. HOAc , H_2O ; Rückfluss, 18 h (68%; das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in die Folgestufe eingesetzt); b) NaBH_4 , 2-Propanol; RT, 18 h (87%); c) 1. Kat. TsOH , Toluol; azeotrope Wasserabscheidung unter Rückfluss; 2. Destillation (61%); d) 1,4-Dibrombenzol, $n\text{BuLi}$, Et_2O ; -50°C (2 h) $\rightarrow -10^\circ\text{C}$ (das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in die Folgestufe eingesetzt); e) 1. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, Me_3SiH , CH_2Cl_2 ; -70°C (2 h) $\rightarrow -10^\circ\text{C}$ (44%); 2. AlCl_3 (0.2 Äquiv.), CH_2Cl_2 ; -20°C , 30 min (95%); f) 1. $n\text{BuLi}$, THF ; -70°C (2 h); danach $\text{B}-(\text{OMe})_3$; -70°C (2 h) $\rightarrow -10^\circ\text{C}$; 2. N HCl (75%, Kristallisation aus n -Hexan); 2. 30-proz. H_2O_2 , H_2O , HOAc , THF ; RT, 6 h (89%); g) H_2 , 5% Pd-C , Xylo; 5 bar, 120°C (75%); h) 1. 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol, 2- PrMgCl , THF ; RT, 1 h; danach **63**; RT, 1 h; 2. MeSO_2Cl , NEt_3 , CH_2Cl_2 ; $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 18 h (45%); 3. H_2 , 5% Pd-C , THF ; 1 bar, RT (60%). $\text{TsOH} = p\text{-Toluolsulfosäure}$.



Schema 10. Synthese des Flüssigkristalls **68** über die Ringöffnung des Oxetans **65** als Schlüsselschritt: a) $t\text{BuOAc}$, LDA, THF ; -78°C , 25 min; dann **65**, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$; -78°C (1 h), dann RT (27%); b) CF_3COOH , CH_2Cl_2 ; RT, 18 h (81%); c) 1. LiPhF_3 , Et_2O ; -70°C (2 h), dann RT (85% Rohprodukt); 2. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, Me_3SiH , CH_2Cl_2 ; -70°C (2 h) $\rightarrow -10^\circ\text{C}$ (54%).

Die Polarität ($\Delta\epsilon$) der THP-Derivate liegt zwischen der ihrer Cyclohexan- und den 1,3-Dioxan-Analoga (Tabelle 5). Ein großer Vorteil der THP-basierten Flüssigkristalle ist ihre gute Löslichkeit. Der Einbau einer THP-Einheit verleiht sogar hochpolaren Fünfringstrukturen eine ausreichende Löslichkeit in typischen Flüssigkristallmischungen. Dies eröffnet den Weg zu neuen Klassen von hoch polaren Flüssigkristallen, wie sie in den jüngsten Display-Anwendungen,

Tabelle 5: Verschiedene THP-basierte Flüssigkristalle (**64**, **68**) im Vergleich zu ihren rein carbocyclischen (**3**) und ihren 1,3-Dioxan-Analoga (**69**, **70**). Die Materialien **71**–**74** zeigen den Einfluss der Position der THP-Einheit innerhalb der mesogenen Kernstruktur.^[18]

X	Y	Mesphasensequenz	T_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
3	CH_2	CH_2 K 66 N 94.1 I	74.3	9.7	0.0750	160
64	CH_2	O K 74 I	32.4	15.0	0.0744	136
69	O	O K 91 I	16.0	21.8	0.0760	226
68	CH_2	O K 57 N (52.2) I	63.6	12.7	0.0778	–
70	O	O K 74 N (51.2) I	63.2	17.0	0.0680	201
71	–	– K 35 N 66.3 I	58.1	14.0	0.0654	158
72	–	– K 58 N (39.8) I	41.5	12.4	0.0751	–
73	–	– K? 7 S _B 15 I	-77.8	10.5	0.0483	76
74	–	– K 59 I	-57.6	8.8	0.0606	–

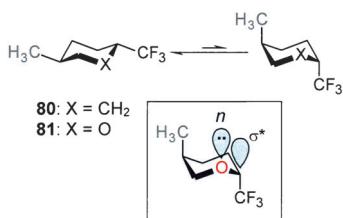
beispielsweise dem „Blue Phase“-LCD, benötigt werden (Tabelle 6).

Tabelle 5 zeigt auch einen anderen Effekt, der auftritt, wenn sich eine THP-Einheit und eine elektronegative polare Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft befinden: In diesen Fällen zeigen alle Indikatoren für Flüssigkristall-typische Anisotropie (Breite der Mesophasen, T_{NI} , $\Delta\epsilon$, Δn) einen signifikanten Abfall im Vergleich zu analogen Verbindungen, bei denen THP und die polare Gruppe X (üblicherweise CF_3 oder $\text{CF}_2\text{O-Aryl}$) durch eine eingeschobene Cyclohexaneinheit getrennt sind. Der Vergleich der Paare **71**/**72** und **73**/**74** mit ihren elektronegativen CF_2OR - oder CF_3 -Einheiten zeigt für **72** und **74** deutlich schwächer ausgeprägte mesogene Eigenschaften. Dieser Effekt war bisher noch nie bei Flüssigkristallen beobachtet worden. Es ist aber anzunehmen, dass es sich um einen stereoelektronischen Effekt handelt, ähnlich dem aus der Zuckerchemie bekannten anomeren Effekt:^[43] Die Überlappung des axialen freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom mit dem antibindenden (σ^* -)Orbital der benachbarten C-X-Bindung stabilisiert die axiale Orientierung des Substituenten X mit zunehmender Elektronegativität dieser Gruppe. Die daraus resultierende bis-axiale Konformation des THP-Rings verursacht einen Knick im Flüssigkristallmolekül, der es weniger stäbchenförmig macht und das Länge/Breite-Verhältnis reduziert (Schema 11).

Obwohl in erster Linie die racemischen THP-Derivate für LCD-Anwendungen von Interesse sind, wurden auch enantiomerenreine Proben hergestellt, um ihr Potenzial als chirale Dotierstoffe auszuloten. Überraschenderweise zeigen D- und L-**24** nur ein geringes Verdrillungsvermögen (Helical Twisting Power, HTP), das weit unterhalb der Werte der üblicherweise verwendeten Dotierstoffe liegt (Tabelle 7).

Tabelle 6: Beispiel für super-polare Flüssigkristalle mit vier oder fünf Ringen, die eine THP-Einheit enthalten. T_g = Glastemperatur.^[18]

	Mesophasensequenz	T_{NI}	$\Delta\epsilon$	Δn	γ_1
75	K 83 N (83.0) I	56.4	35.6	0.1316	457
76	K 74 S _C (67) N 144.8 I	87.7	66.6	0.1568	1016
77	K 98 N 193.0 I	134.7	37.1	0.1544	1225
78	$T_g -14$ C 96 N 240.6 I	167.3	70.3	0.1827	–
79	K 127 S _A 212 N 251.1 I	212.4	35.6	0.1353	–



Schema 11. Der Einfluss des anomeren Effekts auf das Konformationsgleichgewicht von flüssigkristallinen Tetrahydropyran-Derivaten: Im Cyclohexan-System **80** ist das bis-äquatoriale Konformer um 4.5 kcal mol⁻¹ bevorzugt, für das THP-System **81** nur um 2.7 kcal mol⁻¹ (berechnet auf dem MP2/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) + ZPE-Niveau).^[44]

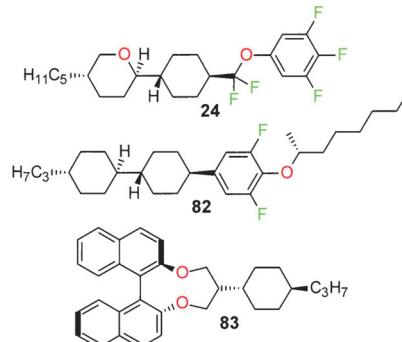
6. Hypervalente Schwefelfluoride als super-polare Endgruppen

In der harten Wettbewerbslandschaft eines nahezu gesättigten Marktes für LCD-Fernsehgeräte sind die Herstellungskosten zu einem der wichtigsten Technologietreiber geworden. Eine weitere Triebkraft ist der Wunsch nach immer kürzeren Schaltzeiten mit der damit einhergehenden Verbesserung der Bildqualität. Außerdem ermöglicht dies 3D-Fernsehen mit einer Bildwechselrate von 48 Bildern pro Sekunde. Als gemeinsame Lösung für diese beiden scheinbar voneinander unabhängigen Fragestellungen ist zurzeit die so genannte blaue Phase^[46] Gegenstand intensiver Entwicklungsarbeiten (siehe auch Abschnitt 8.2).

Die blaue Phase lässt sich sehr schnell schalten (<1 ms) und benötigt wegen ihrer optischen Isotropie keine teure Orientierungsschicht im LCD. Die Flüssigkristallmischung

braucht eine extrem hohe dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) in Kombination mit einem guten Spannungshaltevermögen (Voltage Holding Ratio, VHR). Eine vielversprechende Strategie auf dem Weg zu diesen Entwicklungszielen ist die Einführung fluorierter, „super-polarer“ Endgruppen. Idealerweise sollte das Dipolmoment einer solchen Gruppe höher sein als das der Trifluormethyl-Gruppe. Die λ_6 -Pentafluorsulfanyl(SF₅)-Gruppe erfüllt diese Extremansforderung; aber obwohl sie schon seit den frühen 1960er Jahren bekannt ist,^[47] verhinderte der recht unerfreuliche präparative Zugang für die nächsten 40 Jahre jede weitergehende Untersuchung. Gegenüber der Trifluormethyl-Gruppe ist die Pentafluorsulfanyl-Funktion deutlich po-

Tabelle 7: Die physikalischen Eigenschaften der racemischen und enantiomerenreinen Flüssigkristalle **24** im Vergleich zu denen typischer chiraler Dotierstoffe.^{[45][a]}



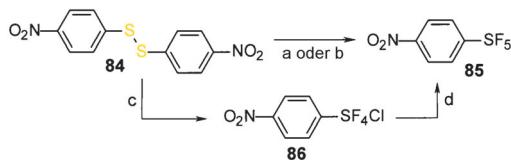
	Mesophasensequenz ^[a]	$[\alpha]_D^{20}$	HTP
<i>rac</i> - 24	K 39 N 75.3 I	–	–
D - 24	K 41 N* 73.3 I	+4.5	+0.8
L - 24	K 42 N* 74.3 I	-4.9	-0.8
82	K 19 S _B 45 N* 72 I	–	-13.6
83	K 161 I	–	-85.1

[a] Optische Rotationen in °, Verdrehungsvermögen (HTP) in μm^{-1} ; C = kristallin, N = nematisch, N* = chiral-nematisch (cholesterisch), I = isotrop. Die HTP wurde in den nematischen Host-Mischungen MLC-6012 (**82**) und MLC-6260 (**24**, **83**) bestimmt.

larer (das Dipolmoment μ von Pentafluorsulfanylbenzol liegt bei 3.44 Debye, während es für Benzotrifluorid nur 2.60 Debye sind), aber sie ist sterisch anspruchsvoller und lipophiler. Seit 1996 sind Pentafluorsulfanylarene über eine Direktfluorierung mit elementarem Fluor kommerziell erhältlich.^[48] 2008 wurde ein verbesserter Herstellungsprozess

entwickelt, bei dem die Oxidation durch Chlor in Gegenwart einer Fluoridquelle erfolgt (Schema 12).^[49]

Ein anderer Zugang zu aromatischen und auch aliphatischen SF₅-Derivaten basiert auf der radikalischen Addition von SF₅Cl oder SF₅Br an Olefine.^[50] Allerdings sind die SF₅-



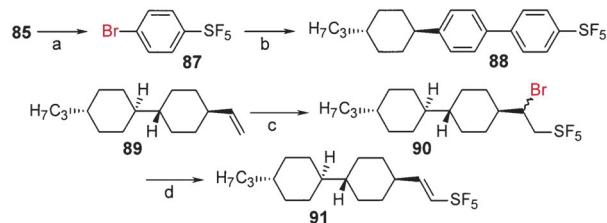
Schema 12. Synthese von Pentafluorsulfanylarenen: a) 1. AgF₂, CFC-113; 80°C, Kupfer-Autoklav; 2. 120°C (16%); b) 10% F₂-N₂, CH₃CN; -7.6→-4.5°C, 24 h (41%); c) Cl₂, KF, CH₃CN; 0°C, 3 h (88%); d) ZnF₂; 120°C, 2 h (89%). CFC-113=1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan.

Halogenreagentien nicht in größeren Mengen kommerziell verfügbar.

Chemisch ist die SF₅-Gruppe hochstabil und in dieser Hinsicht vergleichbar mit der Trifluormethyl-Gruppe. Dies wurde schon in den 1960er Jahren von Sheppard und Mitarbeitern demonstriert, und eine ähnliche Methodik wurde 1999 für die Synthese der ersten Flüssigkristalle mit einer Pentafluorsulfanyl-Gruppe verwendet.^[51] 2006 wurden erstmals auch einige nicht-aromatische Materialien mit einem SF₅-Substituenten vorgestellt (Schema 13).^[50f]

Wie erwartet zeigen SF₅-substituierte Flüssigkristalle eine höhere dielektrische Anisotropie als ihre CF₃-Analoga. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Pentafluorsulfanyl-Gruppe mit ionischen Verunreinigungen im LCD weisen die Materialien ein hervorragendes VHR auf. Allerdings führt die SF₅-Gruppe – wahrscheinlich wegen ihrer großen sterischen Ausdehnung – zu einer hohen Rotationsviskosität (γ_1) des Flüssigkristalls (Tabelle 8).

Da der Hauptvorteil der Pentafluorsulfanyl-Gruppe in ihrer Polarität liegt, wurden unterschiedliche Versuche unternommen, die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) von SF₅-basierten Flüssigkristallen noch weiter zu erhöhen. Wenn noch polarere Materialien zur Verfügung ständen, könnte man völlig andere Mischungskonzepte anwenden, bei denen der hohe γ_1 -Wert der SF₅-Verbindungen weniger kritisch wäre. Der konventionelle Ansatz zur Erhöhung der Polarität von Flüssigkristallen ist die Substitution der aromatischen *ortho*-Positionen neben der polaren Endgruppe durch Fluor.^[52] Normalerweise führt dies zu einem Anstieg von $\Delta\epsilon$ um etwa acht Einheiten



Schema 13. Synthese der ersten Flüssigkristalle (88) mit einer SF₅-Endgruppe (oben). Mit SF₅Br als Reagens für die Einführung der Pentafluorsulfanyl-Gruppe lassen sich auch cycloaliphatische flüssigkristalline SF₅-Derivate (90) erhalten (unten): a) 1. H₂, 5% Pd-C, THF; 1 bar, RT (100%); 2. wässr. HBr, NaNO₂; -5°C; 3. CuBr; RT→80°C (46%); b) 4-(4-Propylcyclohexyl)benzolboronsäure, kat. [Pd(PPh₃)₄], Toluol, 2 N NaOH; RT, 2 Tage (23%); c) SF₅Br, BEt₃ (0.15 Äquiv.), *n*-Heptan; -40→-20°C, 2 h (85%); d) KOH-Pulver, *n*-Heptan; 35°C, 18 h (74%).

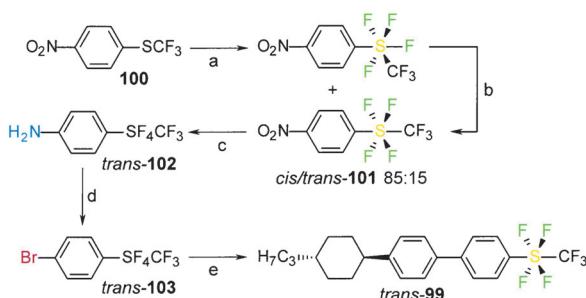
(z.B. 96→97). Für die SF₅-Gruppe hatten anfängliche quantenchemische Rechnungen darauf hingedeutet, dass dieser Effekt möglicherweise noch ausgeprägter als für andere polare Gruppen sein könnte: Die *ortho*-Fluorosubstituenten

Tabelle 8: Physikalische Eigenschaften von SF₅-haltigen Flüssigkristallen im Vergleich zu denen ihrer Trifluormethyl-Analoga und anderer Materialien mit ähnlicher Polarität.^[18]

	Mesophasensequenz	T _{N1}	Δε	Δn	γ ₁
92	K 133 I	112.2	9.5	0.0910	338
93	K 121 I	95.5	11.6	0.0933	612
94	K 67 N 116.5 I	108.2	11.8	0.0800	488
95	K 50 N 101.9 I	87.6	14.3	0.0801	–
96	K 134 I	108.6	13.0	0.1645	279
88	K 109 N (87.8) I	94.6	14.3	0.1537	634
97	K 86 I	47.1	21.5	0.1490	–
98	K 103 I	49.6	21.4	0.1319	–
99	K 197 N 209.7 I	182.6	10.6	0.1499	–

sollten den „Gürtel“ aus äquatorialen Fluoratomen an der oktaedrischen SF_5 -Gruppe nach vorne, in Richtung der Moleküllängsachse drücken und so das Gruppendipolmoment massiv verstärken. Es stellte sich allerdings heraus, dass die *ortho*-fluorierten Materialien nicht den gewünschten hohen $\Delta\epsilon$ -Wert zeigten: Die äquatorialen Fluorosubstituenten werden nicht wie erwartet nach „vorne“ gedrückt, sondern auseinander. Die aromatischen *ortho*-Fluorosubstituenten schieben sich dazwischen, wobei der „Fluorgürtel“ sogar leicht nach hinten deformiert wird, was wiederum zu einer teilweisen Kompensation des Gruppendipolmoments führt.

Eine zweite Strategie, die Polarität der Pentafluorsulfanyl-Gruppe zu erhöhen, basiert auf ihrer Oktaedergeometrie: Während die vier äquatorialen Fluoratome ihre lokalen $S-F_{eq}$ -Dipolmomente weitgehend gegenseitig kompensieren, ist der axiale $S-F_{ax}$ -Dipol direkt in Richtung der Moleküllängsachse orientiert und trägt somit wesentlich zur dielektrischen Anisotropie ($\Delta\epsilon$) bei. Der Ersatz dieses axialen Fluoratoms durch einen elektronegativeren Substituenten, wie Trifluormethyl, sollte daher eine erheblich gesteigerte Polarität des Moleküls bewirken. Der Schlüsselschritt in der Synthesesequenz zur *trans*- SF_4CF_3 -Gruppe^[53] ist die Direktfluorierung von 4-Trifluormethylsulfanyl-nitrobenzol (**100**), die eine Mischung des *cis*- und des *trans*-Isomers liefert. Im Folgeschritt wird diese Mischung mithilfe der Lewis-Säure $AlCl_3$ zum thermodynamisch bevorzugten *trans*-Isomer umgelagert (Schema 14).^[54] Genau wie die SF_5 -Gruppe ist auch die *trans*- SF_4CF_3 -Gruppe sehr stabil gegenüber saurer oder basischer Hydrolyse.



Schema 14. Synthese des Flüssigkristalls **99** mit einer polaren *trans*- SF_4CF_3 -Endgruppe: a) 10% F_2-N_2 , CH_3CN ; 0°C (50% Isomerenmisch, *cis/trans* 85:15); b) $AlCl_3$ (0.8 Äquiv.), CH_2Cl_2 ; -10°C, 30 min (48%); c) H_2 , Raney-Ni, THF; 1 bar (87%); d) 1. 47% wässr. HBr, $NaNO_2$; 0–5°C; 2. CuBr; 85°C (52%); e) 4-(Propyl-4-cyclohexyl)benzoboronsäure, kat. $[Pd(PPh_3)_4]$, THF, Borat-Puffer pH 9; 85°C, 18 h (14%).

Die Charakterisierung des Flüssigkristalls **99** zeigte eine unerwartet niedrige dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ – sogar deutlich geringer als die des SF_5 -Analogs **88**. Die Kristallstruktur der Zwischenstufe *trans*-**101** deckte die Ursache auf: Die sterisch anspruchsvolle CF_3 -Gruppe schiebt die äquatorialen Fluoratome nach „hinten“, was zum Aufbau eines lokalen Dipols entgegengesetzt zum molekularen Gesamtdipolmoment führt. Dies führt zu einer teilweisen Kompensation und reduziert die dielektrische Anisotropie von *trans*-**99**.

Aus diesem Grund kann man die *trans*- SF_4CF_3 -Gruppe nicht als eine echte „Super- SF_5 “-Gruppe betrachten.

Fazit: Eine einzelne SF_5 -Gruppe ist die polarste aller „kurzen“ fluorhaltigen funktionellen Gruppen, was sie zu einer echten „Super- CF_3 “-Gruppe macht. Allerdings bewirken wegen ihrer leichten Deformierbarkeit weder *ortho*-Fluorierung noch axiale Substitution eine weitere Erhöhung der dielektrischen Anisotropie.

Die Schwierigkeiten bei dem Versuch, die Polarität von Flüssigkristallen mit einer Pentafluorsulfanyl-Gruppe zu erhöhen, zeigen auch die Grenzen der quantenchemischen Eigenschaftsvorhersage auf, die für die meisten Materialien recht genaue Werte für die elektrooptischen Eigenschaften ($\Delta\epsilon$ und Δn) liefert.^[55] Für hypervalente Schwefelfluoride ergeben die Standardmethoden nur recht ungenaue Bindungslängen und -winkel, was eine verlässliche Vorhersage des molekularen Dipolmoments verhindert.

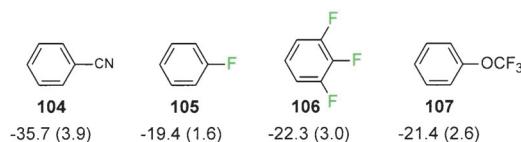
7. Zuverlässigkeit („Reliability“)

Die Polarität der bisher vorgestellten Materialien beruht hauptsächlich auf fluorhaltigen Substituenten. Andere polare Funktionen wie Nitrile, Ester oder auch heterocyclische Strukturen wie Pyridine oder Pyrimidine werden heute nicht mehr genutzt. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass fast alle modernen Displays mit einer aktiven Matrix und Dünnfilmtransistoren (Thin Film Transistors, TFT) angesteuert werden; nur solch ein Display kann die Anforderungen des hohen Informationsgehaltes bei gutem Kontrast und guter Helligkeit erfüllen. Einer der Schlüsselfaktoren ist die Zuverlässigkeit: Phänomene wie Image Sticking (das Einbrennen von Bildern, wenn sie längere Zeit auf dem Display dargestellt werden) oder Mura (nach dem japanischen Wort für Trübung) müssen vermieden werden.

Einer der charakteristischen messbaren Parameter für Zuverlässigkeit ist das Spannungshaltevermögen (VHR), das durch das Verhältnis der Pixelspannungen am Ende und Anfang eines Bildaufbauschrittes definiert ist.^[56] Hohe Werte für das VHR sind wichtig, weil ein Spannungsabfall den Kontrast verringert und zu Flimmereffekten führt. VHR hängt vom Widerstand und der Kapazität der AMD-Zelle ab. Die Kapazität wird hauptsächlich von der dielektrischen Anisotropie des Flüssigkristalls bestimmt, die wiederum von der vom Display-Hersteller festgelegten Ansteuerspannung abhängt.

Verbessert werden muss der spezifische Widerstand des Flüssigkristalls. Niedriger Widerstand kann durch die Gegebenheit von Ionen oder anderen Verunreinigungen in der Zelle herrühren, die aus der Orientierungsschicht oder dem Flüssigkristall selbst stammen können oder sogar durch chemische Prozesse in der Zelle erst entstehen. Die Zuverlässigkeitsanforderungen hängen auch von der Anwendung ab. Fernsehergeräte haben andere Hintergrundbeleuchtungen als Monitore, und die Betriebstemperaturen der Geräte sind verschieden. Darüber hinaus hat auch der Wechsel von „Cold Cathode Fluorescent Lamp“(CCFL)- zu Leuchtdioden-(LED)-Lichtquellen die Anforderungen verändert, weil die Temperatur der LEDs niedriger und die Lichtspektren ver-

schieden sind. Dies führt dazu, dass manche Materialien nur für bestimmte Anwendungen eingesetzt werden können. Es ist allerdings unmöglich, aus einer Designperspektive das VHR vorherzusagen; ein Abfall des VHR bedeutet jedoch immer Stromfluss durch die Zelle, was nur durch die Auflösung und Mobilisierung von Ionenspuren durch den Flüssigkristall erklärt werden kann. Solvatation lässt sich aber leicht durch die Berechnung von Ionenaffinitäten modellieren, z.B. zu dem in Spuren allgegenwärtigen Natriumion (Schema 15).



Schema 15. Berechnete Natriumionen-Affinitäten (kcal mol^{-1}) und Dipolmomente (in Klammern, Debye) für die polaren Modellverbindungen Benzonitril (**104**), Fluorbenzol (**105**), Trifluorbenzol (**106**) und Trifluormethoxybenzol (**107**); Rechnungen auf dem B3LYP/6-311+G-(2d,p)//B3LYP/6-31G(d) + ZPE-Niveau.^[44]

Wegen des eher bescheidenen theoretischen Niveaus der Rechnung sind die Absolutwerte aus Schema 15 vielleicht nicht verlässlich – aber der deutliche Unterschied zwischen den fluorierten Materialien **105–107** und dem „klassischen“ Nitril **104** ist offensichtlich. Interessant ist auch das Fehlen einer klaren Korrelation der Affinitäten mit den Dipolmomenten der organischen Moleküle: 1,2,3-Trifluorbenzol (**106**) ist fast so polar wie Benzonitril (**104**), aber das spiegelt sich nicht in einer notwendigerweise stark negativen Ionenaffinität wider. Die fluorierten Moleküle weisen viel kleinere Werte um die $-20 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf. Die Polarität allein ist offensichtlich nicht der Grund für die Unterschiede in den Affinitäten, selbstverständlich spielt auch die Polarisierbarkeit eine wichtige Rolle.

Das Verhalten eines organischen Moleküls in Gegenwart einer Ladung lässt sich aus dem elektrostatischen Potential (ESP) ersehen. In diesem Fall wird das Molekül (oder vielmehr seine Elektronendichteverteilung) mit einer positiven Punktladung quasi abgetastet, und man erhält eine Iso-Oberfläche mit einem auswählbaren Wert für ESP, z.B.

$-10 \text{ kcal mol}^{-1}$. Abbildung 4 zeigt solche Oberflächen für einige Modellsysteme. Wieder erkennen wir das ganz andersartige Verhalten des Benzonitril-Moleküls gegenüber dem der übrigen Verbindungen. Das Volumen der Isofläche ist mehr als dreimal so groß wie beim Grundkörper Benzol. Bemerkenswert ist auch die Abnahme des ESP-Volumens, wenn man vom Benzol (33.6 \AA^3) zum 1,2,3-Trifluorbenzol (29.0 \AA^3) geht.

Nun verstehen wir, warum die Forschung an „Device Chemicals“ sich auf fluorierte Flüssigkristalle konzentriert: Sie vereinen die notwendige Polarität mit chemischer Stabilität und schwacher Neigung zur Ionensolvatation. Wie wir aber auch gesehen haben, wird nicht nur die Polarität von Fluor beeinflusst, sondern auch das Mesophasenverhalten und die viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkristallen werden auf oftmals überraschende Weise von Fluor geprägt.

Das Design neuer Materialien für LCDs ist durch einander widersprechende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen geprägt: Höhere Polarität und höhere Klärpunkte führen häufig zu höheren Viskositäten. Neue Verbindungen, die diese und andere etablierte Korrelationen auf vorteilhafte Art durchbrechen, sind natürlich für den Materialentwickler hochinteressant. Eine neue, verbesserte Einzelsubstanz kann aber nur ein Teil der Problemlösung sein, weil sich das geforderte Eigenschaftsprofil nur in einer entsprechenden Formulierung einstellen lässt: Bis zu 30 verschiedene Komponenten müssen ausgewählt und optimiert werden, um die Anforderungen des Display-Herstellers zu erfüllen.

8. Polymerstabilisierte LC-Modi

Neue Display-Anwendungen, bei denen etablierte nematische oder chiral-nematische Materialien mit Polymeren kombiniert werden, haben in jüngster Zeit an Bedeutung gewonnen. Polymerdispergierte Flüssigkristalle (Polymer Dispersed Liquid Crystals, PDLC) mit einer Polymerkonzentration um die 20 Gew.-% werden häufig für Projektions-Displays oder auch Display-fremde Anwendungen wie schaltbare, „intelligente“ Fenster (Smart Windows) diskutiert.^[57] Im niedrigeren Polymerkonzentrationsbereich schreitet die Entwicklung rasch voran, weil Polymernetzwerke flüssigkristalline Texturen stabilisieren und ihre elektro-optischen Eigenschaften verbessern können. Polymerstabilisierung durch Oberflächenmodifikation kann im Prinzip in verschiedenen LC-Modi eingesetzt werden, bisher spielt sie aber in der Praxis nur bei Multi-Domänen-VA eine Rolle. Eine denkbare neue Anwendung, bei der die Polymerstabilisierung zum Verbreitern des Phasenbereichs essenziell ist, nutzt flüssigkristalline blaue Phasen (PS-BP).^[58]

8.1. Polymerstabilisierte Senkrechtorientierung (PS-VA)

Eine hochentwickelte Technologie, die intrinsische Probleme der konventionellen VA-Modi

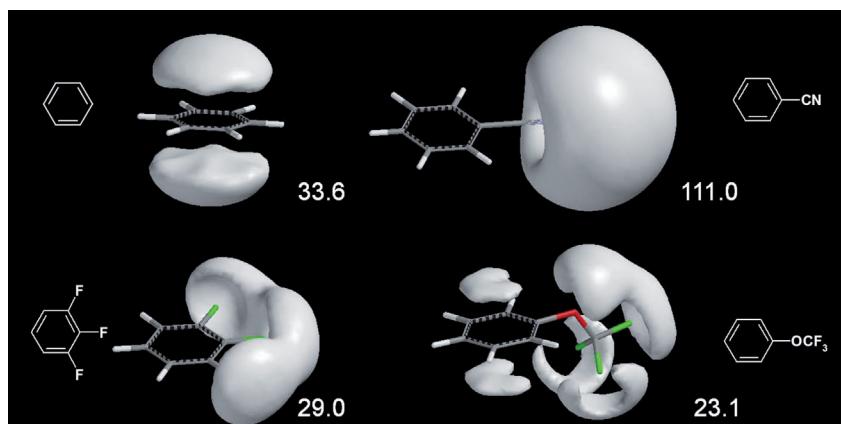
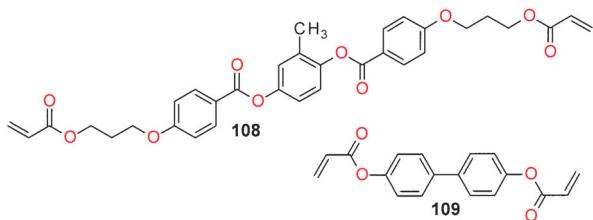


Abbildung 4. Elektrostatische Potentialisosurfaces (bei $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$) und ihre Volumina (in \AA^3) für verschiedene Modellverbindungen.

(wie relative niedrige Transmission und ausgeprägte Grauwerte-Abhängigkeiten der Einschaltzeiten bei hohen Ansteuerspannungen) löst, ist die „Polymer Sustained Alignment“ (PSA)- oder „Polymer Stabilized VA“ (PS-VA)-Technologie.^[59] Heute ist PS-VA die dominierende VA-Technologie auf dem Fernsehmarkt.

Konventionelle VA-Modi müssen mit dem Problem fertig werden, dass homöotrop (senkrecht) orientierende Standardmaterialien keinen einheitlichen Anstellwinkel (Tilt) erzeugen. Um definiertes Schalten ohne Defektbildung sicherzustellen, müssen deshalb spezielle Techniken wie so genannte Vorsprünge (Protrusions) bei MVA^[9] oder elektrische Streufelder (Fringe Fields) wie bei der PVA-Technologie^[11] angewendet werden. Bei PS-VA entsteht durch die Polymerisation ein Netzwerk an der Substratoberfläche, das den Anstellwinkel erzeugt. UV-polymerisierbare Monomere, so genannte reaktive Mesogene (RMs), werden in Konzentrationen von < 1 Gew.-% zum VA-LC hinzugemischt^[60] und ins Display gefüllt. Eine Spannung, die größer als die Schwellspannung ist, wird angelegt. Sowohl das RM als auch der Flüssigkristall orientieren sich nun so, dass sich ein Winkel einstellt, der um einen kleinen Betrag von 90° abweicht. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht polymerisieren die Monomere, und es bildet sich ein Anstellwinkel (Pretilt), der auch bei ausgeschalteter Spannung zurückbleibt. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Polymer und der Anstellwinkel bilden, hängt von der Natur des UV-polymerisierbaren RM und von den Prozessbedingungen ab. RMs für PS-VA müssen im Flüssigkristall ausreichend löslich sein, sodass z. B. die Tieftemperaturstabilität des Systems erhalten bleibt. Darüber hinaus darf das Monomer nicht unkontrolliert abreagieren, falls während des Produktionsprozesses Temperaturveränderungen und Lichteinflüsse auftreten. RMs mit guter Eignung für die verwendeten LC-Formulierungen sind die Verbindungen RM-257 (**108**) und RM-84 (**109**; Schema 16).



Schema 16. Beispiele für reaktive Mesogene (RMs) für die Anwendung in PS-VA-Displays.

Die Entwicklung effektiver RMs für die schnelle Erzeugung der Anstellwinkel führt zu verkürzten Taktzeiten in der Display-Produktionslinie. Aber auch spezielle PS-VA-Flüssigkristallgemische mit hoher Zuverlässigkeit sind wichtige Ziele in der LC-Materialforschung. Zusätzlich zum Material sind die Prozessparameter wie die Dosierung des UV-Lichtes oder die Ansteuerspannung während der PS-VA-Polymerisierung wichtig für den letztlich im Display erzielten Anstellwinkel. Mit anderen Worten: Der Schwerpunkt der Entwicklung ist sehr stark weg vom Flüssigkristall und hin zum reaktiven Mesogen und zur PS-VA-Prozessoptimierung verschoben.

8.2. Die polymerstabilisierte blaue Phase (PS-BP)

Blaue Phasen (BP) haben wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften großes Interesse auf sich gezogen: Nach dem heutigen Verständnis bilden sich aus bestimmten chiral-nematischen Flüssigkristallen mit hohen Verdrillungswinkeln supramolekulare Strukturen, so genannte Doppeltwist-Zylinder. Diese wiederum packen makroskopisch zu einer Anordnung mit kubischer Symmetrie, deren Gitterkonstante im Bereich des sichtbaren Lichts liegt.^[46] Bragg-Reflexion am kubischen Gitter erzeugt Licht einer definierten Wellenlänge, diese liegt meist im blauen Bereich des Spektrums und erklärt somit den Namen dieser Phasen. Der Temperaturbereich, in dem die blaue Phase stabil ist, beträgt aber in der Regel nur einige Kelvin oder weniger. Deshalb wurden diese faszinierenden Mesophasen nicht ernsthaft für Display-Anwendungen diskutiert. Bei PS-BP wird jedoch eine echte Volumenpolymerisation erreicht, die zur Stabilisierung und damit zu Temperaturbereichen für die blaue Phase von über 60 K führt.^[58]

Die polymerstabilisierte blaue Phase als schaltbares Medium in einem LCD bietet neue Möglichkeiten für die nächste Display-Generation. Ihre intrinsischen Vorteile sind ultraschnelle Schaltzeiten, ein optisch isotroper Schwarzzustand, hoher Kontrast praktisch ohne Winkelabhängigkeit sowie die Unempfindlichkeit bei kleinen Änderungen in der Zelldicke; außerdem kann auf Orientierungsschichten völlig verzichtet werden.

Die verwendeten Materialen basieren auf LC-Mischungen (Hosts) in Kombination mit reaktiven Mesogenen, wobei die Konzentration der RMs bei etwa 10 Gew.-% liegt. Die beiden wichtigsten Punkte sind ein optimiertes Host-System und eine effiziente Polymerstabilisierung. Mit zunehmender RM-Konzentration nimmt die Ansteuerspannung normalerweise zu. Das Optimum ist erreicht, wenn die blaue Phase bei minimaler Ansteuerspannung gut stabilisiert ist. Dafür muss der Host sehr gut mit dem RM, das typischerweise aus einem monofunktionalen und einem difunktionalen RM besteht, kompatibel sein. Mit spezifisch entwickelten RM-Systemen lassen sich sowohl die Schwellspannung als auch die Phasenstabilität signifikant verbessern.

Bei einem für PS-BP geeigneten RM darf unter normalen Lagerbedingungen oder unter Produktionsbedingungen keine vorzeitige Polymerisation einsetzen, und Kompatibilität mit dem Host bedeutet gute Löslichkeit und chemische Stabilität. Die Polymerisation muss kontrollierbar und einigermaßen schnell sein, um die Taktzeiten in der Produktion niedrig zu halten, und sie muss vollständig sein, d. h., es darf kein Monomer übrig sein, das später zu unkontrollierten Reaktionen im Display führt. Schließlich muss unbedingt die niedrigste RM-Konzentration, welche die optimale Stabilisierung erzeugt, gefunden werden, weil sich überschüssiges Polymer ungünstig auf die Ansteuerspannung auswirkt.^[61]

Wichtig ist auch, dass die Struktur der blauen Phase während der Polymerisation des RM erhalten bleibt, was erhebliche Anforderungen an den Prozess selbst und die Temperaturkonstanz stellt. Die typische „blaue“ Phase ist natürlich für Displays ungeeignet, weil sich damit kein Schwarzzustand erhalten lässt. Vielmehr muss die Wellenlänge des

reflektierten Lichtes in den nicht-sichtbaren (ultravioletten) Bereich verschoben werden, was sich über den chiralen Dotierstoff in der Flüssigkristallmischung einstellen lässt. Solche „unsichtbaren“ BPs können im Prinzip für Display-Anwendungen ohne Farbartefakte genutzt werden.

Wegen der intrinsischen optischen Isotropie (kubische Symmetrie!) ist es noch erforderlich, die Doppelbrechung so einzustellen, dass die notwendige optische Phasenverzögerung im eingeschalteten Zustand gegeben ist. Man braucht dazu ein zu den Glassubstraten paralleles elektrisches Feld und eine hochpolare LC-Mischung ($\Delta\epsilon > 100$ in der nematischen Phase). Allerdings stellen die hohen Ansteuerspannungen diese Display-Technologie immer noch vor gewaltige Herausforderungen. Solche komplexen Anforderungen machen die Entwicklung und Optimierung von Materialsystemen mit der richtigen Kombination aus RMs, chiralen Dotierstoffen und Flüssigkristallen erforderlich.

9. Schlussfolgerungen und Ausblick

Flüssigkristall-Materialentwicklung in den zwei Jahrzehnten seit 1990 hat zur erfolgreichen Markteinführung flacher Computermonitore und großformatiger Fernsehgeräte geführt. Heute sind dies etablierte Märkte, die bereits Zeichen der Sättigung zeigen. Auf der anderen Seite haben wir in jüngster Zeit einen Paradigmenwechsel erlebt, was PCs und das Internet angeht. Desktopcomputer wirken heute auf viele Verbraucher altmodisch, sogar Laptops und Ultrabooks verlieren an Attraktivität zugunsten handlicher Smartphones und Tablet-PCs. Internetzugang mit diesen Geräten („Der Fernseher in der Westentasche“) hat bereits einen signifikanten Anteil, und er wird in Zukunft rasch weiter wachsen. Die Flüssigkristallmaterialien haben sich im Zuge dieser Entwicklung ebenfalls gewandelt. Der Durchbruch bei mobilen Geräten wurde durch leicht bedienbare, berührungs-empfindliche Bildschirme erzielt, was zu einem Boom bei Displays mit IPS- und FFS-Modi geführt hat, die diese Funktionalität unterstützen. Die LC-Materialentwicklung musste den Veränderungen im Produktprofil Rechnung tragen. Polymerstabilisiertes VA ersetzt zunehmend traditionelles VA, und der Forschungsschwerpunkt liegt heute nicht mehr nur auf neuen mesogenen Strukturen, sondern auch auf geeigneten Monomeren für die effiziente Polymerstabilisierung im Display. Beim Flüssigkristall selbst werden weiter niedrige Viskosität, Zuverlässigkeit und nicht zuletzt kostengünstige Verfahren in der chemischen Produktion wichtige Faktoren bleiben, um Forschung und Entwicklung in den kommenden Jahren voranzutreiben. Neue Display-Modi, wie die polymerstabilisierte blaue Phase, könnten zu extrem schnell schaltenden Displays führen, die relativ günstig produziert werden können, aber ein komplexes Materialsystem aus monomeren Flüssigkristallen, Polymernetzwerken und chiralen Dotierstoffen benötigen. Das Wechselspiel dieser neuen Komponenten mit dem Flüssigkristall bestimmt nun die Qualität des Displays – eine neue Herausforderung an die Flüssigkristallmaterialforschung für viele weitere Jahre.

Eingegangen am 1. Februar 2013

- [1] M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 127–128.
- [2] T. J. Scheffer, J. Nehring, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *45*, 1021–1023.
- [3] K. Tarumi, M. Bremer, T. Geelhaar, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 423–441.
- [4] a) M. Hird, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 2070–2095; b) P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4384–4405; c) D. Pauluth, K. Tarumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1219–1227.
- [5] P. Kirsch, V. Reiffenrath, M. Bremer, *Synlett* **1999**, 389–396.
- [6] a) R. Kiefer, B. Weber, F. Winscheid, G. Baur, *Proc. 12th Int. Displ. Res. Conf.* **1992**, 547–550 (Hiroshima, Japan) (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.
- [7] a) S. H. Lee, S. L. Lee, H. Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2881–2883; b) I. H. Yu, I. S. Song, J. Y. Lee, S. H. Lee, *J. Phys. D* **2006**, *39*, 2367–2372; c) Y. J. Lim, M.-H. Lee, G.-D. Lee, W.-G. Jang, S. H. Lee, *J. Phys. D* **2007**, *40*, 2759–2764.
- [8] M. Schiek, K. Fahrenschon, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *19*, 391–393.
- [9] A. Takeda, S. Kataoka, T. Sasaki, H. Chida, H. Tsuda, K. Ohmuro, Y. Koike, T. Sasabayashi, K. Okamoto, *SID Digest* **1998**, *29*, 1077–1080.
- [10] Y. Ishii, S. Mizushima, M. Hijikawa, *SID Digest* **2001**, *32*, 1090–1093.
- [11] K. H. Kim, K. Lee, S. B. Park, J. K. Song, S. Kim, J. H. Souk, *Asia Display* **1998**, 383–386.
- [12] a) E. Bartmann, K. Tarumi, (Merck KGaA), Patent DE 19531165, **1995** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 328585]; b) T. Ando, K. Shibata, S. Matsui, K. Miyazawa, H. Takeuchi, Y. Hisatsune, F. Takeshita, E. Nakagawa, K. Kobayashi, Y. Tomi, (Chisso Corp.), Patent EP 0844229, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 60620].
- [13] P. Kirsch, M. Bremer, F. Huber, H. Lannert, A. Ruhl, M. Lieb, T. Wallmichrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5414–5417.
- [14] a) A. Haas, M. Spitzer, M. Lieb, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1329–1340; b) E. Bartmann, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 570–573.
- [15] a) B. S. Pederson, S. Scheibley, K. Clausen, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 293–297; b) T. Kondo, K. Kobayashi, S. Matsui, H. Takeuchi, (Chisso Corp.), Patent DE 19946228, **1998** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 258446]; c) P. Kirsch, A. Ruhl, A. Hahn, T. Wallmichrath, unveröffentlichte Ergebnisse, **1999**.
- [16] P. Kirsch, M. Bremer, A. Taugerbeck, T. Wallmichrath, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1528–1532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1480–1484.
- [17] Herstellung analog zu den folgenden Methoden: D. J. Ager, *Org. React.* **1990**, *38*, 1–223.
- [18] Die Phasenübergangstemperaturen sind in °C angegeben, die γ_1 -Werte in mPa s. K = kristallin, S_x = smekatisch X, N = nematisch, I = isotrop. T_{NI} = Klärpunkt, Δn und γ_1 wurden durch lineare Extrapolation aus einer 10 Gew.-% Lösung in der kommerziell verfügbaren Merck-Mischung ZLI-4792 ($T_{NI} = 92.8^\circ\text{C}$, $\Delta\epsilon = 5.3$, $\Delta n = 0.0964$) erhalten. Die extrapolierten Werte wurden empirisch korrigiert, um die Änderung des Ordnungsparameters durch die Zugabe des Analyten zu kompensieren. Bei den elektrisch negativen Materialien wurde $\Delta\epsilon$ aus ZLI-2857 ($T_{NI} = 82.3^\circ\text{C}$, $\Delta\epsilon = -1.4$, $\Delta n = 0.0776$) extrapoliert. Die Mesophasen der Reinsubstanzen wurden mit optischer Polarisationsmikroskopie bestimmt, die Phasenübergangstemperaturen mithilfe von Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC).
- [19] P. Kirsch, M. Bremer, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 357–360.
- [20] a) J. D. Roberts, G. S. Hammond, D. J. Cram, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1957**, *8*, 299–330; b) D. Holtz, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1971**, *8*, 1–74; c) L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2371–2381; d) R. Hoffmann, L. Radom,

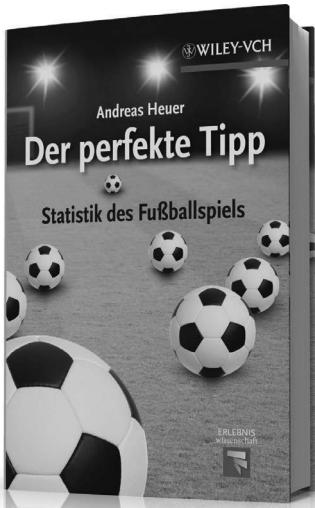
- J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6221–6223.
- [21] P. Kirsch, W. Binder, A. Hahn, K. Jährling, M. Lenges, L. Lietzau, D. Maillard, V. Meyer, E. Poetsch, A. Ruhl, G. Unger, R. Fröhlich, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3479–3487.
- [22] H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 109–112.
- [23] G. Wittig, G. Fuhrman, *Chem. Ber.* **1940**, *73*, 1197–1218.
- [24] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933.
- [25] V. Reiffenrath, J. Krause, H. J. Plach, G. Weber, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 159–170.
- [26] V. Reiffenrath, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1435–1438.
- [27] S. Achelle, N. Plé, A. Turck, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 364–388.
- [28] Y. Gotoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *542*, 16–27.
- [29] a) T. Kusumoto, Y. Nagashima, S. Takehara, T. Matsumoto, (Chisso Corp.), Patent WO 2004029015, **2003** [*Chem. Abstr.* **2003**, *140*, 312432]; b) Y. Nagashima, T. Kusumoto, *Fain Kemikaru* **2008**, *37*, 17–22.
- [30] K. Tarumi, M. Bremer, V. Reiffenrath, Patent DE 19900517, **1999** [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 123055].
- [31] M. Bremer, L. Lietzau, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 72–74.
- [32] V. P. Reddy, M. Perambuduru, R. Alleti, *Adv. Org. Synth.* **2006**, *2*, 327–351.
- [33] S. C. Sondej, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3508–3513.
- [34] M. Bremer, V. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] a) V. Vill, H.-W. Tunger, K. Diekmann, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2443–2446; b) V. Vill, H.-W. Tunger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1047–1048; c) V. Vill, H.-W. Tunger, *Liebigs Ann.* **1995**, *6*, 1055–1060; d) V. Vill, H.-W. Tunger, M. von Minden, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 739–746; e) B. Bertini, C. Moineau, D. Sinou, G. Gesekus, V. Vill, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 375–382; f) B. Bertini, M. Perrin, D. Sinou, A. Thozet, V. Vill, *J. Carbohydr. Chem.* **2003**, *22*, 685–704.
- [36] P. Kirsch, E. Poetsch, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 602–606.
- [37] „Synthesis and Application of Chiral Liquid Crystals“: D. Pauluth, A. E. F. Wächtler, *Chirality in Industry II* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, New York, **1997**, S. 263–286.
- [38] J. Parsch, J. W. Engels, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1791–1808.
- [39] a) S. Chang, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 864–866; b) J. D. Rainier, S. P. Allwein, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5310–5311; c) J. M. Percy, S. Pintat, *Chem. Commun.* **2000**, 607–608; d) M. de Rosa, A. Solladie-Cavallo, A. Scettri, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1593–1596; e) M. A. Walters, F. La, P. Deshmukh, D. O. Omecinsky, *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 125–130; f) X. Teng, D. R. Cefalo, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10779–10784; g) L. C. Usher, M. Estrella-Jimenez, I. Ghiviriga, D. L. Wright, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4742–4744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4560–4562.
- [40] a) R. J. Ferrier, W. G. Overend, M. A. E. Ryan, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3667–3670; b) G. Grynkiewicz, A. Zamojski, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1024–1027.
- [41] a) P. Kirsch, D. Maillard, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3326–3331; b) Lit. [21].
- [42] „Development History of Liquid Crystal Displays“: M. Bremer, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Progress in Liquid Crystal (LC) Science and Technology* (Hrsg.: H. S. Kwok, S. Naemura, H. L. Ong), World Scientific, Singapore, **2013**, S. 97–111.
- [43] a) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, **1983**; b) D. O'Hagan, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **1997**, 645–652.
- [44] Gaussian 09 (Revision B.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [45] A. Taugerbeck, P. Kirsch, D. Pauluth, J. Krause, J. Suermann, M. Heckmeier, (Merck KGaA), Patent WO 02/94805, **2001** [*Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 9737].
- [46] a) A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, *7*, 59–74; b) H. Stegemeyer, T. Blümel, K. Hiltrop, H. Onusseit, F. Porsch, *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 3–28.
- [47] 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; d) H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3183–3185.
- [48] a) R. D. Chambers, M. P. Greenhall, J. Hutchinson, J. S. Moillet, J. Thomson, *Abstract of Papers*, in: *Proc. 21th Natl. Meeting Am. Chem. Soc.* New Orleans, LA, 24.–26. März 1996, American Chemical Society, Washington, DC, FLUO 11; b) M. P. Greenhall, *15th International Symposium on Fluorine Chemistry*, Vancouver, Kanada, 2.–7. August 1997, Präsentation FRX C-2; c) R. D. Bowden, M. P. Greenhall, J. S. Moillet, J. Thomson, (F2 Chemicals), Patent WO 97/05106, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 199340]; d) R. D. Bowden, M. P. Greenhall, J. S. Moillet, J. Thomson, (F2 Chemicals), Patent US 5741935, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 199340].
- [49] a) T. Umemoto, (IM&T Research, Inc.), Patent WO 2010/014665, **2008**; b) T. Umemoto, L. M. Garrick, N. Saito, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 461–471.
- [50] a) J. Wessel, H. Hartl, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 453–463; b) T. Henkel, A. Klauck, K. Seppelt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 1–6; c) S. Aït-Mohand, W. R. Dolbier, Jr., *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3013–3015; d) R. W. Winter, G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 549–552; e) T. A. Sergeeva, W. R. Dolbier, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2417–2419; f) P. Kirsch, J. Binder, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 610–619.
- [51] a) P. Kirsch, M. Bremer, M. Heckmeier, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2174–2178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1899–1902; b) R. D. Bowden, P. J. Comina, M. P. Greenhall, B. M. Kuriuki, A. Loveday, D. Philp, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3399–3408.
- [52] P. Kirsch, A. Hahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3095–3100.
- [53] P. Kirsch, A. Hahn, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1125–1131.
- [54] In Analogie zu: P. Kirsch, M. Bremer, A. Kirsch, J. Osterodt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11277–11280.
- [55] a) M. Bremer, K. Tarumi, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 842–848; b) M. Klasen, M. Bremer, A. Götz, A. Manabe, S. Naemura, K. Tarumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, L945–L948.
- [56] a) A. Sasaki, T. Uchida, S. Miyagami, *Japan Display* **1986**, 62; b) M. Schadt, *Displays* **1992**, *13*, 11–34.
- [57] C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *76*, 489–499.
- [58] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 64–68.
- [59] a) K. Hanaoka, Y. Nakanishi, Y. Inoue, S. Tanuma, Y. Koike, K. Okamoto, *SID Digest* **2004**, *35*, 1200–1203; b) S. G. Kim, S. M. Kim, S. K. Youn, H. K. Lee, S. H. Lee, G.-D. Lee, J. J. Lyu, K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 261910; c) T. S. Chen, C. W. Huang, C. C. Hsieh, B. H. Huang, J. H. Jian, T. W. Chan, C. H. Tsao, C. W. Chen, C. Y. Chen, C. H. Chiu, C. H. Pai, J. H. Jaw, H. C. Lin, C. Y. Chiu, J. J. Su, S. Norio, T. J. Chang, W. L. Liu, A. Lien, *SID Digest* **2009**, *40*, 776–779.

- [60] a) A. Götz, M. Klasen-Memmer, M. Bremer, A. Taugerbeck, K. Tarumi, D. Pauluth, *Proc. IDW 08* **2008**, 1527–1530; b) A. Götz, A. Taugerbeck, G. Bernatz, K. Tarumi, *SID Digest* **2010**, 718–720.
- [61] M. Wittek, N. Tanaka, D. Wilkes, M. Bremer, D. Pauluth, J. Canisius, A. Yeh, R. Yan, K. Skjonnemand, M. Klasen-Memmer, *SID Digest* **2012**, 43, 25–28.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



4488451207_bu

ANDREAS HEUER

Der perfekte Tipp
Statistik des Fußballspiels

ISBN: 978-3-527-33103-1
September 2012 327 S. mit 101 Abb.
Gebunden € 24,90

Gibt es »Angstgegner«? Lässt sich der »Heimvorteil« messen? Welchen Einfluss hat der Trainer? Höchste Zeit, dass ein Spezialist einmal Licht ins Dunkel bringt: Andreas Heuer ist nicht nur Professor für Physikalische Chemie, sondern beschäftigt sich seit Jahren mit Fußballstatistiken und ist Sportfans wegen seines Nebenjobs als Fußballkolumnist auf *Spiegel Online* bekannt.

Sein Buch ist außerordentlich aufschlussreich für jene, die wissen wollen, was dran ist an den Statistiken, die Fußballfans tagtäglich zugemutet werden und es tröstet all diejenigen, die schon immer gewusst haben, dass der »wahre Meister« nicht unbedingt an der Tabellenspitze zu finden sein muss. Kurz: Dieses Buch gibt wissenschaftliche Antworten, wo sonst nur Kommentatoren im Kaffeesatz lesen.



WILEY-VCH

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2012

www.wiley-vch.de/sachbuch

