

Chirale Dotierstoffe mit außergewöhnlich hohem Verdrillungsvermögen

G. Heppke, D. Lötzsch und F. Oestreicher

Iwan-N.-Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Universität Berlin

Z. Naturforsch. **41a**, 1214–1218 (1986); eingegangen am 7. Juni 1986

Mesogenic Chiral Dopants With Unusual High Helical Twisting Power

Mesogenic chiral esters of 1-phenyl-1,2-ethanediol, 1-cyclohexyl-1,2-ethanediol, 1,2-diphenyl-1,2-ethanediol, 1,1'-bi-2-naphthol, 1-phenylethanol, 1-phenyl-2,2,2-trifluorethanol and 1-(9-anthryl)-2,2,2-trifluorethanol were synthesized. The temperature dependence of the molecular twisting power was determined in the nematic wide range mixture RO-TN 404. All compounds show good solubility and unusual high values of the molecular twisting power.

Einleitung

Cholesterische Phasen weisen eine uniaxiale Verdrillung der Vorzugsorientierungsrichtung der Flüssigkristallmoleküle auf. Voraussetzung zur Ausbildung dieser Helixstruktur, die durch die Ganghöhe p charakterisiert wird, ist eine chirale Struktur der Moleküle. Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Molekülstruktur und der in der cholesterischen Phase vorliegenden Verdrillung ist weitgehend empirisch gewonnen worden. So ist beispielsweise auch die Frage, welche maximale Verdrillung in einer cholesterischen Phase zu erreichen ist, derzeit nur schwer zu beantworten.

Für systematische Untersuchungen der durch ein im Molekül vorliegendes chirales Zentrum bewirkten Verdrillung eignen sich induziert cholesterische Systeme in besonderer Weise [1]. Hierbei wird einer nematischen Basismischung die betreffende chirale Verbindung zugesetzt. Aus der Proportionalität zwischen der Konzentration und der erzeugten Verdrillung lässt sich ein für die Verbindung charakteristisches Verdrillungsvermögen definieren.

Besonderes Interesse an Dotierstoffen mit hohem Verdrillungsvermögen ergibt sich aus dem derzeit sehr intensiv bearbeiteten Gebiet der flüssigkristallinen Blue Phase Systeme [2], die erst bei kurzen Ganghöhen auftreten und deren Temperaturbereich sich mit zunehmender Verdrillung erweitern lassen

sollte. Auch für elektrooptische Anwendungen, bei denen zwar vergleichsweise große Ganghöhen benötigt werden, ist hohes Verdrillungsvermögen erwünscht, um die Konzentration der zugesetzten chiralen Verbindungen so gering zu halten, daß elektrooptische Kennwerte möglichst nicht nachteilig beeinflusst werden [3].

Experimentelles

Das Verdrillungsvermögen chiraler Dotierstoffe kann durch die Proportionalitätskonstante zwischen der Konzentration und dem Reziprokwert der Helixganghöhe p beschrieben werden, die in einer nematischen Phase induziert wird. Durch Wahl des Konzentrationsmaßes c in Gew.-% ergibt sich als Helical Twisting Power

$$h = 1/p c .$$

Bei nicht-steroidalen mesogenen Dotierstoffen und Verwendung üblicher nematischer Flüssigkristallmischungen ist diese Größe bis zu mittleren Konzentrationen konstant. Zum Vergleich verschiedener chiraler Dotierstoffe untereinander ist es zweckmäßig, auf gleiche Teilchendichte N_V zu beziehen und Molecular Twisting Power zu definieren:

$$\beta = 1/p N_V .$$

Wird hierin die Ganghöhe p in m und die Teilchendichte N_V in mol/m³ angegeben, gibt β die Fläche in m² an, über der mit 1 mol des optisch aktiven Dotierstoffes eine Verdrillung des Direktorfeldes

Reprint requests to Prof. Dr. G. Heppke, Iwan-N.-Stranski-Institut für Physikal. und Theoret. Chemie der Techn. Universität Berlin, ER 11, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12.

0340-4811 / 86 / 1000-1214 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

um 2π erreicht wird. Für die Berechnung der in dieser Arbeit angegebenen Werte von β wurde eine Dichte der Lösung von 1 g/cm^3 angenommen.

Die in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Verbindungen wurden nach Standardmethoden aus kommerziell erhältlichen chiralen Alkoholen und mesogenen Carbonsäuren dargestellt.

Die Ganghöhe und die Händigkeit der induziert cholesterischen Phasen wurden an 0,1 bis 2 proz. Lösungen der optisch aktiven Ester in der nematischen Weitbereichsmischung RO-TN 404 (Hoffmann-La Roche) mit der modifizierten Grandjean-Cano-Methode [4, 5, 6] ermittelt.

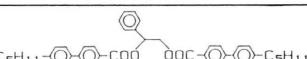
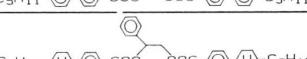
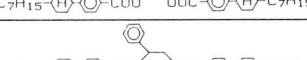
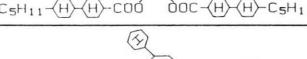
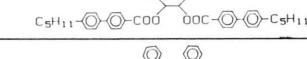
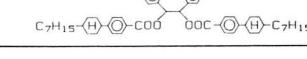
Ergebnisse

Ausgangspunkt für die Entwicklung von Dotierstoffen mit hohem Verdrillungsvermögen waren die kürzlich vorgestellten mesogenen Ester des chiralen 2,3-Butandiols und 1,2-Propandiols [7, 8, 9], die bei einer bestimmten Temperatur einen Vorzeichenwechsel der Händigkeit der Helixstruktur aufweisen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Helixinversion eine Eigenschaft des Dotierstoffes und im

wesentlichen unabhängig von dessen Konzentration und der verwendeten nematischen Matrix ist.

Ersetzt man die Methylgruppe am chiralen Zentrum der vom 1,2-Propandiol abgeleiteten mesogenen Diester durch einen Phenylkern, so wird keine Helixinversion mehr beobachtet, wie es in Abb. 1 beim Vergleich der beiden Verbindungen der Pentylbiphenylcarbonsäure dargestellt ist. Vielmehr besitzen alle untersuchten Diester des Phenylethanediols **1** bis **3** (Tabelle 1) eine geringe relative Temperaturabhängigkeit von β (Abbildung 2) und ein hohes Verdrillungsvermögen. Beispielsweise weist die Verbindung **2** von 20°C bis 100°C ein praktisch konstantes p_c -Produkt von $-3,7 \mu\text{m}$ Gew.-% auf. Interessant ist ein Vergleich der Verbindung **2** mit **4**, in der anstelle des Phenylkerns ein Cyclohexylring als Ligand am chiralen Zentrum vorliegt. Durch diese Substitution vermindert sich β etwa um den Faktor 2.

Eine weitere naheliegende Strukturvariation ist es, als optisch aktives Diol das Hydrobenzoin (1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol) zu verwenden, das zwei äquivalente chirale Zentren enthält. Die damit dargestellten mesogenen Verbindungen **5** und **6** weisen tatsächlich nahezu das doppelte Verdrillungsver-

Bez.	abs. Konf.	Strukturformel	$p_c(20^\circ\text{C})$ $\mu\text{m Gew.-\%}$	$\beta(20^\circ\text{C})$ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
1	R		-4,0	-15900
2	R		-3,7	-19100
3	R		-4,3	-15400
4	S		8,2	8650
5	S,S		2,4	29900
6	S,S		2,6	30200
7	R		1,48	53200
8	R		1,92	44300

Tab. 1. Strukturformeln der mesogenen Ester des 1-Phenyl-1,2-ethandiols, 1-Cyclohexyl-1,2-ethandiols, 1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols und 1,1'-Bi-2-naphthols. p_c - und β -Werte bei 20°C in RO-TN 404.

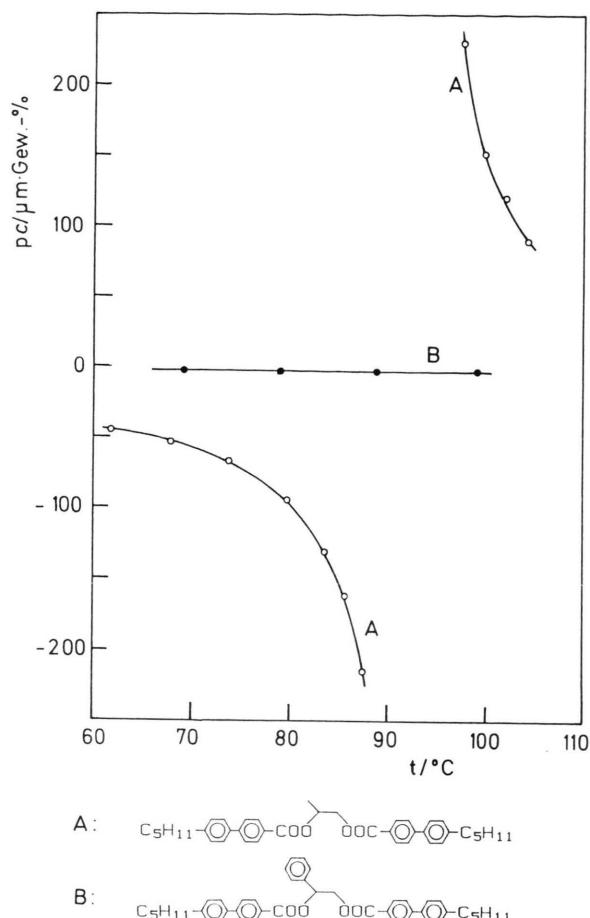


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des *pc*-Produktes der Verbindungen A und B (**B** identisch **1**) in der nematischen Weitbereichsmischung RO-TN 404.

mögen gegenüber den entsprechenden Estern des Phenylethandiols **1** und **2** auf, wobei entsprechend der Umkehr der absoluten Konfiguration jetzt eine rechtshändige Helix induziert wird. Die Änderung des Drehsinns (**1**, **2**, **3** gegenüber **4**, **5**, **6** in Tab. 1) lässt sich ebenfalls aus dem Unterschied der absoluten Konfiguration der verwendeten Alkohole erklären.

In einer weiteren Strukturvariation der Mittelgruppe wurden die Ester des (R)-1,1'-Bi-2-naphthol dargestellt. Die optische Aktivität dieser Verbindungen beruht nicht auf einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, sondern auf Atropisomerie. Aufgrund der starken sterischen Hinderung der Rotation um die Bindung zwischen den Naphthylgruppen kann keine Racemisierung erfolgen. Mit den dargestellten Diestern des Binaphthols (**7** und **8**)

wird nochmals eine Steigerung der Molecular Twisting Power erreicht. Das größte Verdrillungsvermögen wird bei der Verbindung **7** mit einem *pc*-Produkt von 1,48 μm Gew.-% bei 20 °C beobachtet. Verwendet man anstelle von RO-TN 404 die nematiche Weitbereichsmischung S 1132 (Merck), so sinkt das *pc*-Produkt sogar auf 1,25 μm Gew.-%. Kürzlich wurde berichtet [10], daß das (S)-1,1'-Bi-2-naphthol selbst eine rechtshändige Helix in nematischen Phasen induziert, während die hier unter-

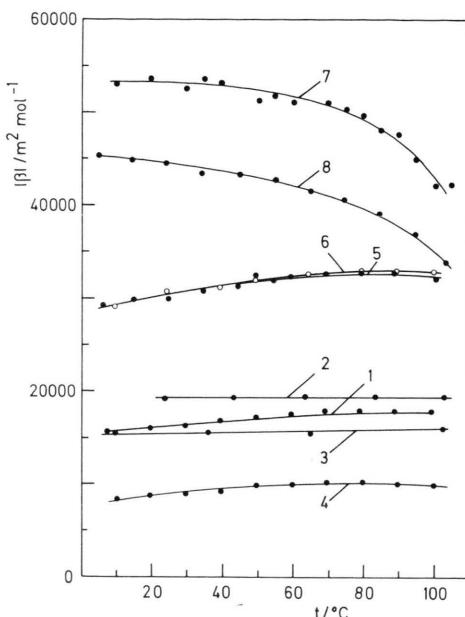


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Molecular Twisting Power β der Verbindungen aus Tabelle 1 in RO-TN 404.

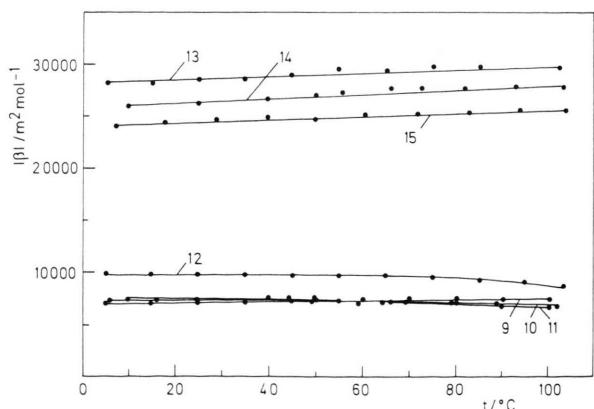


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Molecular Twisting Power β der Verbindungen aus Tabelle 2 in RO-TN 404.

Bez.	abs. Konf.	Strukturformel	$\mu c(20^\circ\text{C})$ μm Gew.-%	$\beta(20^\circ\text{C})$ m ² mol ⁻¹
9	R	<chem>*C(C(F)(F)OC(=O)c1ccc(*)cc1)OC(=O)c2ccc(*)cc2</chem>	6,3	7100
10	S	<chem>*C(C(F)(F)OC(=O)c1ccc(*)cc1)OC(=O)c2ccc(*)cc2</chem>	-5,1	- 7300
11	R	<chem>*C(C(F)(F)OC(=O)c1ccc(*)cc1)OC(=O)c2ccc(*)cc2</chem>	5,5	7450
12	R	<chem>*C(C(F)(F)OC(=O)c1ccc(*)cc1)OC(=O)c2ccc(*)cc2</chem>	-4,7	- 9900
13	S	<chem>*C(C(F)(F)OC(=O)c1ccc(*)cc1)OC(=O)c2ccc(*)cc2</chem>	1,85	28300
14	S	<chem>*C(C(F)(F)OC(=O)c1ccc(*)cc1)OC(=O)c2ccc(*)cc2</chem>	2,15	26100
15	S	<chem>*C(C(F)(F)OC(=O)c1ccc(*)cc1)OC(=O)c2ccc(*)cc2</chem>	2,2	24400

Tab. 2. Strukturformeln der mesogenen Ester des 1-Phenylethanols, 1-Phenyl-2,2,2-trifluorethanols und 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanols. μc - und β -Werte bei 20 °C in RO-TN 404.

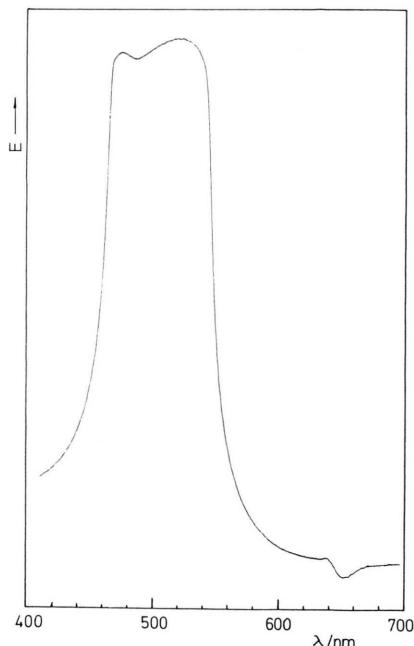


Abb. 4. Selektivreflexionsbande einer 4,6-proz. Mischung 7 in RO-TN 404 (Extinktion einer planar orientierten Schicht der Dicke 36 μm bei 20 °C).

suchten Derivate, die den gleichen Drehsinn induzieren, die entgegengesetzte Konfiguration aufweisen. Offensichtlich vollzieht sich mit der Länge der Substituenten ein Vorzeichenwechsel von β .

Die bis hier vorgestellten Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sich das Asymmetriezentrum

im Mittelteil des Moleküls befindet und aromatische Substituenten vorliegen. Daher liegt die Fragestellung nahe, ob auch in chiralen Flügelgruppen mesogener Verbindungen die Einführung eines aromatischen Ringsystems am asymmetrischen Kohlenstoffatom zu einer Erhöhung des Verdrillungsvermögens führt. Für diese Untersuchungen wurden mesogene Carbonsäure mit den Alkoholen 1-Phenylethanol, 1-Phenyl-2,2,2-trifluorethanol und 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol verestert. Tabelle 2 zeigt, daß die so erhaltenen Verbindungen, insbesondere die Ester des 1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanols, ebenfalls sehr kleine Absolutwerte der μc -Produkte und damit eine hohe Molecular Twisting Power aufweisen.

Die Händigkeit der durch die Verbindungen 9–15 induzierten Helixstruktur ist relativ zueinander aus der räumlichen Anordnung der Substituenten erklärbar. Dabei ist zu beachten, daß durch den Ersatz der Methylgruppe durch die CF₃-Gruppe unter Erhalt des übrigen Substitutionsmusters eine Umkehr der absoluten Konfiguration nach Cahn-Ingold-Prelog [11] erfolgt.

Diskussion

Mit den hier vorgestellten Verbindungen stehen eine Reihe neuer mesogener chiraler Dotierstoffe zur Verfügung, die ein außergewöhnlich hohes Verdrillungsvermögen aufweisen. Um zu zeigen, daß

sich mit diesen Verbindungen cholesterische Phasen induzieren lassen, die aufgrund der geringen Ganghöhe Selektivreflexion im sichtbaren Bereich zeigen, wurde eine Mischung von 4,6 Gew.-% der Verbindung **7** in RO-TN 404 untersucht. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, liegt das bei Raumtemperatur beobachtete Maximum der Selektivreflexion bei $\lambda = 500$ nm. Mit einem mittleren Brechungsindex von etwa $\bar{n} = 1,65$ errechnet sich nach der Beziehung

$$\lambda = p \cdot \bar{n}$$

eine Ganghöhe von 303 nm. Das sich daraus ergebende $p\bar{n}$ -Produkt von $1,4 \mu\text{m}$ Gew.-% stimmt mit dem in Tab. 1 angegebenen Wert von $1,5 \mu\text{m}$ Gew.-%, der bei einer Konzentration von 0,24 Gew.-% bestimmt wurde, befriedigend überein, so daß man erwarten kann, daß bis zur maximal erreichbaren Konzentration, die für diese Verbindung in RO-TN 404 bei etwa 14 Gew.-% liegt, die Ganghöhe näherungsweise linear mit der Konzentration der chiralen Komponente abnimmt. Für den zu erwartenden Wert der Ganghöhe von etwa 100 nm steht derzeit allerdings keine experimentelle Meßmethode zur Verfügung.

Eine Extrapolation auf 100 Gew.-% ergibt den extrem kleinen Wert der Ganghöhe von 15 nm. Dies würde eine Verdrillung von $24^\circ/\text{nm}$ entsprechen, bei der bereits eine Konkurrenz zum lokalen Ordnungsgrad zu erwarten ist. Im Hinblick auf die theoretisch interessante Fragestellung nach der maximal in cholesterischen Flüssigkristallen erreichbaren Verdrillung erscheinen hier weitere Untersuchungen von Interesse.

Die Temperaturabhängigkeit der durch die hier vorgestellten Verbindungen induzierten Ganghöhe zeigt teilweise ungewöhnliches Verhalten. Während die Verbindungen **2**, **3** und **9** bis **11** eine nahezu von der Temperatur unabhängige Ganghöhe besitzen und damit interessante Mischungskomponenten für das Zweifachdotierungsverfahren [3, 12] darstellen, weisen die Verbindungen **1**, **4**, **5**, **6** und **13** bis **15** eine mit zunehmender Temperatur zunehmende β -Werte auf, also eine Abnahme der Ganghöhe mit zunehmender Temperatur. Dieses Verhalten ist bislang nur an sehr wenigen Verbindungen beobachtet worden [13].

Die Verbindungen **7** und **8** zeigen bei Annäherung an den Klärpunkt eine drastische Abnahme von β . An einer Mischung von RO-TN 404 mit 8,55 Gew.-% **7** wurde eine enantiotrop auftretende Blue Phase von $85,1^\circ\text{C}$ bis $92,5^\circ\text{C}$ beobachtet [14], deren Maximum der Selektivreflexion mit zunehmender Temperatur zunimmt. Dieses ungewöhnliche Verhalten und die Breite des beobachteten Blue Phase Bereiches beruht vermutlich auf der ungewöhnlichen Temperaturfunktion der zugrundeliegenden cholesterischen Phase.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Senator für Wirtschaft und Arbeit (ERP 2561), Berlin, gefördert. Wir danken den Firmen Hoffmann-La Roche und E. Merck für die freundliche Überlassung von Flüssigkristallen und mesogenen Vorstufen sowie Herrn Prof. G. Scherowsky für zahlreiche Diskussionen.

- [1] G. Solladié u. R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **96**, 335 (1984).
- [2] H. Stegemeyer, Th. Blümel, K. Hiltrop, H. Onusseit u. F. Porsch, *Liquid Crystals* **1**, 3 (1986).
- [3] G. Heppke, D. Lötzsch, u. F. Oestreicher, Conference Proceedings ED 85, Band 4, S. 4.3 (1985). ISBN 0-907634-72-9.
- [4] F. Grandjean, C. R. Acad. Sci., Paris, **172**, 71 (1921).
- [5] R. Cano, *Bull. Soc. Min. Cryst.* **91**, 20 (1968).
- [6] G. Heppke u. F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **32A**, 899 (1977).
- [7] R. Diehl, G. Heppke, u. F. Oestreicher, 10th International Liquid Crystal Conference, York, England, Juli 1984.
- [8] R. Diehl, G. Heppke, D. Lötzsch, u. F. Oestreicher, 15. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg/Br., März 1985.
- [9] G. Heppke, D. Lötzsch u. F. Oestreicher, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [10] G. Gottarelli, G. P. Spada, R. Bartsch, G. Solladié u. R. Zimmermann, *J. Org. Chem.* **51**, 589 (1986).
- [11] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, *Experientia* **7**, 81 (1956).
- [12] A. Göbl-Wunsch, G. Heppke u. F. Oestreicher, *J. Phys. Paris* **40**, 773 (1979).
- [13] G. S. Chilaya, Z. M. Elashvili, L. N. Lisetski, T. S. Piliashvili u. K. D. Vinokur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **74**, 261 (1981).
- [14] G. Heppke, D. Lötzsch u. F. Oestreicher, 16. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg/Br., März 1986.