

Ferroelektrische Flüssigkristall-Mischungen mit Kohlenhydrat-Derivaten als Dotierstoffe

V. Vill^{a, b}, F. Fischer^a und J. Thiem^b

Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, BRD

Z. Naturforsch. **44a**, 675–679 (1989); eingegangen am 8. April 1989

Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures with Carbohydrate Derivatives as Dopants

For the first time carbohydrate derivatives were studied as dopants for calamitic smectic phases. Fast switching ferroelectric cells could be realized, and electroclinic effects were observed. By inversion of configuration at a chiral center of these compounds switching times, solubility, and helical twisting power vary by orders of magnitude. The studied derivatives showed modest solubility properties.

Key words: Ferroelectric liquid crystal mixtures, Carbohydrate derivatives, Diastereomeres, Switching time.

In einer vorangegangenen Arbeit [1] haben wir die Eignung von Kohlenhydrat-Derivaten als Dotierstoff für nematische Phasen studiert, und hier werden die Untersuchungen auf smektische Phasen ausgedehnt.

Als Wirtssubstanzen wurden ausgewählt:

- 4-n-Hexyloxy-phenyl-4'-n-decyloxybenzoat (HOPDOB, **1**), bei dem sich neben der nematischen Phase drei smektische Phasen (A, B, C) finden, und das als Benzoat gewisse strukturelle Ähnlichkeit zu den Dotierstoffen aufweist.
- p-Heptyloxyazoxybenzol (HpOAB, **2**), das neben der nematischen Phase nur die S_C-Phase zeigt.

Als Dotierstoff wurden DAS-Lau (**3**), die drei Diastereomeren DAS-Hex (**4**), DAM-Hex (**5**) und DAI-Hex (**6**), die diskotische Substanz d 10 (**7**), sowie Chol-Cet (**8**) eingesetzt, die alle schon in der ersten Mitteilung verwendet wurden [1].

Die Wirtssubstanz HOPDOB (**1**)

Die Derivate DAS-Hex (**4**), DAM-Hex (**5**), DAI-Hex (**6**), d 10 (**7**) und Chol-Cet (**8**) wurden jeweils zu 4,76 Gew.% zugesetzt, wobei sich HOPDOB (**2**) als gute Wirtssubstanz erwies. Es kristallisierte in sehr feinen Kristallen ohne Entmischung aus, so daß auch für Mischungen scharfe Schmelzpunkte erhalten wurden. Durch Beschichten und Reiben der Glasplatten

^a Physikalisches Institut, Wilhelm-Klemm-Straße 10.

^b Organisch-Chemisches Institut, Orléansring 23.

Reprint requests to Prof. Dr. J. Thiem, Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster, D-4400 Münster.

ließen sich die S_A- und nachfolgend die S_C*-Phasen orientieren.

Die einzelnen chiralen Zusätze bewirkten in der Wirtssubstanz HOPDOB (**1**) ausgeprägte Unterschiede, die im folgenden diskutiert werden.

In Tab. 1 sind die beobachteten Phasenschemata zusammengestellt. Zur Ermittlung kamen 1,5 µm dünne Zellen zum Einsatz, damit die Zweiphasengebiete und Entmischungsvorgänge zu erkennen waren. Die Glasplatten wurden zusätzlich mit Polyamid (Ultramid) beschichtet und gerieben.

Bei allen Mischungen ließ sich die S_B-Phase um 1° unterkühlen. Angegeben ist immer die Temperatur, die beim Aufheizen bestimmt wurde.

Tab. 1. 4,76 Gew.-proz. Lösungen in HOPDOB (**1**).

Substanz	Konzentration [mol%]	Phasen
HOPDOB (1)	— ^a	K 62,2 S _B 45,1 S _C 78,0 S _A 83,7 N 89,6 I
DAS-Hex (4) a	3,94	K 61,3 S _B 40,6 S _C ... S _C /I 65,8 S _A /I 74,2 Ch/I 74,5 Ch 79,5 Ch/I 82,5 I
DAM-Hex (5)	3,94	K 61,3 S _B 41,7 S _C 71,7 S _A 78,4 Ch 84,5 Ch/I 86,0 I
DAI-Hex (6)	3,94	K 61,7 S _B 42,3 S _C ... S _C /I 67,7 S _A /I 77,3 Ch/I 82,0 I
d 10 (7)	2,12	K 61,4 S _B 41,9 S _C ... S _C /I 72,5 S _A /I 77,3 Ch/I 83,6 I
Chol-Cet (8)	2,65	K 60,9 S _B /S _C ≈ 40 S _C 72,7 S _A 82,6 Ch 90,5 Ch/I 90,8 I

^a Reine Wirtsphase.

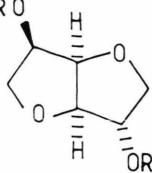
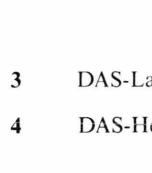
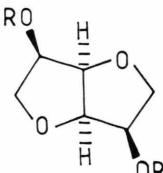
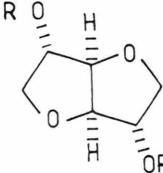
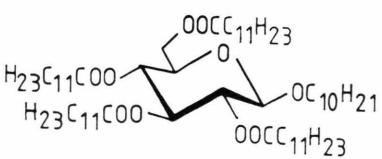
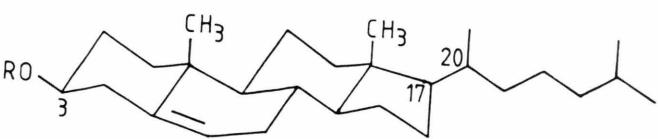


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

	Nr.	Kurzname	Struktur	Schmelzpunkt	$[\alpha]_{D}^{20}$
a) 2,5-disubstituierte Dianhydrosorbite (DAS-Derivate)					
	3	DAS-Lau	$R = CO - C_{11}H_{23}$	53,0 °C	+60,1
	4	DAS-Hex	$R = CO - C_6H_4 - OC_6H_{13}$	88,5 °C	-39,7
b) 2,5-disubstituiertes Dianhydromannit (DAM-Derivat)					
	5	DAM-Hex	$R = CO - C_6H_4 - CO_6H_{13}$	69,5 °C	+207,5
c) 2,5-disubstituiertes Dianhydroidit (DAI-Derivat)					
	6	DAI-Hex	$R = CO - C_6H_4 - OC_6H_{13}$	61,0 °C	+138,4
d) n-Decyl-2,3,4,6-tetra-O-lauroyl-β-D-glucopyranosid					
	7	d 10		56,0 °C ^a	-1,5
e) Cholesterinderivat					
	8	Chol-Cet	$R = CO - C_6H_4 - OC_{16}H_{33}$	95,6 °C ^b	-1,1

^a diskotisch, Klärpunkt statt Schmelzpunkt.^b flüssigkristallin [1].

Fig. 1. Strukturdaten der chiralen Zusätze.

DAS-Hex (4)	$S_C > S_A > Ch > S_B$
DAM-Hex (5)	$S_C > S_A > Ch > S_B$
DAI-Hex (6)	$S_C > Ch > S_A > S_B$
d 10 (7)	$S_A \approx Ch \approx S_C > S_B$
Chol-Cet (8)	$S_B > S_C > S_A > Ch$

Tab. 2.
Störender Einfluß
der Zusätze auf
HOPDOB-Phasen

In Tabelle 2 wird der Einfluß der Zusätze auf die unterschiedlichen Phasen verglichen. Offenbar verringern die drei Dianhydrohexitbenzoate **4–6** den Existenzbereich der S_C^* -Phase am meisten, während die S_B -Phase am wenigsten gestört wird.

Kühlt man die cholesterische Phase der Mischungen langsam ab, so erscheint die S_A -Phase zuerst in einer bisher unverstandenen, vermutlich getwisteten Textur, die der vorhergehenden Ch-Phase ähnelt. Eine vergleichbare Erscheinung wurde auch schon bei anderen Mischungssystemen beobachtet [2, 3]. Für jede Wellenlänge gibt es nur eine Polarisator- und Analysestellung mit Lichtauslöschung. Durch sehr schnelles Abkühlen läßt sich diese metastabile Textur bis in die S_C^* - und S_B -Phase weiterverfolgen. Sie wird vermutlich durch die Verdrillung in der cholesterischen Phase hervorgerufen und kann als Phasenumwandlungs-Nacheffekt bezeichnet werden. Durch kurzes Temvern wandelt sich die metastabile Textur in die planare Textur um.

Das Steroid-Derivat Chol-Cet (**8**) ist ein viel längeres Molekül als HOPDOB (**1**), so daß es sich nur schlecht in die smektischen Schichten des Wirts einfügen kann. Dadurch werden die Phasenübergangstemperaturen der S_A - und der S_C^* -Phase in der Mischung deutlich erniedrigt, obwohl Chol-Cet diese Phasen selbst bei hohen Temperaturen aufweist. Die S_A - und die S_C^* -Phasen lassen sich gut orientieren, und die S_C^* -Phase kann im elektrischen Feld schnell und bistabil geschaltet werden. Außerdem reagiert aber auch die S_B -Phase auf das elektrische Feld, wofür drei mögliche Erklärungen infrage kommen. Am wahrscheinlichsten erscheint eine Entmischung der S_C^* -Phase in eine S_B - und eine Rest- S_C^* -Phase. Als andere Möglichkeiten bieten sich an, daß durch den chiralen Zusatz die S_B -Phase des HOPDOB in eine S_I^* - oder S_G^* -Phase umgewandelt wird, oder daß ein „electro-clinic effect“ in der S_B -Phase auftritt.

Das Dianhydroidit-Derivat DAI-Hex (**6**) zeigt von den isomeren Dianhydrohexiten die schlechtesten Lösungseigenschaften. Die Ch-, S_A - und S_C^* -Phasen liegen jeweils als Zweiphasengemische mit der isotropen Phase vor. Außerdem macht sich bei DAI-Hex das geringe Verdrillungsvermögen bemerkbar. Der Pitch

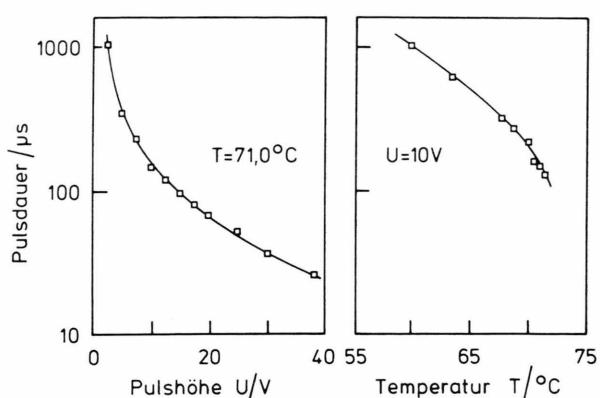


Fig. 2. Schaltzeiten in der S_C^* -Phase einer 4,76 Gew.-proz. Lösung von DAM-Hex (**5**) in HOPDOB (**1**).

der cholesterischen Phase wird durch die Grenzflächen völlig unterdrückt, und sie erscheint als planare nematische Phase. Der Übergang zur planaren S_A -Phase ist optisch kaum wahrnehmbar, und eine metastabile Textur wie im Falle der anderen Proben wird nicht beobachtet. Obwohl die S_A -Phase gut orientiert ist, erhält man keine bistabile Orientierung in der S_C^* -Phase, weil der Pitch vermutlich zu gering ist. Schaltzeiten lassen sich nur schwer bestimmen, liegen aber im ms-Bereich und sind länger als bei DAS-Hex (**4**) oder DAM-Hex (**5**).

Von allen Dianhydrohexitbenzoaten zeigt DAM-Hex (**5**) die besten Lösungseigenschaften. Die Mischung läßt sich gut orientieren und in der S_C^* -Phase über den ganzen Temperaturbereich bistabil schalten (siehe Figur 2). Dabei wurden Schaltzeiten bis hinunter zu 20 μs gemessen. Es sei aber erwähnt, daß Klappert [3] mit (S)-1-Methyl-4-[4'-n-hexyloxybenzoyloxy]-benzoat (S 811) in HOPDOB (**1**) noch kürzere Schaltzeiten erreichte.

Oberhalb des Phasenübergangs zur S_C^* -Phase reagiert auch die S_A -Phase auf das elektrische Feld (electroclinic effect [4]), indem durch das Feld ein Tiltwinkel und senkrecht dazu in Feldrichtung eine Polarisation induziert werden.

Beim Dianhydrosorbit-Derivat DAS-Hex (**4**) zeigen sich vier interessante Effekte. Zum einen reflektiert die cholesterische Phase im sichtbaren Bereich, was auf ein hohes Verdrillungsvermögen hindeutet und an die Beobachtungen in 4-n-Butyloxyphenyl-4'-n-hexyloxybenzoat (ZLI 1792) erinnert [1]. Ferner tritt kurz vor dem Phasenübergang zur S_A -Phase eine Entmischung in der cholesterischen Phase auf, und es bildet sich wieder etwas isotrope Phase. Diese reentrant-auftrtende isotrope Phase ist als ein Phasen-

umwandlungs-Voreffekt zu interpretieren. Schon in der cholesterischen Phasewickelt sich die Helix ab, und dabei wird die Schichtstruktur der S_A -Phase vorgebildet [5]. Da das Gastmolekül länger ist als das Wirtsmolekül, kann es sich nur schlecht in die Schichtstruktur einpassen. Zudem scheint die Löslichkeit dieser außerordentlich stark verdrillenden Substanz DAS-Hex [1] mit Vergrößerung des Pitches in der cholesterischen Phase abzunehmen. Ein Phasenübergang $Ch \rightarrow S_A/I$ wäre weniger verwunderlich wegen einer unterschiedlichen Löslichkeit in Ch und S_A ; statt dessen entsteht vor der S_A zuerst die isotrope Phase. Bei tieferer Temperatur bildet sich dann wieder eine homogene smektische Phase aus. Bemerkenswert ist ebenfalls, daß auch die S_A -Phase ausgeprägt auf das elektrische Feld (electroclinic effect [4]) reagiert. Schließlich kann durch Änderung der Temperatur reversibel zwischen einer bistabilen und einer monostabilen Orientierung gewählt werden. Nur bei Temperaturen unter 60°C läßt sich die Helix in der $1,5\text{ }\mu\text{m}$ dicken Zelle unterdrücken, so daß die beiden stabilen Orientierungen PUU = Planar Uniform Up und PUD = Planar Uniform Down auftreten [6]. Über 60°C gibt es drei Zustände, wovon der stabile Zustand PT = Planar Twisted ohne elektrisches Feld mit einer halben Helixwindung von der S_A -Phase optisch kaum zu unterscheiden ist. Außerdem finden sich wieder PUU und PUD, die jetzt aber nur bei angelegtem Felde stabil sind. Legt man eine Sinusspannung an ($5\text{ V}, 10\text{ Hz}$), so beobachtet man unter 60°C ein sprunghafes, über 60°C ein eher kontinuierliches Umschalten. Die Schaltzeiten, die man unter 60°C messen kann, sind kürzer als die für DAM-Hex bei höherer Temperatur (siehe Tabelle 3).

Das diskotische Glucopyranosid d10 (7) zeigt die schlechtesten Lösungseigenschaften, da es sich im Molekülbau grundsätzlich von der Wirtssubstanz unterscheidet. Beim langsamen Abkühlen aus der cholesterischen Phase läßt sich die S_A -Phase aber gut orientieren. Die aus dieser S_A -Phase entstehende S_C^* -Phase kann bistabil geschaltet werden, allerdings mit sehr langen Schaltzeiten (siehe Tabelle 4).

Diese langen Schaltzeiten können durch eine große Rotationsviskosität erklärt werden, da ein tellerförmiges d10-Molekül bei der Rotation um seinen Durchmesser viele Wirtsmoleküle verdrängen muß.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Schaltzeiten und damit auch die spontane Polarisation entscheidend von der Konfiguration des Zusatzstoffes beeinflußt werden. Bei den Dianhydrohexit-Derivaten verkürzen

Tab. 3. Vergleich der Schaltzeiten für DAS-Hex (4) und DAM-Hex (5); jeweils 4,76 Gew.-proz. in HOPDOB (1).

Zusatz	Temperatur [°C]	Spannung [V]	Schaltzeit [ms]
DAS-Hex (4)	50,3	5	2,4
		10	0,7
		20	0,3
DAM-Hex (5)	59,9	5	2,4
		7,5	1,6
		10	1,0

Tab. 4. Schaltzeiten der Lösung von d10 (7) in HOPDOB (1).

Temperatur	Spannung	Schaltzeit
72,1 °C	17,5 V	7,8 ms
70,5 °C	17,5 V	22,2 ms
69,3 °C	20,0 V	25,0 ms

sich die Schaltzeiten mit steigendem Querdipolmoment:

Querdipol: DAS > DAM > DAI,
Längsdipol: DAM > DAS > DAI.

Beim Einsatz von DAS-Derivaten mit besseren Lösungseigenschaften als DAS-Hex (4) in HOPDOB sind daher Schaltzeiten deutlich unter $20\text{ }\mu\text{s}$ zu erwarten.

Die Wirtssubstanz HpOAB (2)

Neben einer breiten nematischen Phase zeigt HpOAB eine interessante S_C -Phase, und gegenüber HOPDOB (1) mit seinen vier schmalbandigen Phasen lassen sich Phasendiagramme einfacher erstellen. Figur 3 zeigt ein solches Phasendiagramm für eine Lösung von DAS-Lau (3), Fig. 4 für DAM-Hex (5) in HpOAB, wobei DAS-Lau in höherer Konzentrationen gelöst werden kann als DAM-Hex.

Beide Diagramme sind ähnlich, denn es treten jeweils Zweiphasengebiete für Ch/I , Ch/S_C , und S_C/I auf. Das Zweiphasengebiet Ch/S_C erreicht mit steigendem Zusatz zuerst eine maximale Breite, schrumpft dann aber und mündet in den Übergang Ch/I nach S_C/I ein. Das Zweiphasengebiet Ch/I ist zuerst sehr schmal, nimmt aber ab einer bestimmten Konzentration kräftig zu, weil offenbar die Kapazität des Wirtes für den Gast erschöpft ist. Blaue Phasen wurden nicht beobachtet.

Für die 4,76 Gew.-proz. Lösung von DAM-Hex (5) wurde auch der Pitch in der S_C^* -Phase zu $5\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt.

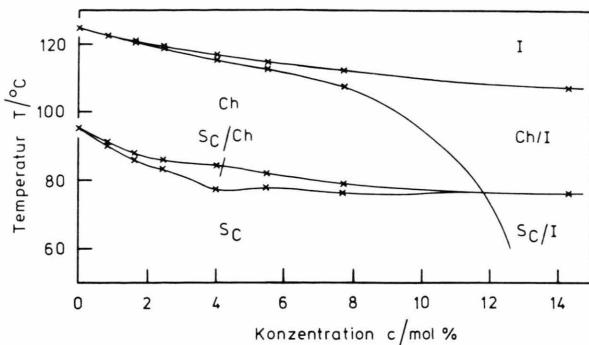


Fig. 3. Phasendiagramm für eine Lösung von DAS-Lau (3) in HpOAB (2).

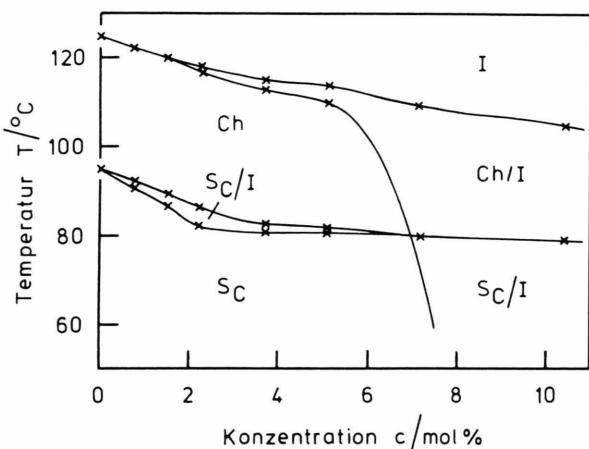


Fig. 4. Phasendiagramm für eine Lösung von DAM-Hex (5) in HpOAB (2).

Zusammenfassung

Mit Kohlenhydrat-Derivaten lassen sich schnell schaltende ferroelektrische Zellen herstellen. Die Lösungseigenschaften der smektischen Phasen für die untersuchten Verbindungen sind allerdings mäßig, da sich nur ca. 5 mol% in die Phase einbringen lassen, ohne daß sie zerstört wird. Auch in der S_C^* -Phase zeigen die Dotierstoffe ein großes Verdrillungsvermögen. Die

durch die Schaltzeit nachgewiesene spontane Polarisierung, das Verdrillungsvermögen und die Löslichkeit variieren um Größenordnungen bei Veränderung der Konfiguration. Demnach stellen solche Kohlenhydrat-Derivate ideale Studienobjekte für die Grundlagenforschung dar, während sich als technische Anwendung nur die als Dotierstoff in niedriger Konzentration, z. B. zur Pitch-Kompensation, abzeichnet.

Experimentelles

Über die Eigenschaften der untersuchten Verbindungen wurde schon berichtet [1]. Die Meßzellen bestanden aus Glasplatten mit ITO-Elektroden, die zur Orientierung des Flüssigkristalls mit Ultramid beschichtet und uniaxial gerieben wurden. Es wurde ein Polarisationsmikroskop der Firma Olympus (BH) eingesetzt, das mit einer 100 W Halogenlampe beleuchtet wurde. Die Flüssigkristall-Zellen waren auf dem x, y-Tisch in einen elektrisch heizbaren Ofen (Temperaturkonstanz 0,1 °C) eingebaut. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem linearisierten Thermowiderstand.

Der Pitch in der S_C^* -Phase wurde direkt als Abstand der Dechiralisationslinien in einer planaren 23 µm dicken Zelle ausgemessen [6, 7]. Die Schaltzeiten wurden nach einer Methode bestimmt, die schon von Gerlach et al. [8] angewandt wurde. Mit Hilfe eines Funktionsgenerators (Wavetek, Modell 187) und eines Verstärkers werden symmetrisch alternierende Rechteck-Impulse erzeugt, die in ihrer Pulslänge von 0,1 µs bis 0,15 s variiert werden können. Die Anstiegs- und Abfallzeiten der Pulse betragen ca. 100 ns. Als Schaltzeit wird diejenige Pulslänge definiert, die bei gegebener Pulshöhe gerade noch zwischen zwei stabilen Zuständen schaltet. Gemessen wird die Pulslänge mit einem Counter-Timer (Autometronic Model 5500 B).

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen.

- [1] V. Vill, F. Fischer u. J. Thiem, Z. Naturforsch. **43 a**, 1119 (1988).
- [2] K.-H. Gerlach u. F. Fischer, unveröffentlicht. – K.-H. Gerlach, Diplomarbeit, Münster 1986.
- [3] R. Klappert u. F. Fischer, unveröffentlicht. – R. Klappert, Diplomarbeit, Münster 1986.
- [4] S. Garoff u. R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **38**, 848 (1977); Phys. Rev. A **19**, 338 (1979).
- [5] P. E. Sokol u. J. T. Ho, Appl. Phys. Lett. **31**, 487 (1977).
- [6] M. Glogarova, J. Fousek, L. Lejcek u. J. Pavel, Ferroelectrics **58**, 161 (1984).
- [7] M. Brunner u. Ch. Williams, Ann. Phys. **3**, 237 (1978).
- [8] K.-H. Gerlach, R. Klappert, F. Fischer u. J. Wahl, Ferroelectrics **70**, 135 (1986).