

BATA LAJOS\*  
ÉBER NÁNDOR\*  
FODORNÉ CSORBA KATALIN\*  
VAJDA ANIKÓ\*

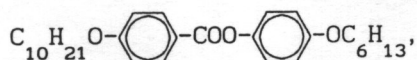
## Bevezetés

Miután 1968-ban felismerték, hogy a folyadékkristályok a szilárd és a folyadék fázis között irány- és bizonyos tömegközponti rendezettséget mutató anyagok, melyek segítségével a legújabb elektronikához igen jól illeszkedő információ-megjelenítők (displayek) készíthetők, előszedték a kutatólaboratóriumok porosodó polcairól azokat az anyagokat, melyek a folyadékkristály-fázis felfedezése (1888) óta összegyűltek és hasznosságuk ismeretének hiányában a kutatók félretettek.

A gyakorlati alkalmazás lehetősége megkövetelte a folyadékkristály-fázisok megismerését, de egyúttal azt is előírta, hogy milyen hőmérséklet-tartományban szükséges a megfelelő folyadékkristály-fázis fennmaradása [1]. Az egyik első követelmény, hogy a szobahőmérséklet körül lépjen fel a *nematikus* (azaz a rúd alakú molekulák hossztengegyének irányrendezettségét mutató) fázis, elvileg könnyen teljesíthetőnek tűnt, hiszen ha elég sok nematikus folyadékkristály áll rendelkezésünkre, ezekből elegyek készítésével a fázis hőmérséklettartományát kiszélesíthetjük. Például amíg a 4-metoxi-benzilidén-4'-butil-anilin (MBBA) csak 21 °C és 48 °C között mutat nematikus fázist, a 4-etoxi-benzilidén-4'-butil-anilin (EBBA) pedig 31 °C és 80 °C között, addig 60% MBBA és 40% elegyítésével –10 °C-tól 61 °C-ig kapunk nematikus anyagot. Ezek a Schiff-bázis típusú anyagok kiválóan használhatók laboratóriumi kísérletekben, de kémiai stabilitásuk, víz- és fényérzékenységük tartós gyakorlati hasznosításukat nem teszi lehetővé. Ezért vált a kémiai kutatások egyik meghatározó irányává új, kémiai szerkezetükben igen eltérő folyadékkristályok előállítására és tulajdonságaiknak vizsgálata [2]. Ebben a közleményben olyan új anyagcsaládokat mutatunk be, melyeket az 1994-ben Budapesten rendezett 15. Nemzetközi Folyadékkristály Konferencián ismertettek. Mielőtt azonban erre konkrétan rátérnénk, néhány folyadékkristály-fázis rövid jellemzését és a gyakorlat számára kívánatos fizikai paramétereit meg kell ismernünk.

## Folyadékkristály-fázisok alapvető jellemzői

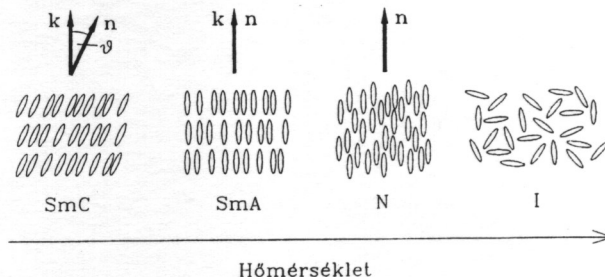
Ha a 4'-*n*-hexil-oxi-fenil-4-*n*-decil-oxi-benzoát,



textúrájának változását megfigyeljük polarizációs mikroszkópban, tanulmányozzuk fázisátmeneteit kalorimet-

\* MTA KFKI Szilárdtestfizikai Kutatóintézet, Budapest

riával (DSC) és meghatározzuk szerkezetét röntgendiffrakcióval, akkor megállapíthatjuk, hogy ez az anyag a hőmérsékletváltozás hatására az 1. ábrán látható molekuláris rendezettséget mutatja.



1. ábra. A molekulák elrendeződése izotróp folyadék (I), nematikus (N), szmektikus A (SmA) és szmektikus C (SmC) folyadékkristály fázisokban *n* a folyadékkristály direktora; *k* a szmektikus rétegnormális;  $\vartheta$  a dőlésszög

A fázisátmenetek sémája:

szilárd 62 °C SmC 77 °C SmA 83 °C N 89 °C I.

Az *izotróp* (I) — azaz közönséges — folyadékfázisban a molekulák tömegközéppontjainak és tengelyeinek elhelyezkedése egyaránt rendezetlen, míg a *nematikus* (N) fázisban a molekulák hossztengegye egy irányba mutat, e kitüntetett irány a *direktor* (*n*). A *szmektikus A* (SmA) fázisban az irányrendezettség mellett a molekulák tömegközéppontjai síkokba rendeződnek, a direktor pedig párhuzamos a *k* rétegnormálissal, míg a *szmektikus C* (SmC) fázisban  $\vartheta$  szöget zár be vele (1. ábra). Természetesen számos olyan folyadékkristályt ismerünk, melyben a molekulák tömegközéppontjai a síkokon belül is rendezettek (SmB, SmE, SmF, SmG stb.). Ezen fázisok megismeréséhez az [1] könyvet ajánljuk.

Folyadékkristály-fázist tükrösszimmetriával nem rendelkező, *királis* molekulák is létrehozhatnak. E királis folyadékkristály-fázisok (melyeket megkülönböztetésül \* -gal jelölünk) fizikai tulajdonságai lényegesen eltérhetnek tükrösszimmetrikus megfelelőiktől, pl. a *koleszterikus* (N\*) és a csavart szmektikus C (SmC\*) fázisokban csavarszerkezet (a direktor körbefordulása) figyelhető meg [1]. Ha a királis molekulák rendelkeznek hossztengegyükre merőleges elektromos dipólusmomentummal, a szmektikus rétegekben *spontán polarizáció* alakul ki, vagyis az SmC\* fázis *ferroelektromos* lesz. E ferroelektromos folyadékkristályok a jelenleg elterjedten alkalmazott nematikus folyadékkristály-kijelzőknél sokkal gyorsabb eszközök készítését teszik lehetővé.

Az utóbbi években antiferro- és ferrielektromos folyadékkristályokat is felfedeztek. Ilyen anyagokat soroztunk második részében mutatunk majd be [2], e közle-

ményben figyelmünket a nematikus folyadékkristályokra korlátozzuk.

Azzal, hogy a folyadékkristályokat hogyan és milyen elvek alapján hasznosítjuk, külön közleményben (*sorozatunk III. részében*) részletesen foglalkozunk [3], itt csak néhány alapfogalomra hívjuk fel a figyelmet. A folyadékkristályok  $n_o$  és  $n_e$  törésmutatókkal jellemezhető optikailag kettőtörő anyagok, melyeknek egyéb fizikai tulajdonságai is irányfüggők. Így pl. a dielektromos állandójuk különbözik aszerint, hogy a direktor irányában ( $\epsilon_{||}$ ), vagy rá merőlegesen ( $\epsilon_{\perp}$ ) mérjük. Az alkalmazásoknál elsősorban nem  $\epsilon$  paraméterek abszolút értéke, hanem az anizotrópiájuk ( $\Delta n = n_e - n_o$ ,  $\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ ) és annak előjele tekinthető az anyag legfontosabb jellemzőinek. A *dielektromos anizotrópia* ( $\Delta \epsilon$ ) teszi ugyanis lehetővé, hogy elektromos térrel a direktor irányát megváltoztathassuk.

Az elektrooptikai alkalmazásokban a feszültségmentes állapotban a direktor iránya a határoló felületekkel párhuzamosan (*planáris orientáció*), vagy arra merőlegesen (*homeotróp orientáció*) rögzített, ezt a felületek alkalmas kezelésével (speciális bevonatokkal) biztosíthatjuk.

Az elektromos tér forgatónyomatéka pozitív  $\Delta \epsilon$  esetében a tér irányába, negatív  $\Delta \epsilon$  esetében a térre merőleges helyzetbe igyekszik a direktort kitéríteni, míg a direktor irányának térbeli változása miatt fellépő rugalmas forgatónyomaték a kezdeti direktoreloszlás visszaállítására törekszik. Az elektrooptikai kapcsolás  $U_k$  küszöbfeszültségét így a  $K$  rugalmas állandó és  $\Delta \epsilon$  határozza meg ( $U_k^2 = K/\epsilon_0 \Delta \epsilon$ ). Az átorientálás sebességét a fenti paraméterek mellett még az anyag viszkozitása is befolyásolja.

Az utóbbi évtizedekben komoly elméleti megfontolások és a tapasztalatok alapján évente sok száz, igen eltérő kémiai szerkezetű [4], anyagot állítottak elő, változtatva például a szénláncok hosszát vagy a dipólus helyét és nagyságát, annak érdekében, hogy a folyadékkristályok, illetve a belőlük készült elegyek a gyakorlati alkalmazásokhoz jobban illeszkedő fizikai tulajdonságokkal rendelkezzenek.

A jelen közleményben e kutatómunkát szeretnénk ilusztrálni a 15. Nemzetközi Folyadékkristály Konferencián (Budapest, 1994) ismertetett néhány új anyagcsalád példáján.

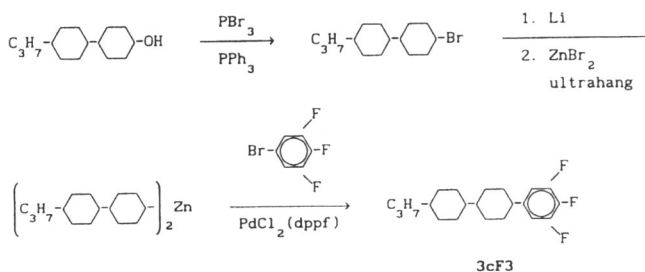
### Új nematikus anyagok

A japán Chisso Petrochemical Corporation kutatócsoportja számos fluortartalmú folyadékkristályt állított elő [5], bevallottan vékonyréteg tranzistoros (TFT, Thin Film Transistor) aktív mátrix kijelzők [3] számára.

Az előállított vegyületek 3,4,5-trifluor-benzol-származékok, ahol a molekulák törzsében 1,4-diszubsztituált ciklohexil-, ill. fenilén-csoport található. Az anyagok jellemzőit az 1–3. táblázatok tartalmazzák, szintézisüket két tipikus vegyület esetében mutatjuk be.

### cF3 típusú vegyületek előállítása

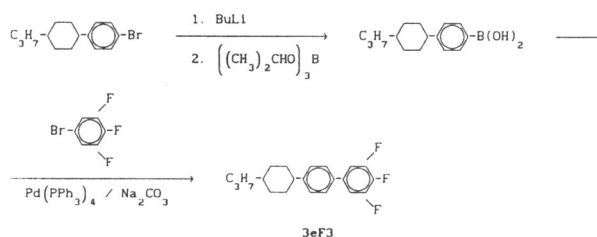
A cF3 típusú vegyületek előállításának példaként a 2. ábrán az 1-(transz-4-(transz-4'-propil-ciklohexil)-ciklohexil)-3,4,5-trifluor-benzol (**3cF3**) szintézisét mutatjuk be. A cisz-4-(transz-4'-propil-ciklohexil)-ciklohexil-bromidot foszfor-tribromid és trifenil-foszfin segítségével állítják elő a megfelelő hidroxil-származékból, majd argon atmoszférában a lítium són át a megfelelő cink só t készítik el ultrahang katalízis mellett. Fél óras ultrahang expozíció után 1-brom-3,4,5-trifluor-benzolt és diklór-(1,1'-bisz-difenil-foszfin-ferrocén)-palládium(II) katalizátort adnak a reakcióelegyhez. A végterméket szilikagél tölteten kromatográfiás úton, illetve átkristályosítással tisztítják.



2. ábra. Az 1-(transz-4-transz-(4'-propil-ciklohexil)-ciklohexil)-3,4,5-trifluor-benzol (**3cF3**) előállítása

### eF3 típusú vegyületek előállítása

Az eF3 típusú vegyületek előállítását a 4-(transz-4'-propil-ciklohexil)-3,4,5-trifluor-bifenil (**3eF3**) szintézisén keresztül (3. ábra) mutatjuk be. Az 1-brom-4-(transz-4'-propil-ciklohexil)-benzolt butil-lítiummal, majd triizopropil-boráttal reagáltatják nitrogén atmoszférában. A kapott 4-(transz-4'-propil-ciklohexil)-fenil-bórsavat tetrakis(trifenil-foszfin)-palládium jelenlétében 1-brom-3,4,5-trifluor-benzollal kevertetik nitrogén-atmoszférában szobahőmérsékleten. A végterméket kromatográfiás úton, illetve átkristályosítással tisztítják.

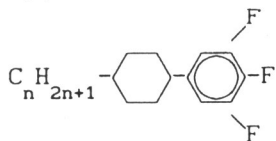


3. ábra. A 4-(transz-4'-propil-ciklohexil)-3,4,5-trifluor-bifenil (**3eF3**) szintézise

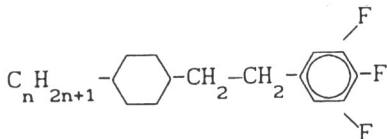
### A fázisátmeneti hőmérsékletek változása

Mint az 1. és 2. táblázat mutatja, a nematikus fázis a háromgyűrűs vegyületeknél (cF3-gF3) jelenik meg, először *monotróp* (csak hűtésben megfigyelhető), majd

## Kétgyűrűs 3,4,5-trifluor-benzol-származékok



Jelölés	<i>n</i>	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
<b>5aF3</b>	5	Kr 16,7 I	—	—	—
<b>7aF3</b>	7	Kr 25,6 I	6,8	0,034	—



Jelölés	<i>n</i>	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
<b>4bF3</b>	4	Kr 8,4 I	5,8	0,024	—
<b>5bF3</b>	5	Kr -0,6 I	6,8	0,029	—

*enantiotróp* (hűtés, ill. fűtés során egyaránt jelentkező) formában. Az olvadáspont az alkilánchossz növekedésével nem monoton emelkedik, hanem a páros-páratlan hatásnak megfelelően oszcillál.

A 2. táblázatban a **2eF3**, mint e sorozat első tagja, még nem folyadékkristály. Propil és butil véglánc esetén már megjelenik a nematikus fázis monotróp formában, ami a pentilszármazéknál (**5eF3**) már enantiotróp jelleggel fordul elő.

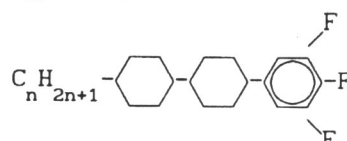
Az **eF3** és **gF3** homológ sorokat összehasonlítva a **cF3** és **dF3** homológ sorokkal láthatjuk, hogy a bifenil-származékok némileg alacsonyabb olvadáspontja lényegesen alacsonyabb *feltisztulási ponttal* (izotróp – folyadékkristály fázisátmeneti hőmérséklettel) jár együtt, így a nematikus fázis hőmérséklet-tartománya rövidebb, mint a hasonlóan szubsztituált biciklohexil-származékoké.

A 3. táblázat már négygyűrűs vegyületeket (**hF3**–**iF3**) tartalmaz, az előbbiekhöz képest magas olvadás- és feltisztulási pontokkal és a legszélesebb nematikus fázis hőmérséklet-tartományokkal. A merev törzs lazítása a –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–kötéssel (**3iF3**–**5iF3**) észrevehető hatással van a hőmérsékletekre: mind az olvadáspontok, mind a feltisztulási pontok csökkennek.

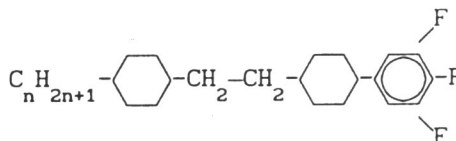
## A fizikai tulajdonságok változása

Az 1–3. táblázatokban felsorolt trifluorfenil-származékok a nematikus fázis-hőmérséklettartománya miatt önmagukban közvetlen felhasználásra nem alkalmasak. Annak kiderítésére, hogy elegyek komponenseként milyen változásokat idézhetnek elő a fizikai tulajdonságokban, e vegyületeket 20 súly%-ban elegyítették az FB-01 jelű, difluor-fenil-származékokat tartalmazó, referencia eleggyel (4. táblázat), és mérték ezen elegyek dielektromos és optikai anizotrópiáját, valamint viszkozitását. Az

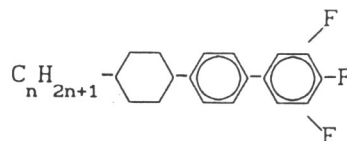
## Háromgyűrűs 3,4,5-trifluor-benzol-származékok



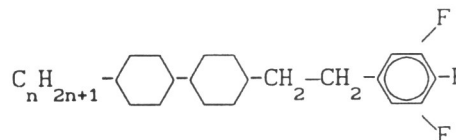
Jelölés	<i>n</i>	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
<b>2cF3</b>	2	Kr 73,0 (N 48,9) I	8,3	0,068	27,1
<b>3cF3</b>	3	Kr 64,7 N 93,7 I	8,3	0,073	25,1
<b>4cF3</b>	4	Kr 66,7 N 91,3 I	8,3	0,079	26,6
<b>5cF3</b>	5	Kr 87,3 N 101,2 I	7,8	0,078	26,6



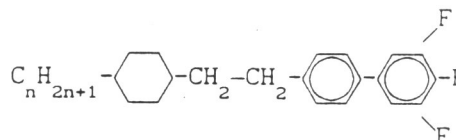
Jelölés	<i>n</i>	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
<b>2dF3</b>	2	Kr 64,5 (N 50,0) I	6,8	0,065	31,6
<b>3dF3</b>	3	Kr 50,7 N 83,4 I	7,8	0,069	28,6
<b>4dF3</b>	4	Kr 61,5 N 83,2 I	8,8	0,064	25,1
<b>5dF3</b>	5	Kr 46,5 N 91,1 I	6,3	0,070	30,1



Jelölés	<i>n</i>	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
<b>2eF3</b>	2	Kr 46,2 I	12,8	0,124	21,6
<b>3eF3</b>	3	Kr 40,7 (N 33,2) I	12,8	0,137	18,6
<b>4eF3</b>	4	Kr 37,2 (N 33,2) I	12,3	0,129	21,1
<b>5eF3</b>	5	Kr 30,4 N 58,0 I	11,3	0,134	32,1



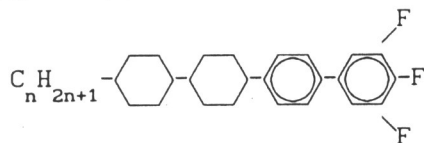
Jelölés	<i>n</i>	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
<b>2fF3</b>	2	Kr 65,1 N 65,8 I	8,3	0,069	23,1
<b>3fF3</b>	3	Kr 41,8 N 98,3 I	7,3	0,074	31,6
<b>4fF3</b>	4	Kr 57,6 N 96,5 I	7,8	0,074	26,6



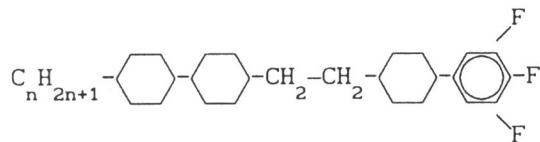
Jelölés	<i>n</i>	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
<b>2gF3</b>	2	Kr 43,0 (N 37,4) I	—	—	—
<b>3gF3</b>	3	Kr 48,0 N 51,8 I	11,8	0,129	16,1
<b>4gF3</b>	4	Kr 50,9 (N 50,7) I	11,8	0,124	18,1
<b>5gF3</b>	5	Kr 40,2 N 65,2 I	10,8	0,124	18,6

A zárójel monotróp fázisátmenetet jelöl.

3. táblázat  
Négygyűrűs 3,4,5-trifluor-benzol-származékok



Jelölés	$n$	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
2hF3	2	Kr 100,9 N 234,0 I	12,8	0,149	56,1
3hF3	3	Kr 105,8 N >250 I	12,6	0,154	57,6
4hF3	4	Kr 87,8 N >250 I	11,3	0,144	51,1



Jelölés	$n$	Fázisátmenetek, °C	$\Delta\epsilon$	$\Delta n$	$\eta$ , mPa·s
3iF3	3	Kr 79,2 N 216,0 I	11,3	0,144	46,6
4iF3	4	Kr 83,1 N 210,6 I	10,8	0,139	47,1
5iF3	5	Kr 86,1 N 212,5 I	10,8	0,139	45,1

4. táblázat  
Az FB-01 nematikus elegy összetétele

Komponens	Mól%
	33,3 mól%
	33,3 mól%
	33,3 mól%

1–3. táblázatokban az  $c$  mérésekből extrapolált  $\Delta\epsilon$ ,  $\Delta n$  és  $\eta$  adatokat tüntettük fel.

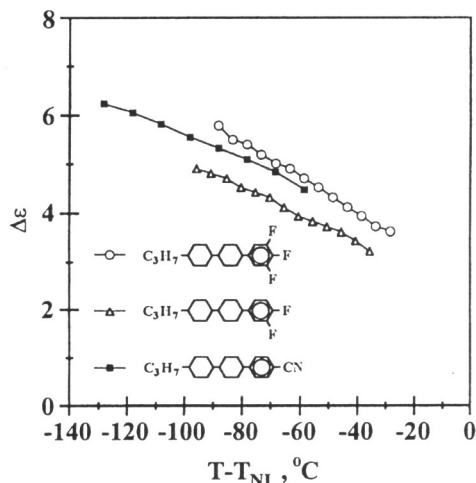
Látható, hogy a molekulában az egyik ciklohexilgyűrűt benzolgyűrűre cserélve (cF3 → eF3, ill. dF3 → gF3) homológ sorok) a dielektromos anizotrópia értéke nő. A cF3, dF3 és fF3, illetve az eF3 és gF3 homológ sorok összehasonlítása azt mutatja, hogy a –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–kötés bevezetése a molekula törzsét képező gyűrűrendszerbe lényegesen nem csökkentette  $\Delta\epsilon$  értékét. Megállapítható az a tény is, hogy a molekula törzsének kiterjesztése egy negyedik (ciklohexil) gyűrűvel (eF3 → hF3, ill. gF3 → iF3) homológ sorok) nem eredményezi a dielektromos anizotrópia változását. Az alkilánc hosszának növelésekor  $\Delta\epsilon$  viszont általában csökken.

A törésmutató anizotrópiája általában elég kicsi, de erősen függ a molekulában található benzolgyűrűk számától, a bifenil-származékokban  $\Delta n$  lényegesen nagyobb, mint a cF3, dF3 és fF3 homológ sorokban. A

molekulatörzsét alkotó gyűrűk számának növekedése az anizotrópia növekedését eredményezi.

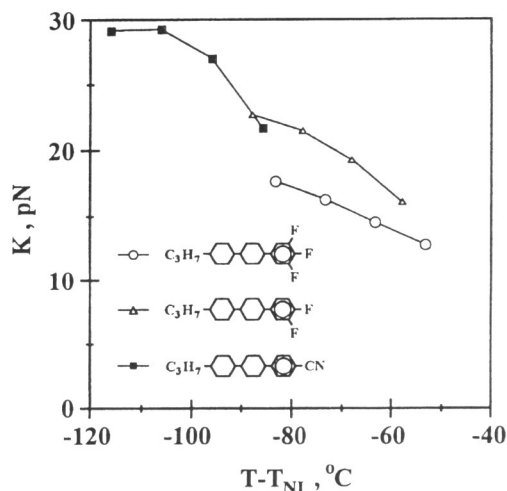
A viszkozitás ( $\eta$ ) változását vizsgálva megállapítható, hogy a benzol-, illetve ciklohexilgyűrűk számának növelésével minden egyes vegyülettípuson belül  $\eta$  értéke közel kétszeresére nő. Azonos gyűrűszám esetén a több aromás gyűrűt tartalmazó molekulák viszkozitása kisebb.

Érdekes a 3,4,5-trifluor-fenil-csoportot tartalmazó molekulák tulajdonságait a már ismert (trasz-4-(trasz-4'-propil-ciklohexil)-ciklohexil-3,4-difluor-benzol és a (trasz-4-(trasz-4'-propil-ciklohexil)-ciklohexil-4-ciano-benzol származékokéval összehasonlítani.

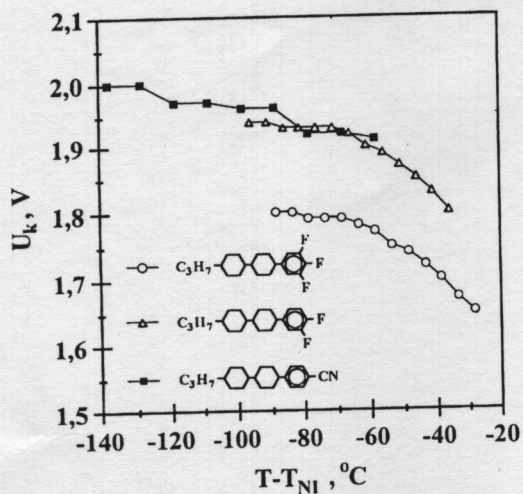


4. ábra. A dielektromos anizotrópia ( $\Delta\epsilon$ ) hőmérsékletfüggése  $T_{NI}$  a nematikus-izotróp fázisátmeneti hőmérséklet

A dielektromos anizotrópia hőmérsékletfüggése az egyes molekulacsaládokon belül körülbelül azonos (4. ábra), de amint várható volt,  $\Delta\epsilon$  a három fluoratómot tartalmazó molekulában a legmagasabb. A rugalmas állandó ( $K$ ) ugyanezen vegyületekben veszi fel a legkisebb értékeket (5. ábra). Mindennek egyenes folyománya, hogy a közönséges csavart nematikus (TN, Twisted Nematic) cellában mért küszöb feszültség ( $U_k$ ) a trifluor-származékokban a legalacsonyabb (6. ábra).



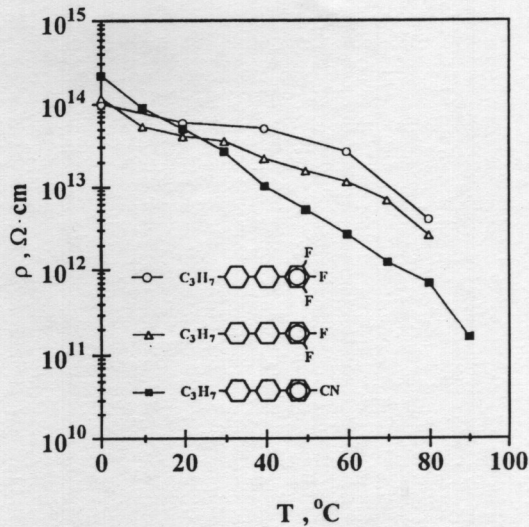
5. ábra. A rugalmas állandó ( $K$ ) hőmérsékletfüggése  $T_{NI}$  a nematikus-izotróp fázisátmeneti hőmérséklet



6. ábra. A küszöbfeszültség ( $U_k$ ) hőmérsékletfüggése  $T_{NI}$  a nematikus-izotróp fázisátmeneti hőmérséklet

A fajlagos ellenállás ( $\rho$ ) hőmérsékletfüggését a 7. ábra mutatja be. A fluortartalmú vegyületek sokkal kedvezőbbek a ciano-származékoknál kisebb vezetőképességük révén, ami különösen magasabb hőmérsékleten válik nyilvánvalóvá. Számos kísérleti eredmény utal arra, hogy az elektromos ellenállás a különböző vegyületcsoportokban a dielektromos állandó növekedésével csökken.

A különböző difluor- és trifluor-származékok elegyítésével széles (120–160 °C-os) nematikus hőmérséklet-tartományú, nagy ( $> 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ) fajlagos ellenállású, kis (0,08–0,09) optikai anizotrópiájú, alacsony (25–30 mPa·s) viszkozitású és kis (1,5–2 V) küszöbfeszültségű



7. ábra. A fajlagos ellenállás ( $\rho$ ) hőmérsékletfüggése

elegyek készíthetők, melyek kiválóan használhatók aktív mátrix folyadékkristály-kijelzőkben.

#### IRODALOM

- [1] Bata L.: Folyadékkristályok. Műszaki Könyvkiadó, 1986.
- [2] Bata L. – Éber N. – Fodorné Csorba K. – Vajda A.: Magyar Kémikusok Lapja (közlés alatt).
- [3] Éber N. – Bata L.: Magyar Kémikusok Lapja (közlés alatt).
- [4] Fodorné Csorba K. – Bata L. – Vajda A.: Magyar Kémiai Folyóirat, 102, 125–142 (1996).
- [5] Demus, D. – Goto, Y. – Sawada, S. – Nakagawa, E. – Saito, H. – Tarao, R.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 260, 1 (1995).

Az irodalomgyűjtés lezárva: 1996. december

#### ÖSSZEFOGLALÁS

Bata Lajos – Éber Nándor – Fodorné Csorba Katalin – Vajda Anikó: Új folyadékkristályok a kutatás és a gyakorlat számára I.

A folyadékkristályok kémiája területén elért legújabb eredmények közül a szerzők bemutatnak néhányat, amelyeket a 15. Nemzetközi Folyadékkristály Konferencián, Budapesten ismertettek 1994-ben. Ezen fluortartalmú anyagok nematikus folyadékkristály-fázist mutatnak. A legfontosabb fizikai és fiziko-kémiai paramétereik alapján e molekulák potenciális jelöltek a vékonyréteg tranzisztoros aktív mátrix kijelzőkben használt folyadékkristály-elegyek alkotójaként.

[Magy. Kém. Lapja, 52, 176 (1997)]

#### SUMMARY

L. Bata – N. Éber – K. Csorba, Mrs. Fodor – A. Vajda: New Liquid Crystals for Research and Applications I.

The paper presents some recent results obtained in liquid crystal chemistry, which were presented at the 15th International Liquid Crystal Conference held in Budapest in 1994. These fluoro-derivatives exhibit nematic liquid crystalline phase. Their physical and physico-chemical properties are presented. These compounds are potential candidates for application as display materials for thin film transistor active matrix liquid crystal displays.