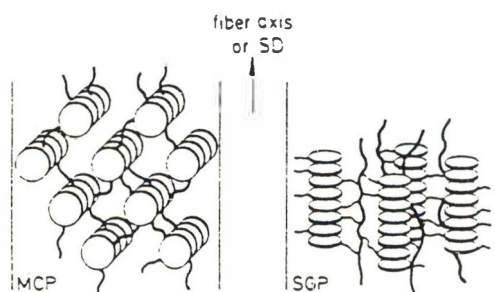
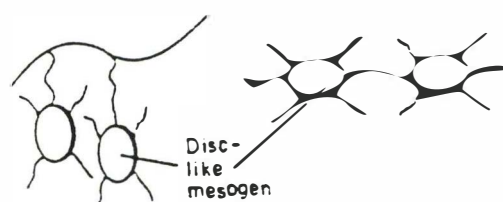


DISCOTISCHE VLOEIBAAR KRISTALLIJNE MOLECULEN EN POLYMEREN



Monique Fontijn

DISCOTISCHE VLOEIBAAR KRISTALLIJNE MOLECULEN EN POLYMEREN

Literatuurscriptie

TU Delft

Juli 1990

Monique Fontijn

Samenvatting

De laatste tien jaar is er onderzoek gedaan naar vloeibaar kristallijne discotische monomeren en polymeren.

De mesofase van deze monomeren en polymeren bestaat uit een nematische of een discotische, hexagonale of rechthoekige, fase. De naamgeving van deze fasen wordt echter nog niet universeel gebruikt, wat vaak leidt tot de ontdekking van "nieuwe" fasen.

Veel onderzoek is verricht naar discotische monomeren.

Hexa-gesubstitueerde trifenylenen en benzenen vertonen een maximum in de grootte van de mesofase, afhankelijk van de lengte van de substituenten. De grootte van de mesofase verandert als de zes substituenten aan het trifenyleen niet dezelfde zijn. Bij gelijke lengte komt de grootte van de mesofase overeen met de mesofase van een trifenyleen met zes dezelfde substituenten. Daarnaast zorgt de substitutie van een carbonyl verbinding in de zijketen voor een vergroting van de mesofase. Dit is echter niet het geval als alle substituenten carbonyl groepen zijn.

Inositolen vertonen een mesofase met de substituenten in de equatoriale positie. Eén substituent in de axiale positie verhindert de vorming van een mesofase. De mesofase wordt veel minder beïnvloed door de verandering van een substituent in vergelijking met trifenylenen. Dit is te verklaren door de hoekige structuur van het inositol, waardoor de monomeren goed in elkaar passen.

Naast benzeen, trifenyleen en inositol bestaan er nog andere moleculen die een mesofase vertonen, die lijkt op de discotische fase: piramide, phasmidische en samengestelde moleculen van schijven en stijve rechte mesogenen.

Het onderzoek naar vloeibaar kristallijne discotische polymeren is niet zo uitgebreid.

Een spacerlengte van 10 CH₂-groepen geeft een maximum in de grootte van het mesofase gebied in hoofdketen polymeren van benzeen. Voor trifenyleen wordt een optimum in de grootte van de mesofase bij een spacerlengte van 14 groepen bereikt. De inter- en intrakolom afstanden van de trifenyleen hoofdketen polymeren zijn goed te vergelijken met monomeren. Dit is ook het geval voor trifenyleen zijketen polymeren.

Polyamide van benzeenringen vormen een stijf hoofdketen polymeer. Dit polymeer vormt ook een mesofase, vergelijkbaar met een discotische mesofase.

Zijketen polymeren zijn gemaakt van trifenylenen en inositolen. De hoofdketen kan gemaakt zijn van polysiloxaan, copolysiloxaan en polyester. Een lange spacer in de hoofdketen of een carbonyl verbinding in de zijketen verkleint resp. verhindert de vorming van een mesofase.

Eigenschappen en toepassingen van deze moleculen en polymeren zijn meestal gebaseerd op speculatie en niet onderzocht.

De schijven kunnen goed gericht worden door het trekken van vezels bij polymeren en door afschuiving bij monomeren. Schijven in zijketen polymeren richten zich dan parallel aan de trekrichting, terwijl de kolommen in een hoofdketen loodrecht staan op de trekrichting.

Het richten van de monomeren of hoofdketen polymeren in een magnetisch veld geeft geen lange afstand ordening.

Het vormen van mono- of multilagen maken discotische monomeren en polymeren misschien geschikt voor een verbeterde fotogeleidbaarheid en thermo-stabiliteit. Afhankelijk van de ligging van een schijf op het oppervlak zullen of zijketen of hoofdketen polymeren deze eigenschappen kunnen vertonen.

De kolommen kunnen geleidingsbanden vormen door gedoteerd te worden door broomgassen of door oxidatie tot kationische zouten. Dit lijkt beter geschikt te zijn voor zijketen polymeren, dan voor hoofdketen polymeren, aangezien de eerste kolommen vormt in de lengterichting van de getrokken vezel.

Het is mogelijk om een mesofase te introduceren in amorf discotische hoofd- en zijketen polymeren door deze te mengen met electronen acceptoren. Zo kan niet alleen een vloeibaar kristallijne fase ontstaan, maar kunnen ook eigenschappen ingevoerd of verbeterd worden, zoals kleur, polariteit, fotoreactiviteit en geleidbaarheid.

De meest genoemde toepassingen zijn geleiding en gegevens opslag.

Er zijn verschillende analyse methoden mogelijk om discotische vloeibaar kristallijne monomeren en polymeren te detecteren: röntgen, electronen microscopie, calorimetrie, polarisatie microscopie, mengbaarheid en ^2H -NMR.

Uit het literatuuronderzoek kan geconcludeerd worden, dat het onderzoek naar discotische monomeren en polymeren in volle gang is.

Inhoud

Samenvatting	i
Inhoud	iii
1. Inleiding	1
2. Vloeibaar kristallijne moleculen en polymeren	2
3. Discotische laag-moleculaire vloeibaar kristallijne moleculen	4
3.1 Ordeningen in de discotische fase	5
3.1.1 Kolom-achtige fase	5
3.1.2 Nematische fase	6
3.2 Onderzoek naar discotische LLC's	7
3.2.1 Hexa-gesubstitueerde benzeenringen	7
3.2.2 Symmetrisch gesubstitueerde trifenylenen	8
3.2.3 Asymmetrisch gesubstitueerde trifenylenen	10
3.3 Rufigallol	12
3.4 Truxenen	12
3.5 LLC's met een niet aromatische kern	13
3.5.1 Inositolen	13
3.5.2 Piramide vormige moleculen	13
3.6 Oligomeren	15
3.6.1 Oligomeren van cilinder en schijf	15
3.6.2 Phasmidische moleculen	16
4. Discotische vloeibaar kristallijne polymeren	17
4.1 Discotische hoofdketen LCP's	18
4.1.1 Benzeen groepen in de hoofdketen	18
4.1.2 Trifenylenen in de hoofdketen	19
4.1.3 Discotische aromatische polyamiden	20
4.2 Discotische zijketen LCP's	21
4.3 Discotische polymeren met een niet aromatische kern	22

5.	Eigenschappen en toepassingen van LLC's en LCP's	23
5.1	Eigenschappen en toepassingen van hoofdketen LCP's . . .	23
5.2	Eigenschappen en toepassingen van zijketen LCP's . . .	24
5.3	Eigenschappen van discotische LLC's en LCP's	25
6.	Detectie en analyse van discotische LCP's !	29
7.	Conclusies	32
8.	Literatuur	34
	Bijlagen	36

1. Inleiding

Vloeibaar kristallijne moleculen hebben het vermogen supramoleculaire systemen te vormen door zichzelf te rangschikken. Deze ordening kan worden ingevroren in de glastoestand. De eigenschappen, die gepaard gaan met deze ordening, blijven op deze manier behouden, zoals mechanische, optische en elektrische eigenschappen [1,2].

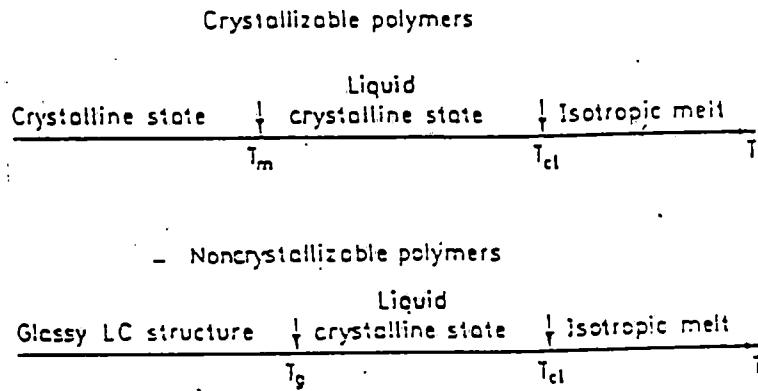
De laatste 20 jaar wordt er onderzoek naar vloeibaar kristallijne polymeren verricht [3,4,5,6]. Polymeren kunnen de polymeer specifieke eigenschappen (bijvoorbeeld de makkelijke verwerkbaarheid) combineren met de eigenschappen van de laag moleculaire vloeibaar kristallijne moleculen [4].

Van nog recentere datum is het onderzoek naar discotische vloeibaar kristallijne moleculen en polymeren.

Het doel van deze scriptie is een overzicht te geven van deze discotische moleculen en polymeren, de mogelijkheid discotisch vloeibaar kristalliniteit te detecteren en van mogelijke eigenschappen en toepassingen.

In het tweede hoofdstuk van deze scriptie zal er kort uitgelegd worden wat vloeibaar kristallijne moleculen en polymeren zijn. In het derde hoofdstuk worden de discotische laag-moleculaire vloeibaar kristallijne moleculen besproken. In het vierde hoofdstuk komen de discotische vloeibaar kristallijne hoofd- en zijketenpolymeren aan de orde en wordt er een vergelijking met de laag-moleculaire moleculen gemaakt. Daarna wordt er wat verder ingegaan op toepassingsgebieden en detectie.

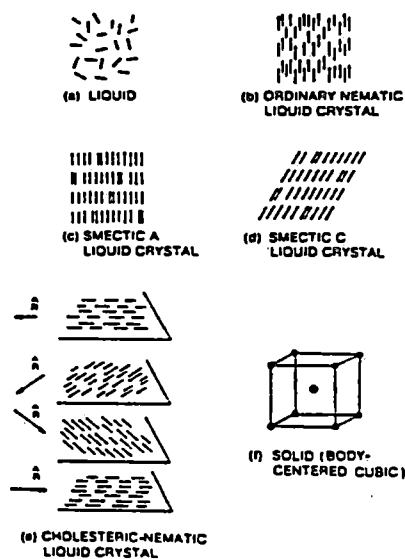
Deze literatuurscriptie is geschreven in het kader van het onderdeel Vakwetenschappelijke Informatie aan de Technische Universiteit van Delft onder leiding van Prof. Dr. W.J. Mijs.



Figuur 2.1 Overgangen van vast naar mesogeen en van mesogeen naar isotroop voor vloeibaar kristallijne polymeren.



Figuur 2.2 Vormen van de verschillende mesogene groepen.



Figuur 2.3 Mogelijke ordeningen in de mesofase.

2. Vloeibaar kristallijne moleculen en polymeren

Vloeibaar kristallijne moleculen (LLC's = Low-moleculair Liquid Crystals) en polymeren (LCP's = Liquid Crystal Polymers) hebben de eigenschap, dat ze tussen de overgang van vaste stof naar vloeistof een fase bezitten, waarin een kristallijne structuur in de vloeistof aanwezig is. Deze fase wordt ook wel de vierde stoftoestand genoemd en heet de meso- of anisotrope fase. De overgang van vast naar vloeibaar kristallijn is de smelt- of glasovergang T_m (of T_g), de overgang van vloeibaar kristallijn naar de vloeibare (isotrope) fase heet de clearing temperatuur T_c (figuur 2.1) [7].

De vloeibaar kristalliniteit is sterk gerelateerd aan de structuur van het materiaal. De basis is een stijve anisometrische vorm, de mesogene groep. De mesogene groepen kunnen verschillende vormen hebben: cilinder of schijf (figuur 2.2) [7,8,9].

De mesofase kan verschillende ordeningen aannemen: de smectische fase (twee dimensionale ordening) en de nematische fase (één dimensionale ordening). Beide fasen zijn weer onderverdeeld in een aantal structuren, bv. smectisch B of nematisch cholesterisch (twist van de nematische structuur) (figuur 2.3) [5]. Figuur 2.4 geeft aan voor cilinder en schijfvormige LLC's, hoe binnen de mesogene fase ook overgangen kunnen plaats vinden naar andere ordeningen (polymorfisme) [5,4]. Hierbij moet gedacht worden aan het in fasen smelten van het molecuul: één dimensie (smectisch), twee dimensies (nematisch), drie dimensies (isotroop) [10,11,12].

Het is mogelijk om de mesogene groepen in een polymeer te introduceren. Een LCP bestaat dan uit een hoofdketen, eventuele spacers en mesogene groepen. Deze groepen zijn op verschillende manieren in het polymeer terug te vinden, in de hoofdketen, zijketen of in beide (figuur 2.5) [4,5,13]. De spacer zorgt ervoor dat de groepen die het scheidt, vrijwel onafhankelijk van elkaar kunnen bewegen, waardoor het polymeer beter verwerkbaar is. Spacers tussen mesogene groepen in hoofdketen LCP's zorgen er bijvoorbeeld voor dat er een verlaging optreedt van de (anders heel hoge) smeltpunten [7,14].

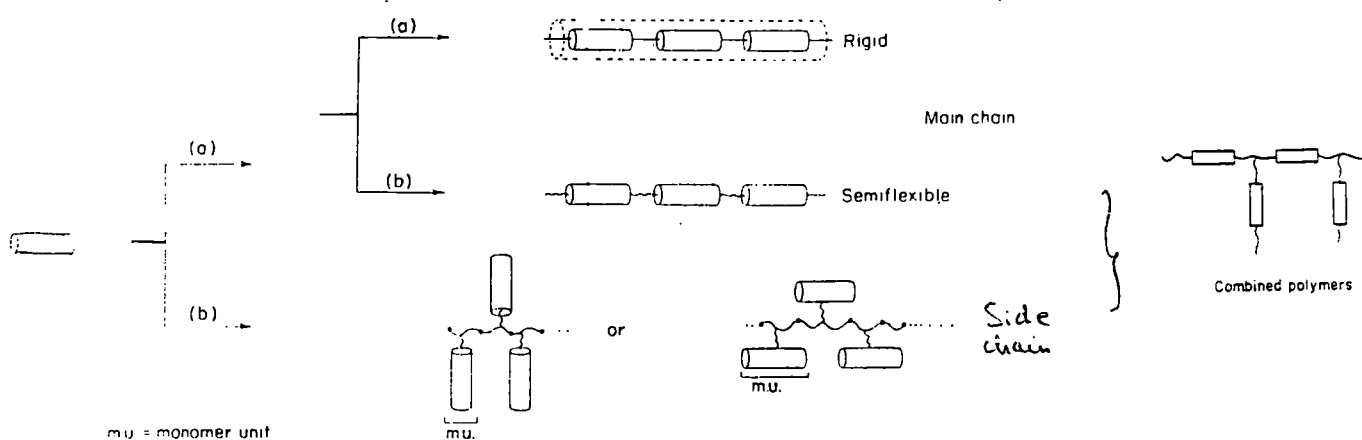
(a) Structures based on elongated molecules

Ordered crystal	Disordered crystal			Liquid crystal	
	Layer structures			Smectic	Nematic
	Orthogonal: molecules parallel to c. perpendicular to ab plane	E B		Based on weakly coupled ordered layers — "two-dimensional" systems	Based on one-dimensional density wave (liquid layers)
				S_H^+	S_A ($S_{A_1}, S_{A_2}, S_{A_3}, S_{A_4}$)
	Tilted: molecules parallel to c. at angle $< \pi/2$ to ab plane: b unique (tilt) axis	$a > b$ H G $a < b$ K J		S_F S_I	S_C ($S_{C_1}, S_{C_2}, S_{C_3}, S_{C_4}$)
	Cubic structures				
	D other				

(b) Structures based on disc-shaped molecules

Ordered crystal	Columnar structures	Nematic	
	Based on columns of molecules stacked in ordered (o) or disordered (d) manner; columns form two-dimensional lattice Hexagonal: D_{hd}, D_{hd} Rectangular: $D_{rd}, P2_1/a, P2/a, C2/m$ Oblique D_{hd}	N_D	Isotropic liquid

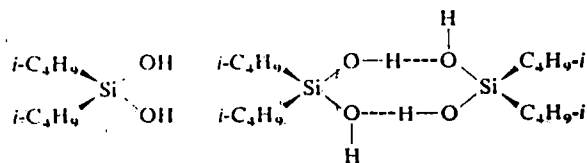
Figuur 2.4 Mogelijke overgangen in de mesofase naar een andere ordening voor cilinder- en schijfvormige LLC's



Figuur 2.5 Hoofdketen, zijketen en hoofdzijketen polymeren.

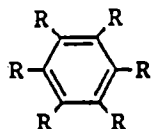
Er bestaan twee soorten mesogene polymeren. De eerste variatie is het lyotrope polymeer, dat de vloeibaar kristallijne structuur in oplossing bezit (bv. aramiden). De tweede variatie is het thermotrope polymeer, dat met het smelten een vloeibaar kristallijne fase vertoont.

In deze literatuurscriptie zal alleen de laatste variatie behandeld worden.



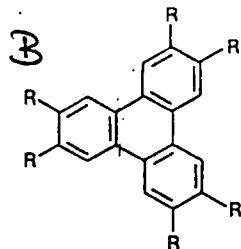
Figuur 3.1 Structuur van diisobutyl silaandiol

A



1: $R = \text{OOC-C}_7\text{H}_{15}$

2: $R = \text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$

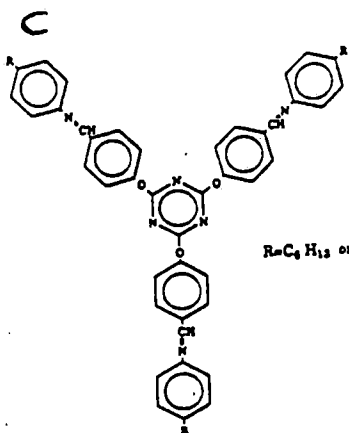


$R = n - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} -$

$n - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO} -$

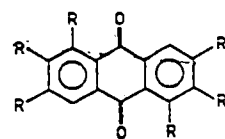
$n - \text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} -$

$n - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} -$

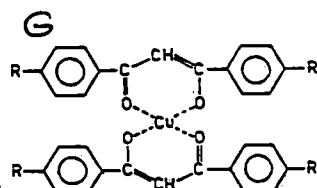
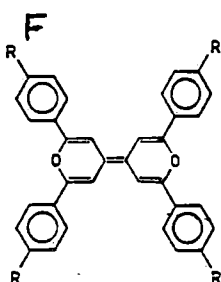
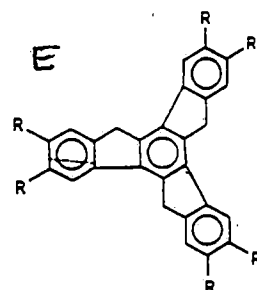


$R = \text{C}_8\text{H}_{17} \text{ or } \text{C}_{10}\text{H}_{21}$

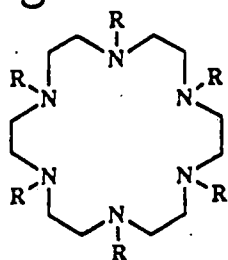
D



E

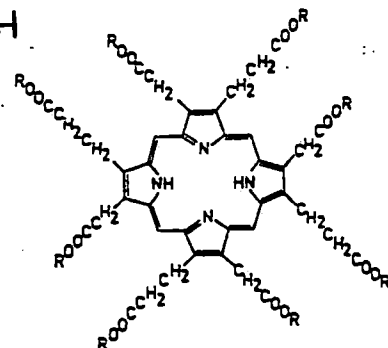


J

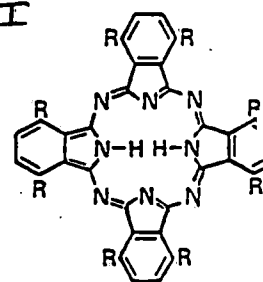


$R = \text{CO-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_{14}\text{H}_{29}$

H

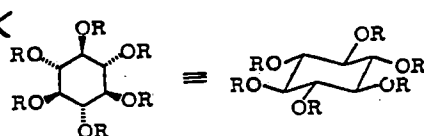


I



$R = \text{C}_8\text{H}_{17}$

K



Figuur 3.2

Discotische mesogene LLC's:

A) benzeen-hexa-n-alkanoaat en benzeen-hexa-(p-ethyn-alkylbenzeen)

B) hexa-n-alkoxy-trifenyleen, hexa-n-alkanoaat-trifenyleen, hexa-n-alkyl-benzoaat-trifenyleen en hexa-n-alkoxy-benzoaat-trifenyleen

C) 1,3,5-tris(4-benzylideen-oxy-4'-alkylaniline)triazine

D) rufigallol-hexa-n-octanoaat

E) hexa-n-alkanoaat-truxeen

F) 2,2',6,6'-tetra-arylbiopyran-4-ylidene

G) bis(p-n-decylbenzoyl)methanato koper

H) uroporphyrin I octa-n-dodecyl ester

I) porphyrin

J) ftalocyanine

K) hexa-O-alkanoyl-scyлло-inositol

3. Discotische laag-moleculaire vloeibaar kristallijne moleculen

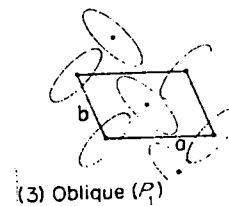
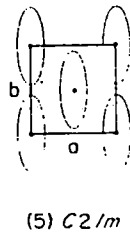
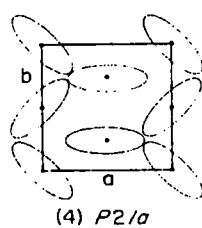
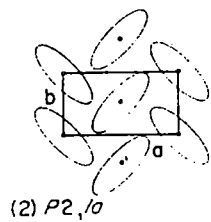
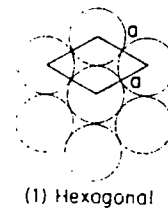
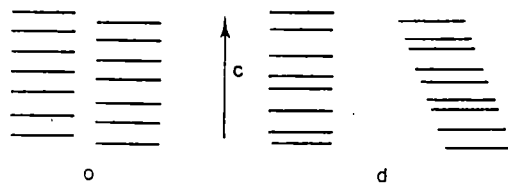
Een discotische configuratie kan bestaan uit bijna platte π -systemen (bv. een aromatische kern), met meestal 6, soms 4 of 8, laterale flexibele substituenten (alkoxy, ester of complexere groepen) [15,16,17]. De substituenten kunnen identiek aan elkaar zijn. De schijven hebben de tendens om zich parallel te richten met de korte assen (de normaal van het gemiddelde platte vlak van het molecuul) [2,4,6,13,18]. Op deze manier kunnen ze een kolom-achtige structuur vormen [1,13,18,19].

Er zijn in het verleden verschillende namen aan deze kolomstructuur gegeven: canonic (kanon = cilinder (gr.)), columnar en discotisch. De laatste naam is ook een aanduiding voor de mesofase [11].

Vele mesogene vormen hebben een discotische structuur: dimere schijven (discotische twins), de pyramide vorm, schijven met een gat in het midden (tubulaire fase) en cilinder-achtige moleculen met een stijve halve schijf aan de uiteinden (phasmidische fase) [2,7].

Een van de eerste voorbeelden van een discotische fase is vreemd genoeg diisobutyl silaandiol. Het molecuul werd in de jaren vijftig gesynthetiseerd, maar pas in 1981 herkend als een discotisch monomeer. De moleculen vormen waarschijnlijk dimeren, die zich dan kunnen stapelen (figuur 3.1) [16,20]. In 1977 synthetiseerde en karakteriseerde Chandrasekhar als eerste een discotisch laag-moleculair vloeibaar kristallijn molecuul: benzeen-hexa-n-alkanoaat (figuur 3.2 A1) [2,3,4,10,14,15,16,17,19,20,21,22,23].

Columnar



Figuur 3.3

De kolomachtige fase.

De lijnen tonen de horizontale vlakken van de schijven. De figuren 1 t/m 5 laten de twee dimensionale traliwerken zien van de kolommen. De cirkels tonen de normaal van de schijven parallel aan de kolomas, de ovalen zijn hellende schijven t.o.v. de kolomas.

3.1 Ordeningen in de discotische fase

De discotische fase telt twee hoofdordeningen: de kolom-achtige fase en de nematische fase. De fasen zijn met D gelabeld om de discotische fase aan te geven [1,2,7,14,22].

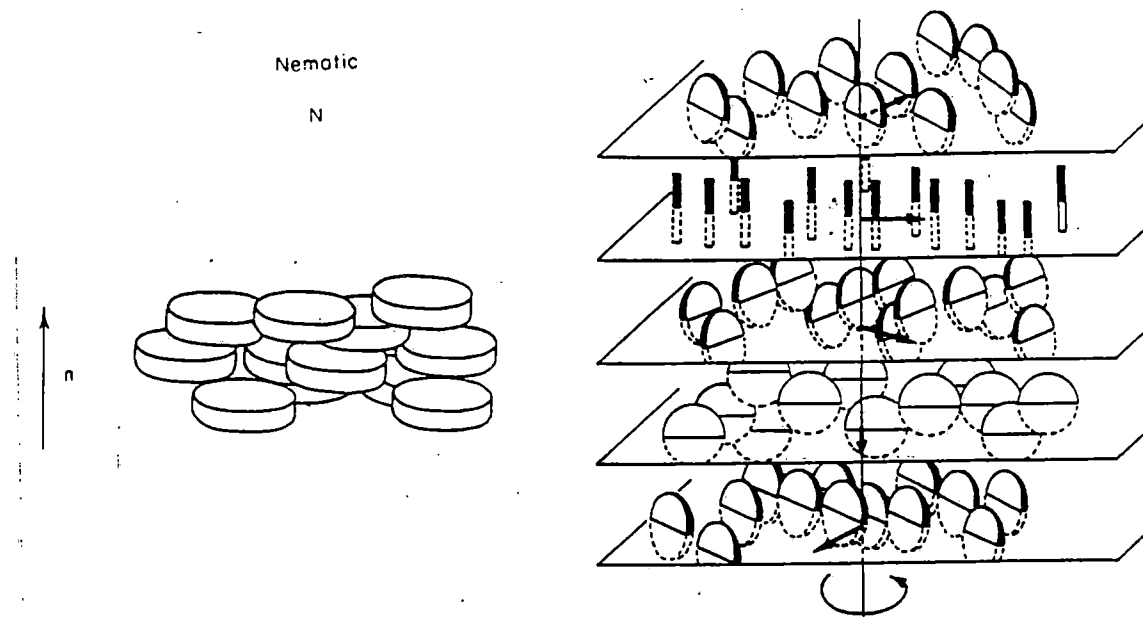
3.1.1 Kolom-achtige fase

De kolom-achtige fase wordt gekarakteriseerd door aperiodiek gestapelde schijven, die een twee-dimensionaal kristallijn traliewerk vormen, maar vloeibaar-achtig zijn in de derde dimensie, d.w.z. dat er geen lange afstand translationele ordening optreedt langs de kolom assen [11]. Deze fase heeft geen intrakolom orde. Het systeem is uniaxiaal, waarbij de normaal langs de kolom as ligt.

Er zijn verschillende structuren bekend in deze fase, die gekarakteriseerd kunnen worden in orde (o) en wanorde (d) van de moleculaire stapeling en de symmetrie van het netwerk [4,18]. De volgende kolom-achtige structuren zijn bekend (figuur 3.3) [4]:

D_{ho}, D_{hd}	Hexagonaal, orde en wanorde
D_{rd}	Rechthoekige wanorde
$P2_1/a$	
$P2/a$	Vlak symmetrie van ruimtelijke groepen
$C2/m$	
D_{obd}	Hellende wanorde

De symmetrie van de kolom is hexagonaal als $a/b = \sqrt{3}$ [11].



Figuur 3.4 De nematische fase en de gedraaide nematische fase of cholesterische fase

Tabel 3.1

Classification of disc-like mesogens phases with respect to temperature

	Solid Crystals	Columnar liquid crystals			Nematic disc-like liquid crystals	isotropic fluid
		disordered rectangular	ordered hexagonal	disordered hexagonal		
Upright (orthogonal)	K	D_{rd}	D_{ho}	D_{hd}	$N_D \uparrow$	I
Tilted	K	D_t				
Chiral (twisted)		$D_t^* (?)$			$N_D^* \uparrow \uparrow$	

$\uparrow$ In truxene derivative the inverse sequence is observed: $K - N_D - D_t - D_h - I^{9,10}$

$\uparrow \uparrow$ This last phase has been discovered very recently

3.1.2 Nematische fase

De nematische fase is een één-dimensionale ordening, waarin de schijven de tendens hebben zich parallel te richten aan de hun normaal: de director n (figuur 3.4) [4,22]. De nematische fase is optisch negatief [11].

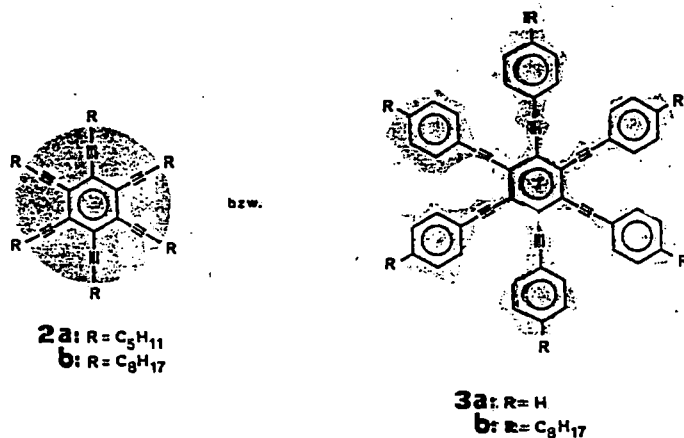
Er bestaat ook een gedraaide nematische fase: de cholesterische fase. Figuur 3.2 B, waarin R gelijk is aan de optische keten $S-(+)C_3H_6(CH_3)(CH_2)_3O-C_6H_6-COO-$ vertoont deze cholesterische fase [4,11].

In tabel 3.1 is een structuurindeling gegeven afhankelijk van de temperatuur [24]. D_t is hier gelijk aan D_{obd} .

Tabel 3.2

Transition temperatures of the hexa-*n*-alcanoyloxy benzenes (HAB)¹

<i>n</i>	<i>K</i> _{II}	R = OCO C _n H _{2n+1}		M	I
		<i>K</i> _I			
6	•	75.7	• 94.5	—	•
7	—		• 81.2	• 87	•
8	—		• 79.8	• 83.4	•
9	—		• 75.6	• 85.4	•
10	•	50.5	• 85.5	—	•

Tabel 3.3 Phasenumwandlungstemperaturen^[a] [°C] und -enthalpien^[b] [kJ/mol] der Hexaethynylbenzol-Derivate 2, und 3 (K = kristalline, D = discotische, N_D = nematisch-discotische, I = isotrope Phase).

Verbindung	Schmelzpunkt	Klärpunkt	stabiler Mesophasenbereich Δ <i>T</i> [K]	Δ <i>H</i> [kJ/mol]	
				Schmelzen	Klären
2a	K→I : -5.3 (-4.5)	^[c] D→I : -16.4 ^[d]	—	— ^[e]	— ^[d]
2b	K→I : 17.2 (21.1)	^[c] D→I : -8.2 ^[d]	—	92.2	— ^[d]
3a	K→I : ≈ 310 (≈ 310) Zers. ^[f]	—	—	—	—
3b	K→N _D : 80.1 (79.6)	^[c] N _D →I: 95.7 (96.6)	15.6 (17.0)	77.4	≈ 0.1

^[a] Polarisationsmikroskop Leitz Laborlux 12 Pol mit Heizzisch Mettler FP 82 (Heizgeschwindigkeit 1 K/min); thermoanalytisch ermittelte Temperaturen in Klammern ().

^[b] DSC-Gerät Mettler TA 3000/DSC 30 (Heizgeschwindigkeit 10 K/min).

^[c] Zuvor kann bei aufheizender Untersuchung der schnell abgekühlten Schmelze eine weitere, metastabile feste Phase mit Schmelzpunkt bei 2a: -12.5°C, 2b: 12.6°C, 3b: 52.5°C beobachtet werden; die in der Tabelle angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf die thermodynamisch stabile Hochtemperaturmodifikation.

^[d] Monotrope Phasenumwandlung D→I; die Umwandlungstemperatur und -enthalpie konnte durch DSC wegen beginnender Kristallisation nicht bestimmt werden.

^[e] Der Enthalpiewert für diese Umwandlung konnte durch DSC wegen Überlagerung mit dem Schmelzpeak der festen Tieftemperaturmodifikation (vgl. ^[c]) nicht ermittelt werden.

^[f] Die DSC-Kurve zeigt bei dieser Temperatur einen exothermen Zersetzungspeak; im Mikroskop ist Verflüssigung unter Verfärbung nach Rotbraun zu beobachten.

3.2 Onderzoek naar discotische LLC's

Er zijn verschillende laag-moleculaire structuren, die een discotische mesofase vertonen (figuur 3.2) [11,21].

Vooraf aan hexa-gesubstitueerde benzeenringen en trifenylenen is veel onderzoek gedaan [6].

3.2.1 Hexa-gesubstitueerde benzeenringen

Volgens Kohne [16] vertonen benzeenringen, gesubstitueerd met $-O-CO-C_nH_{2n-1}$, de volgende verschijnselen (figuur 3.2 A1): homologen $n=5$ en $n=9$ zijn niet vloeibaar kristallijn; homoloog $n=7$ vertoont een klein temperatuurgebied als mesofase ($\Delta T = 6^\circ C$).

Kreuder geeft voor $n=7$ $k = 80$ D 83 i, $\Delta H = 21$ J/g (dit is een hoge overgangsenthalpie voor de overgang van mesofase naar isotroop [24]) [3]. Hierbij vergist hij zich waarschijnlijk en bedoelt $n=8$.

De Jeu noemt de homoloog $n=6$ ook discotisch; het vertoont tussen 80 en 86 °C een kolom-achtige mesofase. Het traliewerk blijkt niet hexagonaal te zijn, al wijkt het er niet ver van af ($a = 28.5 \text{ \AA}$, $b = 17.7 \text{ \AA} \rightarrow a/b = 1.61$) [11].

De fasen zijn hoog visceus.

Destrade [24] heeft van deze hexa-gesubstitueerde benzeenringen een tabel gepubliceerd (tabel 3.2), die niet helemaal overeen komt met de bovenstaande gegevens. Het is duidelijk dat er een controverse bestaat over de mesofase van homoloog $n=6$. Tegenwoordig worden Destrade's gegevens hierover erkend.

Kohne [25] synthetiseerde in 1987 de eerste heteroatoom-vrije hexa-gesubstitueerde benzeenringen (figuur 3.2 A2). In tabel 3.3 staan de fase overgangstemperaturen. Hieruit blijkt dat verbinding 3a door het gemis aan alkylgroepen geen mesofase vertoont. De andere drie moleculen vertonen deze wel: verbindingen 2a en 2b zijn monotroop, 3b is enantiotroop. Dit verschil in mesofase gedrag is, naast het verschil in diameter van de moleculen, waarschijnlijk te herleiden tot de draaibare benzeen substituenten van 3b, die een soort gegolfd stootkussen rond de kern vormen.

De enthalpie van 3b is opvallend laag ($7.4 \cdot 10^{-2}$ J/g).

Tabel 3.4

Transition temperatures of the hexa-*n*-alkoxy triphenylenes (HET)⁴

<i>n</i>	R = O C _n H _{2n+1}		<i>D</i>	<i>I</i>
	<i>K</i>			
1	•	317	—	•
2	•	247	—	•
3	•	177	—	•
4	•	88.6	•	145.6
5	•	69	•	122
6	•	68	•	97
7	•	68.6	•	93
8	•	66.8	•	85.6
9	•	57	•	77.6
10	•	58	•	69
11	•	54	•	66
12	•		•	
13	•		•	49

Tabel 3.5

Transition temperatures of hexa-*n*-alcanoyloxy triphenylenes (HAT)^{4,5}

<i>n</i>	<i>K</i>	R = OCO C _n H _{2n+1}			<i>I</i>
		<i>D₀</i>	<i>D₁</i>	<i>D₂</i>	
1	•	296	—	—	—
3	•	230	—	—	•
4	•	193	—	—	•
5	•	146	—	—	•
6	•	108	—	•	120
7	•	64	—	•	130
8	•	62	—	•	125
9	•	75	—	•	125.5
10	•	67	•	[56]	108
11	•	80	•	93	111
12	•	83	•	[81]	99.2
13	•	86.5	—	•	96

Tabel 3.6

Transition temperatures of hexa-*n*-benzoates of triphenylene (HBT)^{6,A}

<i>n</i>	<i>K</i>	R' = C _n H _{2n+1}			<i>N_D</i>	<i>I</i>
		<i>D₁</i>	<i>D₂</i>			
7	•	210	—	—	—	•
8	•	208	—	—	•	210
9	•	175	—	•	183	192
10	•	185	—	•	189	—
R' = OC _n H _{2n+1}						
4	•	257	—	—	•	300
5	•	224	—	—	•	298
6	•	186	•	193	—	274
7	•	168	—	—	•	253
8	•	152	—	•	168	244
9	•	154	—	•	183	227
10	•	142	—	•	191	212
11	•	145	—	•	179	185
12	•	146	—	•	174	—

3.2.2 Symmetrisch gesubstitueerde trifenylenen

Verschillende hexa-n-alkoxy-trifenyleenmonomeren (figuur 3.2 B1) worden in de literatuur genoemd: 2,3,6,7,10,11-hexakis(butyloxy)trifenyleen ($T_{(D \rightarrow i)} = 146^\circ\text{C}$) [3] en 2,3,6,7,10,11-hexakis-(pentyloxy)-trifenyleen ($T_{(D \rightarrow i)} = 122^\circ\text{C}$, $\Delta H = 12 \text{ J/g}$) [3,6].

Destrade [24] publiceerde de totale tabel van deze trifenylenen (tabel 3.4). Ook hier heeft men te maken met hoog visceuse mesofasen.

De alkylsubstituënt moet blijkbaar een bepaalde lengte hebben voordat een mesofase op kan treden.

Het hexa-n-alkanoaat, $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, trifenyleen (figuur 3.2 B2) $n=5$ vertoont geen vloeibaar kristallijn gedrag. $N=7$ en $n=9$ daarentegen wel, met mesofase gebieden van resp. $\Delta T = 60$ en 50°C [11]. In tabel 3.5 is te zien dat vanaf $n=9$ er polymorfisme optreedt ($D_0=D_{rd}$, $D_1=D_{ho}$, $D_2=D_{hd}$). De D_2 is uniaxiaal, terwijl de D_1 fase waarschijnlijk biaxiaal is [24].

Het is niet verassend dat een tweede discotische fase ontstaat bij het verlengen van de alkyl keten, maar dat er een derde ontstaat bij hogere temperaturen is niet klassiek. De D_0 fase is alleen stabiel voor $n=11$ en metastabiel voor $n=10$ en $n=12$ [24].

De overgang D_1 naar D_2 komt goed overeen met de overgang S_B naar S_E in cilinderachtige LLC's.

De hexagonale fase van triphenyleen-hexa-n-alkanoaat vertoont wel een translationele lange afstand ordening, als uitzondering op de regel. In dit molecuul is een zekere regelmatigheid te constateren in de stapeling van de schijven in elke kolom, maar de ketens zijn in een relatieve wanordelijke staat en de moleculaire middelpunten van de naaste kolommen zijn niet gecorreleerd [11].

Pershan [22] noemt ook de ordening van triphenyleen-hexa-n-dodecanoaat, waarbij verondersteld werd dat de normaal langs de kolom as lag. Toch hebben recente röntgen analyses van dit monomeer aangetoond, dat de moleculen hellen ten opzicht van de normaal [22].

In hexa-n-alkyl-benzooat van trifenylenen (figuur 3.2 B5) treedt voor het eerst een nematische structuur op. Tabel 3.6 laat de fase overgangen zien van deze trifenylenen.

Tabel 3.7

Molecular spacing in the different phases

Compounds	HAB ¹ C ₇ H ₁₅	C ₅ H ₁₁	HET C ₇ H ₁₅	C ₈ H ₁₇	C ₇ H ₁₅	HAT D ₁	C ₁₁ H ₂₃ D ₂	HBT C ₁₁ H ₂₃
Ordering of the discs inside a column	disordered		ordered			disordered		disordered
Intermolecular spacing along the column	4.6 Å		3.6 Å			4 Å		
Two dimensional lattice of the columns	hexagonal		hexagonal			rectangular pgg	hexagonal	rectangular pgg
Parameters of the two dimensional lattice	17.4 Å	19 Å	22.2 Å	23. Å	37.8 22.2 Å	44.9 26.4 Å	26.6 Å	51.8 32.6 Å
Inter columns distance	17.4 Å	19 Å	22.2 Å	23.4 Å	22.2-21.9 Å	26.4-26 Å	26.6 Å	

Tabel 3.6 laat ook de fase overgangen van trifenyleen-hexa-n-alkoxybenzoaten (figuur 3.2 B6) zien, afhankelijk van het aantal koolstofatomen in de alkoxyketens [11]. X-ray studies hebben laten zien dat de schijven in de D_T structuur normaal zijn t.o.v. de kolom assen, wat betekent dat er een assymetrische depositie van de ketens rond de molecuul kernen moet plaats vinden. Vanaf $n=6$ wordt de kolomstructuur gevormd, behalve bij $n=7$. Daarna komen de twee overgangen in de discotische fase: de kolom-achtige en de nematische, waarbij het temperatuurgebied van de nematische fase verkleind wordt naarmate de alkylgroep groter wordt. Bij $n=12$ gaat de kolomstructuur direct over in de isotrope fase. Bij $n=11$ zijn de tralie parameters bepaald op $a = 51.8 \text{ \AA}$ en $b = 32.6 \text{ \AA}$ ($a/b = 1.59$), dat alleen een lichte afwijking van de ware hexagonale symmetrie laat zien [11].

De ether verbinding geeft een groter mesofase gebied in vergelijking met de alkylbenzoaat-trifenylenen. Misschien zorgt deze verbinding ervoor dat de alkylketen meer in het plan van de trifenyleen kern komt te liggen.

Er wordt geen verklaring gegeven voor het feit dat $n=7$ geen discotische fase vertoont.

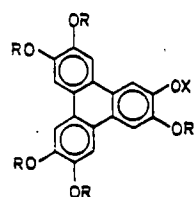
In tabel 3.7 worden moleculaire afstanden van de verschillende gesubstitueerde trifenylenen vergeleken ($pgg=P2_1/a$). De hexagonale parameters van HET zijn kleiner dan de corresponderende moleculen met volledig uitgestrekte alkylketens, wat wijst op wanorde in de ketenconformatie [26].

De ruimte tussen de gestapelde schijven zal afhankelijk zijn van de positie van de substituenten. Het is duidelijk dat trifenylenen beter te rangschikken zijn dan benzeenringen. Dit kan gebaseerd worden op Destrade's hypothese, dat kolommen van gelijke dikte gevormd kunnen worden van schoefvormig gestapelde schijven.

Daarnaast zorgt een carbonyl verbinding blijkbaar weer voor extra ruimte. De mesofase van hexa-n-alkanoyloxy-benzeen en de hoogste temperatuur mesofase van hexa-n-alkanoyloxy trifenyleen zijn twee fasen, die dezelfde structuur hebben, maar absoluut niet mengbaar zijn. Dit is te verklaren door hun geometrische structuur: in tabel 3.7 is te zien dat hun kolomdiameter sterk van elkaar verschillen. Ook de temperatuurgebieden zijn zeer verschillend (tabellen 3.2 en 3.5).

Tabel 3.8

Fase overgangen van asymmetrisch gesubstitueerde trifenylenen met één andere substituent



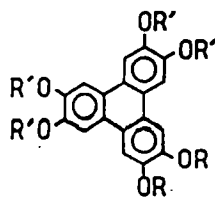
R	X	fase overgangen (°C)				Lit.
1	CH ₃ -CO-	k	a)	D _{ho}	161 i	a5
2	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₇ -	k	32	D _{ho}	55 i	a5
3	HO-(CH ₂) ₆ -	k1	41	k2	66 D _{ho} 77 i	a11
4	AcO-(CH ₂) ₆ -	k	45	D _{ho}	50 i	a11
5	CH ₃ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -	k	65	D _{ho}	140 i	a11
6	HO-(CH ₂) ₂ -	k	69	D _{ho}	101 i	a11

R = C₆H₁₁-

a) smeltpunt is nog niet gedetecteerd, misschien door superkoeling

Tabel 3.9

Transition temperatures of dissymmetric hexa-*n*-alkoxy triphenylenes¹¹



Reaction temperature of 200°C.					
n	m	R = OC _n H _{2n+1} R' = OC _m H _{2m+1}		D	I
		K			
6	8	•	47	•	84
8	6	•	47	•	84
5	9	•	53	•	71
9	5	•	54	•	74
5	10	•	61	•	63
10	5	•	57	•	(56)
11	5	•	61	—	

3.2.3 Asymmetrisch gesubstitueerde trifenylenen

Eén substituent verschilt

Tabel 3.8 laat de overgangstemperaturen van asymmetrisch gesubstitueerde hexa-n-alkoxy-trifenylenen zien, waarvan één substituent verandert is. Deze moleculen vertonen maar één mesofase, gekarakteriseerd door een lage overgangstemperatuur van kristal naar mesofase. Optische structuren zijn gelijk aan de corresponderende symmetrische alkoxy-trifenylenen met een hexagonaal geordende kolomstructuur.

Molecuul 1 en 5 geven aan dat een carbonyl verbinding een stabiliserende werking heeft t.o.v. het symmetrische molecuul ($n=5$; tabel 3.4), ondanks het verschil in lengte met de andere substituenten (vooral bij molecuul 1). Blijkbaar ondergaan de sterke dipolen van de acetoxy groep een wisselwerking. Hoe verder de carbonyl verbinding echter verwijderd wordt van de trifenyleen kern, hoe minder invloed het heeft op de grootte van het mesofase gebied. Dan gaat de lengte van de substituent meetellen. Hoe langer deze wordt t.o.v. de andere vijf substituenten, hoe kleiner de mesofase wordt. Hierbij moet wel aangetekend worden dat een C=C binding dan blijkbaar weer stabiliserend werkt (molecuul 2).

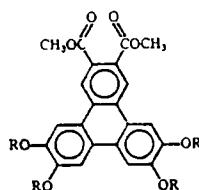
Ook hier wordt geen polymorfisme vertoont.

Twee substituenten verschillen

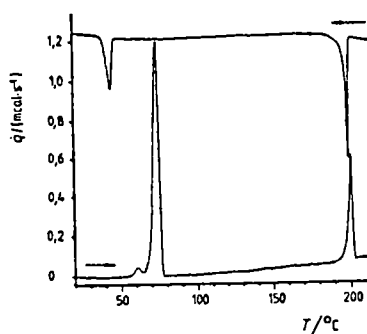
Tabel 3.9 laat asymmetrisch gesubstitueerde trifenylenen zien met twee andere substituenten. Naarmate m groter wordt dan n verschilt de mesofase steeds meer van de symmetrische. Bij $|m-n|=5$ is de asymmetrie te groot geworden en is de mesofase bijna verdwenen.

Wenz [21] synthetiseerde een assymetrisch trifenyleen monomeer: dimethyl 6,7,10,11-tetrapentoxo-2,3-dicarboxylaats-trifenyleen (figuur 3.5). DSC analyse (figuur 3.6) laat drie endotherme signalen zien bij 60, 73 en 202 °C. De overgangsenthalpieën zijn respectievelijk 0.8, 33 en 13 kJ/mol. Bij afkoeling van de isotrope smelt, verschijnen er stervormige structuren met een diameter van ± 0.2 mm (figuur 3.7). Deze structuur is al vaker gerapporteerd voor discotische materialen. Het molecuul vertoont een discotische mesofase in het temperatuurgebied 73-202 °C. Het DSC piekje bij 60 °C correspondeert waarschijnlijk met een kristal-kristal-overgang.

Ook hier valt weer op dat een carbonyl verbinding het mesofase gebied vergroot. De clearing temperatuur ligt hoger dan bij het trifenyleen met één verschillende substituent (tabel 3.8 verbinding 1).



Figuur 3.5 6,7,10,11-tetrapentoxy-2,3-dimethylcarboxylaats-triphenyleen



Figuur 3.6 DSC curven van dimethyl 6,7,10,11-tetrapentoxy-2,3-dicarboxylaats-triphenyleen



Figuur 3.7 Discotische structuur onder de microscoop van dimethyl 6,7,10,11-tetrapentoxy-2,3-dicarboxylaats-triphenyleen

Deze LLC's accepteren blijkbaar een sterke verlaging in symmetrie. Met een carbonyl verbinding wordt de thermo-stabiliteit van de D_{ho} mesofase zelfs geaccentueerd. Dit zou een nieuwe kijk op discotische LLC's kunnen stimuleren, met name in de schijfvormige moleculen met permanente dipolen [6].

Tabel 3.10

Transition temperature of hexa-*n*-alkanoyloxy truxenes (HATX)

<i>n</i>	<i>K</i>	R = OCO C _n H _{2n+1}		<i>D_h</i>	<i>I</i>
		<i>N_D</i>	<i>D_r</i>		
6	• 112	• (96)	• 138	• 280†	•
7	• 98	• (85)	• 140	• 280†	•
8	• 88	• (87)	• 141	• 280†	•
9	• 68	• 85	• 138	• 280†	•
10	• 62	• 89	• 118	• 250†	•
11	• 64	• 83.5	• 130	• 250†	•
12	• 57	• 84	• 107	• 249†	•
13	• 58	• 83	—	• 235†	•

†with some decomposition of the sample

Tabel 3.11

Transition temperature of ruffigallol hexa-*n*-octanoate¹⁴

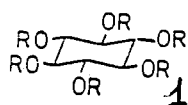
<i>K</i>	R = OCO C ₇ H ₁₅		<i>D₁</i>	<i>I</i>
	<i>D₂</i>			
• 107.5	• [95]		• 127.5	•

3.3 Rufigallol

Van hexa-gesubstitueerde rufigallol (figuur 3.2 D) is maar één derivaat gekarakteriseerd ($n=8$) (tabel 3.10). De D_1 fase is geheel mengbaar met de D_1 fase van hexa-n-alkanoyloxy-trifenyleen [24].

3.4 Truxenen

Truxenen (figuur 3.2 E) vertonen een geheel nieuw fenomeen ten opzichte van de trifenylenen: een geïnverteerde nematisch-kolomachtige mesofase (tabel 3.11). De discotische mesofasen komen gedeeltelijk overeen met hexa-n-alkoxy-trifenyleen (D_h) en met hexa-n-alkanoyloxy-trifenyleen ($D_r=D_1$) [24].



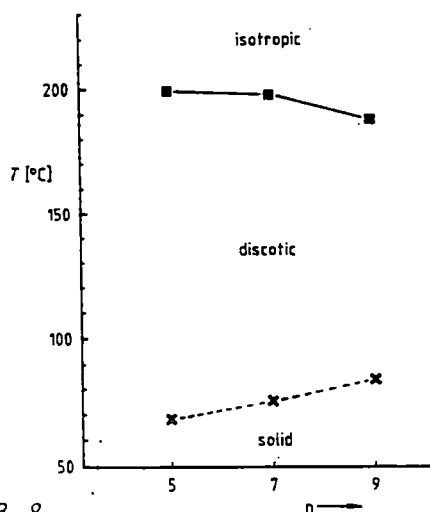
- 1a, R = $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CO}$
 1b, R = $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CO}$
 1c, R = $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{CO}$

Tabel 3.12

Phase transition temperatures [a] and phase transition enthalpies [b] (ΔH) of the cyclohexane derivatives 1a-c.

	M.p. [°C] (C→D)	Clar. pt. [°C] (D→I)	Stabile meso- phase region ΔT [°C]	ΔH [kJ/mol]p	
				C→D	D→I
1a	68.5	199.5	131.0	21.15	8.84
1b	75.5	198.5	123.0	43.30	9.47
1c	84.0	188.7	104.7	53.07	10.28

[a] Polarizing microscope with Mettler hot stage FP2. [b] DSC Du Pont 1090; phase transitions, crystalline→discotic (C→D) or discotic→isotropic (D→I).



Figuur 3.8

Phase transition temperatures of the hexa-*O*-alkanoyl-*scylo*-inositols 1a-c (× crystalline→discotic; ■ discotic→isotropic; n = number of alkyl carbon atoms of the groups R in 1).

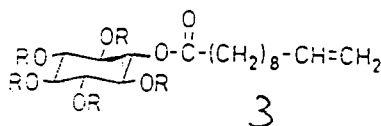
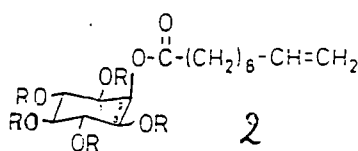
Tabel 3.13

Transition temperatures of the inositol derivatives 3, 6 and the mixtures of 5 and 6

No.	R	Transition temperatures in °C					
2 [8]	CO-C ₆ H ₁₃	C ₁	2	C ₂	43	I†	
2	CO-C ₇ H ₁₅	Oil				†	
3 + 1	CO-C ₆ H ₁₃	C	89	D	187	I†	
3 + 1	CO-C ₇ H ₁₅	C	41	D	177	I†	

† Measured by D.S.C.

‡ Determinated by polarization microscopy.



3.5 LLC's met een niet aromatische kern

3.5.1 Inositolen

Scyllo-inoitolen (figuur 3.2 K) zijn hexa-gesubstitueerde cyclohexanen, waarvan de substituenten allemaal in de equatoriale positie zitten [15]. Kohne [16] synthetiseerde drie hexa-O-alkanoyl-scylo-inoitolen, die een discotische mesofase vertonen (tabel 3.12, figuur 3.8). Analyses onder de microscoop vertonen een hexagonale kolom-achtige structuur.

Een vergelijking met benzeen- (tabel 3.2) en trifenyleenanalogen (tabel 3.5) laat zien dat de scyllo-inoitolen een veel grotere en stabielere mesofase bezit. Waarschijnlijk passen de moleculen van de inoitolen goed in elkaar en zijn moeilijk uit die positie te halen. Platte schijven daarentegen zijn veel mobieler t.o.v. elkaar.

De overgangsenthalpiën van mesofase naar isotroop komen echter goed overeen met de trifenyleenanaloo.

Door hun weke UV absorptie ($n=5$: $\lambda_{\max}=211$ nm ($\epsilon=357$ L/mol/cm)) kunnen deze scyllo-inoitolen geschikte anisotrope, discotische matrixen zijn voor de spectroscopische studies van aromatische moleculen [16].

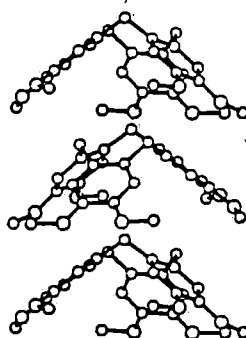
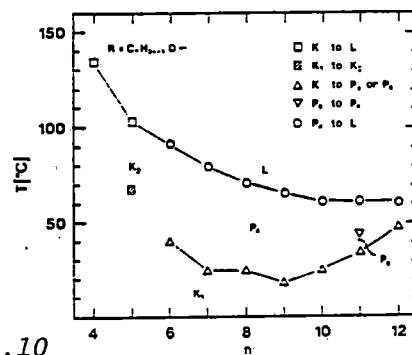
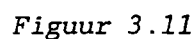
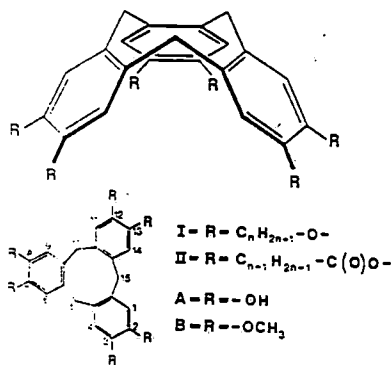
Kohne [15] heeft ook asymmetrisch gesubstitueerde inoitolen onderzocht (tabel 3.13). Het is tot nu toe niet gelukt om monomeer 3 van 1 te scheiden, daarom is het mengsel (molverhouding monomeren 3:1 = 60:40) opgenomen in de tabel. De myo-inoitol, met één groep in de axiale positie en vijf in de equatoriale positie, vertoont geen vloeibaar kristallijn gedrag. Het scyllo-mengsel wel, bijna in hetzelfde temperatuurgebied en type als puur monomeer 1. Dit zou begrijpelijk zijn omdat hun structuur alleen verschilt in de periferie. Dit komt echter niet overeen met trifenyleen substituties (tabel 3.4 en 3.8). Waarschijnlijk speelt de structuur van het inoitol molecuul een grotere rol, dan de substituent.

3.5.2 Piramide vormige moleculen

Twee series laag-moleculaire vloeibaar kristallijne moleculen, bestaande uit een stijve piramidevormige centrale kern en zes gelijke flexibele zijketens, zijn gesynthetiseerd en gekarakteriseerd door Zimmerman (figuur 3.9) [8]:

- 1) hexa-n-alkoxy-tribenzo-cyclononen
- 2) hexa-n-alkanoyloxy-tribenzo-cyclononen

Transition temperatures (in degrees centigrade) and enthalpies (in kJ/mole) for the hexaalkyloxycyclo-nonenes ($R = C_nH_{2n+1}O-$) studied in the present work^a.



In de eerste serie verschijnen er enantiotrope mesofasen voor homologen waarvan het aantal koolstof atomen in de zijketen gelijk of groter is dan zes (tabel 3.14, figuur 3.10).

In de tweede serie vertonen alle bestudeerde moleculen een mesofase ($n = 8-15$) (tabel 3.15, figuur 3.11).

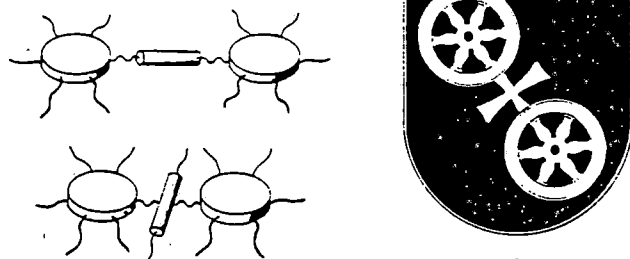
Sommige van de moleculen vertonen dimorfisme (1-11, 2-12 tot 2-14) en zelfs trimorfisme (2-11). In totaal worden er vijf verschillende mesofasen geobserveerd. Sommige van deze zijn stabiel bij kamertemperatuur. Optische metingen laten zien dat deze mesofasen kolom-achtig zijn. De optische anisotropie van deze moleculen is negatief. De mesofasen zijn zeer visceus. De eerste serie moleculen is uniaxiaal, maar wel van eindige orde. De moleculen van de tweede serie zijn waarschijnlijk biaxiaal.

Dankzij de piramide-achtige vorm van de kern van het molecuul, is er een speciale moleculaire rangschikking voor deze mesofasen mogelijk (figuur 3.12). Ze worden piramidische mesofasen genoemd.

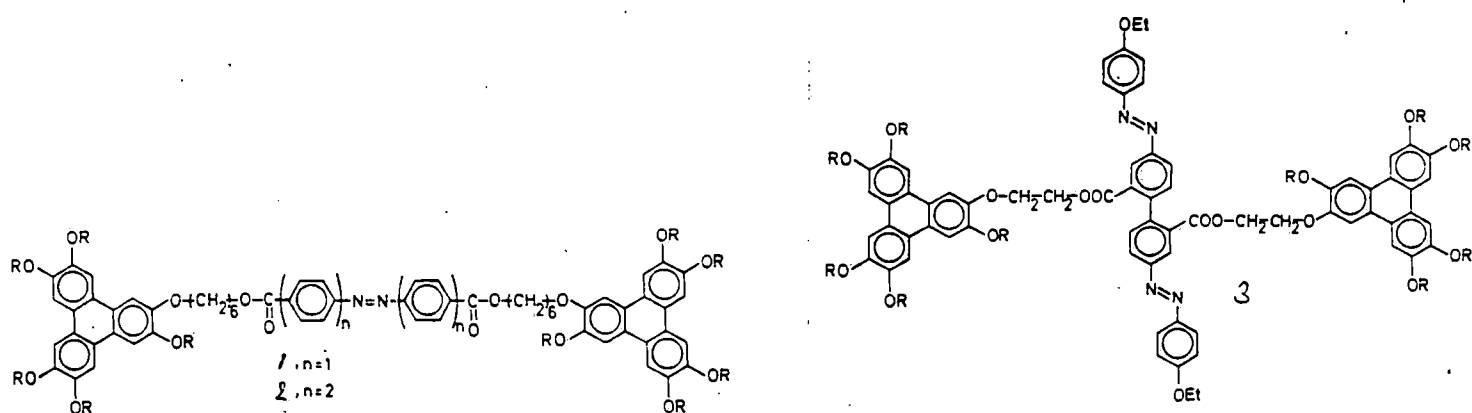
De mengbaarheid van de componenten uit de twee series met hexa-*n*-alkoxytrifenyleen series is bestudeerd. Deze componenten hebben een gelijke moleculaire symmetrie en de grote van de kern komt overeen met de projectie van de tribenzo-cyclononen loodrecht op het plan van het molecuul. In al deze experimenten werd geen totale mengbaarheid in een mesofase staat van de respectievelijke mesogenen gevonden.

De symmetrisch gesubstitueerde homologen zullen een elektrisch dipool bezitten langs de C_3 as. Dit kan belangrijke consequenties hebben voor de moleculaire pakking en andere fysische eigenschappen.

Dit kroon molecuul is interessant voor de bereiding van host-guest systemen [23].



Figuur 3.13 Schematische voorstelling van schijf-cilinder vormige oligomeren (waarvan de tweede te vergelijken is met het "Wiel van Mainz")



Figuur 3.14 Molecuulstructuren van schijf-cilinder, vormige oligomeren

Tabel 3.16 Phase transitions, Yields, relative molecular weights, and mass spectrometric data for 2-9.

Compd.	Phase transitions T [°C] [a] (ΔH [J g ⁻¹])	Yield [%] [d]	M_r [g mol ⁻¹]	m/z [b]
1	amorphous at $T > 0^\circ\text{C}$	73	1784.4	1784 (MH^+)
2	k 72 lc 120 i (10) (12)	69	1936.6	1936/1952
3	k 167 i	61	1940.6	1938 (M^+)

[a] Abbreviations: k, k_1 , k_2 , crystalline; D_{hex} , discotic mesophase with hexagonally packed columns and order (= regular distances) of the molecules in a column; lc, liquid crystalline; new mesophase, see Fig. 3 and the explanation in the text; n, nematic phase; i, isotropic phase. [b] Field desorption MS for 2, 3, 6, and 7; intensity of the molecular ion always at 100%. Fast atom bombardment (FAB) MS for 4, 5, and 9; matrix, *m*-nitrobenzaldehyde; 5 contains azoxy homologue [28]. [c] 2 and 3 are formed together. [d] Clearing point only observable in the supercooled melt; monotropic phase. [e] Electron-impact-ionization MS; relative intensity of the molecular ion: 58%.

3.6 Oligomeren

3.6.1 Oligomeren van cilinder en schijf

Moleculen gevormd van schijven en cilinders zijn interessant in de geïntegreerde optiek, omdat ze een macroscopische biaxiale nematische fase kunnen vormen. Deze fase wordt gekarakteriseerd door een tweede director as. Optische biaxialiteit kan niet bereikt worden in mengsels van een nematische en een discotisch nematische fase, omdat dan fasenscheiding optreedt. Door een oligomeer te vormen van schijf en cilinder is deze ontmenging te voorkomen [2].

Drie oligomeren zijn door Kreuder [2] gesynthetiseerd. Figuur 3.13 laat de schematische configuratie zien, figuur 3.14 de molecuulstructuren en tabel 3.16 de overgangstemperaturen.

De trimesogeen 1 is amorf, het molecuul 2 vormt een geheel nieuwe hooggeordende mesogene structuur en molecuul 3, ook wel het "Wiel van Mainz" genoemd door zijn overeenkomst met het wapen, vertoont een sferolitische kristallijne structuur.

Er zijn twee redenen aan te geven waarom molecuul 1 een amorfe structuur vertoont. In de eerste plaats zijn er te weinig benzeen moleculen tussen de trifenylenen om een stijf tussenstuk te vormen. In de tweede plaats vormen de twee hexyl spacers een te grote flexibele keten om een normale discotische fase te vertonen.

Molecuul 2 vertoont een hoog visceuse mesofase, dat op een smectische S_B structuur lijkt. Ook wordt er een regelmatige stapeling gevonden, dat lijkt op een discotische fase. Figuur 3.15 laat een schematische structuur van de stapeling van molecuul 2 zien. De overgangsenthalpie (12 J/g) duidt ook op het bestaan van een geordende mesofase.

Een vergelijking met het trifenyleen, dat als schijf gebruikt is (tabel 3.8), geeft aan dat de geïncorporeerde benzeenringen een grote invloed hebben. De mesofasen zijn totaal verschillend.

De isotrope smelt van molecuul 3 kan supergekoeld worden tot 120 °C ($T_m = 167$ °C), wat het bestaan van een mesofase uitschakelt. Mengsels met moleculen met een typische nematische of D_{ho} structuur heeft geen enkel effect op de kristallijne fase. Misschien is het mogelijk een vloeibaar kristallijn "Wiel van Mainz" te synthetiseren door laterale substituenten op de moleculaire as te plaatsen, en zo kristallisatie te verhinderen.

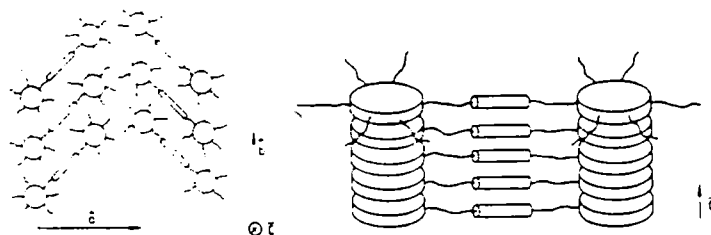
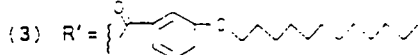
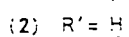
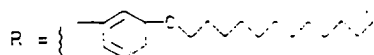
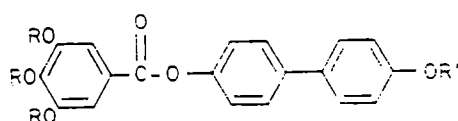
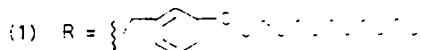
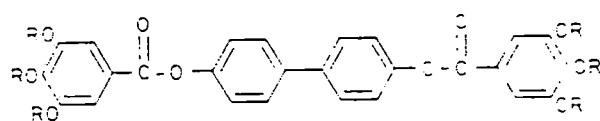


Fig. 3. Structure of the mesophase of 5. Left: Layer structure of the trimesogens stacked regularly along the c axis (a , layer vector). Right: Stack structure.

Figuur 3.15 Schematische tekening van de stapeling van molecuul 2

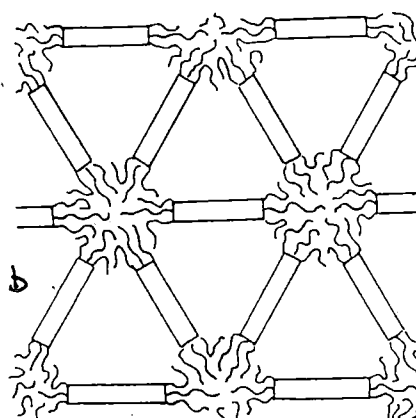
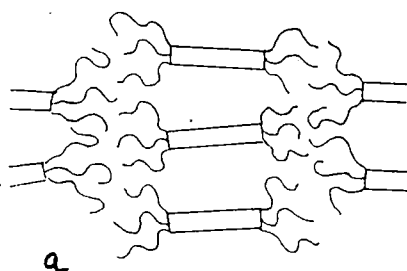


Tabel 3.17

Transition temperatures, enthalpies.

Compound	Transition	Temp. °C	ΔH (kJ mol ⁻¹)
(1)	K — Hex	87	
	Hex — I	90	4.73
(2)	K — Hex	64	
	Hex — I	74	1.42
(3)	K — I	86	95.39
	N — I	186 ^a	5.61

* K: crystal, Hex: hexagonal columnar mesophase, I: isotropic liquid, N: nematic phase. ^c Measured on Perkin-Elmer DSC 2. ^e Crystalline polymorphism. ^d Monotropic transition.



Figuur 3.16 a) Structuur van de phasidische moleculen
b) Structuur in de mesofase

3.6.2 Phasmidische moleculen [12]

Phasmidische moleculen bestaan uit een stijve kern met twee halve schijfvormige als uiteinden. Deze uiteinden bestaan uit de bekende kern van een discotisch monomeer, maar die in plaats van zes maar drie substituenten bevat (figuur 3.16a). Verschillende moleculen zijn gerapporteerd die een phasmidische fase hebben: bijv. tereftal-bis[4-(3',4',5',-tri-n-dodecyl-oxybenzoyloxy)aniline] vertoont een hoog temperatuur kolom-achtige mesofase en een laag temperatuur strook-achtige fase. Waarschijnlijk vormen de substituenten clusters, waardoor er een waaier van stijve kernen ontstaat, die de kolom-achtige mesofase vertonen (figuur 3.16b) [27].

Malthête synthetiseerde drie moleculen (tabel 3.17):

- 1) Hexa-(3,4,5-tri-(p-n-dodecyloxybenzyloxy)-dibenzoaat (molecuul 1)
- 2) 3,4,5,-tri-(p-n-dodecyloxybenzyloxy)-(4,4'-phenylphenol)-benzoëzuur (molecuul 2)
- 3) 3,4,5,-tri-(p-n-dodecyloxybenzyloxy)-(4-phenyl-4'-phenyl-(p-n-dodecyloxybenzoyloxy))-benzoëzuur (molecuul 3)

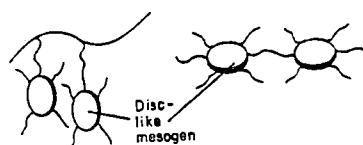
Molecuul 1 heeft een korte stijve kern en omvangrijke uiteinden. Röntgen analyse laat zien dat het molecuul een kolom-achtige mesofase vertoont, waarbij de kolommen een hexagonaal traliewerk vormen. Blijkbaar gedraagt de benzyloxy groep zich als een groot en stijf ankerpunt, dat efficiënt de ruimte rond de stijve kern kan opvullen en zo kolom-achtige mesomorfisme vertonen.

Molecuul 2 vertoont ook een kolom-achtige fase. Het bestaan van een polaire groep als een phenolische OH in een hexagonale fase geeft misschien de mogelijkheid andere mesogene te maken met een permanent dielectrisch dipoolmoment.

Molecuul 3 was gesynthetiseerd om thermotropische biaxiale nematische eigenschappen te verkrijgen. Maar deze component vertoont een metastabiele nematische fase, waarvan de optische eigenschappen nog niet bekend zijn.

Het is dus mogelijk om in cilinder-achtige groepen polaire groepen te introduceren, die een discotische fase zouden kunnen vertonen.

Het is verbazingwekkend dat de laatste twee moleculen überhaupt een mesogene fase vertonen. Dit is in tegenstelling tot wat algemeen aangenomen wordt wat betreft de relatie tussen moleculaire structuur en de eigenschappen van thermotropische vloeibaar kristallijne moleculen.

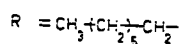
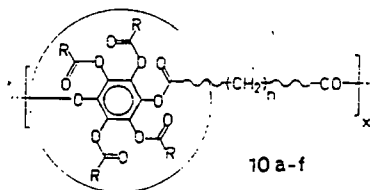


Figuur 4.1 Discotische hoofd en zijketen polymeren

4. Discotische vloeibaar kristallijne polymeren

De toepassing van discotische LLC's op polymeren systemen is moeilijk in te schatten. Een rechte hoofdketen met een voldoende densiteit van laterale substituenten kan een kolom-achtige structuur hebben, maar of deze ook flexibiliteit vertoont is niet makkelijk in te schatten. Het is in ieder geval interessant om te zien of de schijven gebruikt kunnen worden om discotische polymeren mesofasen te vormen [3,18].

Er zijn tot nu toe twee soorten discotische LCP's gesynthetiseerd: hoofd- en zijketen discotische polymeren (Figuur 4.1) [1,13,17, 18]. Deze polymeren zullen apart behandeld worden.



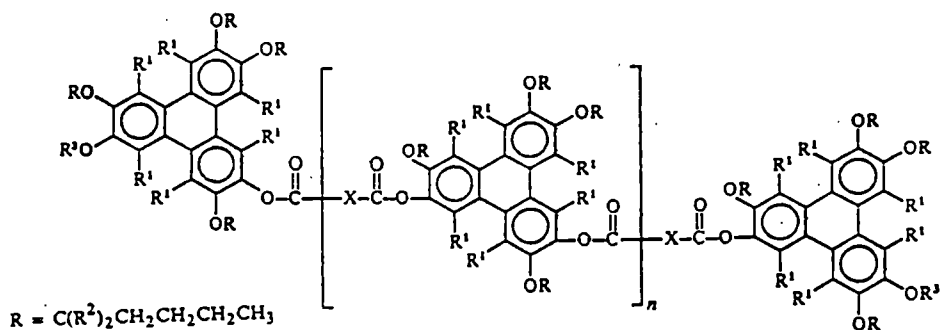
Tabel 4.1 Fase overgangen van een met benzeenringen geïncorporeerd hoofdketen polymeer

Polymer	Spacer length n	Phase transition ^{a)} temperatures in °C	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\bar{M}_n / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ ^{b)}
10a	7	g 54 i	—	—
10b	8	g 55 i	—	10 400
10c	10	g 55 D 95 i	18	9 800
10d	12	g 54 D 97 i	19	12 400
10e	14	k ^{c)} 64 D 92 i	5	12 100
10f	20	g 30 i	—	6 600

^{a)} g: glassy; i: isotropic; D: discotic mesophase.

^{b)} Vapour pressure osmometry (VPO); CHCl_3 ; $T = 25^\circ\text{C}$.

^{c)} k: partially crystalline, $\Delta H (64^\circ\text{C}) = 12 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.



Tabel 4.2 Fase overgangen van trifenyleen hoofdketen polymeren

Systeem	X	R ₁	R ₂	R ₃	n	fase overgangen (°C)	Lit.
1	(CH ₂) ₁₀	H	H	-	-	g 35 d 195 i	a4
						g 50 d 220 i	a33
2	(CH ₂) ₁₀	D	H	-	-	g 57 d 143 i	a7
3	CD ₂ -(CH ₂) ₈ -CD ₂	H	H	-	-	g 50 d 220 i	a4
4	(CH ₂) ₁₄	D	H	C ₅ H ₁₁	0	d 147 i	a9
5	(CH ₂) ₁₄	H	D	C ₅ H ₁₁	0	d 147 i	a9
6	(CH ₂) ₁₄	H	H	-	-	g 60 d 150 i	a4
7	(CH ₂) ₁₄	D	H	CO-CH ₃	59	g 57 d 143 i	a9
8	(CH ₂) ₁₄	H	D	CO-CH ₃	33	g 58 d 140 i	a9
9	(CH ₂) ₂₀	H	H	-	-	g 35 i	a4

4.1 Discotische hoofdketen LCP's

In discotische hoofdketen polymeren zijn 10 tot 100 schijfvormige moleculen ingebouwd. Deze kunnen verbonden zijn door flexibele spacers, waardoor de polymeren mesofasen overeenkomen met de mesofasen van de monomeren [17].

Het is ook mogelijk de monomeren zonder spacer in te bouwen, waardoor men een zeer stijve hoofdketen verkrijgt.

4.1.1 Benzeen groepen in de hoofdketen

Benzeen hoofdketen polymeren zijn door Kreuder [3] gesynthetiseerd. Tabel 4.1 laat duidelijk de invloed zien van een spacer tussen de schijven in de hoofdketen [14,7]. Het volgende valt over de polymeren te zeggen:

1) Een optimum in de discotische fase wordt bereikt met 12 koolstofatomen voor een benzeen groep als schijf, boven en onder welk aantal de discotische fase weer verkleint. Bij spacers kleiner dan $n=12$ ($n=7$ of 8) zijn de spacers te klein om de schijven de ruimte te geven een mesofase te vormen. Bij $n=20$ verdwijnt de discotische mesofase geheel. Dit komt niet overeen met polymeren met cilinders als mesogene groepen.

2) De overgang $D \rightarrow i$ vindt plaats bij een hogere temperatuur vergeleken met LLC's van hexa-*n*-octanoaat-benzeen (paragraaf 3.2.1). Ook is het temperatuurgebied van de discotische fase veel groter. Dit toont aan dat de discotische mesofase gestabiliseerd wordt door de polymeerfixatie.

3) De overgangsenthalpieën van de polymeren $n=10$ en $n=12$ komen overeen met de LLC hexa-*n*-octanoaat-benzeen. Bij $n=14$ is een verlaging van de enthalpie te constateren. Dit zou uit te leggen zijn als een verandering in de mesofase bij verlenging van de spacer.

Intracolumnar (d) and Intercolumnar (D) Distances

3-7: R = (CH₂)₄CH₃

Overgangsenthalpiën afhankelijk van de spacer

4.1.2 Trifenylenen in de hoofdketen

Polymeren, bereid met alkoxy-trifenyleenmoleculen (substituenten $n=5$) zijn onderzocht (tabel 4.2). De trifenylenen vertonen eenzelfde vloeibaar kristallijn gedrag als de benzeen hoofdketen polymeren [3,7]:

1) Bij alifatische zijketens van 10 of 14 methyleen groepen vertonen de polymeren een discotische fase. Voor $n=14$ is de structuur met röntgen onderzocht. De structuur komt precies overeen met hexa-*n*-pentyloxy-trifenyleen. Dit betekent dat de flexibele spacer in de keten de tralieparameters niet beïnvloedt. Oriëntatie resulteert in een uniplanar axiale structuur [18]. Bij 20 methyleengroepen gaat de vaste fase direct over in de isotrope fase.

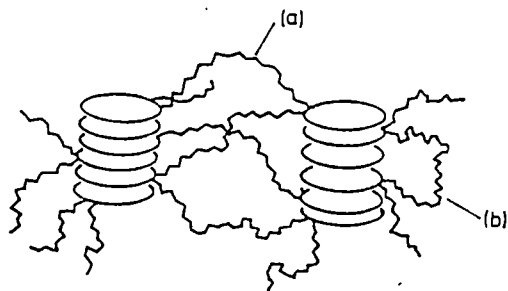
2) De clearingtemperaturen zijn hoger dan de hexa-ethers of esters van trifenyleen LLC's (paragraaf 3.2.2). Ook het temperatuurgebied van de mesofase is groter in vergelijking met de LLC's [17]. De polymeren ondergaan een eerste orde fase overgang van een hoog visceuse mesofase naar de isotrope smelt met een lage viscositeit. De structuren kunnen nog niet geclassificeerd worden in een bekende mesofase.

3) De overgangsenthalpieën van de polymeren komen overeen met de overgang van de LLC (paragraaf 3.2.2): ΔH (molecuul 1) = 15 J/g, ΔH (molecuul 3) = 19 J/g, ΔH (molecuul 6) = 7 J/g. Alleen het polymeer met spacer $n=14$ heeft een lagere enthalpie, wat overeenkomt met het benzeen polymeer met spacer $n=14$. De clearingtemperaturen en de overgangsenthalpieën worden lager bij een langere spacer. Alle polymeren kunnen worden ingevroren zonder dat hun structuur verandert onder de microscoop [17].

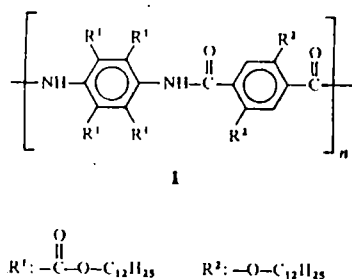
4) de intramoleculaire afstand tussen twee mesogenen is gelijk in monomeren, dimeren en hoofdketenmesogenen ($n=14$) (tabel 4.3). De interkolom afstand gaat echter omhoog. De spacer, die iets groter is dan twee substituenten, beïnvloedt dus de densiteit van de kolompakking [1].

5) Substitutie van D heeft duidelijk invloed bij een spacer $n=10$. Bij $n=14$ is deze invloed geheel verdwenen.

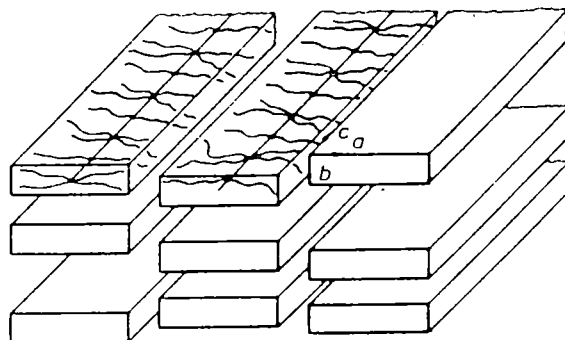
Wenz synthetiseerde hoofdketen polymeren van dimethyl 6,7,10,11-tetrapentoxo-2,3-dicarboxylaat-trifenyleen (figuur 3.4), waar de schijf aan één benzeenring in het polymeer is ingebouwd (figuur 4.2). Het polymeer met 12 methylgroepen als spacer vertoont bij opwarmen twee endotherme signalen bij 93 en 163 °C. De overgangsenthalpieën zijn respectievelijk 7.1 en 9.2 kJ/mol. De polymeren met andere spacerlengtes vertonen een gelijk gedrag met de uitzondering van het polymeer met spacer $n=8$ waarvan de eerste overgangspiek



Figuur 4.5 Schematische weergave van de stapeling van discotische mesogenen in een hoofdketen polymeer



Figuur 4.6 Discotische polyamide



Figuur 4.7 Schematische weergave van de stapeling van stijve polyamide ketens

Meridional reflection:	0,63 nm
Equatorial reflections:	2,85 nm 1,43 nm 0,95 nm
Amorphous halo:	0,45 nm (Bragg)

niet gezien wordt (figuur 4.3). De enthalpieën van de eerste overgangen gaan sterk omhoog met grotere spacerlengte, terwijl de enthalpie van de tweede overgang langzaam omlaag gaat bij vergroting van de spacer (figuur 4.4). Dit komt overeen met de andere hoofdketen trifenylenen.

De discotische fase van deze polymeren gedragen zich niet als een vloeistof en zelfs, vlak onder het clearing punt vloeien de samples niet onder invloed van de schuifkracht. Het polymeer reageert bij de eerste overgang als een zich in de semi kristallijne fase bevindend polymeer. Waarschijnlijk reageert het polymeer zo, omdat de schijven gestapeld zijn in kolommen, waartussen de spacers een rigide netwerk vormen, waardoor de schijven alleen kunnen bewegen binnen een beperkt hoekdeel en de hele kolom in een beperkte ruimte (figuur 4.5) [7,21].

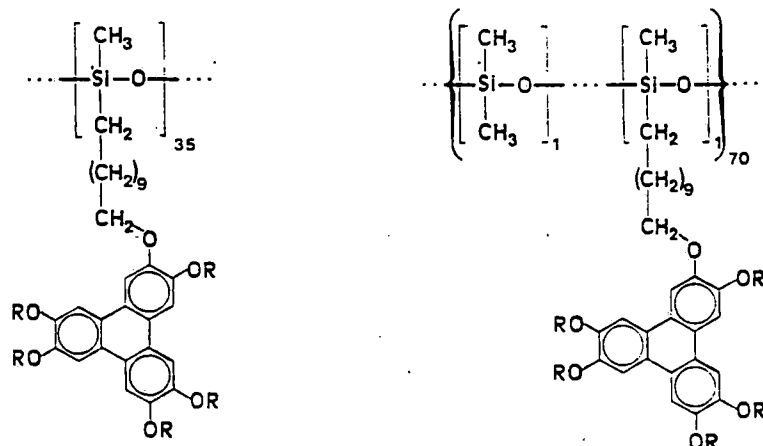
Toch gaat men er vanuit dat het hier gaat om vloeibaar kristallijne polymeren:

- 1) Gezien de scherpe piek van de tweede fase overgang, die typiek is voor clearingstemperaturen
- 2) Ook de enthalpieën van de tweede overgang (1.4-2.8 kcal/mol) komen overeen met een overgang van discotisch naar isotroop
- 3) Ten derde komt ook de afname van de overgangstemperatuur bij verhoging van de spacer overeen met een discotische mesofase.

4.1.3 Discotische aromatische polyamiden

Het is ook mogelijk mesogene eenheden in een stijve hoofdketen in te bouwen. De relatieve oriëntatie en de relatieve ruimtelijke rangschikking zijn in dit geval gefixeerd. De hele keten veroorzaakt hier dus een eventuele mesofase [9].

Herrmann-Schönherrsynthetiseerde poly(imino[2,3,5,6-tetrakis(dodecyloxycarbonyl)-1,4-fenyleen]imino[2,5-bis(dodecyloxy)terephthaloyl] (figuur 4.6) [9]. Het laat twee eerste orde fase overgangen zien bij 67 en 127 °C. De hoogste temperatuur is de overgang naar de isotrope fase. De structuur, die het polymeer vormt in de andere fasen, komt niet overeen met een kristal structuur of met een smectische of discotische fase. Ze zijn echter wel optisch anisotroop. De vorm van de ketens komt overeen met een houten plank en de stapeling van deze planken komt overeen met de wanordelijke discotische fase (figuur 4.7).

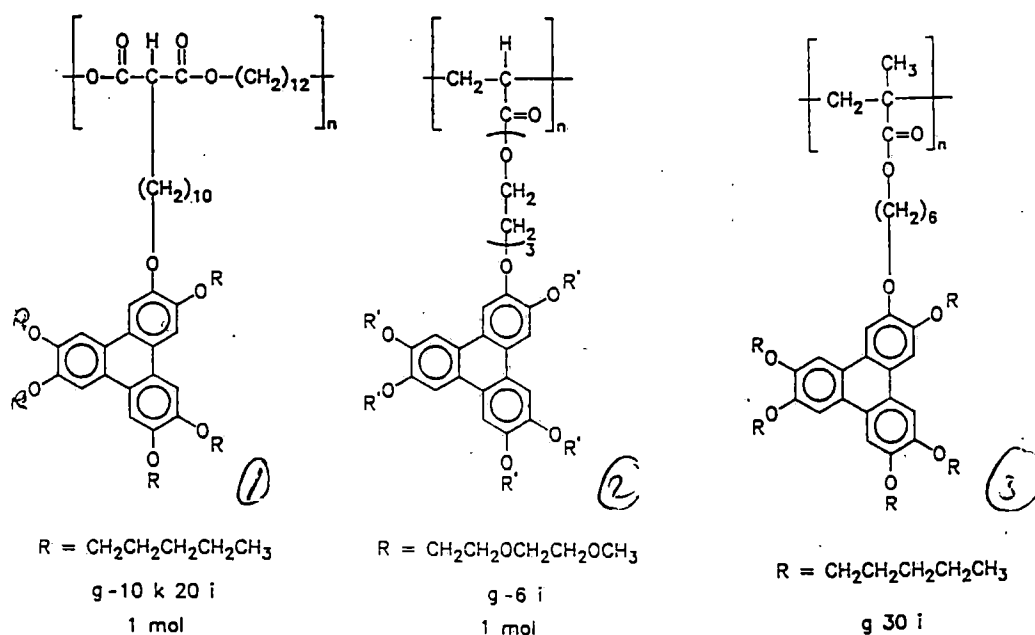


Figuur 4.8 Zijketen polysiloxanen en copolysiloxanen met trifenylenen als substituent

Tabel 4.4 Overgangstemperaturen van polysiloxanen en copolysiloxanen

Polymer	Annealed at 20 °C (2 d)	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$	Not annealed	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$
7	g -19 D 39 i	13	g -24 D _v 27 D _w 35 D _x 42 i	9
8	g -29 D 36 i	12	g -31 D _v 26 D _w 32 D _x 41 i	11

a) g: glassy; i: isotropic; D, D_v, D_w, D_x: arbitrary abbreviations of unidentified discotic phases⁸⁾.



Figuur 4.9 Zijketen polymeren van trifenylenen met de overgangstemperaturen

4.2 Discotische zijketen LCP's

Er zijn ook polymeren met mesogene schijven in de zijketen gesynthetiseerd: polysiloxanen en copolysiloxanen. Copolysiloxanen zijn een voorbeeld van het verlagen van de T_g via "verdunning", dat wil zeggen de introductie van niet mesogene eenheden in het polymeer (figuur 4.8).

Als monomeer werd hiervoor molecuul 2 uit tabel 3.8 gebruikt (tabel 4.4). De overgangstemperaturen en de overgangs enthalpieën van de polymeren komen overeen met die van de LLC (paragraaf 3.2.2) en zijn vergelijkbaar voor beide polymeren.

De polymeren vertonen allemaal vloeibaar kristallijn gedrag. Tussen gekruisde polarisatoren wordt homogene extinctie geobserveerd voor beide polymeren rond kamertemperatuur. Dit wordt ook bij LLC's geconstateerd, alleen kan dit gemakkelijk worden opgeheven door defecten te produceren met snel koelen. Dit lukt niet met de polymeren, waarschijnlijk door hun hoge viscositeiten en lage clearing temperaturen.

De inter- en intrakolom afstanden komen overeen met het monomeer (tabel 4.3) [1].

Figuur 4.9 laat zien dat ook bij andere polymeren, namelijk polyesters, met trifenylenen in de zijketen een discotische fase kan ontstaan. Deze polyester heeft een kleinere mesofase in vergelijking met poly- en copolysiloxanen. Waarschijnlijk is dit te verklaren door de lange spacer in de hoofdketen van de polyester.

Een carbonyl verbinding in de zijketen vlakbij de hoofdketen heeft echter een funeste invloed op de vorming van een mesofase.

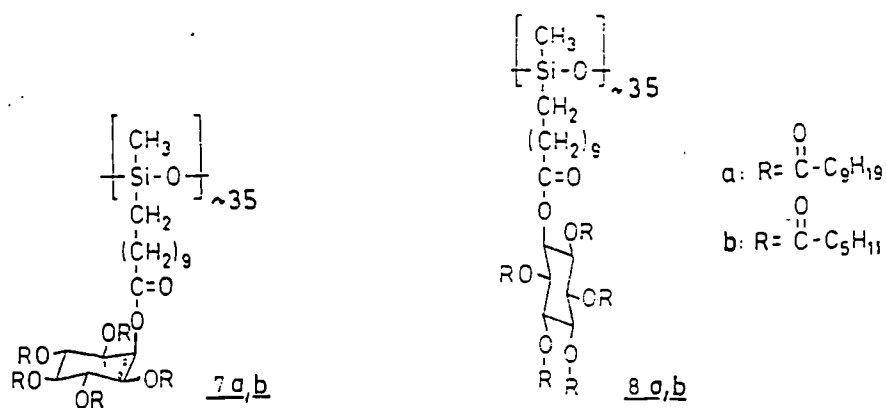
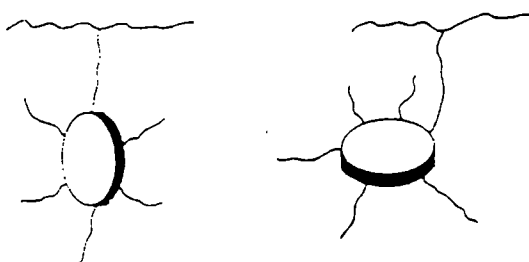


Table 2. Transition temperatures of the polymers 7 and 8.

No.	R	Transition temperatures in °C						
7a	CO-C ₉ H ₁₉	C ₁	1	C ₂	40	I		
7b	CO-C ₅ H ₁₁	g	-30	I				
8a	CO-C ₉ H ₁₉	C ₁	51	C ₂	71	D	176	I
8b	CO-C ₅ H ₁₁	g	55	D	164	I		

Figuur 4.10 Overgangstemperaturen van myo- en scyllo inositol zijketen polymeren



Figuur 4.11 Schematische oriëntatie van myo- en scyllo inositol zijketen polymeren

4.3 Discotische polymeren met een niet aromatische kern

Myo- en scyllo-inoitolen zijketen polymeren zijn gesynthetiseerd [15] (figuur 4.10). Figuur 4.11 laat de schematische oriëntatie zien van myo- en scyllo-inoitolen in een polymeer. Figuur 4.10 laat ook de fase overgangen zien van de twee polymeren met verschillende substituenten.

Gelijk aan de monomeren (paragraaf 3.5.1) vormen de scyllo-inoitolen zijketen polymeren vloeibare kristallijne structuren.

Als de spacers dezelfde lengte hebben als de laterale substituenten van het inositol vertonen de polymeren dezelfde fasen als het monomeer. Het temperatuurgebied van de discotische fase is iets kleiner vergeleken met het monomeer. Als de spacers langer zijn dan de substituenten verandert het fasegedrag van het polymeer t.o.v. het monomeer. Het polymeer kristalliseert niet uit, in tegenstelling tot het monomeer.

Myo-inoitolen zijketen polymeren zijn niet vloeibaar kristallijn. Het monomeer verbinden aan een flexibele keten vergroot de tendens niet op de vorming van een discotische mesofase.

Een mengsel van scyllo-inositol en hexa-n-octanoyloxybenzeen laat zien dat beide tot hetzelfde type mesofase behoren.

5. Eigenschappen en toepassingen van LLC's en LCP's

LLC's en LCP's hebben vele eigenschappen, die misschien ook gelden voor discotische LLC's en LCP's.

De zelf-rangschikking van de mesogenen van discotische polymeren kunnen worden gebruikt om hoog georiënteerde macroscopische structuren te verkrijgen. Deze structuren kunnen ingevroren worden in de vaste fase en resulteren in hoog anisotropisch optische, mechanische en elektrische eigenschappen [1].

Hoofdketen LCP's kunnen gemakkelijk macroscopisch worden geordend langs de moleculaire assen, in de vloeibaar kristallijne fase, door het toepassen van afschuiving, of het aanbrengen van een elektrisch of magnetisch veld. Dit is te vergelijken met LLC's. Deze macroscopische oriëntatie geeft een veel lagere viscositeit dan de isotrope fase, ondanks de lagere temperatuur in het eerste geval. De constante afschuif viscositeit is afhankelijk van de afschuifsnellheid en is hoger bij lage frequenties of lage afschuifsnellheid door incomplete oriëntatie van het polymeer.

In dit hoofdstuk zullen de algemene eigenschappen en toepassingen van hoofd- en zijketen LCP's behandeld worden. Daarna zullen enkele eigenschappen en toepassingen van discotische LLC's en LCP's besproken worden.

5.1 Eigenschappen en toepassingen van hoofdketen LCP's

De afwezigheid van krimp, lage thermische uitzettingscoëfficiënten en goede mechanische eigenschappen zijn attractieve eigenschappen van LCP hoofdketen polymeren voor hun gebruik als vezels, geëxtrudeerde materialen en versterkte harsen. De stijfheid is veel hoger dan die van conventionele gesponnen draden. Ook kan er een hoge trekvastheid verwacht worden, bij de uniaxiale oriëntatie van de mesogene groepen [21].

Extrusie of het spinnen van vezels van deze polymeren in de nematische fase is technologisch belangrijk. De procestemperatuur kan verlaagd worden, en het vullen van de matrijs wordt verbeterd. Dit lukt echter niet meer bij hoog moleculaire polymeren, door hun hoge viscositeit [4,28].

De macroscopische oriëntatie verbetert de mechanische eigenschappen alleen langs de richting van de oriëntatie. Loodrecht op deze richting zijn deze veel slechter.

5.2 Eigenschappen en toepassingen van zijketen LCP's

Eén van de belangrijkste eigenschappen van zijketen LCP's is dat de orde van de vloeibaar kristallijne fase ingevroren kan worden bij de glas temperatuur en onveranderd blijft in de glastoestand. Glazen met anisotrope fysisch eigenschappen, d.w.z. optische eigenschappen, kunnen zo worden gerealiseerd [4].

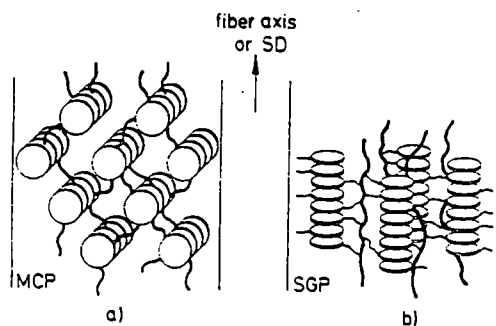
Zijketen LCP's bezitten geen enkele mechanische eigenschap. Door de verbinding met de polymeerketen zijn rotatie en translationele bewegingen gehinderd en dit is direct te zien in relaxatie processen.

LLC's worden toegepast in displays. Zijketen LCP's zijn hier niet geschikt voor, door de hoge viscositeit. LCP's hebben echter wel dezelfde electro-optische effecten en magnetisch geïnduceerde oriëntaties als LLC's. Met een flexibele spacer groter dan vier CH_2 -groepen zijn de elastische constante van de polymeren van dezelfde orde als die van de LLC's.

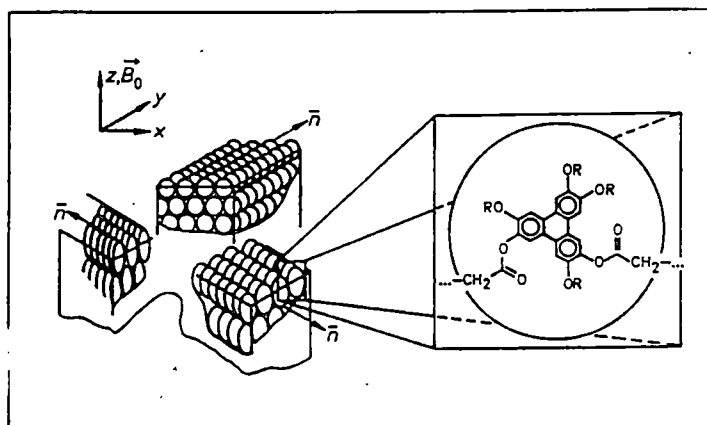
Door het dipoolmoment van de mesogene groepen in de zijketen kunnen de polymeren zich richten in een electrisch of magnetisch veld. Deze polarisatie verdwijnt als het veld wordt uitgeschakeld. Het is ook mogelijk dat de polarisatie permanent aanwezig blijft. Het zijketen LCP is dan ferro-electrisch [30].

Permanente en variabele dielectrische of optische anisotropie wordt gebruikt bij gegevensopslag in de electrische of optische geheugen electronica.

Door de richtingsafhankelijkheid van de dipool is de dielectrische constante parallel en loodrecht aan de oriëntatierichting van de mesogenen verschillend. De grootte van dit verschil (de dielectrische anisotropie) is afhankelijk van de structuur van het mesogeen, van de hoofdketen en van de temperatuur [30]. De kritische veldsterkte voor de reoriëntatie processen is daarom direct gerelateerd aan de anisotropie van de mesogene monomeereenheid van het polymeer [4].



Figuur 5.1 Schematic representation of structures obtained in fibers or stretched films (SD = stretching direction) of MCP (a) and SGP (b).



Figuur 5.2 Scheme of macroscopic alignment of the discotic columns in a magnetic field. The directors $\vec{n}$ are all in the x,y -plane, perpendicular to the field

5.3 Eigenschappen van discotische LLC's en LCP's

Dielectrische relaxatie

Het grootste dipoolmoment in de monomeer eenheid van hexa-n-pentalkanoyloxy-trifenyleen wordt geassocieerd met de estergroep. Daarom zal de dielectrische relaxatie gedomineerd worden door de bewegingen waarin de ester verbinding tussen de discotische kern en de alkyl spacer betrokken is. Twee soorten bewegingen zijn duidelijk:

- 1) rotatie van de schijven rond de normaal (kolom as) van de aromatische kern
- 2) rotaties van de ester verbinding rond plaatselijke assen in het vlak van de aromatische kern

In discotische LLC's worden beide type bewegingen geobserveerd in ^2H -NMR. In hoofdketen polymeren van hexa-n-pentalkanoyloxy-trifenyleen is echter duidelijk te zien met ^2H -NMR dat de eerste beweging niet alleen ingevroren is in de glastoestand maar ook in de vloeibaar kristallijne fase. Veel beweging is echter geconstateerd in de pentyloxy zijketens. Dit wordt toegeschreven aan conformatie fluctuaties in de zijketens. De activerings energie is rond 5 kJ/mol voor LLC's en LCP's.

De gemiddelde relaxatie snelheid $v_t = \tau_0^{-1}$ van de dielectrische relaxatie van hexa-n-pentalkanoyloxy-trifenyleen vertoont een Arrhenius-achtige temperatuur afhankelijkheid over het gehele frequentie gebied met een veel hogere activerings energie dan die van de eerste beweging: 20 ± 5 kJ/mol. Dit wordt dan veroorzaakt door de tweede plaatselijke beweging, die niet direct gezien kan worden in ^2H -NMR van gedeutereerde monsters aan de aromatische ring of in de alkyl zijketens.

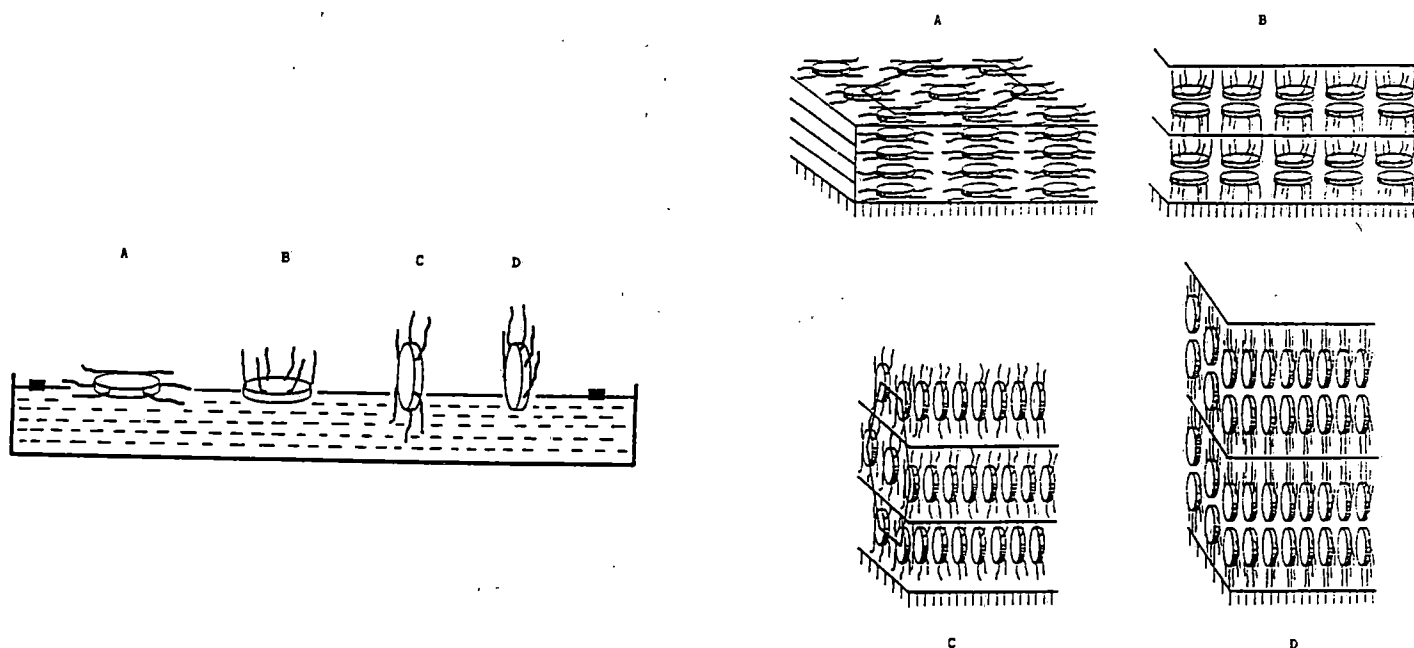
Oriëntatie

Hoofd- en zijketen polymeren van trifenyleen oriënteren zich verschillend bij afschuiving. In de hoofdketen rangschikken de kolommen zich loodrecht op de georiënteerde ketens, terwijl in de zijketens de oriëntatie parallel gericht is (figuur 5.1) [1].

Regelmatige structuren als de kolom-achtige structuur van discotische polymeren kunnen gebruikt worden bij gegevens opslag.

Coöriëntatie van schijfvormige fluorescerende kleurstoffen (bijvoorbeeld rubicene) kan leiden tot materialen met nieuwe optische eigenschappen.

De eerste resultaten van discotische LLC's, zoals 2,2',6,6'-tetraphenyl-1,1'-dithiabiphenyl of koper phtalocyanine geven een nieuw concept aan van geleidende polymeren: polymeer gebonden metalphtalocyaninen zouden een discotische structuur kunnen geven, dat macroscopisch parallel gericht kan



Figuur 5.3 Oriëntatie van discotische mononeren op een gas-water oppervlak en mogelijke vormen van multilayers

worden aan de assen van getrokken vezels [6].

Het is echter niet mogelijk lange afstand ordening aan te brengen door de monomeren te richten in een magnetisch veld, doordat er geen sterk dielectrisch dipoolmoment aanwezig is. Ze richten zich op het dipoolmoment in de aromatische kern (figuur 5.2).

Krimp

Krimp is een algemene verschijning bij een thermosetting systeem. Met een LLC is het mogelijk de krimp te omzeilen, doordat de ordening van de vloeibaar-kristallijne fase verloren gaat bij de overgang van LLC naar de minder geordende staat van het gecrosslinkte polymeer [28].

Een voorbeeld hiervoor zou 1,3,5-tris(4-benzylideen-oxy-4'-alkylaniline)triazine zijn (figuur 3.2 C).

Viscositeit

Niet-mesogene groepen kunnen toegevoegd worden om de smelttemperatuur T_m te verlagen en de viscositeit te regelen (paragraaf 4.2) [4].

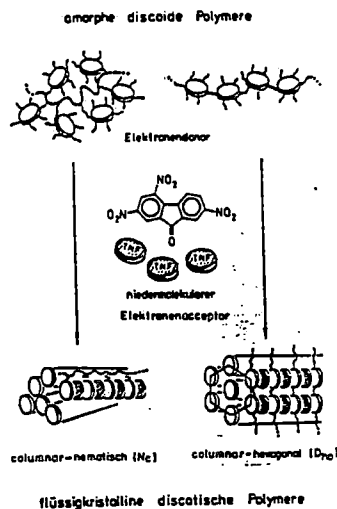
Mono- en multilagen

Geordende monomoleculaire lagen worden gevormd door een zelf rangschikking van water-onoplosbare amfibische moleculen op het gas-water oppervlak [19]. De standaard moleculen bezitten hiervoor een polaire hoofdgroep en één of twee waterafstotende ketens. In principe is elke combinatie van groepen mogelijk om een monolaag of multilaag te vormen. Discotische monomeren vormen een groep moleculen, die, met hun polaire kernen en waterstof ketens, hiervoor gebruikt kunnen worden (figuur 5.3).

Deze lagen van discotische monomeren kunnen de thermo-stabiliteit en (foto)geleidbaarheid verhogen.

Discotische monomeren zijn soms gebruikt voor het maken van monolagen, maar nauwelijks voor het maken van multilagen. Experimenten met discotische polymeren voor het maken van mono- of multilagen zijn nog niet bekend.

De experimenten, die tot nu toe uitgevoerd zijn op dit gebied, zijn echter discutabel. De geprefereerde rangschikking van een discotisch monomeer hangt af van een subtiële balans in de moleculaire structuur.



Figuur 5.4 Het doteren van amorf discotische zij- en hoofdketen polymeren m.b.v. TNF

Tabel 5.1

Induktion von discotischen Phasen in amorphen Seitengruppenpolymeren über CT-Wechselwirkungen: Struktur und Temperaturbereich von Mischungen aus TNF und den amorphen Polyacrylaten 1 und 2.

Polymer	Polymer/ TNF [a]	Temperaturbereich [°C]	Phase	Struktur		
				innerhalb der Ko- lunnen [b]	zwischen den Ko- lunnen [c]	Halo [d]
2	9/1	g -6 i	amorph	[e]	[e]	[e]
2	4/1	g 10 N, 47 i	nematisch-	3.40	19.3	4.1
2	3/1	g 10 N, 88 i	columnar	3.40	19.0	4.2
2	2/1	(g -7 i)	amorph	-	-	-
2	1/1	(g -5 i)	zweiphasig	-	-	-
1	3/1	g 50 N, 170 i	nematisch- columnar	3.42	19.3	4.6

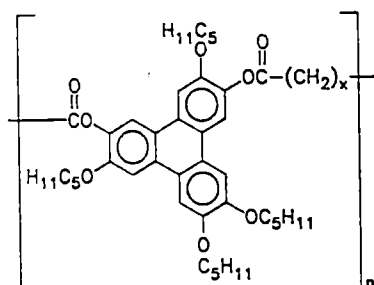
[a] Molverhältnis. [b] $\pm 0.03 \text{ \AA}$. [c] $\pm 0.3 \text{ \AA}$. [d] $\pm 0.1 \text{ \AA}$. [e] Nicht-orientierte, diffuse Reflexe.

Tabel 5.2

Induktion von discotischen Phasen in amorphen Hauptkettenpolymeren über CT-Wechselwirkungen: Struktur und Temperaturbereich von Mischungen aus TNF und dem amorphen Polyester 3c sowie Vergleich mit den flüssigkristallinen Polyestern 3a und 3b.

Polymer	Polymer/ TNF [a]	Temperaturbereich [°C]	Phase	Struktur		
				innerhalb der Ko- lunnen [b]	zwischen den Ko- lunnen [c]	Halo [c]
3c	-	g 35 i	amorph	[d]	[d]	[d]
3c	9/1	g 32 i	amorph	[d]	[d]	[d]
3c	5/1	g 25 i	amorph	[d]	[d]	[d]
3c	3/1	g 20 D, 85 i	D _h	[e]	[e]	[e]
3c	2/1	g 22 D _h , 83 i	D _h	3.40	26.9	4.4
3c	1/1	g 17 D _h , 76 i	D _h	3.41	26.6	4.4
3a [5a]	-	g 50 D _h , 220 i	D _h	3.50	20.4	4.2
3b [6b, f]	-	g 60 D _h , 150 i	D _h	3.50	21.3	4.2

[a] Molverhältnis. [b] $\pm 0.03 \text{ \AA}$. [c] $\pm 0.1 \text{ \AA}$. [d] Nicht-orientierte, diffuse Reflexe. [e] Bisher sind nur die Bragg-Abstände bekannt: 3.40, 21.6/15.5, 4.4 $\text{ \AA}$; die Kolumnenabstände können nicht angegeben werden, da der Phasentyp (D_h) noch unbekannt ist.



Geleiders

Schijfvormige aromatische systemen, zoals trifenylenen, kunnen geoxideerd worden tot stabiele radicale cationische zouten. Dit kan leiden tot materialen met interessante elektrische eigenschappen [21].

Ook is het mogelijk om elektronen in de kolommen te implanteren, waarbij de alkylsubstituenten rond de kolom als isolator kunnen dienen voor de zeburen, zodat elke kolom als moleculaire geleider kan dienen. Discotische monomeren geven met hun kolom-achtige structuur de mogelijkheid nauwe geleidingsbanden te vormen. Het geleidingsvermogen kan dan door dotering verhoogd worden [17,29].

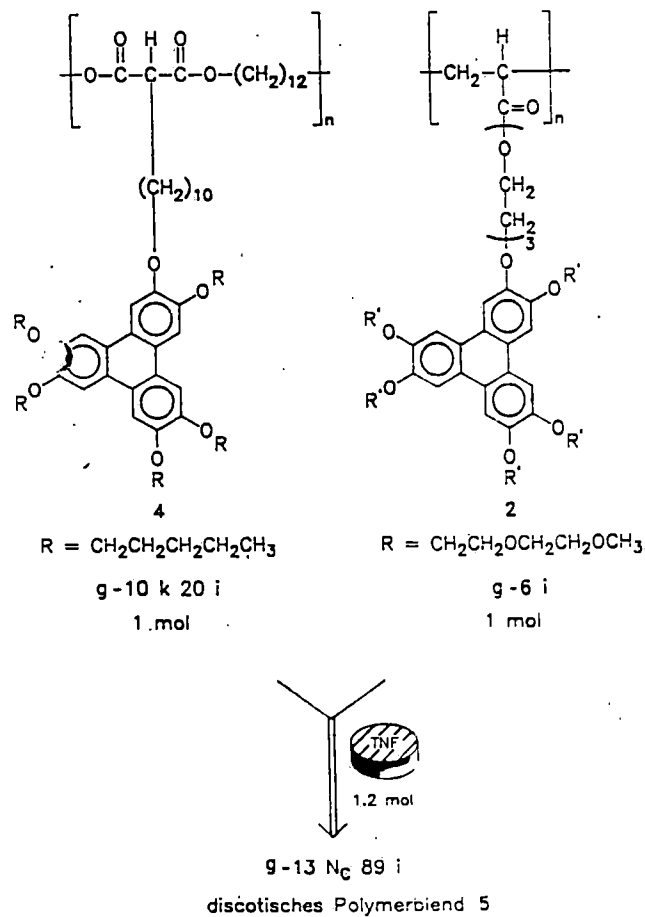
Experimenten zijn uitgevoerd met hexa-n-pentyloxy-trifenyleen. De moleculen worden gericht door vezels te trekken vanuit de mesofase (strand techniek). De vezels worden in broomgassen gehouden. De geleidbaarheid wordt op deze manier verhoogd met 10^{-4} - $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ t.o.v. niet behandelde vezels. Deze waarde is 2 à 3 maal zo hoog als voor gedoteerde trifenyleen poeders.

Doteren van niet-vloeibaar kristallijne discotische polymeren

Door het doteren van discotische polymeren met elektronenacceptoren kan men niet alleen de eigenschappen van het polymeer veranderen, maar ook mesofasen introduceren in niet-vloeibaar kristallijne discotische polymeren. Ten gevolge van de charge-transfer wisselwerking ordenen de schijfvormige moleculen in de hoofd- en zijketen polymeren zich in kolommen. Als inductie middelen zijn 2,4,7,-trinitrofluorenon (TNF) en 2,4,7-trinitrofluoren-9-ylideenmalonzuurdinitril (TNF-CN) gebruikt in amorf discotische polyacrylaten en polyester (figuur 5.4).

In tabel 5.1 staan de resultaten van het doteren van amorfe discotische zijketen polyester. TNF vormt zelf geen vloeibaar-kristallijne fase. De clearing enthalpie van de nematische fase naar de isotrope fase is zeer laag ($<0.4 \text{ J/g}$). De afstanden tussen de schijven en tussen de kolommen komen overeen met de discotische fasen van zijketen polysiloxanen (tabel 4.3).

Bij het doteren van amorfe discotische hoofdketen polymeren wordt ook een mesofase geïntroduceerd (tabel 5.2). Hierbij valt op dat de clearingstemperatuur en de glastemperatuur bij verhoogde TNF gehalte beide afnemen, zodat de grootte van het mesofase gebied constant blijft. De overgangsenthalpieën (D→I) zijn een factor 10 kleiner dan bij vloeibaar-kristallijne discotische hoofdketen polymeren (0.6 - 1.3 J/g) (paragraaf 4.1.2). Wordt dit hoofdketen polymeer gedoteerd met een sterkere elektronen acceptor, zoals TNF-CN, dan stijgen de clearingstemperaturen. Bij een verhouding van polymeer/TNF-CN van 2/1 gaat de clearingstemperatuur omhoog van 83°C naar 165°C . De afstanden



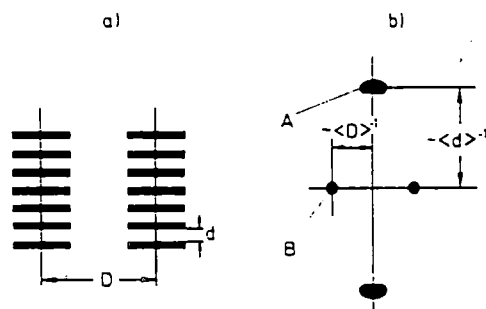
Figuur 5.5

Twee niet-mengbare amorf dicotische zijketen polymeren kunnen met behulp van TNF gemengd worden, terwijl gelijktijd een discotische mesofase ontstaat

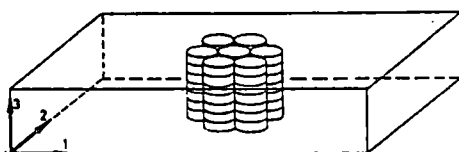
tussen de schijven in een kolom verschillen niet veel van discotische hoofdketen LCP's (tabel 4.3), er is echter wel een verschil te constateren tussen de kolomafstanden. Dit is waarschijnlijk te verklaren door een ordening van de TNF moleculen niet alleen in de kolommen maar ook ertussen. Ook twee niet mengbare zijketen polymeren zijn gedoteerd met TNF moleculen. Dit verbetert niet alleen de mengbaarheid, maar er ook hier wordt een mesofase geïntroduceerd (figuur 5.5).

Fasetypen en fasebreedte laten zich beïnvloeden en ook blends kunnen gefabriceerd worden door de introductie van electronen acceptoren. Het doteren van amorfe discotische polymeren met een amorf molecuul, daarbij een mesofase introducerend, geeft vele mogelijkheden. Men is in de eerste plaats niet meer afhankelijk van klassieke schijfvormige moleculen in een polymeer. Daarnaast is er bij de schijfvormig molecuul een grote structuurvariatie mogelijk, bijvoorbeeld de invoering van sterisch hinderende functionele groepen. Misschien is het ook mogelijk om mengsels van hoofd- en zijketen polymeren te maken.

Eigenschappen, als kleur, polariteit, fotoreactiviteit en geleiding, kunnen gelijktijdig ingevoerd worden [31].

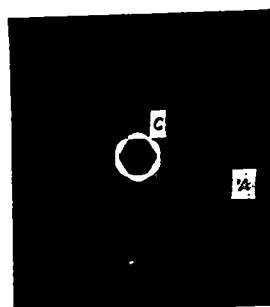


Figuur 6.1 Schematic illustration of the relation between the structure (a) and the diffraction pattern (b) for a perfectly aligned lamellar arrangement of disks.

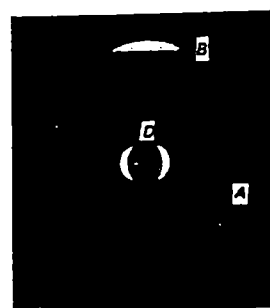


Identification of axes for the stretched polymer specimen,
1: direction of stretch

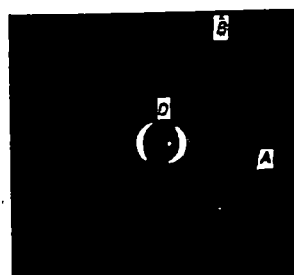
Diffraction pattern with the primary beam along axis 3



Diffraction pattern with the primary beam along axis 2



Diffraction pattern with the primary beam along axis 1



Figuur 6.2 Röntgen opname van drie kanten t.o.v. de georiënteerde moleculen

6. Detectie en analyse van discotische LCP's

Op dit moment is het nog niet mogelijk om uit de moleculaire structuur te voorspellen of een polymeer kolom-achtig of nematisch is, hoe breed het temperatuurgebied van de mesofase is of de stabiliteit ervan. Daarom moet van elk nieuw vloeibaar kristallijn polymeer geanalyseerd worden. Dit kan met behulp van röntgen, electronen microscopie, calorimetrie, polarisatie microscopie, mengbaarheid en ^2H -NMR [4,5,13].

Röntgen

Röntgen diffractie van een niet georiënteerde sample geeft drie in intensiteit verstrooide uniform verdeelde cirkels. Deze geven een schatting van inter en intra moleculaire afstanden, maar geen informatie over de orientatie van de elementen [1,18].

Bij LLC's wordt orientatie verkregen door een magnetisch veld te gebruiken. Met polymeren is dit echter niet mogelijk door hun hoge viscositeit. Daarom wordt in dat geval vezels getrokken [1] of een sampel tussen twee glaasjes verschoven [18].

Figuur 6.1 laat de relatie zien tussen de structuur van een georiënteerd discotisch molecuul en het diffractie patroon. De derde ring bevindt zich tussen A en B en wordt veroorzaakt door de alifatische ketens van tri-fenylenen. Met de waarde berekend uit diffractie B kan men de traliewerk dimensie a berekenen:

$$3 D^{-1} = 4 \cdot (h^2 + k^2 + hk) a^{-2}$$

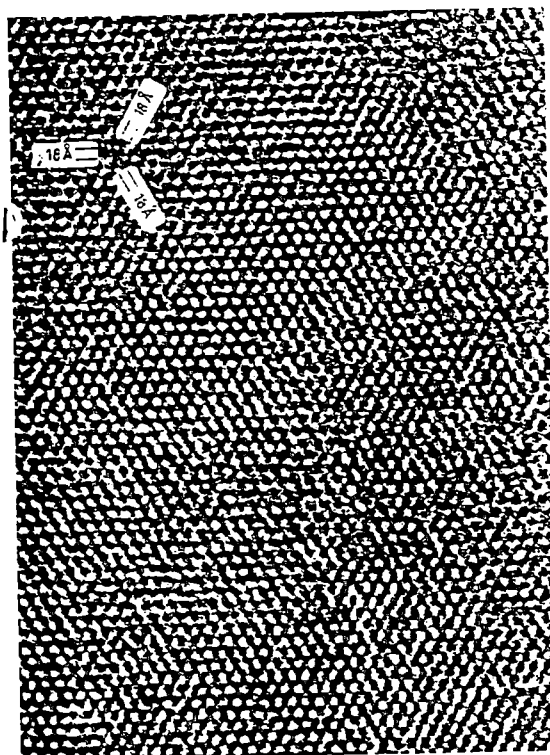
Hierin zijn h en k zwakke reflecties in het röntgen diagram.

Figuur 6.2 laat een voorbeeld zien van drie röntgen diagrammen van tri-fenyleenmoleculen, in verschillende richtingen opgenomen. Vooral cirkel C laat het hexagonale traliewerk duidelijk zien [18].

Dat de cirkels B en D niet overal een gelijke intensiteit geven, duidt erop dat er ketenoriëntatie heeft opgetreden [1].



Figuur 6.3 Electronen microscopie opname van trifenyleen hoofdketen polymeer



Figuur 6.4 Hoog oplossend vermogen electronen microscopie van gestapelde trifenylenen

Electronen microscopie

Electronen microscopie heeft zich ontwikkeld tot een methode om op atomair en moleculair niveau structuren te onderzoeken.

Hoofdketen trifenyleen polymeren zijn onderzocht met deze methode. Figuur 6.3 laat een electronenverbuigingsbeeld zien, dat duidt op een hexagonale structuur. De punten zijn scherp en niet sikkelvormig zoals in röntgenanalyses. Daarvoor kunnen twee verklaringen gegeven worden:

- 1) de electronenstraal treft een klein oppervlak van $2\ \mu\text{m}$ doorsnede, waarin de oriëntering bijna perfect is. In röntgenanalyse gebruikt men oppervlakken van $1\ \text{mm}^2$
- 2) de filmdikte bedraagt bij electronenmicroscopie maar enkele honderden Ångstrom, wat overeen komt met ongeveer 100 gestapelde trifenyleen schijven. Hierdoor zijn de kolommen niet verstoord, omdat ze even dik zijn als de laag. Het is moeilijk, zoniet bijna onmogelijk met deze methode iets te zeggen over de moleculaire pakking. Dit komt door het verlies van fase informatie in het verbuigingsbeeld.

Hiervoor wordt dan ook hoog oplossend vermogen electronenmicroscopie gebruikt. Figuur 6.4 laat de twee dimensionale pakking van het trifenyleen hoofdketen polymeer zien. Onderin het figuur zijn ook domeinen te zien waar de kolom ligt [17].

Calorimetrie

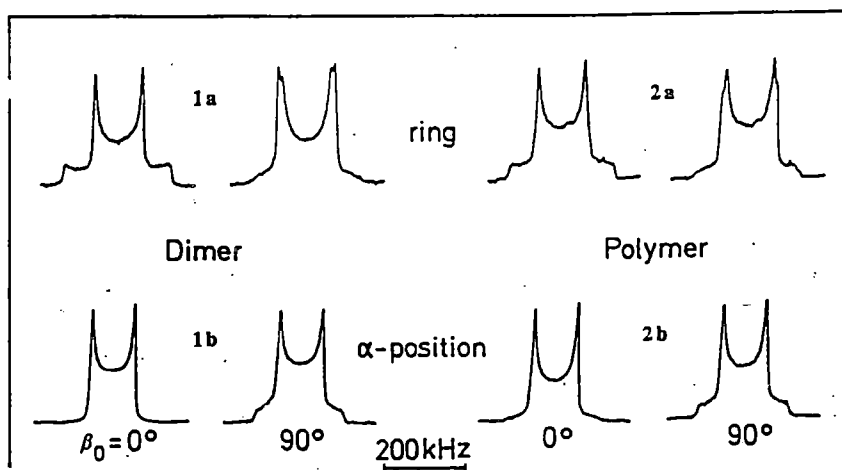
Met DSC (Differential Scanning Calorimetry) is men in staat om de fase overgangen, de mesofase gebieden en de enthalpieën van de LLC's en LCP's te meten.

Voor cilinderachige moleculen geldt dat $\Delta H=0.3-0.85\ \text{kcal/mol}$ voor een nematische overgang is en $1.5-5.0\ \text{kcal/mol}$ voor een smectische overgang. Voor polymeren geldt ongeveer hetzelfde voor n is oneven. Voor n is even zijn waarden gemeten van $1.85\ \text{kcal/mol}$ voor de nematische overgang [5].

De discotische-isotrope overgang in discotische moleculen en polymeren hebben hetzelfde enthalpie gebied ($7-19\ \text{J/g}$). Alleen de benzeenringen gesubstitueerd met benzeenringen vormt hierop een uitzondering (paragraaf 3.2.1).

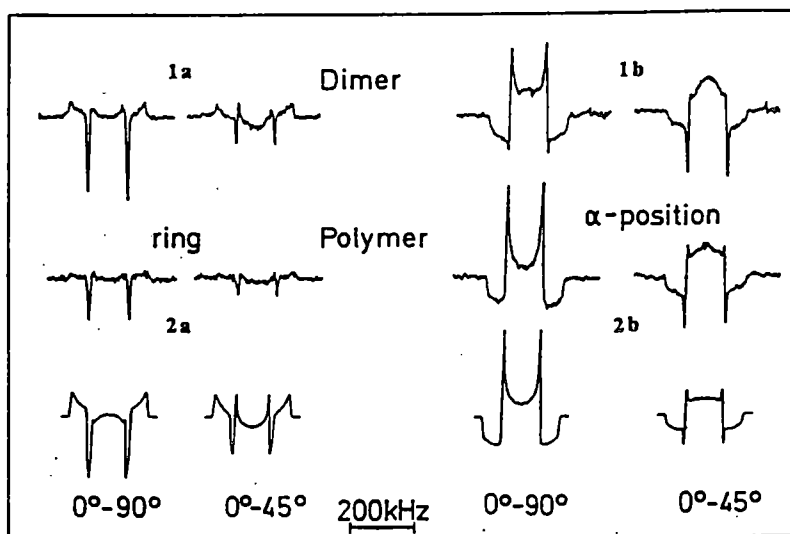
Polarisatie microscopie

Elk mono- en polymeer, die men observeert onder een gepolariseerde microscop, hebben een verschillende structuur. Het is daarom niet mogelijk in het kort met foto's uit te leggen hoe men deze beelden zou moeten interpreteren. Wel kan verwezen worden naar paragraaf 3.2.3, waarin een foto wordt getoond met ster structuren, die representatief zijn voor discotische materialen.



Figuur 6.5

Angular-dependent ^2H NMR spectra of selectively deuterated dimer (1a, 1b) and main-chain polymer (2a, 2b); β_0 denotes the angle between the macroscopic order axis z and the magnetic field B_0



Figuur 6.6

Difference ^2H NMR spectra for samples 1a, 1b, 2a, 2b, obtained by subtracting the respective spectra for $\beta_0 = 90^\circ$ or 45° from that at $\beta_0 = 0^\circ$. Bottom line: calculated difference spectra. The width of the orientational distribution function of the column axes is $\pm 12^\circ$ for the ring and $\pm 15^\circ$ for the α -position, cf. Tab. 2 (β_0 denotes the angle between the macroscopic order axis z and the magnetic field B_0)

Tabel 6.1

Width $\pm \bar{\beta}$ of spherical Gaussian orientational distribution functions and order parameter S for normal to the aromatic ring

Sample	$\bar{\beta}$	S
1a, 1b (dimer)	$12^\circ \pm 1^\circ$	$0,44 \pm 0,04$
2a, 2b (polymer)	$15^\circ \pm 1,5^\circ$	$0,40 \pm 0,04$

Mengbaarheid

Deze methode is gebaseerd op het feit dat als een twee componenten systeem een vloeibaar-kristallijne fase vertoont, dat zich zonder onderbreking uitstrekt over het totale compositie gebied, dan is deze fase gelijk voor beide componenten in het mengsel. Toch is het mogelijk dat totale mengbaarheid van twee dezelfde mesofasen niet hoeft op te treden, misschien door endotherme mengbaarheid. Dus mengbaarheidsstudies kunnen niet aantonen dat twee mesofasen niet tot hetzelfde type behoren [5].

^2H -NMR

Een bindende test voor een molecuul op vloeibaar-kristalliniteit is de mogelijkheid om zich te richten in een magnetisch veld. De manier en de graad van oriëntering is te meten met ^2H -NMR, of in de vloeibaar kristallijne fase of in de glas toestand beneden T_g . Door selectieve deuterium van de aromatische ringen is het mogelijk de richting van de mesogenen te bepalen. Hiertoe worden van een trifenyleen hoofdketen polymeer de aromatische protonen en de α -protonen van de substituenten gedeutereerd. Deze moleculen worden in een bepaalde fase magnetisch gericht en daarna ingevroren. Van deze macromoleculaire oriëntaties wordt een hoek-afhankelijk ^2H -NMR spectrum opgenomen. Dit is de hoek tussen het magnetische veld en de gerichte macromoleculen. Deze spectra worden van elkaar afgetrokken. De verschillen worden gefit in een sferische Gaussische distributie. De distributie is een maat voor de orde van rangschikking van de kolommen.

Figuur 5.2 laat de oriëntatie zien. Dit komt goed overeen met de oriëntatie van LLC's [26].

figuur 6.5 de NMR spectra, figuur 6.6 de NMR verschillen en tabel 6.1 geeft de hoekwaarden en de orde parameter van dimeren en hoofdketen polymeren van trifenylenen [13].

7. Conclusies

In de laatste tien jaar is er veel onderzoek gedaan naar synthese en karakterisering van discotische monomeren en polymeren. Men is echter nog ver van het begrijpen van de gegevens. Bij het uitblijven van een verwachte discotische fase of het vertonen van polymorfisme wordt meestal geen verklaring gegeven. Ook het herkennen van een bepaalde discotische mesofase is subjectief. De één beweert dat een molecuul een hexagonale discotische structuur vertoont, ondanks dat de verhouding $a/b = \sqrt{3}$ niet overeenkomt, terwijl de volgende aan deze zelfde fase een andere naam geeft.

Een eerste stap voor meer begrip van polymorfisme zou zijn om de bekende fase een universele code te geven.

De kern van een discotisch vloeibaar kristallijn molecuul kan verzadigd en onverzadigd zijn. Belangrijker voor de vorming van de discotische fase is de opvulling van de ruimte (minimale dode ruimte), platheid en stijfheid van een molecuul.

De fase overgangen van trifenyleen hoofdketen polymeren met spacer $(-\text{CH}_2-)_{10}$ zijn niet éénduidend in de literatuur. Ook de deuterering van de aromaten of de zijketens schijnt de grootte van de mesofase te beïnvloeden.

Het is echter wel duidelijk dat alle discotische monomeren op de één of andere manier in een polymeer ingeplant kan worden, met of zonder spacer. Hoe lang of kort deze spacer moet zijn is afhankelijk van de structuur van het monomeer.

Er zijn verschillende analyse methoden mogelijk om discotische vloeibaar kristallijne monomeren en polymeren te detecteren. Röntgen en electronen microscopie laten duidelijk de vorming van een discotische mesofase zien. Calorimetrie toont de grootte en de stabiliteit van de mesofase. De mengbaarheid en polarisatie microscopie geven een aanduiding van de soort discotische fase waaruit de mesofase van het monomeer of polymeer bestaat. ^2H -NMR kan iets zeggen over de ordening in de mesofase.

Vele theorieën worden gebezigd over de eigenschappen van discotische materialen, maar veel onderzoek is er nog niet naar gedaan.

Bij het noemen van eventuele eigenschappen wordt ook niet vermeld of dit vertoont zal worden door een discotisch vloeibaar kristallijn hoofdketen of zijketen polymeer.

Aangezien bij het trekken van vezels de kolommen van zijketen polymeren zich parallel aan de trekrichting richten, zouden deze geschikt kunnen zijn voor geleiding. Thermostabiliteit daarentegen zou met hoofdketen polymeren verkregen kunnen worden.

Uit het literatuuronderzoek kan geconcludeerd worden, dat het onderzoek naar discotische monomeren en polymeren in volle gang is.

Veel wordt aangenomen en gesuggereerd, maar weinig is al echt onderzocht.

Een heel terrein ligt hier nog open.

8. Literatuur

1. Hueser B., Pakula T., Spiess H.W., *Macromolecules*, 22, 1989, 1960-1963
2. Kreuder W., Ringsdorf H., Herrmann-Schoenherr O., Wendorff J.H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 26, no. 12, 1987, 1249-1252
3. Kreuder W., Ringsdorf H.; Tschirner P., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 6, 1985, 367-373
4. Gray G.W., *Thermotropic Liquid Crystals*, *Crit. Rep. Appl. Chem.*, 22, 1987
5. White J.L., *Polymer liquid crystals*, US-Japan seminar, Kyoto, June 1983, papers
6. Kreuder W., Ringsdorf H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4, 1983, 807-815
7. Sek D., *Acta Polymerica*, 39, 1988, 599-606
8. Zimmermann H., Poupko R., Luz Z., Billard J., *Z. Naturforsch*, 40a, 1985, 149-160
9. Herrmann-Schönherr O., Wendorff J.H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 1986, 791-796
10. Narch N., *Polymers, liquid crystals, and low dimensional sol*, Plenum Press, 1984, New York, 186-187
11. Chandrasekhar S., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 309, 1983, 93-103
12. Malthête J., Tinh N.H., Levelut A.M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1548-1549
13. Hueser B., Spiess H.W., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 1988, 337-343
14. Engel M., Hisgen B., Keller R., Kreuder W., Reck B., Ringsdorf H., Schmidt H-W., Tschirner P., *Pure & Appl. Chem.*, vol. 57, no. 7, 1985, 1009-1014
15. Kohne B., Praefcke K., Ringsdorf H., Tschirner P., *Liquid Crystals*, vol. 4, no. 2, 1989, 165-173
16. Kohne B., Praefcke K., *Angew. Chem. Int. E. Engl.*, 23, 1984, 82-83
17. Voigt-Martin I.G., Durst H., Brzezinski V., Krug H., Kreuder W., Ringsdorf H., *Angew. Chem.*, vol. 101, no. 3, 1989, 332-334
18. Herrmann-Schoenherr O., Wendorff J.H., Kreuder W., Ringsdorf H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 1986, 97-101
19. Laschewsky A., *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 101, 1989, 1606-1609
20. Ciferri A., *Polymer liquid crystals*, Ac. Press, 1982, New York, 30-31
21. Wenz G., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 6, 1985, 577-584

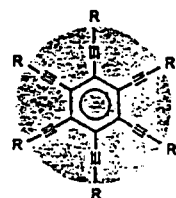
22. Pershan P.S., Structure of liquid crystal phases, World scientific, 1988, Singapore, 78-81
23. Percec V., Makromol. Chem., Macromol. Symp., 13/14, 1988, 397-415
24. Destrade C., Tinh N.H., Gasparoux H., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 71, 1981, 111
25. Kohne B., Praefcke K., Chimia, 41, 1987, 196
26. Goldfarb D., Luz Z., Zimmerman H., J. Physique, 42, 1981, 1303-1311
27. Guillon D., Skoulios A., Malthete J., Europhys. Lett., 3(1) 1987, 67-72
28. Huang S.J., Feldman J.A., Cercena J.L., Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 30(1), 1989, 348-349
29. Chiang L.Y., Stokes J.P., Safinya C.R., Bloch A.N., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 125, 1985, 279
30. Bos M., Diëlectrische eigenschappen van vloeibaar kristallijne zijketenpolymeren, Literatuurscriptie, TU Delft, 1990
31. Ringsdorf H., Wüstefeld R., Zerta E., Ebert M., Wendorff J.H., Angew. Chem., 101, 1989, 934

Bijlagen

Bereiding van discotische LLC's en LCP,s

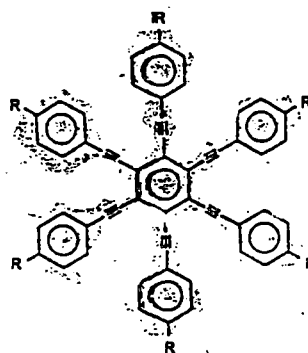
1. Bereiding van hexa-ethynylbenzeen derivaten [25]
2. Bereiding van 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-trifenyleenacetaat (4), 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-(10-undecenylloxy)trifenyleen (6) uit (4) en poly(methylsiloxane) en poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) met molecuul 6 [6].
3. Bereiding van pyramide-vormige moleculen [23].
4. Bereiding van oligomeren van cilinder en schijf [2]
5. Bereiding van phasmodische moleculen [12]
6. Bereiding van benzeen hoofdketen LCP's met tetrakis-(octanoyloxy)-hydroquinon [3].
7. Bereiding van trifenyleen hoofdketen LCP's met tetrakis(pentyloxy)-trifenyleen diacetaat [3].
8. Bereiding van dimethyl 6,7,10,11-tetrapentoxo-2,3-dicarboxylaat-trifenyleen en hoofdketen LCP's hiervan [21].
9. Bereiding van myo-inositol en scyllo-inositol en zijketen polymeren inositolen [15].
10. Bereiding van 1,3,5-tris(4-benzyliden-oxy-4'-alkylaniline)triazine [28]

1. Bereidung van hexa-ethinylbenzeen derivaten [25]



2a: R = C₅H₁₁
b: R = C₈H₁₇

bzw.



3a: R = H,
b: R = C₈H₁₇

Herstellung der neuen Hexakis(1-alkinyl)benzol-Derivate 2 und 3 in 1- bis 6-millimolaren Ansätzen aus Hexabrombenzol (1) mit im Überschuss verwendeten monosubstituierten Ethinen (vgl. Schema 1) nach dem CC-Kupplungsprinzip^[7,8] bei 5 bis 96 h Rückfluss (ca. 120 °C) und Isolierung nach mehrmaliger Flash-Chromatographie an 80–120 mL Silicagel 60 (E. Merck, 230–400 mesh) in Gemischen von Petrolether (30–70 °C) bzw. *n*-Heptan und Ethylacetat (50 bis 150 °C) im Falle 2a, 2b bzw. 3b sowie Umkristallisation (3b) oder mehrmalige Umkristallisation (3a) aus den angegebenen Lösungsmitteln. Die Phasenumwandlungsdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

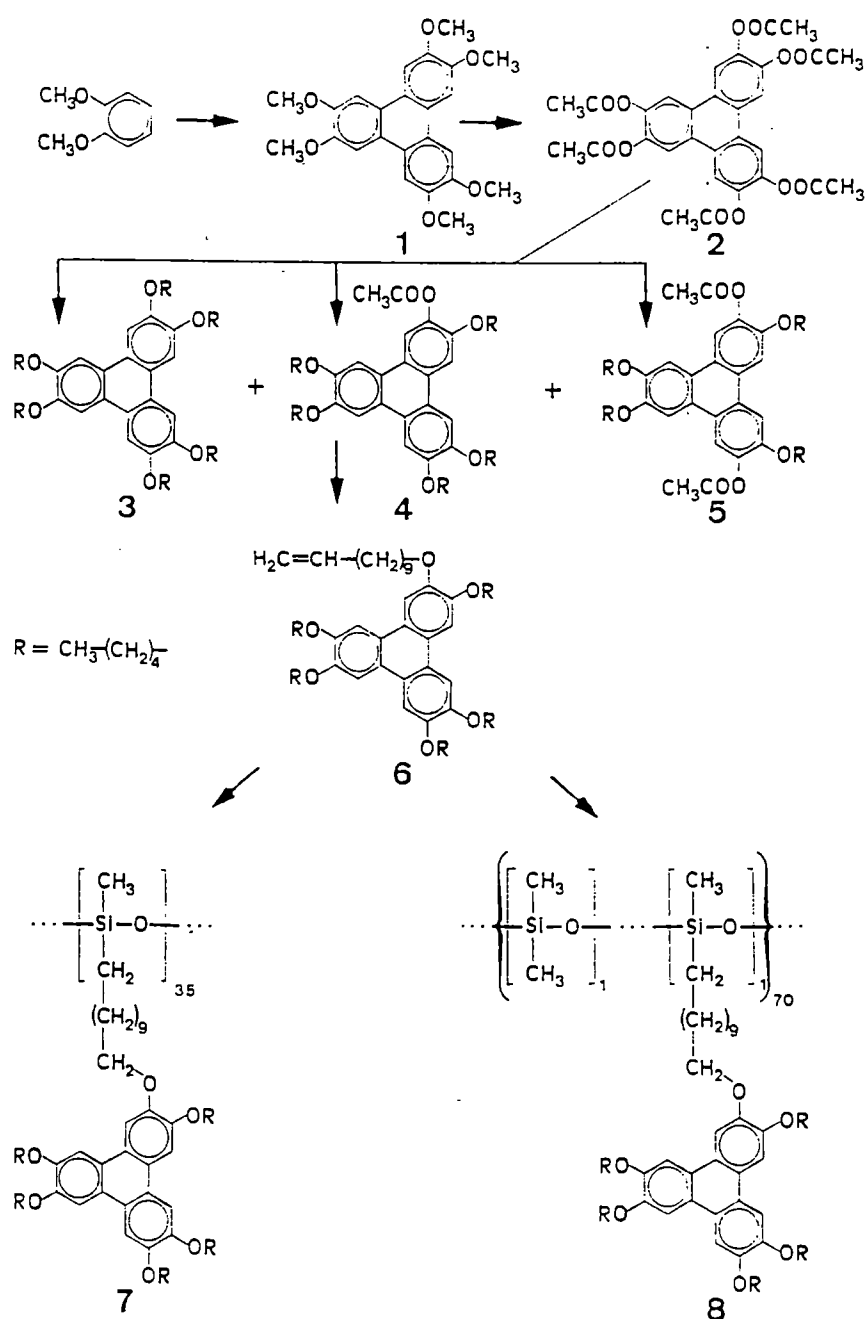
Hexakis(1-heptyl)benzol (2a, C₄₈H₆₆): Ausbeute 25%, gelboranges Öl (Tabelle 1); IR (CHCl₃): $\nu_{C\equiv C}$ = 2240 cm⁻¹; ¹H-NMR (Bruker WM 400, CDCl₃): δ = 2.49 (t, *J* ≈ 7 Hz; 12 H, C≡CCH₂); ¹³C-NMR (Bruker AM 270, off-resonance, CDCl₃): δ = 127.52 (s; 6 C, arom. C), 98.89 und 78.72 (2 s; 2 × 6 C, C≡C); MS (Varian MAT 711, 70 eV, 110 °C): *m/z* (%) = 642 (*M*⁺, 57), 57 (100). – Bei einem Vorversuch zur Synthese von 2a konnte 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrakis(1-heptyl)benzol (C₃₄H₄₄Br₂) isoliert werden. Ausbeute 9%, *m.p.* 48–49 °C (farblose Nadeln aus Ethanol); IR (CCl₄): $\nu_{C\equiv C}$ = 2238 cm⁻¹; ¹H-NMR (wie vorstehend): δ = 2.52 (t, *J* ≈ 7 Hz; 8 H, C≡CCH₂); ¹³C-NMR (wie vorstehend): δ = 128.24, 127.11 (2 s; insgesamt 6 C, arom. C), 101.24, 79.25 (2 s; 2 × 4 C, C≡C); MS (wie vorstehend, 110 °C): *m/z* (%) = 612 (*M*⁺ + 2, 100), 610 (*M*⁺, 50).

Hexakis(1-decyl)benzol (2b, C₆₆H₁₀₂): Ausbeute 27%, gelboranges Öl (Tabelle 1); IR (CCl₄): $\nu_{C\equiv C}$ = 2235 cm⁻¹; ¹H-NMR (wie vorstehend): δ = 2.48 (t, *J* ≈ 7 Hz, 12 H, C≡CCH₂); ¹³C-NMR (wie vorstehend): δ = 127.49 (s; 6 C, arom. C), 98.92, 78.70 (2 s; 2 × 6 C, C≡C); MS (wie vorstehend, 320 °C): *m/z* (%) = 894 (*M*⁺, 100).

Hexakis(phenylethynyl)benzol (3a, C₅₄H₃₀): Ausbeute 65%, zitronengelbe Nadeln (1 × aus Chloroform und 2 × aus *p*-Xylol; Tabelle 1); UV (Cary 118, CH₂Cl₂): λ = 265.5 nm (ϵ = 47 000), 348 (106 000); ¹H- und ¹³C-NMR wegen zu geringer Löslichkeit nicht messbar; MS (wie vorstehend, 310 °C): *m/z* (%) = 678 (*M*⁺, 14), 207 (Fremdpeak, 100).

Hexakis(4-octylphenylethynyl)benzol (3b, C₁₀₂H₁₂₆): Ausbeute 67%, gelbe Blättchen (2 × aus Aceton/Ethanol; Tabelle 1); IR (CHCl₃): $\nu_{C\equiv C}$ = 2209 cm⁻¹; UV (wie vorstehend): λ = 270 nm (ϵ = 57 000), 357 (155 000); ¹H-NMR (Bruker WM 400, CDCl₃): δ = 7.56, 7.18 (2 d, *J* ≈ 8 Hz; 2 × 12 H, AA'BB'-System), 2.64 (t, *J* ≈ 7.5 Hz; 12 H, Aryl-CH₂); ¹³C-NMR (Bruker AM 270, off-resonance, CDCl₃): δ = 143.93 (s; 6 C, arom. C-CH₂), 131.83, 128.51 (2 d; 2 × 12 C, arom. CH), 127.31, 120.60 (2 s; 2 × 6 C, arom. C-C≡C), 99.40, 87.15 (2 s; 2 × 6 C, C≡C) 36.07 (t; 6 C, Aryl-CH₂); MS (wie vorstehend, 400 °C): *m/z* (%) = *M*⁺ < 1%, 92 (100).

2. Bereiding van 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-trifenyleenacetaat (4), 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-(10-undecenyloxy)trifenyleen (6) uit (4) en poly(methylsiloxane) en poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) met molecuul 6 [6].



2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytriphenylene (1): Chloranil in 70 vol.-% aqueous sulfuric acid acts as hydrogen acceptor in the oxidative trimerisation of veratrole^{17,19}. After a reaction period of 10 d, successive treatments with water, aqueous ammonia, ethanol, and benzene/silica gel gave a crude powder. Colourless needles resulted from up to five recrystallizations from trifluoroacetic acid. The reported IR spectrum was used for identification²⁴. Yield: 42%.

2,3,6,7,10,11-Triphenylenehexayl hexaacetate (2): The hexaether 1 was demethylated by means of boron tribromide and subsequent acetylation in acetic anhydride gave the hexaester 2¹⁸. Pure nitromethane was used for recrystallization. Yield: 60%.

3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyl acetate (4): As byproducts of a procedure adapted to the synthesis of monoacetyltribenzyllellagic acid²⁰ 2,3,6,7,10,11-hexakis(pentyloxy)-triphenylene (3) and a tetrakis(pentyloxy)triphenylene diacetate 5 (cf. Scheme) in the reaction could be isolated in a pure state.

4 g (6.9 mmol) of triphenylene 2, 8.1 g (58.5 mmol) of anhydrous, powdered K_2CO_3 and 21.2 g (140 mmol) of pentyl bromide in 80 ml of acetophenone as solvent were heated to 116 °C with stirring in a dry nitrogen atmosphere. After 16.5 h the mixture was filtered with suction and the mainly inorganic residue was extracted by 250 ml of diethyl ether. The organic solution was washed three times with water saturated with CO_2 and dried with Na_2SO_4 . After evaporation of the ether, acetophenone and remaining pentyl bromide were removed i.vac. ($p < 1$ mbar; $T < 50$ °C). The oily residue was treated with 20 ml of acetic anhydride to protect the free hydroxyl functions. The excess of acetic anhydride was removed. The crude mixture (5.0 g) was fractionated by column chromatography with 500 g of silica gel and CH_2Cl_2 /petroleum ether (bp. 40–70 °C) (vol. ratio 3:2) as eluent. Approximate R_F -values in CH_2Cl_2 : 3: 0.66; 4: 0.45; diacetate: 0.32. Recrystallizations from diethyl ether gave the following yields: 3: 0.30 g (6%); 4: 1.30 g (26%); diacetate: 0.34 g (7%).

Characterization:

4: $C_{45}H_{64}O_7$ (717.0)	Calc.	C 75.38	H 9.00
	Found	C 75.37	H 9.32

Field desorption-(FD)-MS: m/e 717 (MH^+ , 100%), 675 ($MH^+ - COCH_3$, 4%). No intensity at m/e 689 (MH^+ of diacetate).

IR (KBr): 1750 cm^{-1} (vs; C=O).

1H NMR ($CDCl_3$): δ = 8.04 (s; arom.), 7.82 (s; arom.), 7.78 (s; arom.), 7.73 (s; arom.), 4.22 (t; J = 6.3 Hz, O—CH₂), and 2.40 (s; COCH₃). Intensity ratio 1:2:2:1:10:3.

Diacetate: $C_{42}H_{56}O_8$ (688.9), FD-MS: m/e 689 (MH^+ , 100%), 647 ($MH^+ - COCH_3$, 15%). No intensity at m/e 717 (MH^+ of 4).

IR (KBr): 1750 cm^{-1} (vs; C=O).

3: $C_{48}H_{72}O_6$ (745.1), DSC: k 68 D_{ho} 123 i (Lit.⁷): k 69 D_{ho} 122 i).

3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-(10-undecenyl)triphenylene (6): The single acetoxy group of monoacetate 4 was cleaved and concomitantly the resulting hydroxyl function was alkylated by 10-undecenyl bromide²⁵.

0.90 g (1.25 mmol) of monoacetate 4 0.36 g (2.6 mmol) of anhydrous, powdered K_2CO_3 and 1.20 g (5 mmol) of 10-undecenyl bromide in 15 ml acetophenone were stirred at 116 °C for one week in a dry nitrogen atmosphere. Analogous treatments as given in the preparation above, result in a crude oil (1.1 g), which was chromatographically purified with the system 160 g silica gel and CH_2Cl_2 /petroleum ether (vol. ratio 3/2). $R_F(CH_2Cl_2)$ = 0.75. Recrystallization from diethyl ether gave 0.70 g (67%). Empirical formula: $C_{64}H_{88}O_6$ (827.2).

FD-MS: m/e 827 (MH^+ , 100%), no signal at m/e 717 (MH^+ of 4) IR (KBr): 1630 cm^{-1} (w; $CH_2=CH-$).

1H NMR ($CDCl_3$): δ = 7.82 (s; arom.), 6.05–5.60 (m; =CH—), 5.06, 4.99, 4.87 (m; $CH_2=$), and 4.22 (t; J = 6.5 Hz, O—CH₂). Intensity ratio 6:1:2:12.

Synthesis of polymers: Addition of 6 to poly(methylsiloxane) with $\overline{DP}$ = 35 (from Merck) yields the homopolysiloxane 7. If a random poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) with $\overline{DP}$ = 70 and 1:1 ratio of repeating units (from Wacker Chemie, Burghausen) was used, the copolysiloxane 8 was formed²².

126 mg (0.152 mmol) of olefin 6 and 17 mg (0.127 mmol Si—H) of poly(dimethylsiloxane-co-methylsiloxane) (1:1) were dissolved in 2.5 ml of dry toluene. While a stream of dry nitrogen was bubbled through the solution for 10 min, 1 μ l of a catalyst solution derived from H_2PtCl_6 (from Wacker Chemie, Burghausen) was added. The sealed reaction vessel was kept at least two days at 80 °C until the Si—H absorption at 2140 cm^{-1} had totally disappeared. The polymer was isolated by preparative GPC using PVA 2000 (Merck) and freshly distilled THF as eluent. Capacity: 40 mg of polymer per 80 g of dry PVA 2000. Drying was done i.vac. for at least 24 h. Yields: 7 (72%); 8 (77%). $R_F(CH_2Cl_2)$ = 0. Homopolysiloxane 7 shows by analytical HPLC (Styragel 10³ + 10⁴ Å, THF as eluent) a molecular weight distribution typical of polycondensation products without any impurity in the low molecular weight range (UV- and RI-detection).

Data given for homopolysiloxane 7:

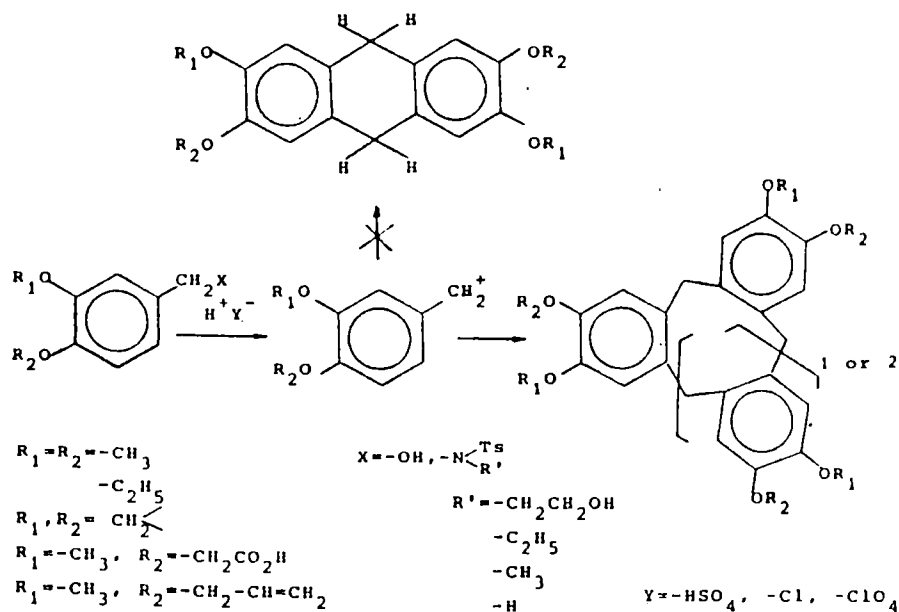
IR (KBr): 1610 (m; C=C), 1260 (vs; CH_3 —Si, CH_2 —Si), and 1100–1000 cm^{-1} (s; Si—O—Si).

1H NMR ($CDCl_3$): δ = 7.7 (s; arom.), 4.1 (s*); O—CH₂: 0.5 (s*); —CH₂—Si), and 0.05 (s*); CH_3 —Si). Intensity ratio 6:12:2:3 (— terminal CH_3 groups). $\overline{P}_n$ (calculated from the intensity ratio $I(CH_3):I(CH_2)$) = 26 ± 8.

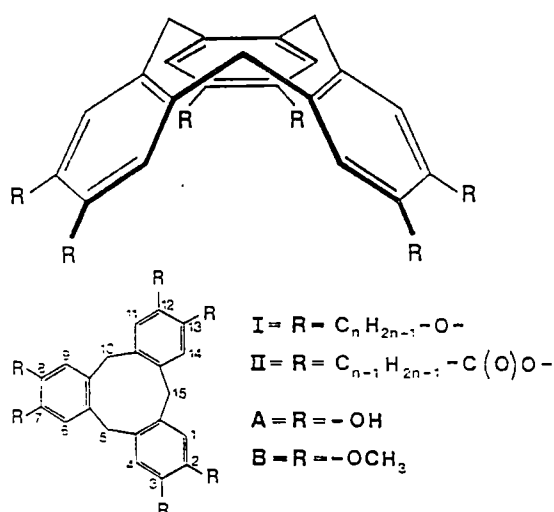
* No structure of these signals is detectable due to the widening of signals as typical for polymers. The half width is about 10 Hz.

3. Bereiding van pyramide-vormige moleculen [23].

Scheme 16 summarizes only few examples of cyclotrimerization of the veratryl carbocation which was generated from several unusual functional groups, of particular interest being the veratrylamine N-tosylates. Although it has been considered for quite a while that the cycloveratryl carbocation generates 2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dihydroanthracene, apparently since this reaction is thermodynamically controlled, mostly the 10,15-dihydro-2,3,7,8,12,13-hexamethoxy-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononene (i.e., cyclotriveratrylene), and in some cases also traces of cyclotetrameratrylene are obtained. As Scheme 16 shows, this cationic cyclotrimerization can tolerate a large variety of functional groups and this seems to be the consequence of the cycloveratryl cation stability. This apparently simple and little explored chemistry can certainly open new preparative avenues which were previously unexplored.



Scheme 16. Synthesis of cyclotri(tetra)veratrylene



Example I-6:

0.5 gr A dissolved in 95% EtOH (50 ml) was refluxed for 30' with K_2CO_3 (6 gr). *n*-Hexylbromide (6 gr) in DMF (20 ml) was added and the mixture was stirred and refluxed for 24 hrs. After hot filtration the solution was evaporated under diminished pressure. The resulting product was purified on Silica-gel with $CHCl_3/n$ -hexane as eluents.

Yield: 0.9 gr (74%) 2,3,7,8,12,13-hexahexyloxy-5,10,15-trihydro-tribenzo-[a,d,g]-cyclononene (I-6). The 1H -NMR spectrum (270 MHz, $CDCl_3/TMS$) shows the rigid crown-conformation with three exactly equivalent pairs of axial and equatorial hydrogens and a single aromatic resonance, due to equivalency of the aromatic hydrogens.

0.89 ppm (t; $J = 6.8$ Hz; $18H-CH_2$), 1.1-1.6 ppm (m; $36H-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), 1.60-1.80 ppm (m; $12H-O-CH_2-CH_2$), 3.49 ppm (d; $J = 14.7$ Hz, $Ar-CH_2-Ar$ equ.), 3.85-4.0 ppm (m; $12H-O-CH_2$), 4.70 ppm (d; $J = 14.7$ Hz $Ar-CH_2-ax-Ar$), 6.82 (s; $12H H_{arom}$).

$C_{57}H_{90}O_6$: MW = 871.34 Mass-spectrum $M^{\oplus} = 870$
 calcul. C = 78.57% H = 10.41%
 found C = 78.83% H = 10.61%

TLC: Silica-gel F-254 $CDCl_3/n$ -hexane: one spot.

The hexaalkanoyloxytribenzocyclononene homologues II-*n* were obtained either by reacting A with the corresponding acid-chloride under reflux or by reaction in pyridine.

The starting compounds for the synthesis of both the hexaalkoxy- and hexaalkanoyloxytribenzocyclononenes (I-*n* and II-*n* respectively) is the hexahydroxytribenzocyclononene (A). This compound is obtained by hydrolysis of hexamethoxytribenzocyclononene (B), also known as cycloveratrylene [13-17]. The hydrolysis is effected using BBr_3 in benzene followed by recrystallization from water/EtOH to yield colorless crystals of A. Cycloveratrylene (B) is obtained by reacting formaldehyde and veratrol (1,2-dimethoxybenzene) in the presence of a strong acid.

The hexaalkoxytribenzocyclononene homologues I-*n* were obtained by alkylation of A with the corresponding *n*-alkylbromide in EtOH with K_2CO_3 as the base.

Example II-13:

1 g A and 25 ml *n*-tridecanoylchloride were heated up to 185 °C while stirring. The excess acid-chloride was removed by vacuum-distillation and the residue was recrystallized twice from EtOH. Subsequent column chromatography on silica-gel using CH_2Cl_2 as eluent yielded 2.5 g (58%) of 2,3,7,8,12,13-hexatridecanoyloxy-5,10,15-trihydro-tribenzo-[a,d,g]-cyclononene (II-13).

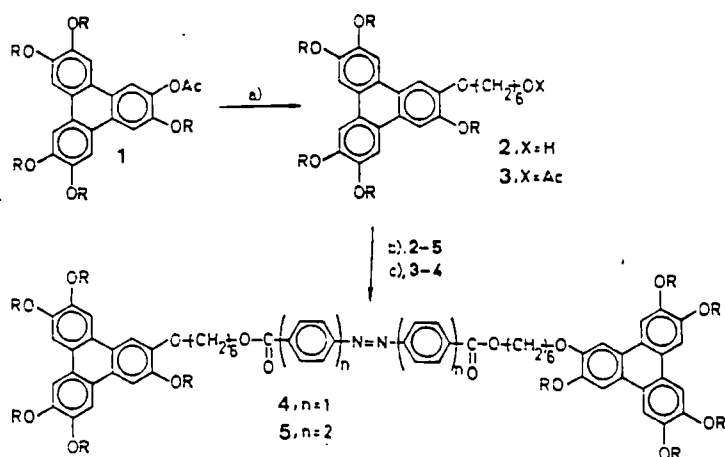
$C_{99}H_{162}O_{12} = 1544.37$
 calcul. C = 76.99% H = 10.57%
 found C = 77.20% H = 10.84%.

Example II-15:

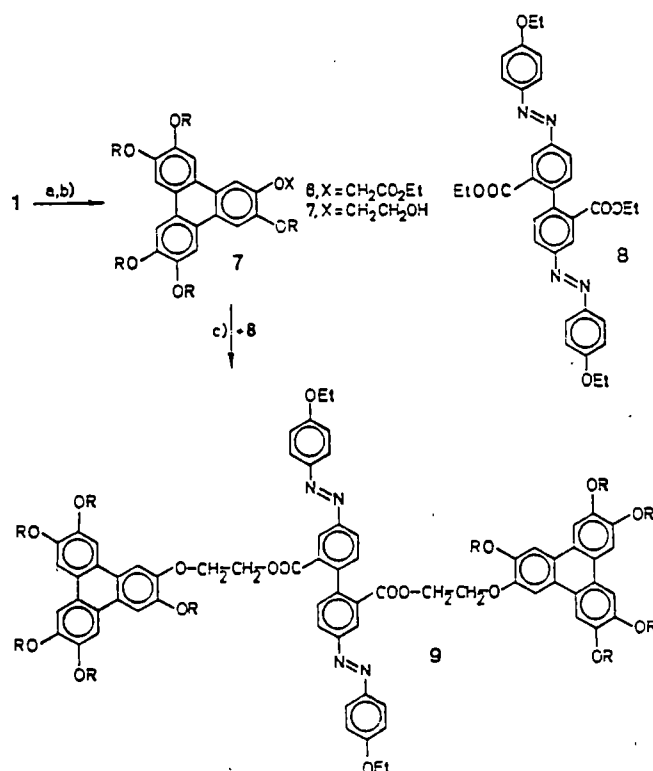
0.5 g A was dissolved in 46 ml dry pyridine. While the temperature was kept at 0 °C, pentadecanoylchloride (8.2 g) was added and stirring was continued for 24 hours at 0 °C. After hydrolysis in an excess of diluted HCl, the precipitated solid was filtrated, recrystallized twice from EtOH and purified by column chromatography. Yield = 1.0 g 57% II-15.

$C_{111}H_{174}O_{12} = 1712.70$
 calcul. C = 77.84% H = 10.94%
 found C = 77.91% H = 10.90%

4. Bereiding van oligomeren van cilinder en schijf [2]



Scheme 1. $R = C_6H_{11}$. a) 6-Chlorohexanol (4 equiv.), K_2CO_3 (4 equiv.), KI (1 equiv.) in acetone, Ar, 5 d reflux, Ag_2O (wet) in THF, 20 h at room temperature; dissolve in ethyl acetate, water; lyophilized from benzene, chromatography (silica gel) 60, CH_2Cl_2 . $R_1(CHCl_3 + 6^{th} EtOH) = 0.2$ (2) 0.5 (3); b) azobiphenyl-4,4'-biscarbonylchloride [16] (0.46 equiv.), 1,2-dichlorobenzene, pyridine, 60 h at room temperature, crystallization from $CHCl_3$, EtOH (2+5); chromatography ($CHCl_3$, ethanol-free) $R_1(CHCl_3 + 6^{th} EtOH) = 0.5-0.6$ (owing to *cis-trans* isomerism); c) diethyl 4,4'-azobenzene dicarboxylate [17] (0.48 equiv.), $(iPrO)_2Ti$ (0.4 equiv.) [18], Ar, 10 h 140°C, 10 h 170°C; repeated precipitation from THF:MeOH (1+1) in MeOH (4), flash chromatography (CH_2Cl_2 , EtOH, 9S+2), $R_1 = 0.7$, precipitation from MeOH; flash chromatography (toluene:ethyl acetate, 49+1), $R_1(trans) = 0.32$, $R_1(cis) = 0.2$. Precipitation from THF:EtOH (1+1) in EtOH (4).

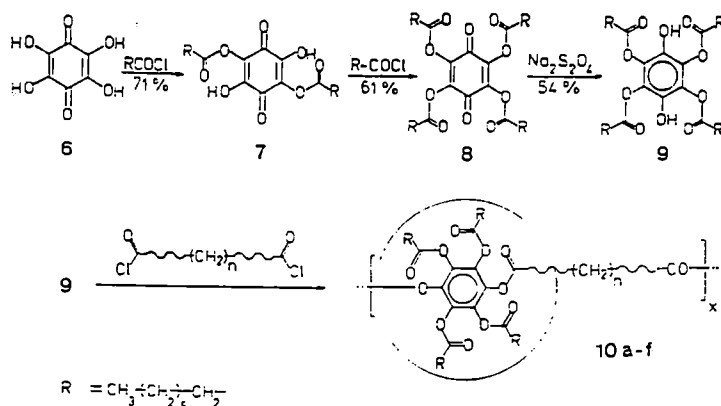


Scheme 2. $R = C_6H_{11}$. a) Ethyl bromoacetate (4 equiv.), K_2CO_3 (4 equiv.) in acetone, Ar, 5 h reflux. $R_1(CH_2Cl_2) = 0.4$ (1), 0.2 (6). Dissolve in ethyl acetate + HOAc:water, crystallization from EtOH. Flash chromatography (CH_2Cl_2), crystallization from EtOH; b) $LiAlH_4$ (4 equiv.), THF, 3 h reflux, MeOH, ethyl acetate 1+1 HCl water; flash chromatography (first CH_2Cl_2 , finally CH_2Cl_2 , EtOH, 49+1), crystallization from EtOH; c) diethyl 4,4'-bis(*p*-ethoxyphenylazo)-2,2'-biphenyldicarboxylate 8 [19] (0.49 equiv.), $(iPrO)_2Ti$ (0.1 equiv.), Ar, 2 h 130°C, $p = 0.5$ mbar slow change to 180°C, $p = 0.005$ mbar. Flash chromatography (toluene:ethyl acetate, first 49+1, finally 9+1), $R_1(trans) = 0.55$, $R_1(cis) = 0.4$. Recrystallization from THF:EtOH (1+1).

6. Bereiding van benzeen hoofdketen LCP's met tetrakis-(octanoyloxy)-hydroquinon [3].

Benzenehexayl hexakis(octanoate) was chosen as model compound²⁾. To obtain a bifunctionalized derivative, tetrahydroxy-*p*-benzoquinone (6)¹⁵⁾ was converted into tetrakis(octanoyloxy)-*p*-benzoquinone (8) in a two-step esterification¹⁶⁾. Reduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) yielded tetrakis(octanoyloxy)hydroquinone (9)¹⁷⁾ serving as the monomer in the subsequent polycondensation reaction in solution with various alkane- α,ω -dioic acid dichlorides (see Scheme 3).

Scheme 3



The "benzene polymers" 10a-f were prepared by solution polycondensation using tetrakis(octanoyloxy)hydroquinone (9) as the monomer. In contrast to the mesomorphic behaviour (k 80 M 82.5 i) reported recently¹⁷⁾, only melting at 113 °C ($\Delta H = 63 \text{ J/g}$) and consecutive decomposition was observed.

General procedure: A solution of the hydroquinone 9 in pyridine (10 wt.-%) was injected via a syringe into a nitrogen-flushed reaction vessel fitted with a rubber septum. The equimolar solution of the appropriate alkane- α,ω -dioic acid dichloride in toluene (10 wt.-%) was added dropwise at 0 °C. The solid dichlorides ($n = 14, 20$) together with 9 were directly weighed into the vessel and pyridine/toluene (vol. ratio 1:1) was injected at -20 °C. After 2 h the mixture was allowed to warm up to room temperature. Reaction was terminated after 5 d by precipitation in a 25-fold volume of methanol. The polymer obtained after reprecipitation (CH_2Cl_2 /methanol, vol. ratio 1:25) was dried i. vac. Additionally, polymer 10f was purified by GPC (cf. ref.⁹⁾).

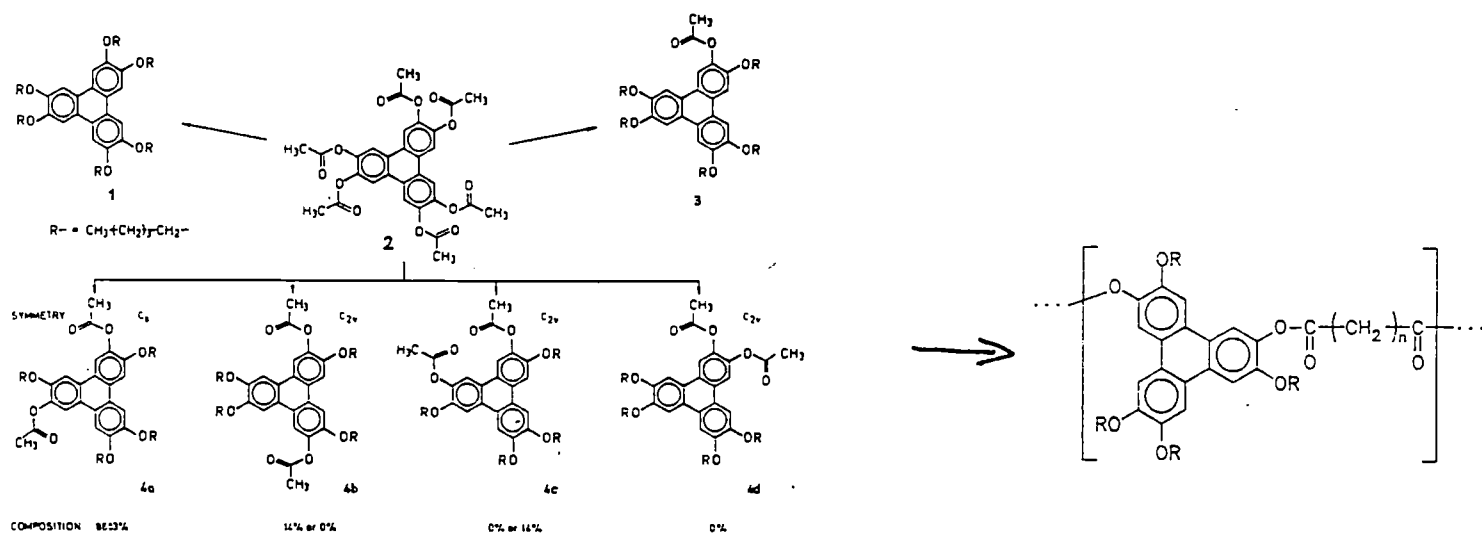
Yields: 10a: 85%; 10b: 91%; 10c: 89%; 10d: 95%; 10e: 93%; 10f: 87%.

All polymers gave correct elemental analyses; IR and ^1H NMR spectra are in agreement with the proposed structures. On an unexpected deuterium exchange (5b) will be reported in a subsequent paper.

7. Bereiding van trifenyleen hoofdketen LCP's met tetrakis(pentyloxy)-trifenyleen diacetaat [3].

2,3,6,7,10,11-Triphenylenehexayl hexaacetate (2) was used as starting material and prepared via oxidative trimerization of veratrole by chloranil^{9,10,11}, followed by ether cleavage (BBr₃) and subsequent acetylation of the resultant borate with acetic anhydride^{9,11}. Partial alkylation (30 h) of hexaacetate 2 yielded tetrakis(pentyloxy)triphenyleneylene diacetates 4⁹ as the main products (29%). The isomeric composition 4a–d of the diacetate is shown in Scheme 1.

Scheme 1



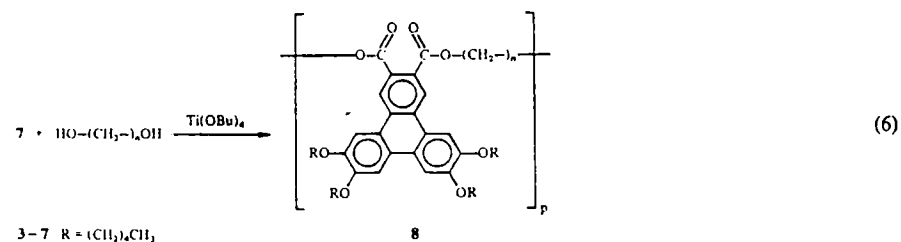
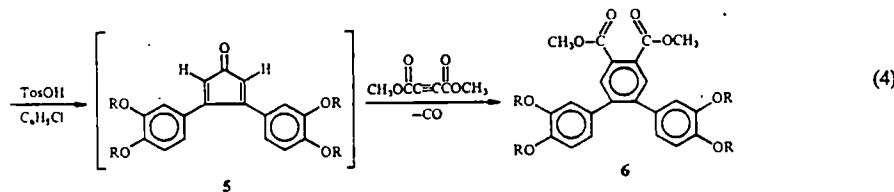
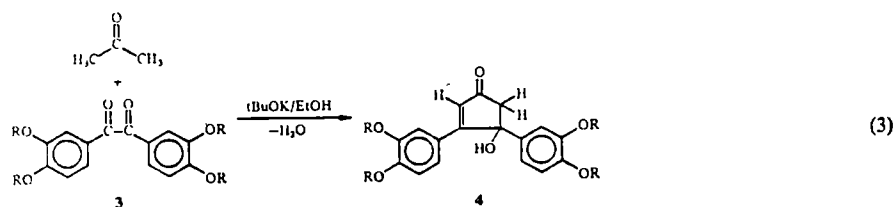
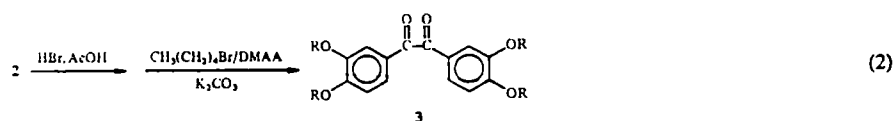
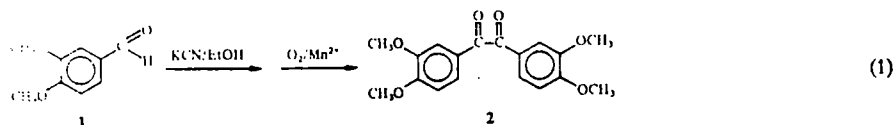
High field ¹H NMR and ¹³C NMR revealed that only two of the four possible isomers are present: 86 ± 3% of the least symmetric (C_s) 3,7,10,11-tetrakis(pentyloxy)-2,6-triphenyleneylene diacetate (4a) and none of the C_{2v}-isomer 6,7,10,11-tetrakis(pentyloxy)-2,3-triphenyleneylene diacetate (4d) with vicinal acetate residues. The remaining 14% is comprised of solely one of the two C_{2v}-isomers which can be discussed — either 3,6,10,11-tetrakis(pentyloxy)-2,7-triphenyleneylene diacetate (4b) or 2,7,10,11-tetrakis(pentyloxy)-3,6-triphenyleneylene diacetate (4c). The detailed spectroscopic data of 4 and its surprising discotic behaviour (k 116 D_{h0} 167 j; cf. ref.⁹) will be reported elsewhere.

All alkane- α,ω -dioic acids HOOC-(CH₂)_n-COOH, either commercially available (n = 10, 12, 14) or synthesized (n = 20) according to literature procedures²¹, were recrystallized from nitric acid (65 wt.-%), glacial acetic acid and either benzene or ethanol/water. The alkane- α,ω -dioic acid dichlorides were distilled i. vac., except for n = 20, which was recrystallized from pentane under nitrogen.

A typical melt polycondensation procedure used for the triphenylene polymers 5a–d is given for polymer 5d: 688.9 mg (1.00 mmol) of tetrakis(pentyloxy)triphenyleneylene diacetate 4⁹, 374.3 mg (1.01 mmol) of 1,20-docosanedioic acid and 1.7 mg (0.01 mmol) of *p*-toluenesulfonic acid were placed in a 5 ml reaction tube, equipped with a magnetic stirrer and a bubbler. While flushing with nitrogen, the temperature was raised to 170 °C. The mixture melted homogeneously and the intense odour of acetic acid became apparent. Simultaneously to a rise in temperature, the pressure was reduced during the following 8 h, carefully avoiding the formation of foam. The polycondensation was completed by stirring the melt for 2 h at 220 °C and 0.01 mbar. The polymer was precipitated twice from 20 ml of THF in 300 ml of hexane. The white polymer powder was dried for at least 24 h i. vac. (0.1 mbar) at room temperature.

Yields: 5d: 750 mg (80%); 5a: 59%; 5b: 95%; 5c: 92%.

8. Bereiding van dimethyl 6,7,10,11-tetrapentoxo-2,3-dicarboxylaat-trifenyleen en hoofdketen LCP's hiervan [21].



3-7 R = (CH₂)₄CH₃

	n	a	b	c	d	e
n	8	10	12	14	16	

3,4,3',4'-Tetramethoxybenzil (2): It was prepared as described by Kubiczek⁹⁾. The intermediate product, tetramethoxybenzoin, was not purified by distillation. Yield: 30%; m.p. 225 °C (Lit.⁹⁾; m.p. 228 °C).

3,4,3',4'-Tetrapentoxo-2,3-dicarboxylate (3): 18 g (545 mmol) of 3,4,3',4'-tetramethoxybenzil were refluxed in a mixture of 1 l of acetic acid and 1 l of hydrobromous acid (48%) for 5 h according to Schales¹⁰⁾. The reaction product was poured on 5 l of water and three times extracted with ether. The ether extracts were washed with water, dried over sodium sulfate, and the solvent was evaporated i. vac. The brown residue was dried i. vac. at 100 °C for 3 h. A mixture of the crude 3,4,3',4'-tetrahydroxybenzil with 65,8 g (0,436 mol) of 1-bromopentane and 60,2 g (0,436 mol) of potassium carbonate was stirred at 70 °C for 16 h. The mixture was poured into 1400 ml of water and extracted with methylene chloride. The organic phase was extracted with water, dried, and evaporated i. vac. The residue was refluxed with 200 cm³ of methanol and filtered after cooling to room temperature. The solid residue was recrystallized from ethanol. Yield: 17 g (56%); m.p. 103 °C.

3,4-Bis(3,4-dipentoxo-phenyl)-4-hydroxy-2-cyclopenten-1-one (4): A mixture of 17 g (30,7 mmol) of tetrapentoxo-2,3-dicarboxylate, 0,86 g (7,7 mmol) of potassium butanolate and 7,4 g (128 mmol) of acetone in 150 cm³ of ethanol were refluxed for 4 h. The product was concentrated i. vac., and 500 ml of water and 10 ml of acetic acid were added. This mixture was extracted with water, dried and the solvent was evaporated i. vac. Then, 200 ml of methanol were added to the residue, stirred, and filtered. The residue consisted of unreacted educt. From the filtrate the product was removed by evaporating the solvent and drying i. vac. The crude product was purified by column chromatography using silica gel (Si 60) and a mixture of methylene chloride and ethyl acetate (vol. ratio 85:15) ($R_f = 0,4$). Yellow, oily liquid. Yield: 11 g (60%).

IR: $\nu = 3400, 2940, 2920, 2860, 1675, 1582, 1562, 1510, 1465, 1428, 1333, 1260, 1140, 1020, 810 \text{ cm}^{-1}$

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 0,88 \text{ (t; 12H)}, 1,35 \text{ (m; 16H)}, 1,7 \text{ (t; 8H)}, 2,87 \text{ (s; 2H)}, 3,27 \text{ (s; 1H)}, 3,40 \text{ (s; 1H)}, 6,47 \text{ (s; 1H)}, 6,78 \text{ (m; 3H)}, 7,02 \text{ (d; 2H)}$.

Dimethyl 3,4,3'',4''-tetrapentoxo-o-terphenyl-4',5'-dicarboxylate (6): A mixture of 11 g (18,5 mmol) of 5 and 24 g (169 mmol) of dimethyl acetylenedicarboxylate in 110 ml of chlorobenzene was refluxed under nitrogen. During 20 min a solution of 0,1 g (0,18 mmol) of *p*-toluenesulfonic acid in 3,5 ml of 1,4-dioxane was dropped into the boiling mixture. The mixture was refluxed for 10 min, then the solvent was distilled off i. vac. The residue was dried i. vac. (0,1 mbar) at 60 °C. After chromatography over silica gel with a mixture (vol. ratio 9:1) of carbon tetrachloride and acetone the pure product was obtained ($R_f = 0,4$). Yield: 7,7 g (60%).

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 0,94 \text{ (t; 12H)}, 1,36 \text{ (q; 8H)}, 1,42 \text{ (q; 8H)}, 1,67 \text{ (t; 4H)}, 1,81 \text{ (t; 4H)}, 3,70 \text{ (t; 4H)}, 3,94 \text{ (s; 6H)}, 3,96 \text{ (t; 4H)}, 6,60 \text{ (s; 2H)}, 6,77 \text{ (d; 4H)}, 7,77 \text{ (s; 2H)}$.

Dimethyl 6,7,10,11-tetrapentoxotriphenylene-2,3-dicarboxylate (7): It was prepared analogous to the method of Sato¹⁴⁾. Starting with 1,5 g (2,12 mmol) of 6 0,95 g (63%) of the desired product was obtained after purification by repeated recrystallization from ethanol. Clearing point: 203 °C.

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 1,0 \text{ (t; 12H)}, 1,5 - 1,9 \text{ (m; 24H)}, 4,0 \text{ (s; 6H)}, 4,22 \text{ (t; 8H)}, 7,72 \text{ (s; 2H)}, 7,9 \text{ (s; 2H)}, 8,70 \text{ (s; 2H)}$.

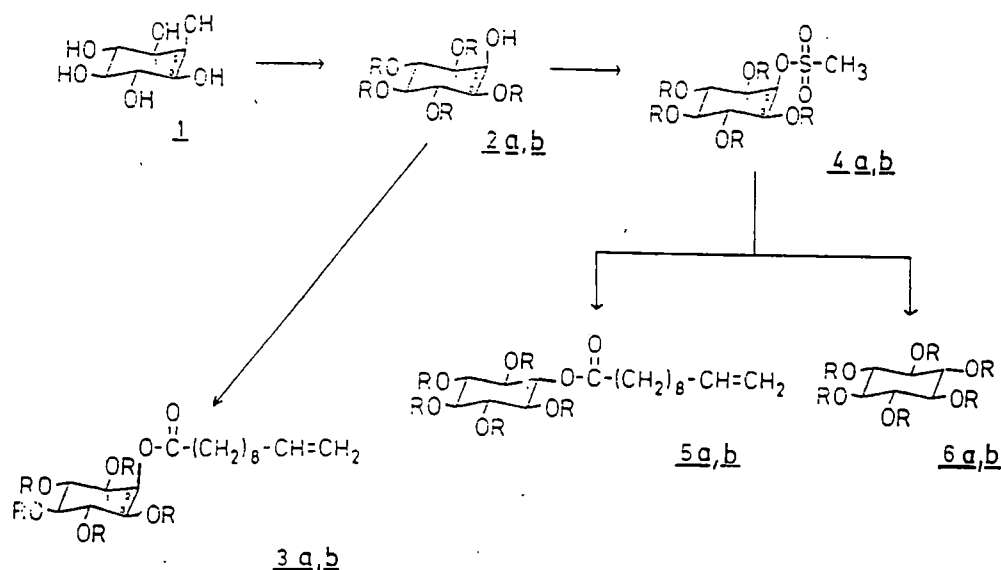
C₄₂H₅₆O₈ (688,9)

Calc.	C 73,22	H 8,20
Found	C 73,24	H 8,30

Polycondensation: It was carried out according to Hoeschele¹⁵⁾. A mixture of 250,0 mg (0,363 mmol) of 7, 0,363 mmol of the diol and 4,9 mg (0,014 mmol) of titanium tetrabutoxide, dissolved in 2 ml of *o*-dichlorobenzene, was heated for 2 h at 160 °C. During this time the solvent was removed slowly by passing a stream of nitrogen through the reaction vessel. Afterwards the residue was heated for 2 h at 190 °C, 760 torr, then for 2 h at 190 °C, 0,1 mbar, finally for 2 h at 250 °C, 0,1 mbar. The product was dissolved in 10 ml of *N,N*-dimethylacetamide at 100 °C. On cooling this solution slowly, the polymer separated as pale yellow precipitate. After washing with methanol and drying i. vac. at 40 °C a yield of 220 mg (73%) of polymer was obtained.

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 0,97 \text{ (t; 12H)}, 1,25 - 1,6 \text{ (m; 32H)}, 1,77 \text{ (t; 4H)}, 1,92 \text{ (t; 8H)}, 4,23 \text{ (t; 8H)}, 4,37 \text{ (t; 4H)}, 7,77 \text{ (s; 2H)}, 7,96 \text{ (s; 2H)}, 8,78 \text{ (s; 2H)}$.

9. Bereiding van myo-inositol en scyllo-inositol en zijketen polymeren inositolen [15].



3.1. 1,3,4,5,6-Penta-*O*-alkanoyl-myositol **2a** and **b**

2a. The preparation and characterization of this compound was published earlier in two detailed procedures [8].

2b. The synthesis of this compound followed the same procedure as for **2a** [8] using dioxane as a solvent ([8], note 11) starting from 5.40 g (30 mmol) *myo*-inositol (**1**) and 20.6 g (150 mmol) hexanoyl chloride. The crude product was purified by successive recrystallization from petroleum ether (b.p. 30–70°C) and ethanol ($\approx 1:1$), yielding 5.21 g (26 per cent) colourless crystals with the melting point 80–84°C.

I.R.: $\nu = 1751 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

$^1\text{H-N.M.R.}$: δ (p.p.m.) = 5.62 (dd, $J \approx 10 + 10 \text{ Hz}$; 2H, 4-H and 6-H), 5.20 (t, $J \approx 10 \text{ Hz}$; 1H, 5-H), 5.04 (dd, $J \approx 10 + 2.5 \text{ Hz}$; 2H, 1-H and 3-H), 4.28 (dt, wide, $J \approx 2.5 + 2.5 \text{ Hz}$; 1H, 2-H), 2.33, 2.88 (2 dt, $J \approx 16 + 7.5 \text{ Hz}$; 4H, 2 CO-CH₂ of C-1 and C-3), 2.20 (t, $J \approx 7.5 \text{ Hz}$; 6H, 3 CO-CH₂), 1.62–1.47 (m; 10H, 5 CO-CH₂-CH₂), 1.35–1.18 (m; 20H, 10 CH₂), 0.91–0.84 (m; 15H, 5 CH₃). $^{13}\text{C-N.M.R.}$ (off-resonance, 20 MHz): δ (p.p.m.) = 172.48 (s; 5C, 5 CO), 70–75, 69.34, 68.74 (3 d; 6C, C-1 to C-6).

M.S. (280°C): m/e (per cent) = 670 (M^+ , 0.5), 652 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 6), 555 (2), 322 (5), 224 (54), 126 (30), 99 (100), 71 (66), 55 (12).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$ (670.9) Calculated C 64.45 H 9.32. Found C 64.55 H 9.03.

3.2. 2-*O*-(10-Undecenoyl)-1,3,4,5,6-penta-*O*-alkanoyl-myositol **3a** and **b**

3a. The synthesis from the corresponding penta-ester **2a** has been published elsewhere [8].

3b. The same procedure as for **3a** was used here starting from 1.34 g (2 mmol) penta-ester **2b** and 0.51 g (2.5 mmol) 10-undecenoyl chloride. The crude product was purified by repeated flash chromatography (silica, 230–240 mesh) with (1) petroleum ether (30–70°C), ethyl acetate (20:1) and (2) *n*-hexane:ethyl acetate (5:1) as eluents, yielding 0.89 g (53 per cent) light yellow oil.

I.R.: $\nu = 1754 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

$^1\text{H-N.M.R.}$: δ (p.p.m.) = 5.81 (ddt, $J \approx 17 + 10 + 7 \text{ Hz}$; 1H, CH₂=CH-CH₂), 5.59 (t, $J \approx 2.5 \text{ Hz}$; 1H, 2-H), 5.51 (dd, $J \approx 10.5 + 10 \text{ Hz}$; 2H, 4-H and 6-H), 5.20 (t, $J \approx 10 \text{ Hz}$; 1H, 5-H), 5.10 (dd, $J \approx 10 + 2.5 \text{ Hz}$; 2H, 1-H and 3-H), 4.99 (ddt, $J \approx 17 + 2 + 2 \text{ Hz}$; 1H, H_{trans}-CH=CH-), 4.92 (ddt, $J \approx 10 + 2 + 2 \text{ Hz}$; 1H, H_{cis}-CH=CH-), 2.44 (t, $J \approx 7.5 \text{ Hz}$; 2H, CO-CH₂ of C-2), 2.27–2.12 (m; 10H, 5 CO-CH₂), 2.04 (m, centre; 2H, CH₂-CH=CH₂), 1.66 (tt, $J \approx 7.5 + 7.5 \text{ Hz}$; 2H, CO-CH₂-CH₂ of C-2), 1.59–1.47 (m; 10H, 5 CO-CH₂-CH₂), 1.41–1.18 (m; 20H, 10 CH₂), 0.90–0.83 (m; 15H, 5 CH₃). $^{13}\text{C-N.M.R.}$ (off-resonance, 270 MHz): δ (p.p.m.) = 172.53, 172.35, 172.32, 172.16 (4 s; 6C, 6 CO), 139.13 (d; 1C, CH=CH₂), 114.12 (t; 1C, CH=CH₂), 70.56 (d; 1C, C-5), 69.20, 68.50 (2 d; 4C, C-1 C-3, C-4 and C-6), 68.00 (d, 1C, C-2). MS (room temperature) = m/e (per cent): 836 (M^+ , 1.5), 720 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, 23), 653 (5), 622 (4), 555 (11), 224 (17), 205 (32), 166 (27), 99 (100). $\text{C}_{47}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$ (837.1) Calculated: C 67.43, H 9.63. Found: C 67.44, H 9.64.

3.3. 2-0-Methylsulphonyl-1,3,4,5,6-penta-0-alkanoyl-myo-inositol **4a** and **b**

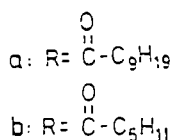
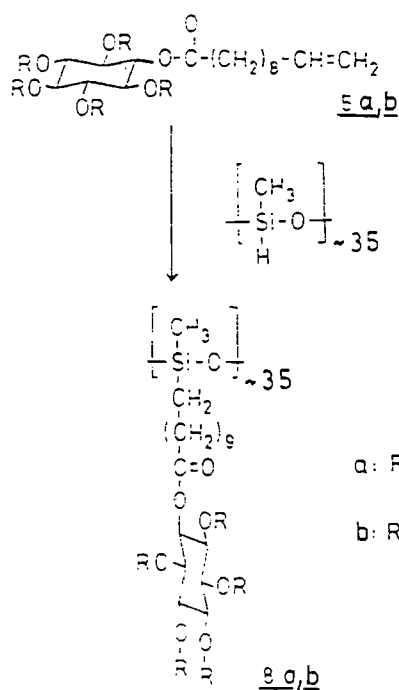
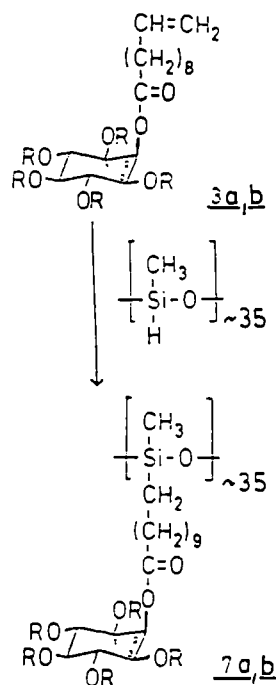
4a. To a stirred solution of 7.61 g (8 mmol) penta-ester **2a** in 40 ml dry pyridine 8 ml freshly distilled methanesulphonylchloride was added dropwise at 0°C. After addition was complete the mixture was stirred at room temperature for 20 hours. The brown solution was poured into water, acidified with 2 N hydrochloric acid and extracted three times with diethylether. The combined organic phases were washed three times with a saturated aqueous solution of sodium chloride and dried over magnesium sulphate. After filtration and evaporation of the solvent the residue (8.17 g light yellow crystals) was purified by recrystallization from a 1:1 mixture of methanol and ethanol yielding 7.66 g (93 per cent) of colourless crystals melting at 60–63°C. I.R.: $\nu = 1754 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1365 cm^{-1} (S=O). $^1\text{H-N.M.R.}$: δ (p.p.m.) = 5.51 ($J \approx 10.5 + 10.5 \text{ Hz}$; 2 H, 4-H and 6-H), 5.22 (t, $J \approx 2.7 \text{ Hz}$; 1 H, 2-H), 5.21 (t, $J \approx 10.5 \text{ Hz}$; 1 H, 5-H), 5.10 (dd, $J \approx 10.5 + 2.7 \text{ Hz}$; 2 H, 1-H and 3-H), 3.15 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{-SO}_2$), 2.33, 2.27 (2 dt, $J \approx 16 + 8 \text{ Hz}$; 4 H, 2 CO- CH_2 of C-1 and C-3), 2.20 (t, $J \approx 7.5 \text{ Hz}$; 6 H, 3 CO- CH_2), 1.62–1.47 (m; 10 H, 5 CO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.33–1.17 (m; 60 H, 30 CH_2), 0.88 (t, $J \approx 7 \text{ Hz}$; 15 H, CH_3). $^{13}\text{C-N.M.R.}$ (off-resonance, 20 MHz): δ (p.p.m.) = 172.31, 172.22 (2 s; 5 C, 5 CO), 76.31 (d; 1 C, C-2), 70.44 (d; 1 C, C-5), 68.89, 68.21 (2 d; 4 C, C-1, C-3, C-4 and C-6), 39.01 (q; 1 C, $\text{CH}_3\text{-SO}_2$). – MS (260°C): m/e (per cent) = 1028 (M^+ , 1), 917 (4), 876 (4), 858 (2), 722 (7), 704 (20), 550 (10), 280 (10), 232 (16), 155 (100), 126 (7), 109 (7), 98 (12), 85 (30), 71 (50), 57 (40). $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_{13}\text{S}$ (1029.5).

Calculated: C 66.50 H 10.18, Found: C 66.23 H 10.00.

4b. Starting from 2.68 g (4 mmol) penta-ester **2b** the same procedure as for **4a** was used. The crude product (2.94 g light yellow solid) was purified by repeated flash chromatography (silica, 230–400 mesh) with petroleum ether (30–70°C)/ethyl acetate 1) 40:1 and 2) 60:1 mixtures as eluents, yielding 1.78 g (60 per cent) light yellow crystals melting at 48–49°C.

I.R.: $\nu = 1754 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1365 cm^{-1} (S=O). $^1\text{H-N.M.R.}$: δ (p.p.m.) = 5.51 (dd, $J \approx 10.5 + 10.5 \text{ Hz}$; 2 H, 4-H and 6-H), 5.21 (t, $J \approx 2.7 \text{ Hz}$; 1 H, 2-H), 5.20 (t, $J \approx 10.5 \text{ Hz}$; 1 H, 5-H), 5.09 (dd, $J \approx 10.5 + 2.7 \text{ Hz}$; 2 H, 1-H and 3-H), 3.15 (s; 3 H, CH_3SO_2), 2.32, 2.16 (2 dt, $J \approx 16$ and 8 Hz ; 4 H, 2 CO- CH_2 of C-1 and C-3), 2.20 (t, $J \approx 7.5 \text{ Hz}$; 6 H, 3 CO- CH_2), 1.62–1.47 (m; 10 H, 5 CO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.33–1.17 (m; 20 H, 10 CH_2), 0.85 (t, $J \approx 7 \text{ Hz}$; 15 H, 5 CH_3). $^{13}\text{C-N.M.R.}$ (off-resonance, 20 MHz): δ (p.p.m.) = 172.33, 172.23 (2 s; 5 C, 5 CO), 76.30 (d; 1 C, C-2), 70.49 (d; 1 C, C-5), 68.90, 68.23 (2 d; 4 C, C-1, C-3, C-4 and C-6), 39.03 (q; 1 C, CH_3SO_2). M.S. (280°C): m/e (per cent) = 748 (M^+ , 0.4), 652 (0.8), 633 (6), 535 (1.5), 437 (1), 322 (4), 302 (3), 224 (14), 99 (100), 71 (75). $\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{O}_{13}\text{S}$ (749.0). Calculated: C 59.34, H 8.61. Found: C 59.63, H 8.49.

vervolg



3.4. 1-(10-Undecenyl)-2,3,4,5,6-penta-O-alkanoyl-scylo-inositol 5a and b

Compounds **5a**, **b** were synthesized by making use of the caesium effect [23] and by modification of a known procedure [24]. Both compounds **5a** and **b** are not pure. As a result of a side reaction in the caesium ion assisted substitution of the mesylate **3a**, **b** the corresponding hexa-O-alkanoyl-scylo-inositols **6a** [8] or **6b** [8] are also formed. Integration of their ^1H N.M.R. spectra show that these mixtures contain about 60 per cent of the unsaturated compound **5** and of about 40 per cent of the saturated compound **6**. For this reason the number of hydrogens are not given in the ^1H -N.M.R. spectra of **5a** and **b** reported here. Because of the similar molecular weights for **5a** and **6a** an elemental analysis was performed for **5a** only.

5a. A mixture of 3.09 g (3 mmol) mesylate **4a**, 0.83 g (4.5 mmol) 10-undecenoic acid and 1.47 g (4.5 mmol) caesium carbonate [23, 24] in 38 ml freshly distilled and dried dimethylformamide was stirred under argon for 72 hours at 80°C . Then 0.83 g (4.5 mmol) 10-undecenoic acid and 1.47 g (4.5 mmol) caesium carbonate was again added to the reaction mixture and stirring was continued at 80°C for another 72 hours. The reaction mixture was poured into 200 ml water and extracted three times with diethyl ether. The combined organic phases were washed three times with saturated aqueous solution of sodium chloride and dried over magnesium sulphate. After filtration and evaporation of the solvent the residue was purified by column chromatography (silica, 0.2–0.3 mm) with petroleum ether (30– 70°C)/ethyl acetate (10:1) as eluent. After repeated recrystallizations (3 times) from a mixture of ether with acetone ($\approx 1:1$) 0.61 g (18 per cent) colourless crystals were obtained. M_p ($C \rightarrow D_{ho}$): $82.6\text{--}83.2^\circ\text{C}$, cl.p. ($D_{ho} \rightarrow I$): $186\text{--}187^\circ\text{C}$. I.R.: $\nu = 1758\text{ cm}^{-1}$ ($C=O$). ^1H -N.M.R.: δ (p.p.m.) = 5.79 (ddt, $J \approx 17 + 10 + 7\text{ Hz}$; $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 5.00 (s; 1-H to 6-H), 4.98 (ddt, $J \approx 17 + 2 + 2\text{ Hz}$; $H_{trans}-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.92 (ddt, $J \approx 10 + 2 + 2\text{ Hz}$; $H_{cis}-\text{CH}=\text{CH}-$), 2.19 (t, $J \approx 7.5\text{ Hz}$; $\text{CO}-\text{CH}_2-$), 2.03 (m, cent. $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.50 (tt, $J \approx 7.5 + 7.5\text{ Hz}$; $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.32–1.19 (m; CH_2), 0.88 (t, $J \approx 7.5\text{ Hz}$; CH_3). ^{13}C -N.M.R. (off-resonance, 270 MHz): δ (p.p.m.) = 172.14 (s; CO), 139.08 (d; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.17 (t; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 69.76 (q; C-1 to C-6), 33.95, 33.76, 31.85, 29.40, 29.27, 29.13, 28.89, 24.81, 22.65 (9t; CH_2), 14.7 (q; CH_3). M.S. (280°C): m/e (per cent) = 1116 (M^+ , 1), 1104 (M^+ of **6a**, 0.5), 914 (M^+ - $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 6), 792 (6), 780 (20), 626 (10), 280 (32), 166 (6), 156 (100). $\text{C}_{67}\text{H}_{120}\text{O}_{12}$ (1117.7) Calculated: C 72.00, H 10.82, Found: C 72.06, H 10.81.

5b. The synthesis of this compound followed the method described for **5a** starting from 3.62 g (4.85 mmol) of the mesylate **4b**. The crude product (4.35 g light yellow oil) was purified by repeated flash chromatography (silica, 230–400 mesh) with petroleum ether (30– 70°C)/ethyl acetate 1) 30:1 and 2) 40:1 mixtures as eluents followed by recrystallization from ethanol, yielding 0.51 g (13 per cent) colourless crystals. M_p ($C \rightarrow D_{ho}$): $30\text{--}40^\circ\text{C}$, cl.p. ($D_{ho} \rightarrow I$): $176\text{--}179^\circ\text{C}$. I.R.: $\nu = 1756\text{ cm}^{-1}$ ($C=O$). ^1H -N.M.R.: δ (p.p.m.) = 5.80 (ddt, $J \approx 17 + 10 + 7\text{ Hz}$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 5.00 (s; 1-H to 6-H), 5.00 (ddt, $J \approx 17 + 2 + 2\text{ Hz}$; $H_{trans}-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.94 (ddt, $J \approx 10 + 2 + 2\text{ Hz}$; $H_{cis}-\text{CH}=\text{CH}-$), 2.20 (t, $J \approx 7.5\text{ Hz}$; $\text{CO}-\text{CH}_2-$), 2.03 (m, cent. $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.52 (tt, $J \approx 7.5 + 7.5\text{ Hz}$; $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.35–1.18 (m; CH_2), 0.89 (t, $J \approx 7\text{ Hz}$; CH_3). ^{13}C -N.M.R. (off-resonance, 270 MHz): δ (p.p.m.) = 172.1 (s; CO), 139.08 (d; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.15 (t; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 69.76 (d; C-1 to C-6), 33.95, 33.78, 31.21, 29.26, 29.18, 29.10, 29.07, 28.88, 24.79, 24.45, 22.25 (11t; CH_2), 13.7 (q; CH_3). M.S. (200°C): m/e (per cent) = (M^+ , $\text{C}_{47}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$, 0.2), 720 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, 3), 653 (1.5), 555 (5), 457 (2.5), 322 (5), 224 (48), 166 (25), 99 (100), 71 (100).

3.5. Synthesis of the polymers 7a, b and 8a, b

0.39 mmol of the inositol derivatives 3–0.68 mmol of the inositol derivative and 0.38 mmol polymethylhydrogensiloxane (degree of polymerization ≈ 35 , from Merck) related to Si-H were dissolved in 4 ml dry toluene (distilled over LiAlH_4). The solution was degassed with a stream of dry nitrogen for 10 min. 20 μg of a catalyst derived from H_2PtCl_6 (from Wacker Chemie, Burghausen) in a solution of dry toluene was added. The sealed reaction vessel was kept at 80°C until the Si-H I.R. absorption at 2140 cm^{-1} had totally disappeared (reaction time was of the order of 3–5 days). The polymer was isolated by preparative G.P.C. using Sephadex LH 20 (Roth) and Toluene (distilled over potassium) as eluent.

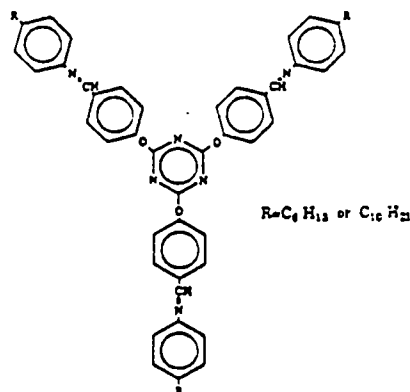
Yields: **7a**, 76 per cent, **7b**, 71 per cent.

For the polymers **8a** + **8b** the yields are of the order of 60–70 per cent. There are no correct data, because the starting materials were mixtures of the compounds **5** and **6** and the composition of these mixtures are not known exactly. For example

I.R. $\nu = 1760\text{ cm}^{-1}$ ($C=O$), 1260 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{CH}_2$), $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$).

^1H -N.M.R. (CDCl_3): δ (p.p.m.) = 5.5–5.3 (s, 6H, 1-H to 6-H), 2.2 (t, 12H, 6 $\text{CO}-\text{CH}_2$), 1.5 (st, 12H, 6 $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.2 (st, 34H, 17 CH_2), 0.85 (t, 12H, 6 CH_3).

10. Bereiding van 1,3,5-tris(4-benzylideen-oxy-4'-alkylaniline)triazine
[28]



Oligomeric polycarbonates were prepared by the reaction bisphenol-A with diphenol carbonate in bulk at 190-195°C for two hours. Phenol produced was by distillation followed by washing with water. The resulting polycarbonates were purified by precipitation from chloroform solution with methanol.

Cyanates were prepared by reaction of diphenols with cyanogen bromide. Details were described elsewhere (1,7).

1,3,5-Tris(4-benzylidene oxy-4'-alkylaniline)triazines were prepared by condensation of alkylanilines with 4-hydroxy benzaldehyde. To a 100 ml RBF equipped with magnetic stirrer and condenser was added 50 ml EtOH and 1.1 equivalents of 4-hydroxybenzaldehyde. Next one equivalent of the alkyl aniline was added and a catalytic amount of p-TsOH. This was stirred and refluxed for 4 hours. Upon cooling the product precipitated from solution. The yellow solid was collected by vacuum filtration, washed with cold EtOH then recrystallized with EtOH. The 4-hydroxybenzylidene-4'-alkyl aniline was then reacted with cyanuric chloride.

To a 50 ml RBF equipped with magnetic stirrer and argon purge was added 25 ml dry EtOH followed by 4 equivalents of the 4-hydroxybenzylidene-4'-alkyl aniline and 4 equivalents of sodium hydroxide. Once the solution cleared one equivalent of cyanuric chloride was added and the solution was stirred at room temperature for 6 hours. The sodium chloride was filtered off and upon neutralization of the solution the product precipitated out. The product was filtered, washed with distilled water, EtOH and ether to remove the remaining starting materials. The product was then recrystallized from acetone producing pale yellow crystals. The purity was checked with thin layer chromatography using tetrahydrofuran and then chloroform as mobile phases.

The thermal properties were evaluated using a Perkin-Elmer DSC-7 at heating and cooling rates of 2°C/min. The onset of each transition is provided, the melting points are uncorrected. The optical properties were examined using a Nikon Labophot under crossed-polars, magnifications are included with each photograph. A Linkam Scientific TH-600 Hot Stage along with a TMS 90 Controller were used at rates ranging from 5°C/min to 0.5°C/min.

