

Philipp Gebhardt

**Synthesis and Characterisation of New
Polymerisable Mesogens Containing
Fluorene Moieties**

Diploma Thesis

YOUR KNOWLEDGE HAS VALUE



- We will publish your bachelor's and master's thesis, essays and papers
- Your own eBook and book - sold worldwide in all relevant shops
- Earn money with each sale

Upload your text at www.GRIN.com
and publish for free





Department of Chemistry & Biology
Course of studies Diplom-Ingenieur Chemie (FH)
Place of studies Idstein

Synthesis and Characterisation of New Polymerisable Mesogens Containing Fluorene Moieties

Approved DIPLOMA THESIS
for the achievement of an academic degree as
Diplomingenieur (FH)

Philipp Gebhardt
born in Frankfurt am Main

15.12.2006

The experimental work for this thesis was performed between 1st May and 5th September with the support and under the supervision of Prof. Dr. Carlos Aguilera Jorquera at the University of Concepción, Chile.

Danksagung

An erster Stelle möchte Ich mich bei Professor Dr. Carlos Aguilera Jorquera bedanken für die Möglichkeit, an dieser Diplomarbeit zu arbeiten, die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und seine Gastfreundschaft während meiner Zeit an der Universidad de Concepción.

Ich danke Scarlette Heggie, Paola Linda, Karen Bustamante und Mauricio Morel für die Hilfe und ihren Rat im Labor und für die schöne Zeit in Chile.

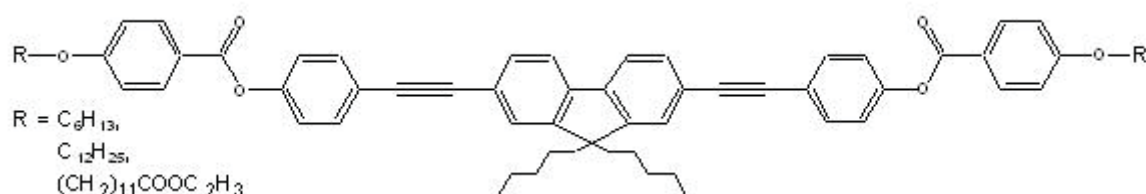
Mein besonderer Dank gilt Silvia Fernandes für ihre Gastfreundschaft und ihre Hilfe bei der Kernresonanzspektroskopie, Doña Rosita für ihre Hilfe bei der Infrarotspektroskopie, Leonardo Bernal und Don Guillermo für nette Gespräche und ihren Rat im Labor.

Ich danke meinen Professoren und Kommilitonen an der Fachhochschule Fresenius und meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung und weil sie mir das Studium ermöglichten.

Summary

Liquid crystals present an intermediate state of matter. In a liquid the molecules are in contact but are able to move past each other. In a crystal the molecules are not able to move past one another, they are incorporated in the crystalline lattice, giving the system a long-range order. In nematic liquid crystals, the molecules are arranged in such a way that their longitudinal axes are mutually parallel but they are easily able to move in the direction of their longitudinal axes. Thus, liquid properties like fluidity and viscosity as well as optic properties that are shown by crystals like the reflection of different colours depending on the viewing angle are observed simultaneously.

The incorporation of photopolymerisable groups provides monomers for temperature independent polymerisation. After polymerisation in the LC phase and subsequent cooling, the molecular orientation within the system can be frozen in, thus, materials with special qualities can be obtained. These materials have direction-dependent optical and mechanical properties consequently they represent an area of scientific interest and technological potential.



In the present work three new mesogens, molecules with liquid crystalline behaviour in a determined temperature range were synthesized. They have the above illustrated structure. One of them is a direactive monomer for the creation of a three-dimensional network. Due to their structure, the compounds show fluorescence and are suitable for new materials with application in electro-optical devices like LCDs.

The present thesis describes the synthesis of the new mesogens and their characterisation with FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR. The influence of the molecular structure on the thermotropic properties is discussed and the liquid crystalline properties are examined by polarisation microscopy and DSC.

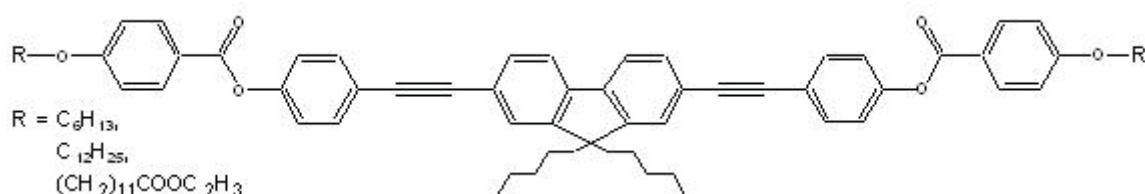
Moreover, ways for obtaining and characterising orientated thin films are described.

Resumen

Los cristales líquidos presentan un estado intermedio de la materia. En un líquido las moléculas están en contacto pero pueden moverse unas contra otras. En un cristal las moléculas están incorporadas en la red cristalina restringiendo su movilidad y dando el sistema un orden de gama larga.

Los cristales líquidos nemáticos exhiben orden en la orientación de sus moléculas y al mismo tiempo desorden en la posición de sus centros de masa. Las moléculas pueden moverse lateralmente, girar alrededor del eje común o deslizarse paralelamente a él. Así mantienen las características de los líquidos como: fluidez y viscosidad y las características ópticas que presentan los cristales como reflexión de distintos colores dependiendo del ángulo bajo el cual se les observe.

La incorporación de grupos fotopolimerizables en moléculas de este tipo proporciona monómeros para realizar una polimerización de moléculas con estructuras mesógenas independiente de la temperatura. Mediante polimerización en el estado líquido cristalino se puede mantener la orientación molecular del sistema al enfriar. Así se pueden obtener materiales con calidades especiales. Estos materiales cuyas propiedades ópticas y mecánicas dependen de la dirección representan un área de gran interés científico y un excelente potencial tecnológico.



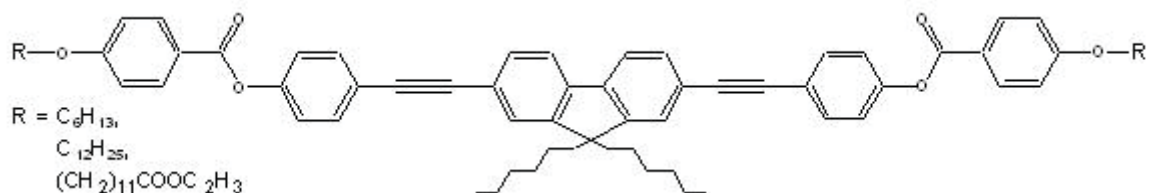
En este trabajo se han sintetizado tres nuevos mesógenos. Las moléculas tienen la estructura ilustrada arriba y muestran un comportamiento líquido cristalino en una gama de temperaturas. Una de ellas es un monómero direactivo para la formación de una red tridimensional. Debido a su estructura, los compuestos demuestran fluorescencia y por lo tanto son convenientes para obtener nuevos materiales en el uso de dispositivos electroópticos como LCDs.

La actual tesis describe la síntesis de nuevos mesógenos y su caracterización con FT-IR, 1H y ^{13}C RMN. Las características líquidas cristalinas son obtenidas a través de microscopía de luz polarizada, DSC y la influencia de la estructura molecular en las características termotrópicas es analizada y discutida. Además se describe la preparación de películas orientadas y su caracterización.

Zusammenfassung

Der Zustand „flüssigkristallin“ liegt zwischen den Aggregatzuständen flüssig und fest. In einer Flüssigkeit stehen die Moleküle in Kontakt zueinander, aber sie sind in der Lage, sich aneinander vorbei zu bewegen. In einem Kristall sind die Moleküle nicht in der Lage sich aneinander vorbeizubewegen, sie sind in das Kristallgitter fest eingebaut, was dem System über weite Bereiche eine hohe Ordnung gibt. In nematischen Flüssigkristallen sind die Moleküle mit ihren Längsachsen zueinander parallel angeordnet, aber sie sind auch in der Lage, sich in Richtung ihrer Längsachsen gegeneinander zu bewegen. Dadurch zeigen sich in diesen Systemen Eigenschaften von Flüssigkeiten wie Fluidität und Viskosität sowie gleichzeitig optische Eigenschaften von Kristallen wie die Reflexion verschiedener Farben abhängig vom Betrachtungswinkel.

Der Einbau von fotopolymerisierbaren Gruppen in flüssigkristalline Moleküle liefert Monomere für die temperaturunabhängige Polymerisation. Polymerisiert man im flüssigkristallinen Aggregatzustand und kühlt dann ab, wird die Orientierung der Moleküle eingefroren, wodurch man Materialien mit speziellen Eigenschaften erhält. Diese Materialien haben richtungsabhängige optische und mechanische Eigenschaften und präsentieren dadurch vielfältige technische Anwendungsmöglichkeiten und ein Gebiet von hohem wissenschaftlichem Interesse.



In der vorliegenden Arbeit werden drei neue Mesogene hergestellt. Das sind Moleküle mit flüssigkristallinem Verhalten in einem bestimmten Temperaturbereich. Sie haben die oben dargestellte Struktur. Eines der Moleküle ist ein direaktives Monomer zur Herstellung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Außerdem zeigen die Verbindungen Fluoreszenz und eröffnen Möglichkeiten für die Verbesserung elektro-optischer Geräte wie z.B. LCDs. Diese Diplomarbeit beschreibt die Synthese der neuen Mesogene und die Aufklärung ihrer Struktur mit FT-IR, ^1H und ^{13}C NMR. Der Einfluss der Struktur auf den flüssigkristallinen Temperaturbereich wird diskutiert, und die Flüssigkristalleigenschaften werden polarisationsmikroskopisch und kalorimetrisch (DSC) untersucht.

Außerdem wird diskutiert, wie mit Fotopolymerisation orientierte Dünnschichten hergestellt werden können und wie man ihre Orientierung bestimmt.

Table of Contents

Table of Abbreviations.....	1
1. Introduction.....	2
1.1 Liquid Crystals: Structure and Properties.....	2
1.2 Classification of Liquid Crystals.....	6
1.3 Applications of Liquid Crystals.....	8
1.4 Liquid Crystalline Polymers and their Application.....	11
1.5 Luminescence.....	13
1.6 Aim and Scope of the present Thesis.....	15
2. Results and Discussion.....	17
2.1 Synthetic pathways to the new LC fluorene derivatives.....	17
2.2 Structural Characterisation of the fluorene derivates.....	20
2.3 Differential Scanning Calorimetry.....	27
2.4 Polarisation Microscopy.....	28
2.5 LC properties of the fluorene derivates.....	29
2.6 Conclusions and Outlook.....	31
3. Experimental Part.....	34
3.1 Solvents and Materials.....	34
3.2 Equipment.....	35
3.3 Syntheses.....	36
5. Bibliography.....	47
6. Appendix.....	50
6.1 IR-spectroscopy.....	50
6.2 NMR-spectroscopy.....	60
6.3 DSC.....	80
6.4 Photos obtained by polarisation microscopy.....	83

Table of Abbreviations

- (1) 2,7-diiodofluorene
 (2) 2,7-diiodo-9,9-dihexylfluorene
 (3) 2,7-di(3-hydroxy-3-methylbutynyl)-9,9-dihexylfluorene
 (4) 2,7-diethynyl-9,9-dihexylfluorene
 (5a) 4-iodophenyl 4-hexyloxybenzoate
 (5b) 4-iodophenyl 4-dodecyloxybenzoate
 (6a) 2,7-bis[4-(4-hexyloxybenzoyl)phenylethynyl]-9,9-dihexylfluorene
 (6b) 2,7-bis[4-(4-dodecyloxybenzoyl)phenylethynyl]-9,9-dihexylfluorene
 (7) 4-(11-hydroxyundecyl)benzoic acid
 (8) 4-[11-(acryloyloxy)undecyl]benzoic acid
 (9) 4-iodophenyl 4-[11-(acryloyloxy)undecyl]benzoate
 (10) 2,7-bis[4-{4-(11-acrylundecyloxy)benzoyl}phenylethynyl]-9,9-dihexylfluorene

C-N	Phase Transition Crystalline to Nematic
DCM	Dichloromethane
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
KBr	Potassium Bromide
KOH	Potassium Hydroxide
LC	Liquid Crystal / Liquid Crystalline
LCD	Liquid Crystal Display
NaOH	Sodium Hydroxide
N-I	Phase Transition Nematic to Isotropic Liquid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
SmA	Smectic A
SmC	Smectic C
STN	Super Twisted Nematic
TEA	Triethylamine
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography
TMS	Trimethylsilane
TN	Twisted Nematic