

- Bowman, T. C. Joseph, P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1648; h) D. Schumann, H. J. Müller, A. Naumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1700; i) S. W. Kim, Y. Bando, Z. I. Horii, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2293; j) T. Momose, S. Uchida, T. Imanishi, S. Kim, N. Takahashi, Z. I. Horii, *Heterocycles* **1977**, *6*, 1105; k) G. A. Kraus, Y. S. Hon, *ibid.* **1987**, *25*, 377; l) *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *105*, 4341.
- [7] W. Oppolzer, X. Petrzilka, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2755.
- [8] Das Gemisch setzt sich zusammen aus einem Konstitutionsisomer von **5** sowie aus *cis*-**5** und dem entsprechenden Konstitutionsisomer. Bei der Synthese von *trans*-3-(3-Methoxybenzyl)-5-methylcyclohexanon durch Umsetzung von 5-Methyl-2-cyclohexenon mit 3-Methoxybenzylmagnesiumchlorid in Gegenwart von CuI wurde in geringen Mengen das *cis*-Isomer erhalten: A. Padwa, M. A. Brodney, J. P. Marino, Jr., S. M. Sheehan, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 78.

## Kubische und columnare supramolekulare Architekturen von Stäbchen/Knäuel-Molekülen in geschmolzenem Zustand\*\*

Myongsoo Lee,\* Byoung-Ki Cho, Heesub Kim und Wang-Cheol Zin

Zweiblock-Moleküle, die aus einem starren, stäbchenförmigen und einem flexiblen Block bestehen (Stäbchen/Knäuel-Moleküle), ermöglichen es, neue Aspekte flüssigkristalliner, supramolekularer Strukturen zu untersuchen. Klassische stäbchenförmige Moleküle sind im allgemeinen entlang ihrer Längsachsen zueinander ausgerichtet und bilden so im geschmolzenen Zustand nematische oder schichtartige smektische Überstrukturen. Zweiblock-Moleküle, die aus verschiedenen, nicht mischbaren beweglichen Segmenten bestehen, ergeben dagegen columnare oder kubische supramolekulare Anordnungen zusätzlich zu lamellaren Strukturen in ausgewählten Lösungsmitteln.<sup>[1]</sup> Anders als stäbchenförmige Moleküle zeigen Zweiblock-Copolymere aus zwei flexiblen Blöcken in der Schmelze wegen der konformativen Freiheitsgrade langer Ketten auch Selbstorganisation zu verschiedenen supramolekularen Architekturen mit gekrümmter Grenzfläche.<sup>[2]</sup> Eine Kombination beider struktureller Prinzipien kann den Zugang zu einer neuen Klasse selbstorganisierender Moleküle eröffnen, da derartige Stäbchen/Knäuel-Moleküle die allgemeinen Eigenschaften sowohl von lyotropen Zweiblock-Molekülen als auch von thermotropen calamitischen Molekülen haben.

Stäbchen/Knäuel-Moleküle zeigen in Versuchen lamellare oder micellare, phasenseparierte Mikrophasen, abhängig vom Volumenanteil der flexiblen Segmente in den Molekülen; die

molekulare Ordnung der stäbchenförmigen Blöcke in der Schmelzphase wurde dabei allerdings nicht beschrieben.<sup>[3]</sup> Wir veröffentlichten 1996,<sup>[4,5]</sup> daß Moleküle, die aus stäbchenförmigen Bereichen und einer flexiblen Polyethylenoxidentkette aufgebaut sind, sowohl in kristalliner Phase als auch in der Schmelze eine Mikrophasen-separierte lamellare Struktur in Nanometer-Bereich zeigen, was zu einer smektischen supramolekularen Struktur führte. Im binären Gemisch dieser Moleküle mit Lithiumtriflat werden micellare Mesophasen induziert, wobei dies von der Salzkonzentration abhängt.<sup>[5]</sup> Dieses Versuchssystem erlaubte uns weiterhin, das thermotrope Phasenverhalten dieser Moleküle zu studieren.

Das Design unserer Stäbchen/Knäuel-Moleküle basierte auf langen stäbchenförmigen Molekülen mit zwei Biphenyleinheiten.<sup>[4–6]</sup> Derartige lange Stabmoleküle können calamitische Mesomorphie zeigen; aufgrund der sterischen Gegebenheiten sind sie jedoch – im Gegensatz zu amphiphilen Zweiblock-Makromolekülen – nicht in der Lage, kubische oder columnare Phasen mit gekrümmten Grenzflächen auszubilden. Um die Tendenz der Blöcke zur Phasenseparation zu erhöhen, synthetisierten wir Zweiblock-Moleküle (**1–3**), die aus stäbchenförmigen Bereichen verbunden mit einer Polypropylenoxidentkette bestanden (Abb. 1); letztere ist bei

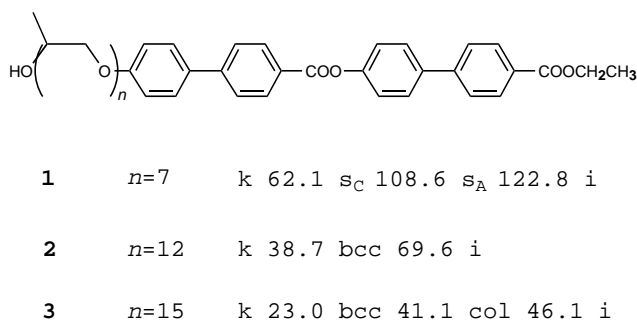


Abb. 1. Struktur und Phasenverhalten von **1–3**. Die Übergangstemperaturen sind in °C angegeben. k: kristallin; s<sub>A</sub>: smektisch A; s<sub>C</sub>: smektisch C; bcc: bikontinuierlich kubisch; col: hexagonal columnar; i: isotrope Phase. Die Phasenübergangstemperaturen stammen aus den zweiten Aufheizkurven der DSC-Messungen mit einer Heizrate von 3 °C min<sup>-1</sup>. Die spektroskopischen Daten von **1–3** sind in Tabelle 1 angegeben.

gleichem Polymerisationsgrad raumfüllender als eine Polyethylenoxidentkette und kann aufgrund der Methylseitengruppen in den Propylenoxideinheiten nicht kristallisieren. Aus diesem Grund können derartige Zweiblock-Moleküle entweder als Copolymere aus kurzen Blöcken oder als ausgedehnte Smektogene betrachtet werden.

Die Synthese der Zweiblock-Moleküle **1–3**, die Polypropylenoxidgruppen mit verschieden hohem Polymerisationsgrad *n* enthalten, wurde analog zu einer früher beschriebenen Vorschrift durchgeführt.<sup>[4,6]</sup> Die erhaltenen Zweiblock-Moleküle wurden durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Polarisationsmikroskopie charakterisiert (Abb. 1). Beim Erwärmen von **1** (*n* = 7) geht die kristalline Phase bei 62.1 °C in eine smektische C-Phase über, die sich ihrerseits oberhalb von 108.6 °C in eine smektische A-Phase umwandelt.

[\*] Prof. M. Lee, B.-K. Cho  
Department of Chemistry, Yonsei University  
Shincheon 134, Seoul 120-749 (Republik Korea)  
Telefax: Int. + 2/364-7050  
E-mail: mslee@alchemy.yonsei.ac.kr

Prof. W.-C. Zin, H. Kim  
Department of Materials Science and Engineering  
Pohang University of Science and Technology  
Pohang 790-784 (Republik Korea)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Ministry of Education der Republik Korea (BSRI 96-3422) und die Korea Science and Engineering Foundation (1996) unterstützt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **1–3**.

<p><b>1:</b> <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 8.26 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H; <i>o</i> zu COOAr), 8.13 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H; <i>o</i> zu COOCH<sub>3</sub>), 7.65–7.72 (m, 6H; <i>m</i> zu COOAr, <i>m</i> zu Biphenylcarboxylat, <i>m</i> zu COOCH<sub>3</sub>), 7.60 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H; <i>m</i> zu OCH<sub>2</sub>), 7.34 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H; <i>o</i> zu Biphenylcarboxylat), 7.04 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 2H; <i>o</i> zu OCH<sub>2</sub>), 4.58 (m, 1H; OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)), 4.41 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.18–3.92 (m, 20H; OCH<sub>2</sub>CH), 1.35–1.45 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und CH(CH<sub>3</sub>)OAr), 0.90–1.30 (m, 18H; OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)); <sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 166.4, 165.0, 158.6, 158.5, 151.1, 146.0, 144.6, 137.7, 132.1, 130.7, 130.1, 129.3, 128.3, 127.3, 126.9, 126.6, 122.2, 116.4, 72.3–76.0, 67.2, 65.5, 61.0, 18.4–16.9, 14.3; Elementaranalyse: ber. für C<sub>49</sub>H<sub>64</sub>O<sub>12</sub>: C 69.65, H 7.63; gef.: C 69.69, H 7.30.</p> <p><b>2:</b> <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 8.24 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H; <i>o</i> zu COOAr), 8.12 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H; <i>o</i> zu COOCH<sub>3</sub>), 7.65–7.71 (m, 6H; <i>m</i> zu COOAr, <i>m</i> zu Biphenylcarboxylat, <i>m</i> zu COOCH<sub>3</sub>), 7.59 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H; <i>m</i> zu OCH<sub>2</sub>), 7.34 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H; <i>o</i> zu Biphenylcarboxylat), 7.04 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H; <i>o</i> zu OCH<sub>2</sub>), 4.58 (m, 1H; OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)), 4.41 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.15–3.91 (m, 35H; OCH<sub>2</sub>CH), 1.34–1.45 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und CH(CH<sub>3</sub>)OAr), 0.90–1.30 (m, 33H; OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)); <sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 166.4, 165.0, 158.6, 158.5, 151.1, 146.1, 144.7, 137.8, 132.1, 130.7, 130.1, 129.3, 128.4, 127.3, 127.0, 126.6, 122.2, 116.4, 72.9–75.5, 67.2, 65.6, 61.0, 16.9–18.4, 14.3; Elementaranalyse: ber. für C<sub>64</sub>H<sub>94</sub>O<sub>17</sub>: C 67.70, H 8.34; gef.: C 67.72, H 8.48.</p> <p><b>3:</b> <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 8.25 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz, 2H; <i>o</i> zu COOAr), 8.12 (d, <i>J</i> = 7.7 Hz, 2H; <i>o</i> zu COOCH<sub>3</sub>), 7.65–7.71 (m, 6H; <i>m</i> zu COOAr, <i>m</i> zu Biphenylcarboxylat und <i>m</i> zu COOCH<sub>3</sub>), 7.59 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H; <i>m</i> zu OCH<sub>2</sub>), 7.31 (d, <i>J</i> = 8.5 Hz, 2H; <i>o</i> zu Biphenylcarboxylat), 7.04 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H; <i>o</i> zu OCH<sub>2</sub>), 4.58 (m, 1H; OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)), 4.41 (q, <i>J</i> = 7.1 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.15–3.92 (m, 44H; OCH<sub>2</sub>CH), 1.34–1.45 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und CH(CH<sub>3</sub>)OAr), 0.85–1.35 (m, 42H; OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)); <sup>13</sup>C-NMR (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 166.4, 165.0, 158.6, 158.5, 151.0, 146.0, 144.6, 137.7, 132.0, 130.7, 130.1, 129.3, 128.3, 127.3, 126.9, 126.6, 122.2, 116.3, 72.6–76.0, 67.1, 65.5, 60.9, 16.9–18.4, 14.3; Elementaranalyse: ber. für C<sub>73</sub>H<sub>112</sub>O<sub>20</sub>: C 66.95, H 8.62; gef.: C 67.24, H 8.71.</p>
--

Dagegen konnte nach dem Schmelzen von **2** (*n* = 12) bei 38.7 °C keine Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern beobachtet werden. Die DSC-Ergebnisse deuten jedoch auf einen weiteren Phasenübergang bei 69.6 °C hin, der durch einen signifikanten Rückgang der Viskosität gekennzeichnet ist. Das ist ein deutlicher Hinweis auf eine kubische Mesophase im Bereich von 38.7–69.6 °C.<sup>[7]</sup> Dies wird auch durch Röntgenstreuungsexperimente gestützt, die für diese Phase (bis auf eine kleinere Gitterkonstante) das gleiche Beugungsmuster wie für die Tieftemperatur-Mesophase von **3** ergeben.

**3** (*n* = 15) zeigt beim Erwärmen einen Übergang in eine optisch isotrope Mesophase, auf die bei höherer Temperatur eine hexagonale columnare Mesophase folgt, die ihrerseits bei 46.1 °C isotrop wird. Bei Abkühlung der isotropen Flüssigkeit kann zunächst das Wachstum einer sphärolithischen Textur beobachtet werden, aus der sich schließlich Pseudo-Spitzkegel-Domänen entwickeln, wie sie für hexagonale columnare Mesophasen von gewöhnlichen diskotischen Mesogenen charakteristisch sind.<sup>[8]</sup> Bei weiterer Abkühlung der hexagonalen columnaren Phase erscheinen isotrope rechteckige und rhombische Gebiete mit klaren Ecken in den Pseudo-Spitzkegel-Domänen. Diese Gebiete wachsen immer weiter, bis schließlich das gesamte Sichtfeld dunkel ist. Dieses Verhalten ist charakteristisch für kubische Mesophasen (Abb. 2).<sup>[7]</sup>

Um die Zuordnung der Mesophasen abzusichern, wurden mit **3** bei verschiedenen Temperaturen sowohl Kleinwinkel-

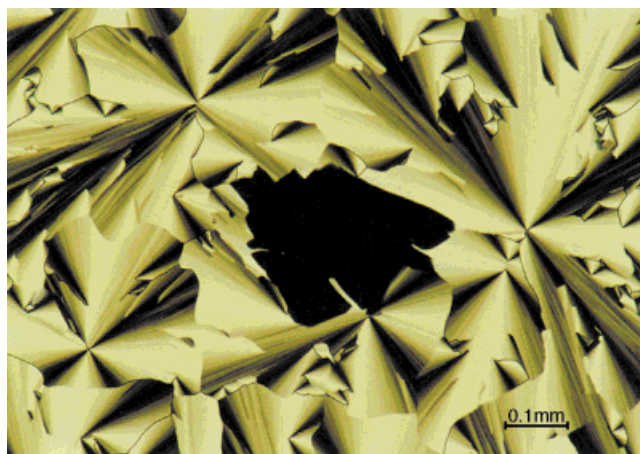


Abb. 2. Repräsentative polarisations-mikroskopische Aufnahme der Textur von **3**, die am Phasenübergang von der hexagonalen columnaren Phase (Pseudo-Spitzkegel-Domänen) zur kubischen Phase (dunkler Bereich) bei 41 °C während der Abkühlung beobachtet wird.

(SAXS) als auch Weitwinkel-Röntgenstreuungsexperimente (WAXS) durchgeführt (Abb. 3). Die Röntgenbeugungsmuster von **3** in kristallinem Zustand zeigen drei Reflexe mit *q*-Abständen von 0.84, 1.64 und 2.44 nm<sup>-1</sup> im Bereich kleiner Winkel (Abb. 3 a), während im Bereich großer Winkel zwei scharfe Reflexe beobachtet werden. Aus der Auswertung aller

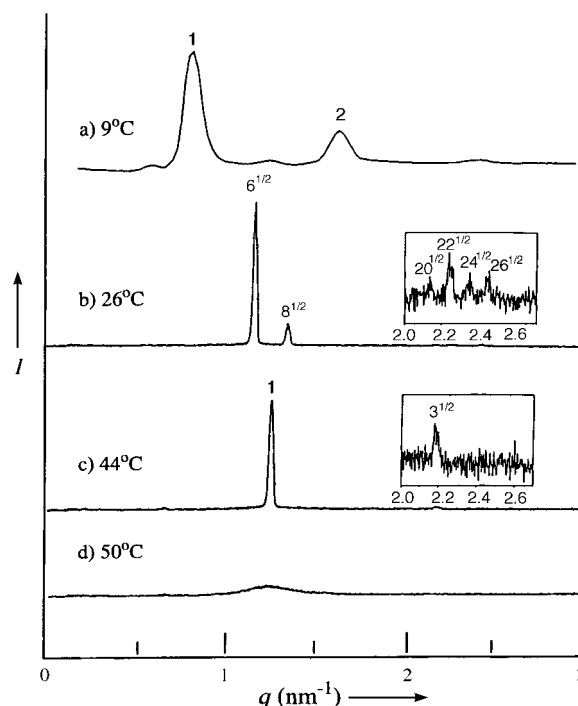


Abb. 3. SAXS-Diagramme von **3** bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen gegen *q* ( $= 4\pi \sin \theta / \lambda$ ). Das Diagramm (a) wurde mit Ni-gelilterter Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung gemessen und die Spaltverschmierung korrigiert. Die Spektren (b) bis (d) wurden mit Synchrotronstrahlung am 3C2-Meßstand ( $\lambda = 0.1608$  nm) des Pohang Accelerator Laboratory gemessen.

verfügbaren Daten schließen wir, daß die kristalline Phase von **3** eine lamellare Struktur mit einer Periodizität von 7.5 nm zeigt. Vergleicht man diese mit der für ein vollkommen

gestrecktes Molekül berechneten Länge von 7.6 nm, so deutet alles darauf hin, daß diese Periodizität von Monoschichten herrührt, die ähnlich gepackt sind, wie die Monoschichten in einem verwandten Stäbchen/Knäuel-Molekül.<sup>[5]</sup>

In der flüssigkristallinen Phase werden bei 26 °C zwei starke und vier schwache Reflexe an den relativen Positionen  $\sqrt{6}$ ,  $\sqrt{8}$ ,  $\sqrt{20}$ ,  $\sqrt{22}$ ,  $\sqrt{24}$  und  $\sqrt{26}$  beobachtet (Abb. 3b). Die Lagen dieser Reflexe können den (211)-, (220)-, (420)-, (332)-, (442)- und (431)-Reflexen in einer *Ia3d*-Symmetrie zugeordnet werden.<sup>[9]</sup> Aus den beobachteten *d*-Abständen des (211)-Reflexes läßt sich der kubische Gitterparameter *a* zu 13.2 nm ableiten. Bei großen Winkeln gibt ein diffuser Halo einen Hinweis auf ein „Schmelzen“ der aromatischen Stäbe. Auf Grundlage der bis hier wiedergegebenen Röntgenbeugungsdaten und des thermischen Verhaltens, das eine Zwischenphase zwischen den lamellaren und den columnaren Strukturen anzeigt, kann die kubische Phase am besten als bikontinuierliche kubische Phase mit *Ia3d*-Symmetrie beschrieben werden.<sup>[2, 9]</sup>

Bei 45 °C werden für **3** zwei scharfe Reflexe mit *q*-Werten von 1.25 und 2.14 nm<sup>-1</sup> beobachtet, d. h. mit einem Verhältnis von 1 zu  $\sqrt{3}$  (Abb. 3c), das für eine zweidimensionale hexagonale Struktur (eine hexagonal gepackte Anordnung von zylindrischen Micellen) typisch ist.<sup>[2]</sup> Dagegen kann via WAXS-Diagramm lediglich ein diffuser Halo beobachtet werden. Diese Ergebnisse und die durch optische Mikroskopie erhaltenen Beobachtungen stützen den Schluß, daß die Hochtemperatur-Mesophase von **3** eine fehlgeordnete hexagonale columnare Mesophase mit einer Gitterkonstanten von 5.8 nm ist. In der isotropen Phase zeigt **3** lediglich im Kleinwinkelbereich eine breite diffuse Streuung, die wahrscheinlich auf dynamische Dichte-Inhomogenitäten in der Schmelze zurückgehen.

Eine derartige Anordnung von stäbchenförmigen Molekülteilen steht in deutlichem Widerspruch zu dem, was allgemein über den Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur und den auftretenden mesomorphen Phasen bei thermotropen Flüssigkristallen angenommen wird. Das Phasenverhalten unserer Stäbchen/Knäuel-Moleküle kann dadurch erklärt werden, daß die Geometrie der supramolekularen Architektur in der flüssigkristallinen Phase hauptsächlich durch die anisotrope Aggregation der stäbchenförmigen Segmente und die daraus folgenden räumlichen Anforderungen, sowie durch entropische Einschränkungen des beweglichen Teils bestimmt wird.<sup>[10–13]</sup> Die lamellaren Strukturen, die in der kristallinen Phase von **3** und in der flüssigkristallinen Phase von **1** beobachtet werden, stellen noch immer die effizienteste Packung für ungeordnete Ketten dar, eine Packung, die der von niedermolekularen Smektogenen ähnelt. Bei steigendem Volumenanteil der flexiblen Segmente oder – im Fall von **3** – bei ansteigender Temperatur wäre allerdings der Raumbedarf der flexiblen Segmente größer. Eine lamellare Anordnung der stäbchenförmigen Segmente würde die Verbindungsstellen zwischen den stäbchenförmigen und den flexiblen Segmenten auf eine flache Grenzfläche mit relativ dichter Packung beschränken, was eine starke Streckung der flexiblen Segmente weg von dieser Grenzfläche bewirken würde, was das System in einen energetisch ungünstigen Zustand brächte. Dementsprechend bricht die

lamellare Struktur auf, und man erhält ein verwobenes Netzwerk von verzweigten Zylindern, das zu einer bikontinuierlichen kubischen Phase und schließlich zu einzelnen Zylindern führt; dies hat eine hexagonale columnare Phase zur Folge, in der die Streckung der flexiblen Segmente reduziert wird.

Obwohl diese Interpretation qualitativ mit theoretischen Vorhersagen über das Phasenverhalten von Stäbchen/Knäuel-Molekülen übereinstimmt, steht das Verhalten unseres Systems im Widerspruch zu den vorausgesagten spezifischen supramolekularen Strukturen, wie gekippt smektische<sup>[10]</sup> oder „Hockey-Puck“-Phasen.<sup>[11]</sup> In dieser Hinsicht ermöglicht unser System einen Zugang zu einer Vielzahl an experimentellen und theoretischen Untersuchungen, um die ganze Spannweite der supramolekularen Strukturen, die von Stäbchen/Knäuel-Molekülen gebildet werden, vollkommen zu verstehen. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um ein neues Forschungsgebiet.

Zusammengefaßt ergaben unsere Beobachtungen, daß Stäbchen/Knäuel-Moleküle, die man entweder als kurze Zweiblock-Polymere oder aber als ausgedehnte Smektogene betrachten kann, sich in bikontinuierlichen kubischen und in hexagonalen columnaren Mesophasen organisieren, abhängig vom Volumenanteil der flexiblen Segmente oder von der Temperatur. Dieses Verhalten weicht signifikant von Vorhersagen zu derartigen Molekülen ab.<sup>[10–13]</sup>

Eingegangen am 2. September 1997 [Z 10881]

**Stichwörter:** Columnare Phasen • Flüssigkristalle • Kubische Phasen • Mesophasen • Supramolekulare Chemie

- [1] „Liquid Crystals“: H. Stegemeyer, *Top. Phys. Chem.* **1994**, 3.
- [2] M. A. Hillmyer, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, A. J. Ryan, J. P. Fairclough, *Science* **1996**, 271, 976–978; F. S. Bates, *ibid.* **1991**, 251, 898–901; S. Foster, A. K. Khandpur, J. Zhao, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules* **1994**, 27, 6922–6935.
- [3] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, G. Mao, *Science* **1996**, 273, 343–346; J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, S. S. Hwang, *Macromolecules* **1995**, 28, 1688–1697; L. H. Ladzilowski, B. O. Carraher, S. I. Stupp, *ibid.* **1997**, 30, 2110–2119; L. H. Ladzilowski, S. I. Stupp, *ibid.* **1994**, 27, 7747–7753; S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, 276, 384–389. Wir danken einem Gutachter für den Hinweis auf diese Arbeit.
- [4] M. Lee, N.-K. Oh, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1079–1086.
- [5] M. Lee, N.-K. Oh, H.-K. Lee, W.-C. Zin, *Macromolecules* **1996**, 29, 5567–5573; M. Lee, N.-K. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 280, 283–288.
- [6] M. Lee, N.-K. Oh, W.-C. Zin, *Chem. Commun.* **1996**, 1787–1788.
- [7] D. Demus, L. Richter, *Texture of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**; G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals, Texture and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, **1984**.
- [8] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 106, 121–146; C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete, A. M. Levelut, *ibid.* **1981**, 71, 111–117.
- [9] J. M. Seddon, *Biochemistry* **1990**, 29, 7997–8002; V. Luzzati, P. A. Spegt, *Nature* **1967**, 215, 701–704.
- [10] A. N. Semenov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 191–199; A. N. Semenov, S. V. Vasilenko, *Sov. Phys. JETP Engl. Transl.* **1986**, 63, 70–79.
- [11] D. R. M. Williams, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **1992**, 25, 3561–3568.
- [12] A. Halperin, *Macromolecules* **1990**, 23, 2724–2731.
- [13] E. Raphael, P. G. de Gennes, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, 62, 1–17.