

Bildung quasiperiodischer Strukturen bei der Selbstorganisation weicher Materie

Georg H. Mehl*

Stichwörter:

Dendrimere · Flüssigkristalle · Micellen · Quasikristalle · Selbstorganisation

Die Korrelation zwischen der chemischen Struktur und den physikalischen Eigenschaften im kondensierten Zustand gehört zu den wichtigsten Forschungsthemen der Chemie organischer Materialien. Hinsichtlich der theoretischen Grundlagen und der Entwicklung technischer Anwendungen weicher selbstorganisierender Materialien konnten große Erfolge verzeichnet werden; Beispiele für solche Materialien sind lyotrope Systeme (z.B. Lipid-Wasser, Seife-Wasser), verschiedene Blockcopolymere und thermotrope Flüssigkristalle.^[1,2] Sie bilden durch Selbstorganisation Volumenphasen mit Gitterperiodizitäten, die von einigen Nanometern bei thermotropen niedermolekularen Flüssigkristallen bis zu hunderten von Nanometern bei Blockcopolymeren reichen. Die Strukturen dieser Systeme können bedingt durch Positionsfernordnung eindimensional (lamellare Phasen), zweidimensional (columnare Phasen) oder dreidimensional sein (micellare oder bikontinuierliche Phasen). Ihre Symmetrie lässt sich durch eine der 17 Ebenengruppen oder 230 Raumgruppen der klassischen Kristallographie beschreiben.

Das Selbstorganisationsverhalten ist abhängig von der Molekülform, vom amphiphilen Charakter und oft von zusätzlichen nichtkovalenten Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen). Bei den Flüssigkristallen führt die Hyperpo-

larisierbarkeit der aromatischen Gruppen in den stäbchenförmigen (kalamitischen) oder scheibchenförmigen (diskotischen) Molekülen zu attraktiven Wechselwirkungen, die für die Phasenbildung ausschlaggebend sind. Bei Blockcopolymeren ist hingegen die Nanosegregation der inkompatiblen Molekülteile der entscheidende phasenbildende Faktor, sofern keine attraktiven Wechselwirkungen vorhanden sind.^[3]

Systeme, die zwischen Polymeren und niedermolekularen Flüssigkristallen angesiedelt sind,^[4] werden seit einigen Jahren zunehmend besser verstanden. Zu verdanken ist dies vor allem einer verstärkten Anwendung der präzisen Synthesemethoden der Organischen Chemie bei der Herstellung von Polymeren und Dendrimeren sowie Fortschritten bei analytischen Techniken (z.B. MALDI-TOF-Massenspektrometrie, Kleinwinkelröntgenbeugung). Es wurde eine Reihe von Systemen mit scheibchenförmigen Komponenten untersucht, die ein für stäbchenförmige Moleküle typisches Phasenverhalten zeigen. Unter anderem wurden perforierte lamellare und bikontinuierliche Phasen, die normalerweise bei Copolymeren oder lyotropen Systemen auftreten, bei polyphilen thermotropen Flüssigkristallsystemen beobachtet.^[5] Die Bildung micellarer Überstrukturen bei stäbchenförmigen und bei einigen keilförmigen Dendrons (konischen Molekülen) hat zu einem verbesserten Verständnis der Korrelation zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften geführt.^[5,6]

Ein in diesem Zusammenhang entscheidender Fortschritt war die kürzliche Beobachtung der ersten Quasiflüssigkristallstruktur bei einem micellaren

System aus mesomorphen Dendrons durch Zeng et al. (Abbildung 1).^[7] Die Struktur ist durch eine periodische Sta-

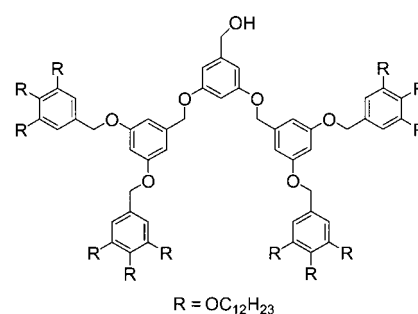


Abbildung 1. Struktur des mesomorphen Dendrons.

pelung nichtperiodischer Ebenen charakterisiert (nichtperiodisch heißt eine Ebene, die lückenlos durch zwei Typen nichtperiodisch angeordneter Strukturelemente („tiles“) parkettiert ist; die klassischen kristallographischen Regeln können nicht angewendet werden). Der quasiperiodische Aufbau der Ebenen ist durch eine zwölfzählige Rotationssymmetrie festgelegt. Abbildung 2 zeigt ein Beugungsbild einer Probe parallel zur zwölfzähligen Rotationsachse und ein Strukturmodell der nichtperiodischen Ebene.^[8] Die wohl bekanntesten Modelle für die nichtperiodische Parkettierung von Ebenen beruhen auf den Penrose-Parketts aus oblaten und prolatten Rhomben mit zehnzähliger Symmetrie.^[9] Seit der Entdeckung der ersten Quasikristalle in einer Al-Mn-Phase vor zwanzig Jahren wurden zahlreiche quasikristalline Systeme in Metall-Legierungen gefunden.^[10,11]

Die Arbeit von Zeng et al.^[7] ist in mehrerlei Hinsicht bedeutsam. Bei Me-

[*] Dr. G. H. Mehl
Department of Chemistry
University of Hull
Hull HU6 7RX (Großbritannien)
Fax: (+44) 1482-466-411
E-mail: g.h.mehl@hull.ac.uk

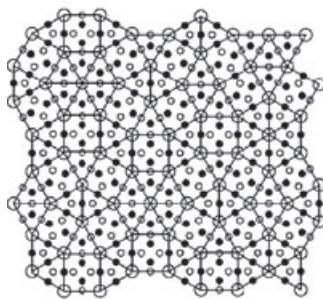
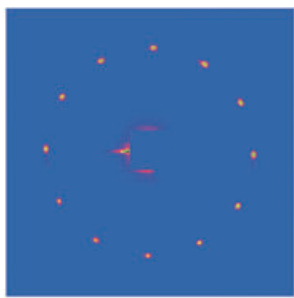


Abbildung 2. Oben: Beugungsmuster parallel zur zwölfzähligen Rotationsachse. Unten: Modell für die nichtperiodische Parkettierung einer Ebene; jeder Kreis entspricht einer Micelle, unterschiedliche Schattierungen und Größen kennzeichnen unterschiedliche kristallographische Umgebungen.

tallssystemen wurde quasikristallines Verhalten bisher nur bei Legierungen beobachtet, die zwei oder meist drei Metallatomsorten enthalten, wobei mindestens eine davon ein Übergangsmetallatom ist. In dem von Zeng et al. beschriebenen organischen System hingegen bestehen die Micellen – die trotz ihrer um den Faktor 10^3 bis 10^4 höheren Molekülmassen kristallographisch äquivalent zu den Atomen sind – nur aus einem einzigen mesomorphen Dendron-Typ. Die quasiperiodische Parkettierung kommt durch eine variierende Packung der aromatischen und aliphatischen Gruppen in den Micellen zustande. Das bedeutet, dass das Gesamtsystem durch die spezifische Weise der Selbstorganisation seine freie Enthalpie auf Kosten einiger Micellen minimiert.^[12] Das subtile Wechselspiel zwischen den Van-der-Waals-Wechselwirkungen der aromatischen Gruppen, der

keilförmigen Struktur der Dendrons und der Größe der Alkylketten bildet die Basis für dieses Selbstorganisationsverhalten.

In einem größeren Zusammenhang betrachtet ist die hier beobachtete Art der nichtperiodischen Parkettierung von Ebenen (zweidimensionale Nichtperiodizität) nur eine von mehreren Möglichkeiten, einen Raum nichtperiodisch zu füllen. Beschrieben wurden experimentelle Belege für eindimensionale und dreidimensionale quasikristalline Parkettierungen sowie für nichtperiodische Ebenen mit achtschläger und zehnschläger Symmetrie bei Metall-Legierungen.^[11] Aufgrund der Ergebnisse von Zeng et al. und der anderen Arbeiten auf diesem Gebiet können wir erwarten, dass künftig weitere Quasiflüssigkristallformen entdeckt werden.

Beim Erwärmen zeigt das beschriebene Quasiflüssigkristall(QFK)-System die Phasenfolge $QFK \rightarrow Pm\bar{3}n \rightarrow P4_2/mmm \rightarrow bcc \rightarrow isotrop$, was nahelegt, dass die QFK-Phase eine niedrigere Energie hat als die $Pm\bar{3}n$ - und die kubisch innenzentrierte bcc -Phase.^[7] Da diese beiden Strukturen verstärkt mit der Lösung des Kelvin-Problems in Verbindung gebracht werden, könnte die Untersuchung von Quasiflüssigkristallen eine Bedeutung erlangen, die weit über das Feld der Flüssigkristallforschung hinausgeht.^[12,13]

Online veröffentlicht am 21. Dezember 2004

- [1] *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [2] a) R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules* **1995**, 28, 3080; b) I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [3] a) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485; b) der Entropiegewinn der Vermischung ist wegen der Größe der Polymermoleküle klein und kann den gleichzeitigen Enthalpieverlust nicht kompensieren; daher bilden sich segregierte Strukturen.

- [4] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [5] Beispiele: a) X. H. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, L. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10977, zit. Lit.; b) M. Marcos, R. Giménez, J. L. Serrano, B. Donnio, B. Heinrich, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1006, zit. Lit.; c) P. H. J. Kouwer, G. H. Mehl, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 6015; d) Übersicht: M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2869; e) H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1217.
- [6] Beispiele: a) V. S. Belagurasamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539; b) R. M. Richardson, S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 101; c) T. Kato, T. Matsuoka, M. Nishii, Y. Kamikawa, K. Kamie, E. Yashima, S. Ujie, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1969; d) M. R. Leduc, W. Hayes, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, 36, 1; e) M. Suarez, J. M. Lehn, S. C. Zimmermann, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9526; f) E. R. Zubarev, M. U. Pralle, E. D. Sone, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4105.
- [7] X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, 428, 157.
- [8] Das Beugungsbild und das Modell der nichtperiodischen Parkettierung der Ebene in einer zwölfzähligen Symmetrie wurden freundlicherweise von Prof. G. Ungar, Sheffield, zur Verfügung gestellt.
- [9] a) B. Grünbaum, G. C. Shepard, *Tilings and Patterns*, Freeman, New York, 1987; b) P. J. Steinhardt, H.-J. Jeong, K. Saitoh, M. Tanaka, E. Abe, A. P. Tsai, *Nature*, **1998**, 396, 55; c) R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **1974**, 10, 266.
- [10] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 1951.
- [11] Neuere Übersicht hierzu: E. Berlin-Ferre, V. Demange, J. M. Dubois, *Crystallogr. Rev.* **2004**, 10, 111, zit. Lit.
- [12] G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, W.-K. Cho, *Science* **2003**, 299, 1208.
- [13] *The Kelvin Problem: Foam Structures of Minimal Surface Area* (Hrsg.: D. Weaire), Taylor & Francis, London, 1997.