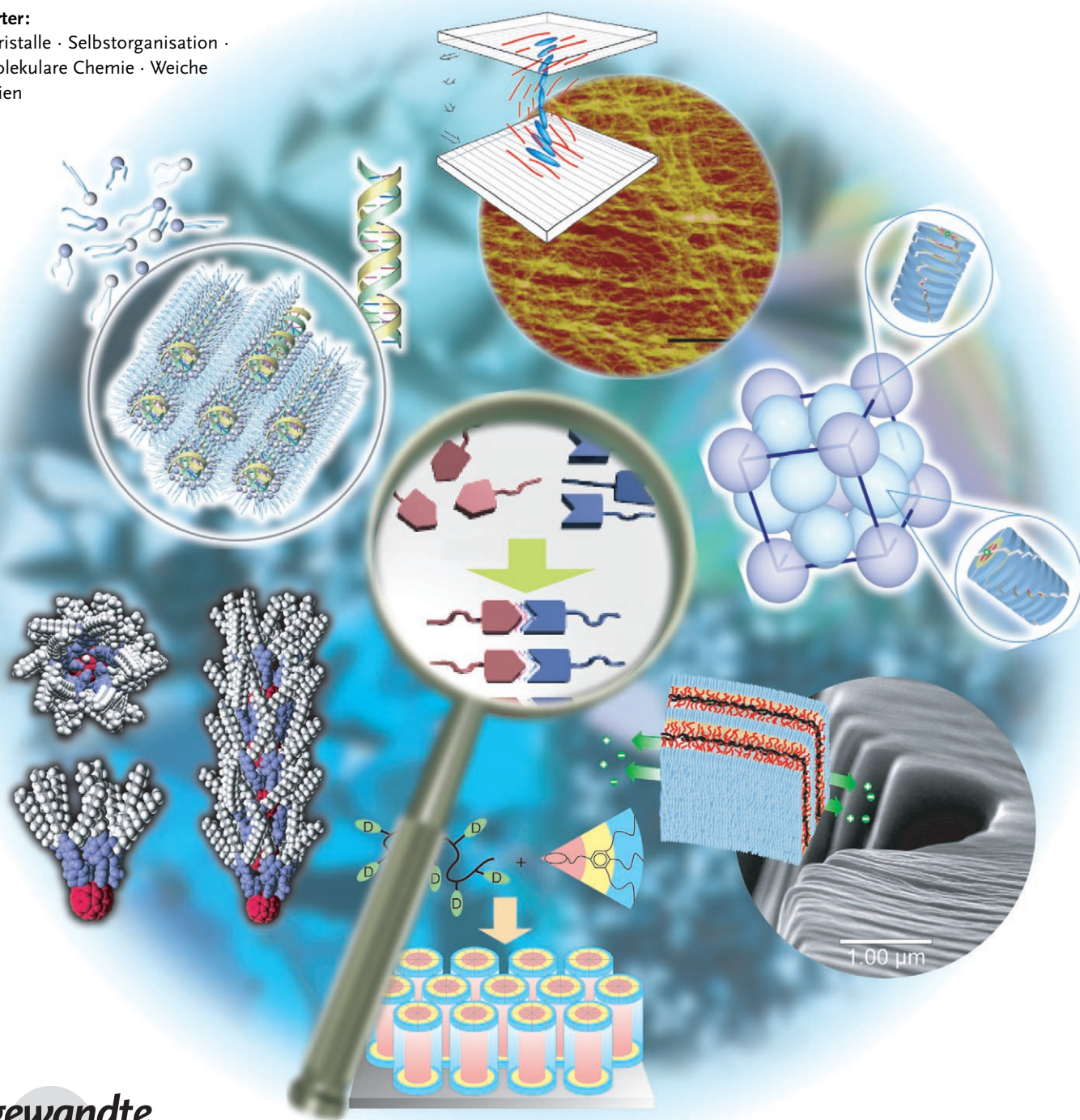


Funktionelle flüssigkristalline Aggregate: selbstorganisierte weiche Materialien**

Takashi Kato,* Norihiro Mizoshita und Kenji Kishimoto

Stichwörter:

Flüssigkristalle · Selbstorganisation ·
Supramolekulare Chemie · Weiche
Materialien



Dynamische weiche Materialien werden im 21. Jahrhundert an Bedeutung gewinnen. Zwar sind diese Funktionsmaterialien nicht so beständig wie Metalle, Keramiken oder Plastik, dafür reagieren sie aber gut auf externe Reize. Geordnete weiche Materialien können dynamische Funktionen erfüllen. Flüssigkristalle aus selbstorganisierten Molekülen sind ein Beispiel hierfür: Sie eignen sich möglicherweise zum Elektronen-, Ionen- oder Stofftransport sowie als sensorisch, katalytisch, optisch oder biologisch aktive Materialien. Um diese Funktionen auszuschöpfen, benötigt man unkonventionelle Materialentwürfe. Hier beschreiben wir aktuelle Ansätze zur Funktionalisierung von Flüssigkristallen und zeigen, wie das Design von Flüssigkristallen durch supramolekulare Aggregation und Nanophasentrennung zu einer Vielfalt selbstorganisierter Funktionsmaterialien führt.

1. Einleitung

Flüssigkristalle sind weiche Materialien, die mobile geordnete Zustände bilden.^[1–7] Selbstorganisierte Molekülanordnungen können sich durch besondere Funktionen auszeichnen.^[6] Flüssigkristalle werden in großem Maßstab in Anzeigeelementen verwendet, und die anisotropen flüssigen Zustände starrer Polymere sind wichtig für die Verarbeitung hochfester Fasern.^[1a,8] In diesen Fällen werden die Eigenschaften der nematischen flüssigkristallinen Phase genutzt. Darüber hinaus können mesogene Substanzen spontan vielfältige nanostrukturierte Phasen mit Schicht-, Säulen-, micellaren oder bikontinuierlich kubischen Strukturen bilden. Diese Strukturen entstehen als Folge der Phasentrennung nicht mischbarer Reste auf der Nanometerebene.^[5,9–12] Derart geordnete weiche Materialien eröffnen Möglichkeiten in einer Vielzahl fortschrittlicher Technologien.^[4,5,8,13] Flüssigkristalle können als dynamische Funktionsmaterialien für den Transport von Informationen und Masse, in der Sensorik und Katalyse, als Template und Reizverarbeiter sowie in elektrooptischen Anzeigen verwendet werden. Flüssigkristalle sollten darüber hinaus in biologischen Anwendungen von Nutzen sein, da die Strukturen lyotroper Flüssigkristalle den Anordnungen in lebenden Zellen ähneln.^[14–17] Auch Phasen mit noch komplexeren Strukturen wurden bereits beschrieben: Ein Beispiel sind lamellare Komplexe von DNA mit kationischen Lipiden, von denen man sich Anwendungen in der Gentherapie verspricht.^[16]

Um Flüssigkristalle für weitere Funktionen zu erhalten, bedarf es neuartiger Moleküle und – sowohl makroskopisch als auch auf der Nanoebene – organisierter Strukturen.^[5,18] Das Konzept der supramolekularen Chemie^[19] hat unseren Horizont beim Entwurf von Flüssigkristallen erweitert, und seit 1989 sind gut definierte, supramolekulare mesogene Strukturen bekannt, die auf intermolekularen Wasserstoffbrücken beruhen (Abbildung 1).^[7,20–30] Das Design von Flüssigkristallmolekülen setzte bislang im Wesentlichen auf kovalente Bindungen, um mesogene Strukturen zu erhalten.^[1] Ansätze zur Synthese von Materialien für Anzeigeelemente

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	45
2. Neue Ansätze beim Design von Flüssigkristallaggregaten	47
3. Funktionelle flüssigkristalline Aggregate	60
4. Flüssigkristalline Verbundmaterialien	66
5. Zusammenfassung und Ausblick	68

gingen davon aus, dass aktive Stellen die Leistungsfähigkeit und Beständigkeit beeinträchtigen können, und verkannten daher die Bedeutung von spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken.

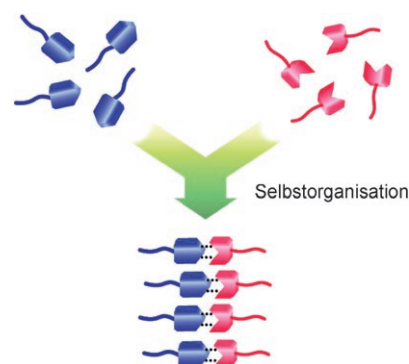


Abbildung 1. Supramolekulare Aggregation von Flüssigkristallkomplexen durch spezifische nichtkovalente Wechselwirkungen.

Supramolekulare Ansätze haben unser Syntheserepertoire für dynamische mesogene „Moleküle“ vergrößert.^[7,20–34] Diese neuartigen Flüssigkristallaggregate können mithilfe spezifischer Wechselwirkungen aufgebaut werden, z. B. durch Wasserstoffbrücken, Ionenbindungen oder Charge-Transfer-Wechselwirkungen.^[20–35] Wasserstoffbrücken haben sich bereits vielfach in selbstorganisierten Systemen bewährt.^[36–39] Bei solchen nichtkovalenten Ansätzen wurden chemische

[*] Prof. T. Kato, Dr. N. Mizoshita, Dr. K. Kishimoto
Department of Chemistry and Biotechnology
School of Engineering
The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 (Japan)
Fax: (+81) 3-5841-8661
E-mail: kato@chiral.t.u-tokyo.ac.jp

[**] Grundbegriffe zum Thema Flüssigkristalle sind in der IUPAC-Empfehlung zur Flüssigkristallnomenklatur erläutert; die deutsche Fassung ist in *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6340 erschienen.

Prozesse wie die molekulare Erkennung und die Selbstorganisation zur Synthese von Materialien eingeführt, die heute eine Schlüsselrolle bei der Entwicklung dynamischer Funktionsmaterialien spielen.^[5,40–46]

Für die Herstellung selbstorganisierter Funktionsmaterialien ist darüber hinaus eine Kontrolle der phasengetrenten Strukturen von der Nanometer- bis zur Zentimeteerebene unerlässlich (Abbildung 2).^[5,9,11,47–50] Entscheidend für die

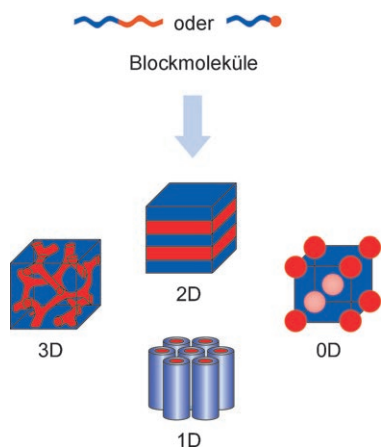


Abbildung 2. Mesogene Blockmoleküle als Bausteine in Strukturen mit Phasentrennung.

Funktion ist insbesondere die Nanophasentrennung auf molekularer Ebene innerhalb einer thermodynamisch stabilen Phase. Dieses Phänomen ist zu unterscheiden von der makroskopischen Phasentrennung, bei der thermodynamisch unterschiedliche Phasen entstehen. Die Nanophasentrennung amphiphiler Moleküle in lyotropen Flüssigkristallen ist als Ursache für deren Mesomorphie lange bekannt.^[14,15] Eine einfache Nanophasentrennung von aliphatischen und aromatischen Molekülteilen führt zu thermotropen smektischen Phasen. Allerdings ist das Potenzial dieses Ansatzes für die Entwicklung funktioneller thermotroper Flüssigkristalle erst kürzlich erkannt worden.^[5,9,10] Dieser Trend wurde durch große Fortschritte bei reinen Blockcopolymeren begünstigt.^[48,49] Durch die Selbstorganisation von Flüssigkristallmolekülen mit Blockstrukturen kann leicht eine Vielfalt phasengetrenter Strukturen in weichen Materialien erhalten

werden. Die Kontrolle der nanophasengetrenten Flüssigkristallstrukturen lieferte neue komplexe Nanostrukturen mit besonderen Eigenschaften, z.B. anisotropem Massen- und Ladungstransport.^[5,51,52]

Über diese Ansätze hinaus sind auch beim Design der Form von Flüssigkristallmolekülen große Fortschritte erzielt worden.^[3,53] Stab- und scheibenförmige Moleküle sind Standardbeispiele für Flüssigkristallmoleküle, doch in jüngster Zeit sind viele exotisch geformte Mesogene hinzugekommen (Abbildung 3; siehe auch Abschnitt 2.3). Wir sind davon

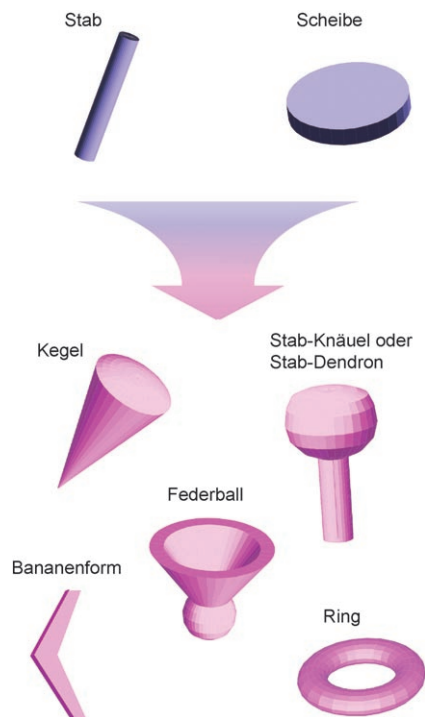


Abbildung 3. Molekülformen von Mesogenen: konventionelle (Stab und Scheibe) sowie unkonventionelle Strukturen.

überzeugt, dass die Kombination von spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen, Nanophasentrennung und Molekülform zur Entwicklung einer neuen Generation funktioneller Flüssigkristallaggregate führen wird, die thermodynamisch stabile Phasen bilden.



Takashi Kato promovierte 1988 an der Universität Tokio. Während eines Postdoc-Aufenthalts bei Professor Jean M. J. Fréchet, Cornell University (USA), arbeitete er an supramolekularen wasserstoffverbrückten Flüssigkristallen. Anschließend kehrte er an die Universität Tokio zurück, an der er heute Professor ist. Er erhielt 1993 den Nachwuchspreis der Chemischen Gesellschaft Japans und den Sakurada-Gedächtnispreis, 2003 den japanischen IBM-Wissenschaftspreis sowie 2004 den Preis der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Er hat insgesamt 220 Beiträge in Zeitschriften und Büchern veröffentlicht.



Norihiro Mizoshita wurde 1975 geboren. Er promovierte 2003 in der Gruppe von Professor Takashi Kato an der Universität Tokio über physikalische flüssigkristalline Gele. Zurzeit erforscht er mit Unterstützung der JSPS in der Gruppe von Professor Takahiro Seki an der Universität Nagoya die Selbstorganisation funktionalisierter organischer Verbindungen.

Ein weiterer Synthesansatz für funktionelle Flüssigkristalle besteht in der Präparation von Verbundmaterialien aus getrennten flüssigkristallinen und festen Phasen, die unabhängig voneinander Phasenübergänge zeigen.^[54–56] Konventionelle flüssigkristalline (LC-)Verbundmaterialien wie polymerdispergierte Flüssigkristalle wurden durch den Zusatz von Flüssigkristallen zu Polymeren erhalten.^[54] Erst seit kurzem werden Selbstorganisationsprozesse beim Design von LC-Verbundmaterialien berücksichtigt. Flüssigkristalline physikalische Gele aus Flüssigkristallen und selbstorganisierten Fasern^[57,58] bieten sich beispielsweise durch die Bildung kontrolliert phasengetrennter Strukturen auf Mikrometerebene und darunter für vielfältige Funktionen an.

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf funktionelle Flüssigkristallaggregate, die durch neuartige Designmethoden entstehen. In Abschnitt 2 beschreiben wir zunächst, wie wir neue Flüssigkristallaggregate für die weitere Funktionalisierung entwerfen. Wir diskutieren drei wichtige Faktoren: 1) spezifische intermolekulare Wechselwirkungen, 2) Nanophasentrennung und 3) die Molekülform der Mesogene. In Abschnitt 3 zeigen wir dann, wie die Entwicklung der in Abschnitt 2 eingeführten Substanzen zu Funktionen in Bereichen wie Leitfähigkeit, Ionenleitung, Optik oder Katalyse führen kann. Abschnitt 4 stellt schließlich neue Ansätze für selbstorganisierte LC-Verbundmaterialien mit phasengetrennten Strukturen vor.

2. Neue Ansätze beim Design von Flüssigkristallaggregaten

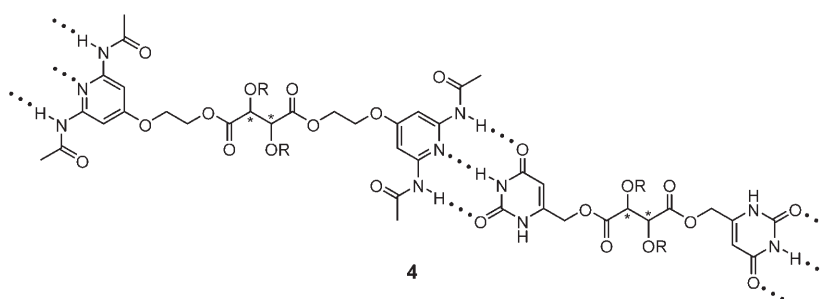
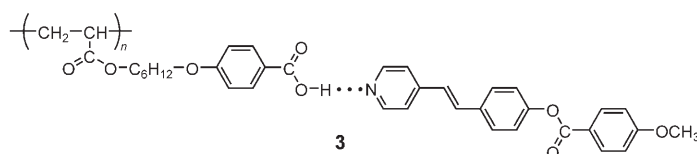
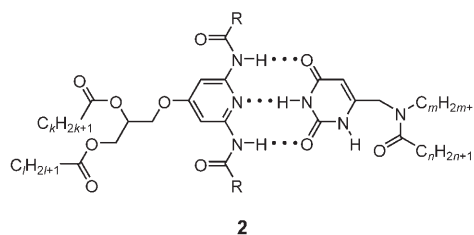
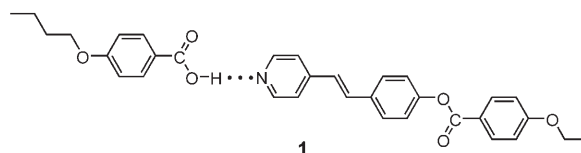
2.1. Spezifische intermolekulare Wechselwirkungen für die Selbstorganisation

2.1.1. Geschichtlicher Überblick

Spezifische intermolekulare Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle bei der supramolekularen Aggregation von Flüssigkristallen. In diesem Abschnitt zeigen wir die Bedeutung von Wasserstoffbrücken für die Selbstorganisation von Mesogenen und die dynamischen Funktionen ihrer Aggrega-

te.^[7,24,28] Biomoleküle wie Nucleinsäuren, Zucker, Proteine und Peptide enthalten Wasserstoffbrückendonoren- und -acceptorreste, die molekulare Erkennung und Selbstorganisation ermöglichen.^[59]

Synthetische Flüssigkristalle mit Wasserstoffbrücken, z. B. aus Benzoesäurederivaten, sind seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt.^[60,61] Bis zur Einführung supramolekularer Ansätze zum Design von Flüssigkristallen im Jahre 1989 wurden wasserstoffverbrückte Materialien allerdings technologisch nicht beachtet. Kato und Fréchet^[20,21] sowie Lehn



Kenji Kishimoto begann 1999 mit der Untersuchung mesogener Substanzen unter der Anleitung von Professor Kato an der Universität Tokio (Finanzierung durch JSPS). Nach seiner Promotion im Jahr 2005 erforscht er nun die Strukturkontrolle anisotrop ionenleitender Polymere.

und Mitarbeiter^[22] berichteten, dass komplementäre Wasserstoffbrücken zwischen unterschiedlichen Molekülen zur Bildung mesogener Komplexe mit wohldefinierten supramolekularen Strukturen führen. Komplex **1** (mit einer Wasserstoffbrücke) bildet smektische und nematische Phasen,^[20] Komplex **2** (mit drei Wasserstoffbrücken) eine kolumnare.^[22] Mesogene mit starren stabförmigen Strukturen werden durch Selbstorganisation komplementärer Komponenten erhalten. Dieses Konzept wurde durch die Herstellung der Seitenketten- und Hauptketten-Flüssigkristallpolymere **3**^[21] bzw. **4**^[23] auf supramolekulare Polymere ausgedehnt.^[42,62,63]

Die molekulare Organisation von Flüssigkristallen durch Wasserstoffbrücken lässt sich gemäß Abbildung 4 klassifizieren.^[7,24,28] Im Wesentlichen unterscheidet man geschlossene

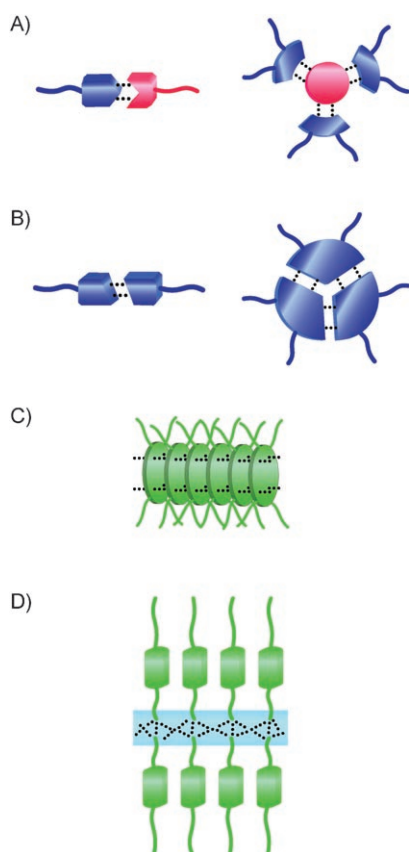


Abbildung 4. Wasserstoffbrücken in und zwischen Mesogenen: supramolekulare Stab- und Scheiben-Komplexe aus verschiedenen (A) und identischen Molekülen (B). C) Ein eindimensionales Aggregat durch Bildung von Wasserstoffbrücken in einer Kette identischer Komponenten; D) Assoziation von Molekülen zu einem Flüssigkristall durch Bildung wasserstoffverbundener Schichten.

(Abbildung 4 A,B) und offene Strukturen (Abbildung 4 C,D). Mesogene Komplexe mit geschlossenen und gut definierten Wasserstoffbrückenstrukturen sind supramolekulare Mesogene im ursprünglichen Sinne. Man erhält sie durch die Komplexbildung verschiedener molekularer Komponenten (Abbildung 4 A). Kürzlich wurden auch Komplexe aus identischen Molekülen mit komplizierten geschlossenen Strukturen als supramolekulare Mesogene betrachtet, wohingegen die einfacheren klassischen Benzoessäurederivat-Dimere nicht so bezeichnet wurden. Tanaka und Mitarbeiter haben die supramolekulare Assoziation in Flüssigkristallen theoretisch untersucht.^[64,65] Die zweite Art wasserstoffverbundener Mesogene enthält offene Strukturen wie Bänder oder Schichten^[7,24,28] mit Wasserstoffbrückennetzwerken (Abbildung 4 C,D). Alle diese Architekturen werden durch Selbstorganisationsprozesse erhalten, bei denen sich viele Moleküle unter milden Bedingungen spontan zu komplexen geordneten Strukturen zusammenlagern.

2.1.2. Besondere Eigenschaften supramolekularer Flüssigkristalle

Eine spezifische Eigenschaft supramolekularer Flüssigkristalle, ihre dynamische Struktur,^[31] kann zum Design

funktioneller Systeme genutzt werden. Beispielsweise bilden nichtkovalent gebundene Netzwerke aus hoch funktionalisierten nichtmesogenen Komponenten stabile flüssigkristalline Zustände. Durch die Komplexbildung der Verbindungen **5** und **6** wird ein nematischer Zustand induziert (Abbildung 5).^[32] Die Wasserstoffbrücken sollten dynamisch sein

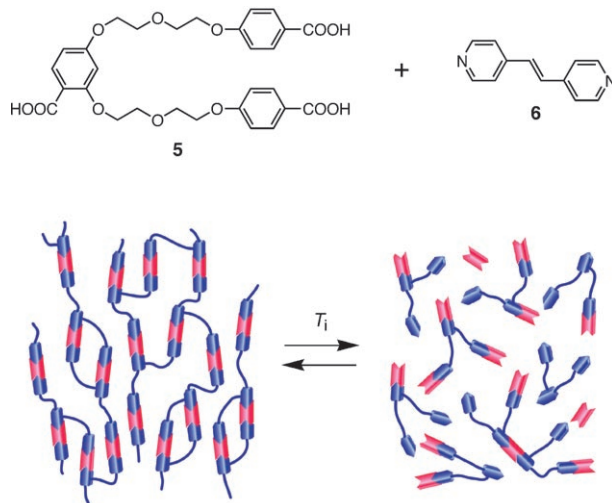


Abbildung 5. Das Netzwerk des supramolekularen Hauptkettenpolymers aus **5** und **6** zeigt bei der Temperatur T_i eine reversible Phasenumwandlung zwischen der nematischen und isotropen Phase. Dieser Prozess ist auf Bildung und Bruch von Wasserstoffbrücken zurückzuführen.

und so die mobilen flüssigkristallinen Zustände stabilisieren. Darüber hinaus zeigen wasserstoffverbundene flüssigkristalline Netzwerke aus funktionalisierten Komponenten reversible Phasenumwandlungen zwischen mesomorphen und isotropen Phasen, wenn die Wasserstoffbrücken thermisch gebildet und gelöst werden. Eine solche reversible Vernetzung kann genutzt werden, um dynamische Materialien zu erhalten, die auf äußere Reize reagieren.

Zusätzlich zu Bildung und Bruch von Wasserstoffbrücken kann sich deren Muster durch äußere Einflüsse auch zwischen unterschiedlichen aktiven Zuständen A und B ändern:^[33,66,67] Das Folsäurederivat **7** mit Undecyloxyketten ($n = 11$) bildet zwischen -13 und 235°C eine thermotrope smektische A-Phase, in Gegenwart eines Natriumsalzes oder in einem lipophilen Lösungsmittel jedoch eine kolumnare Phase (Abbildung 6). Dieser Unterschied erklärt sich durch den Übergang von einem bänderartigen Wasserstoffbrückenmuster (Zustand A) zu einer scheibenförmigen Organisation (Zustand B).

Ein weiterer Vorteil supramolekularer Flüssigkristalle liegt darin, dass komplexe Strukturen durch einfache Organisationsprozesse aus molekularen Komponenten aufgebaut werden können. So ist durch die Kombination von wenigen Komponenten bereits eine Vielzahl von Mesogenen zugänglich: Die 2:1-Komplexbildung der nichtmesomorphen Komponenten 4-Methoxybenzoesäure und 4,4'-Bipyridin induziert eine flüssigkristalline Phase des nematischen Mesogens **8**.^[68,69] Die nematische Phase ist zwischen 153 und 163°C

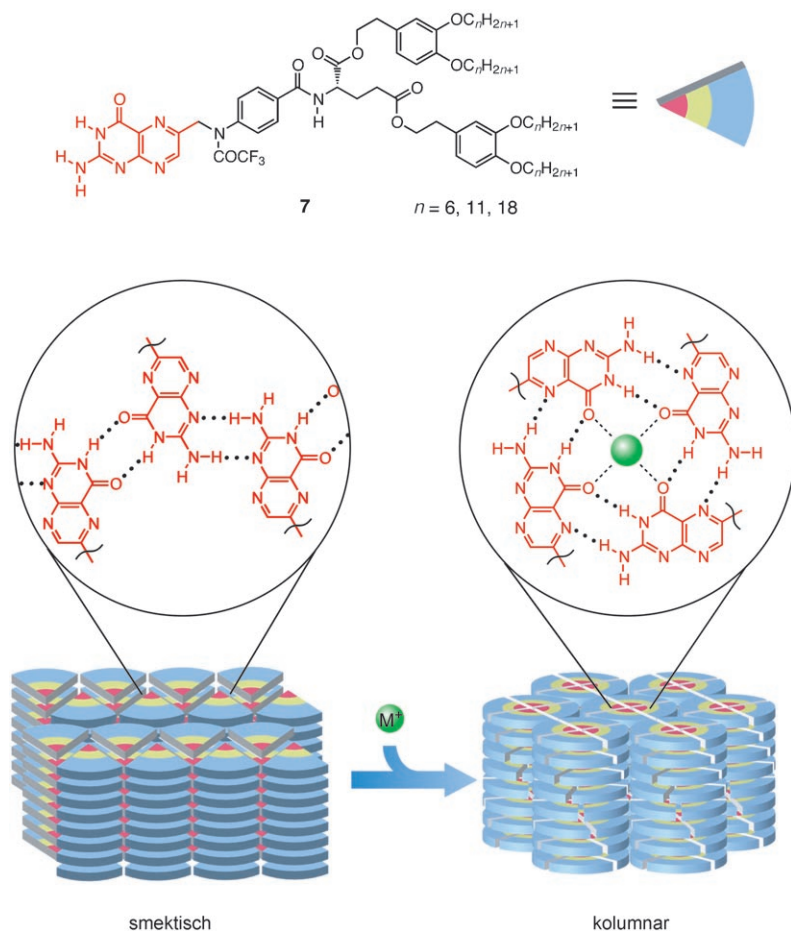


Abbildung 6. Strukturänderungen von supramolekularen Mesogenen auf der Basis von Folsäurederivaten **7**: In Gegenwart von Ionen wechselt das Wasserstoffbrückenmuster, und anstelle einer Bänderstruktur werden scheibenförmige Aggregate bevorzugt.

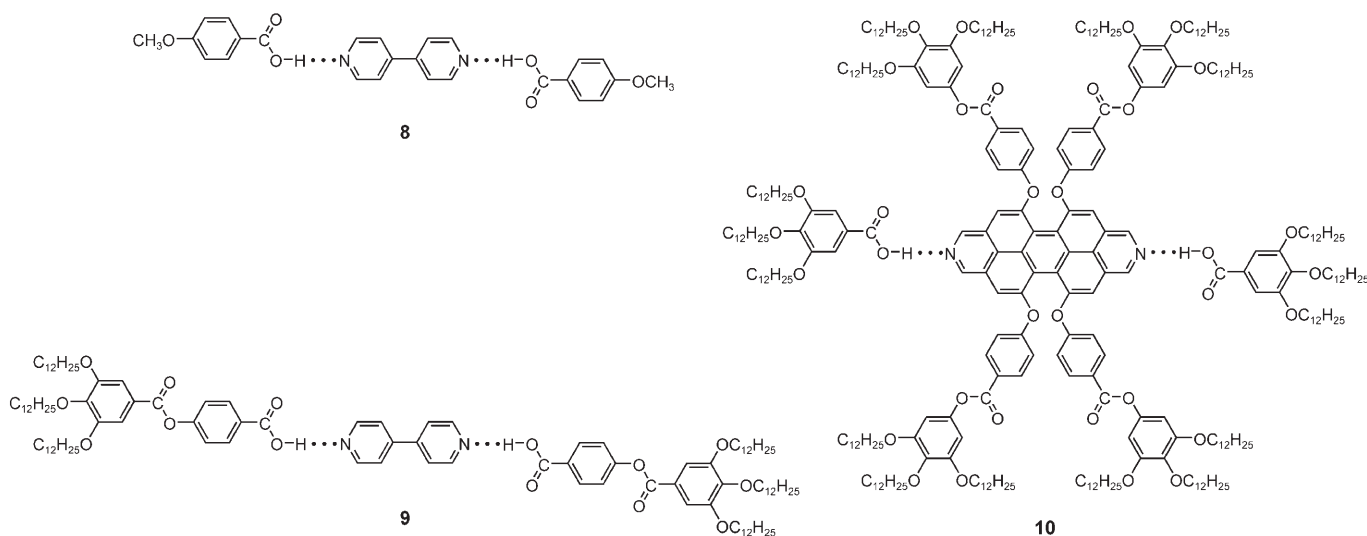
beständig. Ersetzt man Methoxybenzoesäure durch ein dreifach alkylsubstituiertes Derivat, so erhält man den Komplex **9** mit einer kolumnaren Phase unterhalb von 98 °C.^[70] Die Materialien lassen sich auch durch Verwendung eines Farb-

stoffs als Wasserstoffbrückenacceptor funktionalisieren: Komplex **10** fluoresziert.^[71] Die Eigenschaften dieses Komplexes können eingestellt werden, indem man die Wasserstoffbrückendonor-Komponente variiert. Durch Verknüpfen zweier verschiedener Komponenten über spezifische Wasserstoffbrücken wurde eine Vielzahl mesogener Komplexe mit Kegel- oder Bananenform erhalten.^[72, 73]

Nicht nur stab-, sondern auch scheibenförmige Flüssigkristallkomplexe mit wohldefinierten Strukturen konnten mithilfe verschiedener Wasserstoffbrückenmuster aufgebaut werden. Der supramolekulare 3:1-Komplex **11** bildet zwischen 72 und 240 °C eine thermotrope kolumnare Phase.^[74] Das scheibenförmige Dimer **12**,^[75] das Trimer **13**^[76] und das Tetramer **14**^[34] (Abbildung 7) entstehen ebenfalls durch intermolekulare Wasserstoffbrücken. Die Komplexe **12** und **13** bilden aufgrund von Wasserstoffbrücken und π -Stapelung unterhalb ca. 200 °C thermisch stabile kolumnare Phasen. Das scheibenförmige Tetramer eines Folsäurederivats mit Oligo(glutaminsäure)-Resten (**14**, Abbildung 7) organisiert sich in thermotropen kolumnaren und micellar kubischen ($Pm3n$) Phasen; Folsäure (**15**) selbst ordnet sich in Gegenwart von Wasser und Natriumchlorid zu lyotropen Flüssigkristallphasen an (Abbildung 8).^[34, 77–79]

Mit Natriumsalzen baut **14** supramolekulare chirale Strukturen in kolumnaren und kubischen Phasen auf (Abbildung 7). Die Wechselwirkungen zwischen den wasserstoffverbundenen Scheiben und den Ionen fixieren die

supramolekularen chiralen Strukturen in der kolumnaren Phase.^[79–81] Außerdem wurden supramolekulare chirale micellar kubische Phasen gefunden, die aus kurzen chiralen Säulen bestehen.



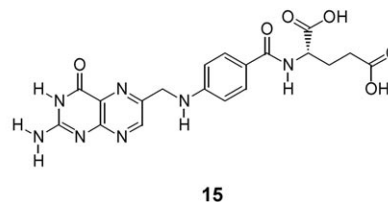
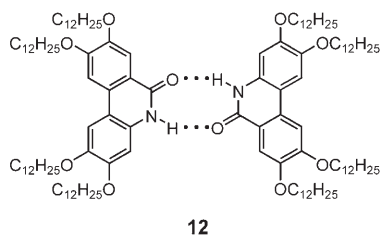
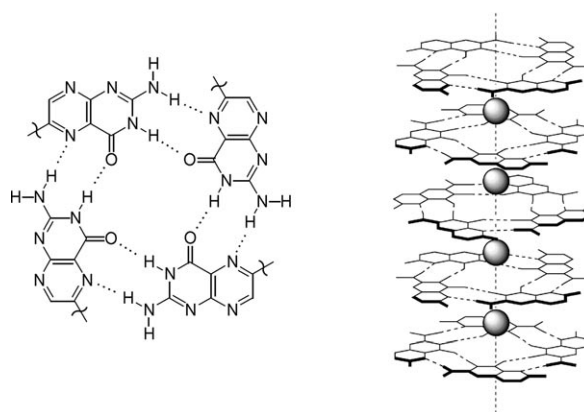
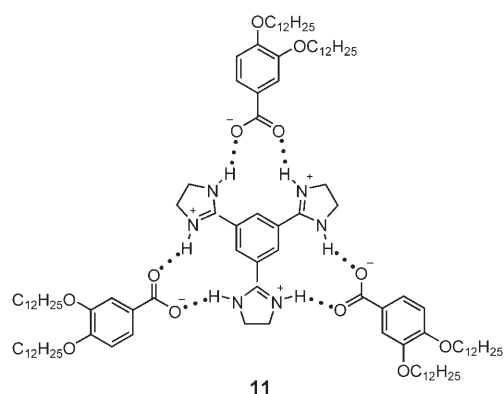
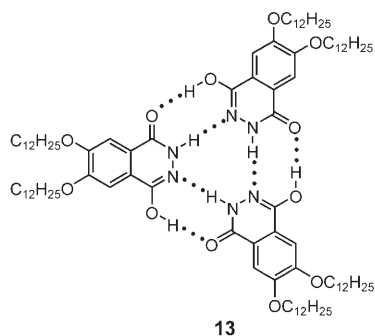


Abbildung 8. Selbstorganisation des Folsäurederivats **15** in wässriger Lösung: Bildung eines scheibenförmigen Komplexes mit Wasserstoffbrücken und kolumnare Strukturen (die Kugeln symbolisieren Natriumionen).



Zusätzlich zu Wasserstoffbrücken können auch Ionen-^[82,83] und Charge-Transfer-Wechselwirkungen^[84–89] sowie Halogenbrücken^[90] zu flüssigkristallinen Molekülaggregaten führen. Charge-Transfer-Wechselwirkungen stabilisieren kolumnare und smektische Phasen. Beispielsweise induziert die Zugabe von 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) zu Triphenylen-derivaten flüssigkristalline Phasen.^[84–86,88,89] Auch die Komplexierung von Iodpentafluorbenzol und 4-Alkoxytribenzol über Halogenbrücken führte zur Bildung von Flüssigkristallen.^[90]

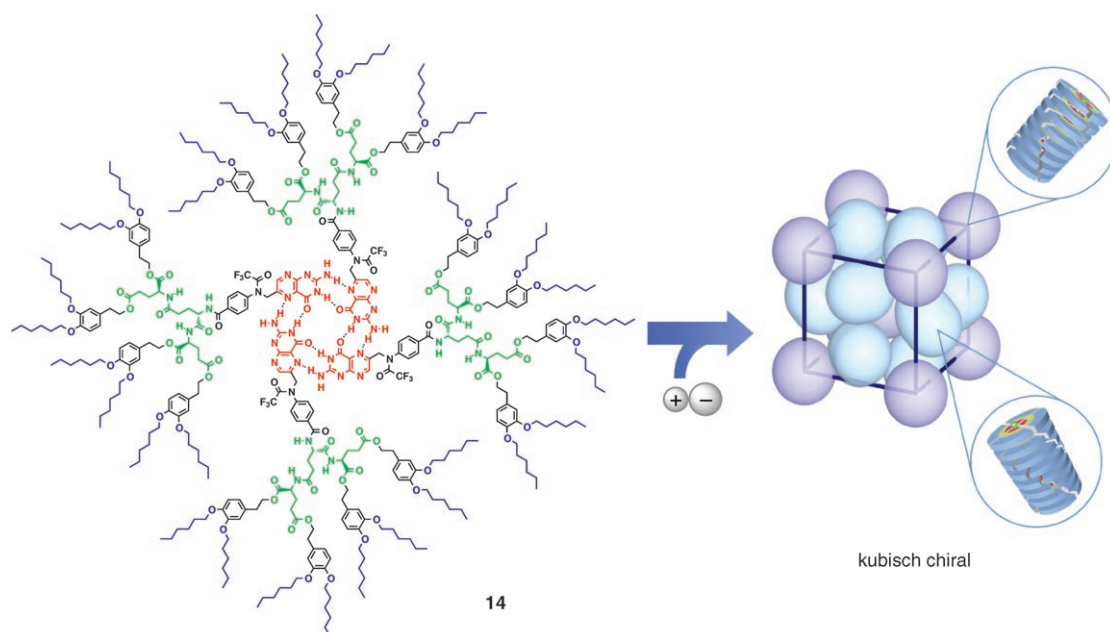
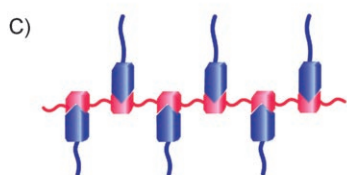
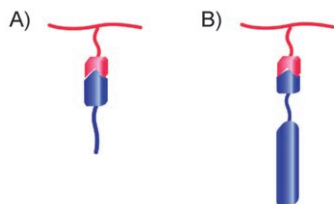


Abbildung 7. Die Selbstorganisation des chiralen scheibenförmigen Komplexes **14** mit Ionen führt zu chiralen kubischen Phasen.

2.1.3. Supramolekulare mesogene Polymere

Das Konzept des supramolekularen Materialdesigns wurde auch auf Polymere ausgedehnt. Polymere mit mesogenen Seitenketten entstehen bei der Assoziation funktionalisierter Polymere und kleiner Moleküle durch spezifische intermolekulare Wechselwirkungen.^[7,21,24,26,28,91] Es gibt drei Arten von Polymeren mit supramolekularen Seitenketten (Abbildung 9 A–C): Typ A besteht aus wasserstoffverbrück-

mesogene Seitenkette



mesogener Rückgrat

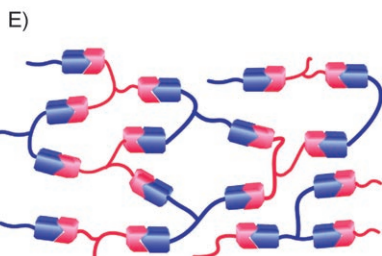
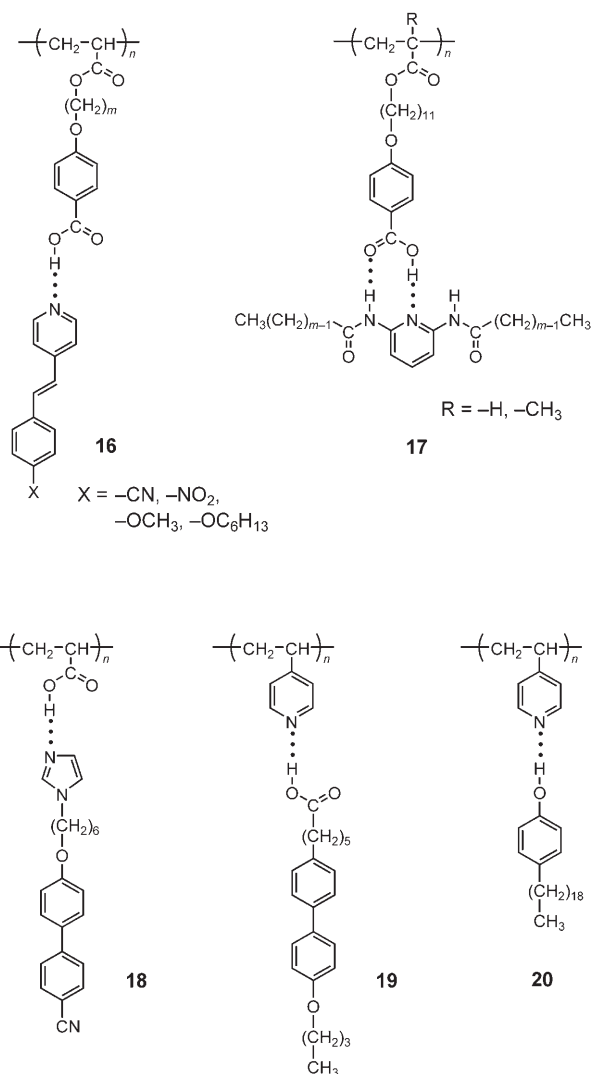


Abbildung 9. Supramolekulare Polymere: Seitenketten-Typ mit mesogener Seitenkette (A–C) und Hauptketten-Typ mit mesogenem Rückgrat (D, E).

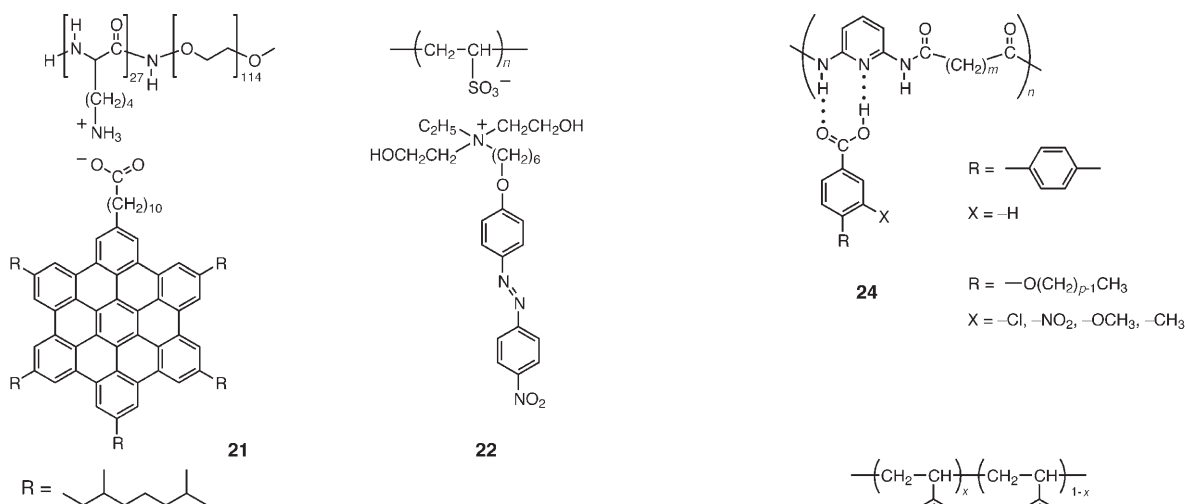
ten Mesogenen in den Seitenketten, die kovalent mit der Hauptkette verknüpft sind. Die mesogenen Benzoessäure-Pyridin-Komplexe in **16** werden durch eine einzelne Wasserstoffbrücke in der Seitenkette zusammengehalten.^[92,93] Diese Art von Polymeren mit supramolekularen Seitenketten ist am besten untersucht,^[26,94–98] sie bilden thermisch stabile smektische Phasen. Die doppelt wasserstoffverbrückten Seitenkettenmesogene **17** organisieren sich in kolumnaren flüssigkristallinen Phasen.^[26,99,100] Details zu diesen Seitenketten-Flüssigkristallpolymeren sind bereits in Übersichten beschrieben worden.^[26,94] Die Komplexbildung durch Wasserstoffbrücken in Seitenketten wurde auch bei einer Vielzahl nichtmesomorpher Polymere in Lösung oder in reiner Form angewandt.^[43,44,101]



Bei den supramolekularen Strukturen in Abbildung 9B handelt es sich um gepfropfte Polymere. Die Polymerkomplexe **18**^[102] und **19**^[103,104] wurden durch Komplexbildung von endständig funktionalisierten Mesogenmolekülen und rückgratfunktionalisierten Polymeren wie Poly(vinylpyridin) oder Poly(acrylsäure) erhalten.^[105–108] Nichtmesogene Alkylphenole bilden ebenfalls mesogene Komplexe **20**.^[109] Diese gepfropften Polymere lagern sich zu hierarchisch geordneten Strukturen zusammen.^[47,110–115] Sie haben sich bereits bei der Herstellung von photoaktiven, optischen und leitfähigen Materialien bewährt (siehe auch Abschnitt 3).^[110,115]

Ionische Wechselwirkungen eignen sich ebenfalls für den Aufbau supramolekularer Seitenkettenstrukturen.^[82,116,117] In **21** binden diskotische Moleküle durch die Wechselwirkung zwischen Ammonium- und Carboxylat-Einheiten als Seitenkette an eine Poly(aminosäure).^[116] Auch die Wechselwirkung von Ammonium- und Sulfonat-Resten wurde genutzt, um ein Polymerrückgrat mit mesogenen Gruppen zu verbinden.^[82] Der Polymerkomplex **22** bildet eine smektische A-Phase, die auf Glassubstraten zur homöotropen Orientierung neigt.

Die ionischen Wechselwirkungen zwischen polymergebundenen *N,N*-Diisopropylaminomethyl-Hydrochlorid-Resten und einer kleinen Menge eines chiralen Carboxylats



föhren zur Bildung eines Polymerkomplexes mit einer bevorzugten Helicität. In konzentrierter wässriger Lösung bilden Polymerkomplexe wie **23** cholesterische Phasen (Abbildung 10).^[118]

Die Einführung einer wasserstoffbrückenbildenden Einheit wie der 2,6-Diaminopyridyl-Gruppe in ein Polyamid-rückgrat versetzt das Polymer in die Lage, Benzoessäurederivate durch Bildung von Wasserstoffbrücken zu erkennen (Abbildung 9C).^[119,120] Dabei entsteht das supramolekulare mesogene Polyamid **24**,^[119] das eine bis hinauf zu 350 °C thermisch stabile smektische Phase bildet. Auch supramolekulare Polyurethane mit Wasserstoffbrücken in den Seitenketten wurden erhalten.^[121]

Wirt-Gast-Wechselwirkungen haben zu einer neuen Art von Materialien mit supramolekularen Seitenketten geführt.^[122] In **25** tragen Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen des funktionalisierten Polystyrols und den Carbonylgruppen der Harnstoffreste des „Klammerelementes“ wesentlich zur Entstehung eines Einschlusskomplexes bei, der flüssigkristalline Phasen bildet.

Lineare supramolekulare Hauptketten-Flüssigkristallpolymere wie **4**,^[23] **26**^[123] und **27**^[124] werden durch Komplexierung doppelt funktionalisierter Verbindungen über Wasser-

stoffbrücken erhalten (Abbildung 9D; siehe auch Abschnitt 2.1.1). Griffin et al. erhielten entsprechende lineare Polymerkomplexe aus Carbonsäure- und Pyridinderivaten.^[123] Beispielsweise bildete der Komplex **26** smektische und nematische Phasen. Im starren supramolekularen Polymer **27** sind die doppelt funktionalisierten molekularen Komponenten durch dreifache Wasserstoffbrücken miteinander verbunden; die Verbindung baut lyotropen Phase auf.

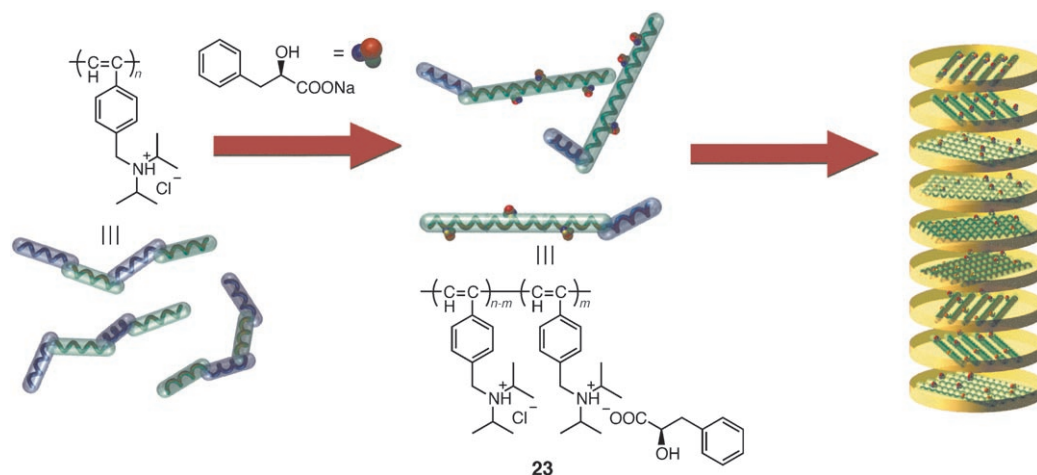
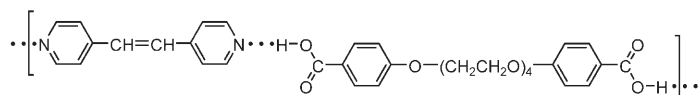
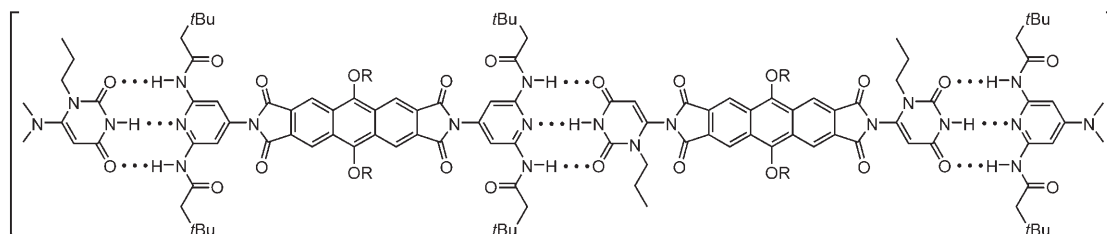


Abbildung 10. Induktion der Helicität von Makromolekülen und Chiralitätsverstärkung in verdünnter Lösung. Struktur der cholesterischen Phase supramolekularer ionischer Polymere.^[118]

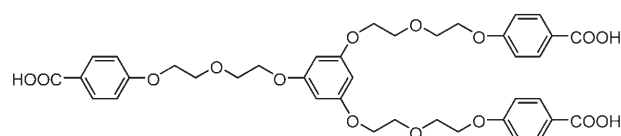


26

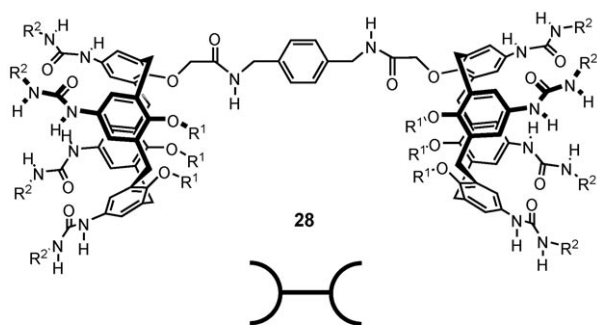


27

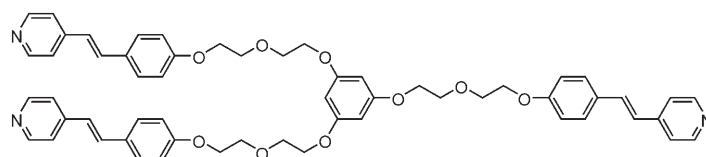
Neuartige lineare supramolekulare Polymere beruhen auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen in der Hauptkette (Abbildung 11).^[125,126] Verbindung **28** bildet lyotrope Mesophasen in Gegenwart von Chloroform oder *o*-Dichlorbenzol, die in diesem Fall sowohl als Lösungsmittel als auch als Gastmoleküle in den polymeren Komplexen agieren.



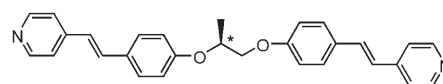
29



28



30



31

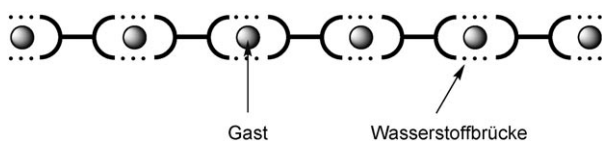


Abbildung 11. Selbstorganisation des Wirt-Gast-Hauptkettenpolymers **28**. Als Gastmoleküle dienen Chloroform und *o*-Dichlorbenzol (Kugeln).

Vernetzte supramolekulare mesogene Polymere mit nematischen, smektischen und cholesterischen Phasen wurden durch Komplexierung erhalten (Abbildung 9 E).^[32,127,128] Beispielsweise bildet der dreifach funktionalisierte Wasserstoffbrücken-donor **29** mit dem -acceptor **30** smektische Phasen. Wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt, zeigen polymere Komplexe wegen ihrer dynamischen Eigenschaften reversible Strukturumwandlungen. Die cholesterische Struktur der Netzwerke

aus **5** und **31** bleibt im glasartigen Zustand bei Raumtemperatur erhalten. Komplexe aus einer Dicarbonsäure und einem Tetrapyridylderivat waren nicht mesomorph.^[129]

Fluoreszierende supramolekulare mesogene Polymere wurden aus Monomeren mit einer Bis(phenylethynyl)benzol-Einheit und terminalen Nucleobaseresten erhalten (**32** und **33**, Abbildung 12).^[130] Mischungen dieser beiden wasserstoffbrückenbildenden Moleküle liegen zwischen 125 und 154°C als flüssigkristalline Phasen vor. Aus den supramolekularen Polymeren entstehen gerichtete, fluoreszierende Fasern. Ein Merocyanin-Farbstoff wurde ebenfalls in supramolekulare Polymere eingelagert, die eine kolumnare Mesophase bilden.^[131]

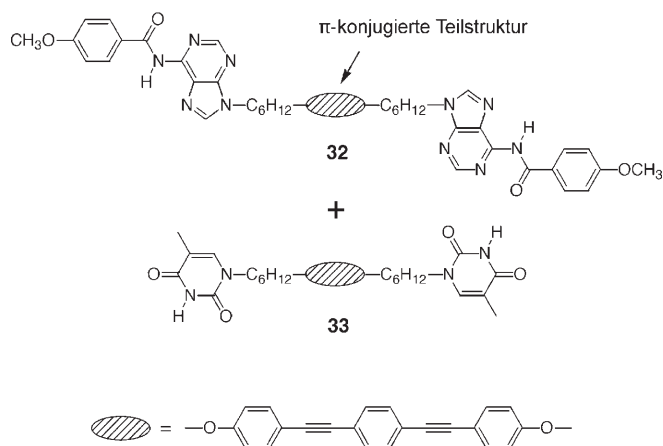


Abbildung 12. Die komplementären Nucleobasederivate **32** und **33** bilden supramolekulare mesogene Polymere mit Fluoreszenzeigenschaften.

Die ersten Syntheseansätze für supramolekulare mesogene Polymere waren wegweisend für die Entwicklung nichtmesogener supramolekularer Polymere.^[42,63,132] Beim Aufbau supramolekularer Polymere nutzten Meijer und Mitarbeiter die hohen Assoziationskonstanten vierfacher Wasserstoffbrücken.^[42,133–135] Beispielsweise bildet das Monomer **34** mit zwei Ureidopyrimidonresten stabile wasserstoffverbrückte Polymere (Abbildung 13 A),^[133] die in Lösung ähnliche viskoelastische Eigenschaften zeigen wie kovalent gebundene Polymere. Aus dreifach funktionalisierten Ureidopyrimidonderivaten wurden analog Polymerkomplex-Netzwerke erhalten.^[134] Long und Mitarbeiter kombinierten vierfache Wasserstoffbrücken mit endständig funktionalisiertem Polystyrol, Polyisopren und deren Blockcopolymeren (Abbildung 13 B).^[136,137] Sie berichteten über die rheologi-

schen Eigenschaften und die Phasentrennung des assoziierten Polymers **35**. Ein Polystyrolblock mit komplementären Wasserstoffbrücken wurde durch anionische Polymerisation mit anschließender Einführung einer Endgruppe erzeugt („Capping“-Technik).^[138]

Selbstorganisierte faserförmige Feststoffe erhält man durch die Komplexierung von Monomeren mit Carbonsäure- und Pyridin-Einheiten.^[139] Moleküle mit zwei Dibenzokronenether-Einheiten ergaben mit Diammoniumionen durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen zusammengehaltene supramolekulare Polymere.^[140,141]

2.1.4. Eindimensionale offene Aggregate

Offene Wasserstoffbrücken wie in eindimensionalen Anordnungen von Amidgruppen führen zur Bildung von Flüssigkristallen, in denen aromatische Einheiten gestapelt vorliegen (Abbildung 4 C).^[7,24,142–150] Die Selbstorganisation aromatischer Amide in flüssigkristallinen Phasen wurde in den späten 1980er Jahren von Matsunaga und Mitarbeitern beschrieben.^[142–144] Beispielsweise bilden die Verbindungen **36** und **37** kolumnare Flüssigkristallphasen.^[142,143] Die Einführung von Amidgruppen in substituierte Benzolderivate stabilisiert thermotrope Flüssigkristallphasen durch die Bildung eindimensionaler Wasserstoffbrückensysteme. Nuckolls und Mitarbeiter synthetisierten mehrere Triamidobenzol-Derivate mit chiralen Resten.^[145,146] In reinem Zustand bildet Verbindung **38** eine thermotrope kolumnare Mesophase, in Lösungen herrscht helicale Stapelung vor.^[145,146] Verbindung **39** liegt zwischen -4 und 178°C als Mesophase vor.^[147] Amidbindungen stabilisieren die hexagonale kolumnare Phase des phasmidischen Diamids **40**.^[148,149]

Wasserstoffbrücken zwischen Amidgruppen sind seit langem als strukturbildendes Element in Proteinen^[59] und

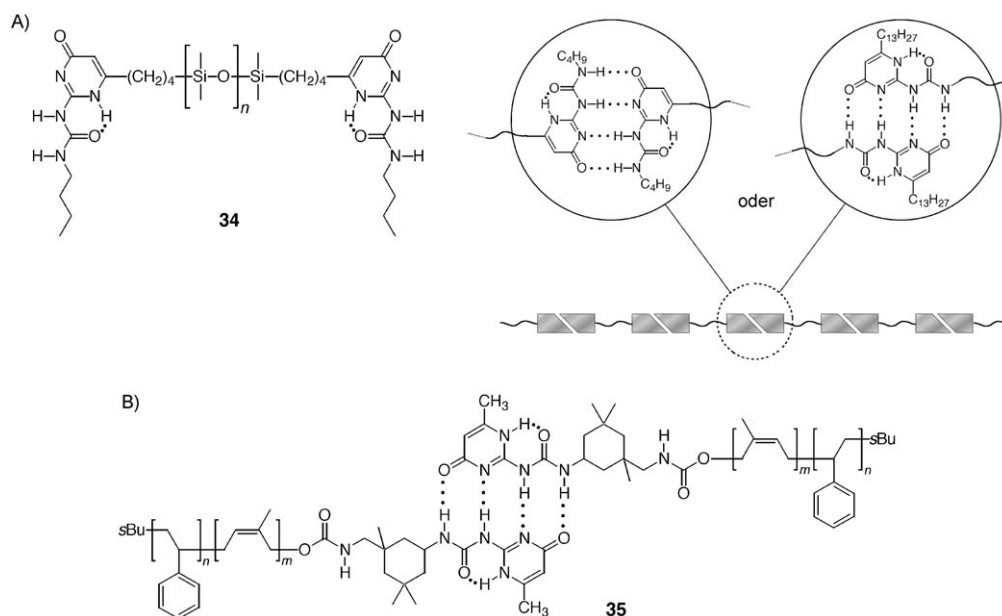
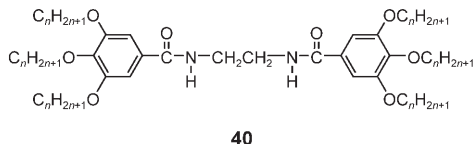
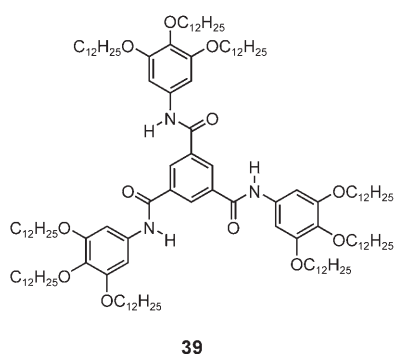
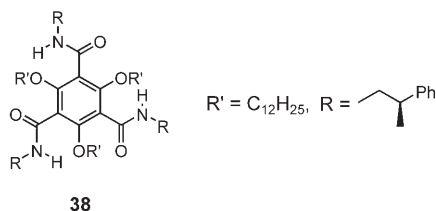
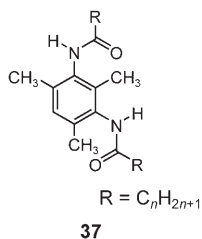
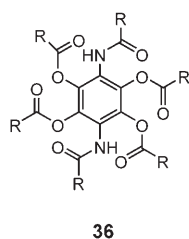


Abbildung 13. Selbstorganisation von nichtmesogenen supramolekularen Hauptkettenpolymeren durch Bildung vierfacher Wasserstoffbrücken: A) lineares Polymer **34** und B) Blockcopolymer **35**.

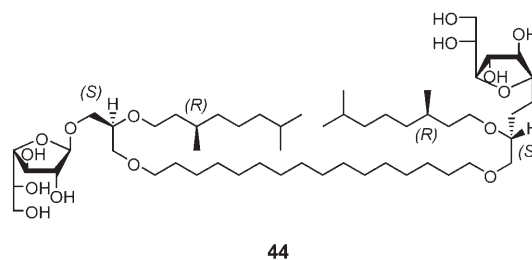
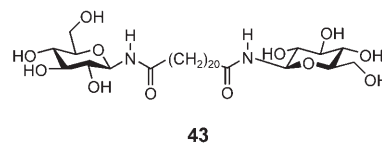
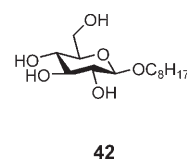
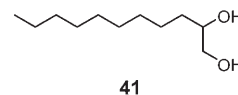


synthetischen Polyamiden wie Nylon und Kevlar bekannt,^[59,151,152] eindimensionale Molekülaggregate aus Amiden zeigen allerdings immer wieder neue Eigenschaften, die das Design selbstorganisierter Materialien voranbringen – nicht nur auf dem Gebiet der Flüssigkristalle, sondern auch bei Funktionsmaterialien in Lösung oder im festen Zustand.^[142–144,147,153–159] Beispielsweise werden Wasserstoffbrücken zwischen Amidgruppen für das Design von Gelbildnern genutzt, die in Lösung eindimensionale faserartige Aggregate aufbauen.^[155–158] Darüber hinaus können auch Wasserstoffbrücken zwischen Harnstoffgruppen zu eindimensionaler Selbstorganisation führen.^[147,153–155]

2.1.5. Zwei- und dreidimensionale offene Aggregate

Netzwerke mit wasserstoffverbrückten Hydroxygruppen sind ein weiterer Typ offener Wasserstoffbrückenarchitekturen (Abbildung 4D). Eine Vielfalt von Mesogenen mit Hydroxygruppen wurde synthetisiert, und Einzelheiten über mesogene Polyhydroxyverbindungen wurden bereits zusam-

mengefasst.^[7] Frühe Beispiele umfassen Glycolipide^[7,160–163] und aliphatische Dihydroxyverbindungen. Aus den Verbindungen **41**^[164] und **42**^[162,163] entstehen thermotrope smektische Phasen. Dieses Verhalten ist durch zwei Prozesse bedingt: 1) die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen und 2) die Nanophasentrennung zwischen wasserstoffverbrückten Schichten und lipophilen Resten. Das Auftreten von Flüssigkristallaggregaten als Folge einer Phasentrennung wird im Abschnitt 2.2 diskutiert.

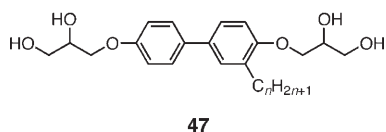
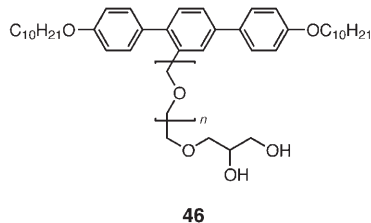
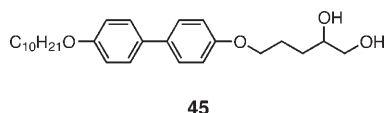


Bolaamphiphile tragen zwei hydrophile Gruppen an den Enden eines hydrophoben Abstandshalters;^[165,166] sie stabilisieren Membranstrukturen und bilden thermisch stabilere thermotrope Flüssigkristallphasen als gewöhnliche Amphiphile. Verbindung **43** liegt zwischen 228 und 240 °C als Mesophase vor,^[166] Verbindung **42** zwischen 69 und 110 °C als smektische Phase. Verbindung **44** wurde als Modell einer Membrankomponente von Archaeobakterien synthetisiert.^[167] Sie bildet zwischen 65 und 115 °C eine kolumnare Phase, in der vermutlich die aliphatischen Ketten an der Außenseite der Säulen liegen, während sich die Zuckerreste in deren Innerem befinden.

2.2. Nanophasentrennung

Die Nanophasentrennung inkompatibler Molekülteile mit amphiphilen oder Blockstrukturen ist neben der Formanisotropie der Moleküle eine weitere wichtige Triebkraft bei der Entstehung von Mesophasen. Lyotrope Mesophasen amphiphiler Moleküle sind typische Beispiele für die Nanophasentrennung in Flüssigkristallen.^[14,15] In Gegenwart von Wasser trennen sich in diesen Phasen hydrophile und hydrophobe Molekülteile auf der Nanometerebene, was zu einer flüssigkristallinen Ordnung führt. Bekanntlich bilden aromatische stabförmige Moleküle mit längeren aliphatischen Ketten eher thermotrope smektische (Schicht-)Phasen als solche mit kürzeren Ketten.^[1] In diesem Fall ist die Phasentrennung aromatischer und aliphatischer Reste auf der Nanometerebene die Ursache für die Bildung einer Schichtstruktur. Kürzlich rief das Design neuer Materialien mithilfe von Mikrophasentrennung bei Blockcopolymeren^[48,168,169] und kleinen Molekülen^[10,170,171] großes Interesse hervor, da so durch Selbstorganisation leicht komplexe dreidimensionale Nanostrukturen mit Größen zwischen einigen 10 und mehreren 100 nm aufgebaut werden können. Die Strukturen, die durch Phasentrennung auf der Nanometerebene entstehen, sind bedeutsam für die Mikrophasentrennung von Blockcopolymeren.

Zu den thermotropen Flüssigkristallen mit Nanophasentrennung, die systematisch untersucht wurden, zählen die hydroxyfunktionalisierten Alkane und Zuckerderivate mit langen Alkylketten aus Abschnitt 2.1.5. Tschierske und Mitarbeiter^[172–174] studierten die Phasentrennung in Flüssigkristallen auf der Nanometerebene anhand komplexerer Strukturen, indem sie die Form und das Volumen zweier inkompatibler Molekülteile variierten. Die amphiphilen Mesogene **45**, **46** und **47** mit Diolresten zeigen unterschiedliche Muster der Selbstorganisation. Verbindung **45** bildet eine stabile thermotrope smektische Phase, was auf die Bildung



eines Wasserstoffbrückennetzwerks zurückzuführen ist; die Verbindungen **46** und **47** bilden rechtwinklig kolumnare Phasen.

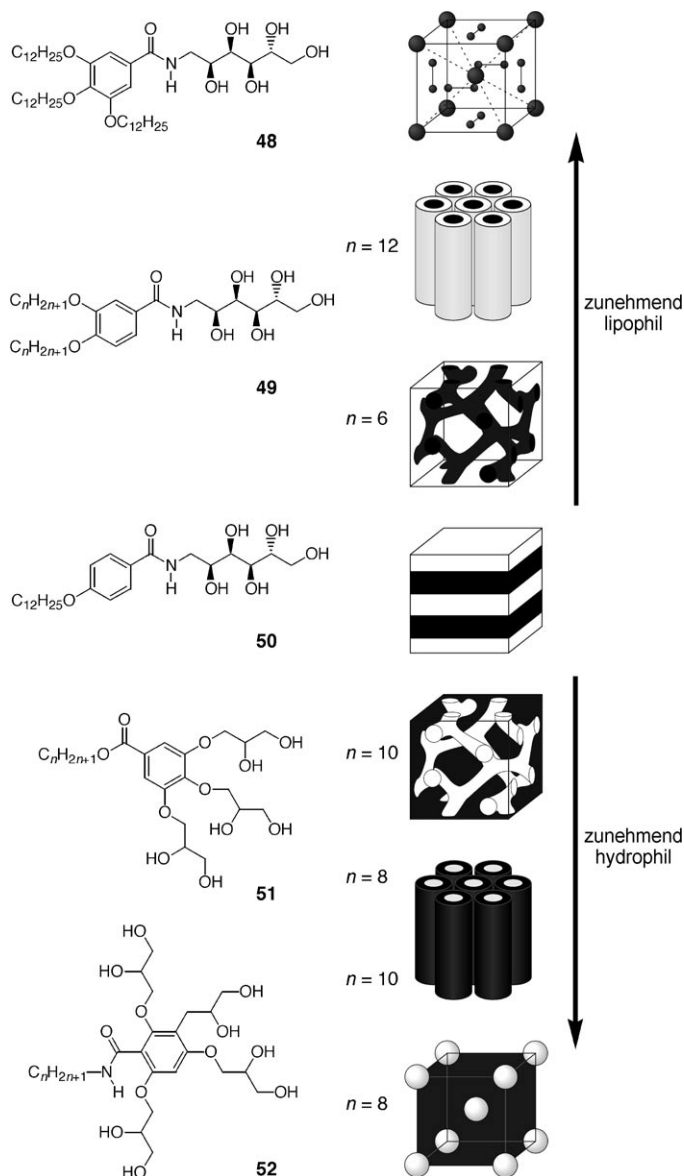


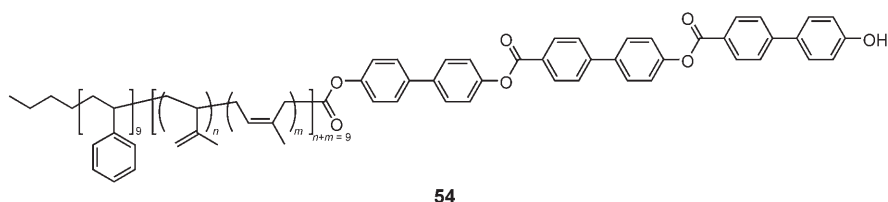
Abbildung 14. Einfluss des Molekülbaus der Polyhydroxyamphiphile **48–52** auf die Struktur der Mesophasen.

Das mesomorphe Verhalten der Amphiphile **48–52** (Abbildung 14), die mehrere Hydroxygruppen und Alkylketten aufweisen, wurde ebenfalls intensiv untersucht.^[175,176] Die Variation des Volumenverhältnisses der unverträglichen Teile und der Molekülform führte zu einer Vielfalt flüssigkristalliner Phasen: micellar kubisch, hexagonal kolumnar, bikontinuierlich kubisch und smektisch. Für die Reihe **48–50** ändert sich das mesomorphe Muster drastisch mit der Anzahl der lipophilen Ketten. Verbindung **50** mit lediglich einer Kette bildet eine smektische Phase, Verbindung **49** mit zwei Dodecylketten bildet zylindrische Aggregate in einer hexagonal kolumnaren Phase. Die Einführung einer dritten Dodecyl-

kette in Verbindung **48** erhöht die Grenzflächenkrümmung, sodass globuläre Aggregate entstehen, die sich in einem kubischen Gitter organisieren. Im Unterschied dazu führt die größere Zahl der Dihydroxyreste in den Verbindungen **51** und **52** zur Bildung kolumnarer und kubischer Strukturen, in denen die hydrophoben Alkylketten nach innen weisen. Diese Selbstorganisation wird durch die Bildung von Wasserstoffbrückennetzwerken zwischen den Hydroxygruppen und durch die Nanophasentrennung der hydrophilen und hydrophoben Gruppen angetrieben.

In polyphilen Blockmolekülen wie **53** mit einer starren Biphenyleinheit, endständigen 1,2-Diolresten und einer teilweise perfluorierten Seitenkette führt die Unverträglichkeit der Blöcke zu einer Vielfalt flüssigkristalliner Phasen (Abbildung 15). Kolumnare und lamellare Phasen mit komplexen nanophasengetrennten Strukturen wurden durch Verlängerung des perfluorierten Abschnitts in der Seitenkette erhalten.^[177] Polyphile Blockmoleküle mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette bilden eine Reihe kolumnarer Phasen, in denen die apolaren Seitenketten die Nanophasentrennung zwischen den Säulen bewirken (Abbildung 15 B–D). Die Kettenlänge beeinflusst den Durchmesser und die Form der Säulen sowie den Gittertyp der kolumnaren Phasen. Eine weitere Verlängerung der Seitenketten führte zur Bildung neuer Mesophasen mit Schichtstrukturen (Abbildung 15 E). In den lamellaren Mesophasen sind die aromatischen Einheiten parallel zu den Schichtebenen angeordnet. Je nach Orientierungs- und Positionsordnung der Biphenylreste unterscheidet man eine Reihe von Subtypen, die als lamellar nematisch und smektisch bezeichnet wurden.

Die Nanophasentrennung von Stab-Knäuel-Blockmolekülen führt ebenfalls zu einem interessanten Selbstorganisationsverhalten. Stupp und Mitarbeiter synthetisierten das Mintriblockcopolymer **54**,^[10] das zwischen 130 und 262 °C als thermotrope Flüssigkristallphase vorliegt. Durch einen Kristallisationsprozess entstehen pilzförmige supramolekulare Nanostrukturen von **54**. Lee und Mitarbeiter entwarfen Knäuel-Stab-Knäuel- und Stab-Knäuel-Moleküle mit starren



aromatischen Teilstrukturen und Poly(propylenoxid)-Einheiten.^[178–180] Die Länge des Knäuel-Teils bestimmt, in welcher Weise sich die Moleküle anordnen. Das Knäuel-Stab-Knäuel-Molekül **55** liegt zwischen 92 und 153 °C in einer hexagonal kolumnaren Phase vor (Abbildung 16). Im Säulen-

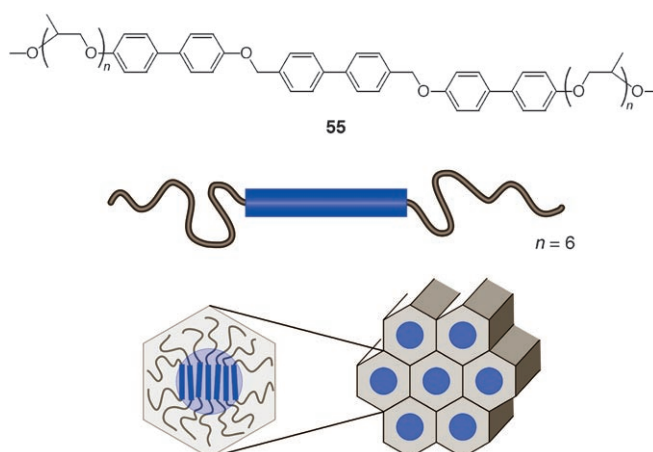


Abbildung 16. Die Selbstorganisation des Knäuel-Stab-Knäuel-Moleküls **55** führt zur Bildung einer hexagonal kolumnaren Phase.

inneren befinden sich die starren Stäben in paralleler Anordnung, während die flexiblen Knäuel-Einheiten den Raum zwischen den Säulen füllen. Ein starres keilförmiges Blockmolekül mit einem Poly(ethylenoxid)-Teil (PEO) als Knäuel-Einheit baut eine Vielzahl flüssigkristalliner Strukturen auf.^[181] Knäuel-Stab-Mesogene auf Polyisopren-Basis wurden

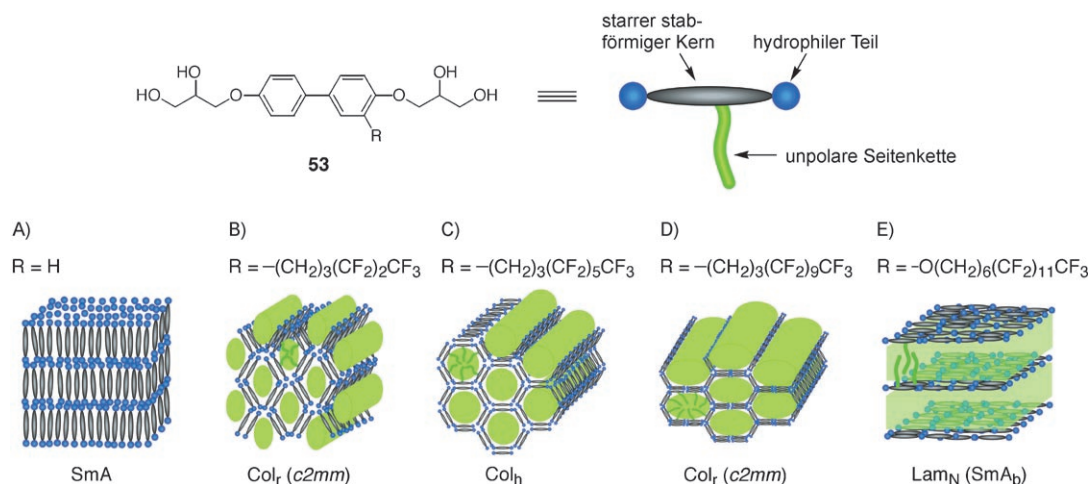


Abbildung 15. Flüssigkristallphasen starrer Bolaamphiphile **53** mit unpolaren Seitenketten: smektisch A (SmA), rechtwinklig kolumnar (Col_r), hexagonal kolumnar (Col_h), lamellar nematisch (Lam_N), biaxial smektisch A (SmA_b).

durch lebende radikalische Polymerisation mit einem stabförmigen Blockmolekül als Makroinitiator hergestellt.^[182]

Eine neue Klasse mikrophasengetrennter Flüssigkristalle – organisch-anorganische Hybride – wurde entwickelt, um Quantenpunkte anzuordnen (Abbildung 17).^[183] Gentech-

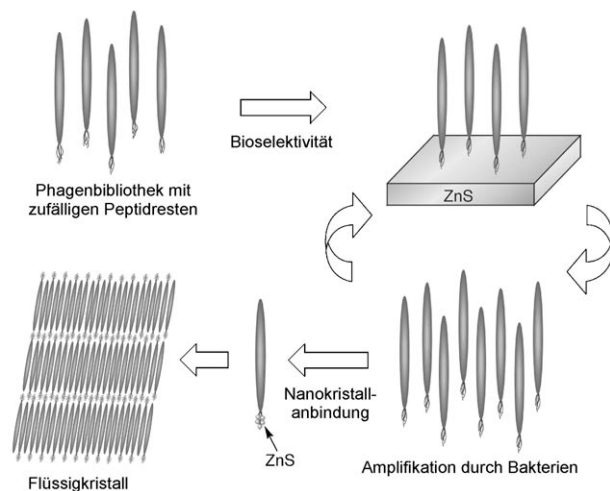


Abbildung 17. Orientierung von Nanokristallen durch die Phagendisplay-Methode.

nisch hergestellte M13-Bakteriophagen mit monodisperser Größen- und Formverteilung bilden in Lösung flüssigkristalline Strukturen. Beim Screening von Phagendisplay-Bibliotheken fiel die Auswahl auf den M13-Bakteriophagen, der spezifisch an ZnS-Kristalloberflächen bindet; er wurde geklont und auf Flüssigkristallkonzentration vermehrt. Suspensionen eines Komplexes aus dem Phagen und ZnS-Nanokristallen bilden lyotrope lamellare Phasen, in denen die Quantenpunkte aufgrund der Flüssigkristallordnung der Phagen anisotrop verteilt sind. Dieser bioselektive Ansatz ist auch auf die Anordnung von Goldnanopartikeln und kleinen organischen Molekülen anwendbar.^[184]

2.3. Neue Molekülformen

Die Molekülform ist ein wesentlicher Faktor beim Design von Flüssigkristallen, da sie die Packung der Moleküle und ihre Ordnung vorgibt. Stab und Scheibe sind die Grundformen thermotroper Mesogene. Die Beziehung zwischen diesen konventionellen Molekülformen und ihren flüssigkristallinen Eigenschaften wurde intensiv untersucht.^[1] In jüngster Zeit häuften sich Studien zu Molekülen mit unkonventioneller Form, z.B. Bananenform,^[185–187] polycatenaren^[188] und dendritischen Molekülen.^[189–191] Auch die Koordination an Metallionen erzeugt neue mesogene Strukturen wie Metallomesogene und supramolekulare Polymere,^[192–194] die bereits das Thema von Übersichten waren.^[186,188,192,193] In diesem Abschnitt wird die Selbstorganisation einiger unkonventioneller Molekülformen beschrieben: Kegel-,^[195–197]

Federball-,^[198,199] Dendrimer/Dendron-,^[189–191,200–202] Stab-/Dendron-^[203] und Ringform (Abbildung 3).^[204] Neue supramolekulare Funktionsmaterialien können aus derart geformten Molekülen erhalten werden, weil diese aufgrund ihrer Blockstruktur geordnete hierarchische und nanophasengetrennte Aggregate bilden.

Die Selbstorganisation aufgrund der Molekülform kann zu polaren Flüssigkristallen führen.^[205] Ein Ansatz nutzt starre Moleküle mit unkonventionellen Formen. Moleküle mit Kegelstrukturen wurden eindimensional gestapelt.^[195–197] Das Nanofederball-Molekül **56** mit kegelförmigen Hohlräumen liegt bis ca. 140 °C in hexagonal kolumnaren Mesophasen vor (Abbildung 18).^[198] Das Anbringen von je fünf aro-

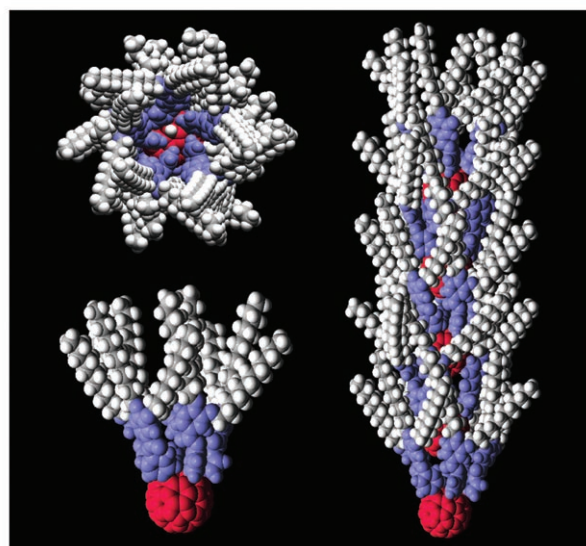
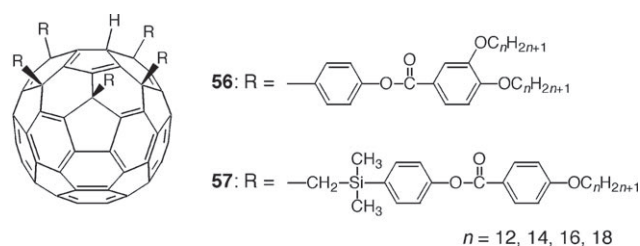


Abbildung 18. Die Federball-Moleküle **56** und **57** mit je einem Fullerenrest als Spitze und die Stapelung von **56**.^[198]

matischen Gruppen an einen Fünfring eines C₆₀-Fullerens ergibt kegelförmige Moleküle, die sich in säulenförmigen Aggregaten stapeln. In Gegenwart von Dodecan als Lösungsmittel bilden sich nematisch kolumnare und hexagonal kolumnare Phasen. Durch Einführen von Silyl-Spacern wurde das „tassenförmige“ Molekül **57** erhalten,^[199] dessen größerer Hohlraum ein zweites Fullerenmolekül tief in seinem Inneren aufnehmen kann. Dies führt zu einer thermisch stabileren kolumnaren Phase: Die Umwandlung zwischen kolumnarer und isotroper Phase erfolgt bei rund 180 °C.

In den vergangenen 20 Jahren haben Dendrimere und Dendrone für die Polymerchemie und Materialforschung an Bedeutung gewonnen.^[206] Einige mesogene Dendrimere und Dendrone sind die ersten Vertreter einer neuen Klasse selbstorganisierter Materialien.^[189–191, 200–202, 207] Man unterscheidet zwei Arten mesogener Dendrimere. Bei der ersten Art wirkt die selbstorganisierte Struktur der Dendrimere oder Dendrone schon als supramolekulares Mesogen. Percec und Mitarbeiter synthetisierten viele mesogene Dendrone und Dendrimere.^[208–210] Sie berichteten, dass sich kegelförmige Dendrone **58** zu einem kugelförmigen supramolekularen Dendrimer zusammenlagern, das eine micellare kubische Phase (*Pm3n*) bildet; hingegen ordnen sich die flachen, halbkreisförmigen Dendrone **59** zu einer kolumnaren Phase (Abbildung 19). Bei selbstorganisierten Dendrimeren wurde eine komplexe flüssigkristalline Phasenstruktur beobachtet, deren tetragonale Einheitszelle 30 kugelförmige supramolekulare Dendrimere enthält.^[210] Wiesner und Mitarbeiter zeigten, dass amphiphile mesogene Dendrimere eine Vielfalt von Phasenstrukturen aufbauen können.^[211, 212]

In der zweiten Art von Dendrimeren bestimmen stabförmige Mesogene die Flüssigkristallordnung; Carbonsila-

ne,^[191] Poly(propylenimin),^[200] Poly(amidoamin)^[201] und verschiedene Polyester^[189] wurden dabei als Rückgrat verwendet, und auch Fullereinheiten wurden in das Zentrum von Dendrimeren eingebaut.^[189] Zu Dendrimeren dieser zweiten Art liegt eine gute Übersicht vor.^[213] In „Janus-Molekülen“^[214, 215] wie **60** sind zwei Einheiten kombiniert: Eine Molekülhälfte enthält drei Cyanbiphenylreste, die andere drei chirale Phenylbenzoatreste. Abbildung 20 zeigt den unterschiedlichen Charakter dieser Mesogene. Das Janus-Molekül **60** bildet zwischen –3 und 34 °C eine chirale smektische C-Phase und zwischen 34 und 61 °C eine cholesterische Phase.

Stupp und Mitarbeiter stellten Mesogene her, indem sie stabförmige aromatische Einheiten und Dendrone miteinander verbanden.^[203] Verbindung **61** organisiert sich unterhalb von 114 °C spontan zu einer kubischen Phase. Die ringförmige Verbindung **62** ist ein Beispiel für eine neue Art diskotischer Moleküle;^[204] sie liegt beim Abkühlen zwischen 130 und 103 °C als kolumnare Phase vor. Da die röhrenförmigen Aggregate von **62** kleine Mengen Silbertriflat in den Säulen aufnehmen, ohne dass die Flüssigkristallordnung zerstört wird, bieten sie sich als Kandidaten für Ionenkanäle an.

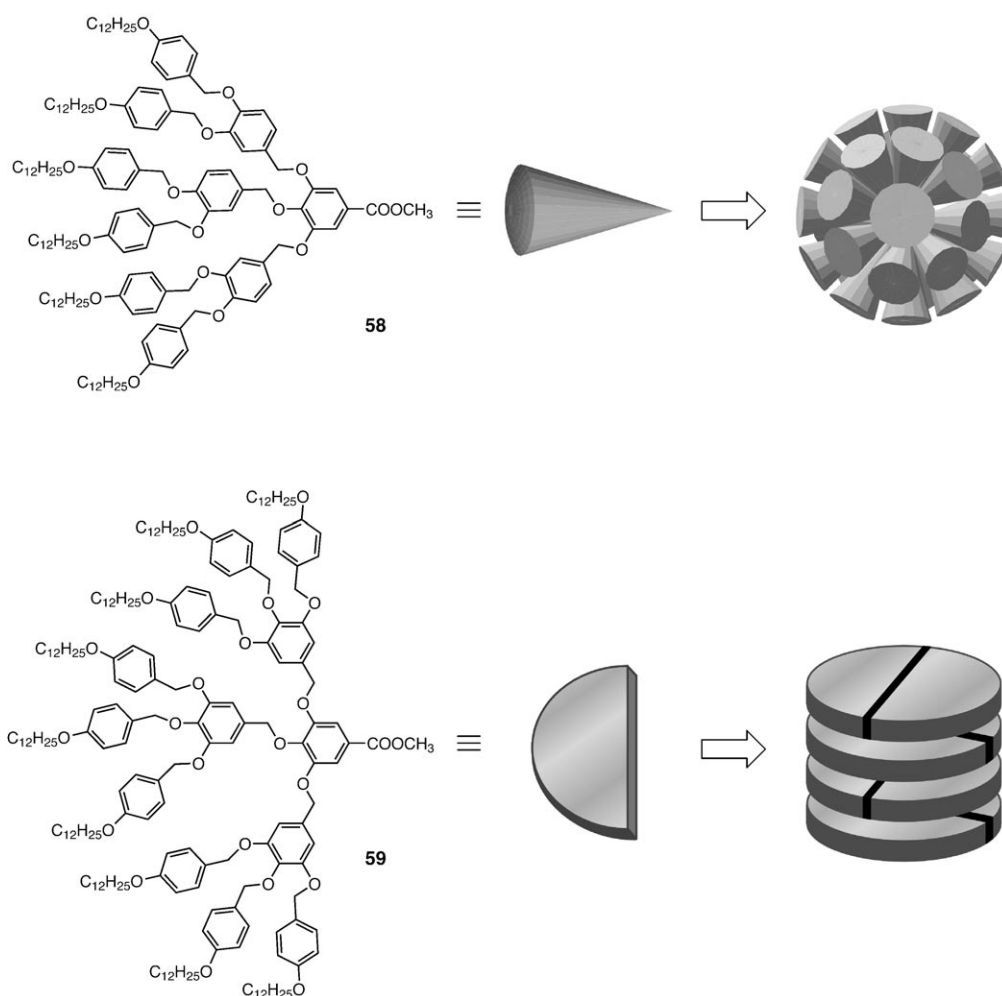


Abbildung 19. Selbstorganisation der kegelförmigen Monodendrone **58** und halbkreisförmigen Monodendrone **59**.

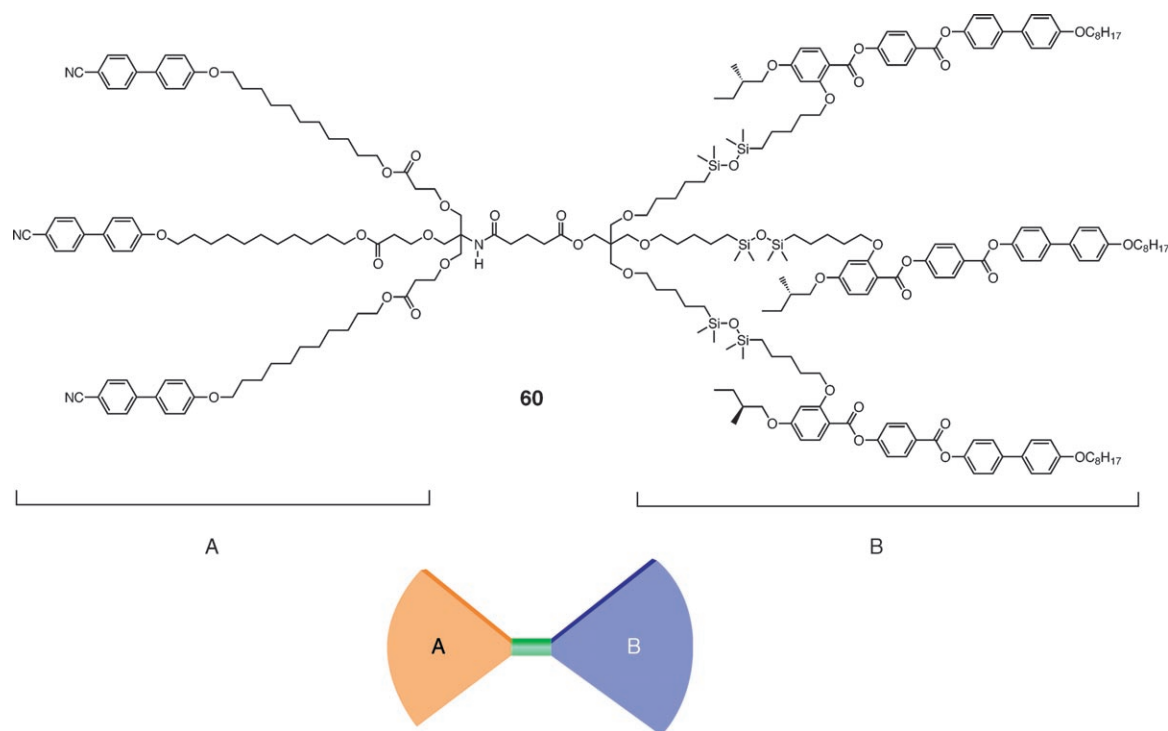
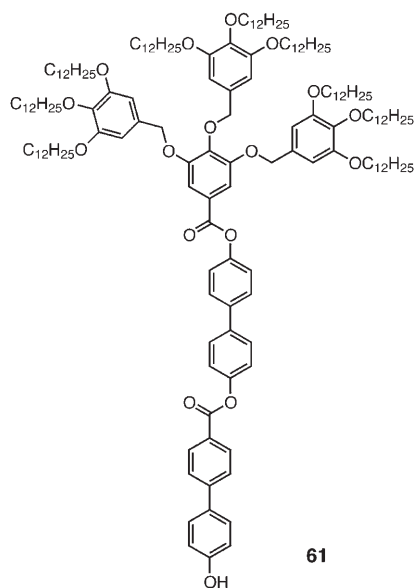
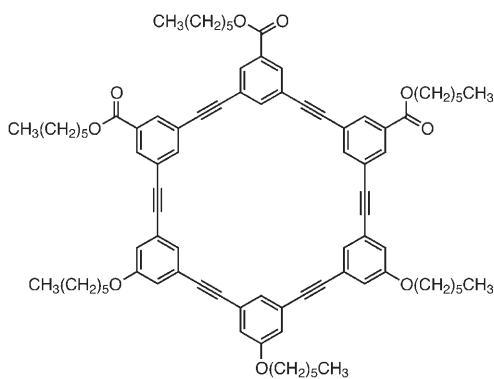


Abbildung 20. Das Janus-Mesogen **60** enthält zwei unterschiedliche Reste: Molekülteil A ist achiral, die terminal angehängten Mesogene bilden bevorzugt smektische Phasen. Molekülteil B enthält seitlich angeknüpfte chirale Mesogene, die nematische Phasen bevorzugen.



61



62

2.4. Neue Ansätze für funktionelle Flüssigkristalle

Das Zusammenspiel von supramolekularen Wechselwirkungen, Nanophasentrennung und unkonventionellen Molekülformen hat zu neuen flüssigkristallinen Materialien geführt. Ein weiterer wichtiger Parameter beim Design funktioneller Flüssigkristalle ist die Chiralität,^[34, 77, 78, 216–219] auf die wir in diesem Aufsatz jedoch nicht detailliert eingehen werden. Die Einführung von asymmetrischen Strukturen –

also von Chiralität – führt zu interessanten elektrischen und optischen Eigenschaften wie Ferroelektrizität^[216] und Selektivreflexion.^[220] Auch Grenzflächen spielen eine wesentliche Rolle: Wechselwirkungen an der Grenzfläche von Flüssigkristallen und Polymeren sind von großer Bedeutung für die Herstellung von elektrooptischen Anzeigen nach dem Prinzip der Drehzelle (verdrillt nematische Zelle; twisted nematic cell).^[1, 8] In orientierten Zuständen mit langreichweitiger Ordnung an Grenzflächen können spezielle Eigenschaften verstärkt werden. Darüber hinaus können molekulare Erkennung,^[221] Photochromie^[222, 223] und dynamisches Verhalten an Grenzflächen^[224, 225] den Flüssigkristallen dynamische Funktionen verleihen. Das Wechselspiel zwischen diesen Einflüssen vermag einen neuen Weg zu selbstorganisierten weichen Funktionsmaterialien zu öffnen. Im nächsten Abschnitt sind einige kombinierte Ansätze zum Design funktioneller Flüssigkristalle beschrieben.

3. Funktionelle flüssigkristalline Aggregate

In diesem Abschnitt wird das Design flüssigkristalliner Aggregate für spezielle Funktionen beschrieben. Ein Vorteil

von Flüssigkristallen als Funktionsmaterialien liegt in der Dynamik und Mobilität ihrer selbstorganisierten Strukturen. Die molekulare Ordnung in diesen Zuständen kann durch äußere Reize beeinflusst werden, wie etwa durch Temperatur oder elektrische Felder. Darüber hinaus lassen sich von Flüssigkristallen wesentlich leichter große orientierte Monodomänen erhalten als von organischen Einkristallen oder Polymeren. Wir werden die Bedeutung der supramolekularen Organisation mehrerer zusammenpassender Moleküle und der Kontrolle der Phasentrennung von der Nanometerebene bis hinauf zur Zentimeterebene für das Design leistungsfähiger Funktionsmaterialien aufzeigen.^[5,9,10]

3.1. Elektronik und Ionik

Ein vielversprechender Ansatz zur Herstellung funktionseller Flüssigkristalle besteht im Aufbau anisotroper elektronen-, ionen- oder protonenleitender Materialien durch Nanophasentrennung. Der Schlüssel zum Erfolg liegt in der Kontrolle der makroskopischen Orientierung leitfähiger Nanostrukturen.^[226–228]

3.1.1. Eindimensionale Leiter

Der Verwendung kolumnarer Aggregate als eindimensionale Elektronen- oder Lochleiter gilt großes Interesse.^[51,52,229] Bei einer Methode werden π -konjugierte scheibenförmige Moleküle wie Triphenylen-, Hexabenzocoronon- oder Phthalocyanin-Derivate in flüssigkristallinen kolumnaren Strukturen gestapelt.^[230–237] Ketten von Wasserstoffbrücken parallel zur Säulenachse erhöhen die Leitfähigkeit, da der π - π -Abstand verringert wird.^[238]

Eine Kombination von elektronischer Donor-Acceptor-Wechselwirkung (EDA) und Nanophasentrennung führt zu selbstorganisierten leitfähigen Flüssigkristallen. Die Ladungsträgermobilitäten der Komplexe werden durch die Bildung flüssigkristalliner Aggregate von Dendronen und deren Nanophasentrennung erhöht (Abbildung 21).^[239] Verschiedene Donor- oder Acceptorreste wurden an den Spitzen fluorierter Dendrone angebracht. Solche Dendrone bilden eindimensionale kolumnare Phasen, bei denen sich die Kopfgruppen in der Mitte der Säulen befinden; diese Anordnung wird durch die Nanophasentrennung von fluorierten Seitenketten und aromatischen Gruppen begünstigt. Lagern sich amorphe Polymere, die komplementäre Acceptor- oder Donorreste enthalten, mit solchen Dendronen zu selbstorganisierten Strukturen zusammen, so befinden auch sie sich aufgrund der Bildung von EDA-Komplexen in der Mitte der Säulen. Die Ladungsträgermobilität in diesen EDA-Komplexen ist um zwei bis fünf Größenordnungen höher als in vergleichbaren amorphen EDA-Komplexen.

Die Aggregation polymerisierbarer ionischer Amphiphile **63** und wasserlöslicher Vorstufen **64** für leitfähige Polymere in kolumnaren Strukturen führt zu elektroaktiven Filmen.^[240] Eine wässrige Lösung mit einem amphiphilen Monomer und Poly(*p*-xyloldimethylsulfoniumchlorid), einer Vorstufe von Poly(*p*-phenylvinyl) (PPV), bildet lyotrope inverse hexagonale Phasen (Abbildung 22). Hexagonale Anordnungen

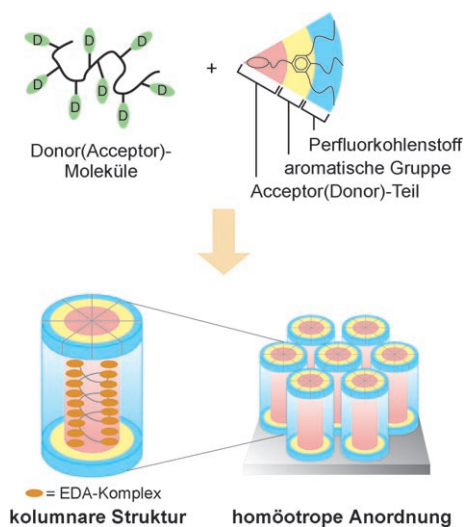


Abbildung 21. Supramolekulare Flüssigkristalle mit eindimensionalen Strukturen und Charge-Transfer-Wechselwirkungen.

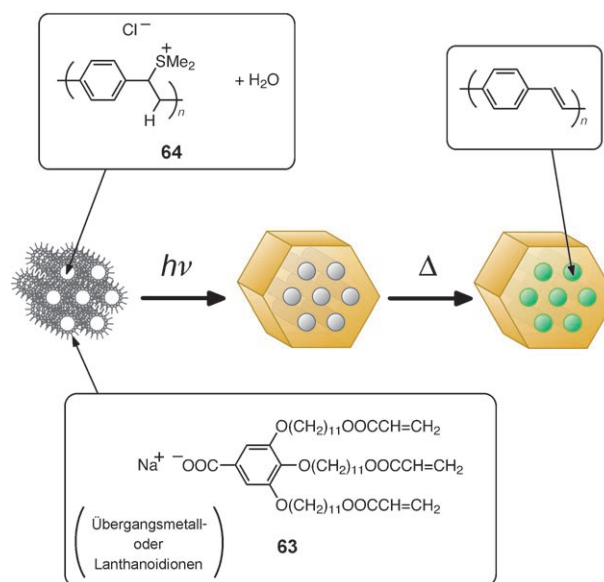


Abbildung 22. Bildung von geordnetem PPV in einer hexagonalen Polymermatrix.

von PPV-Nanodrähten werden durch Wärmebehandlung der Vorstufe und Polymerisation der Amphiphile erhalten. In diesen nanoskopisch phasengetretenen Strukturen sind die photophysikalischen Eigenschaften von PPV verbessert.^[241]

Auch supramolekulare flüssigkristalline Strukturen auf der Grundlage von Polyanilin (PANI) sind bekannt.^[242] Hoch geordnetes, mit Camphersulfonsäure dotiertes PANI, das über Wasserstoffbrücken an 4-Hexylresorcin komplexiert ist, hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit von 0.5–1.0 Scm⁻¹ (ungeordnetes dotiertes PANI: ca. 5.0 × 10⁻³ Scm⁻¹). Dies ist wahrscheinlich auf den Einschluss der PANI-Ketten in supramolekulare Zylinder zurückzuführen, die durch die Zugabe von 4-Hexylresorcin gebildet werden.

In kolumnaren ionischen Flüssigkristallen wurde eindimensionale Ionenleitung beobachtet (Abbildung 23).^[227] Ionische Flüssigkeiten sind vielversprechend für den Einsatz in

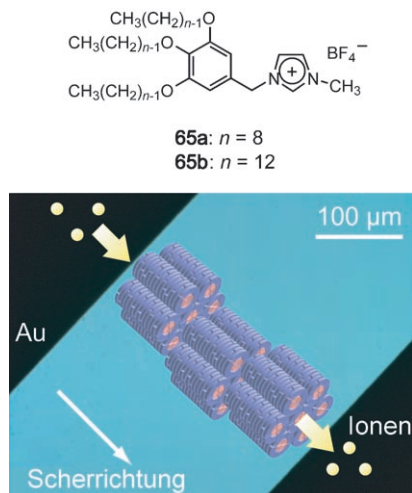
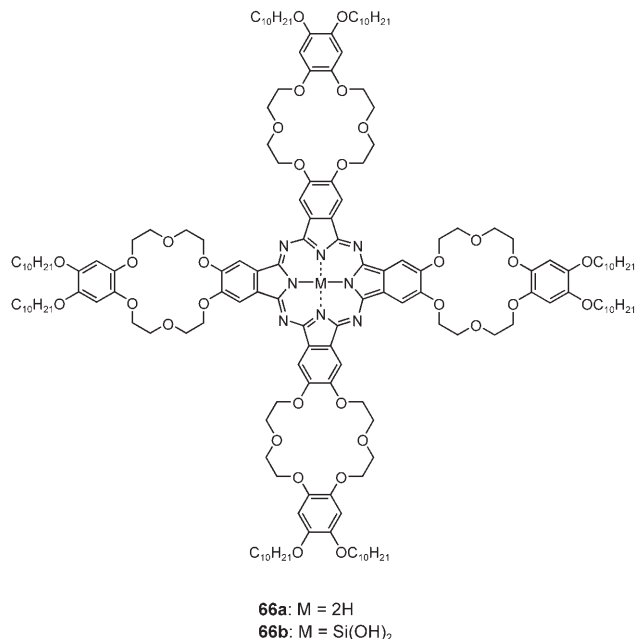


Abbildung 23. Orientierte eindimensionale ionenleitende Flüssigkristalle von **65a** und **65b**. Die kolumnaren ionischen Flüssigkristalle sind homogen-planar auf den Substraten orientiert.

elektrochemischen Bauelementen, als Lösungsmittel und in der Katalyse.^[243–245] Zwar wurden in den meisten Fällen isotrope Flüssigkeiten verwendet, ihre Eigenschaften können jedoch in anisotropen Strukturen verstärkt werden. Wir erwarten die ionischen Mesogene **65**, die aus zwei unverträglichen Teilen bestehen: einem ionischen Imidazoliumsalz und hydrophoben Alkylresten. Die Selbstorganisation und nanoskopische Phasentrennung der Verbindungen führt zu kolumnaren Flüssigkristallstrukturen mit inneren Ionenleitungswegen.^[227] Diese kolumnaren Phasen sind über einen weiten Temperaturbereich stabil (einschließlich Raumtemperatur). Höhere Werte der Ionenleitfähigkeit und ihrer Anisotropie wurden in makroskopisch orientierten Proben von **65** gemessen, die durch mechanisches Scheren zwischen Goldelektroden erhalten wurden (Abbildung 23); dagegen zeigen nicht durch Scheren orientierte kolumnare Proben keine Anisotropie der Ionenleitfähigkeit. Dies ist das erste organische Material, für das eine eindimensionale Ionenleitfähigkeit durch Messungen der Anisotropie der Ionenleitfähigkeit bestätigt wurde. In früheren Arbeiten wurden durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen stabilisierte ionische Flüssigkristallkomplexe aus Metallsalzen und Kronenethern,^[237,246–248] Azakronenethern^[249] oder Poly(ethylenoxid)^[250] synthetisiert, es konnte jedoch keine anisotrope, eindimensionale Ionenleitfähigkeit festgestellt werden. Die Ionenleitfähigkeit dieser Materialien sollte gering sein, da die flüssigkristallinen Strukturen nicht makroskopisch orientiert wurden und somit keine langreichweitigen Leitungswege entstanden.

Bei der Synthese von Phthalocyanin-Derivaten mit Kronenetherresten wurden Ionenkanäle mit elektronischen

Drähten kombiniert.^[237,246] Die Verbindungen **66a** und **66b** bilden supramolekulare Drähte in hexagonal kolumnaren Phasen. Durch Nanophasentrennung erhält man die ge-



wünschten selbstorganisierten Strukturen: In diesem Fall ist ein zentraler elektronischer Draht aus gestapelten Phthalocyanin-Einheiten von vier Ionenkanälen aus Kronenethern und isolierenden Kohlenwasserstoffketten umgeben.

Anisotrope Protonenleitung wurde in den Blockcopolymeren **67** mit supramolekularen Seitenketten beobachtet.^[11,251,252] Diese Komplexe aus Polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-PVP), Toluolsulfonsäure und 3-Pentadecylphenol bilden hierarchische phasengeordnete Strukturen (Abbildung 24). Die Mikrophasentrennung der kovalent

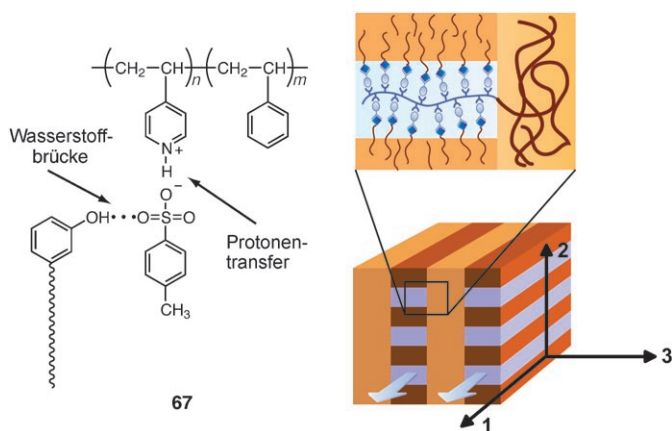


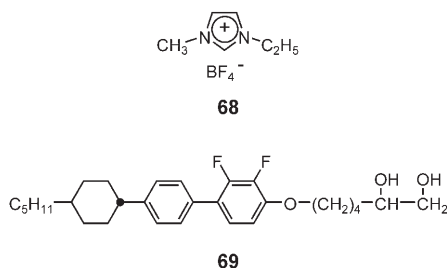
Abbildung 24. Das orientierte Polymer **67** mit supramolekularen Seitenketten zeigt anisotrope Protonenleitung in drei Richtungen.

verknüpften PS- und PVP-Blöcke führt zu lamellaren Strukturen. Im PVP-Block stabilisieren Wasserstoffbrücken zwischen Phenolresten und PVP zusätzliche lamellare Nanostrukturen. Die größeren lamellaren Strukturen können durch Scherfluss zu einer Monodomäne orientiert werden. In diesen hierarchischen Strukturen ist die Protonenleitfähigkeit in drei makroskopischen Richtungen unterschiedlich.

3.1.2. Zweidimensionale Leiter

Die Organisation elektroaktiver π -konjugierter Moleküle führt in einem weiten Molmassenbereich zu zweidimensional (photo)leitfähigen Materialien.^[253–255] Komplexe aus Polyanilin und Arylphosphonsäuren bilden durch Nanophasentrennung lyotrope lamellare Phasen.^[256]

Wir demonstrierten zweidimensionale Ionenleitung anhand nanostrukturierter Schichtmaterialien, darunter ein PEO-haltiges Polymer^[226] und ein Imidazolderivat.^[257–260] Wir zeigten durch anisotrope Messungen, d. h. parallel und senkrecht zu den Schichten der ionischen Flüssigkristalle,^[228] dass die zweidimensionale Ordnung auf die Selbstorganisation der konventionellen ionischen Flüssigkeit **68** und hydroxyfunktionalisierter Flüssigkristallmoleküle **69** zurückzuführen ist. Die Wechselwirkungen zwischen den Hydroxygruppen und



der ionischen Flüssigkeit stabilisieren die Nanoschichtstruktur. Die Ionenleitfähigkeit ist parallel zur smektischen Schicht höher als senkrecht dazu (innerhalb der Schichten $5.7 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei 50°C , senkrecht dazu 84-mal geringer).

Orientierte phasengetrennte Nanostrukturen können durch In-situ-Photopolymerisation von PEO-haltigen Monomeren konserviert werden.^[226] Die Komplexe von polymerisierbaren Flüssigkristallblockmolekülen, die PEO-Reste enthalten, mit Lithiumsalzen bilden smektische Phasen. Eine UV-Bestrahlung der homöotrop orientierten Komplexe in der smektischen A-Phase führt zur Bildung freistehender Filme. Der Polymerkomplex **70**/LiOSO₂CF₃ hat eine makroskopisch orientierte Nanoschichtstruktur (Abbildung 25). In orientierten Filmen wurde bei 35°C eine Ionenleitfähigkeit von $1.5 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ parallel zu den Schichten gemessen, die 5000-mal höher ist als senkrecht dazu. Makroskopisch orientierte Filme wurden auch aus dem mesogenen Polymer **71** hergestellt, dessen Seitenketten einen ionischen Rest an ihrem Ende tragen.^[257] In diesem Fall sind die ionischen Reste direkt an die Seitenkette der mesogenen Polymere geknüpft,

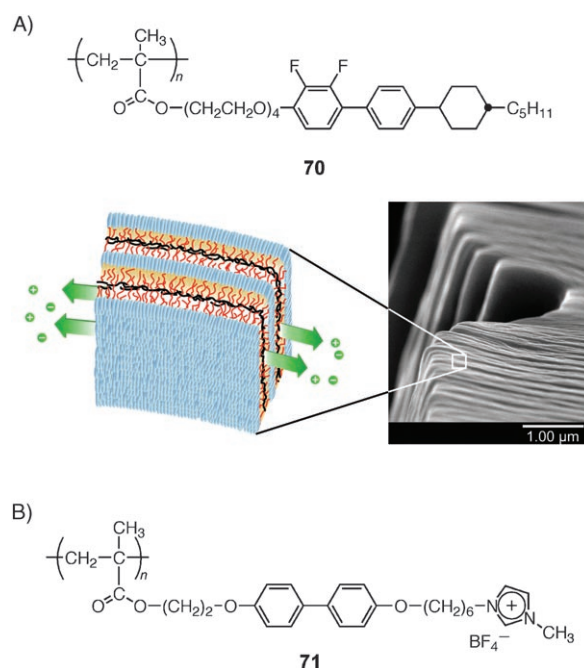
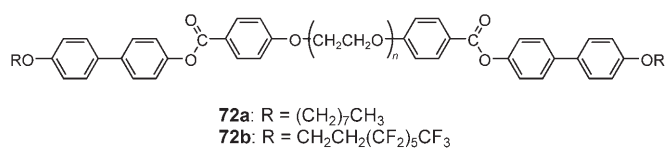


Abbildung 25. A) Nanostrukturen anisotrop ionenleitender Filme des mesogenen Komplexes **70**/LiOSO₂CF₃.^[226] B) Das Polymer **71** trägt einen ionischen Rest an der mesogenen Seitenkette.

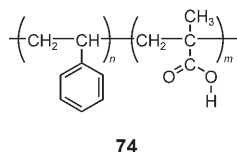
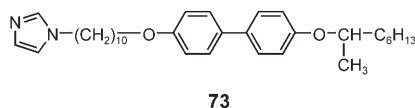
sodass eine zweidimensionale Ionenleitung in den smektischen Nanostrukturen resultiert.

Auch selbstorganisierte Schichtstrukturen aus Stab-Knäuel-Stab-Blockmolekülen mit PEO-Teil (**72a**) fanden Anwendung in anisotrop ionenleitenden Materialien.^[261–266] Eine derartige Nanophasentrennung von smektischen Verbindungen war mit der Einführung von Perfluoralkylketten in den Stabresten beabsichtigt (**72b**).^[267] In diesen Fällen bilden die drei Komponenten (Perfluoralkylreste, aromatische Mesogene und PEO-Reste) dreifache Nanoschichtstrukturen mit hohen Ionenleitfähigkeiten.



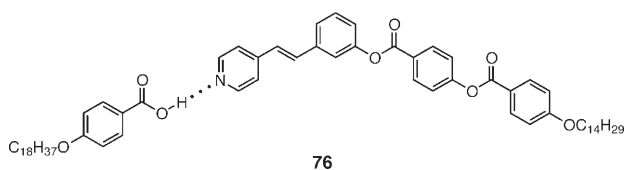
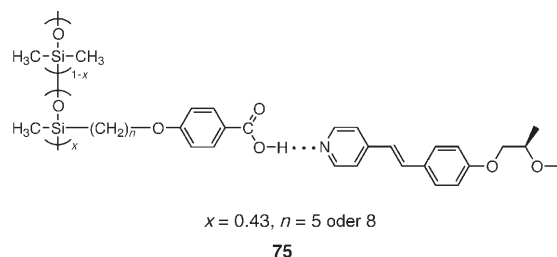
3.2. Optik und Ferroelektrizität

Auch photonische Materialien können flüssigkristalline Strukturen haben.^[268] Thomas und Mitarbeiter synthetisierten photonische Materialien mit Bandlücken im Bereich des sichtbaren Lichts, die sich durch Temperaturänderungen einstellen ließen.^[110] Aus dem Mesogen **73** mit terminalen Imidazolylgruppen^[102] und Polystyrol-*block*-Polymethacrylsäure (**74**) erhielten sie wasserstoffverbrückte supramolekulare Komplexe, die eindimensionale lamellare Strukturen bilden. Ein Film aus einem Komplex mit einem Mesogen-



Stoffmengenanteil von 0.60 zeigt bei senkrechtem Einfall eine photonische Bandlücke im Bereich grünen Lichts (560 nm). Beim Erwärmen verschiebt sich die Reflexionsfarbe der Probe langsam nach Orange (600 nm), da sich der Brechungsindex mit abnehmender Ordnung der wasserstoffverbrückten Schichten ändert. Diese supramolekularen Materialien können auch als Polarisationsfilter eingesetzt werden, wenn der Brechungsindex von Polystyrol mit dem außerordentlichen Brechungsindex der wasserstoffverbrückten Schichten übereinstimmt.^[110]

Ferroelektrizität tritt in supramolekularen Flüssigkristallen mit chiral smektischen C-Phasen auf.^[96,269] Elektrooptisches Verhalten wurde für Mischungen aus Stilbazol- und Benzoessäurederivaten beobachtet, wenn eine Komponente optisch aktiv ist. Beispielsweise bildet der supramolekulare Komplex **75** ferroelektrische smektische Phasen.^[96] Kürzlich



wurde auch das bananenförmige supramolekulare Mesogen **76** hergestellt.^[73] Wegen der Weichheit und Flexibilität der Mesogene könnte ein geeignetes Design die elektrooptischen Eigenschaften dieser supramolekularen Verbindungen verbessern. Die Auswirkungen seitlicher Wasserstoffbrücken wurden anhand der ferroelektrischen Phase einer chiralen Fluorenolverbindung untersucht.^[270] Diese chirale smektische C-Phase wird durch Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxygruppe und der Ester-Carbonylgruppe stabilisiert.

Quasiferroelektrizität wurde in Flüssigkristall-Monodomen aus einfachen Amphiphilen beobachtet (Abbildung 26). Für die smektische A-Phase des Amphiphils **77** mit Phosphoniumchlorid-Kopfgruppe wurde Frequenzverdoppe-

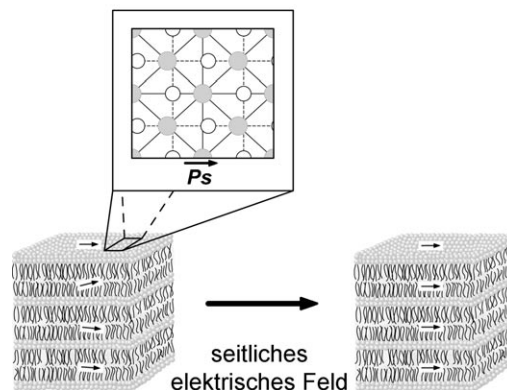
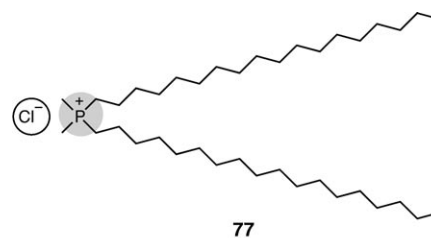


Abbildung 26. Das Amphiphil **77** bildet eine quasiferroelektrische Struktur.

lung nachgewiesen; die Schichtbildung ist auf Nanophasentrennung zurückzuführen.^[271] Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen weisen darauf hin, dass die nicht zentrosymmetrische Anordnung der Ionen ($[\text{PH}_4\text{-Cl}^-\text{-PH}_4]^+$) eine Schlüsselrolle bei der spontanen Polarisation in der Schichtebene und damit bei der Frequenzverdopplung spielt. Da dieses einfache Amphiphil leicht verarbeitbar ist und seine Frequenzverdopplungseigenschaften eingestellt werden können, gilt es als vielversprechend für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen.

3.3 Biologische Funktionen

In biologischen Systemen entstehen durch Selbstorganisation supramolekulare flüssigkristalline Strukturen, und einige Biomoleküle bilden lyotrope flüssigkristalline Phasen. Safinya und Mitarbeiter berichteten über supramolekulare lyotrope Flüssigkristallphasen von Komplexen aus kationischen Lipiden und DNA.^[16,272] Zwar wusste man, dass die Kombination kationischer Liposomen mit DNA die Transfektionseffizienz steigert,^[273] der Mechanismus war jedoch unbekannt. Sie wiesen nach, dass ionische Wechselwirkungen zwischen DNA und den kationischen Liposomen die Selbstorganisation zu lyotropen lamellaren oder invers hexagonalen Phasen bewirken. In diesen Fällen bildet DNA geordnete Schichtstrukturen, die zwischen die Lipidmembranschichten interkalieren, oder sie befindet sich im Inneren der Säulen des hexagonalen Gitters (Abbildung 27). Diese supramolekularen Strukturen könnten zur Entwicklung neuartiger Verfahren beitragen.^[16,273]

Hydrogele aus lyotropen lamellaren Phasen entstanden aus Blockmolekülen durch Zugabe eines physikalischen Vernetzers, der die Schichten miteinander verbindet.^[274,275]

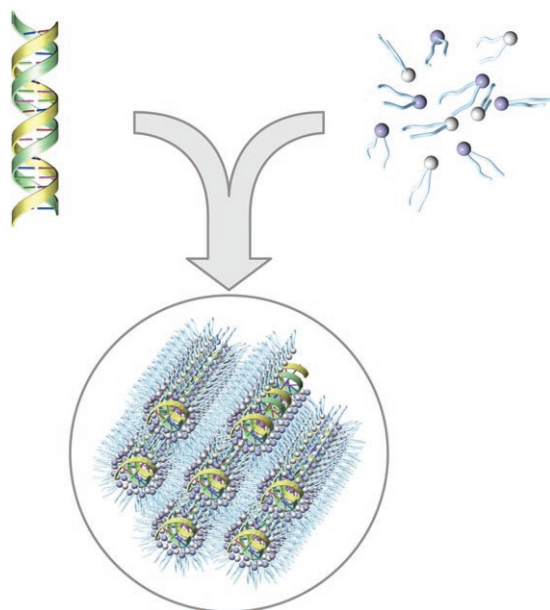


Abbildung 27. Supramolekulare inverse hexagonale kolumnare Phase eines Komplexes aus DNA und kationischen Liposomen.

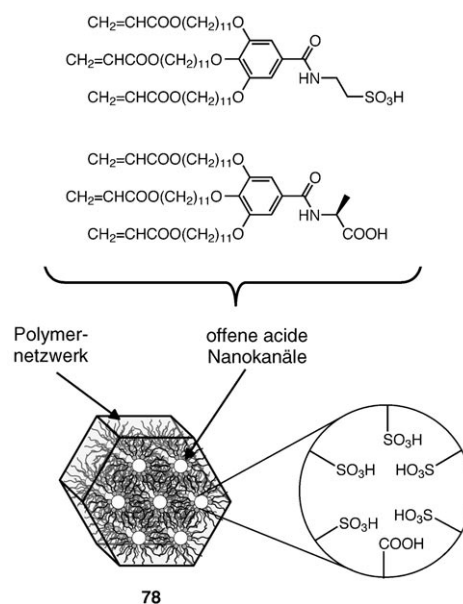


Abbildung 28. Das nanostrukturierte Harz **78** wirkt als Heterogenkatalysator.

Diese Hydrogele können möglicherweise als biologisch aktive supramolekulare Materialien beim Wirkstofftransport oder beim Heilen von Geweben eingesetzt werden.

3.4. Katalyse und Synthesetemplate

Geordnete nanostrukturierte Flüssigkristalle können für die Herstellung von Heterogenkatalysatoren wie anorganischen Zeolithen oder Molekularsieben verwendet werden. Organische Mesogene wurden selbst nicht als Katalysatoren eingesetzt, bis Gin und Mitarbeiter über katalytische amphiphile Mesogene berichteten.^[276–280] Sie zeigten, dass vernetzte lyotrope Flüssigkristallaggregate effektive Katalysatoren sein können (Abbildung 28). In diesen Systemen sind die reaktiven Kopfgruppen amphiphiler Moleküle im Inneren der Zylinder in lyotropen inversen hexagonalen Phasen (H_{II}) konzentriert. Vernetzte H_{II} -Phasen sind hoch reaktive oder selektive Katalysatoren: Beispielsweise wirkt das nanostrukturierte Harz **78**, das durch Copolymerisation von amphiphilen Monomeren mit SO_3H - und COOH -Resten erhalten wurde, als Brønsted-Säure-Katalysator bei der hochselektiven Veresterung von Benzylalkohol mit 1-Hexancarbonsäure (Abbildung 28).^[280] Diese nanostrukturierten organischen Materialien können bezüglich der Größe und des pH-Werts ihrer aktiven Zentren für weitere Anwendungen maßgeschneidert werden.

Kim und Mitarbeiter entwickelten eine Synthesemethode für nanoporöse organische Materialien mithilfe supramolekularer flüssigkristalliner Template.^[281] Im 3:1-Komplex **79** bilden polymerisierbare Benzoesäurederivate doppelte Wasserstoffbrücken zu einem Benzotrisimidazol-Kern; so entsteht eine supramolekulare hexagonale flüssigkristalline Phase (Abbildung 29). Entfernt man das Template nach der

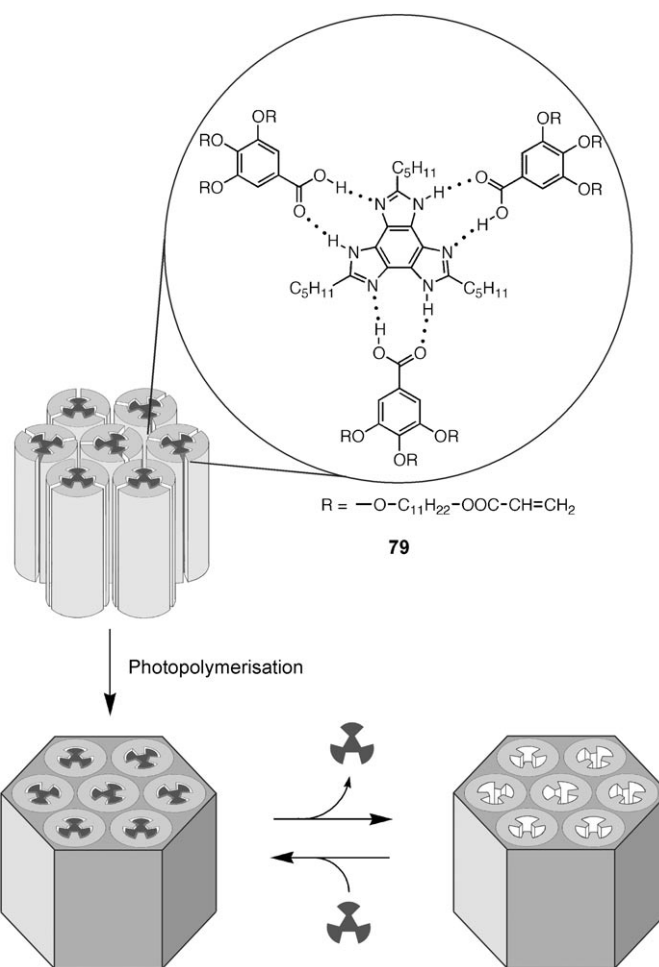


Abbildung 29. Mithilfe von supramolekularen flüssigkristallinen Templates wurden nanoporöse organische Materialien erhalten.

Polymerisation, so erhält man geordnete Kanäle in einer hexagonalen Struktur. Dieses nanoporöse Polymer zeigt eine recht hohe Durchlässigkeit für Stickstoffmoleküle und erkennt das ursprünglich vorhandene Templat. Solche nanoporösen organischen Materialien könnten sich für den Einsatz bei der Stofftrennung, der Katalyse und der Synthese von Nanoverbundmaterialien eignen.

4. Flüssigkristalline Verbundmaterialien

Flüssigkristalline Verbundmaterialien werden durch Mischen zweier unverträglicher Materialien hergestellt: Flüssigkristalle und Feststoffe liegen in getrennten Phasen vor.^[54,282–284] Hierin unterscheiden sie sich von den in Abschnitt 3 beschriebenen Flüssigkristallen, die Nanophasentrennung in einer einzigen flüssigkristallinen Phase zeigen. In flüssigkristallinen Verbundmaterialien gehen der Flüssigkristall und die feste Phase getrennte Phasenumwandlungen ein. Zwei Arten flüssigkristalliner Verbundmaterialien wurden entwickelt: 1) Verbundmaterialien aus Flüssigkristallen und festen kovalenten Polymeren.^[285–290] Beispiele hierfür sind die polymerdispertierten Flüssigkristalle (PDLs), deren elektrooptischen Eigenschaften intensiv untersucht wurden.^[54,285–290] 2) Verbundmaterialien aus Flüssigkristallen und festen selbstorganisierten niedermolekularen Verbindungen^[24,57] oder Nanopartikeln.^[291,292] Diese anisotropen weichen Feststoffe sind erst seit kurzem bekannt. Die Kombination von selbstorganisierten Fasern oder Nanopartikeln und flüssigkristalliner Ordnung führt zu Materialien mit neuen Strukturen und Funktionen. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf flüssigkristalline Verbundmaterialien, die durch Selbstorganisation erhalten wurden.

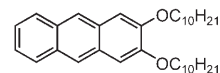
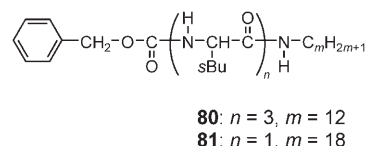
4.1. Flüssigkristalle mit selbstorganisierten Fasern

4.1.1. Strukturen physikalischer flüssigkristalliner Gele

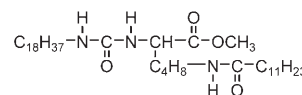
Physikalische flüssigkristalline Gele sind Verbundmaterialien, die aus Flüssigkristallen und einer kleinen Menge selbstorganisierter Fasern bestehen.^[24,58] Sie entstehen dadurch, dass sich niedermolekulare Verbindungen durch Bildung von Wasserstoffbrücken oder π - π -Wechselwirkungen in Flüssigkristallen zu Fasern organisieren.^[57,293,294] Diese Materialien sind weiche Festkörper, die flüssigkristalline Strukturen beibehalten. Da intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Gelbildnern gebildet und wieder gebrochen werden, zeigen solche Gele reversible thermische Sol-Gel-Umwandlungen.^[24,58,295–297]

In physikalischen flüssigkristallinen Gelen finden zwei Phasenumwandlungen unabhängig voneinander statt: 1) der Übergang zwischen flüssigkristallinem und isotropem Gel, der durch die Phasenumwandlung des Flüssigkristalls induziert wird, und 2) die Sol-Gel-Umwandlung, die durch die Assoziation und Dissoziation der Gelbildner zu Fasern hervorgerufen wird. Beide Phasenumwandlungen sind beobachtbar, wenn sie bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten. Die phasengetrennte Struktur der Gele kann durch Verwendung von Gelbildnern mit geeigneten Umwand-

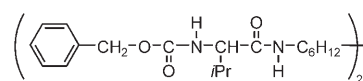
Gelbildner



82

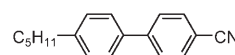


83

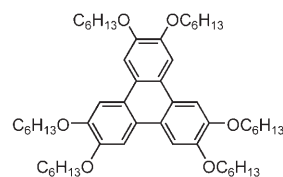


84

Mesogene



85



86

lungseigenschaften eingestellt werden (Abbildung 30).^[24,298–301] Tritt die Faserbildung des Gelbildners oberhalb der Klärtemperatur der flüssigkristallinen Komponente auf (Abbildung 30 A, Typ I), so entsteht ein zufällig im isotropen Medium dispergiertes Fasernetzwerk (Abbildung 30 B). Im Unterschied dazu lagert sich der Gelbildner in einer flüssigkristallinen Phase zu orientierten selbstorganisierten Fasern zusammen, und es entsteht ein orientiertes flüssigkristallines Gel (Abbildung 30 A, Typ II). In diesem Fall dient der Flüssigkristall als Templat. Die Morphologie der Fasern hängt stark von der Kombination aus Gelbildner und Flüssigkristall ab. Wasserstoffverbrückte Fasern aus **81** entstehen entlang der Schichtstruktur der smektischen A-Phase senkrecht zur Vorzugsrichtung der Flüssigkristallmoleküle.^[298] Ähnlich orientierte Strukturen wurden bei der eindimensionalen Stapelung der nicht über Wasserstoffbrücken aggregierenden Anthracenderivate **82** in homogen orientierten Cyanbiphenyl-Flüssigkristallen beobachtet.^[299] Faserbildung parallel zur Vorzugsrichtung erfolgt in nematischen Flüssigkristallen, die **83** enthalten (Abbildung 30 C).^[300,301]

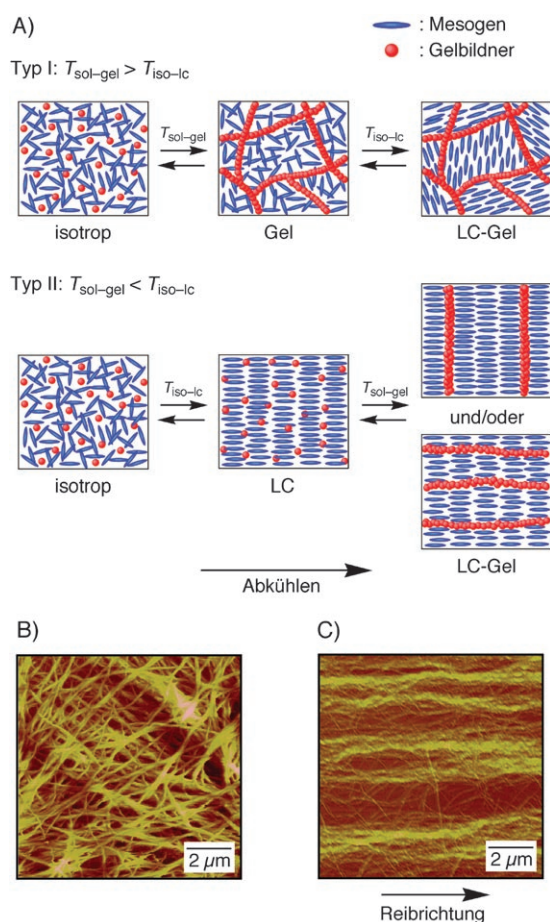


Abbildung 30. A) Zwei Arten von Strukturumwandlungen in physikalischen flüssigkristallinen Gelen. $T_{\text{sol-gel}}$: Sol-Gel-Umwandlungstemperatur, $T_{\text{iso-lc}}$: Klärtemperatur. Unterer Bildteil: rasterkraftfeldmikroskopische Aufnahmen von Faseraggregaten, die in einer isotropen Phase nach Typ I gebildet wurden (B), und von orientierten Fasern, die in einer homogen orientierten nematischen Phase gemäß Typ II entstanden (C).

4.1.2. Elektrooptische Eigenschaften physikalischer flüssigkristalliner Gele

Elektrooptische Eigenschaften werden durch die Bildung physikalischer Gele aus Flüssigkristallen verstärkt. Einige Gele des Typs I, die durch Zugabe kleiner Mengen (0,2–3,0 Gew.-%) nanometergroßer selbstorganisierter Fasern zu Flüssigkristallen erzeugt wurden, sind lichtstreuende elektrooptische Materialien.^[5,302,303] Flüssigkristalline Polydomänen werden effektiv durch zufällige Dispersion selbstorganisierter Fasern aus Gelbildnern in nematischen Flüssigkristallen erhalten. Diese Strukturen bilden lichtstreuende, trübe Zustände, die beim Anlegen eines elektrischen Felds transparent werden (Abbildung 31). Das Aminosäurederivat **80** ist für die Herstellung lichtstreuender Materialien geeignet.^[302] Diese Verbindung bildet wasserstoffverbrückte Fasern mit einem Durchmesser von ca. 30 nm in bei Raumtemperatur nematischen Flüssigkristallen. Schaltspannung und -zeit hängen davon ab, wieviel Gelbildner zugegeben wurde. **80** bildet dünnere und thermisch stabilere Fasern als die analoge

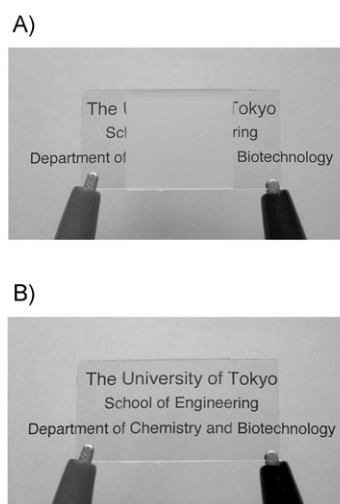


Abbildung 31. Photographien einer Flüssigkristallzelle mit einem nematischen Gel aus **80** und **85**: A) lichtstreuender Zustand ohne Feld, B) transparenter Zustand beim Anlegen einer Spannung von 70 V. Zeldicke: 16 µm.

Verbindung **81** mit einer geringeren Zahl an Aminosäureresten.

Es wurde über elektrooptische Eigenschaften orientierter nematischer physikalischer Gele des Typs II berichtet, die den Gelbildner **83** enthalten.^[300,301] Findet die anisotrope Selbstorganisation des nematischen Verbundmaterials in einer Drehzelle statt, so wachsen die Fasern entlang der verdrehten Orientierung im Flüssigkristall (Abbildung 32). Diese nematischen Gele mit orientierten Strukturen zeichnen sich durch schnelles und kontrastreiches elektrooptisches Verhalten aus.^[300] Die Gele des Typs II können in elektrooptischen Materialien mit Lichtstreuung im inversen Modus verwendet

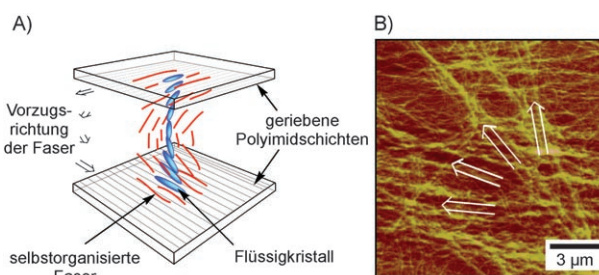


Abbildung 32. A) Drehzelle mit einem Netzwerk aus orientierten Nanofasern; B) rasterkraftfeldmikroskopische Aufnahme orientierter Faseraggregate aus **83**, die in einer Drehzelle präpariert wurden.

werden: Nematische physikalische Gele in homöotroper Orientierung sind ohne elektrisches Feld transparent und trüb bei eingeschaltetem Feld.^[301] Auch der Einfluss von selbstorganisierten Fasern auf das elektrooptische Verhalten orientierter ferroelektrischer smektischer Verbundmaterialien ist untersucht worden.^[304–306] Die Bildung von selbstorganisierten Fasern beeinflusst die Schaltspannung und die Hysterese des elektrooptischen Verhaltens.

4.1.3. Physikalische flüssigkristalline Gele als Photoleiter und optische Datenspeicher

Mesogene Triphenylenderivate können als anisotrope Photoleiter wirken. Die physikalische Gelbildung in einem diskotischen Triphenylenderivat verbessert seine Photoleitfähigkeit.^[307] Bringt man wasserstoffverbrückte Fasern des Gelbildners **84** in das Triphenylenderivat **86** ein, so liegt die Mischung beim Abkühlen zwischen 97 und 57°C als flüssigkristallines Gel vor, dessen Lochbeweglichkeit mit $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ fast dreimal höher ist als diejenige des reinen kolumnaren Flüssigkristalls ($4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Das Fasernetzwerk erhöht die Photoleitfähigkeit, indem es die Molekülbewegung einschränkt.

Durch Einbauen von Azobenzolresten in den Gelbildner erhält man photoempfindliche flüssigkristalline Gele,^[308] mit denen sich wiederbeschreibbare Informationsspeicher konstruieren lassen. Ein solches anisotropes Gel aus dem Nematogen **85** und einem chiralen Diamid mit zwei Azobenzolresten^[308] zeigt eine reversible Umwandlung zwischen zwei Zuständen, die beide bei Raumtemperatur stabil sind: einem nematischen und einem cholesterischen Gel. Die Kombination aus *cis/trans*-Photoisomerisierung und thermischer Sol-Gel-Umwandlung führt zur Bildung zweier anisotroper Zustände, die in einer durch Bestrahlung strukturierten Probe coexistieren können. Auf diese Weise können Informationen gespeichert werden. Die lichtinduzierte Umwandlung physikalischer flüssigkristalliner Gele, die einen Gelbildner mit einem Azobenzolrest enthalten, kann zum Aufbau eines elektrisch schaltbaren Beugungsgitters verwendet werden.^[56,309] Die Größe der Flüssigkristalldomänen in einem diskotischen flüssigkristallinen Gel mit einem Azobenzol-Gelbildner ist photochemisch steuerbar.^[310]

4.2. Flüssigkristalle mit Nanopartikeln und Micellen

Organische und anorganische Nanopartikel sind in Flüssigkristalle niedermolekularer Mesogene eingebracht worden, um elektrooptisch schaltbare Materialien zu erhalten.^[291,292] Die molekulare Orientierung und die Bildung von Defekten wird von den Nanopartikeln beeinflusst.^[311,312] In einem nematischen Flüssigkristall dispergierte Nanopartikel bilden ein Netzwerk aus geordneten, verbundenen Aggregaten, sodass anisotrope weiche Festkörper entstehen.^[311,312] Homogenes Dispergieren der Nanopartikel-Aggregate induziert die Bildung flüssigkristalliner Polydomänen.^[311–314] Diese mit Nanopartikeln gefüllten nematischen Phasen eignen sich als lichtstreuende elektrooptisch schaltbare Materialien.^[311–314] Elektrooptische Eigenschaften von Drehzellen mit Verbundmaterialien aus nematischen Flüssigkristallen und Submikrometer-Polymerpartikeln wurden untersucht.^[315] Nanopartikel in ferroelektrischen smektischen Flüssigkristallen bieten eine Möglichkeit zur Darstellung von Graustufen.^[316]

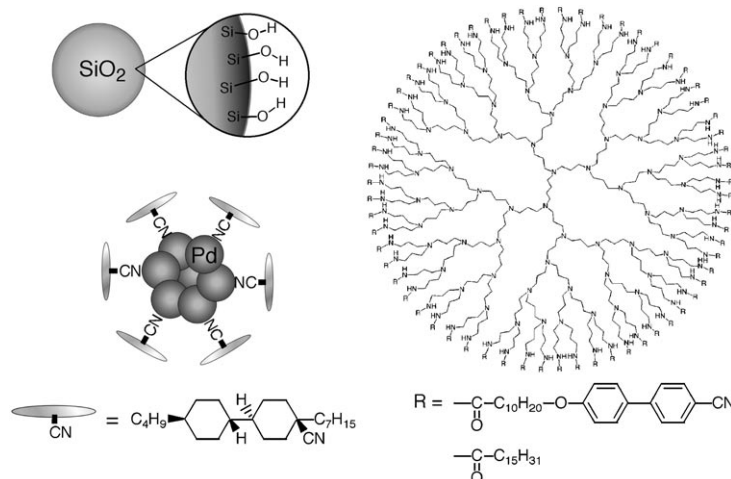


Abbildung 33. Modifizierte Nanopartikel können in Flüssigkristalle eingebracht werden.

Durch den Einsatz von Nanopartikeln mit besonderen Oberflächeneigenschaften sind funktionelle Flüssigkristallsysteme zugänglich (Abbildung 33). Mit Siliciumdioxidpartikeln gefüllte nematische Flüssigkristalle zeigen bistabile Streueffekte, die durch elektrische Felder und Laser beeinflusst werden können.^[291] In diesem Material lagern sich Aggregate von Siliciumdioxid-Partikeln über Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppen weiter zusammen. Ein anderer Ansatz beruht auf der Dispersion von Dendrimern in Flüssigkristallen.^[317,318] So erhielt man einen lichtstreuenden elektrooptischen Schalter, dessen Eigenschaften stark von den Endgruppen der Dendrimere abhängen. Diese dendrimergefüllten nematischen Flüssigkristalle arbeiteten mit geringen Schaltspannungen und ohne Hysterese. Mit Mesogenen modifizierte Palladiumnanopartikel wurden in nematische Flüssigkristalle eingebaut.^[319]

Optisch isotrope nematische Phasen entstehen durch Dispersion inverser Micellen in nematischen Flüssigkristallen.^[320] Nanometergroße Tröpfchen der Micellen stören die langreichweitige nematische Ordnung, nicht jedoch die lokale. Transparente nematische Materialien können einzigartige optische und mechanische Eigenschaften aufweisen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Hoch funktionelle weiche Materialien aus Flüssigkristallen, Polymeren und Gelen sind erhältlich, wenn es gelingt, Moleküle mit geeigneten Strukturen zu entwickeln und ihre Selbstorganisation zu steuern. Gegenwärtig ist eine kontrollierte hierarchische Selbstorganisation auf der Zentimeter- bis herab zur Nanometerebene noch nicht möglich, Strategien für die Anordnung funktionalisierter Moleküle in weichen Materialien werden jedoch mit Hochdruck erforscht. Auch Flüssigkristalle sind vielversprechende weiche Materialien mit dynamischen Funktionen, weil sie für molekulare Verbindungen einzigartige, geordnete und dynamische Strukturen bilden. Die Entwicklung unkonventioneller Mesogene, die komplexe selbstorganisierte Strukturen bilden, erweitert die Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialklasse.

Wir glauben, dass supramolekulare Selbstorganisation durch spezifische intermolekulare Wechselwirkungen und Phasentrennung auf unterschiedlichen Längenskalen zum kontrollierten Aufbau strukturierter Materialien führen werden. Darüber hinaus spielt auch die Molekülform eine wichtige Rolle. Die Kombination dieser Faktoren bestimmt die Bildung micellarer, bikontinuierlicher, Schicht-, Säulen- oder noch komplexerer Strukturen. In diesem Aufsatz haben wir ausgewählte unkonventionelle flüssigkristalline Materialien beschrieben; zu anderen Verbindungsklassen wie bananenförmigen Mesogenen oder Metallomesogenen sind bereits ausgezeichnete Übersichten veröffentlicht worden.^[186,192,193] Darüber hinaus gingen wir nicht auf aktuelle Entwicklungen bei stab- und scheibenförmigen Molekülen ein. Auf dem Gebiet der diskotischen leitfähigen Flüssigkristalle fanden Hexabenzocoronenderivate großes Interesse.^[235] Das Design dieser Verbindungen ist eng verwandt mit dem in diesem Aufsatz beschriebenen Ansatz.

Wir haben uns im Wesentlichen auf thermotrope Flüssigkristalle beschränkt. Lyotrope Flüssigkristalle wurden nicht ausführlich beschrieben, da die meisten Funktionsmaterialien für neue Technologien in Volumenphasen eingesetzt werden und das Design neuer lyotroper Verbindungen begrenzt ist. Allerdings sind funktionelle lyotrope Flüssigkristalle wichtig für Anwendungen in biologischen Membranen. Darüber hinaus bilden lyotrope Flüssigkristalle komplexere Strukturen als thermotrope, weil ihr Phasenverhalten von zwei Parametern abhängt: der Temperatur und der Konzentration. Diese Art der Strukturbildung eröffnet ebenfalls ein weites Feld für die Entwicklung neuer Materialien.

Zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen etabliert sich eine neue Generation von Flüssigkristallen: Beispielsweise erwiesen sich Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und hydroxyfunktionalisierten Mesogenen als anisotrop ionenleitende Materialien.^[228a,259b] Betrachtet man ionische Flüssigkeiten als funktionelle Komponenten, so sind diese Materialien den thermotropen Flüssigkristallen zuzurechnen. Sieht man in der ionischen Flüssigkeit ein (funktionelles) Lösungsmittel, so gehören diese Materialien zu den lyotropen Flüssigkristallen.^[228a,259b,321] Einige neue mesomorphe Verbindungen werden sich daher der gängigen Klassifizierung von Flüssigkristallen entziehen.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt hinsichtlich der Funktionalisierung von Flüssigkristallen ist die Bildung von Verbundmaterialien. Mit Festkörpern wie Fasern, Partikeln oder Netzwerken entstehen selbstorganisierte Hybridmaterialien.^[322,323] Für die Funktion kommt den Grenzflächen zwischen Flüssigkristallen und Festkörpern besondere Bedeutung zu, weil Ordnung und Orientierung von Flüssigkristallmolekülen mitunter von Grenzflächenwechselwirkungen bestimmt werden. Entsprechend können Flüssigkristalle als Sensoren an Grenzflächen dienen, da Änderungen der Grenzflächenstruktur die Orientierung von Flüssigkristallmolekülen stark beeinflussen. Neue Funktionsmaterialien erfordern komplexere und kontrollierte hierarchische Strukturen. Um die Selbstorganisation von Flüssigkristallen und anderen weichen Materialien zu steuern, müssen die Molekülstrukturen sorgfältig entworfen werden. Wenn diese Aufgabe gelöst ist, steht dem Design neuer Flüssigkristalle mit

genau definierten chemischen Funktionen nichts mehr im Wege.

Wir danken dem japanischen Ministerium für Erziehung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie (MEXT; 21st Century COE Program for Frontiers in Fundamental Chemistry and Scientific Research on Priority Areas of „Dynamic Control of Strongly Correlated Soft Materials“, Nr. 413/13031009, und Grant-in-Aid for Creative Scientific Research of „Invention of Conjugated Electronic Structures and Novel Functions“, Nr. 16GS0209) und der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (JSPS) für finanzielle Unterstützung. Wir danken auch unseren Studierenden, Postdocs und Assistenzprofessoren, die im Literaturverzeichnis genannt sind, für ihre engagierte Mitarbeit. Weiterhin danken wir den Professoren J. M. J. Fréchet, H. Ohno, K. Hanabusa, Y. Shimizu, E. Nakamura, E. Yashima und S. Ujije für die fruchtbare Zusammenarbeit. Dr. T. Nishimura und Herrn T. Kagata gebührt Dank für das Anfertigen einiger Abbildungen.

Eingegangen am 21. April 2005

Übersetzt von Dr. Mario Müller, Weinheim

- [1] a) *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Thermotropic Liquid Crystals* (Hrsg.: G. W. Gray), Wiley, Chichester, **1987**.
- [2] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, **1993**.
- [3] Themenheft „Molecular Topology in Liquid Crystals“: *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2631–2886.
- [4] *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 513–587 (Section of Liquid Crystals).
- [5] T. Kato, *Science* **2002**, *295*, 2414–2418.
- [6] a) Themenheft „Supramolecular Chemistry and Self-Assembly“: *Science* **2002**, *295*, 2395–2421; b) I. W. Hamley, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1730–1752; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692–1712.
- [7] T. Kato, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 95–146.
- [8] J. van Haaren, D. J. Broer, *Chem. Ind.* **1998**, 1017–1021.
- [9] a) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647–2671; b) C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2001**, *97*, 191–267.
- [10] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, *276*, 384–389.
- [11] O. Ikkala, G. ten Brinke, *Chem. Commun.* **2004**, 2131–2137.
- [12] G. H. Mehl, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 678–679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 672–673.
- [13] J. W. Goodby, G. H. Mehl, I. M. Saez, R. P. Tuffin, G. Mackenzie, R. Auzély-Velty, T. Benvegnu, D. Plusquellec, *Chem. Commun.* **1998**, 2057–2070.
- [14] C. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M. C. Holmes, G. J. T. Tiddy in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 3 (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 341–392.
- [15] a) A. Skoulios, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *165*, 317–332; b) Y. Hendriks, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *165*, 233–265.
- [16] a) J. O. Rädler, I. Koltover, T. Salditt, C. R. Safinya, *Science* **1997**, *275*, 810–814; b) I. Koltover, T. Salditt, J. O. Rädler, C. R. Safinya, *Science* **1998**, *281*, 78–81.
- [17] a) I. G. Denisov, Y. V. Grinkova, A. A. Lazarides, S. G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3477–3487; b) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162;

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113–158; c) T. Kunitake, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 692–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 709–726.
- [18] M. Muthukumar, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Science* **1997**, 277, 1225–1232.
- [19] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [20] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8533–8534.
- [21] a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1989**, 22, 3818–3819; b) Erratum: T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1990**, 23, 360.
- [22] M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1868–1870.
- [23] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 254–257.
- [24] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kanie, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 797–814.
- [25] C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1839–1855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1696–1711.
- [26] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 311–326.
- [27] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 69, 1–17.
- [28] a) T. Kato in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 969–979; b) T. Kato in *Supramolecular Polymers, Second Edition* (Hrsg.: A. Ciferri), Taylor & Francis, London, **2005**, S. 131–152.
- [29] U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1049–1105.
- [30] N. Zimmerman, J. S. Moore, S. C. Zimmerman, *Chem. Ind.* **1998**, 604–610.
- [31] T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1728–1730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1644–1645.
- [32] H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 961–968.
- [33] K. Kanie, M. Nishii, T. Yasuda, T. Taki, S. Ujiie, T. Kato, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2875–2886.
- [34] T. Kato, T. Matsuoka, M. Nishii, Y. Kamikawa, K. Kanie, T. Nishimura, E. Yashima, S. Ujiie, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2003–2006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1969–1972.
- [35] C. T. Imrie, *Trends Polym. Sci.* **1995**, 3, 22–29.
- [36] J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2383–2420.
- [37] S. C. Zimmerman, P. S. Corbin, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 96, 63–94.
- [38] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400–2403.
- [39] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446–2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382–2426.
- [40] T. Kato, N. Mizoshita, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 579–587.
- [41] *Supramolecular Polymers* (Hrsg.: A. Ciferri), Dekker, New York, **2000**.
- [42] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071–4097.
- [43] L. P. Stubbs, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 992–999.
- [44] J. M. Pollino, K. P. Nair, L. P. Stubbs, J. Adams, M. Weck, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7205–7215.
- [45] E. A. Archer, H. Gong, M. J. Krische, *Tetrahedron* **2001**, 57, 1139–1159.
- [46] K. Chino, M. Ashiura, *Macromolecules* **2001**, 34, 9201–9204.
- [47] J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli, T. Mäkelä, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Science* **1998**, 280, 557–560.
- [48] T. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1–39.
- [49] V. Abetz in *Supramolecular Polymers* (Hrsg.: A. Ciferri), Dekker, New York, **2000**, S. 215–262.
- [50] M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869–3892.
- [51] M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1135–1146.
- [52] N. Boden, B. Movaghar in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 781–798.
- [53] J. W. Goodby, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 361–368.
- [54] *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks* (Hrsg.: G. P. Crawford, S. Žumer), Taylor & Francis, London, **1996**.
- [55] Themenheft „Polymers in Display Applications“: *Macromol. Symp.* **2000**, 154, 1–251.
- [56] Y. Zhao, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 1499–1508.
- [57] a) T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, M. Ukon, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 606–608; b) N. Mizoshita, K. Hanabusa, T. Kato, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 392–394.
- [58] T. Kato, N. Mizoshita, M. Moriyama, T. Kitamura, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256, 219–236.
- [59] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [60] A. C. de Kock, *Z. Phys. Chem.* **1904**, 48, 129–176.
- [61] C. Weygand, R. Z. Gabler, *Z. Phys. Chem.* **1940**, B46, 270–275.
- [62] *Supramolecular Polymers, Second Edition* (Hrsg.: A. Ciferri), Taylor & Francis, London, **2005**.
- [63] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, *MRS Bull.* **2000**, 25(4), 49–53.
- [64] M. Shoji, F. Tanaka, *Macromolecules* **2002**, 35, 7460–7472.
- [65] F. Tanaka, *Polym. J.* **2002**, 34, 479–509.
- [66] K. Kanie, T. Yasuda, S. Ujiie, T. Kato, *Chem. Commun.* **2000**, 1899–1900.
- [67] K. Kanie, T. Yasuda, M. Nishii, S. Ujiie, T. Kato, *Chem. Lett.* **2001**, 480–481.
- [68] T. Kato, J. M. J. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1094–1100.
- [69] T. Kato, P. G. Wilson, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1990**, 2003–2006.
- [70] H. Bernhardt, H. Kresse, W. Weissflog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 301, 25–30.
- [71] A. Sautter, C. Thalacker, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4557–4560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4425–4428.
- [72] K. N. Koh, K. Araki, T. Komori, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5191–5194.
- [73] N. Gimeno, M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5347–5350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5235–5238.
- [74] A. Kraft, A. Reichert, R. Kleppinger, *Chem. Commun.* **2000**, 1015–1016.
- [75] R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1762–1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1637–1638.
- [76] M. Suárez, J.-M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9526–9532.
- [77] Y. Kamikawa, M. Nishii, T. Kato, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5942–5951.
- [78] Y. Kamikawa, M. Nishii, T. Kato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 435, 755–765.
- [79] F. Ciuchi, G. Di Nicola, H. Franz, G. Gottarelli, P. Mariani, M. G. P. Bossi, G. P. Spada, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7064–7071.
- [80] T. Giorgi, S. Lena, P. Mariani, M. A. Cremonini, S. Masiero, S. Pieraccini, J. P. Rabe, P. Samori, G. P. Spada, G. Gottarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14741–14749.
- [81] G. Gottarelli, G. P. Spada, *Chem. Rec.* **2004**, 4, 39–49.
- [82] S. Ujiie, K. Iimura, *Macromolecules* **1992**, 25, 3174–3178.
- [83] C. G. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, J. F. Nicoud, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 181–188.

- [84] H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 934–938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914–918.
- [85] M. M. Green, H. Ringsdorf, J. Wagner, R. Wüstefeld, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1525–1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1478–1481.
- [86] J. W. Park, C. S. Bak, M. M. Labes, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4398–4400.
- [87] Y. Matsunaga, N. Kamiyama, Y. Nakayasu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *147*, 85–97.
- [88] H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 141–144.
- [89] K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 147–159.
- [90] H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16–17.
- [91] a) C.-Y. Chao, X. Li, C. K. Ober, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1337–1343; b) J. M. Pollino, M. Weck, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 193–207.
- [92] T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1992**, *25*, 6836–6841.
- [93] T. Kato, H. Kihara, S. Ujiie, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8734–8739.
- [94] T. Kato, J. M. J. Fréchet in *Polymeric Materials Encyclopedia* (Hrsg.: J. C. Salamone), CRC, Boca Raton, **1996**, S. 8158–8161.
- [95] U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6630–6639.
- [96] U. Kumar, J. M. J. Fréchet, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1545–1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1531–1533.
- [97] U. Kumar, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 665–667.
- [98] K. Araki, T. Kato, U. Kumar, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 733–739.
- [99] T. Kato, M. Nakano, T. Moteki, T. Uryu, S. Ujiie, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8875–8876.
- [100] T. Kato, M. Ogasawara, S. Ujiie, *Kobunshi Ronbunshu* **1999**, *56*, 410–413.
- [101] F. Ilhan, M. Gray, V. M. Rotello, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2597–2601.
- [102] T. Kawakami, T. Kato, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4475–4479.
- [103] C. G. Bazuin, F. A. Brandys, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 970–972.
- [104] C. G. Bazuin, F. A. Brandys, T. M. Eve, M. Plante, *Macromol. Symp.* **1994**, *84*, 183–196.
- [105] F. A. Brandys, C. G. Bazuin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 83–92.
- [106] T. Kato, N. Hirota, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, *34*, 57–62.
- [107] D. Stewart, C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 223–228.
- [108] K. I. Alder, D. Stewart, C. T. Imrie, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2225–2228.
- [109] J. Ruokolainen, J. Tanner, O. Ikkala, G. ten Brinke, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3532–3536.
- [110] C. Osuji, C.-Y. Chao, I. Bitá, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 753–758.
- [111] C.-Y. Chao, X. Li, C. K. Ober, C. Osuji, E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 364–370.
- [112] M. C. Luyten, G. O. R. Alberda van Ekenstein, J. Wildeman, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9160–9165.
- [113] M. C. Luyten, G. O. R. Alberda van Ekenstein, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4404–4410.
- [114] O. Ikkala, G. ten Brinke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *775*, 213–223.
- [115] G. ten Brinke, O. Ikkala, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 219–230.
- [116] A. F. Thünemann, S. Kubowicz, C. Burger, M. D. Watson, N. Tchibotareva, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 352–356.
- [117] C. G. Bazuin, A. Tork, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8877–8880.
- [118] K. Maeda, Y. Takeyama, K. Sakajiri, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16284–16285.
- [119] T. Kato, Y. Kubota, T. Uryu, S. Ujiie, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1687–1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1617–1618.
- [120] O. Ihata, H. Yokota, K. Kanie, S. Ujiie, T. Kato, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 69–74.
- [121] G. Ambrožič, M. Žigon, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 53–56.
- [122] J. L. M. van Nunen, B. F. B. Folmer, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 283–291.
- [123] C. Alexander, C. P. Jariwala, C. M. Lee, A. C. Griffin, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 283–294.
- [124] M. Kotera, J.-M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 197–199.
- [125] R. K. Castellano, C. Nuckolls, S. H. Eichhorn, M. R. Wood, A. J. Lovinger, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2764–2768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2603–2606.
- [126] R. K. Castellano, R. Clark, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 12418–12421.
- [127] H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 413–418.
- [128] H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **1996**, *20*, 327–330.
- [129] C. B. St. Pourcain, A. C. Griffin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4116–4121.
- [130] S. Sivakova, S. J. Rowan, *Chem. Commun.* **2003**, 2428–2429.
- [131] F. Würthner, S. Yao, B. Heise, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2001**, 2260–2261.
- [132] C. Schmuck, W. Wienand, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4493–4499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4363–4369.
- [133] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601–1604.
- [134] R. F. M. Lange, M. van Gurp, E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 3657–3670.
- [135] S. H. M. Söntjens, R. P. Sijbesma, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3815–3818.
- [136] K. Yamauchi, J. R. Lizotte, D. M. Hercules, M. J. Vergne, T. E. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8599–8604.
- [137] K. Yamauchi, J. R. Lizotte, T. E. Long, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1083–1088.
- [138] K. Yamauchi, J. R. Lizotte, T. E. Long, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8745–8750.
- [139] K. Aoki, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10997–11004.
- [140] H. W. Gibson, N. Yamaguchi, J. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3522–3533.
- [141] a) N. Yamaguchi, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 195–199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 143–147; b) H. W. Gibson, Z. Ge, F. Huang, J. W. Jones, H. Lefebvre, M. J. Vergne, D. M. Hercules, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2626–2637.
- [142] Y. Kobayashi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3515–3518.
- [143] Y. Harada, Y. Matsunaga, N. Miyajima, S. Sakamoto, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2305–2308.
- [144] Y. Matsunaga, N. Miyajima, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yone-naga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 207–210.
- [145] M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8157–8158.
- [146] M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2952–2955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2828–2831.

- [147] J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759–14769.
- [148] G. Ungar, D. Abramic, V. Percec, J. A. Heck, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 73–86.
- [149] V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1070–1083.
- [150] a) G. Pickaert, L. Douce, R. Ziessel, D. Guillon, *Chem. Commun.* **2002**, 1584–1585; b) T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3449–3456.
- [151] M. G. Northolt, J. J. van Aartsen, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1973**, *11*, 333–337.
- [152] M. G. Northolt, *Eur. Polym. J.* **1974**, *10*, 799–804.
- [153] K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1996**, 885–886.
- [154] J. J. Kane, R.-F. Liao, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12003–12004.
- [155] K. Yabuuchi, E. Marfo-Owusu, T. Kato, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3464–3469.
- [156] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2086–2088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1949–1951.
- [157] K. Hanabusa, A. Kawakami, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1997**, 191–192.
- [158] K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 649–655.
- [159] K. Hanabusa, H. Nakayama, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **2000**, 1070–1071.
- [160] a) C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 775–852; b) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485–1508.
- [161] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 168–173.
- [162] G. A. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 221–237.
- [163] J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 205–219.
- [164] C. Tschierske, H. Zschke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1013–1014.
- [165] a) T. Shimizu, *Polym. J.* **2003**, *35*, 1–22; b) T. Shimizu, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 311–331.
- [166] M. Masuda, V. Vill, T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12327–12333.
- [167] R. Auzély-Velty, T. Benvegnu, D. Plusquellec, G. Mackenzie, J. A. Haley, J. W. Goodby, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2665–2668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2511–2515.
- [168] V. Abetz, T. Goldacker, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 16–34.
- [169] V. Abetz in *Supramolecular Polymers, Second Edition* (Hrsg.: A. Ciferri), Taylor & Francis, London, **2005**, S. 351–391.
- [170] M. U. Pralle, C. M. Whitaker, P. V. Braun, S. I. Stupp, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3550–3556.
- [171] B. W. Messmore, J. F. Hulvat, E. D. Sone, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14452–14458.
- [172] D. Joachimi, C. Tschierske, H. Müller, J. H. Wendorff, L. Schneider, R. Kleppinger, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1205–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1165–1167.
- [173] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 564–567.
- [174] M. Kölbel, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809–6818.
- [175] P. Fuchs, C. Tschierske, K. Raith, K. Das, S. Diele, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 650–653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 628–631.
- [176] X. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Langmuir* **2002**, *18*, 6521–6529.
- [177] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977–10996.
- [178] M. Lee, B.-K. Cho, Y.-G. Jang, W.-C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7449–7455.
- [179] M. Lee, B.-K. Cho, K. J. Ihn, W.-K. Lee, N.-K. Oh, W.-C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4647–4648.
- [180] N.-K. Oh, W.-C. Zin, J.-H. Im, J.-H. Ryu, M. Lee, *Chem. Commun.* **2004**, 1092–1093.
- [181] J.-K. Kim, M.-K. Hong, J.-H. Ahn, M. Lee, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 332–336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 328–332.
- [182] P. Gopalan, X. Li, M. Li, C. K. Ober, C. P. Gonzales, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 3640–3656.
- [183] S.-W. Lee, C. Mao, C. E. Flynn, A. M. Belcher, *Science* **2002**, *296*, 892–895.
- [184] S.-W. Lee, S. K. Lee, A. M. Belcher, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 689–692.
- [185] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231–1233.
- [186] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707–724.
- [187] D. M. Walba, E. Körblová, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2000**, *288*, 2181–2184.
- [188] H.-T. Nguyen, C. Destrad, J. Malthête in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2B* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 865–886.
- [189] B. Dardel, D. Guillon, B. Heinrich, R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2814–2831.
- [190] V. Percec, M. N. Holerca, S. Uchida, W.-D. Cho, G. Ungar, Y. Lee, D. J. P. Yearley, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1106–1117.
- [191] I. M. Saez, J. W. Goodby, R. M. Richardson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2758–2764.
- [192] *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [193] D. W. Bruce in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1996**, S. 429–522.
- [194] D. Fazio, C. Mongin, B. Donnio, Y. Galerne, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2852–2863.
- [195] B. Xu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1159–1160.
- [196] T. Komori, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 1455–1458.
- [197] J. Malthête, A. Collet, *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 151–153.
- [198] M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, *419*, 702–705.
- [199] Y. Matsuo, A. Muramatsu, R. Hamasaki, N. Mizoshita, T. Kato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 432–433.
- [200] M. W. P. L. Baars, S. H. M. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456–2466.
- [201] B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **2002**, *35*, 370–381.
- [202] D. Guillon, J.-F. Nierengarten, J.-L. Gallani, J.-F. Exker, Y. Rio, M. del Pilar Carreon, B. Dardel, R. Deschenaux, *Macromol. Symp.* **2003**, *192*, 63–73.
- [203] S. Lecommandoux, H.-A. Klok, M. Sayar, S. I. Stupp, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 3501–3518.
- [204] O. Y. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1363–1366.
- [205] C. Zannoni, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2637–2646.
- [206] D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 2719–2728.
- [207] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26–40.
- [208] V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10273–10281.
- [209] V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11061–11070.
- [210] G. Ungar, Y. Liu, X. Zeng, V. Percec, W.-D. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1208–1211.
- [211] B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Science* **2004**, *305*, 1598–1601.
- [212] B.-K. Cho, A. Jain, J. Nieberle, S. Mahajan, U. Wiesner, S. M. Gruner, S. Türk, H. J. Räder, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4227–4234.

- [213] D. Guillon, R. Deschenaux, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 515–525.
- [214] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4869–4877.
- [215] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Commun.* **2003**, 1726–1727.
- [216] a) J. W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino, B. Zeks, *Ferroelectric Liquid Crystals: Principles, Properties and Applications*, Gordon & Breach, Philadelphia, **1991**; b) S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [217] V. Percec, A. E. Dulcey, V. S. K. Balagurusamy, Y. Miura, J. Smidrkal, M. Peterca, S. Nummelin, U. Edlund, S. D. Hudson, P. A. Heiney, H. Duan, S. N. Magonov, S. A. Vinogradov, *Nature* **2004**, 430, 764–768.
- [218] M. M. Green, S. Zanella, H. Gu, T. Sato, G. Gottarelli, S. K. Jha, G. P. Spada, A. M. Schoevaars, B. Feringa, A. Teramoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9810–9817.
- [219] a) K. Nozaki, Y. Kawashima, T. Oda, T. Hiyama, K. Kanie, T. Kato, *Macromolecules* **2002**, 35, 1140–1142; b) Y. Kawashima, K. Nozaki, T. Hiyama, M. Yoshio, K. Kanie, T. Kato, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, 41, 3556–3563.
- [220] a) H. Coles in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 335–409; b) N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1135–1147; c) D. J. Broer, J. Lub, G. N. Mol, *Nature* **1995**, 378, 467–469.
- [221] R. R. Shah, N. L. Abbott, *Science* **2001**, 293, 1296–1299.
- [222] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1847–1873.
- [223] T. Seki, *Polym. J.* **2004**, 36, 435–454.
- [224] Y.-Y. Luk, K.-L. Yang, K. Cadwell, N. L. Abbott, *Surf. Sci.* **2004**, 570, 43–56.
- [225] M. L. Tingey, Y.-Y. Luk, N. L. Abbott, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1224–1227.
- [226] K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3196–3197.
- [227] M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 994–995.
- [228] a) M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 351–354; b) M. Yoshio, T. Kato, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, 413, 2235–2244.
- [229] R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 569–578.
- [230] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5920–5931.
- [231] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141–143.
- [232] A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 36–38.
- [233] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469–1472.
- [234] C. Liu, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, A. J. Band, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 124–130.
- [235] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 494–504.
- [236] C. Piechoki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillon, P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5245–5247.
- [237] C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, 2385–2392.
- [238] R. I. Gearba, M. Lehmann, J. Levin, D. A. Ivanov, M. H. J. Koch, J. Barberá, M. G. Debije, J. Piris, Y. H. Geerts, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1614–1618.
- [239] V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, 419, 384–387.
- [240] R. C. Smith, W. M. Fischer, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4092–4093.
- [241] D. Gin, R. Smith, H. Deng, G. Leising, *Synth. Met.* **1999**, 101, 52–55.
- [242] H. Kosonen, J. Ruokolainen, M. Knaapila, M. Torkkeli, K. Jokela, R. Serimaa, G. ten Brinke, W. Bras, A. P. Monkman, O. Ikkala, *Macromolecules* **2000**, 33, 8671–8675.
- [243] a) *Ionic Liquids: The Front and Future of Materials Development* (Hrsg.: H. Ohno), CMC, Tokio, **2003**; b) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* (Hrsg.: H. Ohno), Wiley, Hoboken, NJ, **2005**.
- [244] *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [245] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, 3, 156–164.
- [246] C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9957–9965.
- [247] V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1411–1420.
- [248] U. Beginn, G. Zipp, A. Mourran, P. Walther, M. Möller, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 513–516.
- [249] J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1794–1796.
- [250] a) V. Percec, J. A. Heck, D. Tomazos, G. Ungar, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2381–2388; b) L. Brunsveld, J. A. J. M. Vekemans, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 331, 449–456.
- [251] J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli, T. Mäkelä, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Science* **1998**, 280, 557–560.
- [252] R. Mäki-Ontto, K. de Moel, E. Polushkin, G. Alberda van Ekenstein, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 357–361.
- [253] a) M. Funahashi, J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2574–2576; b) R. Azumi, G. Götz, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **1999**, 101, 544–545; c) P. Liu, H. Nakano, Y. Shirota, *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 581–589; d) H. Zhang, S. Shiino, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, Y. Nagase, *Synth. Met.* **2002**, 126, 11–18.
- [254] I. McCulloch, W. Zhang, M. Heeney, C. Bailey, M. Giles, D. Graham, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2436–2444.
- [255] H. Kuroda, H. Goto, K. Akagi, A. Kawaguchi, *Macromolecules* **2002**, 35, 1307–1313.
- [256] S. R. Hammond, W.-J. Zhou, D. L. Gin, *Liq. Cryst.* **2002**, 29, 1151–1159.
- [257] K. Hoshino, M. Yoshio, T. Mukai, K. Kishimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, 41, 3486–3492.
- [258] T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, H. Ohno, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1630–1631.
- [259] a) T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2005**, 1333–1335; b) M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *Chem. Lett.* **2002**, 320–321.
- [260] T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, H. Ohno, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 442–443.
- [261] T. Ohtake, M. Ogasawara, K. Ito-Akita, N. Nishina, S. Ujiie, H. Ohno, T. Kato, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 782–789.
- [262] T. Ohtake, Y. Takamitsu, K. Ito-Akita, K. Kanie, M. Yoshizawa, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *Macromolecules* **2000**, 33, 8109–8111.
- [263] T. Ohtake, K. Ito, N. Nishina, H. Kihara, H. Ohno, T. Kato, *Polym. J.* **1999**, 31, 1155–1158.
- [264] T. Ohtake, K. Kanie, M. Yoshizawa, T. Mukai, K. Ito-Akita, H. Ohno, T. Kato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 364, 589–596.
- [265] M. Yoshizawa, T. Mukai, T. Ohtake, K. Kanie, T. Kato, H. Ohno, *Solid State Ionics* **2002**, 154–155, 779–787.

- [266] K. Ito-Akita, N. Nishina, Y. Asai, H. Ohno, T. Ohtake, Y. Takamitsu, T. Kato, *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 529–533.
- [267] K. Hoshino, K. Kanie, T. Ohtake, T. Mukai, M. Yoshizawa, S. Ujiie, H. Ohno, T. Kato, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1547–1555.
- [268] a) K. Yoshino, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, M. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 932–934; b) M. Ozaki, Y. Shimoda, M. Kasano, K. Yoshino, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 514–518; c) N. Y. Ha, Y. K. Woo, B. Park, H. Takezoe, J. W. Wu, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1725–1729.
- [269] a) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, S. Ujiie, K. Iimura, J. M. J. Fréchet, U. Kumar, *Ferroelectrics* **1993**, *148*, 161–167; b) H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, S. Ujiie, U. Kumar, J. M. J. Fréchet, D. W. Bruce, D. J. Price, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 25–30.
- [270] J. A. McCubbin, X. Tong, R. Wang, Y. Zhao, V. Snieckus, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1161–1167.
- [271] a) A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Ikeda, Y. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7670–7675; b) A. Kanazawa, T. Ikeda, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1748–1754; c) A. Kanazawa, T. Ikeda, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 117–131.
- [272] C. R. Safinya, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, *11*, 440–448.
- [273] N. Zhu, D. Liggitt, Y. Liu, R. Debs, *Science* **1993**, *261*, 209–211.
- [274] N. L. Slack, M. Schellhorn, T. Eiselt, M. A. Chibbaro, U. Schulze, H. E. Warriner, P. Davidson, H.-W. Schmidt, C. R. Safinya, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8503–8508.
- [275] H. E. Warriner, S. H. J. Idziak, N. L. Slack, P. Davidson, C. R. Safinya, *Science* **1996**, *271*, 969–973.
- [276] S. A. Miller, E. Kim, D. H. Gray, D. L. Gin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3205–3210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3021–3026.
- [277] W. Gu, W.-J. Zhou, D. L. Gin, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1949–1951.
- [278] D. L. Gin, W. Gu, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1407–1410.
- [279] W. Zhou, W. Gu, Y. Xu, C. S. Pecinovsky, D. L. Gin, *Langmuir* **2003**, *19*, 6346–6348.
- [280] Y. Xu, W. Gu, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1616–1617.
- [281] H.-K. Lee, H. Lee, Y. H. Ko, Y. J. Chang, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2741–2743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2669–2671.
- [282] I. Dierking, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 167–181.
- [283] R. A. M. Hikmet, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 679–683.
- [284] R. A. M. Hikmet, J. Lub, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 1165–1209.
- [285] H. G. Craighead, J. Cheng, S. Hackwood, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 22–24.
- [286] P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 2142–2148.
- [287] J. W. Doane, N. A. Vaz, B.-G. Wu, S. Žumer, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 269–271.
- [288] C. V. Rajaram, S. D. Hudson, L.-C. Chien, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2451–2460.
- [289] T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura, *Chem. Lett.* **1989**, 813–816.
- [290] F. P. Nicoletta, G. De Filipo, J. Lanzo, G. Chidichimo, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3945–3947.
- [291] M. Kreuzer, T. Tschudi, W. H. de Jeu, R. Eidenschink, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 1712–1714.
- [292] M. van Bortel, D. Broer, C. Bastiaansen, M. Baars, R. Janssen, *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 25–35.
- [293] a) T. Kato, G. Kondo, K. Hanabusa, *Chem. Lett.* **1998**, 193–194; b) K. Yabuuchi, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, T. Kato, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 193–194.
- [294] T. Kato, T. Kutsuna, K. Hanabusa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *332*, 2887–2892.
- [295] D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1237–1247.
- [296] J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2351–2354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2263–2266.
- [297] K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1010–1030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 980–999.
- [298] N. Mizoshita, T. Kutsuna, K. Hanabusa, T. Kato, *Chem. Commun.* **1999**, 781–782.
- [299] T. Kato, T. Kutsuna, K. Yabuuchi, N. Mizoshita, *Langmuir* **2002**, *18*, 7086–7088.
- [300] a) N. Mizoshita, K. Hanabusa, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 313–317; b) P. Cirkel, T. Kato, N. Mizoshita, H. Jagt, K. Hanabusa, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1649–1653.
- [301] Y. Suzuki, N. Mizoshita, K. Hanabusa, T. Kato, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2870–2874.
- [302] a) N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Kishimoto, K. Hanabusa, T. Kato, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2197–2201; b) N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Kishimoto, T. Kato, K. Hanabusa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *409*, 175–181.
- [303] R. H. C. Janssen, V. Stümpflen, D. J. Broer, C. W. M. Bastiaansen, T. A. Tervoort, P. Smith, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 161–167.
- [304] C. Tolksdorf, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1307–1310.
- [305] J. Prigann, C. Tolksdorf, H. Skupin, R. Zentel, F. Kremer, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4150–4154.
- [306] Y. Zhao, L. Guan, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 81–86.
- [307] N. Mizoshita, H. Monobe, M. Inoue, M. Ukon, T. Watanabe, Y. Shimizu, K. Hanabusa, T. Kato, *Chem. Commun.* **2002**, 428–429.
- [308] M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Yokota, K. Kishimoto, T. Kato, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1335–1338.
- [309] Y. Zhao, X. Tong, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1431–1435.
- [310] a) M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Kato, *Polym. J.* **2004**, *36*, 661–664; b) M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Kato, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, *5518*, 160–169.
- [311] S. P. Meeker, W. C. K. Poon, J. Crain, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, R6083–R6086.
- [312] M. Zapotocky, L. Ramos, P. Poulin, T. C. Lubensky, D. A. Weitz, *Science* **1999**, *283*, 209–212.
- [313] M. C. W. van Bortel, R. H. C. Janssen, D. J. Broer, H. T. A. Wilderbeek, C. W. M. Bastiaansen, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 753–757.
- [314] M. C. W. van Bortel, M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 235–249.
- [315] M. C. W. van Bortel, R. H. C. Janssen, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 838–842.
- [316] A. Yasuda, H. Takanishi, K. Nito, E. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 228–231.
- [317] M. W. P. L. Baars, M. C. W. van Bortel, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, S. H. M. Söntjens, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 715–719.
- [318] M. C. W. van Bortel, M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1207–1218.
- [319] H. Yoshikawa, K. Maeda, Y. Shiraishi, J. Xu, H. Shiraki, N. Tushima, S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, L1315–L1317.
- [320] J. Yamamoto, H. Tanaka, *Nature* **2001**, *409*, 321–325.
- [321] J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.* **2005**, 101–103.
- [322] N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Hanabusa, T. Kato, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 692–696.
- [323] T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769–14775.