

Diskotische Flüssigkristalle: Von der maßgeschneiderten Synthese zur Kunststoffelektronik

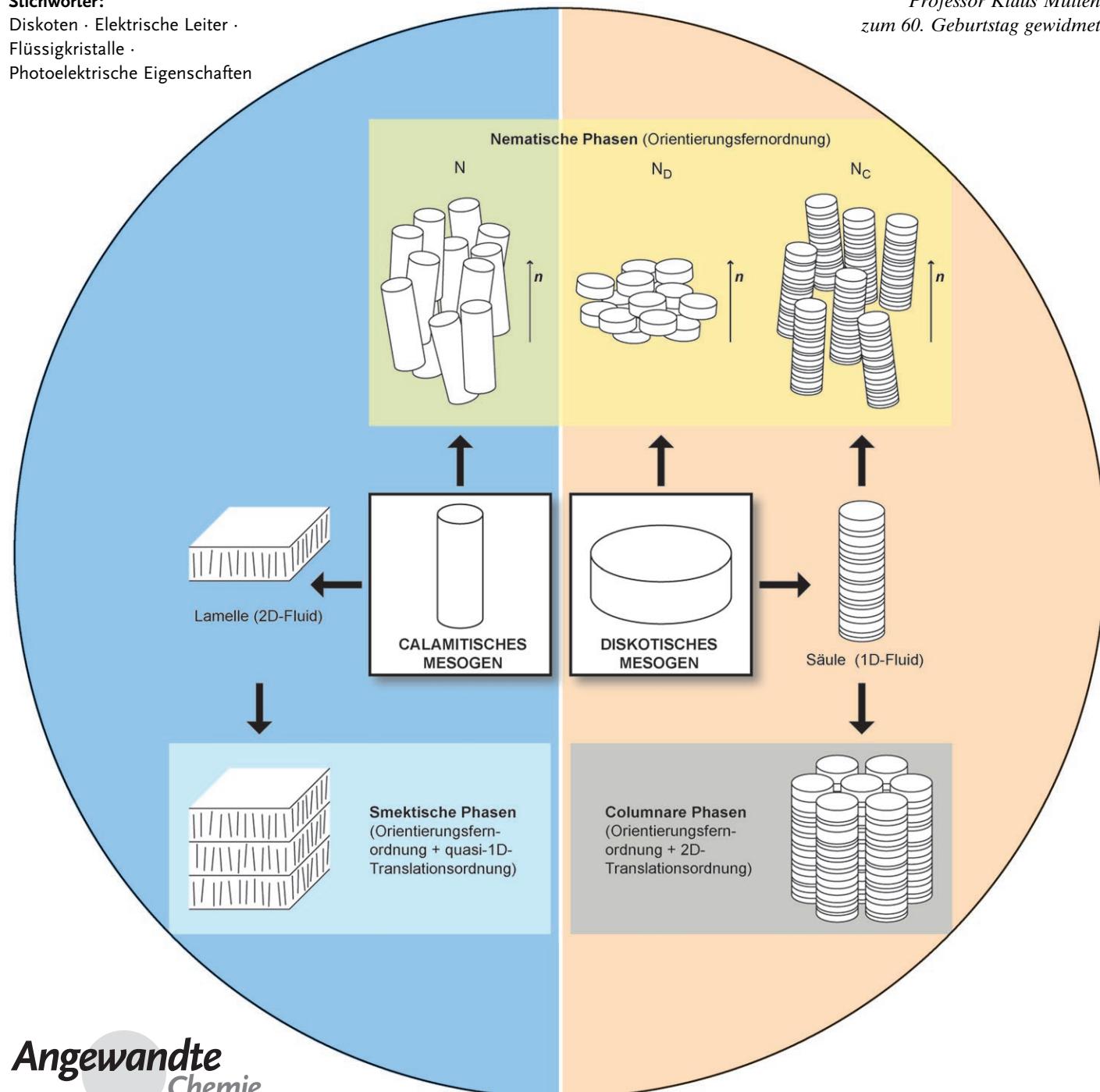
Sabine Laschat,* Angelika Baro, Nelli Steinke, Frank Giesselmann,*

Constanze Hägele, Giusy Scalia, Roxana Judele, Elisabeth Kapatsina, Sven Sauer,
Alina Schreivogel und Martin Tosoni

Stichwörter:

Disketten · Elektrische Leiter ·
Flüssigkristalle ·
Photoelektrische Eigenschaften

Professor Klaus Müllen
zum 60. Geburtstag gewidmet



Die meisten Menschen verbinden mit dem Begriff Flüssigkristalle sofort die Displays von Laptop-Computern, Mobiltelefonen, Digitalkameras und anderen elektronischen Geräten. Im Unterschied zu ihren stäbchenförmigen (*calamitischen*) Verwandten, die erstmals 1907 von Vorländer beschrieben wurden, bieten aber die 1977 von Chandrasekhar entdeckten scheibenförmigen (*diskotischen*) Flüssigkristalle andere vielversprechende Verwendungsmöglichkeiten. Ihre einzigartige Anordnung in columnaren Mesophasen macht sie zu idealen Kandidaten für molekulare Drähte in vielen optischen und elektronischen Geräten, beispielsweise in Photokopierern, Laserdruckern, Solarzellen, organischen Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren oder zur holographischen Datenspeicherung. Einer Übersicht über die verschiedenen Mesphasentypen und Charakterisierungsmethoden columnarer Flüssigkristalle folgen ausgewählte Beispiele aus den Hauptklassen columnarer Mesogene unter besonderer Berücksichtigung effizienter Syntheseverfahren, mesomorpher Eigenschaften und der für Anwendungen relevanten physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristalle. Abschließend werden Anwendungsbeispiele und Perspektiven für einen Einsatz in den Materialwissenschaften und der molekularen Elektronik vorgestellt.

1. Einleitung

Seit Friedrich Reinitzer, Otto Lehmann und andere gegen Ende des 19. Jahrhunderts das Konzept des flüssigkristallinen Aggregatzustands in die Wissenschaft einführten, wurde der Zusammenhang zwischen der Bildung flüssigkristalliner Phasen und der Gestalt ihrer konstituierenden Moleküle ein zentrales Thema.^[1] In seinem klassischen Aufsatz *Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand*^[2] berichtete Daniel Vorländer 1907, dass „... der krystallinisch-flüssige Zustand durch eine möglichst lineare Struktur des Moleküls hervorgerufen wird“. Während der folgenden siebzig Jahre wurde die lineare Stäbchenform mesogener Moleküle ein zentrales Prinzip der Flüssigkristallforschung, die sich in dieser Zeit zu einem anerkannten Wissenschaftsgebiet entwickelte.

Im Jahr 1977 jedoch, als die thermotropen Flüssigkristalle stäbchenförmiger Moleküle gerade begannen, die kommerzielle Display-Technologie zu revolutionieren, berichtete Sivaramakrishna Chandrasekhar „... was wahrscheinlich die erste Beobachtung von thermotoper Mesomorphie in reinen Einkomponentensystemen relativ einfacher platten- oder zutreffender scheibenförmiger Moleküle ist“.^[3] Obwohl es theoretische Vorhersagen^[4–7] und experimentelle Hinweise^[8] gegeben hatte, dass auch Aggregate scheibenförmiger Moleküle thermotrope Mesophasen bilden könnten, war es Chandrasekhar, der mit diesem ersten eindeutigen Beweis der „Liquid crystals of disk-like molecules“^[3] ein neues, faszinierendes Forschungsfeld begründete. Bald darauf berichteten die Arbeitsgruppen um Dubois und Levelut über weitere Flüssigkristalle aus diskotischen Molekülen.^[9,10]

Aus dem Inhalt

| | |
|---|------|
| 1. Einleitung | 4917 |
| 2. Strukturen von flüssigkristallinen Phasen | 4919 |
| 3. Physikalische Eigenschaften von columnaren Mesophasen | 4925 |
| 4. Diskotische Mesogene für columnare Flüssigkristalle | 4927 |
| 5. Anwendungen | 4961 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 4965 |

Heute sind Flüssigkristalldisplays ein wichtiger Teil unseres täglichen Lebens, und es ist klar, dass Flüssigkristalle aus scheibenförmigen Molekülen („diskotische Flüssigkristalle“) hinsichtlich der elektrooptischen Eigenschaften nicht mit ihren stäbchenförmigen Gegenstücken („calamitische Flüssigkristalle“) konkurrieren können. Ihre einzigartigen Strukturen und elektronischen Eigenschaften eröffnen jedoch völlig andere Anwendungsperspektiven in aktuellen Forschungsbereichen wie molekularer Elektronik und organischer Photovoltaik.^[11,12] Diskotische Flüssigkristalle finden derzeit zunehmende Beachtung, und dieser Aufsatz soll die rasante Entwicklung in den letzten Jahren aus der Sicht des Chemikers zusammenfassen.

[*] Prof. Dr. S. Laschat, Dr. A. Baro, Dr. N. Steinke, Dr. R. Judele, Dipl.-Chem. E. Kapatsina, Dipl.-Chem. S. Sauer, Dipl.-Chem. A. Schreivogel, Dipl.-Chem. M. Tosoni
Institut für Organische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-64285
E-Mail: sabine.laschat@oc.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. F. Giesselmann, Dipl.-Chem. C. Hägele
Institut für Physikalische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-62569
E-Mail: f.giesselmann@ipc.uni-stuttgart.de

Dr. G. Scalia^[4]
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70596 Stuttgart (Deutschland)

[†] ständige Adresse:
ENEA, C.R. Portici
80055 Neapel (Italien)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Der detaillierten Beschreibung wird eine allgemeine Be- trachtung der Selbstorganisation diskotischer Mesogene im Vergleich zu ihren calamitischen Gegenstücken vorangestellt. Die Stäbchenform eines typischen calamitischen Mesogens wie Methoxybenzyliden-*p*-n-butylanilin („MBBA“, das erste bei Raumtemperatur nematische Material für Displayanwendungen^[13]) wird gewöhnlich durch ein uniaxiales Ellipsoid oder einen Zylinder (Abbildung 1) und die Struktur

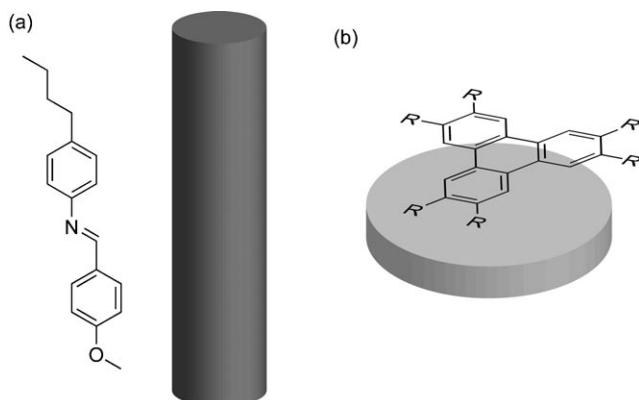


Abbildung 1. Ein calamitisches (a) und ein diskotisches Mesogen (b) und die Darstellung ihrer effektiven Molekülform durch ein Stäbchen bzw. eine Scheibe.

seiner flüssigkristallinen Phase(n) als Packung dieser Zylinder dargestellt. Dieses grob vereinfachte Modell ist sinnvoll, da Mesogene in fluiden Phasen grundsätzlich um ihre Molekülachsen (mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten) rotieren können. Der Zylinder repräsentiert somit die mittlere (oder effektive) Gestalt des Moleküls in der flüssigkristallinen Packung.

Einfache diskotische Mesogene wie die Triphenylene (Abbildung 1b) bestehen aus einem mehr oder weniger starren planaren Kern mit typischerweise sechs oder acht lateral an den Kern gebundenen flexiblen Seitenketten. Diese Mesogene werden vereinfacht als flache Scheiben dargestellt. Beide Formen, Scheibe und Zylinder, beschreiben anisometrische Molekülgestalten, doch ist die Hauptachse eines calamitischen Mesogens durch die lange Achse des Zylinders und die eines diskotischen Mesogens durch die kurze Achse gegeben (die Normale zur Scheibenebene).

Generell wird die Selbstorganisation von (calamitischen und diskotischen) mesogenen Molekülen zu verschiedenen flüssigkristallinen Phasen durch die Anisotropie intermolekularer Wechselwirkungen (hauptsächlich sterische und Dispersionswechselwirkungen) zwischen den anisometrischen Molekülen getrieben. Im einfachsten Fall bildet sich die gewöhnliche nematische Phase (N), wenn sich die Hauptachsen calamitischer Mesogene zu einem gewissen Grad entlang einer gemeinsamen Richtung, die den Direktor \mathbf{n} definiert, parallel ausrichten (vergleiche Abbildung 11). Daraus resultiert eine Orientierungsfernordnung mit voller Rotationsymmetrie um \mathbf{n} , während die Molekülschwerpunkte – wie in einer gewöhnlichen Flüssigkeit – keinerlei Positionsfernordnung aufweisen. Grundsätzlich wird die gleiche nematische Struktur erhalten, wenn sich die kurzen Molekülachsen diskotischer Mesogene entlang \mathbf{n} ausrichten (N_D -Phase, Abbildung 11).^[14] Zusätzlich zu dieser N_D -Phase können scheibenförmige Moleküle eine weitere Art nematischer Phasen bilden.^[15] Die diskotischen Mesogene stapeln sich zu ausgedehnten eindimensionalen Säulen, die ihre Achsen parallel zueinander ausrichten und auf diese Weise die columnar nematische Phase (N_C) bilden. Die Säulen wirken somit als „supramolekulare Stäbchen“, die – anstelle einzelner stäbchenförmiger Moleküle – eine nematische Phase aufbauen. Obwohl N^- , N_D - und N_C -Phasen die gleiche Symmetrie haben, ist es üblich, zwischen diesen drei Phasen zu unterscheiden, was aber – nach strengen kristallographischen Symmetriekriterien – nicht zwingend erforderlich wäre.

Das Stapeln zu eindimensionalen Säulen ist ein Charakteristikum der Selbstorganisation diskotischer Moleküle und führt auch zu ihren wichtigsten flüssigkristallinen Phasen: den columnaren Phasen. Abhängig von den Wechselwirkungen innerhalb der Säulen werden unterschiedliche Stapelungsarten beobachtet: „ungeordnete Säulen“ mit einer unregelmäßigen Stapelung der Scheiben, „geordnete Säulen“, in denen sich die Kerne äquidistant geordnet stapeln, während die flexiblen Seitenketten ungeordnet bleiben, und „geneigte Säulen“, in denen die starren Kerne bezüglich der Säulenachse geneigt sind. Da keiner dieser Typen eine perfekte Translationsordnung aufweist, können die Säulen allgemein als eindimensionale Fluide betrachtet werden.^[16a] In den columnaren Phasen ordnen sich die Säulen zu einem zweidimensionalen Gitter an, in dem die Säulenachsen parallel zueinander stehen. Die Vielfalt columnarer Phasen ergibt sich somit aus der Kombination einer eindimensional flüssigen



Sabine Laschat studierte von 1982 bis 1987 Chemie an der Universität Würzburg und promovierte 1991 an der Universität Mainz unter Leitung von Horst Kunz. Nach einem Postdoc-Jahr bei Larry Overman beendete sie 1996 ihre Habilitation an der Universität Münster (Mentor: Gerhard Erker). 1997 wurde sie als Professorin für organische Chemie an die Technische Universität Braunschweig berufen. Seit 2002 ist sie Inhaberin des Lehrstuhls für Organische Chemie an der Universität Stuttgart und Sprecherin des Sonderforschungsbereiches SFB 706.



Frank Giesselmann studierte Chemie und promovierte an der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld. Im Rahmen seiner Postdoc-Arbeiten untersuchte er Phasenübergänge in Flüssigkristallen in Zusammenarbeit mit Peter Zugenmaier (Clausthal), W. Kuczynski (Polen) und Sven T. Lagerwall (Schweden). 1998 beendete er seine Habilitation und erhielt die Venia legendi in Physikalischer Chemie. Seit 2002 ist er Professor für Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart, wo er auch der International Max Planck Research School on Advanced Materials angehört.

(entlang der Säule) und einer zweidimensional kristallinen (entlang der 2D-Gittervektoren) Struktur, deren Varianten durch die Ordnung innerhalb der Säulen (ungeordnet, geordnet, geneigt) und die Symmetrie des zweidimensionalen Säulgitters (hexagonal, rechtwinklig, schiefwinklig) unterschieden werden (Abbildung 2 und 3).

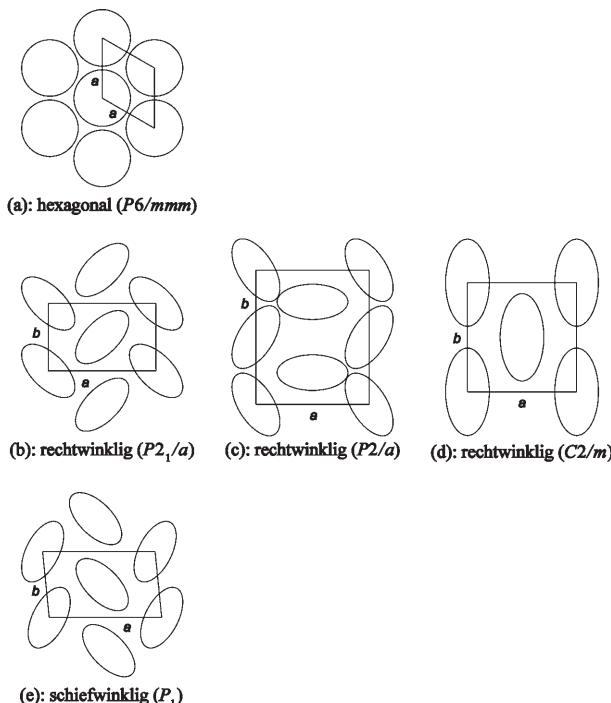


Abbildung 2. Aufsicht auf die zweidimensionalen Gitter in hexagonal (a), rechtwinklig (b–d) und schiefwinklig columnaren Mesophasen (e). Die Angaben zur Punktgruppensymmetrie in Klammern entsprechen dem „Internationalen System“.

Columnare Phasen sind zwar charakteristisch für diskotische Mesogene, aber nicht ausschließlich auf diese beschränkt: Es ist schon seit langem bekannt, dass Tenside, die in wässriger Lösung zu Stäbchenmicellen aggregieren, lytrophe columnare Phasen („middle soap“)^[17] bilden, und sogar einige calamitische Mesogene mit thermotropen columnaren Phasen wurden gefunden.^[18] Das Gesamtbild wird vervollständigt durch die smektischen (oder lamellaren) Phasen, die als eindimensional periodische Stapelung „smektischer Schichten“ verstanden werden können, wobei die einzelnen smektischen Schichten aus Mesogenen mit geordneter Orientierung aufgebaut sind. In den fluiden und hexatischen smektischen Mesophasen kann jede Schicht als ein zweidimensionales Fluid angesehen werden. Smektische Phasen haben somit eine Fluidstruktur in zwei Dimensionen kombiniert mit einer (quasi-)langreichweiten Positionsordnung in der dritten Raumrichtung, senkrecht zu den smektischen Schichten.^[16b] Im Fall von Diskoten sind smektische Phasen selten.

Im Zusammenhang mit diesen Ordnungsprinzipien scheint ein Kommentar zur Terminologie angebracht: Bald nach Chandrasekhars Entdeckung columnarer flüssigkristalliner Phasen aus scheibenförmigen Molekülen wurden Be-

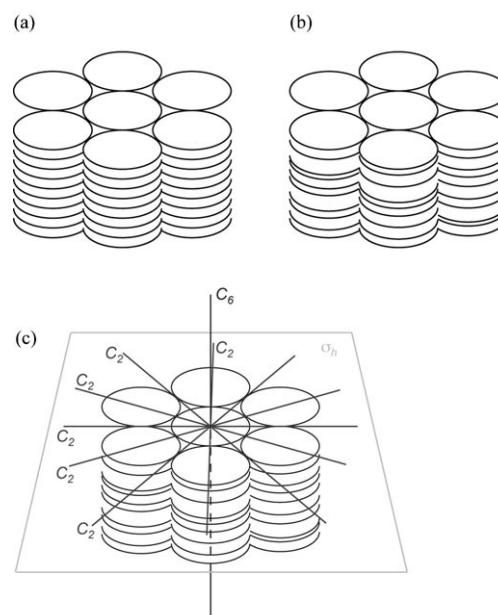


Abbildung 3. Die Stapelung der Mesogenkerne in den Säulen: a) geordnete Stapelung, b) ungeordnete Stapelung. c) Symmetrieelemente einer Col_h -Mesophase: In der Punktgruppe D_{6h} steht eine C_6 -Achse senkrecht zu sechs C_2 -Achsen und einer Spiegelebene σ_h . Zur deutlicheren Darstellung sind nur die Kerne der Moleküle gezeigt.

griffe wie „diskotische Phasen“ oder „Diskoten“ geprägt, um sowohl die scheibenförmigen Moleküle als auch die (häufig, aber nicht ausschließlich) von ihnen gebildeten columnaren Phasen zu bezeichnen. Da dieses unkorrekte Synonym für die Struktur einer (makroskopischen) Phase und die Gestalt ihrer konstituierenden Moleküle eine permanente Quelle von Mißverständnissen ist, führte Chandrasekhar 1998 aus: „Strengh genommen sind es die Moleküle, die diskotisch sind, und nicht die Mesophasen, die columnar, nematisch oder lamellar sein können“.^[19] In diesem Aufsatz wird daher klar zwischen „diskotischen Molekülen“ und „columnaren Flüssigkristallen“ unterschieden.

2. Strukturen von flüssigkristallinen Phasen

Dieser Abschnitt widmet sich den Strukturen verschiedener flüssigkristalliner Phasen von diskotischen Molekülen,^[20] ihren chiralen Varianten und ihrer experimentellen Identifizierung und Charakterisierung durch Röntgenbeugung und Polarisationsmikroskopie.

2.1. Die hexagonal columnare Mesophase Col_h

Die planare Raumgruppe einer hexagonal columnaren Mesophase ist $P6/mmm$ oder $P6m/2/m$ im Internationalen System (Abbildung 2) und gehört nach Schoenflies zur Punktgruppe D_{6h} . Die Symmetrieelemente sind in Abbildung 3c gezeigt.

Die 2D-Röntgenbeugungsbilder und Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme einer nichtorientierten Probe (Pulver-

probe) einer Col_h-Mesophase sind in Abbildung 4 bzw. Abbildung 5 dargestellt. Im Kleinwinkelbereich werden einige ausgeprägte Reflexe beobachtet, die aufgrund der Fernord-

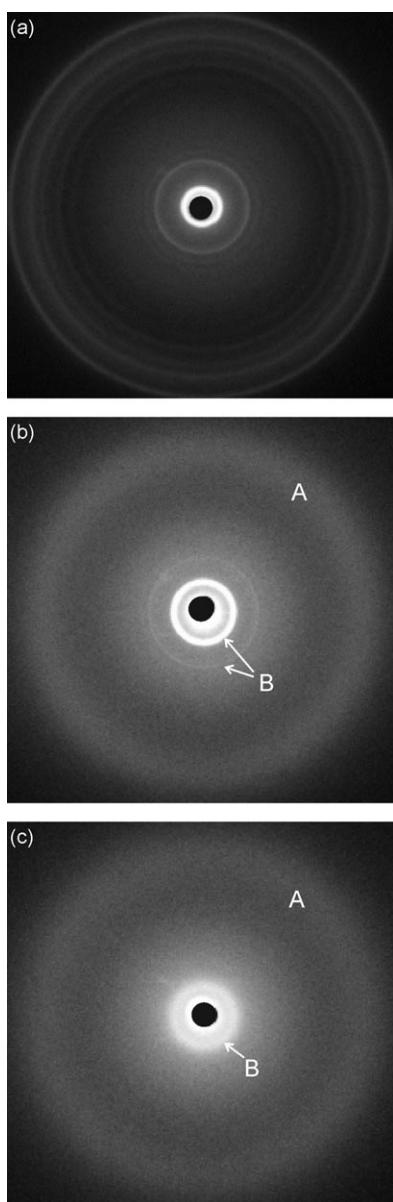


Abbildung 4. 2D-Röntgenbeugungsbilder einer nichtorientierten Probe von Tetraphenylen **78e**. a) Kristalline Phase; b) flüssigkristalline Phase: A: diffuser Ring hervorgerufen durch die flüssigkeitsartige Ordnung der Alkylseitenketten, B: deutliche Reflexe im Kleinwinkelbereich aufgrund der Fernordnung innerhalb der Säulen. In der isotropen Schmelze (c) wird im Kleinwinkelbereich auch ein diffuser Ring beobachtet, da die Fernordnung der Säulen verlorengeht.

nung der Säulen scharf sind. Nach Fontes et al. beträgt die Korrelationslänge eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters, gemessen in verstreckten Fasern, mindestens 4000 Å oder ungefähr 200 Säulen.^[21] Diese untere Grenze der Korrelationslänge ergibt sich aus der instrumentellen Auflösung.

In Abbildung 6 sind die Gitterebenen (10) und (11) mit den Netzebenenabständen d_{10} bzw. d_{11} abgebildet, deren Werte in einem hexagonalen Gitter Gleichung (1) erfüllen.

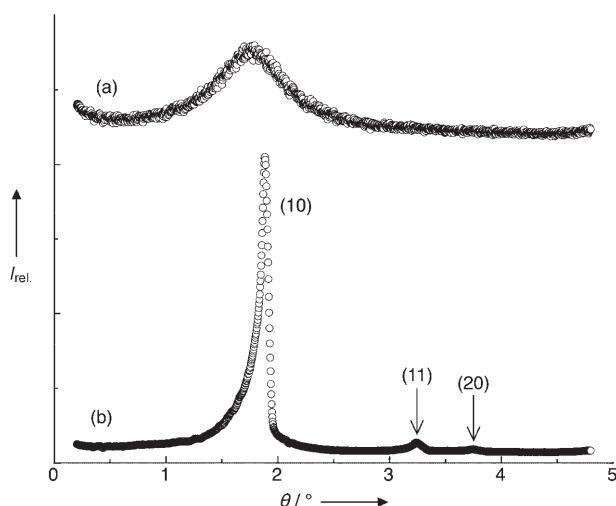


Abbildung 5. Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme von Tetraphenylen **78** ($R = COC_{14}H_{29}$): a) isotrope Schmelze, b) Col_h-Mesophase: Reflexe (10), (11) und (20) aufgrund der Fernordnung innerhalb der Säulen.

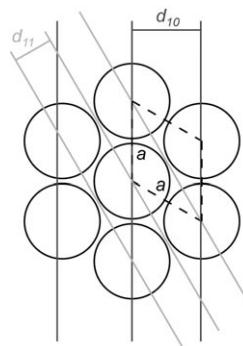


Abbildung 6. In einem hexagonalen Gitter zeigen die d -Werte der (10)- und der (11)-Reflexe das charakteristische Verhältnis $1:1/\sqrt{3}$.

$$d_{11} = \frac{d_{10}}{2 \cos 30^\circ} = \frac{d_{10}}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

Damit zeigen die d -Werte für die (10)- und die (11)-Reflexe ein Verhältnis von $1:1/\sqrt{3}$. Weitere geometrische Betrachtungen ergeben die charakteristischen Verhältnisse $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{7}:1/\sqrt{9}:1/\sqrt{12}:1/\sqrt{13}$ der d -Werte für die (10)-, (11)-, (20)-, (21)-, (30)-, (22)- und (31)-Reflexe eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters im Kleinwinkelbereich.

Wie ebenfalls aus Abbildung 6 ersichtlich ist, erhält man alle d_{hk} -Werte mit den Millerschen Indices h und k aus der Gitterkonstanten a gemäß Gleichung (2). Ein Beispiel für diese charakteristischen Verhältnisse findet sich in Tabelle 1.

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4h^2 + k^2 + hk}{3a^2} \quad (2)$$

Einen weiteren Beweis für die hexagonale Anordnung der Säulen liefert das 2D-Beugungsmuster einer Monodomäne. Anders als bei der Pulveraufnahme einer hexagonal colum-

Tabelle 1: *d*-Werte und Gitterparameter für eine hexagonal columnare Mesophase Col_h von **78** (Abbildung 5).

| <i>d</i> _{obs} [Å] ^[a] | <i>hk</i> ^[b] | <i>d</i> _{ber} [Å] ^[a] | Gitterparameter |
|--|--------------------------|--|------------------|
| 23.4 | (10) | 23.5 | <i>a</i> =27.2 Å |
| 13.6 | (11) | 13.6 | |
| 11.8 | (20) | 11.8 | |

[a] *d*_{obs} und *d*_{ber} bezeichnen die beobachteten und berechneten Schichtreflexe. [b] *hk* sind die Millerschen Indizes des zweidimensionalen hexagonalen Gitters.

naren Mesophase, bei der Beugungsringe beobachtet werden, erhält man für eine Monodomäne im Kleinwinkelbereich sechs punktförmige Reflexe, die ein perfektes Sechseck bilden (Abbildung 7).^[22]

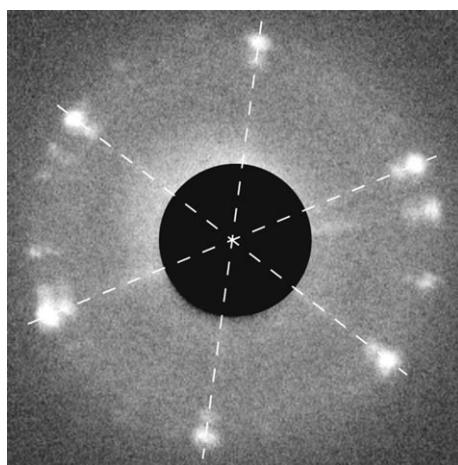


Abbildung 7. Orientierte Probe einer Col_h-Mesophase von Tetraphenylen **77d**. Punktförmige Reflexe im Kleinwinkelbereich sind in einem perfekten Sechseck angeordnet.

Wenn es möglich ist, orientierte Fasern einer Col_h-Mesophase zu ziehen (z.B. durch Scheren oder Extrusion), sind alle dem 2D-hexagonalen Gitter zugehörigen Kleinwinkelreflexe auf dem Äquator des Beugungsbildes lokalisiert, und der diffuse Ring wird im Weitwinkelbereich entlang des Meridians gefunden.^[23]

Während die Reflexe im Kleinwinkelbereich zu den großen Netzebenenabständen des hexagonalen Gitters gehören, korrelieren die kurzen Abstände mit den Reflexen im Weitwinkelbereich. Bei ungeordneten columnaren Phasen wie Col_{hd} ist der breite diffuse Ring im Weitwinkelbereich (Abbildung 4b) auf eine flüssigkeitsähnliche Ordnung, z.B. von Alkylseitenketten, zurückzuführen. Zusätzlich zeigt das Beugungsbild einer Col_{ho}-Phase einen zweiten, relativ schmalen diffusen Ring im Weitwinkelbereich, der von der regelmäßigen Stapelung der Scheiben entlang der Säulenachse herröhrt. In der isotropen Schmelze geht die hexagonale An-

ordnung der Säulen verloren und damit wird auch bei kleinen Winkeln ein diffuser Ring beobachtet (Abbildung 4c). Andererseits zeigt das Diffraktionsmuster einer kristallinen Phase klare Bragg-Reflexe in beiden Winkelbereichen (Abbildung 4a), da zusätzlich zur Fernordnung des zweidimensionalen Gitters wie in Col_h-Mesphasen auch die Alkylseitenketten regelmäßig gepackt und die Säulen kristallin sind.

Flüssigkristalline Phasen stellen anisotrope Flüssigkeiten dar, die im allgemeinen optisch doppelbrechend sind (siehe auch Abschnitt 3.2). Unter einem Polarisationsmikroskop (zwischen gekreuzten Polarisatoren) zeigt jede Mesophase ein typisches Muster („Textur“). Diese Texturen resultieren aus der symmetrieeabhängigen Elastizität der flüssigkristallinen Phase in Verbindung mit Defekten und Oberflächenbedingungen der Probe. Für Col_h-Mesphasen sind konische Fächertexturen (pseudo-fokal-konisch) und fokale Texturen (Abbildung 8a und b) charakteristisch; Mosaiktexturen und dendritische Texturen^[24] sind weniger verbreitet. Im Fall dendritischer Texturen entstehen häufig „Blumen“-Muster.^[25] Darüber hinaus sind die relativ seltenen Sphärolit- (Abbildung 8c) und Fingerprint-Texturen^[26] bekannt. Diese Fingerprint-Texturen weisen keine Analogie zu denen cholesterischer Mesphasen auf, wo die äquidistanten Streifen die Periodizität der durch Chiralität induzierten helicalen Struktur widerspiegeln. Dagegen lassen sich die Fingerprint-Texturen hexagonal columnarer Phase als gebrochene fokale Kegel beschreiben. Texturen einer geordneten hexagonal columnaren Mesophase zeigen typischerweise Liniendefekte (Abbildung 8d).^[27] Häufig werden jedoch nur sehr kleine Domänen gebildet, die sich nicht einer typischen Textur zuordnen lassen.

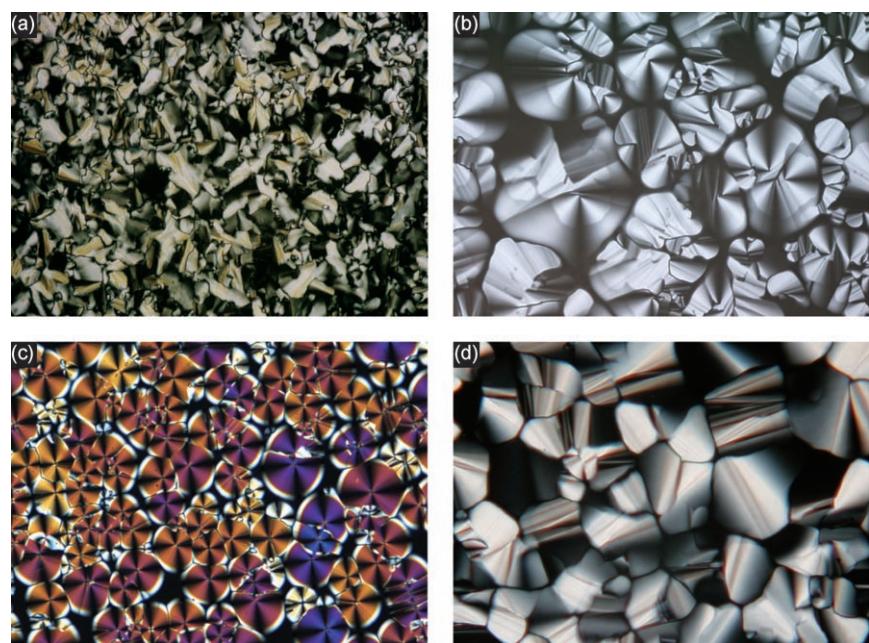


Abbildung 8. Texturen von Col_h-Mesphasen. a) Fokal-konische Fächertextur (**149**, R=C₇H₁₅), b) fokal-konische Textur (**78**, R=CO-C₁₂H₂₅), c) Sphärolittextur mit Malteserkreuzen (**77**, R=C₁₆H₃₃). d) Die Liniendefekte sind charakteristisch für geordnete columnare Mesphasen (**78**, R=CO-C₁₁H₂₃).

2.2. Die rechtwinklig columnare Mesophase Col_r

Drei verschiedene rechtwinklig columnare Mesophasen Col_r wurden identifiziert (Abbildung 2b-d).^[28] Im allgemeinen sind die Moleküle bezüglich der Säulenachse geneigt,^[29] weshalb die Projektion der Säulen in die a,b-Ebene eine Ellipse ist.

Die Symmetrien der zweidimensionalen Gitter werden durch drei unterschiedliche planare Raumgruppen – P2₁/a, P2/a und C2/m –^[27,28] genau beschrieben, die zur Teilmenge der Raumgruppen ohne jegliche Translationsordnung in Richtung der Hauptsymmetriechse gehören (d.h. in Säulenrichtung).^[30] Wegen der elliptischen Projektion der Säulen in die Ebene weicht die Symmetrie der Col_r-Phasen von einer echten hexagonalen Anordnung ab. Rechtwinklige Phasen werden deshalb manchmal auch als pseudo-hexagonal bezeichnet. Die Bildung von Col_r-Mesophasen benötigt jedoch stärkere Kern-Kern-Wechselwirkungen als die Bildung hexagonaler Phasen, weil die Kerne einer Säule „wissen“ müssen, wie sie sich bezüglich der Kerne der benachbarten Säulen neigen sollen. Deshalb wurde bei zunehmenden Seitenkettenlängen, und damit schwächeren Kern-Kern-Wechselwirkungen, oft ein Übergang von rechtwinklig zu hexagonal columnaren Mesophasen beobachtet.^[26,27,31-34]

Die 2D-Röntgenbeugungsmuster ähneln denen einer hexagonal columnaren Mesophase mit einem diffusen Ring im Weitwinkelbereich und scharfen Reflexen im Kleinwinkelbereich. Eine nähere Betrachtung der Kleinwinkeldiffraktogramme offenbart jedoch gewisse Unterschiede (Abbildung 9). Der (10)-Reflex der Col_h-Mesophase spaltet sich in die (20)- und (11)-Reflexe der Col_r-Phase auf. Diese Beob-

achtung ist in Abbildung 10 erklärtermaßen. In ein hexagonales Gitter ist eine rechtwinklige Einheitszelle mit den Gitterkonstanten a' und b' eingezeichnet (Abbildung 10a). Da in einer hexago-

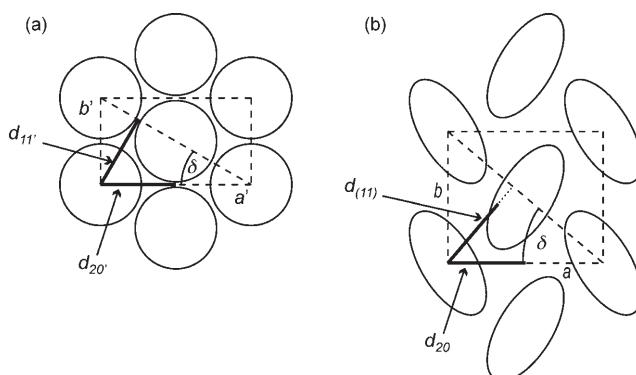


Abbildung 10. Symmetrieverringerung beim Übergang von einer hexagonalen (a) zu einer rechtwinklig columnaren Phase (b). Zur Verdeutlichung ist das Rechteck in (b) übertrieben gezeichnet. Normalerweise ist das Gitter einer rechtwinklig columnaren Mesophase demjenigen einer hexagonal columnaren Phase ähnlich.

gonalen Anordnung $\delta = 30^\circ$, ist $b' = a'/\sqrt{3}$ und damit $d_{11'} = d_{20'}$, weil für ein rechtwinkliges Gitter Gleichung (3) gilt.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2 + b^2} \quad (3)$$

Sobald das Gitter von der perfekten hexagonalen Symmetrie abweicht, d.h. $\delta \neq 30^\circ$ (Abbildung 10b), ist die Entartung von d_{11} und d_{20} aufgehoben und zwei separate Reflexe erscheinen im Kleinwinkelbereich.

Die Indizierung einer rechtwinklig columnaren Mesophase und die Bestimmung der Gitterstruktur (Raumgruppe) sind kompliziert. Wie anhand der Beugungsbedingungen in Tabelle 2 ersichtlich ist, kann nur dann zwischen den verschiedenen Gitterstrukturen klar unterschieden werden, wenn im Röntgendiffraktogramm viele Reflexe beobachtet werden. Da jedoch in der Praxis nur eine begrenzte Zahl an Reflexen detektiert wird, ist eine eindeutige Bestimmung der Symmetrie oft nicht möglich. Darüber hinaus kann es hilfreich sein, die aus Gleichung (3) berechneten Gitterkonstanten a und b mit Daten für die Molekülabmessungen zu vergleichen, die z.B. aus Molecular-Modeling-Studien erhalten werden können.

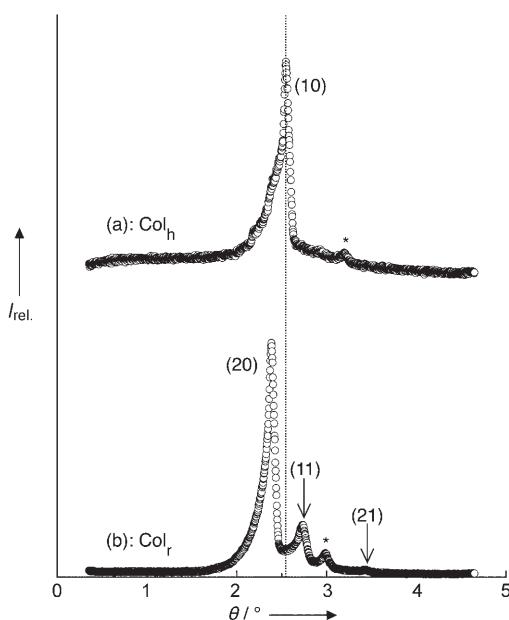


Abbildung 9. Kleinwinkeldiffraktogramme einer hexagonalen (a) und einer rechtwinklig columnaren Mesophase (b) von Tetraphenylen 78c. Der (10)-Reflex der Col_h-Phase spaltet sich bei der Col_r-Phase in zwei Reflexe auf. Das zusätzliche Maximum (*) ist ein Satellitenreflex des starken (10)- bzw. (20)-Reflexes, der von parasitischer Fe_{Kα}-Stahlung erzeugt wird.

Tabelle 2: Beugungsbedingungen der drei Raumgruppen von rechtwinklig columnaren Mesophasen.^[35]

| Raumgruppe | Beugungsbedingungen | | |
|--------------------|---------------------|----------------|--|
| P2 ₁ /a | hk | – | |
| | h0 | $h = 2n^{[a]}$ | |
| | 0k | $k = 2n$ | |
| P2/a | hk | – | |
| | 0k | $k = 2n$ | |
| C2m | hk | $h + k = 2n$ | |

[a] n ist eine ganze Zahl.

2D-Beugungsbilder von orientierten Proben sind meist hilfreich, um die Symmetrie von rechtwinkligen Phasen zu klären. Der Azimutwinkel von benachbarten Kleinwinkelreflexen weicht von 60° ab, die für eine perfekte sechsfache Symmetrie erwartet werden (vgl. Col_h -Mesophase). Donnio et al. erläuterten den Ursprung dieser Anordnung von Bragg-Reflexen.^[22] Zudem geben Billard et al.^[36] und Morale et al.^[31] weitere Beispiele für die Analyse von Röntgendiffraktogrammen rechtwinklig columnarer Mesphasen.

Aufgrund der geringen Strukturunterschiede werden für Col_r -Phasen die für Col_h -Phasen (Abbildung 8) bekannten Texturen gefunden. Jedoch treten Fächer- und Mosaiktexturen bei rechtwinklig columnaren Mesphasen häufiger auf als bei hexagonal columnaren Phasen.

2.3. Die schiefwinklig columnare Mesophase Col_{ob}

Abbildung 2e zeigt die Anordnung der Säulen in einer schiefwinklig columnaren Mesophase. Die geneigten Säulen sind durch elliptische Querschnitte dargestellt, und die Symmetrie dieses zweidimensionalen Gitters entspricht der Raumgruppe P_1 . Schiefwinklig columnare Mesphasen sind wegen der benötigten starken Kern-Kern-Wechselwirkungen selten.

Da P_1 eine primitive planare Raumgruppe ist, gibt es keine Beugungsbedingungen und alle Reflexe ((hk)) sind erlaubt. In Tabelle 3 ist ein Literaturbeispiel für die bei einer Col_{ob} -Mesophase beobachteten Reflexe gegeben. Neben Fächer- und Mosaiktexturen^[37] sind Spiraltexturen^[27,31] charakteristisch.

Tabelle 3: d -Werte und Gitterparameter für eine schiefwinklig columnare Mesophase Col_{ob} (von $[\text{CoCl}_2(\text{L}_2)]$).^[31]

| d_{obs} [Å] ^[a] | I ^[b] | hk ^[c] | d_{ber} [Å] ^[a] | Gitterparameter |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 17.8 | vs | (20) | 17.8 | $a = 35.7 \text{ \AA}$ |
| 16.75 | vs | (11) | 16.75 | $b = 18.4 \text{ \AA}$ |
| 15.9 | vs | (11) | 15.9 | $\gamma = 86.4^\circ$ |
| 10.2 | s | (31) | 10.3 | |
| 9.65 | m | (31) | 9.7 | |
| 7.55 | m | (32) | 7.5 | |
| 7.3 | w | (51) | 7.1 | |

$L = 2,6\text{-Bis}[3',4',5',-tri(octyloxy)phenyliminomethyl]pyridin$. [a] d_{obs} und d_{ber} bezeichnen die beobachteten und berechneten Diffraktionsabstände. [b] Intensität des Reflexes (vs: sehr stark, s: stark, m: mittel, w: schwach). [c] Indizierung in dem schiefwinkligen 2D-Gitter.

2.4. Die diskotisch nematische Mesophase N_D

In einer diskotisch nematischen Mesophase haben die flachen Moleküle volle Translations- und Rotationsfreiheit um ihre kurze Achse, während ihre langen Achsen (welche die Ebene der Diskoten aufspannen) im Durchschnitt parallel zu einer Ebene orientiert sind (Abbildung 11 b). Nematische Phasen sind flüssig, während Col_h , Col_r und Col_{ob} -Phasen normalerweise eine wachsartige Konsistenz aufweisen. N_D -Mesphasen zeigen typischerweise eine Schlierentextur,^[38] die der einer nematischen Phase von calamitischen Molekülen ähnelt. Die diskotisch nematische Phase ist jedoch optisch negativ, was sie klar von der optisch positiven nematischen

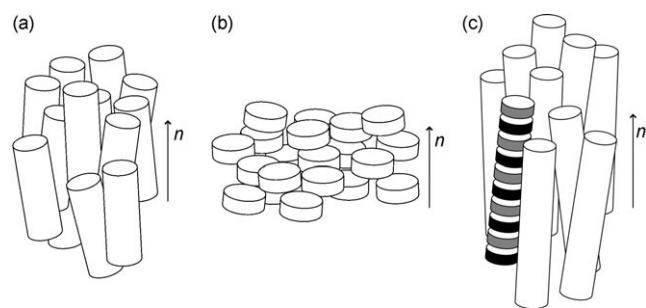


Abbildung 11. Verschiedene Arten von nematischen Phasen: a) nematische Phase N calamitischer Mesogene, b) diskotisch nematische Phase N_D und c) columnar nematische Mesophase N_C , induziert durch die Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen scheibenförmigen Elektronendonatoren (schwarz) und -akzeptoren (grau). Die jeweiligen Bausteine der Phase (scheibenförmige Moleküle oder Säulen) besitzen Orientierungsfernordnung ohne Translationsfernordnung, sodass alle Phasen die gleiche Symmetrie haben.

Phase calamitischer Flüssigkristalle unterscheidet (siehe auch Abschnitt 3.2).

Das Diffraktogramm einer N_D -Phase ähnelt demjenigen einer isotropen Phase (vergleiche Abbildung 4c). Der Weitwinkelreflex gibt den lateralen Abstand zwischen den Kernen an, während der Kleinwinkelreflex dem Durchmesser der Kerne zuzuordnen ist.

Sind die Moleküle chiral^[39] oder wird ein chirales Dotierungsmittel zugegeben,^[40] weist die resultierende chiral-nematische Mesophase – die cholesterische Phase N_D^* – eine helicale Überstruktur des Direktors auf (Abbildung 12). Der Direktor n präzidiert kontinuierlich entlang der z -Achse einer Helix mit der Ganghöhe P , was einer kompletten Umdrehung des lokalen Direktors um 2π entspricht.

Ähnlich zu cholesterischen Phasen von calamitischen Molekülen werden für N_D^* -Phasen „oily streaks“, Fingerprint- und Polygontexturen^[40] beobachtet.

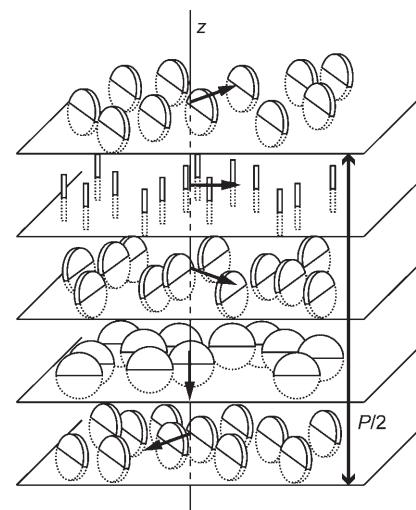


Abbildung 12. Die cholesterische Mesophase N_D^* : Der Direktor n dreht sich periodisch entlang der Helixachse z mit der Ganghöhe P der helicalen Struktur, was einer Rotation des lokalen Direktors um 2π entspricht. Gezeichnet nach Lit. [40].

2.5. Die columnar nematische Mesophase N_c

Wenn ein Elektronenakzeptor, z.B. 2,4,7-Trinitrofluoren (TNF), einem scheibenförmigen Elektronendonator, z.B. dem Alkinylbenzol **7d**, zugegeben wird (Schema 3 und Schema 4),^[15,41] entstehen durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen geordnete Säulen. Ist der Längenunterschied der verschiedenen Seitenketten groß genug, wird die Anordnung der Säulen zu einem zweidimensionalen Gitter (z.B. hexagonal oder rechtwinklig) gestört. Deshalb weisen die Säulen nur eine Orientierungsordnung auf und bilden eine columnar nematische Mesophase N_c (Abbildung 11c). Statt der einzelnen Moleküle (wie in nematischen Phasen calamitischer Mesogene) können die Säulen als Bausteine der N_c -Phase betrachtet werden. Da alle diese nematischen Phasen (N , N_D , N_c) die gleiche Symmetrie haben, werden die gleichen charakteristischen Texturen beobachtet. Folglich zeigen auch N_c -Mesophasen Schlierentexturen,^[15,42] die wegen des Vorliegens eines Charge-Transfer-Komplexes allerdings kräftige Farben aufweisen.

Das Röntgenbeugungsbild einer columnar nematischen Phase (Abbildung 13)^[15] zeigt relativ scharfe Reflexe im Weitwinkelbereich, die von der regelmäßigen Stapelung von Donor- und Akzeptormolekülen herrühren. Die ziemlich diffusen und breiten Reflexe im Kleinwinkelbereich sind auf die flüssigkeitsähnliche Ordnung der Säulen zurückzuführen.

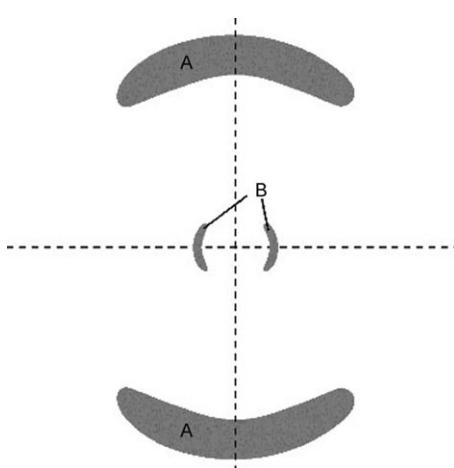


Abbildung 13. Röntgenbeugungsbild einer columnar nematischen Mesophase: A) relativ scharfe Reflexe im Weitwinkelbereich hervorgerufen durch die intracolumnare Fernordnung, B) diffuse Reflexe aufgrund der flüssigkeitsartigen Ordnung der Säulen.

In einem 2D-Beugungsbild einer orientierten N_c -Probe stehen die Kleinwinkelreflexe senkrecht zu den Reflexen im Weitwinkelbereich, d.h. die Säulen orientieren sich mehr oder weniger parallel und haben nur eine Positionsnaheordnung, die für eine nematische Mesophase charakteristisch ist.

2.6. Die lamellare Mesophase D_L

Wie das Wort „lamellar“ impliziert, ordnen sich die Moleküle in einer D_L -Mesophase in Schichten ähnlich zu cala-

mitischen Mesogenen in smektischen Phasen.^[43] Folglich ähneln sich auch die Texturen dieser beiden Phasenarten. Typischerweise werden für D_L -Phasen aufgebrochene Fächertexturen mit großen Domänen beobachtet (Abbildung 14).

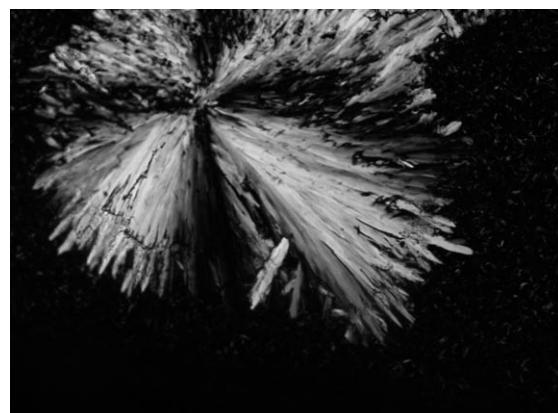


Abbildung 14. Aufgebrochene Fächertextur einer lamellaren Mesophase von Tetraphenylen **77e**.

Die Struktur der lamellaren Mesophase ist bisher nicht vollständig geklärt. Ein Vorschlag von Sakashita^[44] ist in Abbildung 15 dargestellt.

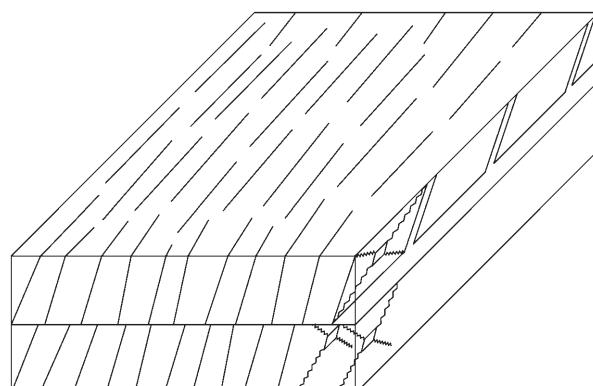


Abbildung 15. Strukturvorschlag von Sakashita et al. für die lamellare D_L -Phase. Gezeichnet nach Lit. [44].

In einem 2D-Beugungsbild einer orientierten Probe fanden Sakashita et al. nur ein Beugungsmaximum mit zu gehörigen höheren Ordnungen in der äquatorialen Richtung; Abbildung 16 zeigt dieses Verhalten für den Kronenether **150c**.^[45] Diese Beobachtung weist auf eine Schichtstruktur hin, bei der die Schichtabstände mit dem Moleküldurchmesser vergleichbar sind. Die zusätzlichen schwachen Reflexe entlang des Meridians im Beugungsbild weisen aber darauf hin, dass es auch irgendeine (Schicht-)Struktur senkrecht zu den erstgenannten Schichten gibt. Die Geraden durch die Intensitätsmaxima der Reflexe, die entlang der horizontalen und der vertikalen Richtung liegen, schneiden sich nicht senkrecht. Daraus wurde gefolgert, dass die Molekülebene um ungefähr 5° gegen die Schichtnormale geneigt ist (Ab-

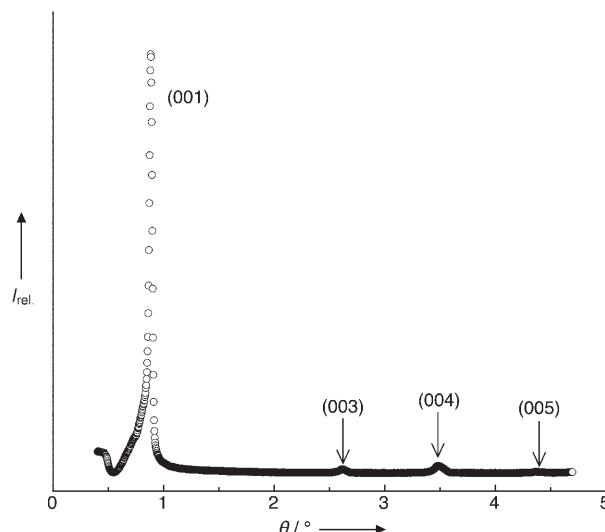


Abbildung 16. Röntgenbeugungsprofil einer lamellaren (smektischen) Mesophase des *ortho*-Terphenyl-Kronenethers **150c**. Nur ein Diffraktionsmaximum und die entsprechenden Reflexe höherer Ordnung bezogen auf reine eindimensionale Translationsordnung werden beobachtet. Beispiel entnommen aus Lit. [45].

bildung 15). Außerdem wurde keine columnare Struktur in einer D_L -Mesophase nachgewiesen, und die Moleküle verfügen über eine flüssigkeitsartige Ordnung innerhalb der Schichten. Damit ist die von Sakashita et al. hergeleitete Struktur einer lamellaren Mesophase sehr ähnlich zu denjenigen einer SmC-Phase calamitischer Mesogene.

Méry et al. stellten eine weitere lamello-columnare Mesophase vor, bei der sich die Moleküle eines [1]Benzothieno-[3,2-*b*][1]benzothiophen-2,7-dicarboxylat-Derivats alternierend gekreuzt innerhalb smektischer Schichten in Mikrosäulen anordnen.^[46]

3. Physikalische Eigenschaften von columnaren Mesphasen

3.1. Elektrische Leitfähigkeit

Aufgrund der Packung diskotischer aromatischer Mesogene in Säulen mit intermolekularen Abständen um 3.5 Å sollte eine Überlappung der π^* -LUMOs (lowest unoccupied molecular orbitals) möglich sein, die zur Bildung eines Leitungsbands für den elektrischen Ladungstransport entlang der Säulenachse führen kann (Abbildung 17).

Die Säulen könnten somit molekulare Drähte mit leitfähigen Kanälen bilden, die von isolierenden Seitenketten umgeben sind,^[47] sodass sich columnare flüssigkristalline Systeme beispielsweise als Photoleiter anbieten.

Der Ladungstransport entlang der Säulen wurde anhand von Triphenylderivaten als Modellsystemen untersucht.^[48] Da diese üblicherweise keine intrinsischen Ladungen enthalten, wurden Ladungen durch Dotieren oder durch Photoprozesse erzeugt. Vaughan und Mitarbeiter^[49] beschrieben

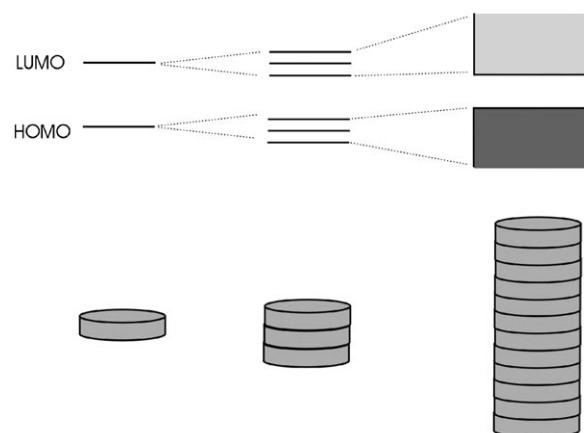


Abbildung 17. Bildung elektronischer Bänder beim Übergang vom einzelnen Molekül (links) zur Säule (rechts).

beispielsweise, dass das Dotieren von **44b** mit Iod die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen erhöhte. Boden et al. wandelten den Isolator **35b** durch Dotieren mit $AlCl_3$ in einen p-Halbleiter um,^[50,51] in dem die Leitfähigkeit entlang der Säulen um drei Größenordnungen höher ist als senkrecht dazu. Durch diese hohe Anisotropie kann die columnare Phase praktisch als eindimensionaler elektrischer Leiter betrachtet werden.

Informationen über den Ladungstransport in diskotischen Flüssigkristallen werden gewöhnlich mit der Flugzeit-Methode (time of flight, TOF) erhalten. Ein diskotischer Film wird zwischen zwei transparenten Elektroden mit einem kurzen Lichtpuls definierter Wellenlänge bestrahlt (Abbildung 18), sodass Absorption und anschließende Ladungser-

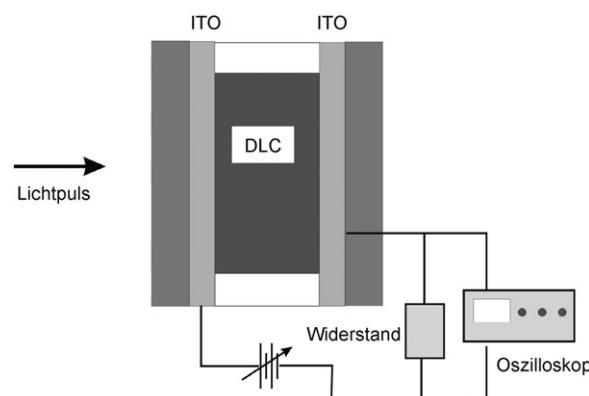


Abbildung 18. Messaufbau der Flugzeit-Methode (schematisch).

zeugung in einer sehr dünnen Schicht an der ersten Grenzfläche ablaufen. Das Anlegen eines elektrischen Feldes bewirkt, dass die Ladungsträger den Film durchqueren. Je nach Polung des angelegten Feldes wandern Löcher oder Elektronen durch die Probe und induzieren einen transienten

Strom, der aufgezeichnet wird und die Charakterisierung der Ladungsträger ermöglicht. Die Zeit, die die Ladungsträger benötigen, um zwischen den Elektroden zu wandern, ist ein Maß für die Beweglichkeit μ , die aus der angelegten Spannung V und der Transitzeit t_t gemäß Gleichung (4) bestimmt werden kann. (v bezeichnet die Driftgeschwindigkeit, d die Schichtdicke und E das angelegte elektrische Feld.)

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{d^2}{Vt_t} \quad (4)$$

Der Nachteil der TOF-Methode liegt darin, dass hier möglichst perfekte Monodomänen mit senkrecht zu den Elektroden ausgerichteten Säulen (homöotrope Ausrichtung) notwendig sind. Da sich jeder Defekt entlang des Transportweges stark auf die beobachtete effektive Ladungsträgerbeweglichkeit auswirkt, wird die tatsächliche Beweglichkeit häufig unterschätzt.

Die genaue Interpretation der Transportvorgänge in Triphenylen gelang Haarer und Mitarbeitern.^[52] Sie fanden, dass sich der Ladungstransport trotz bemerkenswerter Beweglichkeit aufgrund des hohen Ordnungsgrads innerhalb der Säulen nicht durch ein Bändermodell, sondern eher durch einen Hüpfprozess beschreiben lässt, bei dem die Ladungen zwischen lokalisierten Zuständen springen. Die Autoren verwendeten ein eindimensionales Modell, das von einer Gauß-Verteilung der zur Leitung beitragenden Energieniveaus (z.B. HOMOs, highest occupied molecular orbitals, für Löcher) und von der Unordnung sowie einer „Sprungrate“ zwischen benachbarten Zuständen ausgeht. Letztere wiederum ist eine Funktion der Sprunglänge (angenommen als intermolekularer Abstand) und der Temperatur. Aus einer Monte-Carlo-Simulation ließ sich der Photostrom und daraus wiederum die Ladungsträgerbeweglichkeit ableiten. Die mit diesem Modell erhaltenen Abhängigkeiten der Leitfähigkeit vom elektrischen Feld und von der Temperatur stimmen mit der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit im Glaszustand des Triphenylendimers **46b** (Schema 18) überein. Bei höheren Temperaturen sind weitere Faktoren, wie die Variation der Ordnungsparameter mit der Temperatur und thermische Aktivierungseffekte, zu berücksichtigen.

Wenn Proben nicht in ausreichender Qualität orientiert werden können, ist die zeitauf lösende Messung der Mikrowellenleitfähigkeit mithilfe der Pulsradiolyse (PR-TRMC) anwendbar.^[53] Die schematische Darstellung des PR-TRMC-Aufbaus in Abbildung 19 illustriert die beiden Hauptkomponenten zur Erzeugung von Ladungsträgern und zur Detektion ihrer Leitfähigkeit.

Die Erzeugung von Ladungen geschieht in der gesamten Probe einheitlich durch gepulste Bestrahlung mit hochenergetischen Elektronen aus einem Van-de-Graaff-Beschleuniger. Zur Detektion werden Mikrowellen in die Probe gestrahlt, die sich darin ausbreiten und an der entgegengesetzten Seite reflektiert werden. Die gemessene Änderung der reflektierten Mikrowellenleistung hängt von der induzierten Änderung der Leitfähigkeit im Material ab. Diese wiederum erhält man aus der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_i und der

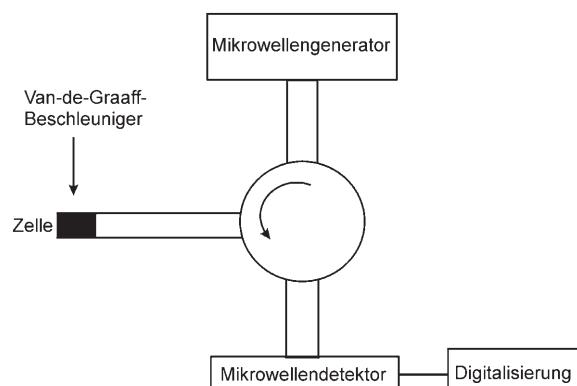


Abbildung 19. Vereinfachter Aufbau der PR-TRMC-Anordnung nach Lit. [53].

(durch den Elektronenpuls) in der Probe induzierten Ladungsträgerkonzentration N_i gemäß Gleichung (5).

$$\Delta\sigma(t) = e \sum [N_i(t)\mu_i] \quad (5)$$

Van de Craats et al.^[54] haben die TOF- und PR-TRMC-Techniken anhand von Untersuchungen der Leitfähigkeit von **47b** bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen. Da die Prozesszeiten der PR-TRMC im Nanosekundenbereich liegen, können auch Leitungsprozesse in kurzen Stapeln aus nur wenigen Molekülen untersucht werden, es ist allerdings nicht möglich, das Vorzeichen der Ladungsträger zu unterscheiden. Vorteile der PR-TRMC-Technik sind, dass keine Elektroden benötigt werden, die Proben nicht einheitlich ausgerichtet sein müssen und Beweglichkeiten selbst im kristallinen Zustand gemessen werden können.

Der Einfluss von Typ und Größe des Kerns wurde durch vergleichende PR-TRMC-Studien der Ladungsträgerbeweglichkeit an fünf Substanzklassen mit unterschiedlichen Kernen untersucht (Triphenylen, Porphyrin, Azocarboxyldimidoperlylen, Phthalocyanin und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen, vergleiche Schema 1 und 22).^[55] Dabei wurden Daten für Derivate mit verschiedenen peripheren Alkylketten gesammelt. Die Alkylketten beeinflussen die Ladungsträgerbeweglichkeit in der Mesophase von Phthalocyanin und Triphenylen nur wenig, dagegen spielt das Element, das den Kern mit der Kette verbindet, eine wichtige Rolle. Mit Sauerstoff als Brückenatom ist die Ladungsträgerbeweglichkeit niedriger als bei direkter Anknüpfung (z.B. über eine Methyleneneinheit) oder über Schwefel. Die Abnahme der Leitfähigkeit wurde darauf zurückgeführt, dass die kleineren Sauerstoffatome eine größere Bewegungsfreiheit zulassen, was den Ordnungsgrad innerhalb der Säule verringert und sich nachteilig auf den Ladungstransport auswirkt. Allgemein lässt sich folgern, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit umso höher wird, je größer die Kerne werden – wahrscheinlich wegen besserer π -Orbitalüberlappung und/oder stärkerer intermolekularen Wechselwirkungen, die die Ordnung und Stabilität der Säulen erhöhen. Für alle untersuchten Verbindungen wurden die höchsten Beweglichkeiten in der kristallinen Phase gemessen,^[54] in der aber eine Domänenbildung auftritt, die wiederum zu Ladungsfällen an den Domänen-

grenzen führt. Flüssigkristalline Phasen vermeiden diese Nachteile durch die Bildung ausgedehnter Säulen und die Fähigkeit der Selbstheilung von Defekten (self-annealing). Die mit der PR-TRMC-Technik gemessenen Werte sind hilfreich, um die Molekülstruktur der Verbindungen so zu optimieren, dass die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit über kurze Distanzen resultiert (Stapel aus wenigen Molekülen). In makroskopischen Proben und mit Gleichstromfeldern können diese Werte aber nur im Fall gut geordneter Monodomänen erwartet werden. Außerdem sei darauf hingewiesen, dass Moleküle mit großen Kernen zwar über höhere Stabilität und Leitfähigkeit verfügen, aber häufig schwer verarbeitbar sind. Dies ist besonders bei solchen Anwendungen von Nachteil, für die makroskopisch orientierte Filme benötigt werden (siehe Abschnitt 5).^[56]

Mit einem quantenchemischen Ansatz wurden die für hohe Ladungsträgerbeweglichkeit erforderlichen Molekülmerkmale in Triphenylen, Hexaaazatriphenylen, Hexaaazatri-naphthylen und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (Schema 1 und 37) auf der Grundlage berechneter Struktur-Eigenschafts-Beziehungen^[57] bestimmt. Das vorgeschlagene Modell beruht auf einem Hüpfmechanismus, der die Geschwindigkeit des Ladungssprungs zwischen benachbarten Haftstellen mit einer molekularen Reorganisierungsenergie und einem intermolekularen Transferintegral beschreibt. Bei der Untersuchung wurde gefunden, dass die Reorganisierungsenergie mit zunehmender Kerngröße abnimmt. Alkylthioketten beeinflussen die Energie kaum, Alkoxyketten senken sie und behindern den Ladungstransport. Der zweite Indikator für die Transporteffizienz, das intermolekulare Transferintegral, berücksichtigt die elektronische Kopplung zwischen den Molekülen. Die Autoren untersuchten die Auswirkung der in columnaren Flüssigkristallen erwarteten Molekülrotationen und -translationen sowie der Schwankungen der intermolekularen Abstände. Während kleine Schwankungen in den Abständen keinen großen Effekt ausüben, haben Rotationen – unabhängig von der Kerngröße – deutliche Auswirkungen, wobei allerdings spezifische winkelabhängige Änderungen kaum vorhersagbar sind. Damit ist es praktisch unmöglich, den Effekt der Rotation durch einfache Betrachtung der Molekülstruktur abzuschätzen. Für große Moleküle ist der Effekt der Translationsbewegung eher gering. Die Ergebnisse der Rechnungen konnten direkt mit experimentellen Daten verglichen werden. Die Autoren zeigten, dass die Gesamtladungsträgerbeweglichkeit vom Lochtransport dominiert wird. Für Hexaaazatrinaphthylderivate wurde aber im Vergleich zu Triphenylen sowohl ein beträchtlicher Elektronentransport als auch eine um eine Größenordnung höhere Lochbeweglichkeit vorhergesagt.

3.2. Optische Eigenschaften

Flüssigkristalle sind anisotrope Medien, deren optische Eigenschaften von der Ausbreitungsrichtung des Lichts im Medium abhängen. Die optischen Eigenschaften eines Materials werden durch eine geometrische Darstellung des dielektrischen Tensors wiedergegeben. Die Längen der drei Hauptachsen dieses Indexellipsoids entsprechen dabei den

Hauptbrechungsindices des Mediums. Ist das System isotrop (d.h., die optischen Eigenschaften sind richtungsunabhängig), so haben alle Halbachsen die gleiche Länge, und das Indexellipsoid ist eine Kugel. Einfache flüssigkristalline Phasen wie die nematische Phase haben eine optische Achse (sie sind optisch uniaxial) mit zwei Hauptbrechungsindices n_e und n_o (ordinärer und außerordentlicher Brechungsindex), deren Ursache in den anisotropen Polarisierbarkeiten der Moleküle liegt. Das Indexellipsoid ist in diesem Fall ein Rotationsellipsoid. In Bezug auf den Direktor (optische Achse) gilt, dass der elektrische Feldvektor des außerordentlichen Strahls parallel zum Direktor schwingt ($n_e = n_{||}$), der des ordentlichen Strahls senkrecht zum Direktor ($n_o = n_{\perp}$). Die optische Anisotropie beträgt somit $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$. Viele calamitische Flüssigkristalle sind uniaxial positiv, d.h., $n_o < n_e$. Viele Flüssigkristallphasen von Diskoten, wie nematische und columnare Phasen, sind optisch uniaxial, aber mit negativer Anisotropie ($n_o > n_e$), und das Indexellipsoid ist oblat (Abbildung 20). Diese Eigenschaft ist grundlegend für die Anwendung von Filmen dieser Materialien als optische Komponenten in LC-Displays (siehe Abschnitt 5). Die Größe der optischen Anisotropie ist für Diskoten allgemein niedriger als für Calamiten. Experimentelle Werte sind selten; die angegebenen Werte liegen im Bereich von -0.08 bis -0.04 .^[58]

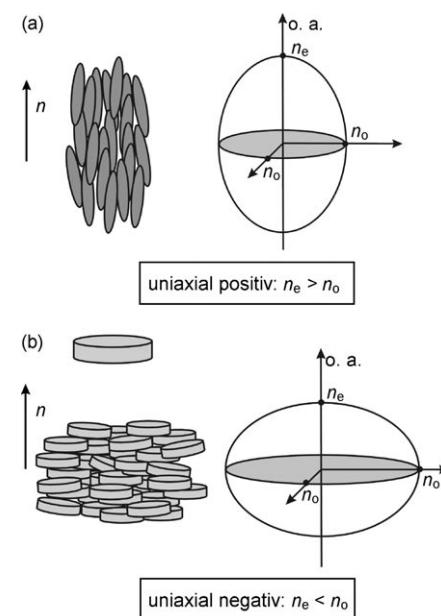
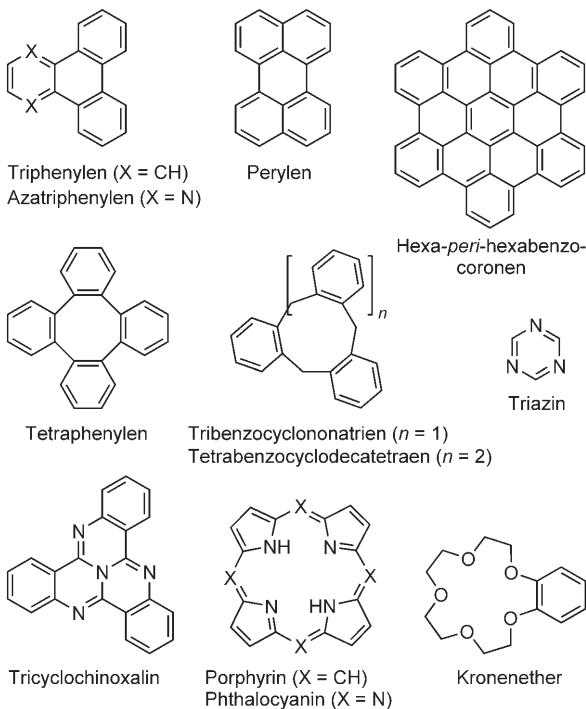


Abbildung 20. Indexellipsoide für uniaxial positive (a) und negative Flüssigkristalle (b). o.a. = optische Achse.

4. Diskotische Mesogene für columnare Flüssigkristalle

Da die Molekülstruktur mit darüber entscheidet, ob sich Moleküle in flüssigkristallinen Phasen selbstorganisieren, ist eine Klassifizierung entsprechend ihrer Gestalt als calamitische oder diskotische Mesogene sinnvoll, solange keine zusätzlichen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken auftreten, oder eine Anbindung zu Dimeren, Oligomeren oder

Dendrimeren vorliegt.^[59] Die meisten diskotischen Mesogene bestehen aus einem starren Kern (Schema 1), den mehrere flexible Gruppen umgeben können, was zu planaren, pyramidalen, konischen oder ähnlichen Strukturen führt.^[60]



Schema 1. Ausgewählte Grundkörper für columnare Flüssigkristalle.

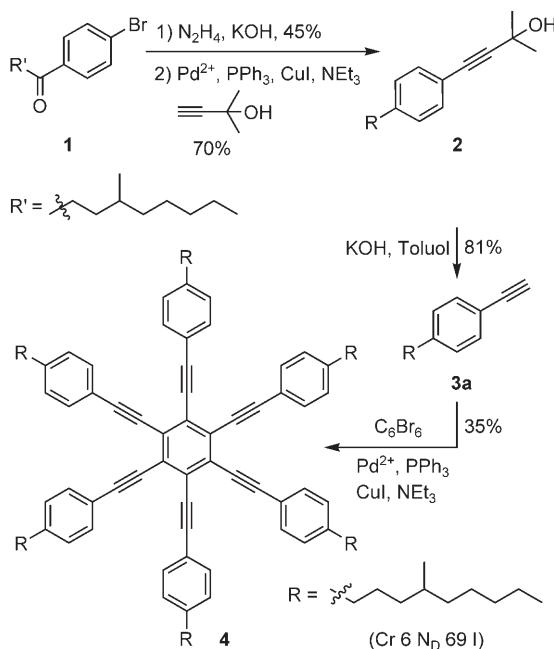
4.1. Benzolderivate

Seit Chandrasekhars grundlegender Entdeckung, dass Benzolhexacarbonsäureester columnare Mesophasen bilden, sind viele mesogene Benzolderivate entwickelt worden. Die meisten dieser Verbindungen sind hexa- oder 1,3,5-trisubstituierte Benzole.

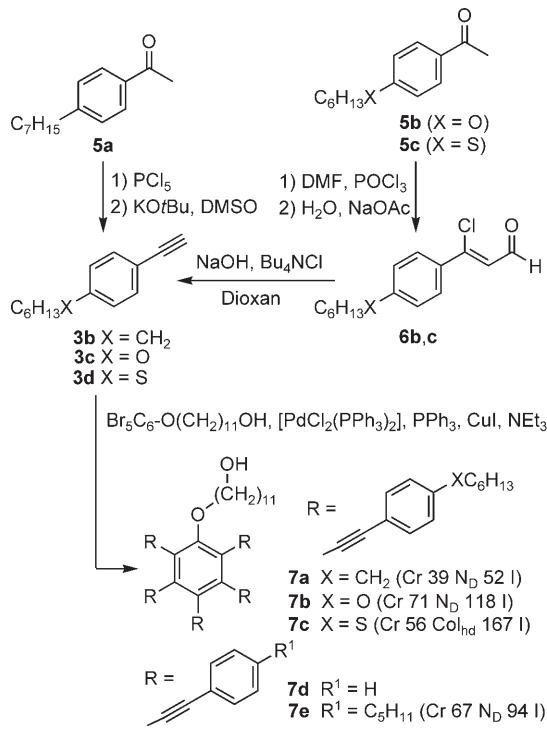
Auf der Suche nach Verbindungen, bei denen keine Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel wie bei verdrillt nematischen und stark verdrillt nematischen (twisted nematic, TN, und supertwisted nematic, STN) LC-Displays auftritt, synthetisierten Kumar und Kumar Varshney Hexakis[4-(4-methylnonanyl)phenylethinal]benzol (**4**) über eine Wolff-Kishner-Reduktion von 4-Bromketon **1**, anschließende palladiumkatalysierte Kupplung mit 1,1-Dimethylpropargylalkohol, basenkatalysierte Fragmentierung des Alkinols **2** zum Phenylacetylderivat **3a** und eine Sonogashira-Kupplung von **3a** mit Hexabrombenzol.^[61] Das Benzolderivat **4** zeigte die gewünschte diskotisch nematische Phase N_D bei Raumtemperatur (Schema 2).^[62]

Wird die Symmetrie in diesen Verbindungen durch Austausch eines Alkinylsubstituenten gegen eine Etherseinheit verringert, entstehen Systeme wie **7**, die abhängig von der Seitenkette diskotisch nematische oder hexagonal columnare Mesophasen aufweisen (Schema 3).^[63]

Während die Alkyl- und Alkoxyderivate **7a** bzw. **7b** diskotisch nematische Phasen bilden, wurde für den Thioether

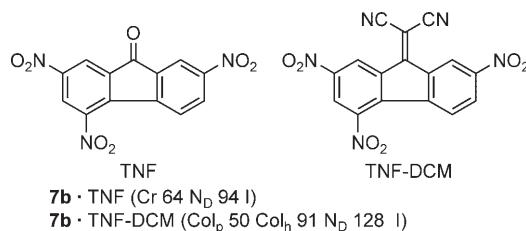


Schema 2.



Schema 3.

7c eine hexagonal columnare Mesophase Col_{hd} beobachtet. Die endständige Hydroxygruppe in den Pentaalkinylbenzolen **7a–c** ermöglicht darüber hinaus die Anbindung an ein Polyacrylatgerüst.^[63] Picken und Mitarbeiter untersuchten auch die Änderung des Mesphasenverhaltens der Pentaalkinylverbindungen **7** durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen. So ergab das Dotieren von **7b** mit dem Elektronen-akzeptor TNF (Schema 4) eine diskotisch nematische Phase,

**Schema 4.**

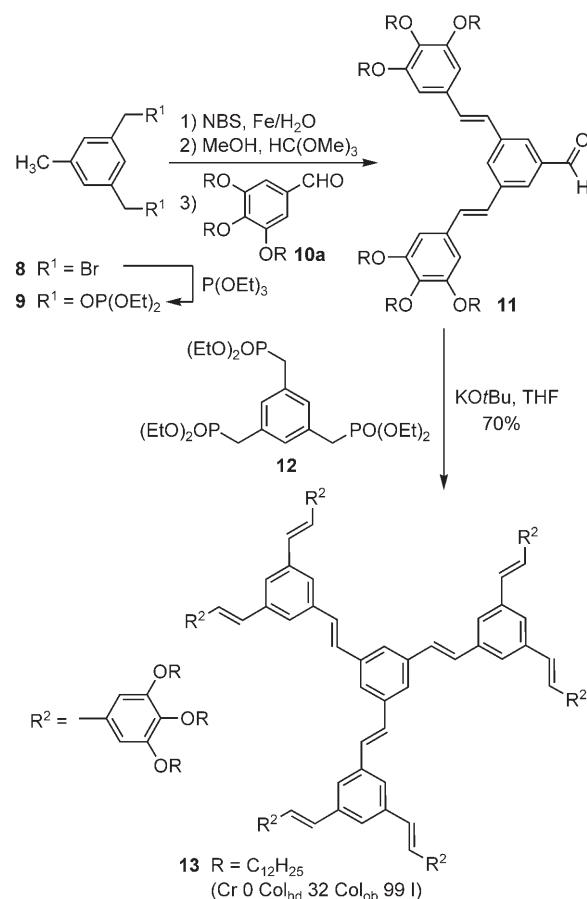
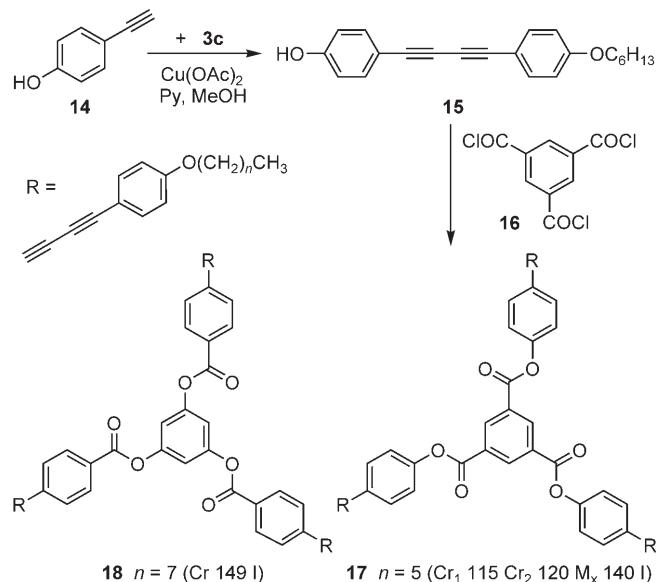
der entsprechende 1:1-Komplex von **7b** und 2,4,7-Trinitrofluoren-9-ylidenmalononitril (TNF-DCM) hingegen bildete columnar plastische (Col_p)^[64] hexagonal columnare und diskotisch nematische Phasen.

Die Arbeitsgruppe von Ichimura verwendete erfolgreich photostrukturierte diskotische Flüssigkristallfilme von Pentakis(arylethinyl)benzol **7e** (Schema 3) zur Untersuchung der räumlichen Orientierung auf mikroskopischer Ebene durch polarisierte Photolumineszenzmessungen.^[65] Zudem nutzten Janietz et al. die Verbindung **7e** als Baustein für sternförmige Dendrimere.^[66]

Stilbenoide Verbindungen gewinnen in den Materialwissenschaften zunehmend an Bedeutung. Sie werden bereits als optische Aufheller und Laserfarbstoffe eingesetzt und sind potenziell interessant für Leuchtdioden (LEDs), Photolacke, Photoleiter, Bildgebungstechniken und optische Schalter sowie nichtlineare optische (NLO) Materialien.^[67] Der limitierende Faktor im Hinblick auf Anwendungen ist jedoch die Zersetzung durch [2+2]-Photocycloaddition und Photopolymerisation. Deshalb untersuchten Meier und Lehmann eine Reihe von Stilbenoid-Dendrimeren wie **13** (Schema 5).^[68] In einer konvergenten Synthese wurden das Triphosphonat **12** der Kerneinheit mit dem Dendron **11** über eine dreifache Wittig-Horner-Olefinition zum all-*E*-konfigurierten Dendrimer **13** der zweiten Generation verknüpft. Diese Synthesestrategie macht auch Stilbenoid-Dendrimere höherer Generationen zugänglich. Verbindung **13** zeigte eine hexagonal columnare Mesophase bei Raumtemperatur und eine schiefwinklig columnare Phase bei höheren Temperaturen. Durch temperaturabhängige ²H-NMR-Untersuchungen von teilweise deuterierten Dendrimeren wie **13** fanden Lehmann und Mitarbeiter, dass die Beweglichkeit der Moleküle eine notwendige Bedingung für die Photooligomerisierung ist. Die Unterdrückung dieses Prozesses ist eine Grundvoraussetzung für den erfolgreichen Einsatz dieser Materialien.^[68d]

Die von Trimesinsäure oder Phloroglucin abgeleiteten D_{3h} -symmetrischen sternförmigen Mesogene wurden von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Chang et al. synthetisierten beispielsweise den Trimesinsäureester **17**, um columnare Strukturen in einem Polymernetzwerk durch 1,4-Photopolymerisation von Diacetylenen zu stabilisieren. Sie verknüpften 4-Hydroxyphenylacetylen (**14**) mit 1-Ethynyl-4-(hexyloxy)benzol (**3c**) in Gegenwart von Cu(OAc)₂ zu dem Diacetylen **15**, das mit Benzoltricarbonsäurechlorid **16** zu dem Triester **17** mit Diacetylenseitenketten reagierte (Schema 6).^[69] Das Phloroglucin-Derivat **18** ist im Unterschied zu **17** jedoch nicht mesogen.

Lehmann und Mitarbeiter synthetisierten die ungewöhnlichen Phloroglucin-Mesogene **21**, die in der columnaren

**Schema 5.** NBS = *N*-Bromsuccinimid.**Schema 6.** M_x bezeichnet eine unbekannte Mesophase. Py = Pyridin.

Mesophase eher eine E-förmige als eine sternförmige Konformation einnehmen, um die Bildung von „Hohlräumen“ zu vermeiden (Schema 7).^[70] Die monotropen columnaren Mesophase des sternförmigen Mesogens **21a** kann als Templat für das Kristallwachstum dienen.^[71] Zeitauf lösende AFM-Mes-

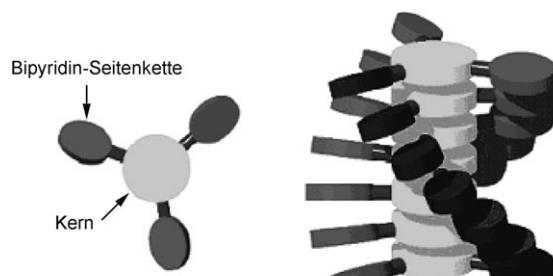
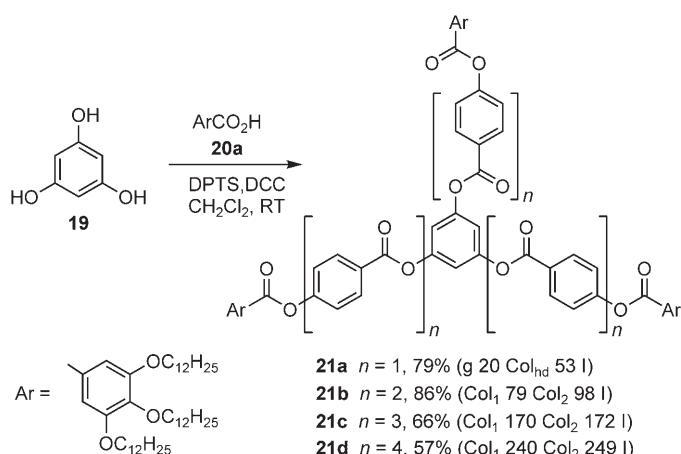
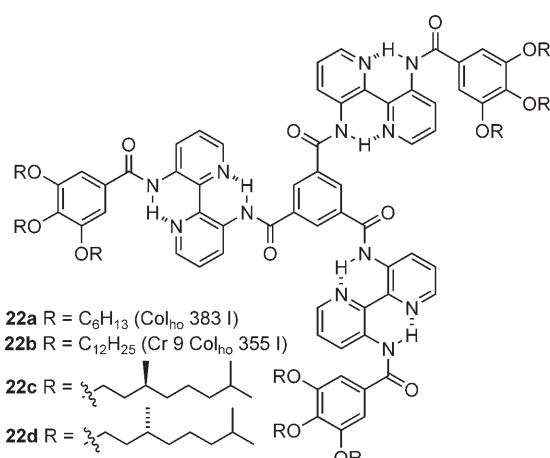


Abbildung 21. Die helicale Orientierung der Amide **22c,d**. Abbildung aus Lit. [74].

sungen verdeutlichen, dass die mesphasenunterstützte Kristallisation als eindimensionales Wachstum angesehen werden kann, wobei die entstehende kristalline Phase die Orientierung der „Ausgangsmesophase“ beibehält und entlang der Säulenachsen kristallisiert. Mithilfe dieser Methode könnten sich kristalline Strukturen mit der Größenordnung des Durchmessers einzelner Säulen maßschneidern lassen.

Das Auftreten thermotroper neben lyotroper Mesomorphie ist bei Diskoten relativ ungewöhnlich. Dennoch zeigte die Arbeitsgruppe um Meijer für das 3,3'-Di(acylamino)-2,2'-bipyridin-Derivat **22a** (Schema 8), dass sich lyotrope Phasen durch Wasserstoffbrücken stabilisieren lassen.^[72,73]



Schema 8.

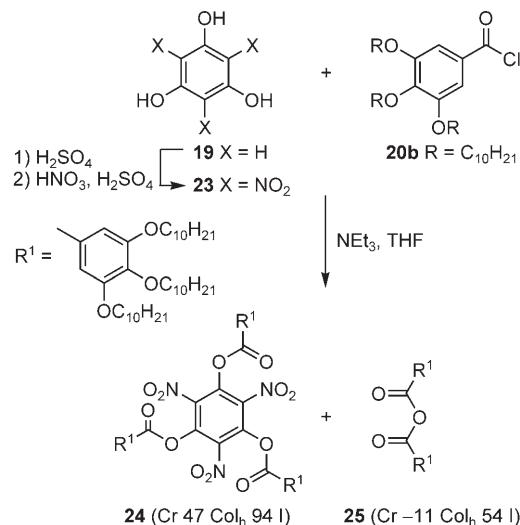
Zwischen Glasplatten nehmen die Säulen in lyotropen Lösungen eine uniaxiale, planare Orientierung ein. Da sich die Säulen in einem elektrischen Feld homöotrop ausrichten lassen, scheint eine solche spannungsinduzierte Bildung von großen Monodomänen für den eindimensionalen Ionentransport geeignet zu sein.^[72] Die chiralen Derivate **22c** und **22d** mit Dihydrocitronellol-Seitenketten organisieren sich in apolaren Lösungsmitteln in einer dynamischen chiralen Helix

(Abbildung 21).^[74] Meijer et al. zeigten in detaillierten CD-Studien, dass ein solches nichtkovalent gebundenes Aggregat dem Mehrheitseffekt („majority-rules“ effect) gehorcht: Wenn das Nebenenantiomeren in kleinen Mengen vorhanden ist, wird es sich nicht auf die Helizität des Aggregats auswirken und den Drehsinn der Helix nicht verändern. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit der Rechnung für **22c,d** bestätigt diese Annahme und sagt weiterhin aus, dass der Einbau eines Monomers in eine Helix mit „falschem“ Drehsinn einen zusätzlichen Energieaufwand von 0.94 kJ mol⁻¹ benötigt, während für eine Helixinversion 7.8 kJ mol⁻¹ aufgebracht werden müssten.^[74]

Für elektrooptische Hochleistungsmodulatoren, Frequenzverdoppler und holographische Datenspeicher werden Materialien mit NLO-Effekten zweiter Ordnung benötigt. Ein möglicher Zugang hierzu sind octopolare Systeme wie das *D*_{3h}-symmetrische 1,3,5-Trihydroxy-2,4,6-trinitrobenzol (**23**), das durch Nitrierung von Phloroglucin (**19**) erhältlich ist (Schema 9).^[75]

Die Nitroverbindung **23** wurde mit dem Gallussäurechlorid **20b** zu **24** verestert. Als Nebenprodukt entstand das Anhydrid **25**, das überraschenderweise ebenfalls mesomorph ist. Die Bildung der Col_h-Mesophase von **25** lässt sich mit dem Modell in Abbildung 22 erklären.

Da die beobachtete Polarisierbarkeit zweiter Ordnung β_{333} von **24** mit dem Wert für die Vorstufe **23** vergleichbar war,



Schema 9.

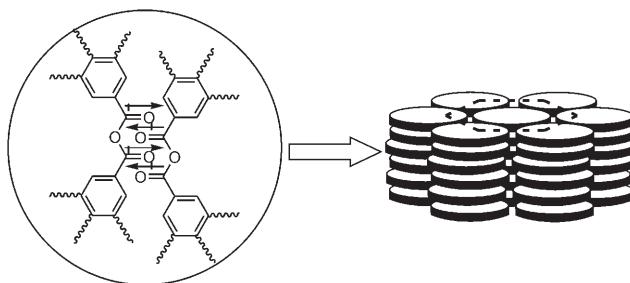


Abbildung 22. Stapelung von **25** in der Col_h -Mesophase.^[75]

führte die Einführung mesogener Seitenketten nicht zum Verlust der NLO-Aktivität.

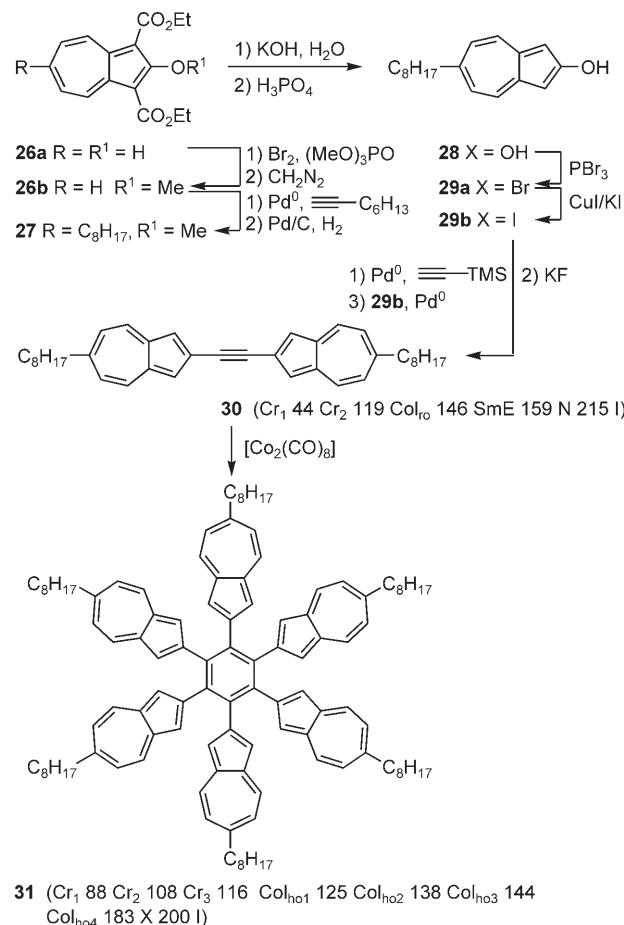
Organische Moleküle für polyelektrochrome Materialien und Redoxkatalysatoren sollten einen mehrfachen Elektronentransfer eingehen können und über eine signifikante Absorption im sichtbaren Bereich verfügen. In dieser Hinsicht sind Azulene besonders interessant, da die Bildung von Cyclopentadienid-Untereinheiten ihre elektrochemische Reduktion sehr erleichtert. Ito et al. berichteten kürzlich über Hexakis(6-octyl-2-azulenyl)benzol (**31**), das sich durch eine komplexe Polymorphie mit mehreren hexagonal columnaren Mesophasen auszeichnet (Schema 10).^[76]

Die Synthese startete mit der Bromierung von Azulendiester **26a**, einer nachfolgenden Sonogashira-Kupplung mit 1-Octin und anschließender katalytischer Hydrierung der C-C-Dreifachbindung. Das so erhaltene Derivat **27** wurde verseift und zu **28** decarboxyliert, das mit PBr_3 zu 2-Brom-6-octylazulen (**29a**) reagierte. Nach einer Sonogashira-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen, Entschützen und Sonogashira-Kupplung mit 2-Iod-6-octylazulen (**29b**) wurde Bis(6-octyl-2-azulenyl)acetylen (**30**) erhalten, das neben einer smektischen E-Mesophase (SmE)^[77] und einer nematischen Mesophase eine rechtwinklig columnare Mesophase bildet, obwohl es stabförmig ist. Verbindung **30** wurde durch $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -induzierte [2+2+2]-Cycloaddition zum gewünschten hexasubstituierten Benzolderivat **31** umgesetzt. Eine reversible Reduktion bei -2.01 V weist für das Produkt auf einen einstufigen Mehrelektronentransfer unter Bildung von **31**⁶⁻ hin.^[76b]

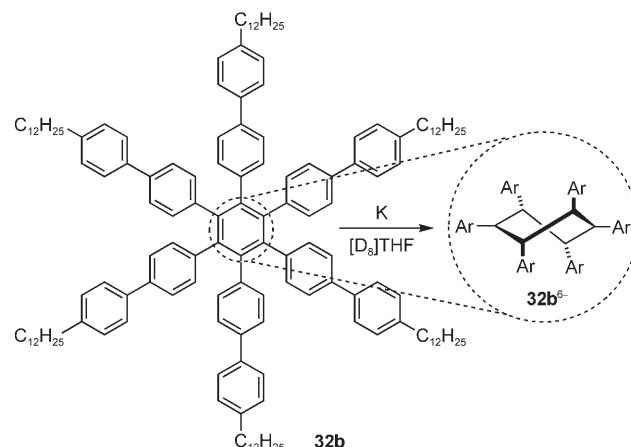
In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass Rabinovitz et al. beachtliche Symmetrieverzerrung feststellten, als sie die Reduktion von Hexa(4-dodecylbiphenyl)benzol (**32b**) durch Alkalimetalle mit NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen untersuchten. Diese Reaktion führte zu dem Hexaanion **32b**⁶⁻, in dem der zentrale Benzolring eine Twistkonformation einnimmt (Schema 11).^[78] Die Aktivierungsenthalpien für die Pseudorotation der Twistform und die Phenylrotation betragen 16.3 bzw. 8.1 kcal mol⁻¹.

4.2. Triphenylene

Triphenylene zählen zu den am gründlichsten untersuchten Verbindungsklassen für columnare Flüssigkristalle.^[60a, 79, 80] Das „Arbeitspferd“ der Flüssigkristallchemiker

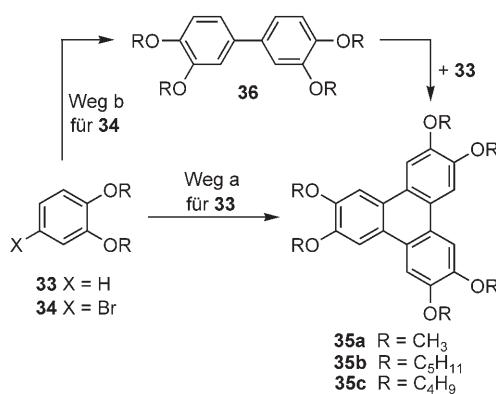


Schema 10.



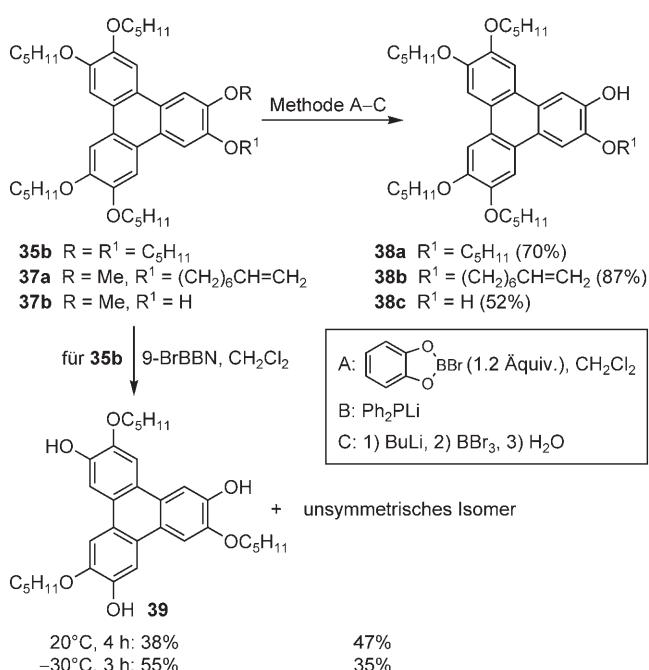
Schema 11.

sind symmetrische Hexakis(alkyloxy)triphenylene **35**, die entweder über oxidative Cyclotrimerisierung von 1,2-Dialkoxybenzolen **33**^[81-86] (Schema 12, Weg a) oder über die „Biphenylroute“ – durch oxidative Cocyclisierung von Dialkoxybenzolen **33** und Tetraalkoxybiphenyl **36** mit FeCl_3 in CH_2Cl_2 – zugänglich sind (Weg b).^[87] Unsere Arbeitsgruppe synthetisierte die Biphenyle einfach durch basenkatalysierte Biarylklupplung der Bromide **34**.^[88, 89]



Schema 12. Synthese von Triphenylenen **35**.^[81–87]

Mit HBr/HOAc wurde Hexakis(methoxy)triphenylen **35a** vollständig zum entsprechenden Hexahydroxytriphenylen demethyliert, das sich durch Alkylierung oder Arylierung modifizieren lässt.^[90] Daneben wurden Verfahren ausgearbeitet, die gezielt zu Mono-, Di- oder Trihydroxytriphenylenen führen (Schema 13).

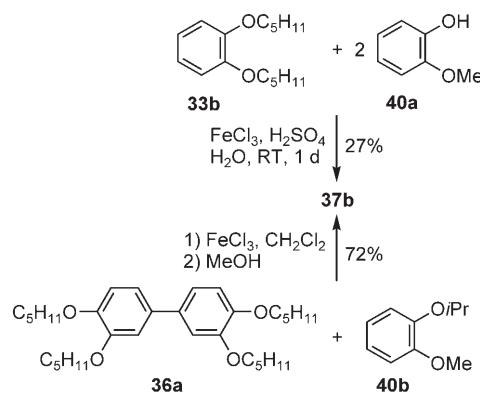


Schema 13. 9-BrBBN = 9-Brom-9-borabicyclonanon.

Ringsdorf und Mitarbeiter leisteten dazu einen grundlegenden Beitrag mit der Demethylierung von Triphenylen **37a** mit Ph₂PLi zum Monohydroxyderivat **38b** und der Nachbargruppen-unterstützten selektiven Abspaltung der Methoxygruppe in **37b** mit BBr₃ zur 2,3-Dihydroxyverbindung **38c**.^[91a] Mit der sperrigen Lewis-Säure 9-Brom-BBN wurde Hexakis(pentyloxy)triphenylen **35b** in ein Gemisch aus dem *C*₃-symmetrischen Trihydroxytripentyloxytriphenylen **39** und dem unsymmetrischen Derivat überführt. Absenken der Reaktionstemperatur auf -30 °C^[92] verschob das Produktverhältnis zugunsten der *C*₃-symmetrischen Verbindung **39**.

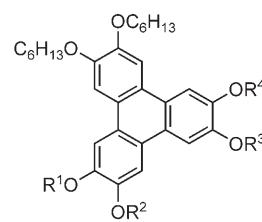
Eine weitere Verbesserung der Ausbeute an **39** gelang Kumar und Manickam durch Einsatz von 3.6 Äquivalenten des hoch selektiven *B*-Bromcatecholborans in CH₂Cl₂.^[93] Dagegen wurde mit nur 1.2 Äquivalenten *B*-Bromcatecholboran selektiv eine Pentyloxygruppe in **35b** abgespalten, und Monohydroxytriphenylen **38a** entstand in guter Ausbeute. **35b** konnte auch mit BBr₃ monodesalkyliert werden.^[91b]

Monohydroxytriphenylene wie **37b** sind entweder über direkte FeCl₃-vermittelte Cocyclisierung von Guajacol (**40a**) und Dipentyloxybenzol (**33b**) im Verhältnis 2:1 zugänglich^[89] oder alternativ über die von Bushby und Lu^[94] beschriebene oxidative Kupplung von Isopropoxyguajacol **40b** und dem Biphenyl **36a** mit FeCl₃ und anschließende MeOH-Zugabe (Schema 14).^[95]



Schema 14.

Durch ihre hohe Photoleitfähigkeit sind symmetrische Hexaalkoxytriphenylene zwar als schnelle Photoleiter für die Xerographie und in Laserdruckern interessant,^[96] die relativ hohen Schmelzpunkte beschränken jedoch ihre Anwendung. Deshalb wurde eine Reihe von unsymmetrischen Alkoxytriphenylenen **41** synthetisiert und von Kelly und Mitarbeitern^[97] sowie Marcelis und Zuilhof et al.^[98] auf ihre mesomorphen Eigenschaften untersucht (Schema 15). Diese Ergebnisse zeigen den Einfluss von Symmetrie und Kettenlänge auf die Schmelz- oder Klärpunkte. Tatsächlich ließen sich die

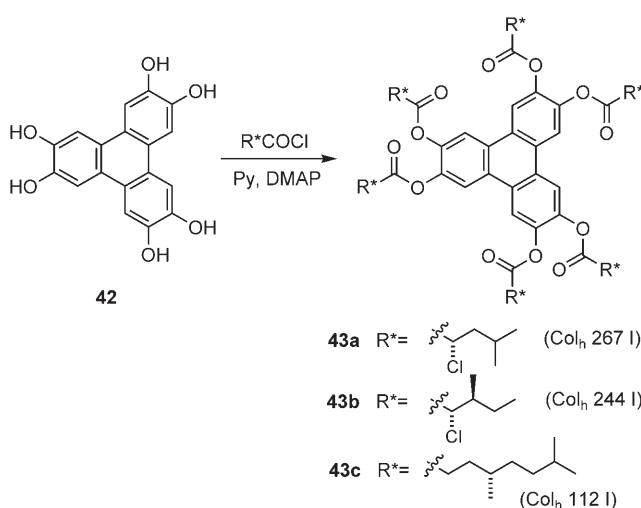


- 35d** $R^1=R^2=R^3=R^4=C_6H_{13}$ (Cr 68 Col_h 97 l)
41a $R^1=R^2=R^3=C_6H_{13}$, $R^4=C_8H_{17}$ (Cr 55 Col_h 91 l)
41b $R^1=R^2=R^3=C_6H_{13}$, $R^4=C_{10}H_{21}$ (Cr 45 Col_h 72 l)
41c $R^1=R^2=R^3=C_6H_{13}$, $R^4=C_{12}H_{25}$ (Cr 46 Col_h 51 l)
41d $R^1=R^2=C_6H_{13}$, $R^3=R^4=C_8H_{17}$ (Cr 47 Col_h 84 l)
41e $R^1=R^2=C_8H_{17}$, $R^3=R^4=C_{10}H_{21}$ (Cr 58 Col_h 74 l)
41f $R^1=R^2=C_8H_{17}$, $R^3=R^4=C_{12}H_{25}$ (Cr 39 Col_h 75 l)
41g $R^1=R^2=C_{10}H_{21}$, $R^3=R^4=C_{12}H_{25}$ (Cr 43 Col_h 51 l)

Schema 15.

Schmelzpunkte deutlich senken, während die Klärpunkte relativ hoch blieben (z.B. **41f**).

Nachdem Bock und Helfrich^[99] ferroelektrisch schaltbare chirale columnare Flüssigkristalle gefunden hatten, richtete sich die Aufmerksamkeit auf die Synthese von chiralen Triphenylenederivaten und die Untersuchung ihres Mesophasenverhaltens und ihrer ferroelektrischen Eigenschaften.^[100] Die Veresterung von **42** mit chiralen Carbonsäuren ergab chirale Triphenylenester **43**, die hexagonal columnare Mesophasen bildeten (Schema 16).^[101] Mischen der diskotisch nematischen Phase von Hexakis[(4-nonylphenyl)ethinyl]benzol



Schema 16. DMAP=4-(Dimethylamino)pyridin.

(**4**, R=C₉H₁₉; Cr 67 N_D 83 I) mit dem chiralen **43** induzierte eine chirale diskotisch nematische Phase N_D*. Wurde die D₆-Symmetrie der Ester **43** jedoch verringert, indem ein bis drei Estergruppen durch n-Alkoxyketten ersetzt wurden, zeigte die Kontaktpräparation keinerlei chirale Induktion in der diskotisch nematischen Phase des Wirts.^[101]

Chirale Triphenylene ergeben jedoch nicht notwendigerweise helicale Mesphasen. Grubbs und Mitarbeiter untersuchten Hexakis(dihydrocitronellyloxy)triphenylen **35e** (Schema 17).^[102]

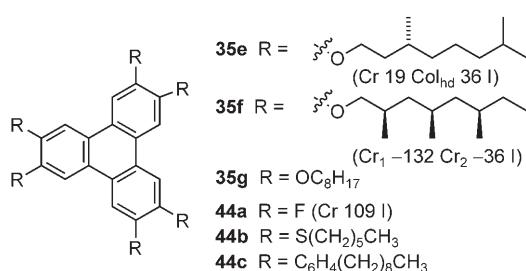
Während die reine Verbindung eine hexagonal columnare Mesophase über einen Bereich von nur 20 K zeigte, war diese Phase für den entsprechenden Charge-Transfer-Komplex von **35e** mit Hexakisfluortriphenylen **44a** bis 104°C beständig (Col_{hd1} 21 Col_{hd2} 104 I). Dagegen ist das chirale Triphenylen

35f mit hoch methylsubstituierten Alkoxyseitenketten nicht mehr mesomorph.^[103] Dennoch war **35f** vollständig mit Hexakis(octyloxy)triphenylen **35g** mischbar, und die 1:1-Mischung bildete eine columnare Mesophase (Cr 47 Col 67 I). Adam detektierte bei der Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit in der homöotropen Mesophase von **35b** (Schema 12) Löcher und Elektronen. Für Löcher wurde ein quasi-intrinsischer Transport und für Elektronen ein „multiple shallow transport“ gefunden.^[104] Die Elektronenbeweglichkeit war dabei mit 0.001 cm²V⁻¹s⁻¹ niedriger als die der Löcher. Eine deutlich höhere Lochbeweglichkeit, 0.1 cm²V⁻¹s⁻¹, wurde mit TOF^[105] in der helicalen columnaren Phase von **44b** unabhängig von der Temperatur innerhalb der Phase und unabhängig vom angelegten elektrischen Feld gemessen. Die Experimente belegen für die isotrope Phase – ohne columnare Ordnung – eine niedrige Beweglichkeit. Diese steigt steil an, wenn sich die columnare Struktur in der hexagonal columnaren Phase bildet, und der Übergang in die helicale Phase geht mit einem weiteren plötzlichen Anstieg einher. In dieser Reihenfolge nimmt somit die Ordnung der Moleküle innerhalb der Phasen zu. Die transienten Photoströme des Triphenylens wurden mit zunehmender Seitenkettenlänge schwächer. Kato und Mitarbeiter^[106] steigerten die Lochbeweglichkeit in Triphenylen **35d** (Schema 15) um das Dreifache durch Gelbildung mit wasserstoffverbrückten Fasern aus Peptidderivaten.^[107] Verbindung **35d** sowie eine Mischung aus **35d** und dem Triphenylen **44c** wurden hinsichtlich der Quanteneffizienz der Photogeneration von Ladungsträgern untersucht.^[108] Aus dem Photostrom schlossen Bushby, Boden und Mitarbeiter auf die Effizienz der Ladungsträgererzeugung; sie setzten dabei die Beziehung zwischen Strom und Quanteneffizienz voraus und nahmen an, dass keine Rekombination stattfindet. Die Zugabe von **44c** zu **35d** verbesserte die Lochbeweglichkeit gegenüber reinem **35d** zwar deutlich, aber die Effizienz war entschieden geringer als für reines **35d**. Der Photostrom wird ebenfalls ausschließlich durch **35d** produziert.

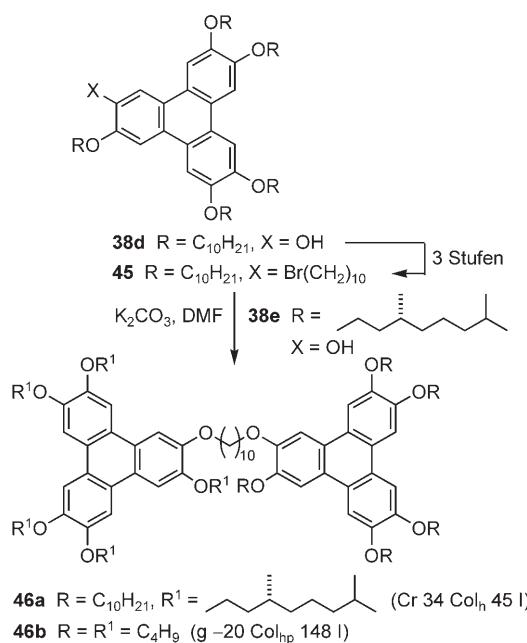
Durch Anbinden des achiralen Triphenylens **38d** an ein chirales Monohydroxytriphenylen **38e** wurde das achiral-chirale Zwillingsmesogen **46a** erhalten (Schema 18), dessen intermediäre Phasenübergangstemperaturen zwischen denen von Hexadecyoxytriphenylen (Cr 58 Col_h 69 I) und dem chiralen Analogon **35e** lagen. Eine chirale diskotisch nematische Phase wurde wiederum nicht nachgewiesen.^[109]

Ein anderer Zugang zu chiralen Triphenylenen wurde nahezu zeitgleich von den Gruppen um Bushby^[110] und Praefcke beschrieben.^[111] Aus semiempirischen Rechnungen war erkennbar, dass die planare Triphenyleneinheit als Folge einer geeigneten α -Substitution eine propellerartige Struktur annimmt. Als besonders vielversprechend wurden Halogen-substituenten ausgewählt (Schema 19).

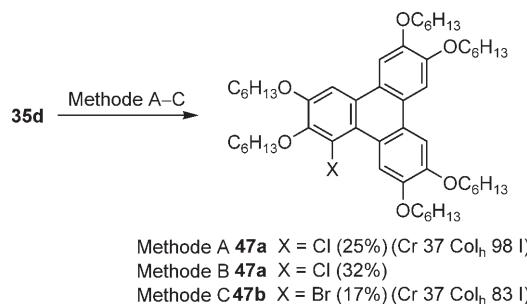
Die Umsetzung von Hexakis(hexyloxy)triphenylen **35d** mit ICl zum Chlorderivat **47a** wurde von der Bildung von di- und trichlor-substituierten Nebenprodukten begleitet. Eine Alternative stellt die Reaktion mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von AlCl₃ dar (Methode B). Die Bromierung wurde durch Umsetzung von **35d** mit Brom bei Raumtemperatur erreicht (Methode C). Ein direkter Beweis der Molekülchiralität gelang bisher nicht, doch für **47a,b** sowie die entspre-



Schema 17.



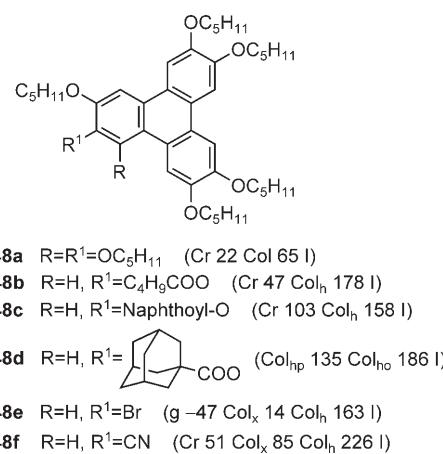
Schema 18. Col_{hp}=hexagonal plastisch.



Schema 19. Methode A: 1.5 Äquiv. ICl, CH₂Cl₂, RT, 20 min. Methode B: SO₂Cl₂, AlCl₃, 1,2-C₆H₄Cl₂, RT, 4 d. Methode C: Br₂, CCl₄, 0°C, RT, 4 d.

chenden Fluor-, Nitro- und Aminoderivate wurden hexagonal columnare Mesophasen beobachtet.

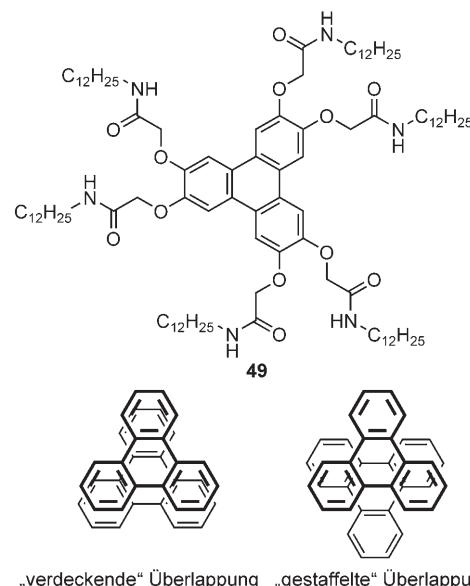
Darüber hinaus wurde das Mesophasenverhalten der Triphenylene durch Substituenten, Additive, Charge-Transfer-Wechselwirkungen und Druck modifiziert. Hinsichtlich der Substituenteneffekte ließen sich einige allgemeine Trends erkennen. Die Einführung zusätzlicher Alkoxygruppen (z. B. in **48a**) senkte die Schmelztemperatur im Vergleich zu dem D_{6h}-symmetrischen Analogon deutlich (Schema 20).^[112] Nach Wendorff und Kettner destabilisiert der Austausch einer Alkoxygruppe gegen eine Esterfunktion (in **48b,c**) die Mesophase mit zunehmender Größe und Polarität der Estergruppe.^[113] Im Fall des Adamantylesters **48d** wurde eine zusätzliche plastische columnare Phase charakterisiert,^[114] für die vielversprechende Ladungsträgerbeweglichkeiten über $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen wurden; damit ist dieser Verbindungstyp potenziell als organischer Photoleiter und für OLEDs geeignet. Wendorff und Brandt nahmen an, dass zunehmender Druck die Ladungsträgerbeweglichkeit wegen abnehmender Abstände innerhalb der Säulen erhöhen könnte.^[115] Die induzierte Abnahme der Molekülabstände



Schema 20.

um 6 % für Drücke bis 17 kbar ist jedoch zu klein, um die elektronische Struktur und damit die optoelektronischen Eigenschaften zu modifizieren. Dagegen fanden die Arbeitsgruppen um Ringsdorf,^[116] Kumar^[117] und Bushby^[118] unabhängig voneinander, dass stark elektronenziehende Brom- oder Cyansubstituenten (in **48e** bzw. **48f**) nicht nur die Mesophasen stabilisieren, sondern auch die Fluoreszenzquantenausbeuten erhöhen, die für die Entwicklung optoelektronischer Bauteile wichtig sind. Die meisten bekannten Triphenylene verfügen aber wegen ihrer hohen Symmetrie nur über eine geringe Fluoreszenzeffizienz.

Eine völlig andere Lösung dieses Problems stellten Shin-kai und Mitarbeiter vor, die 2-Hydroxy-N-alkylacetamid-Seitenketten an den Triphenylenkern anknüpften. Die so erhaltene Verbindung **49** (Schema 21) bildete beim Mischen mit Cyclohexan (2.7 Gew.-/Vol.-%) sofort ein Organogel.^[119] Dieses Organogel stellt eine rechtwinklig columnare Mesophase dar und zeigt wegen der ekliptischen Überlappung der Triphenyleneneinheiten eine ungewöhnliche Fluoreszenzemission.



Schema 21.

Während die Stabilisierung columnarer Mesophasen durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen gut bekannt ist,^[120,121] berichteten Luz et al. über die Induktion und Stabilisierung der columnaren Mesophasen von Triphenylenen durch Trifluoressigsäure.^[122] Für eutektische Mischungen von Triphenylenen, die hoch geordnete columnare Phasen bilden, mit nichtdiskotischen Verbindungen wie 3,4,3',4'-Tetrakis(butyloxy)biphenyl fanden Wendorff und Brandl, dass die wechselseitige Orientierung und die Ordnung innerhalb der Säulen von der Verdünnung der diskotischen Verbindung unabhängig sind, wohingegen sich die Phasenmorphologie und die Kinetik der Phasentrennung stark mit der Verdünnung ändern. Durch Keimbildung entstehen aus Stäbchen

aufgebaute diskotische Domänen mit hexagonalem Querschnitt (Abbildung 23), und die Stäbchen wachsen linear als Funktion der Zeit.^[123]

Neben dem Mesphasenverhalten wurden nützliche Eigenschaften wie die Ausrichtung auf Oberflächen, die Molekülbewegung und die Photoleitfähigkeit eingehend studiert. Boden, Bushby und Mitarbeiter untersuchten Monoschichten (SAMs) von Pentahexyloxytriphenylen-Mesogenen mit einer Ethylenoxythiol-Seitenkette auf Goldoberflächen.^[124] Messungen der Schichtdicke wiesen auf eine „edge on“-Anlagerung der Triphenyleneinheiten hin, aus der sich ein zur Oberfläche paralleler Direktor ergibt. Informationen über die Struktur und Konformation des Triphenylens **35b** (Schema 12), das durch Schleuderbeschichtung auf amorphen Kohlenstoff aufgebracht war, wurden mithilfe von Elektronenbeugung, hochauflösender Elektronenmikroskopie und Computersimulationen gewonnen.^[125] Überraschenderweise steht der Triphenylenkern nicht senkrecht zur Säulenachse, sondern er ist um 9° geneigt.

Abbildung 23. Phasenmorphologie für ein 1:1-Gemisch aus Pentabutoxytriphenylen-2-yl-(1-adamantenoylemethanoat) und Tetrabutoxybiphenyl. Abbildung aus Lit. [123].

Bai et al. untersuchten SAMs von Hexaalkyloxytriphenylenen mit unterschiedlich langen Seitenketten auf hochgeordnetem pyrolytischen Graphit (HOPG) mit Rastertunnelmikroskopie (STM);^[126] dabei fanden sie eine starke Abhängigkeit der Molekülgitter von der Kettenlänge. Mit C₁₂-Ketten dominiert die molekulare Wechselwirkung die Kristallisation, und die Gesamtanordnung hat eine dreizählige Symmetrie. Mit C₁₄-Ketten bildet ein Teil der Alkylketten eine dichtgepackte Struktur, während C₁₆-Ketten die Anordnung in solchem Maß bestimmen, dass die Symmetrie verlorengreht.

Die Orientierung auf Oberflächen lässt sich durch verschiedene Parameter steuern.^[127] Zum Beispiel lagern sich Wirt-Gast-Komplexe von Pentapentyloxytriphenylen-2-yl-cyclohexansäureester und dem Chromophor Tris[(E)-4-pyridyl-4-styryl]amin auf einer Polyimid-beschichteten Glasoberfläche unter Entmischen zu hexagonalen Mikrostrukturen zusammen, die auf AFM-Bildern erkennbar sind (Abbildung 24).^[128]

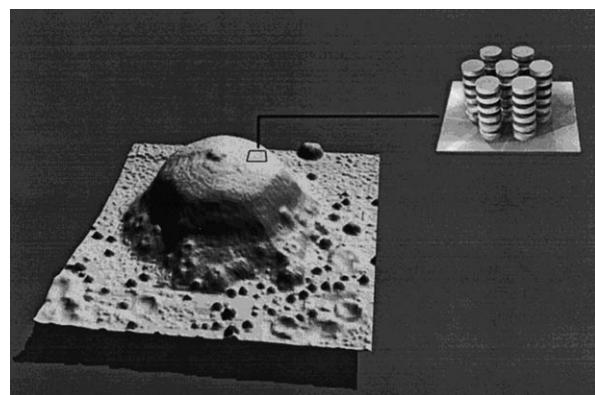


Abbildung 24. AFM-Bild eines Sechsecks und ein Schema, das die Orientierung der Säulen zeigt. Der Durchmesser eines solchen Sechsecks beträgt typischerweise 10 µm und die Höhe liegt in der Größenordnung von 1 µm. Die ursprüngliche Filmdicke (80–200 nm) war kleiner als die Höhe des Sechsecks. Im Unterschied zum ursprünglichen, nichtgetemperten Film sind die Säulen parallel zur Oberfläche orientiert. Abbildung aus Lit. [128].

Auch mithilfe der Photoorientierung können diskotische Flüssigkristalle mit bevorzugter Orientierung erhalten werden. Das Problem der schlechten thermischen Stabilität der Molekülordnung in der auszurichtenden Schicht wurde von Ichimura et al. überwunden,^[129] die dieses Verfahren für Hexakis(4-octyloxybenzoyloxy)triphenylen auf einem Poly[4-(4-cyanphenylazo)phenylmethacrylat] als orientierendem Film anwendeten (Abbildung 25).

Bei der Bestrahlung mit nichtpolarisiertem Licht unter schrägem Einfallsinkel ändert sich die dreidimensionale Orientierung der Längsachse eines *E*-Azobenzol-Derivats relativ zur Richtung des einfallenden Lichtes, um die Ab-

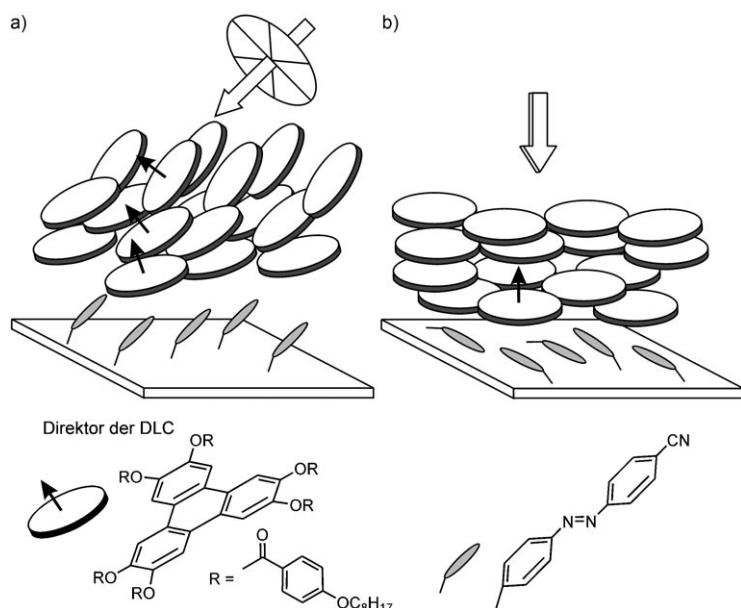


Abbildung 25. a) Geneigte und b) homöotrope Orientierung von diskotischen Triphenylen-Mesogenen in der N_D-Phase auf einem dünnen Film mit *p*-Cyanazobenzolresten bei der Bestrahlung mit nichtpolarisiertem Licht (schrägwinkliger Einfall) bzw. mit linear polarisiertem Licht.^[129]

sorption zu minimieren. Dies wirkt sich auch auf den Direktor der Triphenylene aus (Abbildung 25a). Die Bestrahlung des Polymerfilms mit linear polarisiertem Licht dagegen induziert die homöotrope Orientierung, und der Direktor der columnaren Flüssigkristalle stellt sich senkrecht zur Substratenebene auf (Abbildung 25b). Dieses Verfahren könnte neue Wege zur Herstellung von optischen Kompensatorplatten für verdrillte nematische Flüssigkristalldisplays eröffnen.

Shimizu und Mitarbeiter berichteten über geänderte Orientierungen von Flüssigkristalldomänen von **35d** (Schema 15) durch Anregung der aromatischen C=C-Streckschwingung (Bande bei 1615 cm^{-1}) mit einem Elektronenlaser.^[130] Eine spontane homöotrope Ausrichtung in einer hexagonal columnaren Mesophase gelang durch Einführen von Perfluormethylengruppen in die Seitenketten des Triphenylenkerns.^[131] Spiess, Ringsdorf et al.^[132] untersuchten die Molekülbewegung von Hexaheptyloxytriphenylen, einem entsprechenden Dimer und einem Hauptkettenpolymer sowie ihren TNF-Charge-Transfer-Komplexen mit $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Beim Monomer findet eine schnelle Rotation der Scheiben um die Säulenachse statt, die im Dimer und Polymer stark gehindert ist. Im Charge-Transfer-Komplex des Triphenylenmonomers sind nahezu alle Elektronenakzeptormoleküle bis in die Nähe des Klärpunkts in den Säulen gestapelt, während für das Dimer und das Polymer ein beträchtlicher Teil der TNF-Moleküle isotrope Beweglichkeit zeigt.

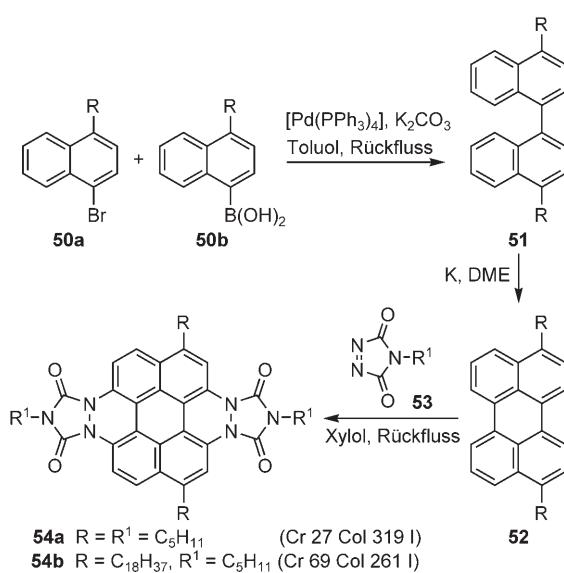
4.3. Perylenderivate

Perylen-Pigmente sind wichtige technische Farbstoffe, ihr Einsatz wird aber oft durch die geringe Löslichkeit beeinträchtigt.^[133] Dieses Problem lässt sich durch Einführen von Carboxyfunktionen umgehen.^[134] Die Arbeitsgruppe von Müllen beschrieb als erste einen Versuch, flüssigkristalline Perylenderivate herzustellen.^[135] Die Suzuki-Kupplung des Naphthylbromids **50a** mit der entsprechenden Boronsäure **50b** lieferte das 4,4'-disubstituierte Binaphthyl **51**, und eine reduktive Kupplung ergab dann die Perylene **52**, die über Diels-Alder-Reaktionen mit den *N*-Alkyl-3,5-dioxotriazolen **53** in guten Ausbeuten glatt in die Perylenbisimide **54a** und **54b** überführt wurden (Schema 22).

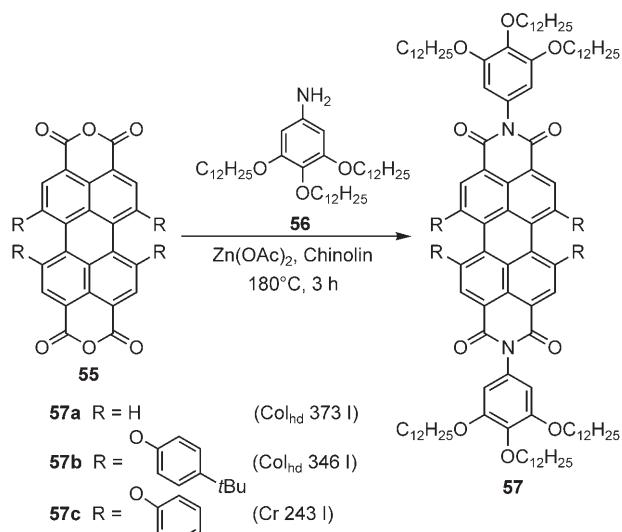
Überraschenderweise bildete schon das Perylen **54a** mit kurzer Pentylkette und einem niedrigen Aspektverhältnis eine stabile Mesophase. Festkörper- $^2\text{H-NMR}$ -Spektren von selektiv deuterierten Derivaten von **54** belegen das dynamische Verhalten der *N*-Alkylketten und zeigen, dass die Triazol-Einheiten nicht planar sind.^[135b]

Einen anderen Zugang beschrieb die Arbeitsgruppe von Würthner,^[136] die Perylenbisimide **57** durch Kondensation der Perylentetracarbonsäuredianhydride **55** mit 3,4,5-Tridodecyloxyanilin (**56**) in Gegenwart einer Lewis-Säure herstellte (Schema 23).

Die mesomorphen Eigenschaften von **57** hängen von den Substituenten in der Bay-Region des Perylengerüsts ab. In Lösung bilden die Derivate **57** fluoreszierende J-Aggregate (d.h., die Absorptions- und Emissionsmaxima sind rotverschoben gegenüber dem isolierten Chromophor, und im Ag-



Schema 22.

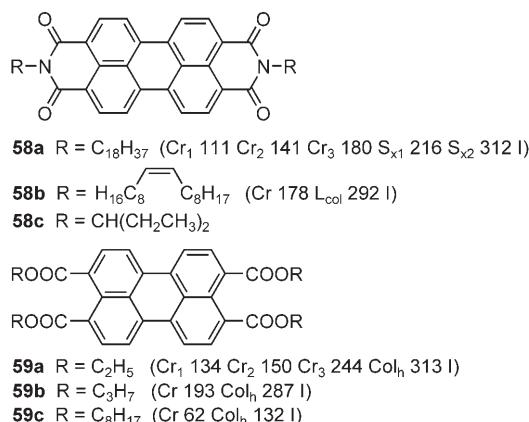


Schema 23.

gregat wird die Fluoreszenz nicht gelöscht), was diese Verbindungen als Polarisatoren und für Elektrolumineszenz-Anwendungen nützlich macht. Das AFM-Bild eines Films des Analogons von **57**, in dem die Dodecyloxygruppen durch Dodecylketten substituiert sind, auf HOPG zeigt die Bildung von 1D-Nanoaggregaten, bei denen die Säulen parallel zur HOPG-Oberfläche verlaufen.^[137]

Da sich Perylenbisimide wegen ihrer elektronischen Eigenschaften gut als n-Halbleiter eignen, untersuchten Zuilhof, Sudhölter et al. die Architektur und Ladungsträgerbeweglichkeit von Phasen aus Perylenbisimid **58a** (Schema 24).^[138]

Nach Röntgenbeugungsdaten liegt **58a** hochgeordnet in zwei Mesophasen vor, die beide smekatisch und columnar diskotisch sind. Mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von $0.11\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ in der Mesophase (durch PR-TRMC ermittelt, vergleiche Abschnitt 3.1) ist **58a** ein vielversprechender

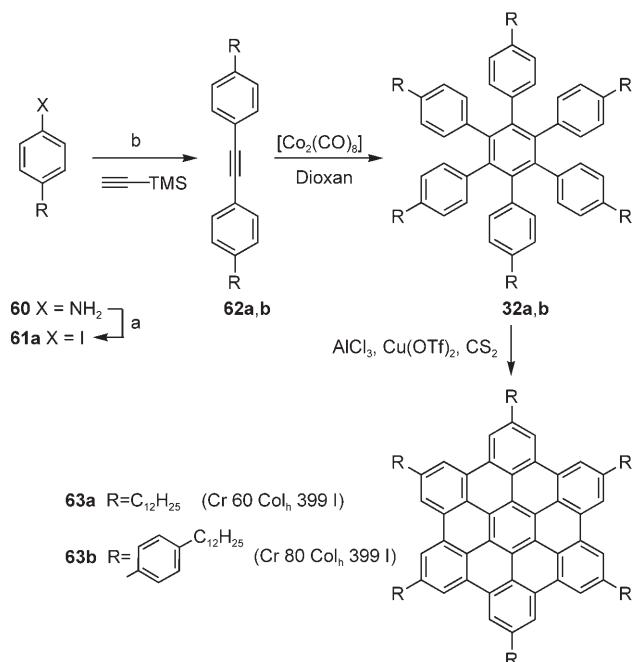
**Schema 24.**

Elektronenleiter für die Photovoltaik. Für das Perylenbisimid **58b**, dessen Alkylsubstituenten eine interne Z-konfigurierte C-C-Doppelbindung enthalten, wurde eine lamello-columnare Mesophase (L_{col}) gefunden.^[139] Eine 1:3-Mischung von **58b** mit einem Phthalocyaninderivat, das eine hexagonal columnare Mesophase bildet, zeigte nur eine hexagonal columnare Mesophase über einen sehr breiten Bereich von 260 K, was die Mischbarkeit von scheiben- und stäbchenförmigen Mesogenen verdeutlicht.^[139] Méry und Mitarbeiter beobachteten außergewöhnlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten für smektische Phasen von Thiophen- und Anthracenderivaten.^[146,140] Auch Tetra(n-alkyloxycarbonyl)perylene sind mesomorph. Bock, Kitzerow et al. fanden, dass sogar Perylentetracarbonsäuretetraethylester (**59a**) eine columnare Mesophase bildet, die über einen Bereich von 70 K stabil ist.^[141] Die Orientierung von **59a** in der Mesophase stimmt sehr gut mit der Packung im Kristall überein.^[142a] Aus UV/Vis-Photoelektronenemissionsspektren und den Ergebnissen von STM-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie wurde ein HOMO-LUMO-Abstand von 2.3 eV abgeleitet, sodass **59a** als Elektronentransferschicht in OLEDs geeignet erscheint. Durch Mischen verschiedener Perylencarbonsäureester **59** mit kurzen Alkylseitenketten bilden sich columnare flüssigkristalline Gläser, die bei Raumtemperatur stabil sind und Elektrolumineszenz zeigen.^[142b]

4.4. Hexa-peri-hexabenzocoronene-Derivate

Die interessanten physikalischen Eigenschaften von Graphit, z.B. die elektrische Leitfähigkeit, haben viele Forscher angeregt, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als Graphit-Modellsysteme zu untersuchen.^[143] Die geringe Löslichkeit und schlechte Handhabbarkeit dieser Systeme behinderten allerdings genaue Studien. Diese Situation änderte sich mit Müllens grundlegenden Arbeiten über flüssigkristalline Hexa-peri-hexabenzocoronene (HBCs) wie **63a**^[144] (Schema 25).^[145]

Die Synthese von **63a** wurde mit einer Sandmeyer-Reaktion von 4-Alkylanilin **60** zum Iodid **61a** begonnen. Anschließend ergaben eine Sonogashira-Kupplung, Abspalten der Silylschutzgruppe und eine zweite Sonogashira-Kupplung



Schema 25. Reagenzien und Bedingungen: a) 1. C₅H₁₁NO₂; 2. KI.
b) 1. [PdCl₂(PPh₃)₂], Cul, PPh₃, Piperidin; 2. KF, DMF; 3. [Pd(PPh₃)₄], Cul, Piperidin. Tf = Trifluormethylsulfonyl, TMS = Trimethylsilyl.

mit dem Iodid **61a** das 4,4'-Dialkyltolan **62a**, das unter [Co₂(CO)₈]-Katalyse zum Hexaphenylbenzol **32a** cyclotrimerisierte. Der Schlüsselschritt war eine oxidative Cyclodehydrierung von **32a** in Gegenwart von AlCl₃ zu dem Hexaalkyl-HBC-Derivat **63a**, das über einen extrem breiten Bereich von 339 K eine columnare Mesophase einnimmt. Die entsprechenden Hexaalkyltriphenylene sind hingegen nicht mesomorph. Ein möglicher Grund für dieses unterschiedliche Verhalten kann darin liegen, dass größere scheibenförmige Moleküle leichter Säulen bilden, in denen die aromatischen Bereiche weitgehend überlappen. Somit zeigen HBCs extrem breite columnare Mesophasen, bei denen die Ordnung innerhalb der Säulen geringer ist als für Triphenylenderivate (Abbildung 26).^[144]

Auf der Grundlage einer Röntgenkristallstrukturanalyse von unsubstituiertem HBC schlugen Krüger et al.^[146] eine

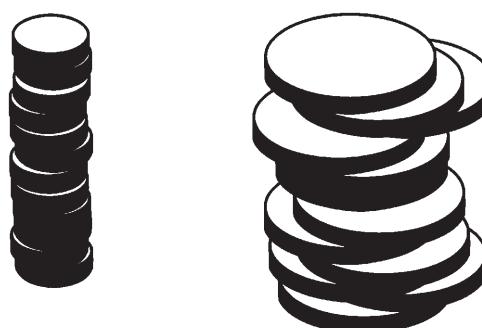
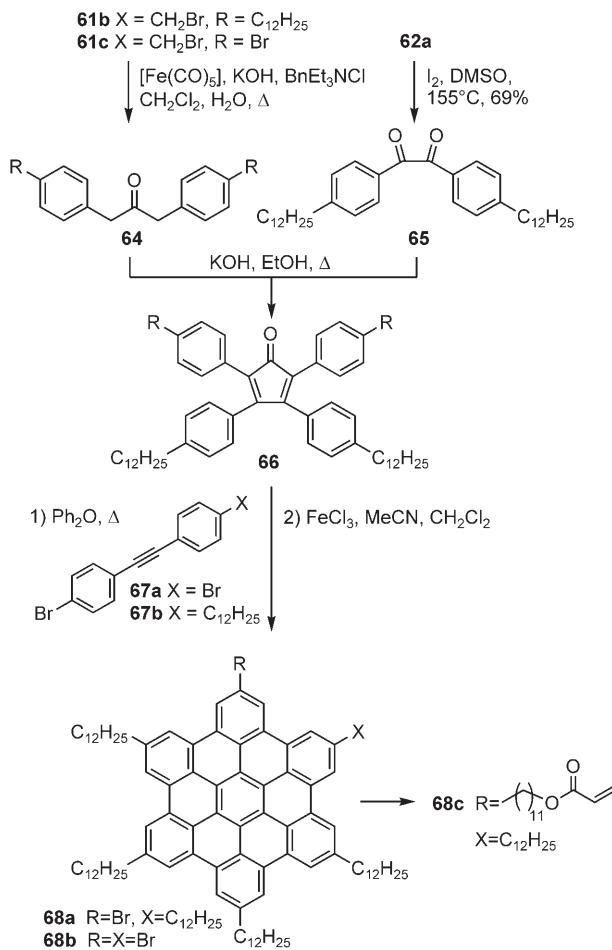


Abbildung 26. Stapel von schmalen und breiten Scheiben.^[144] Um starke π-π-Wechselwirkungen zu erhalten, müssen schmale Scheiben mit wesentlich höherer Ordnung stapeln als breite Scheiben.

„Fischgrätstruktur“ und einen Abstand zwischen den ebenen aromatischen Kernen von 0.342 nm auch für die Mesophase vor.^[147] Der Hauptfreiheitsgrad wird durch die axiale Rotation festgelegt. Da eine hohe Molekülbeweglichkeit die Ladungsträgerbeweglichkeit insgesamt senkt, wurde das HBC-Derivat **63b** mit 4-Alkylphenylsubstituenten hergestellt: Auf eine doppelte Kumada-Kupplung zum Alkin **62b** folgten eine [2+2+2]-Cyclotrimerisierung zum Hexaphenylbenzol **32b** und eine abschließende Cyclisierung von **32b** in Gegenwart von FeCl₃ in Nitromethan/CH₂Cl₂ anstelle von AlCl₃/Cu(OTf)₂ in CS₂.^[148] ¹H-Doppelquanten-NMR-Spektroskopie im Festkörper bestätigte, dass die Ordnung innerhalb und zwischen den Säulen für das Alkylphenyl-HBC **63b** höher ist als für **63a**.

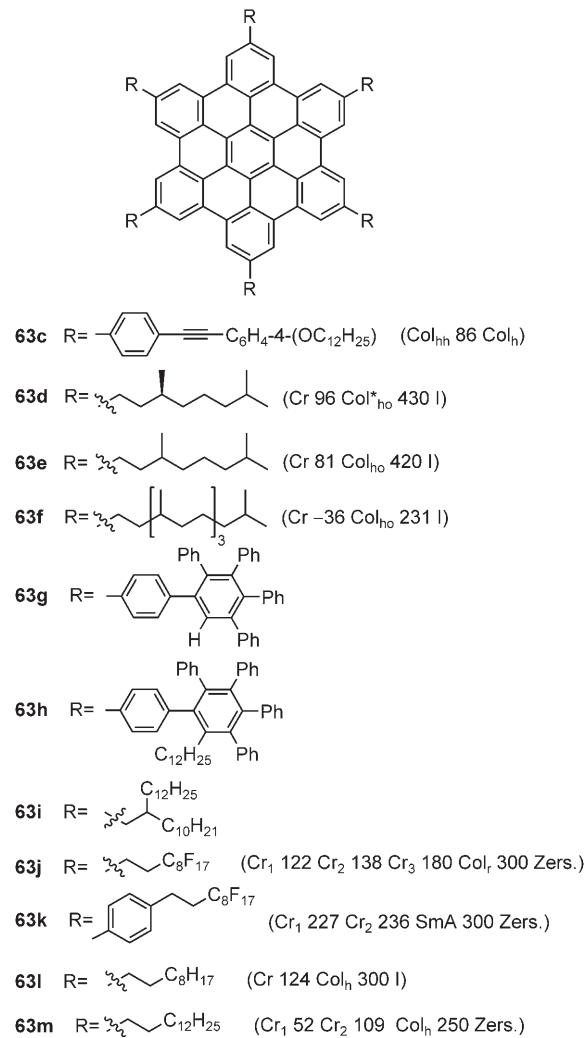
Durch die cobaltvermittelte Alkintrimerisierung und nachfolgende Lewis-Säure-katalysierte Cyclisierung sind zwar hochsymmetrische HBCs einfach zugänglich, nicht jedoch unsymmetrische Verbindungen. Ein praktischer Weg zu unsymmetrischen HBCs wurde wiederum von der Arbeitsgruppe um Müllen entwickelt (Schema 26).^[149] Im ersten Schritt wurden die Diarylacetone **64** aus den Benzylbromiden **61b,c** und 1,2-Diketon **65** hergestellt. Das Diketon **65** ist durch Oxidation des Tolanderivats **62a** mit Iod erhältlich. Die Diarylacetone **64** durchliefen eine basenkatalysierte Aldolkondensation mit **65** zu den Tetraarylcyclopadienonen **66**,



Schema 26. Bn = Benzyl.

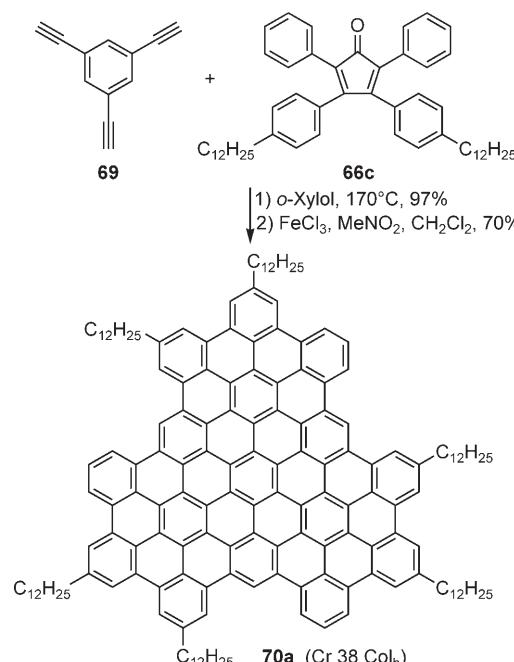
die mit den Bromtolanen **67** erhitzt und anschließend mit FeCl₃ in die unsymmetrischen HBCs **68a,b** umgewandelt wurden. Der Bromsubstituent in **68a** eignet sich besonders, um beispielsweise Ether-, Amin-, Ester- und Nitrilfunktionen einzuführen.^[149] Schema 26 zeigt das unsymmetrische HBC **68c** mit Acrylat-Seitenkette, das aus dem Brom-HBC **68a** zugänglich ist.^[150] **68c** (Cr 75–100 Col_h 140–180 Polym.) lässt sich durch Erhitzen der columnaren Mesophase über 100°C polymerisieren, wobei die columnare Struktur im Polymer erhalten bleibt, wie durch Röntgenpulverbeugung bewiesen wurde.

Chiralität in symmetrischen HBCs kann auf mehreren Wegen erzeugt werden. Beispielsweise wurde für das Hexaalkinyl-HBC **63c** Phasenchiralität gefunden (Schema 27).^[151] Die Bildung einer helical plastischen Phase bei Raumtemperatur wird den starren Diphenylacetylen-Seitengruppen zugeschrieben, die den verfügbaren Raum effizient ausfüllen, wenn aufeinander folgende Scheiben jeweils gegeneinander um 15° verdreht sind. Dagegen bildet aus einer THF-Lösung aufgebrachtes **63c** auf HOPG 21 nm breite und 3.8 nm hohe Nanobänder.^[151] Die Einführung einer Dihydrocitronellyl-Einheit führt zu dem chiralen HBC-Derivat **63d**, das, wie CD-



spektroskopische Untersuchungen bestätigen, eine helicale Überstruktur innerhalb der hexagonal columnaren Mesophase bildet.^[152] Das racemische Analogon **63e** bildet eine columnare Mesophase.

Unterschiedliche Strategien sind verfügbar, um die elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften von HBCs für Anwendungen in Solarzellen und Feldeffekttransistoren zu verbessern. Beispielsweise lässt sich die Graphituntereinheit vergrößern. Solche Superphenalene **70** oder erweiterten HBCs, die über thermische Diels-Alder-Reaktion von 1,3,5-Trisalkinylbenzol **69** und Tetracyclon **66c** mit nachfolgender FeCl_3 -vermittelter Cycloaromatisierung zugänglich sind (Schema 28),^[153] wurden ebenfalls von Müllen und Mitarbeitern untersucht.^[154]



Schema 28.

Das Aggregationsverhalten von erweiterten HBCs wie **63g-i** (Schema 27) in Lösung konnte einfach über die Größe der Dendrimereinheit gesteuert werden.^[155] Während **63g** in Lösung dimerisiert, bildet **63h** keinerlei Aggregate. Nach Müllen können schwälbenschwanzförmige Alkylsubstituenten am Kern (z. B. in **63i**) die weitreichende Selbstorganisation von HBCs verbessern.^[156] Hochgeordnete sphärolitische Texturen mit 200 µm Durchmesser weisen auf eine außergewöhnlich weitläufige Selbstorganisation hin (Abbildung 27).

Die Arbeitsgruppe um Jenny nahm an, dass HBCs mit perfluoralkylierten Ketten einen isolierenden „Mantel“ um die zentrale Aryleinheit bilden und somit die Selbstorganisation in einzelne Säulen erleichtern.^[157] Durch die Perfluoralkylketten werden die Moleküle starrer, sodass für **63j** (Schema 27) eine höhere Schmelztemperatur resultiert als für das nichtfluorierte Gegenstück **63l**. Der Einbau eines Phenylenspacers ergab das fluorierte HBC **63k**, dem die Autoren eine biaxial smektische A-Mesophase statt einer columnaren

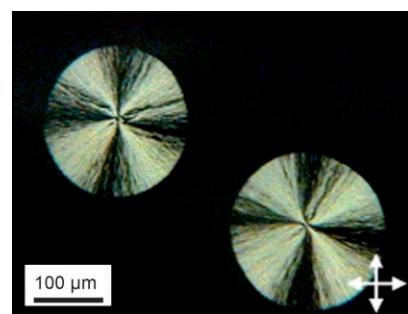


Abbildung 27. POM-Bild von **63i** während der isothermen Kristallisation bei 35 °C. Abbildung aus Lit. [156].

Mesophase zuschrieben (Abbildung 28). Die erhöhte Übergangstemperatur wurde durch das Vorliegen viel längerer columnarer Aggregate erklärt, die die verminderten lateralen Wechselwirkungen ausgleichen.

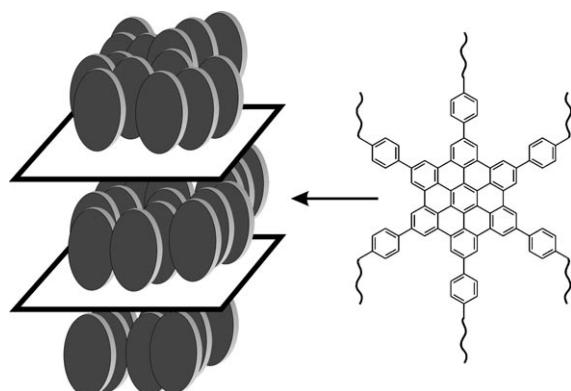


Abbildung 28. Mesomorphe Struktur (SmA) von **63k** und **63j**.^[157]

Durch die Kombination aus einem weiten Mesophasenbereich, hoher thermischer Stabilität und eindimensionaler Ladungsträgerbeweglichkeit sind alkylsubstituierte HBCs vielversprechende Materialien für vektorielle Ladungstransportschichten in der Xerographie, Elektrophotographie oder für Nanodrähte in molekularelektronischen Bauelementen. Warman, Müllen und Mitarbeiter haben die Ladungsträgerbeweglichkeiten einer Reihe von HBCs mit PR-TRMC gemessen.^[158,159] Die Ladungsträgerbeweglichkeit in der kristallinen Phase der Homologen **63a,l,m** (Schema 25, Schema 27) stieg mit zunehmender Seitenkettenlänge auf Werte in der Größenordnung von $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, während in der Mesophase kleine Änderungen auftraten. Für **63a** wurde eine intramolekulare Beweglichkeit $\Sigma \mu_{1D} = 0.38 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 110 °C gefunden, und das Derivat **63m** zeigte eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in der Col_h -Phase. Der Einbau eines Phenylrings in die Seitenkette erhöhte die Ladungsträgerbeweglichkeit, wie der Wert $\Sigma \mu_{1D} = 0.46 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 192 °C für **63b** wiedergibt (Schema 25).^[159]

Watson, Müllen und Bard synthetisierten ein Hexaphytyl-HBC **63f** (Schema 27), das zwischen –36 und 231 °C in einer hexagonal geordneten Mesophase vorlag.^[160] Auf der Grundlage von Photoleitfähigkeitsmessungen wurden zwei Orientierungen vorgeschlagen, nämlich eine Anordnung der

Säulen parallel zur ITO-Schicht oder nahezu senkrecht dazu mit geringem Neigungswinkel (Abbildung 29).

Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften und des Ladungstransports einer Vielzahl von polycyclischen

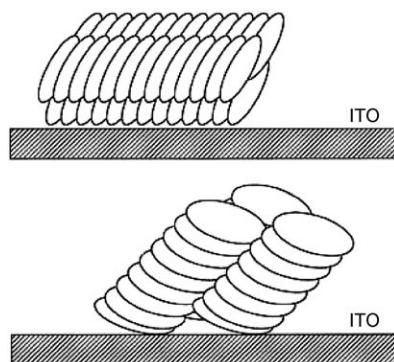


Abbildung 29. Vorgeschlagene Orientierungen von Molekülsäulen aus **63 f** relativ zu einer Elektrodenoberfläche. Abbildung aus Lit. [160].

aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) einschließlich HBCs und Superphenalenen **70**^[161] wurde die höchste intramolekulare Beweglichkeit $\Sigma\mu_{1D} = 1.26 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ in der columnaren Mesophase von Superphenalenen mit C_7H_{15} -Ketten gemessen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen auch, dass die Vergrößerung des aromatischen Kerns nicht notwendigerweise die Ladungsträgerbeweglichkeit erhöht. Für ein PAH mit 132 Kohlenstoffatomen im Kern wurde eine deutlich niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeit $\Sigma\mu_{1D}$ gefunden als für das Superphenalen **70** mit 96 Kohlenstoffatomen. Erst kürzlich berichteten Warman, Müllen et al., dass die Abklingzeit τ_e der strahlungsinduzierten Leitfähigkeit exponentiell vom effektiven Durchmesser der diskotischen Moleküle abhängt,^[162] sodass die Seitenkettenlänge einen großen Einfluss auf die Abklingzeit hat.

Nuckolls und Mitarbeiter stellten ein verzerrtes HBC-Derivat **71** vor, dessen aromatischer Kern wegen der Abstößung zwischen benachbarten C-H-Bindungen nicht planar ist (Abbildung 30).^[11] Dennoch bildet **71** eine columnare Mesophase mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit $\Sigma\mu_{1D} = 0.02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, die einen erfolgreichen Einsatz in Feldefektransistoren ermöglicht.

Verarbeitbarkeit, Orientierung und Bildung dünner Filme sind wichtige Kriterien im Hinblick auf mögliche Anwen-

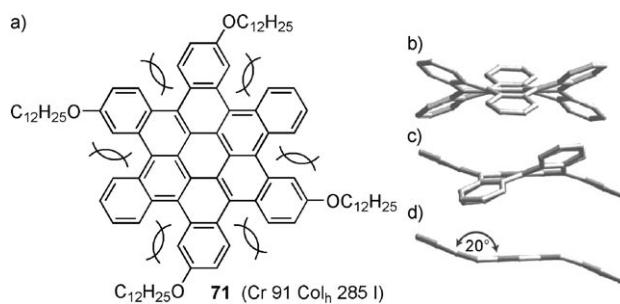


Abbildung 30. Verbindung **71** (a) und Seitenansichten ihrer Struktur im Kristall (b-d).^[11]

dungen. Unabhängig voneinander haben die Arbeitsgruppen von Müllen und Bjørnholm^[163] und Tsukruk^[164] gezeigt, dass HBCs mit amphiphilen Seitenketten leicht Langmuir-Blodgett(LB)-Filme bilden. Bunk und Friend et al. erhielten Filme des HBC-Derivats **63e** auf orientierten Poly(tetrafluorethylen)-Schichten (PTFE), indem sie eine Lösung von **63e** aufbrachten und das Lösungsmittel langsam verdampfen ließen. Die Orientierung wurde durch die PTFE-Schicht induziert.^[165,166] Kürzlich entwickelten Tracz, Müllen und Mitarbeiter eine Technik, bei der HBC **63a** direkt aus der Lösung auf unbehandeltem Glas orientiert wird (Zonenbeschichtung, Abbildung 31).^[167,168] Die 15 nm dicken Filme aus uniaxial orientierten, außergewöhnlich langen Säulen mit einkristallartiger Ordnung über mehrere Zentimeter wurden in FETs genutzt.

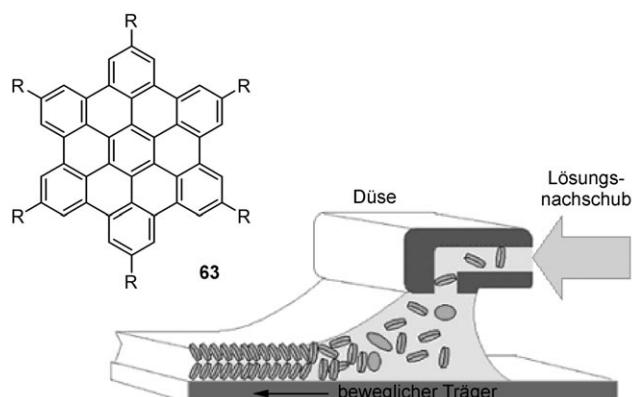


Abbildung 31. Aufbau des Zonenbeschichtungsprozesses. Die Scheiben repräsentieren die HBC-Moleküle.^[167,168]

Müllen, Warman und Mitarbeiter konnten zudem das thermische Schalten der optischen Anisotropie eines makroskopisch orientierten Films des HBC-Derivats **63b** durch Änderung des Neigungswinkels der Säulen induzieren (Abbildung 32).^[169,170] Dieses Phänomen erscheint vielversprechend im Hinblick auf optische Datenspeichermedien. Der Vorteil gegenüber früher beschriebenen Schaltmechanismen von optischen Eigenschaften columnarer Flüssigkristalle liegt darin, dass die columnare Anordnung erhalten bleibt und deshalb sowohl ihre ausgezeichneten Halbleitereigenschaften als auch ihr einzigartiges optisches Verhalten genutzt werden könnte.

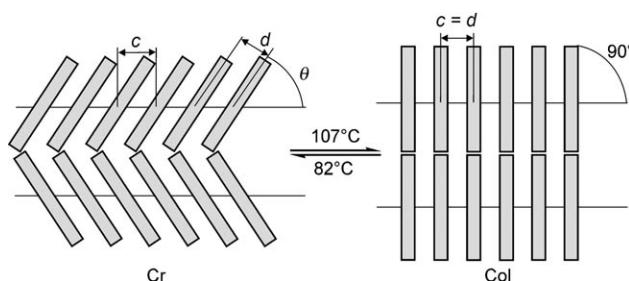


Abbildung 32. Die Anordnung von Säulen in einer kristallinen Phase bei Raumtemperatur.^[169]

4.5. Tribenzocyclononatriene, Tetrabenzocyclododecatetraene, Metacyclophane und Tetraphenylene

Obwohl sie auf den ersten Blick strukturell unterschiedlich sind, weisen Tribenzocyclononatriene, Tetrabenzocyclododecatetraene, Metacyclophane und Tetraphenylene einige Gemeinsamkeiten auf. Sie sind nichtplanar und nehmen, abhängig von Ringgröße und Substituenten, entweder eine Kegel-, Kronen- oder Sattelkonformation ein. Besonders die Kegelkonformation ist im Hinblick auf Anwendungen sehr interessant, da die resultierenden Mesophasen potenziell ferroelektrisch oder antiferroelektrisch sind (Abbildung 33).^[171] Darüber hinaus liegen die verschiedenen Konformationen in einem dynamischen Gleichgewicht vor, und einige dieser Verbindungen können Wirt-Gast-Komplexe bilden.

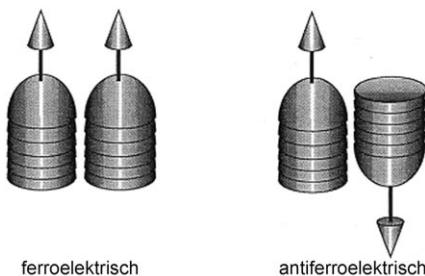
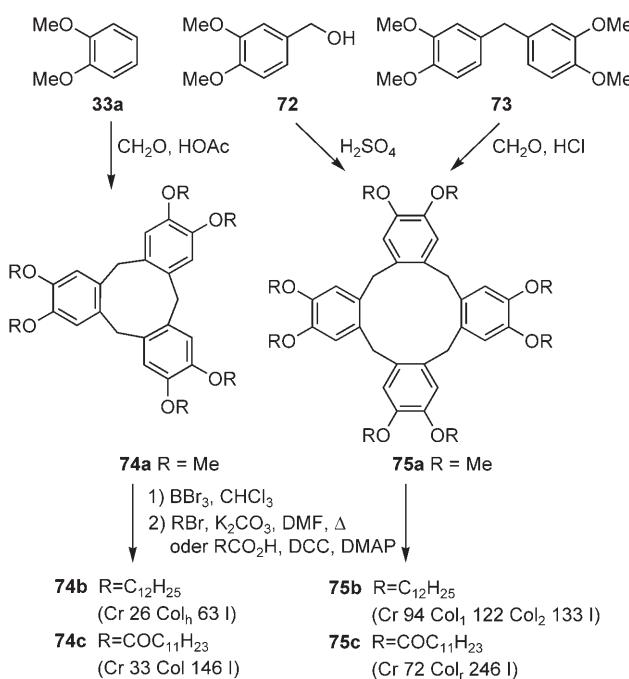


Abbildung 33. Parallel (ferroelektrisch) und antiparallele Packung (antiferroelektrisch) aus Säulen von schüsselförmigen Molekülen durch Ausrichtung der Dipole in Ferroelektrika. Abbildung aus Lit. [171].

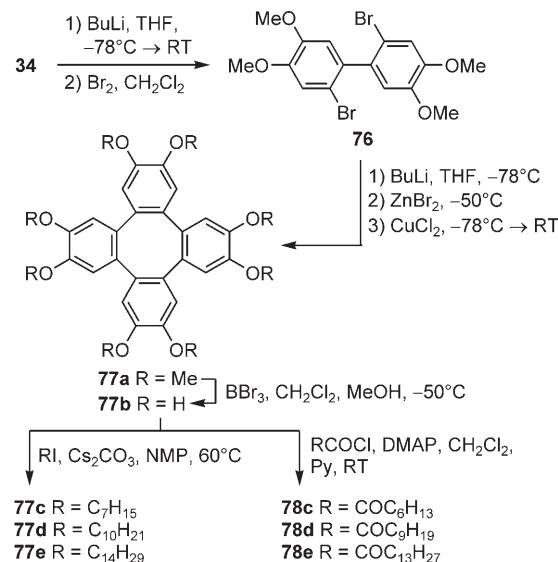
Die meisten flüssigkristallinen Tribenzocyclononatriene und Tetrabenzocyclododecatetraene wurden von den Gruppen um Luz, Zimmermann,^[172] Malthête,^[173] Percec,^[174] Tschierske und Pelzl untersucht.^[175, 176] Wie Schema 29 zeigt, werden Tribenzocyclononatriene (Cyclotriveratrlylene) **74** durch die säurekatalysierte Kondensation von Veratrol (**33a**) und Formaldehyd erhalten, während die Synthese der Tetrabenzocyclododecatetraene (Cyclotetraveratrlyene) **75** mit 3,4-Dimethoxybenzylalkohol (**72**) gegenüber dem Verfahren mit 3,3',4,4'-Tetramethoxydiphenylmethan (**73**) bevorzugt ist. Nach BBr_3 -induzierter Demethylierung lieferte die Veretherung oder Veresterung der freien Hydroxygruppen die Verbindungen **74b,c** und **75b,c**. Es ist zu erwähnen, dass der Temperaturbereich der columnaren Mesophasen beim Übergang von den Ethern **74b** und **75b** zu den Estern **74c** bzw. **75c** deutlich zunimmt. Zudem haben die Tetrabenzocyclododecatetraene **75b,c** wesentlich höhere Schmelz- und Klärpunkte als die entsprechenden Tribenzocyclononatriene **74b,c**.^[172b, 177]

Unsere Arbeitsgruppe identifizierte das Octamethoxytetraphenylen **77a** als Schlüsselbaustein für flüssigkristalline Tetraphenylene (Schema 30).^[178, 179]

Ausgehend von 4-Bromveratrol (**34**) wurde das Biphenylderivat **76** erhalten, das nacheinander mit $n\text{BuLi}$, ZnBr_2 und CuCl_2 bei tiefen Temperaturen zum Octamethoxytetraphenylen **77a** umgesetzt wurde.^[178] Demethylierung mit BBr_3 ergab das Octahydroxyderivat **77b**, das sich als sehr sauer-



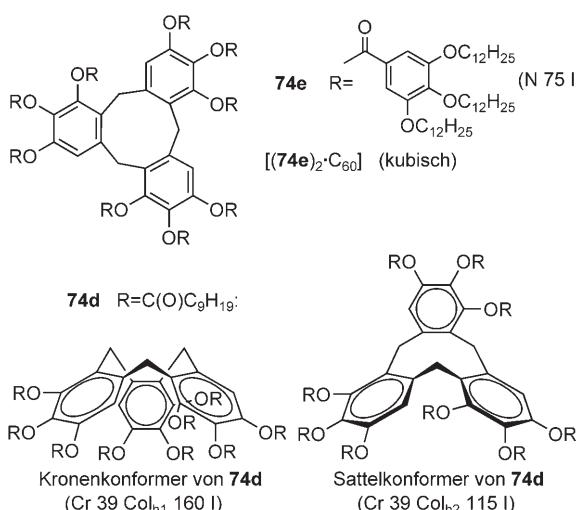
Schema 29.



Schema 30. NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidon.

stoffempfindlich herausstellte. Deshalb werden die Ausbeuten für Ether **77c-e** wie Ester **78c-e**^[179] durch die schnelle Oxidation von **77b** beeinträchtigt. **77c-e** und **78c-e** unterschieden sich beachtlich in ihren mesomorphen Eigenschaften. Ether **77** mit C_7 - bis C_{12} -Alkylketten bilden enantiotrope hexagonal columnare Mesophasen, solche mit langen Alkylketten (C_{13} – C_{16}) smektische Mesophasen.^[173] Die Ester **78** dagegen zeigen mit Kettenlängen ab C_7 columnare Mesophasen.^[179]

Luz und Zimmermann et al. studierten das dynamische Verhalten des nonasubstituierten Tribenzocyclononatriens **74d** (Schema 31).^[180] Diese Verbindung zeigte eine spezielle Form von Mesomorphie, in der das Kronen- und Sattelkon-



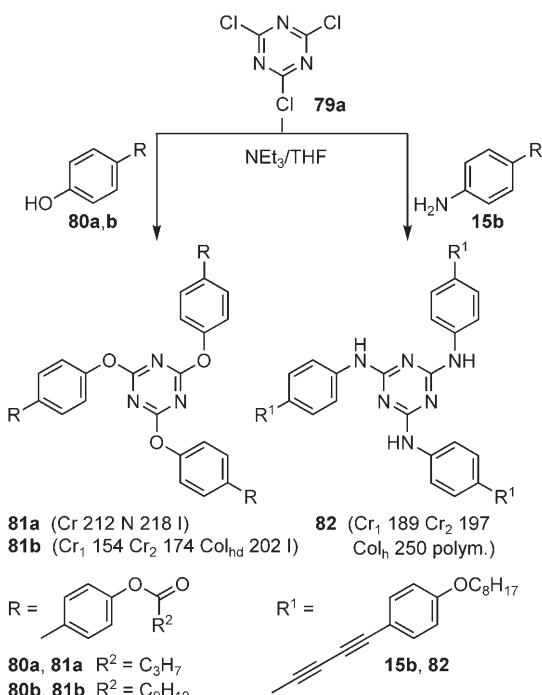
Schema 31.

former (zwei) unterschiedliche columnare Mesophasen bilden. Die deutlich höhere Klärtemperatur des Kronenkonformers im Vergleich zum Sattelkonformer weist auf dessen thermodynamische Stabilität hin. Das Sattelkonformer geht langsam in das Kronenkonformer über. ¹³C-MAS-NMR-Spektren belegen, dass sich die Moleküle in der Mesophase des Kronenkonformers um die Säulenachse reorientieren, während sie in der Mesophase des Sattelkonformers statisch sind. Die Arbeitsgruppe um Nierengarten synthetisierte den Hexagallussäureester **74e**, der eine nematische Mesophase bildet (Schema 31).^[181] Bei der Komplexierung von **74e** mit 0.5 Äquivalenten Fulleren (C_60) wurde jedoch eine kubische Mesophase detektiert. Abweichend vom mesomorphen 2:1-Komplex wurde bei einer UV/Vis-Titration in Lösung ein 1:1-Komplex mit einer Assoziationskonstante $K_a = 330 \text{ M}^{-1}$ beobachtet.

4.6. Triazine

Die meisten bisher beschriebenen organischen Halbleiter sind (elektronenreiche) p-Halbleiter. Für die Herstellung von Elementen für die Halbleiterelektronik, etwa bipolare Transistoren, p-n-Flächendioden oder komplementäre Schaltungen, werden aber sowohl p- als auch n-dotierte (elektronenarme) Materialien benötigt.^[182] Hierfür sind elektronenarme Heteroarene besonders interessant, beispielsweise erscheinen Triazine als geeignete Kerneinheit. Frühere Arbeiten der Gruppen von Lattermann,^[183] Mormann^[184] und Mahlstedt^[185] zeigen jedoch den starken Einfluss der peripheren Substituenten auf die Mesomorphie von Triazinen.

C_3 -symmetrische Triazine **81** wurden durch die Reaktion von Cyanurchlorid (**79a**) mit dem Biphenylderivat **80** erhalten (Schema 32).^[186] Während **81a** nur eine nematische Phase bildete, wurde für das Derivat **81b** eine smektische Mesophase beobachtet, die mit einer hexagonal columnaren Mesophase coexistiert. Die Mosaiktextur sprach für eine smektische Phase, Röntgenbeugungsdaten dagegen deuten auf eine Col_{hd}-Phase hin. Chang et al. stellten das polymerisier-



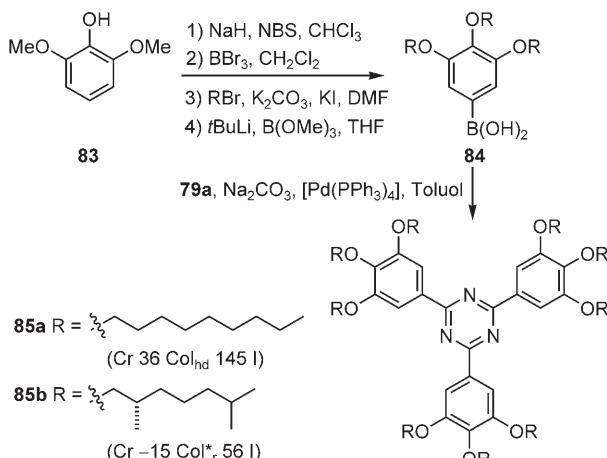
Schema 32.

bare C_3 -symmetrische Triazinderivat **82** ebenfalls ausgehend von **79a** her (Schema 32).^[187] Beim Erhitzen auf 250 °C oder unter UV-Bestrahlung polymerisiert die hexagonale Mesophase zu einem geordneten Feststoff.

Triazine sind octopolare Moleküle und sollten sich daher für NLO-Anwendungen eignen. Octopolare Moleküle haben gegenüber den herkömmlichen dipolaren Molekülen für NLO-Anwendungen mehrere Vorteile: Weil permanente Dipolmomente fehlen, können sie besser eine nichtzentrosymmetrische Packung im Festkörper einnehmen als dipolare Moleküle. Im Unterschied zu dipolaren Molekülen, bei denen der β -Wert ein Maximum erreicht und somit mit zunehmender Bindungslängenalternanz abfällt, nimmt β für octopolare Moleküle stetig mit dem Ausmaß des Ladungstransfers zu. Um eine makroskopische Orientierung zu erzielen, wären flüssigkristalline Triamine perfekt geeignet.

Die Arbeitsgruppe von Kim beschrieb einen neuen Zugang zu achiralen und chiralen Triazinen **85** über Suzuki-Kupplung von Cyanurchlorid (**79a**) mit der Boronsäure **84** (Schema 33).^[188] Das achirale Triazin **85a** nahm eine hexagonal columnare Mesophase ein, das chirale Triazin **85b** zeigte dagegen eine chirale rechtwinklig columnare Mesophase mit helicalen Säulen (Abbildung 34). In einer Lösung von **85b** wurde kein Circular dichroismus beobachtet, in Filmen hingegen schon. Es bestätigte sich, dass die optische Aktivität nicht vom stereogenen Zentrum in der Alkylkette hervorgerufen wurde, sondern von der durch die chiralen Ketten induzierten helicalen Molekülanordnung. Eine Verringerung der Symmetrie von **85**, z. B. durch Austausch eines Stickstoffatoms gegen eine CH-Einheit, führte zu lamellar columnaren Mesophasen.^[189]

Vor kurzem berichteten Oriol und Serrano über die Cyloclotriphosphazene **88** (Schema 34), äußerst interessante



Schema 33.

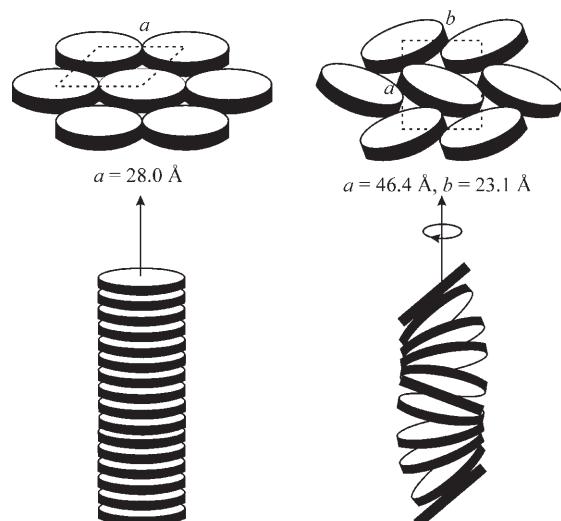
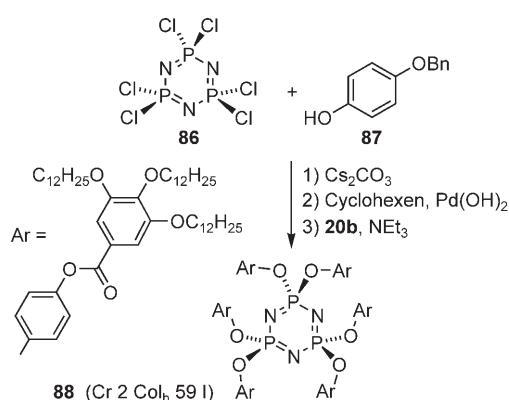


Abbildung 34. Idealisierte Darstellung der Col_h -Mesophase von 85a und der Col_r^* -Mesophase von 85b mit linkshändiger Helix.^[188]



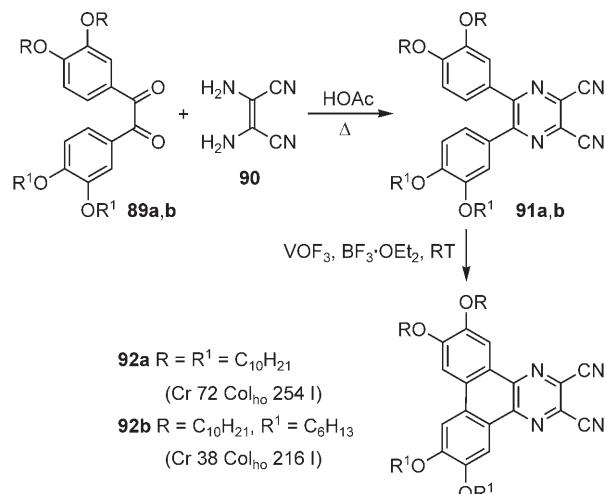
Schema 34.

Phosphoranaloga von Triazinen,^[190] deren columnare Mesophasen sogar bei tiefen Temperaturen stabil sind. Die Phosphazene sind erfolgversprechend wegen ihrer vielseitigen

Einsatzmöglichkeiten für Synthesen, bemerkenswerten chemischen Stabilität, optischen Transparenz vom nahen Infrarot bis in den ultravioletten Bereich (190–210 nm) sowie ihrer geringen Entzündbarkeit.

4.7. Azatriphenylene und Tricyclochinoxaline

Die logische Erweiterung von Triazinen zu n-Halbleitern stellen Azatriphenylene und Tricyclochinoxaline dar. Überraschenderweise wurde erst vor kurzem durch die Gruppen von Ohta^[191] und Keinan wichtige Ergebnisse erzielt.^[192] Im Zuge einer Synthese von Porphyrinkomplexen beobachteten Ohta und Mitarbeiter eine breite hexagonal columnare Mesophase für das Diazatriphenylen 92a, das durch säurekatalysierte Kondensation des Benzilderivats 89a mit Diaminomalonsäuredinitril (90) und nachfolgende Lewis-Säure-vermittelte Cyclisierung erhalten wurde (Schema 35).^[191] Auch unsymmetrische Systeme wie 92b bildeten columnare Me-

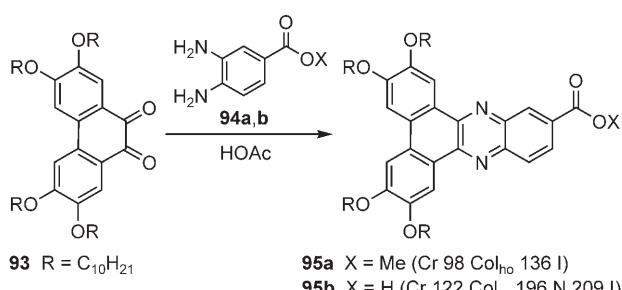


Schema 35.

sophasen.^[193] Die Substitution der Nitrilgruppen in 92a durch Wasserstoff oder einen zusätzlichen anellierten Benzolring lieferte nichtmesomorphe Verbindungen.^[194] Die elektronenziehenden Nitrilgruppen scheinen für das mesogene Verhalten entscheidend zu sein, da sie die π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen verstärken und so die Mesophase stabilisieren.

Die Kondensation von Phenanthren-9,10-dion 93 mit 3,4-Diaminobenzoësäuremethylester (94a) oder 3,4-Diaminobenzoësäure (94b) machte die erweiterten Azatriphenylene 95 zugänglich (Schema 36).^[195] Überraschenderweise ging die hexagonal columnare Phase in eine rechtwinklig geordnete und eine nematische Mesophase über, wenn in 95 die Ester durch eine Carbonsäurefunktion ausgetauscht wurde.

Zudem verändern sich die Schmelz- und Klärpunkte sowie die Mesophasenstabilität. Dieses unterschiedliche Verhalten könnte durch die Bildung wasserstoffverbrückter Dimere erklärt werden (Abbildung 35), die besser für ein



Schema 36.

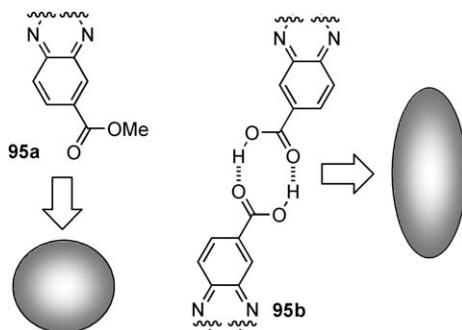
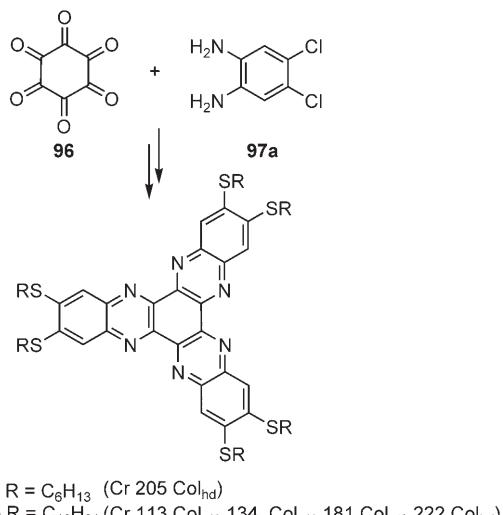


Abbildung 35. Vereinfachte Molekülform des scheibenförmigen Esters 95a und der Dimere von Säure 95b.

rechteckiges Gitter als für ein hexagonales Gitter geeignet sind.

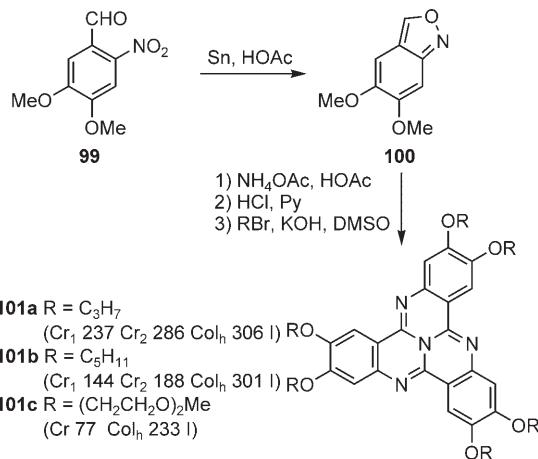
Während die Studien an C₃-symmetrischen Triazatriphthalen nur die Bildung selbstorganisierter Schichten HOPG berücksichtigten,^[196] zeigten Lehmann und Geerts et al., dass sich die Hexaazatriphthalene **98** wie elektronenarme Mesogene verhalten und rechteckig und hexagonal columnare Mesophasen bilden (Schema 37).^[197] Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist stark von den Seitenketten abhängig (Summe der Loch- und Elektronenbeweglichkeiten $\Sigma\mu_{ID} < 0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **98a**; $\Sigma\mu_{ID} = 0.32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **98b**). Das niedrige Reduktionspotential (-1.09 V), das die



Schema 37.

Injektion von Elektronen erleichtern sollte, und die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit machen diese Verbindungen zwar zu guten Elektronenüberträgern, aber die zurzeit erreichbaren Übergangstemperaturen sind für eine praktische Anwendung noch zu hoch.

Auf der Grundlage früherer Ergebnisse mit photoleitenden Thioether-substituierten Tricyclochinoxazolinen untersuchte die Arbeitsgruppe um Keinan die Alkoxy-Analoga **101** (Schema 38).^[192] Zuerst wurde 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzal-

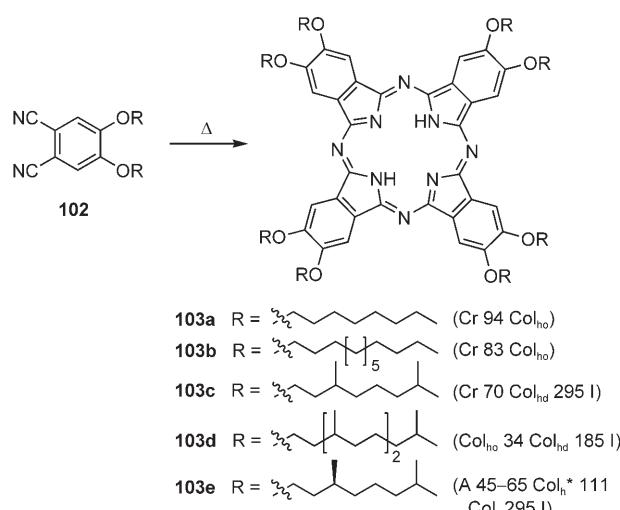


Schema 38.

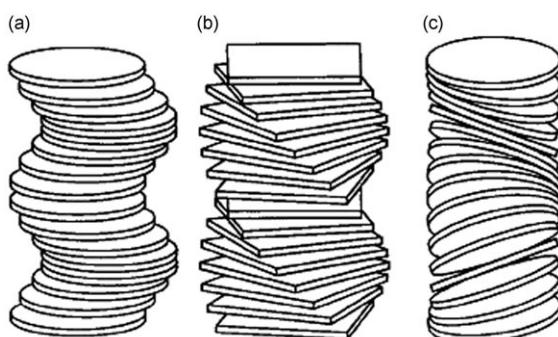
dehyd (**99**) mit Zinn in Essigsäure zum Oxazolin **100** reduziert, das dann zu den C₃-symmetrischen Zielverbindungen **101a,b** mit hexagonal columnarer Mesophase kondensiert wurde. Das später von Boden und Bushby et al. synthetisierte Hexakis[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]tricyclochinazolin **101c** weist nicht nur eine sehr breite columnare Mesophase auf, sondern erleichtert auch das n-Dotieren mit Kalium, weil der Kern elektronenarm ist und die Diethylenoxy-Seitenketten die K⁺-Gegenionen komplexieren können.^[198] In der Col_h-Phase steigt die Leitfähigkeit von $\sigma = 6.073 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$ beim Dotieren mit Kalium um fünf Größenordnungen auf $\sigma = 1.058 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ bei 160°C. Darüber hinaus wurde für **101c** sowohl Loch- als auch Elektronentransport beobachtet, und mit TOF-Messungen wurde eine Elektronenbeweglichkeit $\mu_e < 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.

4.8. Phthalocyanine und Porphyrine

Porphyrine und Phthalocyanine sind interessante Materialien, da sich ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl über die peripheren Substituenten als auch über das zentrale Metallion einstellen lassen. Einer der Hauptvorteile mesomorpher Phthalocyanine^[199] gegenüber vielen anderen diskotischen Makrocyclen ist ihre starke Absorption im sichtbaren und NIR-Bereich. Für Anwendungen sind jedoch eine Langzeitstabilität der Mesophase sowie eine leichte Ausrichtung höchst wünschenswert.^[200] Drenth et al. stellten Phthalocyanine **103** durch Cyclo kondensation der Dinitrile **102** her (Schema 39).^[201a]

**Schema 39.** A=amorphe Phase.

Ein Vergleich der Seitenketten zeigte, dass die Phthalocyanine **103c,d** mit verzweigten Alkoxyketten mehr Phasenübergänge aufweisen als die Verbindungen **103a,b** mit unverzweigten Seitenketten. Somit senken Verzweigungen in der Alkoxykette den Schmelzübergang soweit, dass Mesophasen sogar bei Raumtemperatur stabil sind.^[201a] Für das metallfreie Phthalocyanin **103e** mit einer (*S*)-Citronellyl-Seitenkette wurden eine neue chirale columnare Mesophase Col_h* bei Raumtemperatur und eine achirale rechtwinklig columnare Mesophase Col, bei höherer Temperatur beobachtet.^[196b] Drei verschiedene helicale Anordnungen von **103e** in der chiralen Mesophase (Abbildung 36) wurden von

**Abbildung 36.** Mögliche helicale Anordnungen von **103e**, das als Scheiben (a und c) und als Viereck (b) gezeichnet ist. Abbildung aus Lit. [201c].

Nolte und Mitarbeiter diskutiert.^[201c] In der ersten ordnen sich die Phthalocyaninringe wendeltreppenartig an (a), in der zweiten sind die Ringe so gestapelt, dass der Staffelungswinkel zwischen benachbarten Molekülen nahezu konstant ist und in die gleiche Richtung weist (b). In der dritten Anordnung ist die Normale der Ebene jedes Phthalocyaninrings geneigt und fortschreitend um eine Säulenachse gedreht. Obwohl die Ergebnisse aus Röntgenbeugungs- und Circulardichroismusmessungen für **103e** eine Anordnung wie in Abbildung 36c favorisieren, kann (b) nicht vollständig aus-

geschlossen werden. Um dieses Problem zu lösen, wurde **103e** mit einer {Si(OH)₂}-Gruppe komplexiert und das resultierende Dihydroxy(phthalocyaninato)silicium polymerisiert. Die CD-Spektren von Monomer **103e** und seinem Polymer sind vollkommen unterschiedlich. Die Phthalocyaninringe im Polymer scheinen sich in einer linkshändigen Helix anzurichten, was mit der Struktur in Abbildung 36b übereinstimmt. Diese Art von Hauptkettenchiralität in einem Polymer wurde als „Shish-Kebab“-Chiralität^[201c] bezeichnet und könnte für NLO-Materialien und optische Schalter vorteilhaft sein.

Ino et al.^[202] konnten aufgrund der weitreichenden homöotropen Orientierung der Säulen die Lochbeweglichkeit für 1,4,8,11,15,18,22,25-Octaoctylphthalocyanin (**103** in Schema 39, mit C₈H₁₇ statt OR) in den rechtwinklig und hexagonal columnaren Phasen sowie der isotropen Phase mit TOF-Technik messen. In Übereinstimmung mit der erwarteten höheren Ladungsträgerbeweglichkeit in Molekülen mit größerem Kern (vergleiche Abschnitt 3.1) wurde ein hoher Wert von 0.2 cm²V⁻¹s⁻¹ in der rechtwinklig columnaren Phase gefunden, der in der weniger geordneten hexagonalen Phase auf 0.1 cm²V⁻¹s⁻¹ sank.

Nolte, Rabe und Mitarbeiter untersuchten die Selbstorganisation von Kronenether-Phthalocyanin **104** an der Gel-Graphit-Grenzfläche mit STM (Abbildung 37).^[203] Die Molekulanordnung besteht aus zwei Phasen, in denen die Moleküle flach aufliegen („face-on“), und einer lamellaren Phase („edge-on“). In organischen Lösungsmitteln bildet **104** ein Gel, in dem helicale Fasern vorliegen.

Ein Porphyrin **107** wurde von der Arbeitsgruppe um Suslick^[204] durch Kondensation von 5-Formylisophthalsäuredialkylester **105** mit Pyrrol (**106**) hergestellt (Schema 40). Die decylsubstituierte Verbindung **107b** bildet bereits bei Raumtemperatur eine hexagonal columnare Mesophase.

4.9. Metallomesogene

Die Erörterung der Porphyrine und Phthalocyanine in Abschnitt 4.8 trifft allgemein auf flüssigkristalline Metallkomplexe (Metallomesogene) zu. Die Kombination aus einmaligen Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz- und Redox-eigenschaften des zentralen Metallkations mit Löslichkeit, Verarbeitbarkeit, mesomorphen Eigenschaften und Selbstorganisation der Liganden bringt eine Reihe interessanter Materialien hervor.^[205] Hinsichtlich columnarer Mesomorphie wurden hauptsächlich Diketonat-, Salicylaldimato-, Glyoximat-, Phthalocyanin-, Porphyrin-, Pyridin- und Pyrazol-Metall-Komplexe erforscht.

Swager und Mitarbeiter untersuchten ausführlich die Eigenschaften von Kupfer-(Bis-β-diketonat)-Komplexen. Erstaunlicherweise wurden sogar für unsymmetrische Systeme wie **108** stabile enantiotrope hexagonal columnare Mesophasen gefunden (Schema 41).^[206] Die Substituenteneffekte von verschiedenen unsymmetrischen Kupfer- und Palladium-(β-Diketonat)-Komplexen **108** wurden systematisch von Lai et al. erkundet.^[207] Der Aufbau columnarer Phasen hängt sehr von elektronischen und/oder sterischen Faktoren ab. Während Substituenten wie X = Me, Et anscheinend rechtwinklig

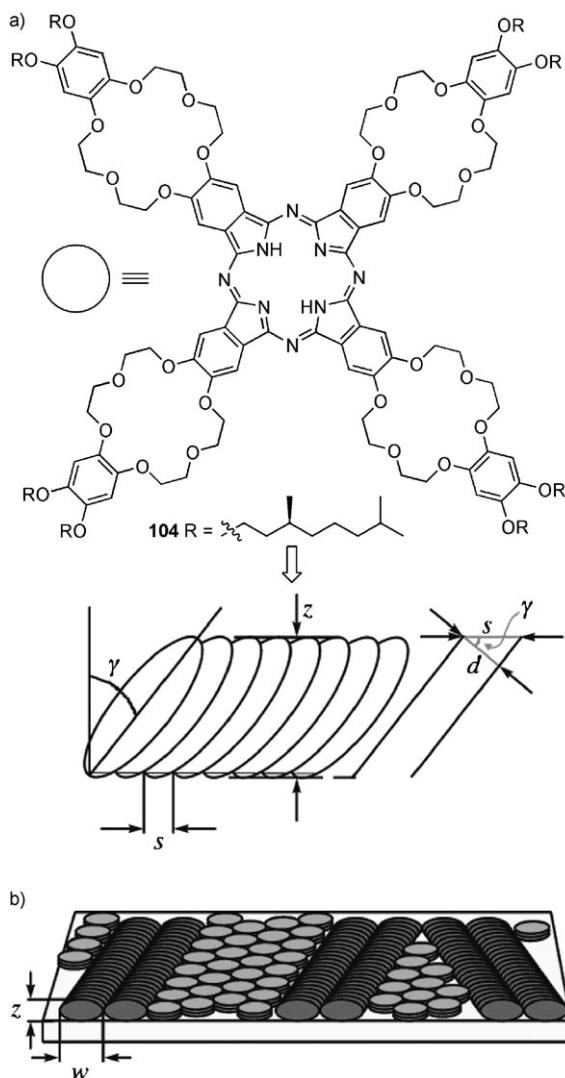
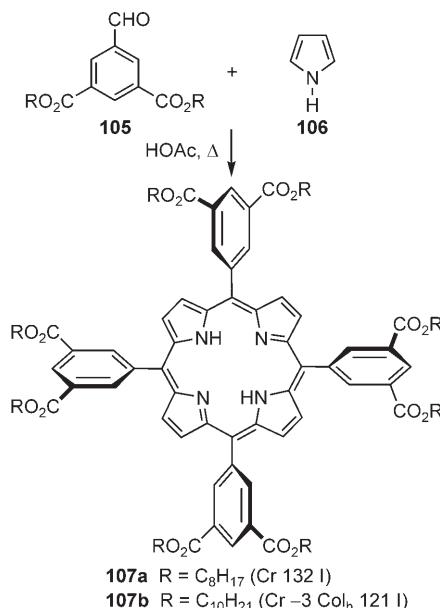


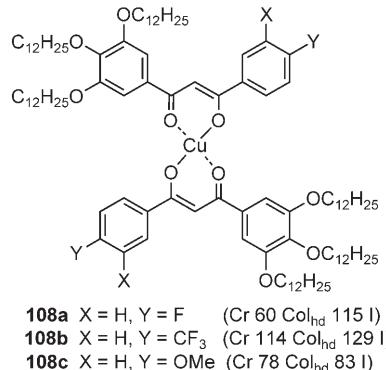
Abbildung 37. Selbstorganisation von Phthalocyanin **104** an der Gel-Graphit-Grenzfläche.^[203]

columnare Mesphasen bevorzugen, induzieren elektronenziehende Substituenten (X = Cl, Br, CN) hexagonal columnare Mesphasen.

Chirale Oxovanadium(IV)-, Kupfer(II)- und Palladium(II)-Diketonate **111**, die durch gekreuzte Aldolreaktion des Acetophenonderivats **109a** mit dem Gallussäureester **20c**, gefolgt von hydrogenolytischer Abspaltung der Benzylgruppen und Veresterung mit (*S*)-2-Hexyloxypropansäure (**110**) zugänglich sind, bilden columnare Mesphasen (Schema 42).^[208] Circulardichroismusdaten für Filme bestätigten eine helicale Anordnung innerhalb der Säulen in der rechtwinkligen Mesophase. Da in Lösung kein Circulardichroismus beobachtet wurde, scheint die optische Aktivität nicht durch die Stereozentren sondern durch die columnare Struktur in der Mesophase hervorgerufen zu werden. Zudem zeigen die Verbindungen **111** ferroelektrisches Schalten, und beim Anlegen eines elektrischen Wechselfelds wird ein elektrooptischer Effekt für die Komplexe beobachtet, der durch die starke Verkipfung der Moleküle bezüglich der Säulenachse entsteht (um ca. 40°).



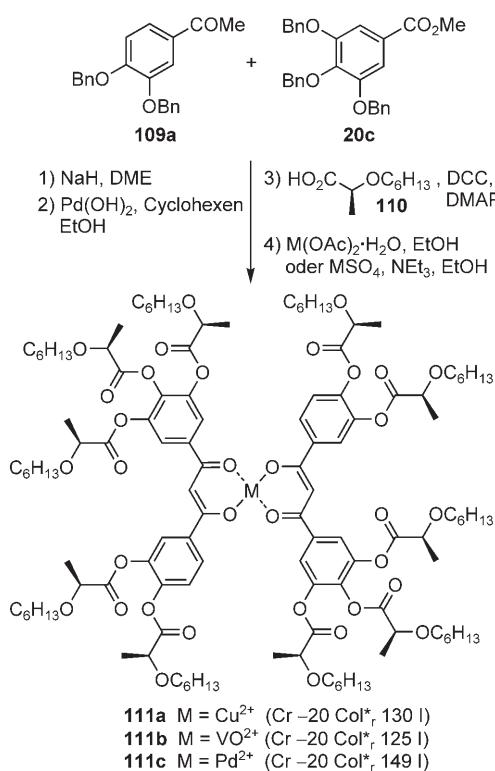
Schema 40.



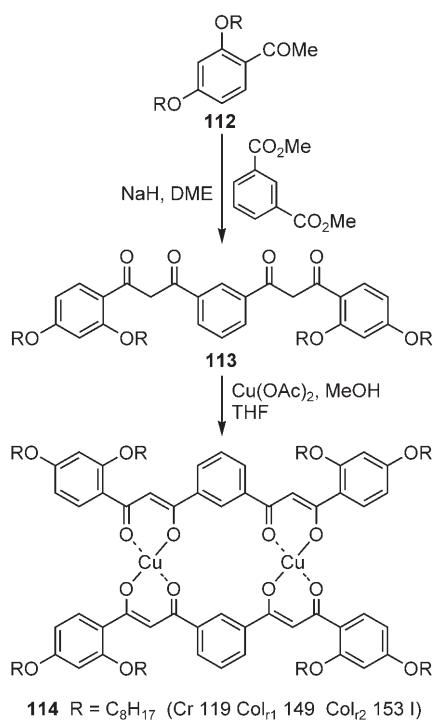
Schema 41.

Xie et al. synthetisierten das zweikernige diskotische Mesogen **114** mit dem β -Diketonat-Strukturmotiv in einer Zweistufenreaktion (Schema 43).^[209] Neben zwei unterschiedlichen rechtwinklig columnaren Mesphasen zeigt der Komplex **114** eine reversible Einelektronenoxidation bei 0.76 V, was auf ein HOMO hindeutet, das zur Lochinjektion fähig ist. Tatsächlich ist mit Iod dotiertes **114** mehr als hundertmal so leitfähig wie der entsprechende einkernige Kupfer-Diketonat-Komplex (10^{-4} bzw. $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Darüber hinaus belegt STM eine ideale quadratisch planare Koordinationsumgebung der Kupferzentren, wodurch sich diese zweikernigen Komplexe gut für OLEDs eignen.

Die logische Erweiterung von β -Diketonat-Komplexen sind Enaminoketon-Komplexe. Szydlowska et al. erkundeten den Effekt von fluorierten Seitenketten auf die Mesomorphie der Ni-, Cu- und VO-Komplexe **117** von arylverbrückten Bis(enaminoketon)-Liganden (Schema 44).^[210] Der Ersatz von Alkylketten durch perfluorierte Ketten resultiert in einer hexagonal columnaren Phase. Die Perfluoralkylketten sind wegen höherer Energiebarrieren zwischen *trans*- und *gauche*-Konformation starrer als ihre Analoga mit linearen Alkyl-

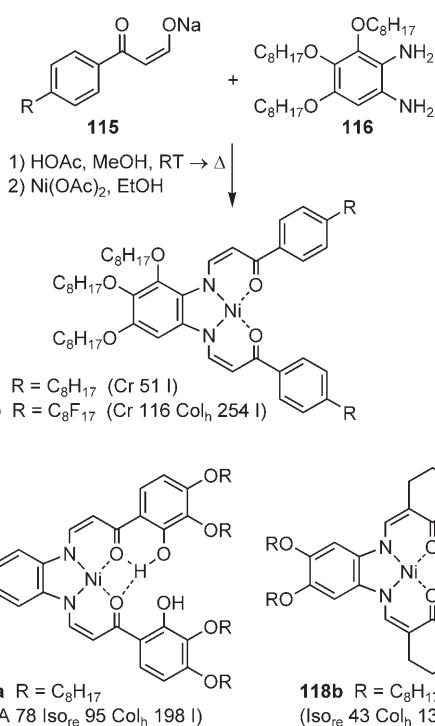


Schema 42. DME = 1,2-Dimethoxyethan.



Schema 43.

ketten. Dies führt zu längeren und eher scheibenförmigen Molekülen mit gestreckten Seitenketten, die die Col_h-Phase stabilisieren. „Reentrant isotrope“ Phasen (Iso_{re}), in denen sich die isotrope Phase beim Erhitzen in eine Mesophase



Schema 44.

umwandelt, werden nur selten beobachtet. Die Gruppe um Szydłowska entdeckte solche Phasen für Nickel-*cis*-Enamino keton-Komplexe 118a und 118b mit zusätzlichen Wasserstoffbrücken.^[211]

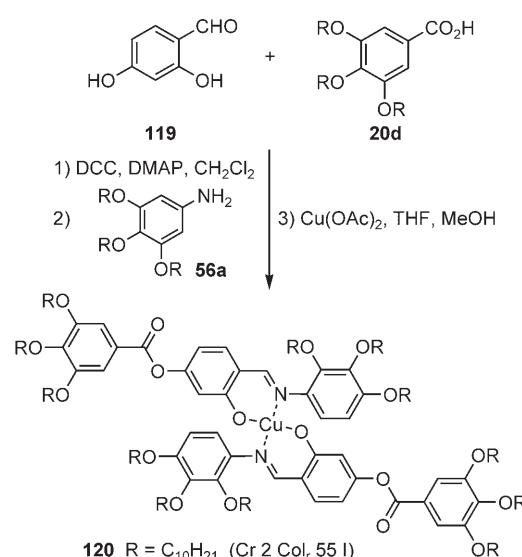
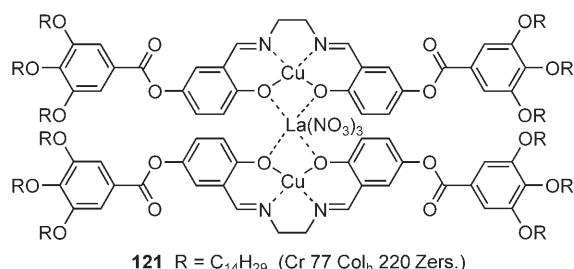
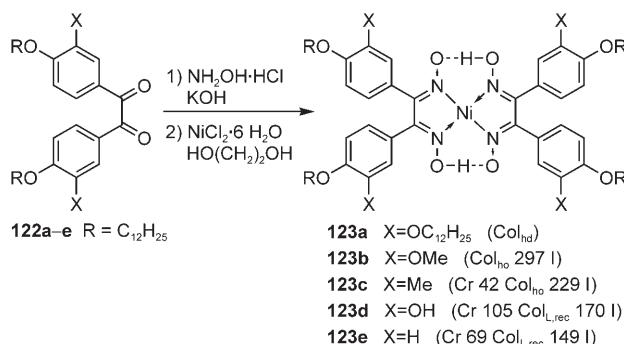
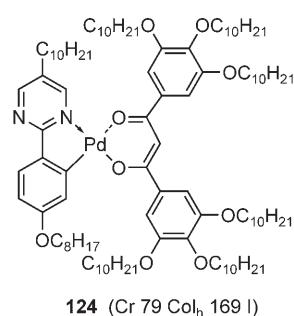
Salicylaldimato-Liganden sind elektronisch mit Enamino ketonen verwandt und sollten deshalb ebenfalls für columnare Flüssigkristalle geeignet sein. Während die Mehrheit der bisher beschriebenen Metall-Salicylaldimato-Komplexe smektische und nematische Mesophasen bildet, wurden relativ wenige columnare Mesophasen beschrieben. Zum Beispiel zeigte der Bis(salicylaldiminat)-Kupfer(II)-Komplex 120 (Schema 45) der Arbeitsgruppe von Serrano rechtwinklig columnare Mesophasen.^[212] Bruce und Mitarbeiter fanden heraus, dass schon die Vergrößerung des Mesogenkerns zu hexagonal columnaren Mesophasen führt.^[213]

Das gemischte Kupfer-Lanthanid-f-d-Metallomesogen 121 mit einem Di(salen)-Kern wurde von Binnemans et al. beschrieben (Schema 46).^[214]

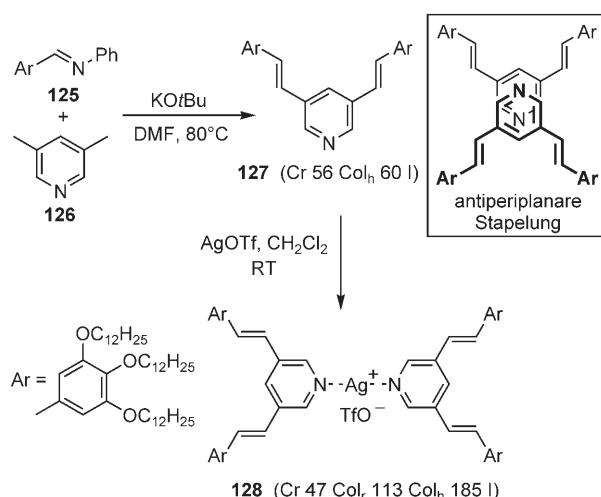
Die Arbeitsgruppe von Ohta entdeckte eine rechtwinklig lamellare Mesophase (Col_{L,rec}) für die scheibenförmigen Bis(diphenylglyoximato)-Nickel(II)-Komplexe 123d und 123e (Schema 47).^[215] Derivate mit weiteren Alkyl- oder Alkoxyketten in der Peripherie bildeten hexagonal columnare Mesophasen.

Diele und Tschierske et al. entwarfen die Komplexe 124 mit zwei unterschiedlichen mesogenen Ligandsystemen – *ortho*-metalliertem 2-Phenylpyrimidin und einem Diketonat (Schema 48).^[216]

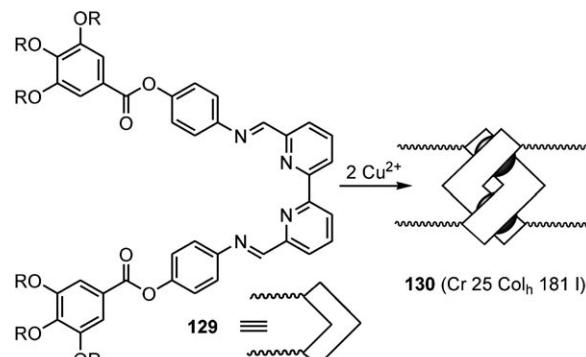
Lewis-basische Stickstoffheterocyclen wie Pyridin, Pyrazol und 1,3,4-Oxadiazol wurden in einer Reihe von columnaren Metallomesogenen eingesetzt. Die Arbeitsgruppe von Bruce beschrieb beispielsweise die diskotischen Silberpyri-


Scheme 45.

Scheme 46.

Scheme 47.

Scheme 48.

dinkomplexe **128** (Schema 49),^[217] die sie durch basenkatalysierte Kondensation des Imins **125** mit 3,5-Lutidin (**126**) und anschließende Koordination von AgOTf erhielten. Selbst das gewinkelte Pyridinderivat **127** nimmt columnare Mesophasen ein, die wahrscheinlich durch eine antiperiplanare Stapelung in der columnaren Phase entstehen (Schema 49).

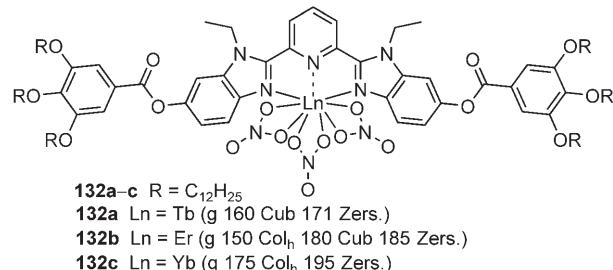
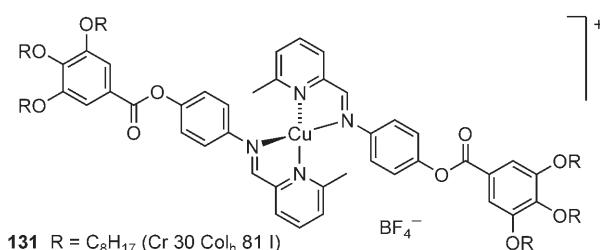

Scheme 49.

Douce und Ziessl et al. synthetisierten das erste flüssigkristalline Metallohelicat **130**. Die Bipyridinliganden **129** sind nichtmesogen, und die makroskopische Ordnung wurde erst durch das Cu²⁺-Ion induziert (Schema 50).^[218]

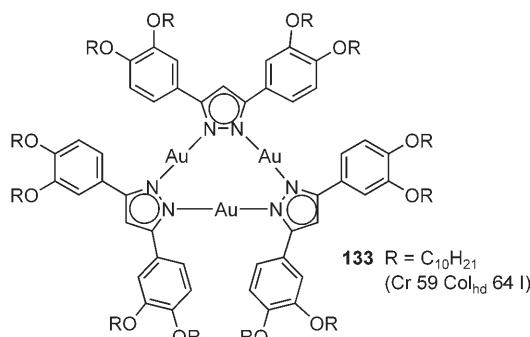

Scheme 50.

Es sollte angemerkt werden, dass die zentrale Bipyridinuntereinheit als Brückenligand und nicht als Chelatligand fungiert. Das Iminopyridin-Bindungsmotiv ist Bestandteil zahlreicher weiterer Metallomesogene, z.B. **131**^[219] und **132**^[220] (Schema 51).

Auch Pyrazole wurden als mesogene Untereinheit in Metallomesogene eingeführt. Serrano und Mitarbeiter beschrieben die dreikernigen Goldkomplexe **133** mit hexagonal columnaren Mesophasen (Schema 52).^[221] Das Anbinden von Dendrimeruntereinheiten an diese Golddreiecke ergab lumineszierende helicale Fasern, die mit STM untersucht



Schema 51.



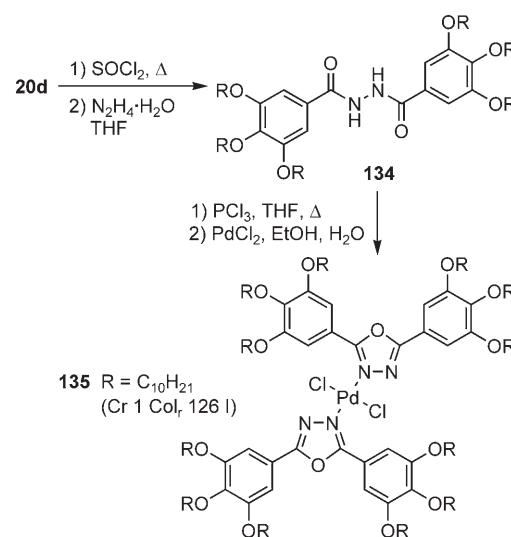
Schema 52.

wurden.^[222] Dies ist eines von wenigen Beispielen, in denen sich ein achiraler Baustein selbstorganisiert zu einem helicalen Aggregat anordnet.

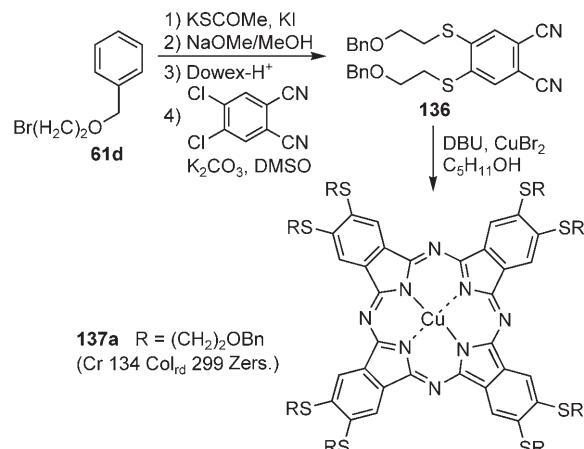
Wie der Palladium(II)-(1,2,3-Oxadiazol)-Komplex **135** zeigt, können symmetrische Pyrazole als einzähnige Liganden dienen. Die Ausgangsverbindung für **135** ist das Hydrazid **134** (Schema 53).^[223]

Um die Selbstorganisation zu begünstigen, können entweder Wasserstoffbrücken oder Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen wie in Octakis(2-benzoyloxyethylsulfanyl)kupfer(II)phthalocyanin (**137a**) genutzt werden (Schema 54).^[224]

AFM-Studien von LB-Filmen dieser Verbindungen nach dem Tempern zeigten zwei verschiedene Abstände zwischen den Säulen; dieses Verhalten wurde auch für polykristallines **137a** gefunden. Einige Besonderheiten der Phthalocyaninkomplexe sind ihr breiter Mesophasenbereich und keinerlei Isotropisierung unterhalb des Zersetzungspunktes, die die Beobachtung typischer Texturen verhindert.^[225] Verbindung **137b** wurde durch Cyclokondensation des Dicyan-Triphenylens **138b** in Gegenwart von Zn²⁺ synthetisiert (Schema 55). Die uniaxiale magnetische Orientierung der columnaren Überstruktur von diskotischem Octa(*n*-dodecylthio)porphyrazincobalt im Zentimetermaßstab wurde kürzlich von Choi et al. erwähnt.^[226]



Schema 53.

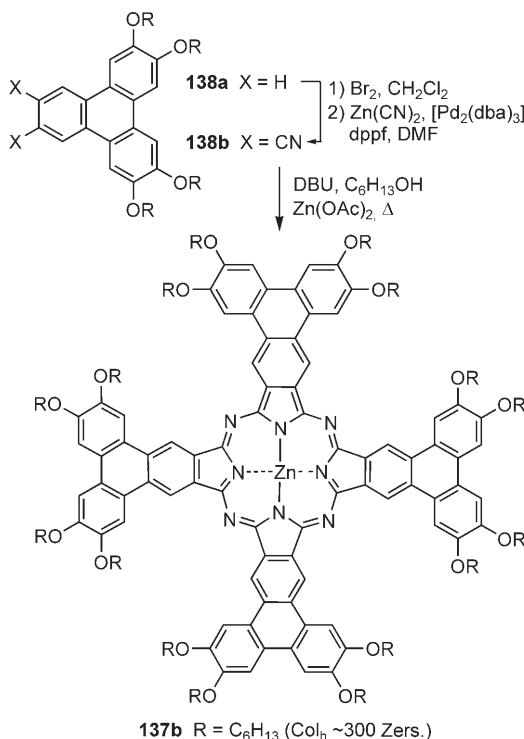


Schema 54. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

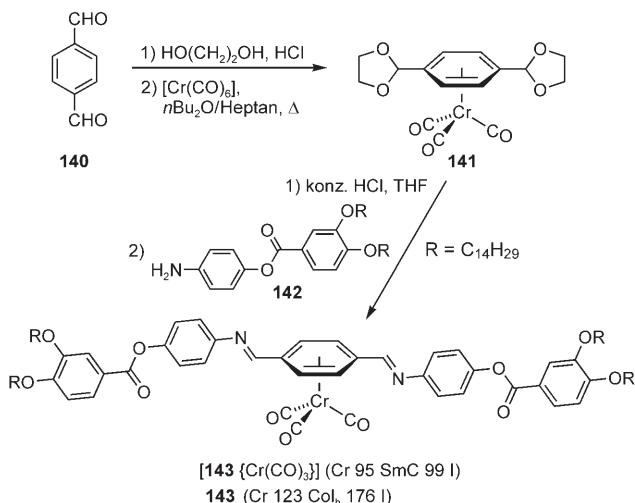
Die Koordination von Lanthanoiden an Porphyrine ergab die Komplexe **139a** und **139b**, in denen das quadratisch-pyramidal koordinierte Lanthanidion oberhalb der Porphyrin-Ebene liegt (Schema 56).^[227] Nach Simon et al. verfügen Lutetium-Phthalocyanin-Derivate über interessante magnetische Eigenschaften.^[228]

Obwohl die Chemie der (η^6 -Aren)tricarbonylchrom-Komplexe gut untersucht ist und über einige calamitische Derivate berichtet wurde,^[229] sind nur wenige diskotische Arenchromkomplexe bekannt. Deschenaux und Levelut et al. beschrieben einen interessanten Wechsel der mesomorphen Eigenschaften von **143** beim Komplexieren mit der {Cr(CO)₃} -Einheit (Schema 57).^[230]

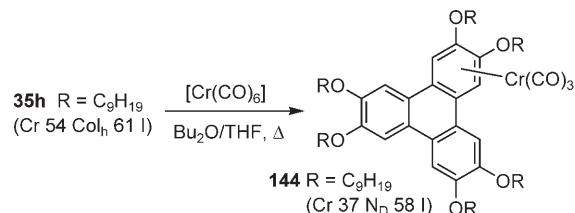
Während die unkomplexierte Verbindung **143** eine hexagonal columnare Mesophase bildet,^[231] verschwindet die columnare Mesophase bei der Komplexierung mit Cr(CO)₃, und stattdessen tritt eine smektische C-Mesophase auf. Unsere Arbeitsgruppe entdeckte ebenfalls einen drastischen Effekt für (Triphenyl)-tricarbonylchrom-Komplexe **144** (Schema 58).^[232] Die Komplexe mit kurzen Alkylketten waren nicht mesomorph, die Nonylderivate (**144**; R = C₉H₁₉) dage-



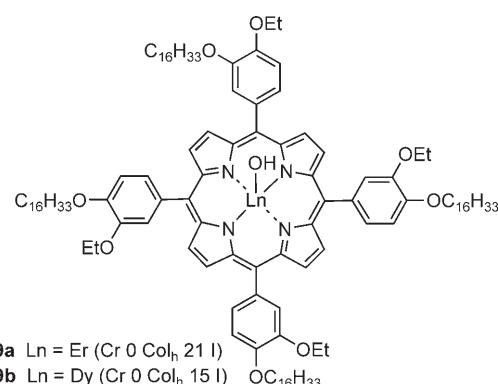
Schema 55. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone; dppf = 1,1'-Bis(di-phenylphosphanyl)ferrocen.



Schema 57.



Schema 58.



Schema 56.

gen zeigten eine für diskotisch nematische Phasen typische Schlierentextur. Röntgenbeugungsexperimente deuten ebenfalls auf das Vorhandensein einer N_D-Mesophase.

4.10. Kronenether und Makrocyclen

Die Kombination von Kronenethern (oder Azakronenethern) mit mesogenen Untereinheiten ist aus mehreren Gründen interessant.^[60,233,234] Die Kronenetherinheit kann existierende Mesophasen modifizieren oder den Aufbau neuer Mesophasen durch Komplexierung mit Metallionen und Selbstorganisationsprozesse induzieren. Überdies werden Löslichkeit und Leitfähigkeit verbessert. Abhängig von ihrer Größe können die Kronenether als Sensoren für bestimmte Metallionen wirken. Für den Aufbau von colum-

naren Mesophasen wurden drei verschiedene Strategien entwickelt.

Die erste Strategie nutzt stäbchenförmige Mesogene, die an eine Kronenetherinheit gebunden sind. Die meisten dieser Verbindungen bilden smektische oder nematische Phasen^[235a] und sind als Komponenten von flüssigkristallinen Polymeren bekannt.^[235b] Tschierske und Mitarbeiter beschrieben Verbindungen wie **145**, die aus einer starren calamitischen 4,4'-Didecyloxy-*p*-terphenyl-Einheit und einer seitlich angebundenen Kronenetheruntereinheit bestehen.^[235c] Für den unkomplexierten Kronenether **145** wurden eine monotrope smektische A-Mesophase und eine nematische Phase beobachtet (Abbildung 38).

Die Situation änderte sich vollständig bei der Komplexbildung. Die Sättigung von **145** mit 1M wässrigen MCl-Lösungen (M = Alkalimetall) gibt lyotrope Systeme. Die Größe des Kations beeinflusst die Stabilität der induzierten rechtwinklig columnaren Mesophasen, sodass sich unterschiedliche Klärtemperaturen ergeben: Die Mesophase war für K⁺ am stabilsten (Abbildung 38), und die Klärtemperatur nimmt in der Reihe KCl < KBr < KI zu.

Bruce, Schröder und Mitarbeiter synthetisierten das 1,4-Dithia-7-azacyclonanon **146a** mit einer endständig angebundenen mesogenen Untereinheit (Schema 59).^[236] Diese halbphasmidische Verbindung **146a** nimmt eine hexagonal columnare Mesophase ein. Wenn die drei peripheren Dodecyloxyketten durch eine Octyloxyseitenkette (in **146b**) ersetzt wurden, bildeten sich eine smektische A-Mesophase und eine nematische Mesophase statt hexagonal columnarer Mesophasen.^[236,237]

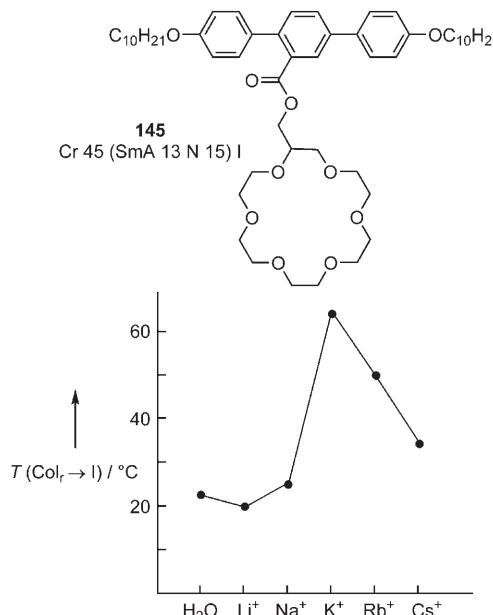
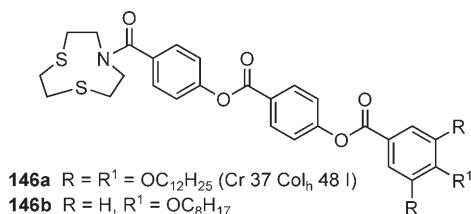


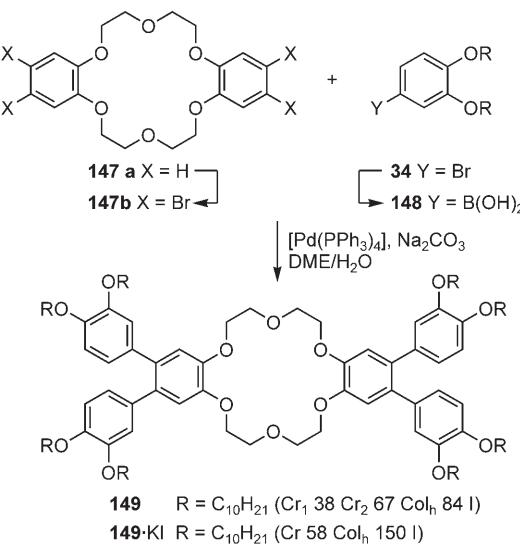
Abbildung 38. Kronenether **145** und die Abhängigkeit der Klärtemperaturen der Mesophase von **145**/1 M MCl/H_2O vom Kation M^+ .^[235c]



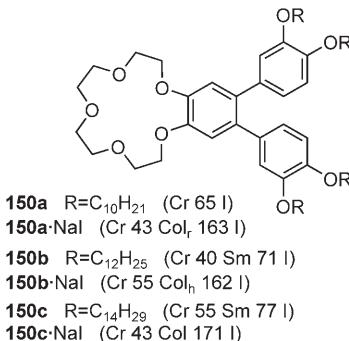
Schema 59.

Bei der zweiten Strategie werden propellerförmige Mesogene an die Kronenetherinheiten gebunden. Um ein Mesogen mit einem Kronenether als Kern zu gewinnen, synthetisierten wir die Dibenzo[18]krone-6-Derivate **149** über einen konvergenten Syntheseweg (Schema 60).^[238] Die 4-Brom-1,2-dialkoxybenzole **34** wurden in die entsprechenden Boronsäuren **148** überführt, die anschließend nach Suzuki mit dem Tetrabromid **147b**, das durch Bromierung von Dibenzo[18]krone-6 (**147a**) einfach zugänglich ist, zu den Kronenetherderivaten **149** gekuppelt wurden. Sogar die Verbindungen **149** mit kurzen Alkoxyketten wie $R = C_5H_{11}$ verfügen über hexagonal columnare Mesophasen. Die Komplexierung mit KI stabilisiert jedoch die columnaren Mesphasen beträchtlich. Die Benzokrone-Struktureinheit mit nur einer *o*-Terphenyleinheit wurde weiter untersucht.^[45] Dabei war von Interesse, ob Benzo[15]krone-5-Derivate **150** (Schema 61) auch in Abwesenheit von Metallsalzen columnare Mesphasen bilden.

Tatsächlich zeigten die metallfreien Kronenether **150** ab einer minimalen Kettenlänge von C_{12} Mesphasen, die jedoch smektisch statt columnar sind.^[45] Dagegen haben die entsprechenden NaI-Komplexe entweder rechtwinklig columnare Phasen (Kettenlänge C_{10}) oder hexagonal columnare Phasen ($> C_{10}$). Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Percec et al.^[239] stellten wir für die Benzo[15]Krone-5-Kom-



Schema 60.

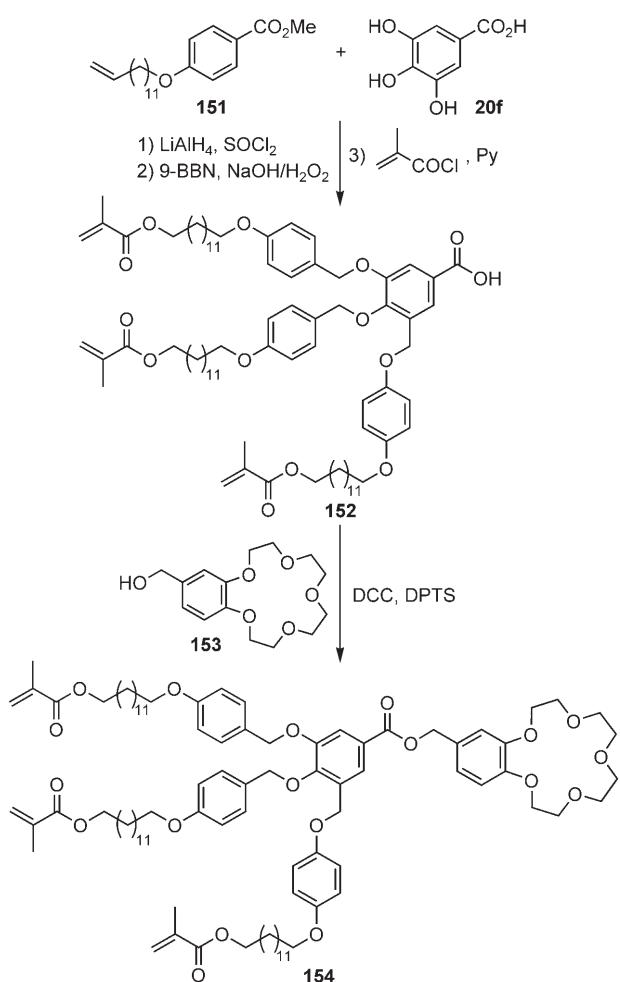


Schema 61.

plex **150-NaI** fest, dass die Na^+ -Komplexierung die Mesophasenstabilität verbessert.

Bei der dritten Strategie werden keilförmige mesogene Einheiten an eine Kronenether-Kopfgruppe gebunden. Percec und Mitarbeiter berichteten, dass die Komplexierung mit Na^+ oder K^+ die kristalline Phase destabilisiert und die Selbstorganisation zu supramolekularen Säulen induziert, in deren Zentrum sich die polaren Kronenetherkerne befinden, während die unpolaren Alkylketten strahlenförmig abstehen und eine Hülle bilden, sodass zylindrische Ionenkanäle resultieren.

Diese Kronenetherderivate wurden zuerst von Percec et al. beschrieben^[239] und später von einer Gruppe um Beguin und Möller erforscht.^[240] Der Kronenether **154** wurde ausgehend von 4-(10-Undecenyl-1-oxy)benzoësäuremethylester (**151**) erhalten, der in vier Stufen in die dreifach methacrylierte Säure **152** überführt wurde. Diese wurde dann an (2-Hydroxymethyl)benzo[15]krone-5 (**153**) gebunden (Schema 62).^[240a] Der keilförmige Kronenether **154** bildete tatsächlich eine columnare Mesophase, deren Stabilität durch Komplexierung mit $NaOTf$ verbessert wurde.^[239] Die Selbstorganisation von **154** wurde genutzt, um supramolekulare Kanäle in einer Polymermatrix aufzubauen, denn das Amphiphil erwies sich als ausgezeichneter Gelbildner, der defi-



Schema 62.

nierte zylindrische Fasern bildet. Die Membranen wurden aus einem lyotropen System aus **154** in Methylacrylat als Lösungsmittel hergestellt, dem ein Photoinitiator beigemischt ist. Abkühlen induzierte eine thermoreversible Gelbildung unter Aufbau von Netzwerken aus zylindrischen Aggregaten. Zum Schluss wurden die olefinischen Endgruppen mit dem Lösungsmittel copolymerisiert, und die Aggregate wurden dadurch in eine Polymermatrix eingebettet, wobei ihre supramolekularen Kanäle erhalten blieben (Abbildung 39).

Die beobachteten Unterschiede in der Ionentransportgeschwindigkeit für Li^+ , Na^+ und K^+ in der Matrix sprechen für einen Transportmechanismus, bei dem das am schwächsten gebundene Li^+ -Ion am schnellsten wandert. Die Substitution der Methacrylat-terminierten Ketten in **154** durch teilweise fluorierte Alkylketten führte zu amphiphilen Kronenethern, die beim Gießen auf eine warme Wasseroberfläche planar ausgerichtete columnare Mesophasen bilden.^[241]

Makrocyclische Mesogene auf der Grundlage von arenokondensierten Annulen sind interessant, da sie sich gut für die Aggregation und Photodimerisierung eignen. Die Arbeitsgruppe um Meier synthetisierte eine Vielzahl flüssigkristalliner Annulene.^[242, 243] Das [12]Annulen **158** war beispielsweise erhältlich über eine Arbuzov-Reaktion des Tetrabromids **155** mit anschließender Horner-Olefinierung mit

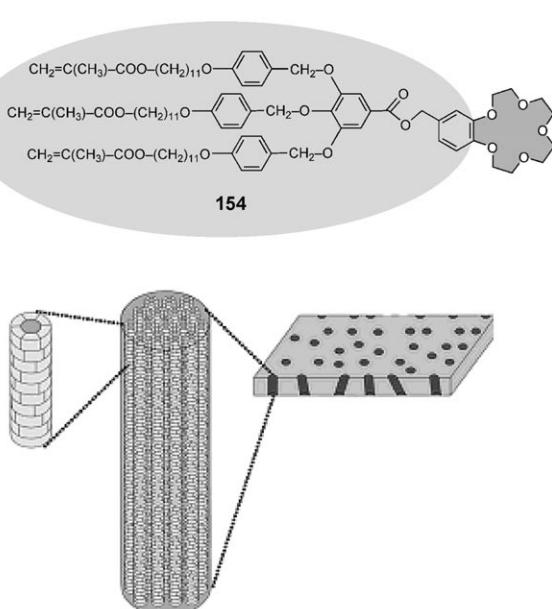
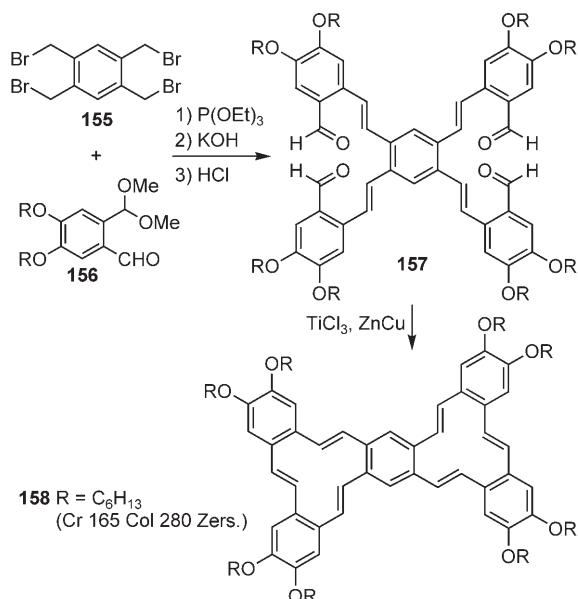


Abbildung 39. Selbstorganisation von **154** zu columnaren Überstrukturen und Bildung von orientierten supramolekularen Kanälen in einer Polymermatrix. Abbildung aus Lit. [240c].

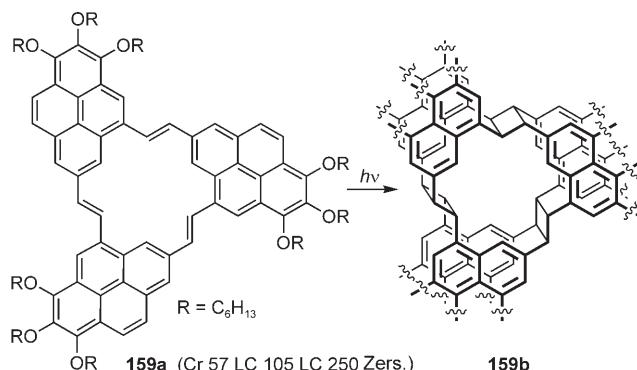
156 und Acetalspaltung zum Tetraldehyd **157**, der eine doppelte McMurry-Reaktion durchlief (Schema 63).^[243]

Arenokondensierte Annulene wie **159a** (Schema 64) sind photoleitend. Oberhalb von 150°C findet eine irreversible Photoreaktion statt, die zu vernetzten Cyclophanen **159b** oder zu einer unspezifischen Verknüpfung der Scheiben führt.^[244] Meier et al. setzten **159a** und **159b** ein, um den Fluoreszenzmechanismus zu untersuchen.^[242f,g]

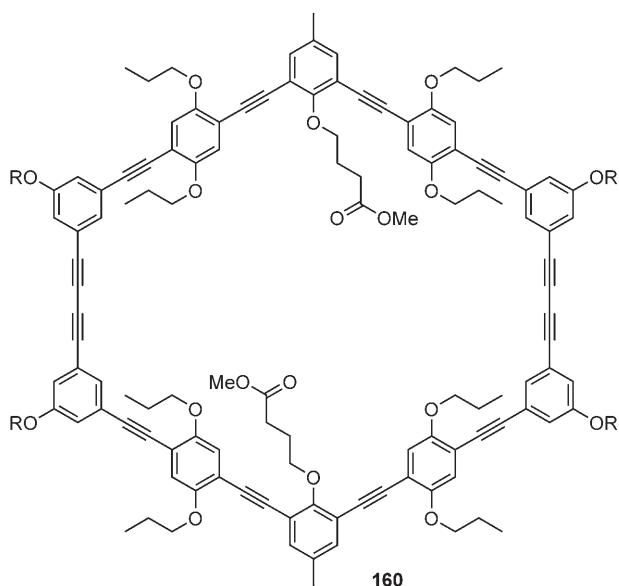
Im Unterschied zu den Annulenen **159**, die Konformationsänderungen durchlaufen können, ist der Phenylacetylen-Makrocyclus **160** formbeständig (Schema 65).^[245]



Schema 63.



Schema 64.



Schema 65.

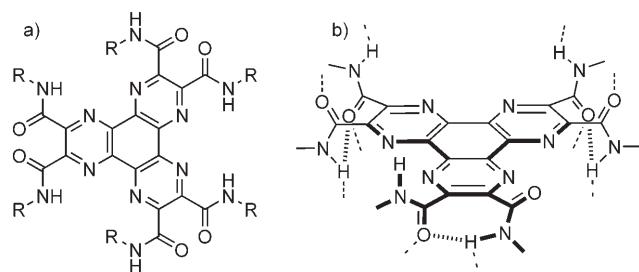
Auf der Grundlage der Arbeiten von Moore und Zhang^[246] demonstrierten Höger und Mitarbeiter, dass sich die Alkoxyketten in diesen Systemen nach innen orientieren, um die Entstehung eines Hohlraums zu vermeiden. Abbildung 40 gibt die resultierenden diskotischen Flüssigkristalle mit invertierter Struktur schematisch wieder.^[245]



Abbildung 40. Schematische Darstellung eines gewöhnlichen cyclischen Moleküls und eines Makrocyclus wie **160** mit invertierter Struktur. Abbildung aus Lit. [245c].

4.11. Columnare Mesophasen auf Basis von Wasserstoffbrücken

Flüssigkristalline Aggregate sind kürzlich in einem Aufsatz von Kato et al. ausführlich behandelt worden,^[247,248] sodass hier nur zwei Beispiele diskutiert werden. Nach Ivanov et al. wird die Ordnung in den Säulen von Hexacarboxamidohexaazatriphenylen **161** (Schema 66) durch

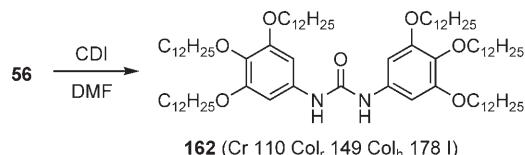


Schema 66. Die Struktur b) illustriert die verschiedenen Möglichkeiten von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken.^[249]

Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen benachbarter Moleküle beträchtlich verstärkt. Dies hilft, die geordnete Struktur zu bewahren und hält die thermische Ausdehnung des Abstands innerhalb der Säulen gering.^[249]

Der Abstand der Scheiben von **161** innerhalb der Säulen ist mit 3.18 Å der kürzeste, der in columnaren Flüssigkristallen gefunden wurde. Die Korrelationslänge innerhalb der Säulen variiert zwischen 120 und 180 Å und erstreckt sich somit über 40–55 Scheiben. PR-TRMC-Experimente zeigten eine bessere Ladungsträgerbeweglichkeit ($\Sigma \mu_{ID} = 0.04 - 0.08 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) als für Triphenylene ohne Wasserstoffbrücken. Diese Ergebnisse machen die Verbindungen **161** attraktiv für Halbleiteranwendungen.

Kishikawa et al. synthetisierten *N,N'*-Bis(3,4,5-trialkyl-oxyphenyl)harnstoff-Derivate wie **162** mit rechtwinkligen und hexagonalen Phasen, in denen sich die Moleküle in jeder Säule mit starken Wasserstoffbrücken stapeln. Daher gelingt ein ferroelektrisches Schalten der columnaren Bereiche, obwohl keinerlei Chiralität vorhanden ist (Schema 67).^[250]

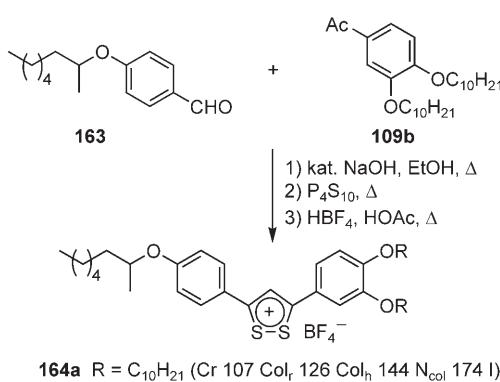


Schema 67.

4.12. Columnare Mesophasen auf Basis von ionischen Wechselwirkungen

Ionische Wechselwirkungen werden erst seit kurzem zur Stabilisierung von Mesophasen eingesetzt.^[247] Die nichtkovalente Strategie ist vorteilhaft, da die Eigenschaften von Kation und Anion getrennt eingestellt werden könnten. Ein frühes Beispiel von Veber, Levelut et al. ist das Dithioliumsalz **164a**, das durch Kondensation von 4-Alkoxybenzaldehyd **163** mit Acetophenon **109b** und anschließender Cyclisierung mit P₄S₁₀ hergestellt wurde (Schema 68).^[251]

SAXS-Experimente bei verschiedenen Temperaturen offenbarten, dass das Derivat **164b** (R = C₁₂H₂₅) in drei Mesophasen vorliegt: rechtwinklig columnar, hexagonal columnar und nematisch columnar (Abbildung 41).



Schema 68.

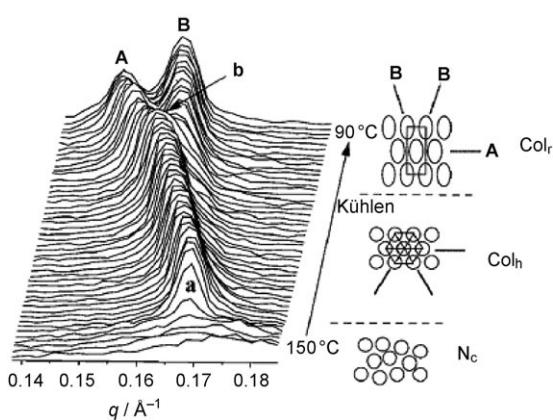
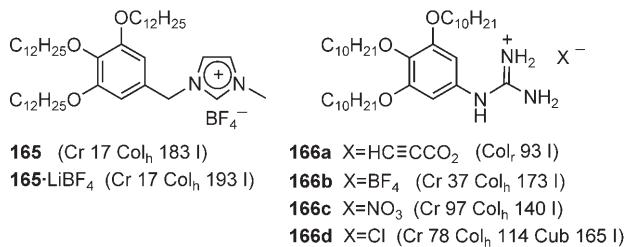


Abbildung 41. SAXS-Experimente von 164 b. Intensitäten der Profile beim Abkühlen und die entsprechenden 2D-Anordnungen. **a** und **b** beschreiben den $N_c \rightarrow Col_h$ - bzw. den $Col_h \rightarrow Col_f$ -Übergang.^[251]

Es wird angenommen, dass die supramolekulare Organisation vom amphipathischen Charakter der Dithioliumsalze hervorgerufen wird. Ihre langen columnaren Aggregate ähneln den Aggregaten langer inverser zylindrischer Micellen. Die Anordnung der Säulen in einer nematisch columnaren Phase bei höherer Temperatur belegt, dass spezifische Wechselwirkungen notwendig sind, um N_c-Mesophasen zu erhalten (siehe Abschnitt 2.5.).

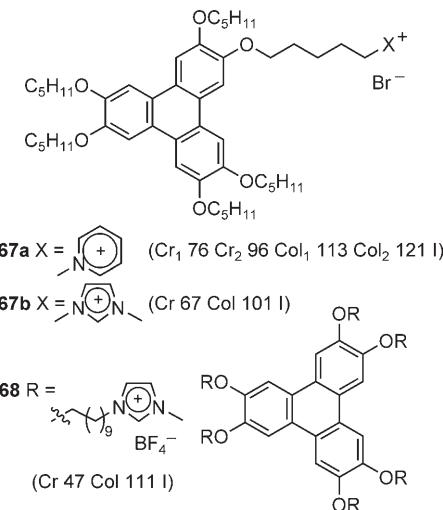
Ionische Flüssigkeiten wie **165** und **166** (Schema 69) wurden von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Verbindung **165** zeigte eine hexagonal columnare Mesophase über einen weiten Temperaturbereich, und die Arbeitsgruppe um Kato konnte erfolgreich eine 1D-Ionenleitfähigkeit nach-



Schema 69.

weisen.^[252] Parallel zur Säulenachse von **165** ist die Leitfähigkeit wesentlich höher als senkrecht zur Achse, da die Alkoxyphenyleinheiten als Isolator wirken. Der Zusatz von Lithiumsalzen erhöhte die Ionenleitfähigkeit von $3.1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ (für **165**) auf $7.5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ (für **165**-LiBF₄) bei 100°C. Wahrscheinlich werden die Ionen in den zentralen, ionischen Teil der Säulen eingebaut.

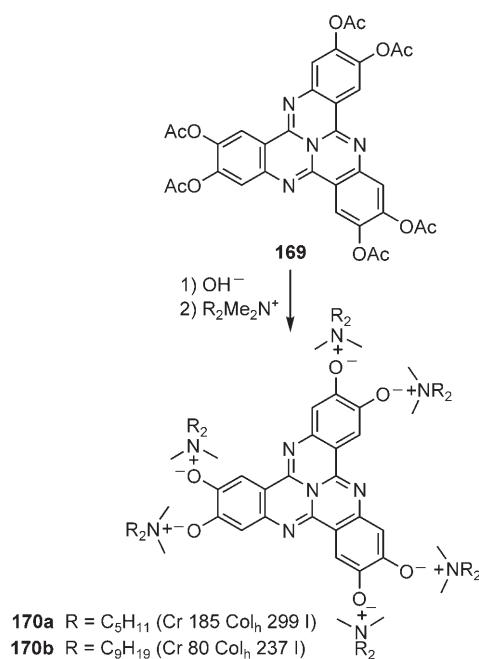
Kim et al. beobachteten unterschiedliche selbstorganisierte Strukturen für Guanidiniumsalze **166** abhängig vom eingeschlossenen Anion (Schema 69).^[253] Salze **166** mit mehratomigen Anionen wie BF_4^- und NO_3^- bilden nur hexagonal columnare Phasen, während **166a** mit dem zylindrischen Propargylat eine rechtwinklige Phase einnimmt. Das Chlorid **166d** ordnet sich nicht nur in einer columnaren, sondern auch in einer micellar kubischen Phase an. Als mesogene Untereinheit können auch Alkoxytriphenylene dienen, die an Pyridiniumionen (**167a**),^[254] oder ein (**167b**) oder sechs Imidazoliumionen (**168**) angeknüpft werden.^[255,256] Diese Triphenylensalze waren mesomorph und zeigten columnare Mesphasen (Schema 70).



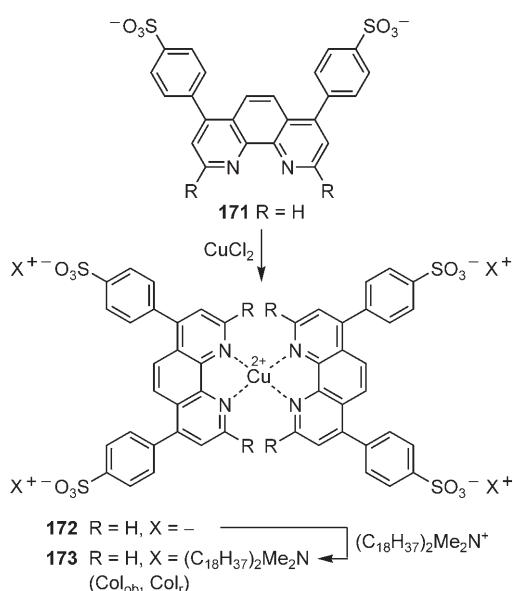
Schema 70.

Faul präsentierte eine elegante Synthesestrategie für flüssigkristalline Materialien, in denen ein wasserlöslicher Tricyclochinazolin-Kern durch Hydrolyse des nichtionischen Hexaacetats **169** erzeugt wird, das selbst ein potenzielles Mesogen darstellt. Der hexaanionische Kern wurde anschließend durch Ionenselbstorganisation (ionic self-assembly, ISA) in flüssigkristalline Aggregate **170** überführt (Schema 71).^[257] Die Autoren fanden, dass Alkylkettenlänge, Fragmentgestalt und Ladung für die Phasenarchitektur und -eigenschaften wichtig waren. Da die Übergangstemperaturen leicht eingestellt werden können, lassen sich maßgeschneiderte Flüssigkristalle herstellen.

Diese Technik kann auch auf Metallomesogene übertragen werden.^[257] Wie in Schema 72 gezeigt ist, wurden Kupfer(II)-Salze mit Phenanthrolin **171** zu dem Komplex **172** umgesetzt, der mit einem Ammoniumsalz nach der ISA-Technik in **173** überführt wurde.



Scheme 71.

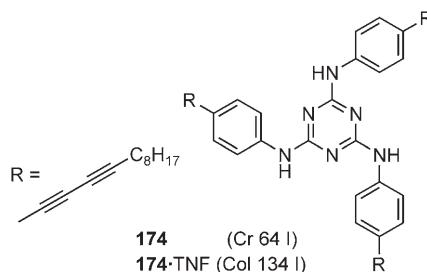


Scheme 72.

4.13. Columnare Mesophasen auf Basis von Charge-Transfer- oder Donor-Akzeptor-Systemen

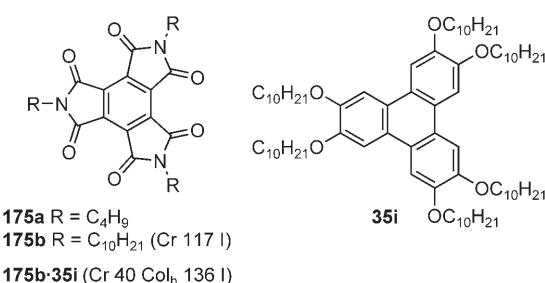
Ringsdorf, Wendorff und Mitarbeiter waren die ersten, die das Verhalten von flüssigkristallinen Hauptketten- und Seitenkettenpolymeren untersuchten, indem sie diese mit starken nichtmesomorphen Elektronenakzeptoren wie TNF oder TNF-CN mischten (vergleiche Schema 4).^[258,259] Die Elektronenakzeptoren induzieren nicht nur Mesophasen, sondern stabilisieren diese auch, wie exemplarisch für Mischungen der Triphenylene 37 mit TNF gezeigt wurde.^[258] UV/Vis-Spektren von orientierten dünnen Filmen offenbar-

ten später, dass der Ladungstransfer über alternierende Stapel von Donor und Akzeptor ablieft,^[260] was auch in LB-Filmen beobachtet wird.^[261] Vor kurzem berichteten Chang et al. über die Anordnung des photoreaktiven nichtmesogenen 1,3,5-Triazin-Derivats 174 in columnaren Mesophasen durch CT-Wechselwirkung mit TNF (Schema 73).^[262]



Scheme 73.

Neben TNF und TNF-CN wurden auch andere Elektronenakzeptoren in CT-Komplexen eingesetzt. Park und Mitarbeiter untersuchten komplementäre C₃-symmetrische Donor-Akzeptor-Komponenten, die auf elektronenreichen mesogenen Hexaalkoxytriphenylenen 35 und elektronenarmen nichtmesogenen Tri-n-alkylmellitsäuretriimiden 175 basieren (Schema 74).^[263]



Scheme 74.

Eine Röntgenkristallstrukturanalyse von Tri-n-butylmellitsäuretriimid 175a und Hexahydroxytriphenylen 42 (Schema 16) verdeutlichte diskrete Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triaden mit vollständiger Überlappung der π-Systeme (Abbildung 42).

Perfluoraren-Aren-Wechselwirkungen, die auch das Phasenverhalten flüssigkristalliner Verbindungen beeinflussen können, sind verwandt mit Charge-Transfer-Wechselwirkungen, wie Grubbs und Mitarbeiter demonstrierten.^[102] Ein weiteres Konzept zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften diskotischer Flüssigkristalle wurde kürzlich von Bushby et al. eingeführt:^[264] Das Mischen des hexagonal columnaren Phasen bildenden Triphenylanderivats 35d mit einem Äquivalent der polycyclischen aromatischen Verbindungen 176 erweiterte die Mesophasenbereiche signifikant (Schema 75).

Die spezielle Stabilität dieser neuen, über π-π-Wechselwirkungen gestapelten Systeme entsteht aus einer komplementären polytopen Wechselwirkung, d.h. einer Summe aus atomzentrierten Van-der-Waals- und Quadrupoltermen.

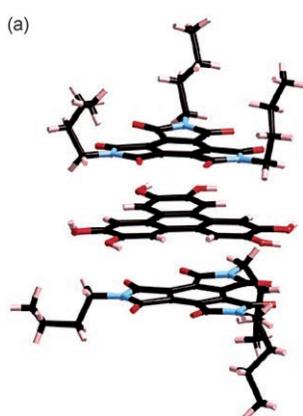
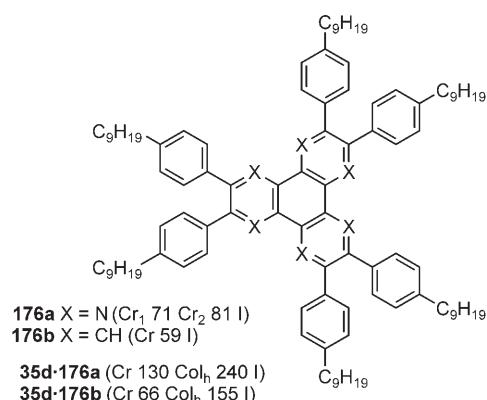


Abbildung 42. Seitenansicht (a) und Aufsicht (b) einer Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triade in der Kristallstruktur von 175a-42. Abbildung aus Lit. [263].

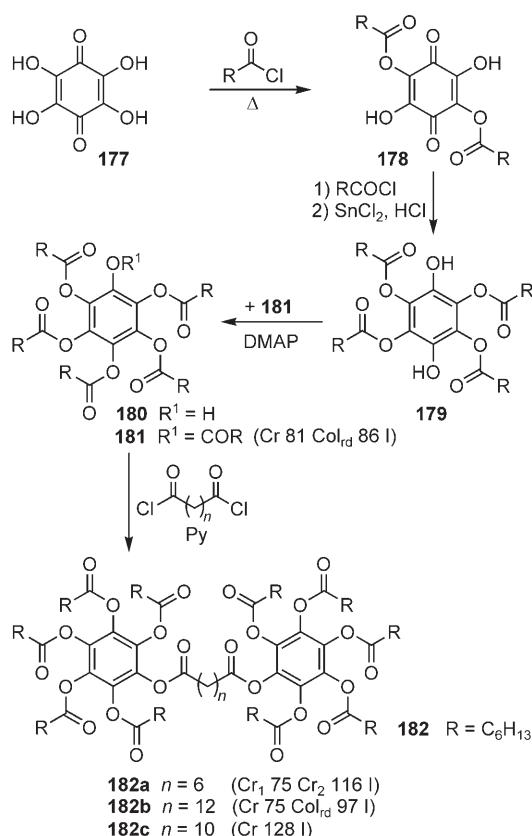


Schema 75.

4.14. Dimere, Oligomere, Dendrimere und Stäbchen-Scheiben-Mesogene

Eine Übersicht über columnare flüssigkristalline Dimere, Oligomere und Polymere mit Triphenylengerüst ist kürzlich erschienen,^[80] deshalb beschränkt sich die folgende Diskussion auf einige illustrative Beispiele.^[265,266] Mesogene Dimere (Zwillingsmesogene) oder Oligomere bilden sich durch Anbinden von zwei oder mehreren mesogenen Untereinheiten. Wird die Spacerlänge richtig gewählt und sind die Untereinheiten gleich, können die Mesophaseneigenschaften gegenüber denen des entsprechenden Monomers verbessert werden. Darüber hinaus kann die Kombination aus zwei verschiedenen mesogenen Untereinheiten oder einer mesogenen und einer nichtmesogenen Untereinheit zu Zwillingsverbindungen mit neuen Eigenschaften führen. Das gleiche gilt für Oligomere und Dendrimere.

Die Arbeitsgruppe von Luz untersuchte den Effekt der Spacerlänge für die homologen Dimere **182** (Schema 76).^[267] Tetrahydroxybenzochinon **177** wurde zunächst acyliert, und nach Reduktion mit $SnCl_2/HCl$ wurde das Intermediat **179** erhalten. Ein Acyltransfer von **181** auf **179** liefert die Mono-hydroxyverbindung **180**, die abschließend mit einem α,ω -Disäurechlorid zu den gewünschten Zwillingsverbindungen

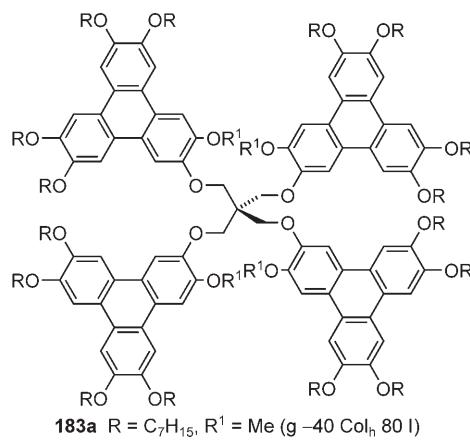


Schema 76.

182 verestert wurde. Im Fall von **182a** und **182c** mit $n=6$ bzw. 10 verschwanden die Mesophasen vollständig. Mit einer passenden Spacelänge (**182b**, $n=12$) wurde jedoch eine rechtwinklig columnare Mesophase mit einem vergrößerten Temperaturbereich gebildet.

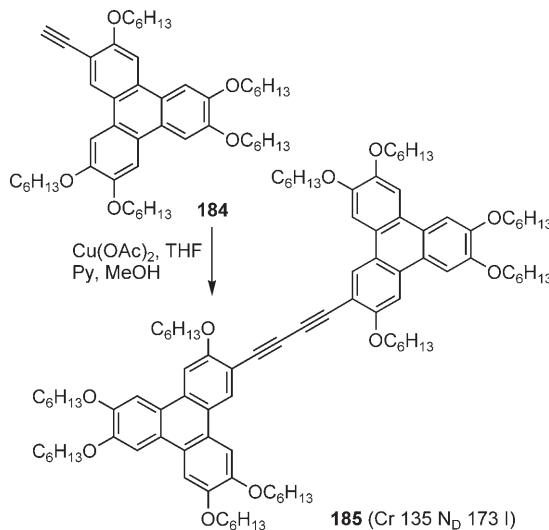
Der bemerkenswerte Effekt von zusätzlichen mesogenen Untereinheiten auf die Mesophasenstabilität wurde für das Tetramer **183a** gefunden, das durch vierfache Williamson-Synthese zugänglich ist (Schema 77).^[89] Verbindung **183a** zeigte eine, sogar bei Raumtemperatur stabile, breite hexagonal columnare Mesophase.

Wenn starre Ketten als Spacer verwendet wurden, konnten selbst für symmetrische Zwillingsmesogene neue Meso-



Schema 77.

phasen induziert werden (Schema 78).^[268] Während das Monomer **184** eine hexagonal columnare Mesophase bildete, wurde eine diskotisch nematische Mesophase für das Zwilingsmesogen **185** beobachtet.

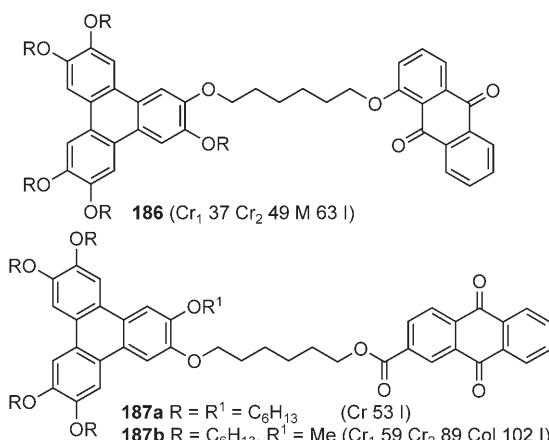


Schema 78.

Hinsichtlich neuer mesomorpher Eigenschaften stellen Charge-Transfer- oder Donor-Akzeptor-Zwillingssmesogene besonders vielversprechende Zielverbindungen dar. Wendorff, Ringsdorf und Mitarbeiter gehörten zu den ersten, die Donor-Akzeptor-Zwillingsmoleküle isolierten.^[269]

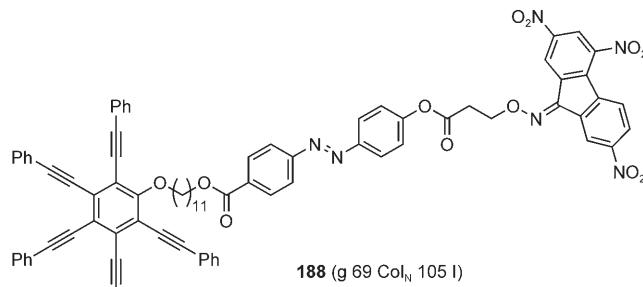
Mit Triphenylenen **186**, die an eine Anthrachinoneinheit gebunden wurden, versuchten wir, redoxaktive flüssigkristalline Zwillingsmesogene herzustellen (Schema 79).^[270] Obwohl **186** in Lösung ein quasireversibles Redoxverhalten zeigte, ist der Mesophasenbereich sehr schmal und der Mesophasentyp ließ sich nicht bestimmen. Wahrscheinlich stört die Anthrachinoneinheit die Selbstorganisation bei der Bildung von Säulen. Nahezu zeitgleich berichteten Cooke et al.^[271] über das verwandte System **187** (Schema 79) mit einer columnaren Mesophase.

Unsymmetrische Donor-Akzeptor-Drillingsverbindungen **188** mit scheiben- und stäbchenförmigen Bereichen wurden



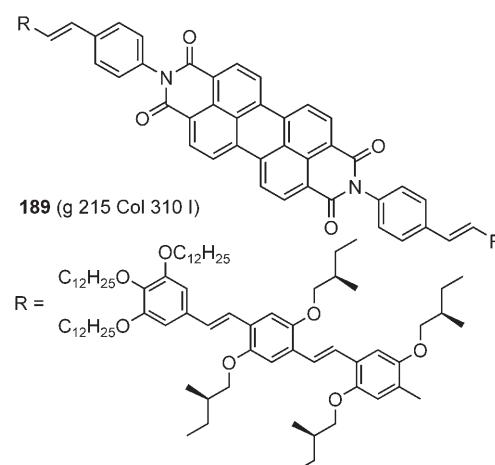
Schema 79.

von Janietz, Wendorff und Mitarbeitern beschrieben (Schema 80).^[272] Verbindung **188** lässt sich wegen der chromophoren Azogruppe in der holographischen Datenspeicherung einsetzen.



Schema 80

Die Kombination eines elektronenarmen (n-Typ) und eines elektronenreichen (p-Typ) π -konjugierten Systems ist besonders für organische Solarzellen wichtig. Dafür sah die Gruppe von Janssen die Synthese des flüssigkristallinen Perylenbisimids **189** vor, an das zwei periphere Oligo(*p*-phenylenvinylen)-Einheiten angeknüpft sind (Schema 81).^[273]

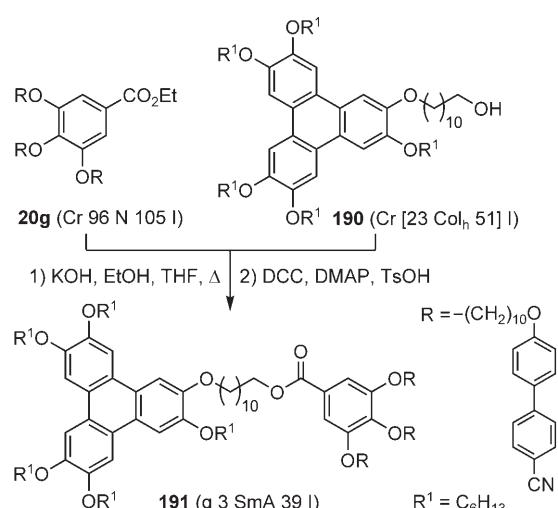


Schema 81.

Bei Photoanregung des Donors läuft in **189** ein Elektronen-transfer im Subpikosekundenbereich ab. Die Lebensdauer des ladungsgtrennten Zustands in (geordneten) Filmen ist wesentlich länger als in Lösung, da die paarweise Rekombination durch Wanderung und räumliche Ladungstrennung im Film behindert ist.

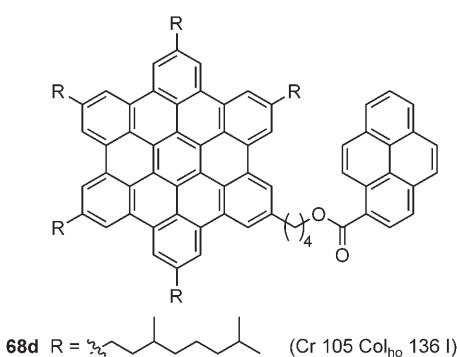
Unsymmetrische flüssigkristalline Zwillingsverbindungen aus stäbchen- und scheibenförmigen Untereinheiten wurden intensiv durch die Gruppen von Mehl,^[274] Luckhurst und Bruce untersucht.^[275] Für die Bausteine **20g** und **190** wurden nematische bzw. monotrope hexagonal columnare Mesophasen, für die Zwillingsverbindung **191** eine smektische A-Phase beobachtet (Schema 82).^[275a]

Die Möglichkeit, hochgeordnete 2D- und 3D-Strukturen zu erzeugen, wurde von der Gruppe um Müllen für ein lös-



Schema 82. Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

liches Hexa-*peri*-hexabenzocoronen-Pyren-Hybrid **68d** vor-
gestellt (Schema 83).^[276] Die Diade **68d** zeigt eine höher ge-
ordnete columnare Phase, jedoch mit einer stark gesenkten
Klärtemperatur, die eine homöotrope Ausrichtung im Ver-
gleich mit dem symmetrischen HBC-Derivat **63e** erleichtert
(Schema 27).



Schema 83.

Diese beiden Eigenschaften sind wichtig für die Verarbeitung eines solchen Materials in photovoltaischen Funktionseinheiten. STM-Untersuchungen gaben einen direkten Einblick in hochgeordnete Adsorbate von **68d** auf HOPG mit submolekularer Auflösung (Abbildung 43).

4.15. Lyotrope Systeme

Lyotrope Systeme auf der Basis von starren stäbchenförmigen Amphiphilen wurden umfassend von der Arbeitsgruppe um Tschierske untersucht^[277] und in einem Aufsatz von Kato et al. beleuchtet.^[247] Deshalb wird an dieser Stelle nur 4-Benzylxylo-4'-(2,3-dihydroxypropyloxy)biphenyl (**192**) behandelt (Schema 84).^[278] Während das reine Amphiphil **192** eine schiefwinklig columnare Mesophase bildet, verhält sich mit Glycerin gesättigtes **192** abweichend. In der Kontaktrei-

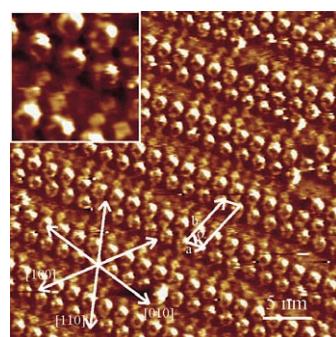
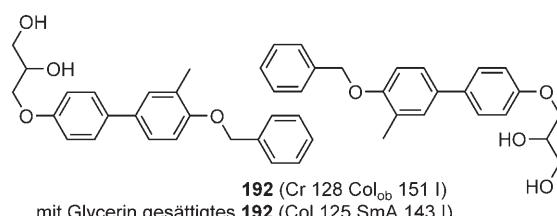


Abbildung 43. STM-Bild von **68d** an der Fest-flüssig-Grenzfläche. Dimer-Reihenstrukturen mit schmaleren und weniger hellen Leuchtflecken zwischen zwei Dimeren. Abbildung aus Lit. [276]



Schema 84

gion zwischen **192** und Glycerin ist die columnare Mesophase destabilisiert und die Bildung einer smektischen A-Phase wird beobachtet.^[27f]

Abbildung 44 zeigt die vorgeschlagene Anordnung der Moleküle von **192** in seinen Mesophasen. In klassischen Amphiphilen treten hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den beweglichen Alkylketten auf. Diese Wechselwirkungen werden in **192** durch Wechselwirkungen von starren aromatischen Einheiten ersetzt, sodass sich Bänderstrukturen bilden.

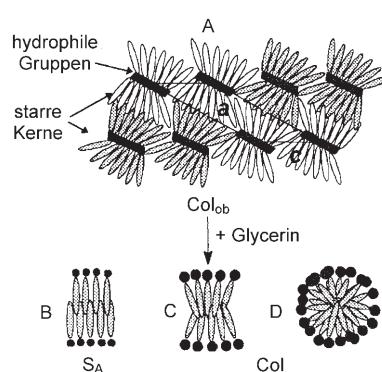
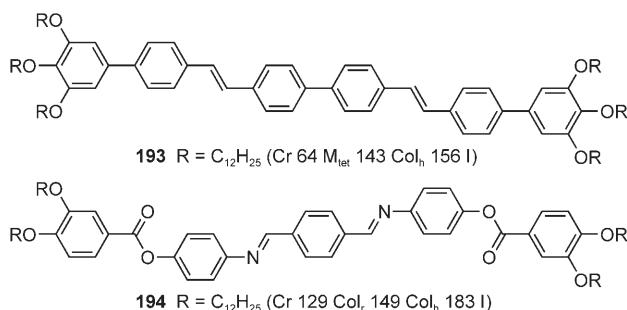


Abbildung 44. Vorschlag für die Anordnung von 192 in seinen Mesophasen. Schichten aus einem Band (C) und zylindrisches Aggregat (D). Abbildung aus Lit. [277f].

4.16. Sonstige Systeme

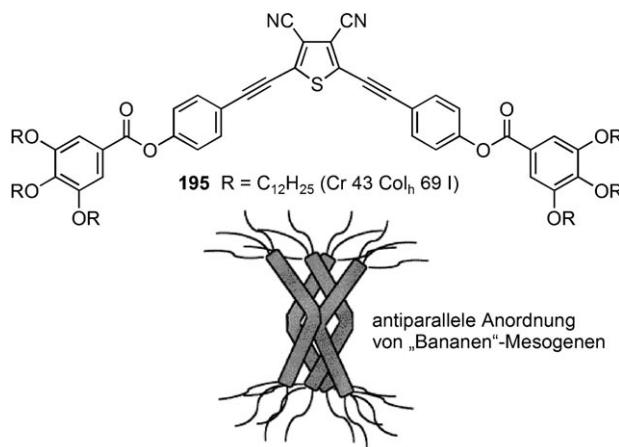
Moleküle mit linearer Struktur sind nicht per se von der Bildung columnarer Mesophasen ausgeschlossen. Zwei typi-

sche Beispiele, **193** und **194**, wurden von Nicoud, Donnio et al.^[279] sowie Ribeiro und Mitarbeitern veröffentlicht (Schema 85).^[24]



Schema 85.

Columnare Flüssigkristalle, die auf bananenförmigen Mesogenen beruhen, mit großen lateralen Dipolmomenten sollten sich gut für einen Energietransport eignen. Zu diesem Zweck synthetisierten Swager und Mitarbeiter 2,5-Bis[4-(3,4,5-tridodecyloxyphenylcarbonyloxy)phenylethynyl]-3,4-dicyanathiophen (**195**, Schema 86).^[280] Die Emissionseigen-

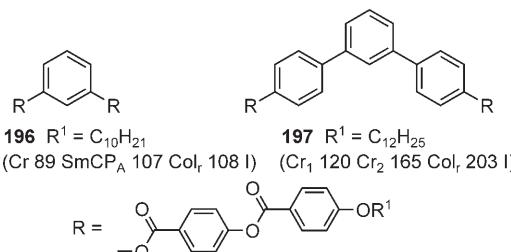


Schema 86.

schaften des Mesogens variieren über den Temperaturbereich der Col_h-Phase. Die Änderung der Fluoreszenzemissionsbande in dieser Phase von **195** folgt aus dem unterschiedlichen Grad an Rotationsunordnung zwischen den Mesogenen. Darüber hinaus fördern die Bananenstruktur und das große Dipolmoment in hohem Maß eine antiparallele Anordnung direkter benachbarter Mesogene.

Die Entdeckung der „Bananenphasen“ stieß auf erhebliches Interesse, da ein antiferroelektrisches Schalten in diesen Phasen möglich sein sollte.^[281] Tschierske et al. synthetisierten bananenförmige Mesogene **196**, die sowohl eine antiferroelektrisch schaltbare smektische als auch eine rechtwinklig columnare Mesophase bilden (Schema 87).^[282]

Durch den Austausch des zentralen *m*-disubstituierten Benzolkerns gegen den größeren *m*-Terphenylkern wurde die columnare Phase auf Kosten der SmCP_A-Phase stabilisiert.



Schema 87.

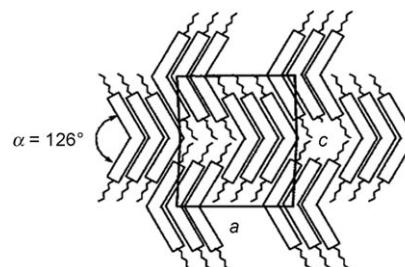
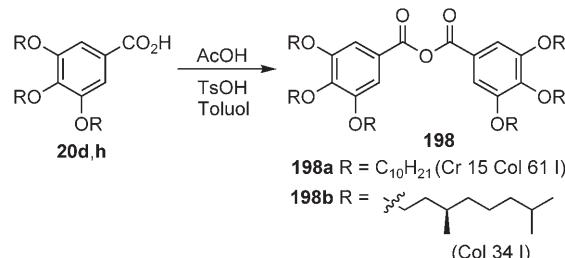


Abbildung 45. Strukturmodell einer stabilen Col_r-Phase von **196** und **197** mit kurzen Ketten oder langen gebogenen starren Kernen. Abbildung aus Lit. [282].

Ein Strukturmodell für die Col_r-Phase ist in Abbildung 45 wiedergegeben.

Nach Kishikawa sind selbst Halbscheibenmoleküle mit einfacher Struktur, wie die 3,4,5-Trialkoxybenzoësäureanhydride **198**, in der Lage, durch ungleichmäßig parallele Assoziation und in eine Richtung weisende Verzahnung columnare Mesophasen zu bilden (Schema 88). Im Fall von chi-



Schema 88.

ralen Substituenten wurde mit CD-Spektroskopie eine chirale columnare Struktur gefunden (Abbildung 46). Die Mesogene **198b** mit einem zentralen großen Dipol organisieren sich in einer columnaren Phase in Säulen aus alternierend antiparallel gestapelten Molekülen. Die einzelnen Säulen sind wiederum in einer Richtung ineinander verzahnt, sodass die Abstände zwischen den Säulen kleiner sind als der Säulen-durchmesser.

Die Bedeutung der Mikrophasentrennung von inkompatiblen Molekülteilen für die Mesophasenbildung wurde unabhängig voneinander von Tschierske und Mitarbeitern^[283]

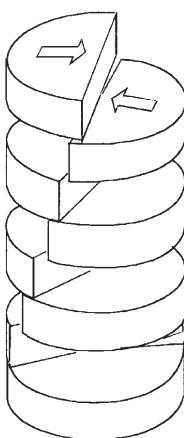
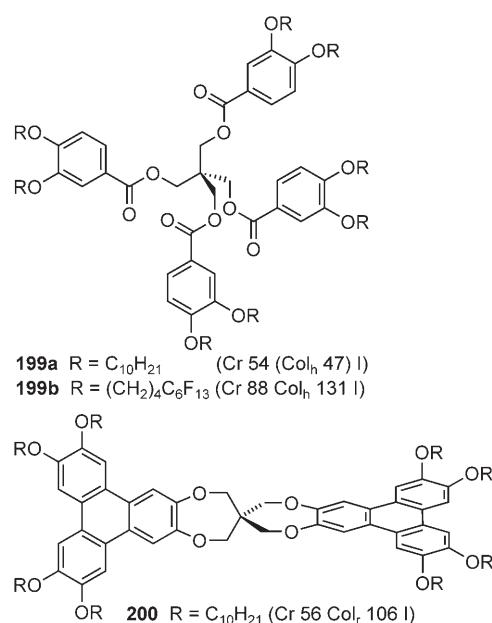


Abbildung 46. Eine chirale columnare Phase von **198b**. Abbildung aus Lit. [37].

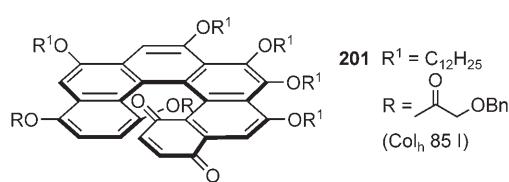
und unserer Arbeitsgruppe^[89] für Mesogene wie **199** und **200** beschrieben, die ein tetraedrisch umgebenes Kohlenstoffatom als Zentrum enthalten und columnare Flüssigkristalle bilden (Schema 89). Helicale columnare Flüssigkristalle mit einem Helicensystem **201** wurden von den Gruppen um Katz und Eichhorn vorgestellt (Schema 90).^[284]

Trotz ihrer Propellerstruktur sind die Tetraphenylethene **203** potenzielle Bausteine für Flüssigkristalle. Tetraphenylethene haben interessante photophysikalische Eigenschaften und können leicht Redoxprozesse und Photocyclisierungen durchlaufen (Schema 91).^[285] Die Verbindungen **203c** wurden durch McMurry-Kupplung von Benzophenon **202** mit nachfolgender Demethylierung und Veresterung mit Gallussäure (**20**) hergestellt.

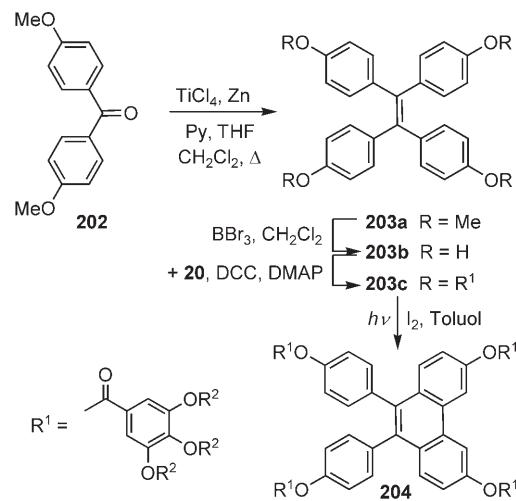
Bei Bestrahlung von **203c** in Gegenwart von Iod entstand das entsprechende Diphenylphenanthren **204**.^[286] Sowohl **203c** als auch **204** bilden columnare Mesphasen, doch der Mesphasenbereich von **204** war – offensichtlich als Resultat



Schema 89.



Schema 90.



Schema 91.

größerer Starrheit – zu höheren Temperaturen verschoben. **204** unterscheidet sich nur durch eine zusätzliche C-C-Bindung von seiner Vorstufe **203c**, und die Größe der beiden Moleküle ist identisch. Die Gitterkonstante von **204** war jedoch viel größer als der entsprechende Wert für **203c** (Abbildung 47). Dieses Ergebnis könnte sich durch ein unterschiedliches Packungsverhalten der beiden mesogenen Einheiten erklären lassen.

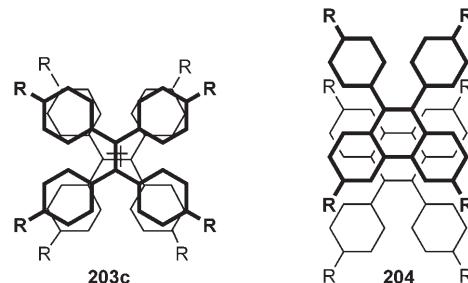
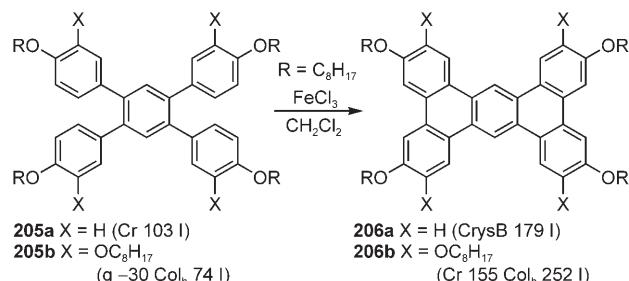


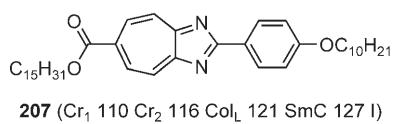
Abbildung 47. Mögliche Anordnung der Tetraphenylethene und Phenanthrene in der Col_h-Phase.^[286]

Ein ähnliches Beispiel wurde von Toyne, Goodby und Mitarbeitern vorgestellt (Schema 92).^[287,288] Nur das octa-substituierte sanidische (brettförmige) Mesogen **206b** zeigt columnare Mesphasen, das tetrasubstituierte Analogon **206a** bildet dagegen einen weichen Kristall. Eine biaxiale



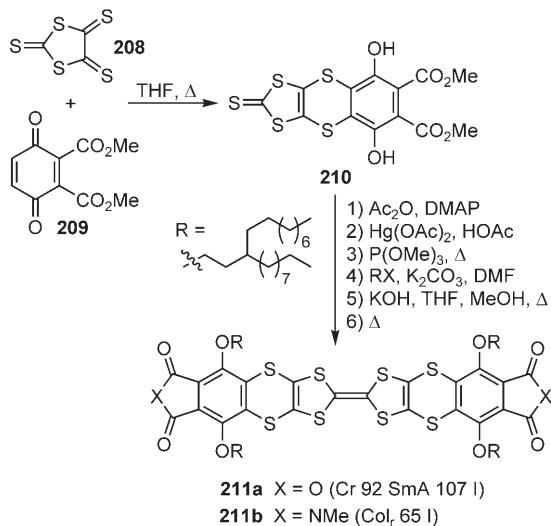
Schema 92.

smektische Flüssigkristallphase des stäbchenförmigen 1,3-Diazaazulens **207** wurde kürzlich von einer Gruppe um Tschierske und Mori erwähnt (Schema 93).^[289]



Schema 93.

Da Tetrathiafulvalene besonders für organische Leiter brauchbare Materialien sind, wurden die Synthese und Eigenschaften dieser Verbindungsklasse intensiv erforscht.^[290] Dennoch wurde erst 1998 das erste columnare Mesogen mit einem TTF-Kern beschrieben.^[291] Boden und Bushby et al. erhielten das TTF-Derivat **211b** mit einer rechtwinklig columnaren Mesophase über die in Schema 94 aufgezeichnete Syntheseroute.^[292] Es sollte erwähnt werden, dass schon das Anhydrid **211a** eine smektische A-Mesophase bildet. Die Verbindungen **211** verhalten sich als organische Halbleiter.



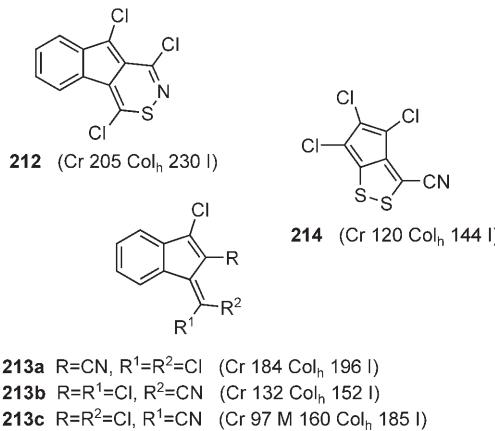
Schema 94.

1998 machten Ros und Torroba et al. die überraschende Beobachtung, dass sich sogar die polarisierbaren Schwefel- oder Halogenatome sowie polare Cyan- oder Carbonylgruppen als „weiche Bereiche“ in der Peripherie von Diskoten verhalten können.^[293] Einige typische Beispiele sind in Schema 95 abgebildet.

5. Anwendungen

5.1. Phasenkompensationsfilter in TN- und STN-Flüssigkristalldisplays

Im Unterschied zu calamitischen Flüssigkristallen lassen sich columnare Flüssigkristalle nicht als Schalteinheiten in



Schema 95.

LC-Displays verwenden.^[294,295] Die Hauptursache dafür liegt darin, dass scheibenförmige Moleküle über kein zentrales Dipolmoment verfügen, typischerweise viskoser sind als stäbchenförmige Moleküle mit vergleichbarem Molekulargewicht und sich deshalb schlecht durch ein elektrisches Feld orientieren lassen. Selbst wenn ein Schalten möglich ist, d.h. eine Reorientierung der großen Schicht, sind die Schaltzeiten viel länger als bei entsprechenden nematischen oder smektischen Phasen. Das bedeutet jedoch nicht, dass columnare Phasen vollkommen unbrauchbar für den Einsatz in Displays sind. Eine gravierende Einschränkung der gegenwärtigen LCDs ist die Blickwinkelabhängigkeit: Helligkeit, Kontrast und Bildschärfe sind nur dann optimal, wenn das Display in einem gewissen Winkel betrachtet wird. Darüber hinaus kommt es wegen der positiven Doppelbrechung der Flüssigkristallschicht zu einer Bildinversion. Diese Effekte lassen sich mithilfe von Kompensationsfilmen unterdrücken, die idealerweise eine negative Doppelbrechung haben. Die aussichtsreichsten Materialien für diesen Zweck sind columnare Flüssigkristalle. Die Firma Fuji hat kürzlich einen optischen Kompensationsfilm kommerzialisiert, der ein vernetztes Polymer auf Triphenylenbasis verwendet, um die erwähnten Probleme zu überwinden.^[296] Solche Filme werden üblicherweise durch homöotropes Ausrichten des reaktiven Monomers, eines Benzoesäuretrifluorophenylesters mit bis zu sechs Epoxid- oder Acrylatgruppen, in der diskotisch nematischen Phase und anschließender Photopolymerisierung hergestellt. Über die optischen Kompensationsfilme hinaus werden noch viele weitere Anwendungen von columnaren Flüssigkristallen erforscht, und besonders organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Feldeffekttransistoren (OFETs) und Solarzellen sollten die Marktreife innerhalb der nächsten Jahre erreichen.^[297]

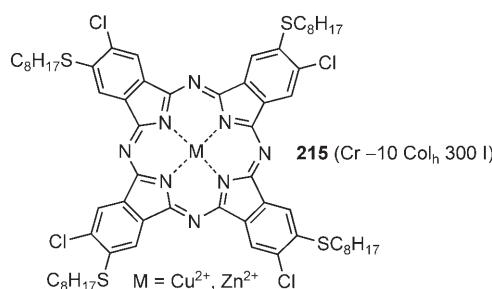
5.2. Xerographische Prozesse

Ein kommerziell erhältlicher Photokopierer oder Laser-Scanner besteht aus einem rotierenden Zylinder, der mit einer photoleitenden Oberfläche bedeckt ist. Dieser bewegt sich unter gleichzeitiger Einstrahlung über das Originaldokument.^[134a] Das durch das Dokument reflektierte Licht trifft

auf die photoleitende Oberfläche und führt dabei zu einer Ladungstrennung. Ein elektrostatisches Bild wird auf der Zylinderoberfläche erzeugt. Im nächsten Schritt wird der Zylinder mit schwarzen Tonerpartikeln („dry ink“) behandelt, die vorzugsweise an den positiven Ladungen der Zylinderoberfläche adsorbieren. Beim Rotieren des Zylinders über das unbeschriftete Papier wird das Tonerpartikelmuster auf das Papier übertragen, und die dabei entstehende Rohkopie wird thermisch fixiert.

Photoleitende Materialien müssen einige Anforderungen erfüllen. Um ein hohes Kontrastpotential für die Bildentwicklung zu erreichen, muss der Photorezeptor ein Isolator sein oder niedrige Leitfähigkeit im Dunkeln haben und beim Bestrahlen leitend werden. Ein hoch empfindlicher Photoleiter benötigt nicht nur wenig Energie zur Erzeugung des elektrostatischen Bildes, sondern erhöht auch die Geschwindigkeit des xerographischen Prozesses. Somit müssen Photoempfindlichkeit und Dunkelleitfähigkeit von einem bestimmten Material untersucht werden. Daneben sind Lebensdauer und Verarbeitbarkeit des Materials zu berücksichtigen. Während Photokopierer einen Photoleiter benötigen, der im sichtbaren Bereich empfindlich ist (400–650 nm), sind die photoleitenden Materialien eines Laserdruckers empfindlich im IR-Bereich (750–850 nm).

Eine für photoleitende Bauteile besonders gut geeignete Verbindungsklasse, die im sichtbaren Bereich arbeitet, sind Perylenbisimide wie **57a** (Schema 23).^[136] Die Bildung von 1D lumineszierenden Aggregaten aus **57a** in Lösung und Filmen wurde bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert. Phthalocyanine absorbieren dagegen stark im sichtbaren und im NIR-Bereich. Eichhorn und Mitarbeiter entdeckten, dass Mischungen aus amphiphilen Phthalocyaninen wie **215** (Schema 96) mit unterschiedlichen Substitutionsmustern eine



Schema 96.

deutlich höhere Ordnung innerhalb und zwischen den Säulen zeigen als die einzelnen Verbindungen.^[200] Zusätzlich wurde eine makroskopische homöotrope Ausrichtung einfach durch mechanisches Scheren erreicht. Dies eröffnet einen einfachen Weg, um für Laserdrucker geeignetes Material zu orientieren.

5.3. Solarzellen

Der photovoltaische Effekt beruht auf 1) der Absorption von Licht und der photoinduzierten Erzeugung von Elektronen und Löchern sowie 2) der Ladungstrennung und dem

Transport von Elektronen und Löchern zur Kathode bzw. Anode. Das Energieniveaudiagramm für ein typisches photovoltaisches Mehrschichtelement ist in Abbildung 48 gezeichnet.

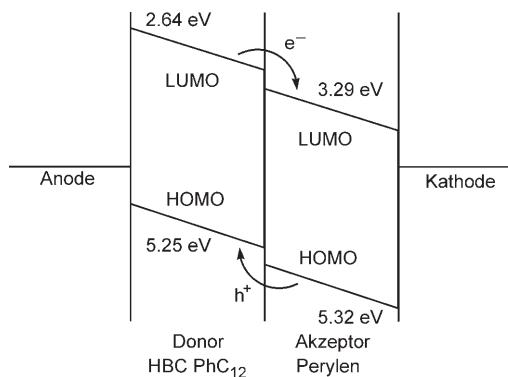
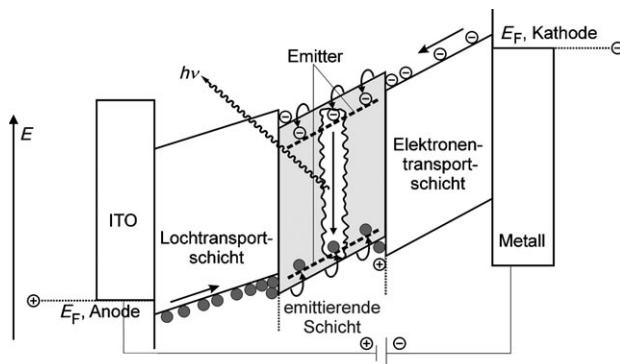


Abbildung 48. Das Energieniveaudiagramm zeigt die Ladungstrennung und den Ladungstransport für ein Gemisch aus einem Elektronendonator und -akzeptor in einem Feld zwischen ungleichen Anode und Kathode.^[298]

Beide Prozesse sollten hoch effizient sein, die Ladungsrekombination jedoch minimal bleiben. Die Absorption wird durch Exzitonbildung erzielt, und die Ladungstrennung wird durch Ionisierung eines Exzitons über eine ausgedehnte Grenzfläche zwischen Elektronendonator und Elektronenakzeptor erreicht. Die getrennten Ladungsträger wandern in dem Feld, das durch zwei ungleiche Elektroden aufgebaut wird. Müllen und Mitarbeiter haben gezeigt,^[12a] dass Filme, die direkt aus einer Xylool-Lösung durch Selbstorganisation einer Mischung aus columnaren Flüssigkristallen und kristallinen konjugierten Materialien ausgefallen sind, photovoltaische Effekte mit externen Quanteneffizienzen über 34 % bei 490 nm und Wirkungsgraden bis 2 % zeigten. Dieses Material enthält den vertikal segregierten nichtmesomorphen Elektronenakzeptor Perylenbisimid **58c** (Schema 24) und den columnaren Phasen bildenden Lochakzeptor Hexa-*perihexabenzocoronen* **63a** (Schema 25) mit einer großen Grenzfläche, wie AFM, STM und optische Polarisationsmikroskopie belegen. Die hohen Effizienzen ergeben sich aus einem wirkungsvollen photoinduzierten Ladungstransfer zwischen **58c** und **63a** und einem effektiven Ladungstransport durch die Schichtstruktur.

5.4. Organische Leuchtdioden

Eine OLED ist eine Funktionseinheit, in der Licht durch elektrische Anregung erzeugt wird. In einer Einschicht-OLED wird ein Film eines organischen Emitters zwischen einer transparenten Anode (z.B. Indiumzinnoxid (ITO)) und einer Metallkathode gebracht.^[298,299] Mehrschichtbauelemente (Abbildung 49) bestehen aus getrennten Schichten: Lochtransportschicht, emittierender Schicht und Elektronentransportschicht. Elektronen und Löcher, die in das LUMO bzw. HOMO injiziert werden, bewegen sich unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes durch den organi-

Abbildung 49. Energieschema für eine Mehrschichtdiode.^[299]

schen Film. Die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch auf demselben Chromophorzustand resultiert in der Bildung eines Exzitons. Die Rekombination eines solchen gebundenen Elektronen-Loch-Paars führt zu Lumineszenz. Effiziente Bauteile erfordern die Anpassung der Energieniveaus, um die Barrieren für die Ladungsträgerinjektion zu minimieren und sowohl Elektronen als auch Löcher ausschließlich in der Emitterregion abzufangen. Auch für OLED-Anwendungen wurden columnare Phasen aus Perylenderivaten erfolgreich eingesetzt. Beispielsweise beschrieben die Gruppen um Kitzerow und Bock^[141,142b,300] eine Doppelschicht-OLED die ausschließlich aus columnaren Phasen aufgebaut ist: den fluoreszierenden 3,4,9,10-Tetra(alkoxycarbonyl)perylenen **59** (Schema 24) als lumineszierende Elektronentransportschicht und den Hexaalkoxytriphenylenen **35** (Schema 12) als Lochtransportschicht. Ein besonderer Vorteil von columnaren Flüssigkristallen in solchen Bauteilen besteht darin, dass Defekte durch Tempern beseitigt werden können, was die Lebensdauer erhöht.

5.5. Organische Feldeffekttransistoren

Die Selbstorganisation columnarer Flüssigkristalle in Verbindung mit ihrer Fähigkeit zum anisotropen Ladungsträgertransport durch einen Kanal macht sie zu aussichtsreichen Kandidaten für OFETs. Ein typischer OFET-Aufbau ist in Abbildung 50 gezeigt.

Für einen p-Halbleiter wird die Leitung von Ladung zwischen den Source- und Drainelektroden von der Basisspannung bestimmt. Wenn die Basis in bezug auf die Source-Elektrode positiv ist, werden Ladungsträger aus dem Halb-

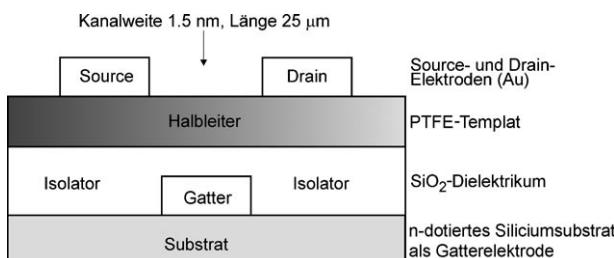


Abbildung 50. Schematische Darstellung eines organischen Feldeffekttransistors.

leiter entfernt. Wenn die Basis negativ geladen ist, häufen sich die Ladungsträger im Kanal zwischen Source- und Drain-Elektrode an. Der Drainstrom ist dann proportional zur Materialbeweglichkeit.^[294] Die außergewöhnliche Lochbeweglichkeit für ausgerichtete Filme von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen **63f** ($HBC-C8,2; \mu = 0.5-1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) auf orientiertem PTFE wurde von Müllen et al. genutzt.^[166,168] Durch mesoepitaktisches Wachstum von HBC aus einer Lösung wurden Halbleiterelemente mit An/Aus-Verhältnissen über 10^4 und -5 bis -10 V Einschaltspannung gebildet. Die mögliche Verarbeitung aus der Lösung, die uniaxiale parallele Orientierung (durch die PTFE-Orientierungsschicht) sowie die vielversprechende Material- und Bauteilstabilität unter Umgebungsbedingungen ebnen den Weg zur industriellen Produktion dieser OFETs.

5.6. Holographische optische Datenspeicherung

Einige Verfahren zur reversiblen optischen Datenspeicherung beruhen auf der *E/Z*-Isomerisierung von Farbstoffen wie Azobenzolen und Stilbenen. Das Prägen mit zwei linear polarisierten Laserstrahlen induziert eine Reorientierung der Chromophore, die im bestrahlten Bereich eine Änderung des Brechungsindex hervorruft. Die Farbstoffmoleküle sind in eine flüssigkristalline Matrix eingebettet, die diesen Effekt verstärkt. Die durch den Schreib-Laserstrahl induzierte periodische Brechungsindexmodulation kann mithilfe eines zweiten Laserstrahls gelesen werden.

Die Donor-Akzeptor-Drillingsverbindung **188** (Schema 80) enthält eine Azobenzoleinheit als chromophore Gruppe.^[272b,301] Eine Kombination aus dem starken Elektronenakzeptor TNF (Schema 4) und dem Elektronendonator Pentakisphenylalkinylbenzol verbesserte die Stabilität der nematisch columnaren Mesophase. Wie in Abbildung 51

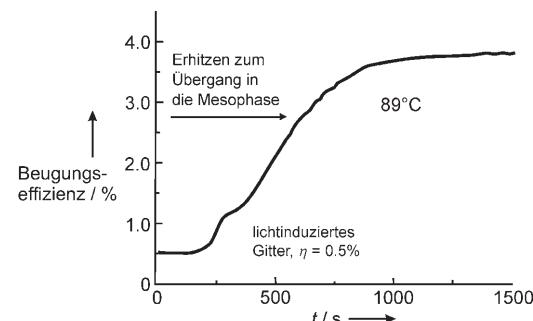
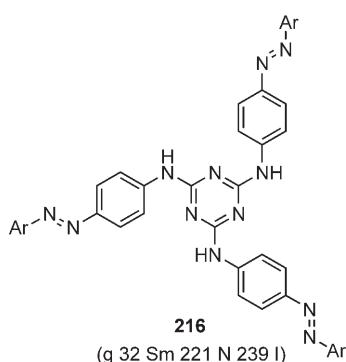


Abbildung 51. Thermischer Zuwachs der Beugungseffizienz. Nachgezeichnet nach Lit. [301].

wiedergegeben ist, weicht bei Raumtemperatur der Brechungsindex des lichtinduzierten Gitters für dieses Material nur um 0.5 % ab. Beim Aufheizen zur Bildung der nematisch columnaren Mesophase steigt die Beugungseffizienz auf 4 %.

Wendorff, Janietz und Mitarbeiter fanden, dass sich Triazomelamin **216** (Schema 97) nicht nur für die lichtinduzierte Isomerisierung der Azobenzoleinheit eignet, die eine Photoorientierung zur Folge hat, sondern auch Veränderungen



Schema 97.

der Oberfläche bewirkt,^[302] die wiederum durch thermische Behandlung verstärkt wurden (Abbildung 52). Trotz seiner ebenen C_3 -symmetrischen Struktur bildet Triazomelamin **216** smektische und nematische Mesphasen.

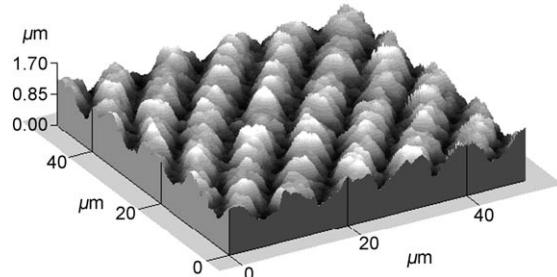
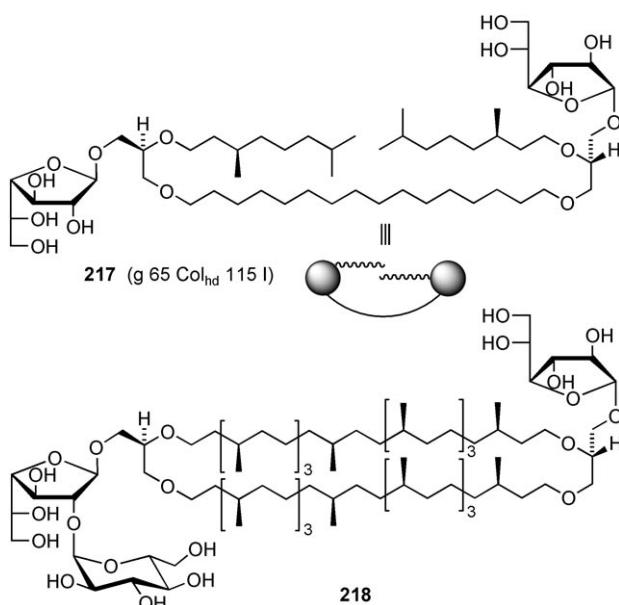


Abbildung 52. AFM-Bild eines bestrahlten Bereichs von Triazomelamin **216** nach thermischer Behandlung.^[302]

5.7. Modelle für komplexe biologische Systeme

Lyotrope columnare Systeme wurden erst kürzlich im Aufsatz von Kato und Mitarbeitern angesprochen.^[247] Daher betrachten wir hier nur die Glycolipide **217** von Plusquellec, Goodby et al. (Schema 98).^[303] Die Verbindungen **217** und deren Derivate dienen als Modelle für die Selbstorganisation der Membranlipide (z.B. **218**) von Archaebakterien. Diese extremophilen Mikroorganismen bilden eine dritte Klasse neben den prokaryotischen und eukaryotischen Zellen. Das interessanteste Merkmal dieser Membranlipide ist ihre bipolare Architektur und das Vorliegen von Glucofuranoseresten, die im allgemeinen schneller hydrolysiert werden als die entsprechenden Glucopyranosen.

Modell-Lipide wie **217** bilden sowohl thermotrope als auch lyotrope columnare Mesphasen. Während in der thermotropen Mesophase wahrscheinlich die polaren Kopfgruppen zum Zentrum der Säulen orientiert sind (Abbildung 53), sodass nur eine teilweise Mischbarkeit mit Wasser resultiert, wurde eine entgegengesetzte Orientierung und entsprechend gute Mischbarkeit mit Wasser für die lyotrope Mesophase postuliert. Außerdem bildet Verbindung **217** Röhren von ungefähr 10 μm Länge.

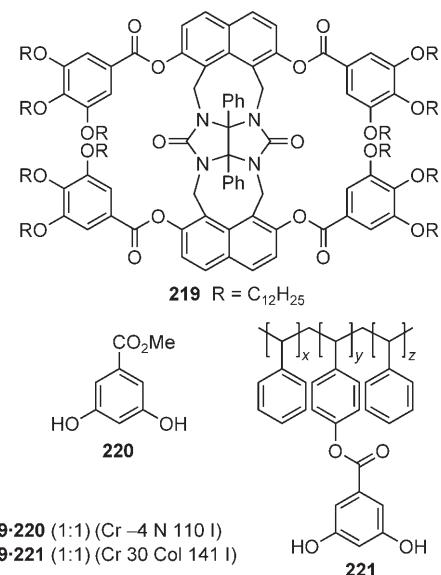


Schema 98.



Abbildung 53. Die ungeordnete hexagonal columnare Struktur von **217** und **218**.^[303]

Das Induced-fit-Prinzip beschreibt, wie Enzyme an Substrate binden, um deren Umwandlung in bestimmte Produkte zu katalysieren. Auch einige nucleinsäurebindende Proteine folgen einem solchen Mechanismus. Es handelt sich um Dimere mit der Form einer Klammer, wie das durch den Bacteriophagen M13 kodierte Gen-V-Protein, das an Einzelstrang-DNA bindet und deren physikalische Eigenschaften ändert.^[304] Um diesen biologischen Erkennungsprozess nachzuahmen, entwickelte die Arbeitsgruppe um Nolte^[305] ein synthetisches Klammer-Molekül **219** (Schema 99), das über einen Induced-fit-Mechanismus an eine Polymerkette binden kann und dadurch flüssigkristalline Eigenschaften hervorruft. Der Wirt-Gast-Komplex von **219** mit 3,5-Dihydroxybenzoëmethylester (**220**) bildet eine nematicsche Phase, der entsprechende Komplex mit dem Copolymer **221** eine columnare Phase. Die Verbindung **219** liegt als Gemisch aus drei Konformeren vor. Der Gast verschiebt das Konformerengleichgewicht und ändert damit Phasenübergangstemperatur und Aggregationsverhalten.



Schema 99.

5.8. Mesoporöse Feststoffe durch Templatssynthese

Eine der wichtigsten Anwendungen von columnaren Flüssigkristallen allgemein und lyotropen Flüssigkristallen im besonderen ist schließlich die Templatwirkung bei der Bildung von mesoporösen Feststoffen für die heterogene Katalyse. Dieses Thema wurde erst kürzlich in einem Aufsatz von Fröba et al. eingehend behandelt.^[306] Stucky und Mitarbeiter^[307] machten die bahnbrechende Entdeckung, dass die Selbstorganisation von Amphiphilen wie Hexadecyltrimethylammoniumbromid in lyotrope hexagonal columnare Stäbchenmicellen in Templatssynthesen von mesoporösen Feststoffen genutzt werden konnte. Wie in Abbildung 54 gezeigt ist, wird das anfänglich gebildete Gemisch eines mesostrukturierten Polysiloxans durch Entfernen des Tensids und

anschließende Kalzinierung in einen mesoporösen Feststoff wie MCM-41 umgewandelt. Derartige mesoporöse Materialien haben wichtige Anwendungen in der Adsorption und der heterogenen Katalyse gefunden.^[308]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die maßgeschneiderte Synthese einer Vielzahl von Mesogenen, die columnare Phasen bilden, eröffnet einen Zugang zu neuen Materialien, die sich als molekulare Drähte oder für andere Anwendungen in der Halbleiterelektronik eignen. Neben den optischen Kompensationsfilmen von thermotropen Triphenylenderivaten für LC-Displays und der Templatssynthese mesoporöser Feststoffe mithilfe von lyotropen quartären Ammoniumsalzen, erscheint die Entwicklung von OLEDs mit Perylenen, OFETs mit Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen und von Flüssigkristall-Solarzellen am weitesten fortgeschritten. Dennoch stecken die Anwendungen von columnaren Flüssigkristallen noch in den Kinderschuhen. Solarzellen benötigen beispielsweise sowohl p- als auch n-Materialien. Die meisten columnaren Flüssigkristalle sind jedoch p-Materialien, und nur wenige n-Materialien sind bekannt. Somit sind neue n-Flüssigkristallmaterialien mit einer hohen Elektronenbeweglichkeit gefordert.

Ein weiteres Problem ist die Langzeitstabilität von columnaren Flüssigkristallen, von der ihre Eignung für optische und elektronische Bauteile abhängt. Blau emittierende OLEDs sind zum Beispiel eingeschränkt, weil die Absorption von UV-Licht die C-C-Bindungen angreift. Über die Entwicklung von erfolgversprechenden Anwendungen in der Molekularelektronik hinaus, muss auch weiterhin Grundlagenforschung betrieben werden, um den Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur, d.h. der Art des Kerns und der Seitenkettenlänge, und den physikalischen Eigenschaften wie Mesphasentyp und Phasenübergangstemperaturen zu verstehen. Momentan sind wir weit davon entfernt, diese physi-

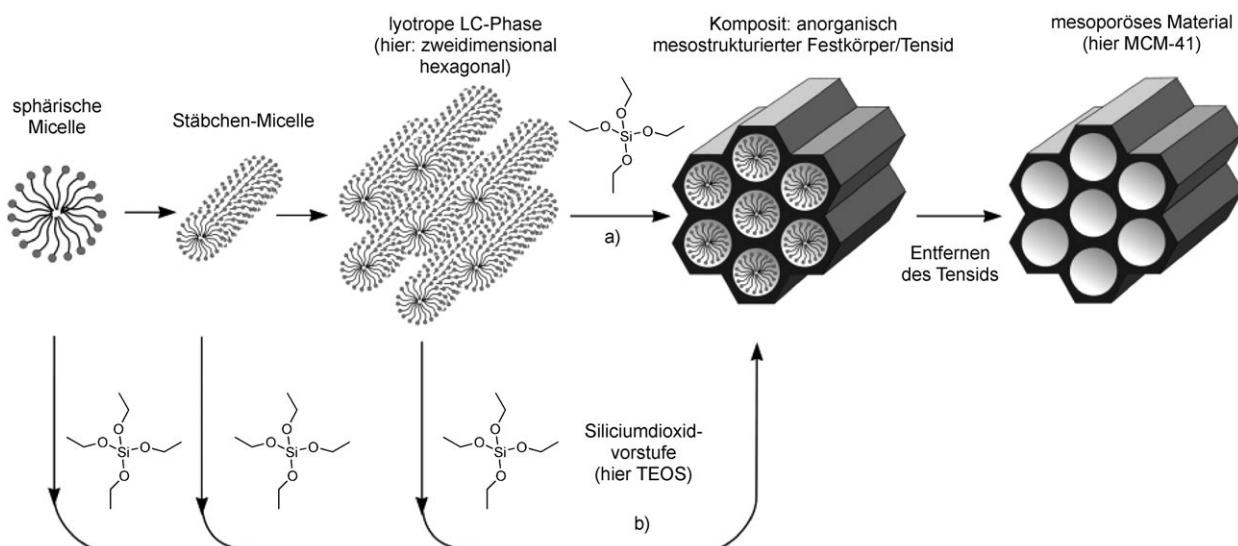


Abbildung 54. Bildung von mesoporösen Materialien durch strukturdirezierende Agentien: a) echter und b) kooperativer Flüssigkristall-Templat-Mechanismus. Abbildung aus Lit. [306].

kalischen Eigenschaften für eine spezifische Molekülstruktur vorhersagen zu können.

Daneben sind neue interessante Ergebnisse aus dem Bereich der Molekularbiologie zu erwarten. Obwohl die columnaren Mesophasen von DNA,^[309] Cellulose^[310] und anderen Biomolekülen lange bekannt sind, erfordert das Mesophasenverhalten von biologischen Systemen intensive Untersuchungen, um aufzuklären, wie supramolekulare Aggregate und Phasenübergänge die biologischen Funktionen beeinflussen. Auch Gemische von columnaren Flüssigkristallen und Polymeren, anorganischen Feststoffen und Biomolekülen sind bisher kaum untersucht worden. Unserer Meinung nach wird die Forschung auf dem Gebiet der Flüssigkristalle und besonders der columnaren Systeme zu spannenden neuen Entdeckungen führen.

Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, dem Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für R.J.), der Graduiertenförderung des Landes Baden-Württemberg (Stipendium für E.K.), dem Swedish Research Council (Vetenskapsrådet, G.S.) und dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg für die großzügige finanzielle Unterstützung. Wir danken Dr. Jan Lagerwall und Dr. Siegmund Diele für hilfreiche Diskussionen.

Eingegangen am 13. Oktober 2006

- [1] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals that flow: Classic papers from the history of liquid crystals*, Taylor & Francis, London, **2004**.
- [2] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1970–1972.
- [3] S. Chandrasekhar, B. K. Sadasiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471–480.
- [4] A. Isihara, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1142–1147.
- [5] L. K. Runnels, C. Colvin in *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 3 (Hrsg.: G. H. Brown, M. M. Labes), Gordon and Breach, New York, **1972**.
- [6] R. Alben, *Phys. Rev. Lett.* **1973**, 30, 778–781.
- [7] J. P. Straley, *Phys. Rev. A* **1974**, 10, 1881–1887.
- [8] J. D. Brooks, G. H. Taylor, *Carbon* **1965**, 3, 185–186.
- [9] J. Billard, J. C. Dubois, N. Huutinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 535–540.
- [10] A. M. Levelut, *J. Phys. Lett.* **1979**, 40, L81–L84.
- [11] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7556–7560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7390–7394.
- [12] a) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, *Science* **2001**, 293, 1119–1122; b) J. Nelson, *Science* **2001**, 293, 1059–1060.
- [13] H. Kelker, B. Scheuerle, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 903–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 884–885.
- [14] B. Kohne, K. Praefcke, *Chimia* **1987**, 41, 196–198.
- [15] K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, 10, 147–159.
- [16] a) Das Fehlen perfekter Translationsordnung in den Säulen ist in Übereinstimmung mit der Landau-Peierls-Instabilität – einem grundlegenden Theorem der statistischen Physik, das die thermische Instabilität unendlich ausgedehnter periodischer 1D-Strukturen vorhersagt. b) Das Fehlen echter 1D-Positionenfernordnung in smektischen Phasen beruht ebenfalls auf der Landau-Peierls-Instabilität.
- [17] P. Ekwall in *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 1 (Hrsg.: G. H. Brown), Academic Press, New York, **1975**.
- [18] J. Malthete, A. M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, L875–L880.
- [19] S. Chandrasekhar in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 749.
- [20] Die hier benutzten Abkürzungen basieren auf IUPAC-Empfehlungen: a) M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 845–895; b) C. Tschiesske, G. Pelzl, S. Diele, M. Müller, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6340–6368; Übersichten: c) S. Chandrasekhar, S. K. Prasad, D. S. S. Rao, V. S. K. Balagurusamy, *Proceedings of the Indian National Science Academy, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **2002**, 68, 175–191; d) S. Krishna Prasad, D. S. S. Rao, S. Chandrasekhar, S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 396, 121–139.
- [21] E. Fontes, P. A. Heiney, M. Ohba, J. N. Haseltine, A. B. Smith III, *Phys. Rev. A* **1988**, 37, 1329–1334.
- [22] B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15258–15268.
- [23] M. Lehmann, G. Kestemont, R. G. Aspe, C. Buess-Herman, M. H. J. Koch, M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, M. D. Watson, V. Lemaur, J. Cornil, Y. H. Geerts, R. Gearba, D. A. Ivanov, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3349–3362.
- [24] A. C. Ribeiro, B. Heinrich, C. Cruz, H. T. Nguyen, S. Diele, M. W. Schröder, D. Guillon, *Eur. Phys. J. E* **2003**, 10, 143–151.
- [25] A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **1992**, 12, 337–345.
- [26] H. Zheng, C. K. Lai, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2067–2077.
- [27] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, H. T. Nguyen, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 106, 121–146.
- [28] A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.* **1983**, 80, 149–161.
- [29] F. C. Frank, S. Chandrasekhar, *J. Phys.* **1980**, 41, 1285–1288.
- [30] Diese Raumgruppen beziehen sich eigentlich auf columnare Phasen mit geneigter Anordnung der Moleküle in den Säulen, weil die relative Orientierung der Neigungsrichtungen in benachbarten Säulen in diesen Raumgruppen impliziert ist. Für columnare Mesophasen, in denen die Moleküle nicht geneigt sind oder keine Neigungsrichtung definiert werden kann (z.B. bei keilförmigen Molekülen), sollten zweidimensionale Punktgruppen verwendet werden: $p2gg = P2_1/a$, $p2mg = P2/a$, $c2mm = C2/m$ und $p1 = P_1$; der letzte Fall gilt für eine schiefwinklig columnare Mesophase.
- [31] F. Morale, R. W. Date, D. Guillon, D. W. Bruce, R. L. Finn, C. Wilson, A. J. Blake, M. Schröder, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2484–2501.
- [32] C. K. Lai, C.-H. Tsai, Y.-S. Pang, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1355–1360.
- [33] S. Chandrasekhar, *Adv. Liq. Cryst.* **1982**, 5, 47–48.
- [34] C. R. Safinya, K. S. Liang, W. A. Varady, N. A. Clark, G. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 1172–1175.
- [35] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1 (Hrsg.: N. F. M. Henry, K. Lonsdale), Kynoch Press, **1969**.
- [36] J. Billard, J. C. Dubois, C. Vaucher, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 66, 115–122.
- [37] K. Kishikawa, S. Furusawa, T. Yamaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1597–1605.
- [38] H. T. Nguyen, C. Destrade, H. Gasparoux, *Phys. Lett. A* **1979**, 72, 251–254.
- [39] J. Malthete, C. Destrade, H. T. Nguyen, J. Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **1981**, 64, 233–238.
- [40] C. Destrade, H. T. Nguyen, J. Malthete, J. Jacques, *Phys. Lett. A* **1980**, 79, 189–192.

- [41] K. Praefcke, D. Singer, L. Langner, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *215*, 121–126.
- [42] H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 161–168.
- [43] Da die lamellare Mesophase von diskotischen Flüssigkristallen die gleiche Symmetrie hat wie die smektische Phase von Calamiten, z. B. SmA oder SmC, kann sie auch als smektisch bezeichnet werden.
- [44] H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, H. Terauchi, K. Ohta, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *163*, 211–219.
- [45] N. Steinke, W. Frey, A. Baro, S. Laschat, C. Drees, M. Nimtz, C. Häggele, F. Giesselmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1026–1035.
- [46] S. Méry, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillou, S. Diele, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 37–41.
- [47] a) D. Markovitsi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *397*, 389–398; b) K. Ohta, K. Hatsusaka, M. Sugibayashi, M. Ariyoshi, K. Ban, F. Maeda, R. Naito, K. Nishizawa, A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *397*, 325–345; c) C. F. van Nostrum, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1027–1030.
- [48] R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 569–578.
- [49] G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 2787.
- [50] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles, G. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 94.
- [51] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **1994**, *5*, 83.
- [52] I. Bleyl, C. Erdelen, H.-W. Schmidt, D. Haarer, *Philos. Mag. B* **1999**, *79*, 463.
- [53] J. M. Warman, A. M. van De Craats, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 41.
- [54] A. M. van de Craats, J. M. Warman, M. P. de Haas, D. Adam, J. Simmerer, D. Haarer, P. Schuhmacher, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 823.
- [55] a) A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130; b) W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, M. Mondeshki, J. Piris, I. Schnell, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3634–3640.
- [56] M. Kastler, W. Pisula, F. Laquai, A. Kumar, R. J. Davies, S. Baluschev, M.-C. Garcia-Gutierrez, D. Wasserfallen, H.-J. Butt, C. Riekel, G. Wegner, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2255–2259.
- [57] V. Lemaur, D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J.-L. Bredas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271.
- [58] T. J. Philips, J.-C. Jones, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 805–812.
- [59] E. J. Foster, C. Lavigne, Y.-C. Ke, V. E. Williams, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4062–4068.
- [60] a) S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 83–109; b) N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *400*, 105–113; c) S. Kumar, *Pramana* **2003**, *61*, 199–203; d) K. Praefcke, A. Eckert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 265–299; e) D. Guillou, B. Donnio, D. W. Bruce, F. D. Cukiernik, M. Rusjan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 141–154; f) R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 343–354; g) D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *364*, 25–91; h) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647–2671; i) C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2001**, *97*, 191–267; j) H. Bock in *Chirality in Liquid Crystals* (Hrsg.: H.-S. Kitzeck, C. Bahr), Springer, New York, **2001**, S. 355–374; k) J. Kopitzke, J. H. Wendorff, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 4–16; l) S. Chandrasekhar, S. K. Prasad, *Contemp. Phys.* **1999**, *40*, 237–245; m) A. N. Cammidge, R. J. Bushby in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 693–798; n) S. Chandrasekhar, *Proceedings of the Indian National Science Academy, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **1993**, *59*, 1–15; o) S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 3–14; p) 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.
- [61] S. Kumar, S. Kumar Varshney, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3270–3272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3140–3142.
- [62] Übersicht: S. Kumar, S. Kumar Varshney, D. Chauhan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 241–250.
- [63] a) P. H. J. Kouwer, W. F. Jager, W. J. Mijs, S. J. Picken, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 458–469; b) P. H. J. Kouwer, W. J. Mijs, W. F. Jager, S. J. Picken, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4645–4646.
- [64] Entsprechend jüngster Erkenntnisse und der IUPAC-Nomenklatur ist die columnar plastische Phase eine hexagonal columnare Phase, die in den Glaszustand eingefroren ist.
- [65] S. Furumi, D. Janietz, M. Kidowaki, M. Nakagawa, S. Morino, J. Stumpf, K. Ichimura, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1434–1437.
- [66] A. Grafe, D. Janietz, T. Frese, J. H. Wendorff, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4979–4984.
- [67] a) H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425–1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399–1420; b) W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Raanby, *Conjugated Polymers and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, **1993**; c) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, VCH, Weinheim, **1996**; d) H. Meier, U. Stalmach, M. Fetten, P. Seus, M. Lehmann, C. Schnorpfeil, *J. Inf. Rec.* **1998**, *24*, 47–60; e) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440–1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350–1377.
- [68] a) H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 666–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 643–645; b) M. Lehmann, B. Schartel, M. Hennecke, H. Meier, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13377–13394; c) H. Meier, M. Lehmann, U. Kolb, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2462–2469; d) M. Lehmann, I. Fischbach, H. W. Spiess, H. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 772–784; e) M. Lehmann, C. Köhn, H. Meier, S. Renker, A. Oehlhof, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 441–451.
- [69] J. Y. Chang, J. R. Yeon, Y. S. Shin, M. J. Han, S.-K. Hong, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1076–1082.
- [70] M. Lehmann, R. I. Gearba, M. H. J. Koch, D. A. Ivanov, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 374–376.
- [71] R. I. Gearba, A. Bondar, M. Lehmann, B. Goderis, W. Bras, M. H. J. Koch, D. A. Ivanov, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 671–676.
- [72] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, R. A. Hikmet, H. Fischer, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 873–876.
- [73] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300–307.
- [74] J. van Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490–5494.
- [75] A. Omenat, J. Barberá, J. L. Serrano, S. Houbrechts, A. Persoons, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1292–1295.
- [76] a) S. Ito, H. Inabe, N. Morita, H. Ohta, T. Kitamura, K. Imafuku, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1669–1680; b) S. Ito, M. Ando, A. Nomura, N. Morita, C. Kabuto, H. Mukai, K. Ohta, J. Kawakami, A. Yoshizawa, A. Tajiri, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3939–3949.
- [77] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2A, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 3–21.
- [78] L. Eshdat, R. E. Hoffman, A. Fechtenkötter, K. Müllen, M. Rabinowitz, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1844–1851.
- [79] S. Kumar, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1037–1059.
- [80] S. Kumar, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1089–1113.
- [81] G. Cooke, V. Sage, T. Richomme, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 1767–1771.
- [82] N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, M. V. Jesudason, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 851–858.
- [83] S. Kumar, M. Manickam, *Chem. Commun.* **1997**, 1615–1616.

- [84] H. Naarmann, M. Hanack, R. Mattmer, *Synthesis* **1994**, 477–478.
- [85] S. Kumar, S. K. Varshney, *Synthesis* **2001**, 305–311.
- [86] S. Kumar, B. Lakshmi, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2603–2605.
- [87] N. Boden, R. J. Bushby, Z. Lu, G. Headcock, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 10117–10120.
- [88] J. L. Schulte, S. Laschat, *Synthesis* **1999**, 475–478.
- [89] J. L. Schulte, S. Laschat, V. Vill, E. Nishikawa, H. Finkelmann, M. Nimtz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2499–2506.
- [90] F. C. Krebs, N. C. Schiødt, W. Batsberg, K. Bechgaard, *Synthesis* **1997**, 1285–1290.
- [91] a) F. Closs, L. Häußling, P. Henderson, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 829–837; b) G. Cooke, F. Hell, S. Violini, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 3745–3748.
- [92] P. T. Wright, I. Gillies, J. D. Kilburn, *Synthesis* **1997**, 1007–1009.
- [93] S. Kumar, M. Manickam, *Synthesis* **1998**, 1119–1122.
- [94] R. J. Bushby, Z. Lu, *Synthesis* **2001**, 763–767.
- [95] Andere Triphenylensynthesen: a) E. Brenna, C. Fuganti, S. Serra, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 901–904; b) H. Krempel, R. Mattmer, M. Hanack, *Synthesis* **2000**, 1705–1708; c) D. Peña, S. Escudero, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2804–2806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2659–2661.
- [96] a) R. Breslow, B. Jaun, R. Q. Klutts, C.-Z. Xia, *Tetrahedron* **1982**, 38, 863–867; b) E. Fontes, P. A. Heiney, W. H. de Jeu, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 1202–1205; c) C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, J. Stumpe, *Liq. Cryst.* **1991**, 9, 337–357.
- [97] S. J. Cross, J. W. Goodby, A. W. Hall, M. Hird, S. M. Kelly, K. J. Toyne, C. Wu, *Liq. Cryst.* **1998**, 25, 1–11.
- [98] I. Paraschiv, P. Delforterie, M. Giesbers, M. A. Posthumus, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 977–983.
- [99] H. Bock, W. Helfrich, *Liq. Cryst.* **1992**, 12, 697–703.
- [100] G. Heppke, D. Krücker, M. Müller, H. Bock, *Ferroelectrics* **1996**, 179, 203–209.
- [101] C. V. Yelamaggad, V. Prasad, M. Manickam, S. Kumar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 325, 33–41.
- [102] M. Weck, A. R. Dunn, K. Matsumoto, G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2909–2912; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2741–2745.
- [103] A. Schultz, S. Laschat, M. Morr, S. Diele, M. Dreyer, G. Bringmann, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3909–3918.
- [104] a) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 457–460; b) H. Bengs, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, H. Ringsdorf, K. Siemensmeyer, *Liq. Cryst.* **1993**, 15, 565–574; c) D. Haarer, D. Adam, J. Simmerer, F. Closs, D. Funhoff, L. Häussling, K. Siemensmeyer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 252, 155–164.
- [105] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141.
- [106] N. Mizoshita, H. Monobe, M. Inoue, M. Ukon, T. Watanabe, Y. Shimizu, K. Hanabusa, T. Kato, *Chem. Commun.* **2002**, 428–429.
- [107] Für andere Photoleitfähigkeitsstudien von Triphenylenen siehe: a) B. Rose, H. Meier, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 1031–1034; b) I. Bleyl, C. Erdelen, K.-H. Etzbach, W. Paulus, H.-W. Schmidt, K. Siemensmeyer, D. Haarer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 299, 149–155.
- [108] K. Scott, K. J. Donovan, T. Kreouzis, J. C. Bunning, R. J. Bushby, N. Boden, O. R. Lozman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 397, 253.
- [109] D. Hirst, S. Diele, S. Laschat, M. Nimtz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 1190–1196.
- [110] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, S. Duckworth, G. Headcock, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 601–605.
- [111] K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 113–119.
- [112] S. Kumar, M. Manickam, *Chem. Commun.* **1998**, 1427–1428.
- [113] A. Kettner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 483–487.
- [114] B. Glüsen, A. Kettner, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 303, 115–120.
- [115] B. Brandl, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 425–430.
- [116] a) J. A. Rego, S. Kumar, H. Ringsdorf, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1402–1409; b) S. Kumar, P. Schuhmacher, P. Henderson, J. Rego, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 288, 211–222.
- [117] S. Kumar, M. Manickam, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 309, 291–295.
- [118] N. Boden, R. J. Bushby, Z. B. Lu, A. N. Cammidge, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 495–499.
- [119] M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2003**, 1354–1355.
- [120] 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.
- [121] N. Boden, R. J. Bushby, J. F. Hubbard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 304, 195–200.
- [122] L. Calucci, H. Zimmermann, E. J. Wachtel, R. Poupko, Z. Luz, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 621–630.
- [123] B. Brandl, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 553–563.
- [124] H. Allinson, N. Boden, R. J. Bushby, S. D. Evans, P. S. Martin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 303, 273–278.
- [125] G. Li, J. Luo, T. Wang, E. Zhou, J. Huang, H. Bengs, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 309, 73–91.
- [126] P. Wu, Q. Zeng, S. Xu, C. Wang, S. Yin, C.-L. Bai, *ChemPhys-Chem* **2001**, 2, 750–754.
- [127] a) H. Monobe, K. Awazu, Y. Shimizu, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 607–610; b) J. K. Vij, A. Kocot, T. S. Perova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 397, 531–544; c) S. H. Eichhorn, A. Adavelli, H. S. Li, N. Fox, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 397, 347–358; d) V. G. Chigrinov, V. M. Kozenkov, H. S. Kwok in *Optical Applications of Liquid Crystals* (Hrsg.: L. Vicari), Institute of Physics Publishing, Bristol, **2003**, S. 201–244; e) T. S. Perova, J. K. Vij, A. Kocot, *Adv. Chem. Phys.* **2000**, 113, 341–486.
- [128] B. Kevenhörster, J. Kopitzke, A. M. Seifert, V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 246–250.
- [129] K. Ichimura, S. Furumi, S. Morino, M. Kidowaki, M. Nakagawa, M. Ogawa, Y. Nishiura, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 950–953.
- [130] H. Monobe, K. Awazu, Y. Shimizu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1495–1499.
- [131] N. Terasawa, H. Monobe, K. Kiyohara, Y. Shimizu, *Chem. Commun.* **2003**, 1678–1679.
- [132] W. Kranig, C. Boeffel, H. W. Spiess, O. Karthaus, H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 375–388.
- [133] H. Zollinger, *Color: A Multidisciplinary Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 228.
- [134] a) K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449–486; b) H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 477–500; c) F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.
- [135] a) U. Anton, C. Göltner, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2325–2330; b) C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H. W. Spieß, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1722–1724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1660–1662.
- [136] F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2245–2253.
- [137] F. Würthner, Z. Chen, V. Dehm, V. Stepanenko, *Chem. Commun.* **2006**, 1188–1190.
- [138] C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11057–11066.

- [139] G. Zucchi, B. Donnio, Y. H. Geerts, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4273–4277.
- [140] S. Méry, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillon, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1622–1630.
- [141] S. Benning, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M.-F. Achard, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 901–906.
- [142] a) I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, R. Mamy, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, H. Bock, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 448–452; b) T. Hassheider, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2119–2122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2060–2063.
- [143] Übersicht über polyaromatische Kohlenwasserstoffe: a) R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, New York, **1997**; b) V. Enkelmann, *Synth. Met.* **1991**, *42*, 2547–2552; c) K. Yoshizawa, A. Chano, A. Ito, K. Tanaka, T. Yamabe, H. Fujita, J. Yamauchi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5994–5998; d) M. Baumgarten, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 1–103.
- [144] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510–513.
- [145] Übersichten über Hexa-*peri*-hexabenzocoronene: a) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747–1785; b) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267–1300; c) A. C. Grimsdale, J. Wu, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2005**, 2197–2204.
- [146] R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30–41.
- [147] S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6712–6718.
- [148] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3224–3228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3039–3042.
- [149] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. R. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327–4342.
- [150] J. D. Brand, C. Kübel, S. Ito, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1638–1647.
- [151] J. Wu, M. D. Watson, L. Zhang, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 177–186.
- [152] A. Fechtenkötter, N. Tchebotareva, M. Watson, K. Müllen, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3769–3783.
- [153] Z. Tomovic, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 773–777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 755–758.
- [154] W. Pisula, Z. Tomovic, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4296–4303.
- [155] a) J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311–11321; b) J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2006**, 48–50.
- [156] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8074–8075.
- [157] B. Alameddine, O. F. Aebischer, W. Amrein, B. Donnio, R. Deschenaux, D. Guillon, C. Savary, D. Scanu, O. Scheidegger, T. A. Jenny, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4798–4807.
- [158] A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36–38.
- [159] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472.
- [160] C.-Y. Liu, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 124–130.
- [161] M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, Z. Tomovic, C. D. Simpson, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4641–4645.
- [162] a) J. M. Warman, J. Piris, W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14257–14262; b) M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula, D. Sebastiani, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526–9534.
- [163] N. Reitzel, T. Hassenkam, K. Balashev, T. R. Jensen, P. B. Howes, K. Kjaer, A. Fechtenkötter, N. Tchebotareva, S. Ito, K. Müllen, T. Bjørnholm, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4894–4901.
- [164] M. Lee, J.-W. Kim, S. Peleshanko, K. Larson, Y.-S. Yoo, D. Vaknin, S. Markutsya, V. V. Tsukruk, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9121–9128.
- [165] O. Bunk, M. M. Nielsen, T. I. Sølling, A. M. van de Craats, N. Stutzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2252–2258.
- [166] A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 495–499.
- [167] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1682–1683.
- [168] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 684–689.
- [169] J. Piris, W. Pisula, A. Tracz, T. Pakula, K. Müllen, J. M. Warman, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 993–996.
- [170] Übersicht über schaltbare columnare Phasen: H. Takezoe, K. Kishikawa, E. Gorecka, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2412–2416.
- [171] J. W. Goodby in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1 (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 115–132.
- [172] a) H. Zimmermann, R. Poupko, Z. Luz, J. Billard, *Z. Naturforsch. A* **1985**, *40*, 149–160; b) N. Spielberg, M. Sarkar, Z. Luz, R. Poupko, J. Billard, H. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 311–330.
- [173] C. Garcia, J. Malthéte, A. Collet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 93–95.
- [174] a) V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 217–222; b) V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3227–3234; c) V. Percec, C. G. Cho, C. Pugh, D. Tomazos, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1164–1176.
- [175] a) H. Budig, S. Diele, P. Göring, R. Paschke, C. Sauer, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2359–2360; b) H. Budig, R. Lunkwitz, R. Paschke, C. Tschierske, U. Nütz, S. Diele, G. Pelzl, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1283–1289; c) R. Lunkwitz, C. Tschierske, S. Diele, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2001–2011.
- [176] Racemattrennung von monosubstituierten Tribenzocyclononatrienen: C. Schmuck, W. Wienand, *Synthesis* **2002**, 655–663.
- [177] O. B. Akopova, A. A. Bronnikova, *J. Struct. Chem.* **1998**, *39*, 384–387.
- [178] E. Wuckert, M. Dix, S. Laschat, A. Baro, J. L. Schulte, C. Hägele, F. Giesselmann, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1305–1309.
- [179] E. Wuckert, S. Laschat, A. Baro, C. Hägele, F. Giesselmann, H. Luftmann, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 103–107.
- [180] H. Zimmermann, V. Bader, R. Poupko, E. J. Wachtel, Z. Luz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15286–15301.
- [181] D. Felder, B. Heinrich, D. Guillon, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3501–3507.
- [182] K. Pieterse, A. Lauritsen, A. P. H. J. Schenning, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5597–5604.
- [183] G. Lattermann, H. Höcker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *133*, 245–257.
- [184] W. Mormann, C. Irle, J. Zimmermann, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, *34*, 704–705.
- [185] S. Mahlstedt, M. Bauer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1994**, *71*, 801–802.
- [186] W.-J. Lo, Y.-L. Hong, R.-H. Lin, J.-L. Hong, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *308*, 133–146.
- [187] C. J. Lee, S. J. Lee, J. Y. Chang, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3863–3866.
- [188] H. Lee, D. Kim, H.-K. Lee, W. Qiu, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1019–1022.

- [189] C.-W. Chien, K.-T. Liu, C. K. Lai, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1007–1017.
- [190] a) J. Barberá, M. Bardaji, J. Jiménez, A. Laguna, M. P. Martínez, L. Oriol, J. L. Serrano, I. Zaragozano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8994–9002; b) J. Barberá, J. Jiménez, A. Laguna, L. Oriol, S. Perez, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5437–5445.
- [191] B. Mohr, G. Wegner, K. Ohta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 995–996.
- [192] S. Kumar, E. J. Wachtel, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3821–3827.
- [193] a) E. J. Foster, J. Babuin, N. Nguyen, V. E. Williams, *Chem. Commun.* **2004**, 2052–2053; b) E. J. Foster, R. B. Jones, C. Lavigne, V. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8569–8574.
- [194] J. Babuin, J. Foster, V. E. Williams, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7003–7005.
- [195] E. J. Foster, C. Lavigne, Y.-C. Ke, V. E. Williams, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4062–4068.
- [196] N. Saettel, N. Katsonis, A. Marchenko, M.-P. Teulade-Fichou, D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3175–3180.
- [197] a) M. Lehmann, G. Kestemont, R. G. Aspe, C. Buess-Herman, M. H. J. Koch, M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, M. D. Watson, V. Lemaur, J. Cornil, Y. H. Geerts, R. Gearba, D. A. Ivanov, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3349–3362; b) G. Kestemont, V. de Halleux, M. Lehmann, D. A. Ivanov, M. Watson, Y. H. Geerts, *Chem. Commun.* **2001**, 2074–2075.
- [198] N. Boden, R. J. Bushby, K. Donovan, Q. Liu, Z. Lu, T. Kreouzis, A. Wood, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1739–1748.
- [199] a) M. K. Engel, P. Bassoul, L. Bosio, H. Lehmann, M. Hanack, J. Simon, *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 709–722; b) J. Simon, C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1625–1629; c) M. J. Cook, *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 225–236.
- [200] H. Eichhorn, D. W. Bruce, D. Wöhrle, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 419–422.
- [201] a) P. G. Schouten, J. F. van der Pol, J. W. Zwikker, W. Drenth, S. J. Picken, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *195*, 291–305; b) C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, P. G. Schouten, J. M. Warman, A. P. M. Kentgens, M. A. C. Devillers, A. Meijerink, S. J. Picken, U. Sohling, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 171–182; c) H. Engelkamp, C. F. van Nostrum, S. J. Picken, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1998**, 979–980.
- [202] H. Iino, J. Hanna, R. Bushby, B. Movaghbar, B. J. Whitaker, M. J. Cook, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 132102.
- [203] P. Samorí, H. Engelkamp, P. de Witte, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2410–2412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2348–2350.
- [204] a) B. R. Patel, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11802–11803; weitere LC auf Porphyrinbasis; b) A. Segade, M. Castella, F. Lopez-Calaborra, D. Velasco, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5366–5374.
- [205] a) B. Donnio, D. Guillou, R. Deschenaux, D. W. Bruce in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, **2004**, S. 357–627; b) J. L. Serrano, T. Sierra, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 73–85; c) K. Binnemanns, C. Görller-Walrand, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2303–2345; d) S. R. Collinson, F. Martin, K. Binnemanns, R. Van Deun, D. W. Bruce, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *364*, 745–752; e) N. Hoshino, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 77–108; f) J. Barberá in *Metallomesogens* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, **1996**, S. 131–192; g) A. M. Giroud-Godquin in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 901–932; h) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215–274; i) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861–885; j) C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillou, *Chem. Commun.* **2006**, 3755–3768; k) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375–402.
- [206] H. Zheng, B. Xu, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 907–911.
- [207] C.-W. Chien, K.-T. Liu, C. K. Lai, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1588–1595.
- [208] J. Barberá, R. Iglesias, J. L. Serrano, T. Sierra, M. R. de la Fuente, B. Palacios, M. A. Pérez-Jubindo, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2908–2918.
- [209] J.-Q. Jiang, Z.-R. Shen, J. Lu, P.-F. Fu, Y. Lin, H.-D. Tang, H.-W. Gu, J. Sun, P. Xie, R.-B. Zhang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1534–1539.
- [210] J. Szydłowska, A. Króczynski, U. Pietrasik, A. Rogowska, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 651–658.
- [211] a) U. Pietrasik, J. Szydłowska, A. Króczynski, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1485–1492; b) U. Pietrasik, J. Szydłowska, A. Króczynski, D. Pociecha, E. Górecka, D. Guillou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8884–8890.
- [212] a) J. Barberá, R. Giménez, N. Gimeno, M. Marcos, M. D. C. Pina, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 651–661; b) M. Marcos, A. Omenat, J. Barberá, F. Durán, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3321–3327.
- [213] R. W. Date, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1435–1444.
- [214] a) K. Binnemanns, K. Lodewyckx, B. Donnio, D. Guillou, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1101–1105; b) K. Binnemanns, K. Lodewyckx, B. Donnio, D. Guillou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1506–1513.
- [215] K. Ohta, R. Higashi, M. Ikejima, I. Yamamoto, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1979–1991.
- [216] a) T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Bögel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 991–1003; b) C. Damm, G. Israel, T. Hegmann, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1808–1816; c) B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, S. Diele, U. Baumeister, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1136–1144; d) B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, S. Diele, U. Baumeister, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1145–1153.
- [217] a) D. M. Huck, H. L. Nguyen, B. Donnio, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 503–507; b) M. C. Torralba, D. M. Huck, H. L. Nguyen, P. N. Horton, B. Donnio, M. B. Hursthouse, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 399–407.
- [218] A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2327–2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2205–2208.
- [219] L. Douce, T. H. Diep, R. Ziessel, A. Skoulios, M. Césario, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1533–1539.
- [220] E. Terazzi, S. Torelli, G. Bernardinelli, J.-P. Rivera, J.-M. Bénech, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillou, D. Imbert, J.-C. G. Bünzli, A. Pinto, D. Jeannerat, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 888–903.
- [221] J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, L. A. Oro, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3048–3051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2832–2835.
- [222] M. Enomoto, A. Kishimura, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5608–5609.
- [223] C.-R. Wen, Y.-J. Wang, H.-C. Wang, H.-S. Sheu, G.-H. Lee, C. K. Lai, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1646–1654.
- [224] B. A. Minch, W. Xia, C. L. Donley, R. M. Hernandez, C. Carter, M. D. Carducci, A. Dawson, D. F. O'Brien, N. R. Armstrong, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1618–1627.
- [225] a) G. W. Kabalka, S. K. Guchhait, A. Naravane, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4685–4687; b) A. N. Cammidge, H. Gopee, *Chem. Commun.* **2002**, 966–967.
- [226] J.-H. Lee, S.-M. Choi, B. D. Pate, M. H. Chisholm, Y.-S. Han, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2785–2791.
- [227] M. Yu, G. Liu, Y. Cheng, W. Xu, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 771–780.
- [228] Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J.-J. Andre, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8105–8110.

- [229] a) A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2087–2089; b) A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, *34*, 172–173; c) A. A. Dembek, P. J. Fagan, M. Marsi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2992–2994; d) A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 303–313.
- [230] E. Campillos, R. Deschenaux, A.-M. Levelut, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2533–2536.
- [231] a) C. Destrade, H. T. Nguyen, A. Roubineau, A.-M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *159*, 163–171; b) A.-M. Levelut, Y. Fang, C. Destrade, *Liq. Cryst.* **1989**, *4*, 441–448.
- [232] J. L. Schulte, S. Laschat, R. Schulte-Ladbeck, V. von Arnim, A. Schneider, H. Finkelmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 171–176.
- [233] Übersicht: C. F. van Nostrum, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1027–1030.
- [234] Übersichten über ungewöhnliche Flüssigkristalle: a) C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2001**, *97*, 191–267; b) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485–1508.
- [235] a) G.-X. He, F. Wada, K. Kikukawa, S. Shinkai, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 541–548; b) V. Percec, G. Johansson, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 83–96; c) J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1160–1163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1119–1121.
- [236] A. J. Blake, D. W. Bruce, J. P. Danks, I. A. Fallis, D. Guillou, S. A. Ross, H. Richtzenhain, M. Schröder, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1011–1018.
- [237] Andere Azamakrocyclen: a) R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1271–1282; b) A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358–1361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1359–1361; c) H. Richtzenhain, A. J. Blake, D. W. Bruce, I. A. Fallis, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2001**, 2580–2581.
- [238] A. Schultz, S. Laschat, A. Saipa, F. Giebelmann, M. Nimtz, J. L. Schultz, A. Baro, B. Miehlich, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 163–168.
- [239] a) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1411–1420; b) V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2011–2025.
- [240] a) U. Beginn, G. Zipp, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2016–2023; b) U. Beginn, G. Zipp, M. Möller, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 510–513; c) U. Beginn, G. Zipp, A. Mourran, P. Walther, M. Möller, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 513–516.
- [241] H.-T. Jung, S. O. Kim, S. D. Hudson, V. Percec, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 395–397.
- [242] a) C. Schnorpfeil, M. Fetten, H. Meier, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 785–790; b) R. Yu, A. Yakimansky, I. G. Voigt-Martin, M. Fetten, C. Schnorpfeil, D. Schollmeyer, H. Meier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1881–1890; c) K. Müller, H. Meier, H. Bouas-Laurent, J. P. Desvergne, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5474–5480; d) H. Meier, K. Müller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1598–1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1437–1439; e) H. Kretzschmann, K. Müller, H. Kolshorn, D. Schollmeyer, H. Meier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1735–1745; f) H. Meier, H. Kretzschmann, M. Lang, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *80*, 393–398; g) H. Meier, H. Kretzschmann, H. Kolshorn, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6847–6852.
- [243] H. Meier, M. Fetten, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1535–1538.
- [244] C. Schnorpfeil, H. Meier, M. Irie, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2467–2475.
- [245] a) M. Fischer, G. Lieser, A. Rapp, I. Schnell, W. Mamdouh, S. De Feyter, F. C. De Schryver, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 214–222; b) S. Höger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3872–3875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 3806–3808; c) S. Höger, X. H. Cheng, A.-D. Ramminger, V. Enkelmann, A. Rapp, M. Mondeshki, I. Schnell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2862–2866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2801–2805.
- [246] J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2655–2656.
- [247] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 44–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 38–68.
- [248] a) C. M. Paleos, D. Tsiorvas, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1839–1855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1696–1711; b) U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1049–1105.
- [249] 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.
- [250] K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, M. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2565–2571.
- [251] F. Artzner, M. Veber, M. Clerc, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 27–33.
- [252] M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994–995.
- [253] D. Kim, S. Jon, H.-K. Lee, K. Baek, N.-K. Oh, W.-C. Jin, K. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 5509–5511.
- [254] S. Kumar, S. Kumar Pal, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4127–4130.
- [255] S. Kumar, S. Kumar Pal, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2607–2610.
- [256] J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.* **2005**, 101–103.
- [257] a) C. F. J. Faul, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *450*, 55–65; b) D. Franke, M. Vos, M. Antonietti, N. A. J. M. Sommerdijk, C. F. J. Faul, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1839–1847; c) J. Kadam, C. F. J. Faul, U. Scherf, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3867–3871; d) F. Camerel, P. Strauch, M. Antonietti, C. F. J. Faul, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3764–3771.
- [258] a) M. M. Green, H. Ringsdorf, J. Wagner, R. Wüstefeld, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1525–1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1478–1481; b) H. Ringsdorf, H. Bengs, O. Karthaus, R. Wüstefeld, M. Ebert, J. H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 141–144.
- [259] K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *24*, 19–41.
- [260] D. Markovitsi, H. Bengs, H. Ringsdorf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1275–1279.
- [261] V. V. Tsukruk, J. H. Wendorff, O. Karthaus, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1993**, *9*, 614–618.
- [262] S. J. Lee, J. Y. Chang, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7493–7497.
- [263] L. Y. Park, D. G. Hamilton, E. A. McGehee, K. A. McMenemy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10586–10590.
- [264] a) N. Boden, R. J. Bushby, G. Cooke, O. R. Lozman, Z. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7915–7916; b) E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter, A. Wood, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2423–2426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2333–2336; c) R. J. Bushby, I. W. Hamley, Q. Liu, O. R. Lozman, J. E. Lydon, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4429–4434; d) R. J. Bushby, J. Fisher, O. R. Lozman, S. Lange, J. E. Lydon, S. R. McLaren, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 653–664.
- [265] D. Guillou, R. Deschenaux, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 515–525.
- [266] a) A. Ciferri, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1487–1493; b) G. Ungar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 155–168; c) P. Xie, R. Zhang in *Thermotropic Liquid Crystal Polymers* (Hrsg.: T.-S. Chung), CRC, Lancaster, **2001**, S. 257–279; d) G. Ungar, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1992**, *87*, 53–56; e) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1990**, *430*, 95–108; f) V. Abetz, *Adv. Polym. Sci.* **190** (*Block Copolymers II*), Springer, Berlin, **2005**; g) V. Abetz, *Adv. Polym. Sci.* **189** (*Block Copolymers I*), Springer, Berlin, **2005**; h) I. W. Hamley, *Development in Block Copolymer Science and Technology*, Wiley, Chichester, **2004**.
- [267] S. Zamir, E. J. Wachtel, H. Zimmermann, S. Dai, N. Spielberg, R. Pouko, Z. Luz, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 689–698.
- [268] S. Kumar, S. K. Varshney, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 157–159.

- [269] M. Möller, V. V. Tsukruk, J. H. Wendorff, H. Bengs, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 17–36.
- [270] A. Schultz, S. Laschat, A. P. Abbott, M. Langner, T. B. Reeve, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 3356–3361.
- [271] G. Cooke, N. Kaushal, N. Boden, R. J. Bushby, Z. Lu, O. Lozman, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7955–7959.
- [272] a) S. Mahlstedt, D. Janietz, A. Stracke, J. H. Wendorff, *Chem. Commun.* **2000**, 15–16; b) A. Stracke, J. H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 667–670.
- [273] E. Peeters, P. A. van Hal, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4470–4474.
- [274] a) P. H. J. Kouwer, J. Pourzand, G. H. Mehl, *Chem. Commun.* **2004**, 66–67; b) P. H. J. Kouwer, C. J. Welch, G. McRobbie, B. J. Dodds, L. Priest, G. H. Mehl, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1798–1803; c) P. H. J. Kouwer, G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11172–11173; d) P. H. J. Kouwer, G. H. Mehl, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6197–6200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6015–6018.
- [275] a) J. J. Hunt, R. W. Date, B. A. Timimi, G. R. Luckhurst, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10115–10116; b) R. W. Date, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9012–9013.
- [276] N. Tchebotareva, X. Yin, M. D. Watson, P. Samori, J. P. Rabe, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9734–9739.
- [277] a) M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 614–615; b) M. Kölbl, T. Beyersdorff, C. Tschierske, S. Diele, J. Kain, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3821–3837; c) M. Kölbl, T. Beyersdorff, I. Sletvold, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1146–1149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1077–1080; d) K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Chem. Commun.* **1998**, 2711–2712; e) J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10669–10675; f) M. Kölbl, C. Tschierske, S. Diele, *Chem. Commun.* **1998**, 1511–1512; g) C. Tschierske, F. Hildebrandt, J. A. Schröter, J. H. Wendorff, R. Festag, M. Wittenberg, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 564–567.
- [278] a) 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; b) M. Lee, D.-W. Jang, Y.-S. Kang, W.-C. Zin, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1018–1021; c) M. Lee, D.-W. Lee, B.-K. Cho, J.-Y. Yoon, W.-C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13258–13259; d) M. Lee, B.-K. Cho, H. Kim, W.-C. Zin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 661–663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 638–640.
- [279] F. Lincker, P. Bourgoin, P. Masson, P. Didier, L. Guidoni, J.-Y. Bigot, J.-F. Nicoud, B. Donnio, D. Guillou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1505–1508.
- [280] I. A. Levitsky, K. Kishikawa, S. H. Eichhorn, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2474–2479.
- [281] Übersicht: G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707–724.
- [282] D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1593–1601.
- [283] a) X. H. Cheng, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 605–608; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 592–595; b) A. Pegenau, T. Hegmann, C. Tschierske, S. Diele, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1643–1660.
- [284] a) C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9541–9544; b) L. Vyklický, S. H. Eichhorn, T. J. Katz, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3594–3601.
- [285] A. Schultz, S. Diele, S. Laschat, M. Nimtz, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 441–446, zit. Lit.
- [286] A. Schultz, S. Laschat, S. Diele, M. Nimtz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2829–2839.
- [287] M. C. Artal, K. J. Toyne, J. W. Goodby, J. Barberá, D. J. Photinos, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2801–2807.
- [288] K. Lau, J. Foster, V. Williams, *Chem. Commun.* **2003**, 2172–2173.
- [289] A. Mori, M. Yokoo, M. Hashimoto, S. Ujiie, S. Diele, U. Baumeyer, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6620–6621.
- [290] Übersichten: a) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1481–1496; b) J. Garin, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1995**, *62*, 249–304; c) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, *18*, 1–294.
- [291] R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, J. Barberá, J. L. Serrano, T. Sierra, M. Sallé, A. Gorgues, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3895–3912.
- [292] a) R. A. Bissell, N. Boden, R. J. Bushby, C. W. G. Fishwick, E. Holland, B. Movaghah, G. Ungar, *Chem. Commun.* **1998**, 113–114; b) R. A. Bissell, N. Boden, S. J. Brown, R. J. Bushby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *332*, 149–154.
- [293] a) J. Barberá, O. A. Rakitin, M. B. Ros, T. Torroba, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 308–312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 296–299; b) S. Basurto, S. García, A. G. Neo, T. Torroba, C. F. Marcos, D. Miguel, J. Barberá, M. B. Ros, M. R. de la Fuente, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5362–5376.
- [294] a) N. Boden, B. Movaghah in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 781–798; b) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghah, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2081–2086.
- [295] Übersichten: a) C. Borchard-Tuch, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 58–59; b) K. Blankenbach, *Phys. Bl.* **1999**, *55*, 33–38; c) I. C. Sage in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1 (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 731–762; d) T. Sergan, J. Kelly, O. Yaroshchuk, L.-C. Chien, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *409*, 153–162.
- [296] a) K. Kawata, *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 59–80; b) H. Mori, Y. Itoh, Y. Nishiura, T. Nakamura, Y. Shinagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 143–147; c) F. Leenhoux, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L741–L743.
- [297] G. P. Crawford, R. H. Hurt, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *6*, 879–905.
- [298] Übersicht: a) M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135–1146; b) N. R. Armstrong, B. Kippen, D. F. O'Brien, S. M. Marder, J.-L. Bredas, *Proceedings—NCPV Program Review Meeting, Lakewood* **2001**, 328–329; c) S. Kumar, *Curr. Sci.* **2002**, *82*, 256–257.
- [299] Übersicht: D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336–347.
- [300] I. Seguy, P. Destruel, H. Bock, *Synth. Met.* **2000**, *111*, 15–18.
- [301] Übersicht: J. Kopitzke, J. H. Wendorff, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 4–16.
- [302] A. Stracke, J. H. Wendorff, D. Goldmann, D. Janietz, B. Stiller, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 282–285.
- [303] R. Auzély-Velté, T. Benvenuti, D. Plusquellec, G. Mackenzie, J. A. Haley, J. W. Goodby, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2665–2668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2511–2515.
- [304] R. H. A. Folmer, M. Nilges, P. J. M. Folkers, R. N. H. Konings, C. W. Hilbers, *J. Mol. Biol.* **1994**, *240*, 341–357.
- [305] J. L. M. van Nunen, B. F. B. Folmer, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 283–291.
- [306] Übersicht: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- [307] a) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurti, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303; b) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321; c) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176–1191.

- [308] F. Di Renzo, A. Galarneau, P. Trens, F. Fajulas in *Handbook of Porous Solids, Vol. 3* (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1311–1395.
- [309] Übersicht: S. Hoffmann in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3* (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 393–452.
-
- [310] Übersicht: P. Zugenmaier in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3* (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 453–482.

Erlebnis Wissenschaft
... für alle die mehr wissen wollen

Rolf Froböse
Wenn Frösche vom Himmel fallen
Die verrücktesten Naturphänomene

Wiebke Salzmann
Der Urknall und andere Katastrophen

Heinz Georg Schuster
Bewusst oder unbewusst?

*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland



Froböse, R.

Wenn Frösche vom Himmel fallen Die verrücktesten Naturphänomene

2007. XIV, 239 Seiten. Gebunden.
€ 24,90/sFr 40,- ISBN 978-3-527-31659-5

Kugelsichere Westen aus Spinnennäden? Saharastaub in der Karibik? Frösche, die vom Himmel fallen? Was wie eine Aufzählung besonders skurriler Einfälle aus einem Fantasy-Roman klingt, ist nichts anderes als naturwissenschaftliche Forschung. Dieses faszinierende Buch belegt, dass es sie wirklich gibt: die Wunder der Natur.

immer mit dem Blick für die physikalischen Hintergründe, erzählt dieses Buch auf seine Weise vom Anfang allen Daseins.

Schuster, H.G.

Bewusst oder unbewusst?

2007. XII, 149 Seiten, ca. 100 Abbildungen.
€ 24,90/sFr 40,- ISBN 978-3-527-31883-4

Man spricht von einer »bewussten Entscheidung« oder ist »bei vollem Bewusstsein«. Aber was ist das eigentlich, dieses »Bewusstsein«? Der Physiker H.G. Schuster geht dieser Frage auf den Grund.