

Übertragung und Amplifikation von Informationen und Eigenschaften in nanostrukturierten Flüssigkristallen**

John W. Goodby,* Isabel M. Saez, Stephen J. Cowling, Verena Görtz,
Michael Draper, Alan W. Hall, Susan Sia, Guirac Cosquer, Seung-Eun Lee und
E. Peter Raynes

Stichwörter:

Chiralität · Flüssigkristalle ·
Glycolipide ·
Selbstorganisation ·
Supramolekulare
Chemie

Im Gedenken an
Pierre-Gilles de Gennes



In den letzten Jahren hat sich das Design der chemischen Strukturen flüssigkristalliner Materialien stark und in vielen Fällen sogar radikal verändert. Seit Reinitzers Tagen wurden Flüssigkristalle entweder als stab- oder als scheibenförmig klassifiziert; Kombinationen davon führten zu phasidischen Flüssigkristallen. Die Entdeckung, dass Materialien mit gebogenen Molekülstrukturen eine völlig neue Familie von Mesophasen bilden, hat den Fokus auf Substanzen mit einer großen Variationsbreite an Molekültopologien gerichtet: von Pyramiden zu Kreuzen und dendritischen Molekülen. Die Molekülstrukturen supermolekularer Materialien können durch Konformationsänderungen verformt werden können, was zu einer Stabilisierung der Mesophase führen kann, und Substanzen, die selbst nicht mesogen sind, können mesogene supramolekulare Komplexe bilden. Die Bildung von Mesophasen ist ein Prozess der Selbstorganisation, der bei supramolekularen Systemen auf zwei Ebenen stattfindet.^[+] In diesem Aufsatz wird gezeigt, dass 1) verformbare Molekülstrukturen und -topologien supermolekularer und selbstorganisierter supramolekularer Systeme, 2) Erkennungsprozesse an Grenzflächen von Suprastrukturen und 3) die Übertragung und Amplifikation dieser Strukturen zur Bildung ungewöhnlicher Mesophasen führen können, die mit der konventionellen Kontinuumstheorie nicht ausreichend beschrieben werden können.

1. Einleitung

Die Funktionsmaterialien lebender Systeme basieren auf supermolekularen und supramolekularen selbstorganisierten Systemen mit diskreter Struktur und Topologie. Als supermolekular werden Riesenmoleküle bezeichnet, die aus kovalent gebundenen, kleineren, identifizierbaren Komponenten aufgebaut sind; supramolekulare Systeme dagegen sind aus mehreren Komponenten aufgebaut, die nicht kovalent miteinander verknüpft sind. Proteine beispielsweise, obwohl es sich bei ihnen um Peptidpolymere handelt, sind in definierter und reproduzierbarer Weise aus Aminosäuren zusammengesetzt (Primärstruktur) und haben spezifische α -helicale und β -gefaltete Sekundärstrukturen sowie topologische Tertiärstrukturen. Darüber hinaus sind hoch spezifische Funktionalitäten, und daher die Fähigkeit selektiv chemische Prozesse zu steuern, in diese molekularen Maschinen eingebaut. Das Studium von Materialien, die sich selbst zu supra-

[+] In der englischen Fassung wird der Begriff „self-assembly“ (ins Deutsche ungefähr übersetbar mit „Assoziation“) für den Aufbau supramolekularer Strukturen durch intermolekulare Wechselwirkungen verschiedener Art, z. B. Wasserstoffbrücken, verwendet. Der Begriff „self-organization“ (Selbstorganisation) dagegen bezieht sich in der englischen Fassung ausschließlich auf die unspezifischen Wechselwirkungen, die mit der Bildung von flüssigkristallinen Phasen aus mesogenen Einheiten (molekular, supramolekular oder supermolekular) verknüpft sind. In der deutschen Fassung wird der Begriff „Selbstorganisation“ jedoch zur Beschreibung beider Prozesse verwendet.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2795
2. Topologie und Verformungen der Gestalt in supermolekularen Systemen	2799
3. Flüssigkristalline Super- und Suprastrukturen	2809
4. Die Übertragung von Strukturinformationen	2815
5. Amplifikation von Information	2819
6. Hierarchische Selbstorganisation und enantioselektive Trennung	2823
7. Zusammenfassung	2825

molekularen Strukturen mit gewünschten Funktionalitäten und physikalischen Eigenschaften auf der Nano- und Mesoskala organisieren, ist gegenwärtig ein Gebiet aufregender und intensiver Forschung, das einen Bottom-up-Ansatz für den Entwurf und die Synthese von Funktionsmaterialien liefert.

Flüssigkristalle wiederum sind die wichtigsten anisotropen molekularen Materialien der Moderne geworden. Oft nimmt man sie als Materialien für fortschrittliche Technologien wahr, die in hochauflösten, energiesparenden Flachbildschirmen (Flüssigkristallbildschirmen, LCDs) verwendet werden. Doch nicht einmal all diejenigen, die mit dem Thema einigermaßen vertraut sind, sind sich der Tatsache bewusst,

[*] Prof. J. W. Goodby, Dr. I. M. Saez, Dr. S. J. Cowling, Dr. V. Görtz, M. Draper, Dr. A. W. Hall, Dr. S. Sia
University of York, Department of Chemistry
York, YO10 5DD (Großbritannien)
Fax: (+44) 1904-432-516
E-Mail: jwg500@york.ac.uk

Dr. G. Cosquer
Department of Chemistry, University of Hull
Cottingham Road, Hull, HU6 7RX (Großbritannien)

Dr. S.-E. Lee
R&D Technical Centre
Merck Advanced Technologies Ltd (Südkorea)

Prof. E. P. Raynes
Department of Engineering, University of Oxford
Parks Road, Oxford, OX1 3PJ (Großbritannien)

[**] Dieser Aufsatz basiert auf einem Vortrag von J. W. Goodby auf der 21. Internationalen Flüssigkristalltagung in Keystone, Colorado (USA). Eine Übersetzung wichtiger Begriffe der Flüssigkristallnomenklatur nach IUPAC ist in *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6340–6368 zu finden.

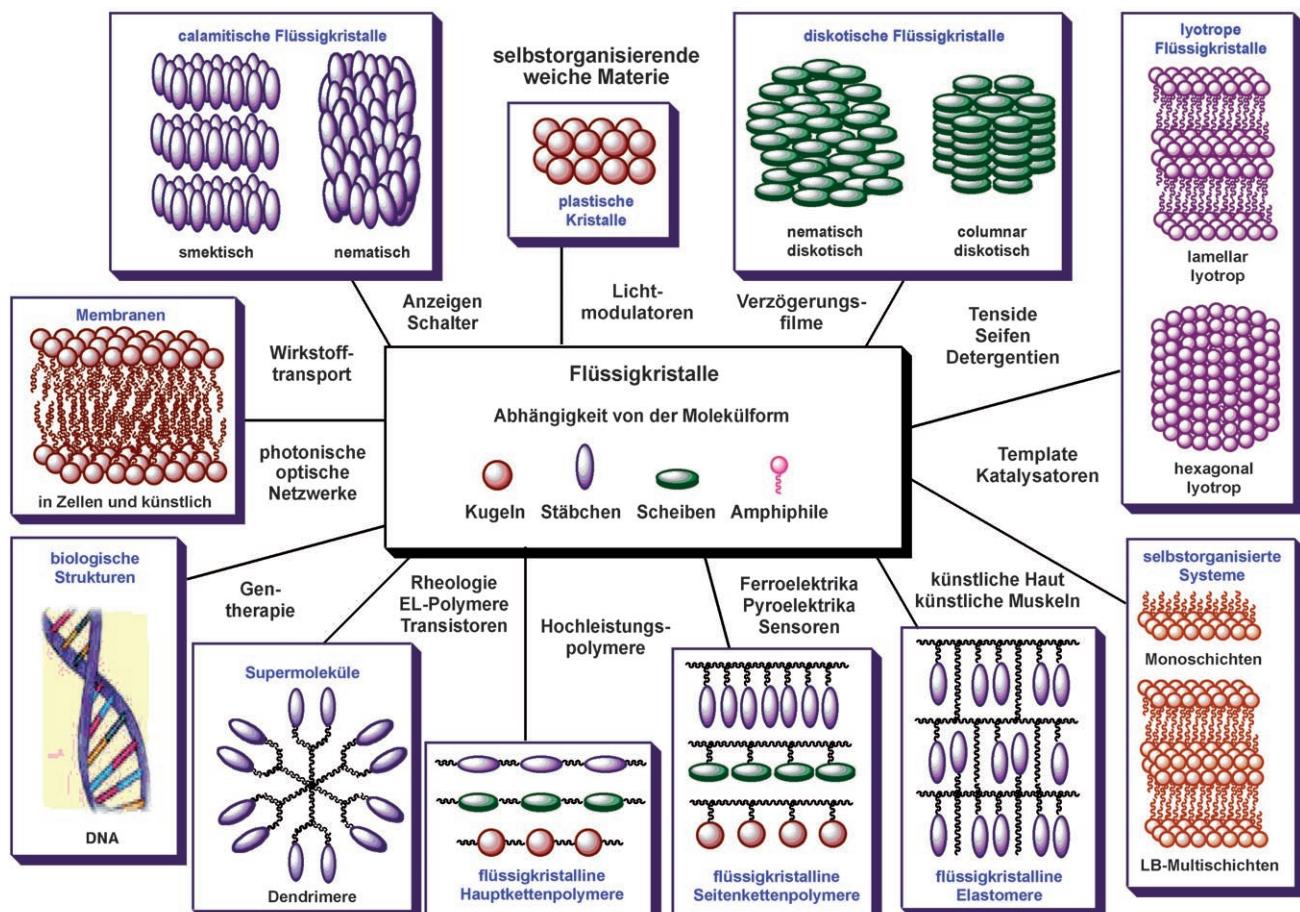


Abbildung 1. Je nach Molekülgestalt bilden Mesogene unterschiedliche Typen von Flüssigkristallen; dazu ist jeweils ihre Anwendung genannt.

dass der Begriff „Flüssigkristall“ eine Menge unterschiedlicher, identifizierbarer Aggregatzustände der Materie beschreibt – den vierten Aggregatzustand der Materie, der wie andere Aggregatzustände alle Gruppen von niedermolekularen und polymeren Materialien durchdringt und Gegenstand einer Vielzahl oft multidisziplinärer Forschungsprojekte und Anwendungen ist: von Anzeigen zu elektrooptischen Schaltern, Sensoren, Hochleistungspolymeren, Detergentien und dem Wirkstofftransport (Abbildung 1).^[1]

Anfangs dominierten bei der Suche nach Materialien mit thermotropen flüssigkristallinen Phasen die Molekülformen starre Stäbe und Scheiben (Kugeln im Falle plastischer Kris-

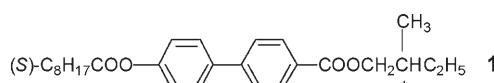
talle), und es wurden im Wesentlichen Studien an kleinen Molekülsystemen durchgeführt. Die allgemein akzeptierte Theorie zur Beschreibung und Erklärung der physikalischen Eigenschaften dieser Flüssigkristalle war und ist die Kontinuumstheorie. Sie interpretiert den flüssigkristallinen Zustand als anisotropes Fluid mit eigener Symmetrie, Viskosität und elastischen Konstanten.^[2] Die nematische Phase, die am wenigsten geordnete und fluideste, einer Flüssigkeit ähnliche Mesophase, wird in dieser Theorie als homogener Zustand der Materie beschrieben. Der außerordentliche Erfolg der Kontinuumstheorie der nematischen Phase, insbesondere verglichen mit den Viskoelastizitätstheorien von Frank, Leslie und Ericksen,^[3] bereitete den Weg für die beeindruckende Entwicklung einer Vielzahl an LCDs auf der Grundlage der nematischen Phase.

Bei der Beschreibung der höher geordneten Schichtstruktur der smektischen Flüssigkristalle war die Kontinuumstheorie weit weniger erfolgreich. Untersuchungen der Eigenschaften komplexer, oft chiraler smektischer flüssigkristalliner Systeme mit Eigenschaften wie Ferro-, Ferri- oder Antiferroelektrizität, Pyroelektrizität oder dem elektroklinen Effekt legen nahe,^[4–7] dass die höher geordneten Flüssigkristalle, selbst solche aus klassischen starren, anisotropen Mesogenen, nicht notwendigerweise homogene Systeme sein müssen. Dies sei anhand der ferroelektrischen Antwort der chiralen smektischen C*-Phase eines klassischen starren,



John W. Goodby war Präsident der International Liquid Crystal Society. Er promovierte unter der Anleitung von G. W. Gray und arbeitete dann in den AT&T Bell Laboratories in den USA, wo er Leiter der Liquid Crystal Materials Group wurde. Zurzeit ist er Professor für Materialchemie an der University of York. Für seine Forschungen auf dem Gebiet der Flüssigkristalle wurde er mit der GW Gray Medal der britischen Flüssigkristallgesellschaft, der Tilden Lectureship der RSC, der Ehrendoktorwürde des Trinity College Dublin und dem Interdisciplinary Award der RSC ausgezeichnet.

stabförmigen Smektogens wie ((2S)-Methylbutyl)-4'-nonoxyloxybiphenyl-4-carboxylat **1** auf elektrische Felder illustriert.^[8]



Jedes intrinsische (eigentliche) ferroelektrische Material sollte prinzipiell eine dielektrische Hysterese zeigen. Ferroelektrische Flüssigkristalle sind im Wesentlichen extrinsische (uneigentliche) Ferroelektrika, bei denen die ferroelektrischen Eigenschaften durch die Kippung der chiralen Moleküle innerhalb der Schichten der Mesophase bedingt sind.^[9] Aufgrund der lokalen Symmetriereduktion durch die Chiralität der Moleküle mitteln sich deren Querdipolmomente innerhalb einer Schicht nicht aus, und man beobachtet eine makroskopische spontane Polarisation (Abbildung 2). Diese spontane Polarisation kann ein positives (P_s+) oder negatives Vorzeichen (P_s-) haben.^[10] Es besteht meist ein direkter Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von P_s und der Konfiguration des stereogenen Zentrums der Verbindung.

Verbindung **1** jedoch zeigt eine temperaturabhängige Umkehr des Vorzeichens der spontanen Polarisation (Abbildung 3).^[11] Diese Umkehr konnte mit den Theorien der

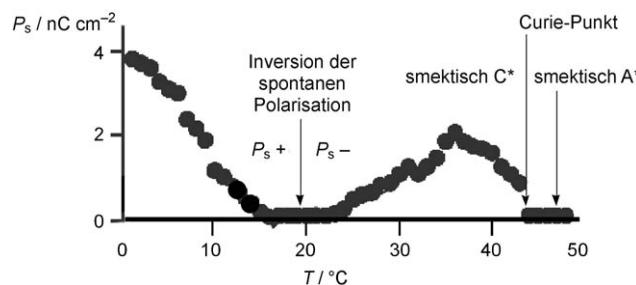


Abbildung 3. Betrag der spontanen Polarisation von Verbindung **1** in Abhängigkeit von der Temperatur.

damaligen Zeit nicht erklärt werden, und so wurde ein Modell vorgeschlagen, bei dem zwei Konformere A und B, die eine entgegengesetzte Polarisation bewirken, miteinander in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen.^[11] Bei hohen Temperaturen dominiert dann beispielsweise das Konformer A, bei tiefen das Konformer B. Allerdings implizierte dieses Modell, dass sich A und B ineinander umwandeln, d.h., dass die Konzentrationen fluktuieren. Als Konsequenz aus dieser Theorie muss die ferroelektrische smekti sche C*-Phase als inhomogen und aus möglicherweise schnell fluktuierenden und sich ineinander umwandelnden Domänen aufgebaut angesehen werden. Dieses Postulat wurde durch pyroelektrische Messungen gestützt, die ergaben, dass die Inversionstemperatur von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes abhängt. Aus diesen Messungen wurde die effektive Clustergröße abgeleitet; sie beträgt ungefähr (20 ± 6) Å in jeder Raumrichtung.^[7]

Die Frage nach der Art der fluktuierenden Domänen ist jedoch immer noch unbeantwortet. Immerhin wurde die Energiebarriere für Verbindungen wie **1** bestimmt; sie ähnelt der für die Umwandlung zwischen der *gauche*- und der *trans*-Konformation der lokalen Struktur des stereogenen Zentrums (Abbildung 4). Die induktiven Effekte am stereogenen Zentrum bewirken, dass die beiden Konformere zu entgegengesetzten spontanen Polarisationen führen, sodass ein Mechanismus für das Umkehrphänomen angegeben werden kann. Es wurde daher vorgeschlagen, dass die *gauche*- und

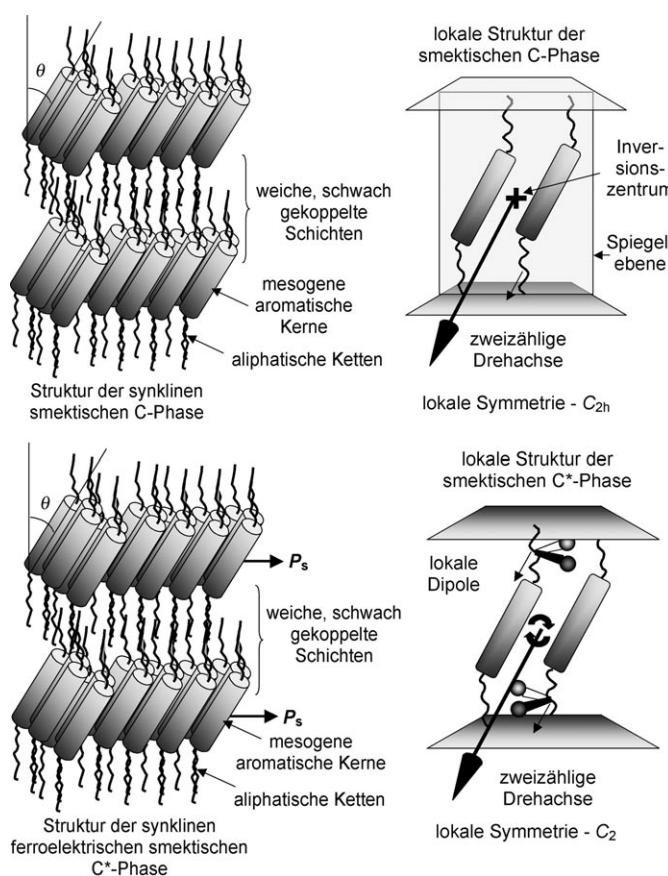


Abbildung 2. Die lokalen Symmetrieelemente der achiralen smektischen C-Phase (oben) und der chiralen smektischen C*-Phase (unten). Letztere ist ferroelektrisch und mit positiver spontaner Polarisation (P_s+) abgebildet. Bei negativem P_s würde die polare C_2 -Achse in die Zeichenebene hinein zeigen.

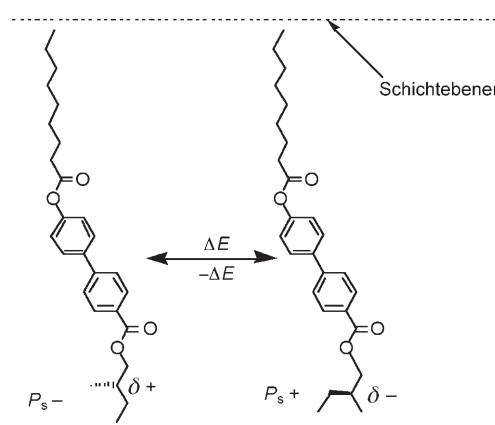


Abbildung 4. *Trans*- und *gauche*-Konformere, deren aromatische Kerne stärker zur Schichtnormalen gekippt sind als die aliphatischen Ketten und die Gesamt moleküle im Mittel. Diese Art der Schichtstruktur geht aus den Röntgenmessungen von Bartolino et al. hervor.^[12]

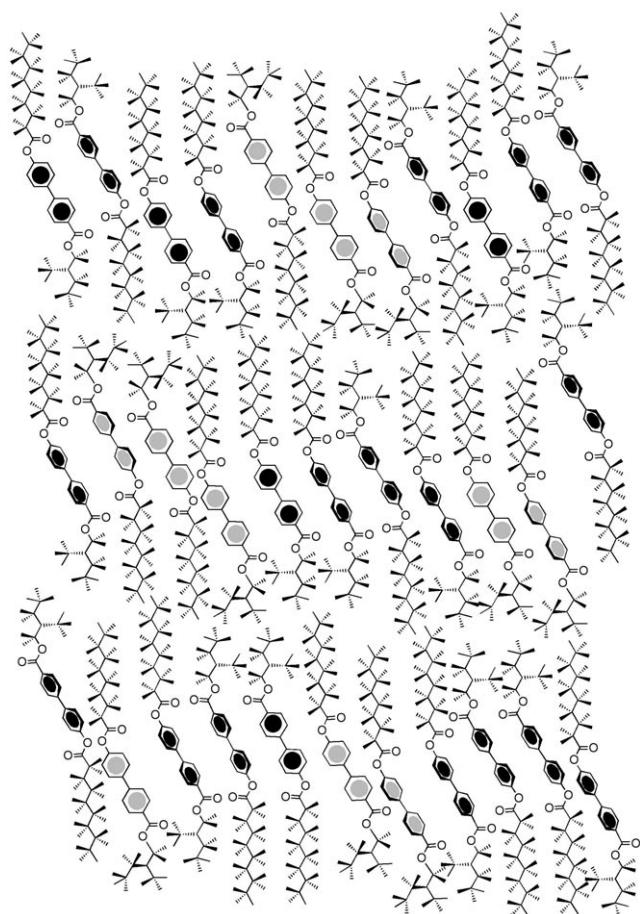


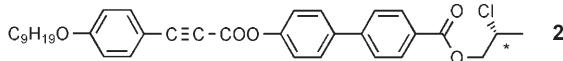
Abbildung 5. Fluktuierende Domänen der Konformere A und B in einem ferroelektrischen Flüssigkristall.

trans-Konformere als lokale Template für die Bildung und Packung ähnlicher Konformere in einem zeit- und temperaturabhängig fluktuierenden System dienen. Eine Momentaufnahme des fluktuierenden Systems aus A- und B-Konformeren ist in Abbildung 5 gezeigt. In einem realen System wären allerdings mehr Konformere und Domänen zu erwarten.

Ein weiteres wohlbekanntes Phänomen in flüssigkristallinen Phasen klassischer starrer, stabförmiger Mesogene, das nicht ohne Weiteres durch die Kontinuumstheorie erklärt werden kann, ist die Helixinversion in der chiralen smektischen C*-Phase und der chiralen nematischen Phase in Ein-komponentensystemen (ein Enantiomer) wie **2** bis **5** (Schema 1).^[13,14] Auch diese Inversionsphänomene lassen sich durch Spezies im Gleichgewicht erklären, die eine rechts- oder linksgängige Helix induzieren. Die Gleichgewichtskonzentrationen hängen von der Temperatur ab.

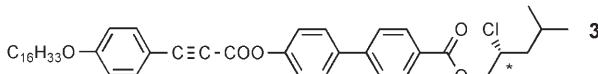
Wie bereits erwähnt können die Eigenschaften der nematischen Phase klassischer stab- oder scheibenförmiger Mesogene typischerweise gut durch die Kontinuumstheorie beschrieben werden. Allerdings gibt es Fälle, in denen fluktuierende Molekülcluster in der nematischen Phase nachgewiesen wurden. Diese fluktuierenden Gruppen werden oft als cybotaktische Gruppen beschrieben, und mit Fluktuationen

Helixinversion in der cholesterischen Phase



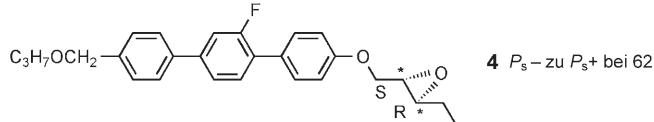
kristallin 103 SmA* 137 N*_B 141 N*_∞ 143 N*_I 166 °C I

Helixinversion in der smektischen C*-Phase



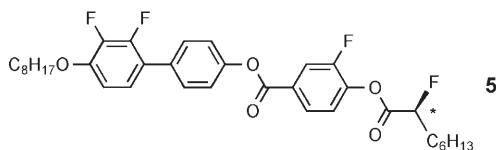
kristallin 60 SmC * 43 SmC * 49 SmC * 101 SmA * 113 TGBA * 114 N * 116 BP 117 °C |

Helixinversion in der cholesterischen und der SmC*-Phase sowie P_S -Inversion



kristallin 59 SmC*, 46 SmC*, 47 SmC*, 103 N*, 106 N*, 112 N*, 159 BP 164 °C |

Helixinversion in der cholesterischen Phase



kristallin 90 SmC* 139 N*_B 140 N*_m 140 N*_L 150 °C |

Schema 1. Verbindungen, die Helixinversion in Einkomponentensystemen zeigen. L = linksgängige Helix, R = rechtsgängige Helix, ∞ = unendliche Helixganghöhe.

smektischer A- oder C-Phasen im Temperaturbereich der nematischen Phase in Verbindung gebracht. Jedoch konnten bisher keine messbaren thermodynamischen Änderungen im Zusammenhang mit solchen Fluktuationen nachgewiesen werden. Zeitabhängige Clusterbildung und Domänenbildung stabförmiger Mesogene wurde auch in der Nähe des Übergangs zwischen der isotropen Flüssigkeit (I) und der Twist-Grain-Boundary(TGB)-Phase, der Blauen Phase (BP) und der kubischen D-Phase gefunden.^[15]

Im festen Zustand ist die Bildung von Domänen eine vernünftige Annahme, aber in fluiden Systemen ist nicht zu erwarten, dass Domänen lange Zeit stabil bleiben. Daher ist bei der Domänenbildung in Flüssigkristallen stets die Zeitabhängigkeit zu berücksichtigen.

Dieses Bild von der Struktur einer flüssigkristallinen Phase als System schnell fluktuierender Domänen erinnert an die frühen Versuche, den flüssigkristallinen Zustand anhand molekularer Wechselwirkungen zu beschreiben. Die resultierende Hypothese wurde als Schwarmtheorie flüssiger Kristalle bekannt. Sie interpretiert den flüssigkristallinen Zustand als Ergebnis der intermolekularen Wechselwirkungen in Gleichgewichten gemäß der statistischen Thermodynamik. In der Kontinuumstheorie ist die molekulare Interpretation der makroskopischen Parameter mehr oder weniger aufgegeben, aber nicht vollständig unterdrückt,^[16] während gerade molekulare Wechselwirkungen die Grundlage der Schwarmtheorie bilden.

Die Schwarmtheorie war ursprünglich von Bose vorgeschlagen worden; sie wurde bis in die 1960er Jahre als Basis

für die Interpretation experimenteller Ergebnisse verwendet und von Ornstein et al. erweitert.^[17] Bose nahm an, dass Flüssigkristallphasen aus Schwärmen von mehr oder weniger parallel orientierten Molekülen aufgebaut sind und dass diese anisotropen Schwärme in heftiger dynamischer thermischer Bewegung sind, sodass die Masse als ganzes isotrop ist. Es führte aus, dass die Schwärme von ähnlicher Größe sein sollten wie Kolloide, also kleiner als die Wellenlänge des Lichts. Boses Konzept hat das überraschende Ergebnis, dass die Kräfte zwischen den Molekülen zu einem hohen Ordnungsgrad in den Schwärmen und daher zu einer hohen Doppelbrechung führen, während die Kräfte zwischen den Schwärmen so gering sind, dass die Masse als Ganzes isotrop und vollständig ungeordnet ist.

Allerdings war die Schwarmtheorie unbefriedigend, wenn es darum ging zu erklären, ob aus Schwärmen aufgebaute Systeme als Phasen im thermodynamischen Sinn gelten können, die eine genau definierte Grenzfläche beim Übergang in die isotrope Flüssigkeit und definierte Phasenumwandlungstemperaturen zwischen den Mesophasen aufweisen.

Nach Gibbs ist eine Phase ein homogenes System im thermodynamischen Gleichgewicht, egal ob es aus Atomen, Molekülen oder kolloidalen Teilchen besteht. Das heißt, dass das Prinzip der Homogenität von der Größe der Elemente abhängt, aus denen das System besteht, und von der Ebene der Beobachtung. Für größere Elemente gelang es Zocher et al. zu zeigen, dass bestimmte, insbesondere lyotrope Phasen aus kolloidalen oder Nanopartikeln bestehen können, die dann als „Phasen höherer Ordnung“ oder „Superphasen“ bezeichnet werden.^[18]

In den letzten Jahren haben sich die chemischen Strukturen flüssigkristalliner Materialien oft radikal von den klassischen Entwürfen verabschiedet, die aus Reinitzers Tagen überliefert waren und in denen starre stab- oder scheibenförmige Mesogene verwendet wurden, um flüssigkristalline Phasen zu erhalten. In der Tat hat die Entdeckung, dass bei gebogenen Molekülen ganze Familien neuer Mesophasen auftreten können, zu Untersuchungen der flüssigkristallinen Eigenschaften von Materialien mit einer großen Bandbreite an Molekülstrukturen geführt – von Pyramiden zu Kreuzen und dendritischen Molekülen.^[19]

Dieser Aufsatz gibt Beispiele für das ungewöhnliche Mesphasenverhalten unkonventioneller Molekültopologien. Die ungewöhnlichen Formen, Wechselwirkungen, Topologien und Größen in diesen Systemen können Templateffekte und die Bildung fluktuierender Domänen oder Cluster aufgrund eingeschränkter Bewegungsmöglichkeiten zur Folge haben. Es werden Beobachtungen beschrieben wie 1) die Stabilisierung von Mesophasen durch Konformationsänderungen in Systemen mit verformbarer Molekülgestalt, 2) die Topologien supermolekularer und selbstorganisierter supramolekularer Systeme, 3) die Grenzflächenerkennungsprozesse von Superstrukturen, 4) die durch Endgruppen vermittelte Übertragung von Informationen über Schichtgrenzen hinweg und 5) die Amplifikation von Informationen in Mesphasen.

All diese Phänomene implizieren, dass die Längenskalen, mit denen wir gewöhnlich Flüssigkristalle beschreiben, hier

nicht unbedingt gültig sind. Die ungewöhnliche Natur, Stärke und Kombination der molekularen Wechselwirkungen in diesen neuartigen Systemen führt zu einem Bruch der scheinbaren Homogenität auf der Beobachtungsebene. Es scheint daher nötig zu sein, dass wir flüssigkristalline Systeme als fluktuierende und sich dynamisch ändernde Fluide mit mehreren Hierarchieebenen betrachten, in denen sich molekulare Wechselwirkungen in lokalisierten supra- und supramolekularen Strukturen durch Selbstorganisationsprozesse manifestieren (Abbildung 6).

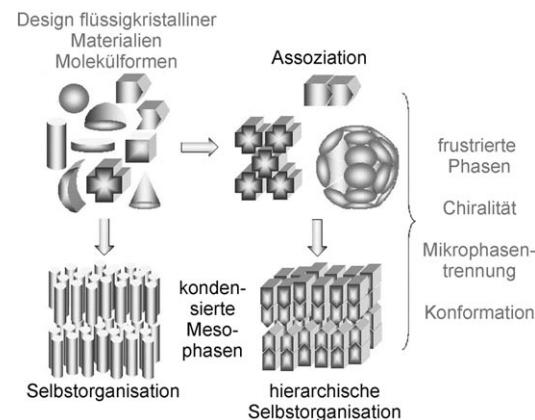


Abbildung 6. Strukturen, die von Flüssigkristallen durch hierarchische Selbstorganisation gebildet werden.

2. Topologie und Verformungen der Gestalt in supermolekularen Systemen

Früher wurde die Gestalt kleiner Moleküle, mit denen flüssigkristalline Phasen erzeugt werden sollten, durch Stäbe, Scheiben oder Kugeln beschrieben. Zur Beschreibung lyotroper Systeme wurden Amphiphile als separate Klasse eingeführt. Untersuchungen kleiner Moleküle beherrschten das Feld, da eine enge Verbindung zwischen dem Moleküldesign und kommerziellen Anwendungen bestand. Erst in den letzten zwanzig Jahren wurden Substanzen mit ungewöhnlichen, häufig hybriden Strukturen hinsichtlich ihrer mesogenen Eigenschaften untersucht. Insbesondere phasidische Substanzen mit Molekülstrukturen, die teils Stab, teils Scheibe sind, bilden sowohl smektische als auch columnare Strukturen. Kürzlich wurden Moleküle mit gebogenen Strukturen untersucht, und dabei wurde eine Vielzahl neuer Phasen entdeckt, von denen viele ferroelektrisch oder ferrielektrisch sind – nicht weil die Moleküle chiral sind, sondern wegen der reduzierten Symmetrie der Mesophase.

Bei den super- und supramolekularen Flüssigkristallen wurden eigentlich gleiche Strukturen mit einer Vielzahl an Begriffen beschrieben, was vor allem bei komplexeren Strukturen zu einiger Verwirrung geführt hat. Abbildung 7 zeigt einige Molekülarchitekturen, die geeignet sind, die Strukturen supermolekularer Flüssigkristalle zu beschreiben. Beispielsweise können zwei mesogene Einheiten, d. h. Reste, die die Bildung von Mesophasen bewirken, an ihren Enden (terminal) verknüpft werden, um lineare supermolekulare Materialien zu erhalten. Sind die beiden Mesogene identisch,

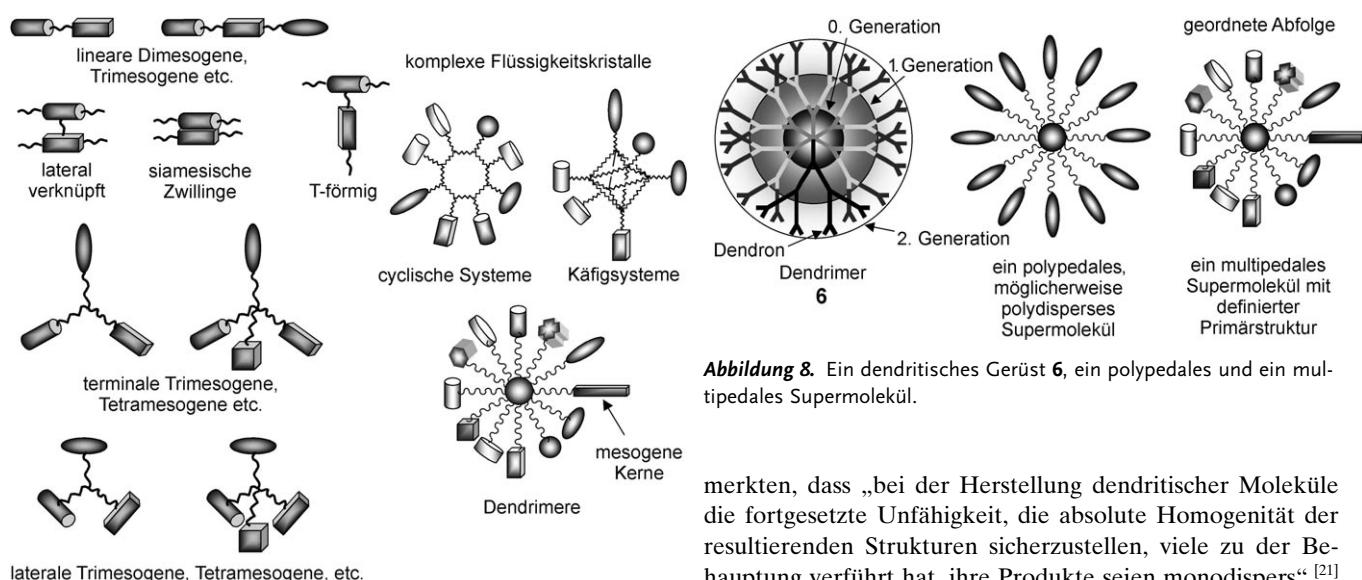


Abbildung 7. Vorlagen für das Design flüssigkristalliner supermolekulärer Verbindungen. Die Mesogene sind durch verschiedene Formen wiedergegeben, doch können auch nur Mesogene mit der gleichen Struktur für den Aufbau einer supermolekularen Verbindung verwendet werden (Homosysteme).

spricht man von Dimeren, andernfalls von Dimesogenen. Die mesogenen Einheiten können auch seitlich (lateral) miteinander verknüpft werden oder so, dass man T-förmige Dimere oder Dimesogene erhält (eine Einheit lateral, die andere terminal). Bei Trimesogenen ist die Situation komplizierter, da nicht nur lineare und laterale Verknüpfungen möglich sind, sondern auch supermolekulare Strukturen, in denen die mesogenen Einheiten an einem zentralen Punkt verknüpft sind, sodass ein molekularer Knoten entsteht. Auf ähnliche Art können Tetra-, Penta- und höhere mesogene Supermoleküle hergestellt werden. Eine größere Zahl mesogener Einheiten kann an ein Zentrum gebunden werden, indem ein zentrales Gerüst verwendet wird, auf dem die Mesogene aufgebaut werden. Es können cyclische, käfigartige oder hyperverzweigte Strukturen verwendet werden. Die Möglichkeiten für den Entwurf supermolekularer Strukturen werden so nahezu unendlich.^[20]

Betrachtet man nur Flüssigkristalle, die auf Gerüststrukturen mit mesogenen Einheiten aufbauen, so kann man sich supermolekulare Materialien als dendritische Strukturen denken, wenn die mesogenen Einheiten alle identisch sind. Abbildung 8 zeigt die allgemeine Struktur eines Dendrimers **6**, in dem verzweigte hierarchische Einheiten Schale-auf-Schale verknüpft sind, um so die Generationen des Dendrimers zu bilden. Bei identischen mesogenen Einheiten an der Oberfläche des dendritischen Gerüsts liegt ein dendritischer Flüssigkristall oder ein polypedales (ein Objekt mit mehreren gleichen „Füßen“) Supermolekül vor. Sind die mesogenen Einheiten unterschiedlich, hat das Supermolekül viele verschiedene „Füße“ und wird daher als multipedal bezeichnet. Es gibt einen wichtigen Unterschied zwischen diesen beiden Typen von Supermolekülen: Das polypedale ist polydispers wie ein Polymer, das multipedale ist es nicht, es hat eine definierte Primärstruktur wie ein Protein. Newkome et al. be-

merkten, dass „bei der Herstellung dendritischer Moleküle die fortgesetzte Unfähigkeit, die absolute Homogenität der resultierenden Strukturen sicherzustellen, viele zu der Behauptung verführt hat, ihre Produkte seien monodispers“.^[21]

2.1. Der Ablauf der Selbstorganisation

Die Weise, in der Mesophasen Supermoleküle ausbilden, hängt im Wesentlichen von einfachen Strukturmerkmalen ab, wie der Dichte der mesogenen Einheiten, die mit der Peripherie des zentralen Gerüsts verknüpft sind, und dem Ausmaß der Entkopplung vom Gerüst (Abbildung 9). Beispielsweise kann die Dichte der mesogenen Einheiten an der Peripherie die Topologie der Struktur des Supermoleküls von stabförmig über scheibenförmig zu kugelförmig ändern.

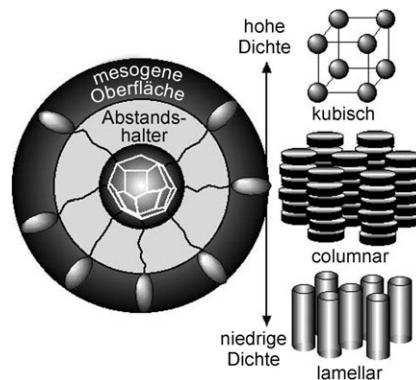
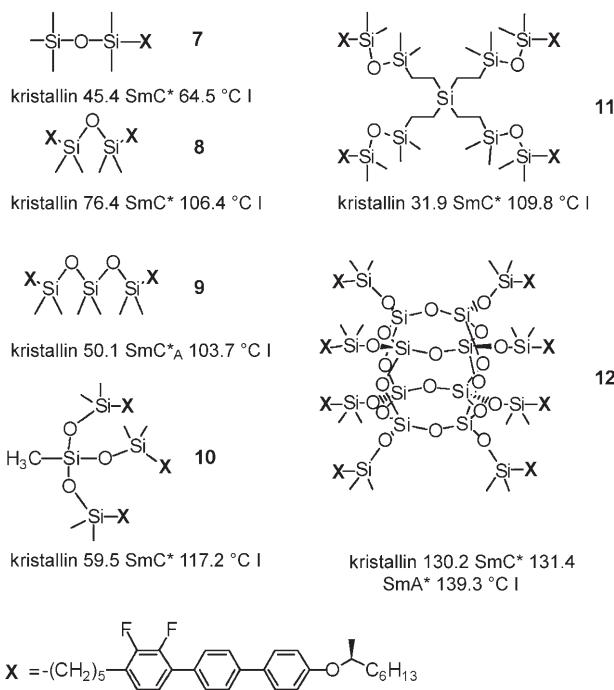


Abbildung 9. Einfluss der Zahlendichte von Mesogenen auf der Oberfläche einer supermolekularen Struktur auf die Bildung diverser Mesophasen.

Selbstverständlich kann man auch das Gerüst verändern und die mesogenen Einheiten beibehalten. Schema 2 zeigt die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung, in der mesogene (S)-4'-(oct-2-yloxy)-2,3-difluorphenyl-Einheiten (**X**) an verschiedene Gerüste geknüpft wurden (**7–12**). Von Dimeren über Trimere bis zu Tetrameren bilden alle Supermoleküle smektische C*-Phasen. Erst beim Octamer **12** tritt auch eine smektische A*-Phase auf. Diese Ergebnisse belegen, dass smektische Polymorphie in einem System mit



Schema 2. Einfluss einer systematischen Variation des Gerüsttyps auf die flüssigkristallinen Eigenschaften bei Verwendung des gleichen Mesogens **X**.^[22]

stabförmigen Topologien möglich ist. Interessant ist auch, dass der Übergang von der smektischen C*- in die isotrope oder in die A*-Phase bei allen Materialien mit Ausnahme von **7** bei in Anbetracht ihrer Größe ähnlichen Temperaturen stattfindet, was darauf hindeutet, dass die flüssigkristallinen Eigenschaften wesentlich durch die mesogenen Einheiten und nur in geringem Maß durch das Gerüst festgelegt werden. Die Verformung findet am einfachsten vom Gerüst entfernt statt, obwohl die verknüpfende Kette zwischen den mesogenen Einheiten und dem Gerüst relativ kurz ist (fünf CH_2 -Gruppen).

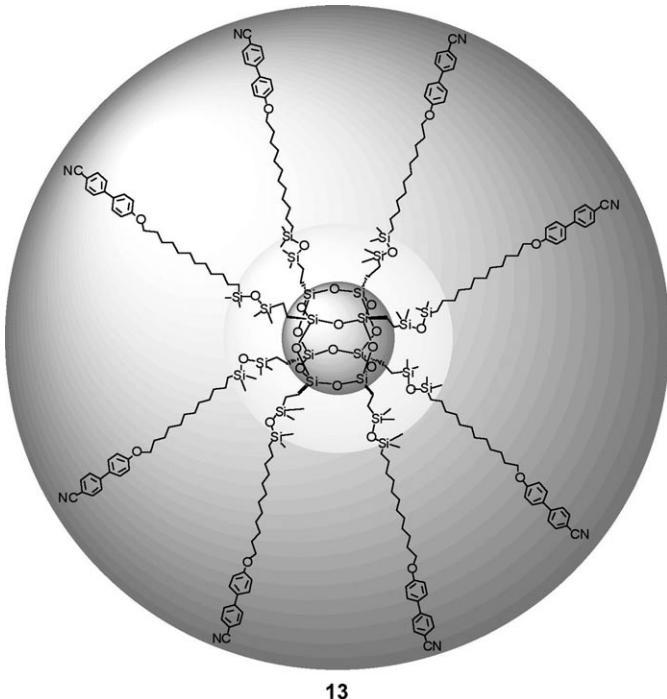
Doch nicht nur die Verformbarkeit der Strukturen von Supramolekülen auf molekularer Ebene, sondern auch die Tatsache, dass sich bei gegebener Molekülarchitektur die Gestalt aufgrund externer Bedingungen wie Temperatur oder Druck ändern kann, kann das Auftreten verschiedener selbstorganisierter Mesophasenstrukturen und Phasenfolgen erklären.

2.2 Die Orientierung der Mesogen-Anbindung

Bisher gibt es keine umfangreichen Untersuchungen über den Einfluss des Mesogentyps (Stab, Scheibe oder Kugel) am zentralen Gerüst auf die Bildung von Mesophasen; von stabförmigen Mesogenen ist allerdings gut bekannt, dass ihre Orientierung die Art der Mesophase und die Polymorphie etwaiger smektischer Phasen stark beeinflussen kann. Genauso wie bei flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren (SCLCPs) führt die laterale oder Side-on-Anbindung von mesogenen Einheiten oft zu supramolekularen Systemen mit nematischen Phasen, während bei

terminaler oder End-on-Anbindung oft smektische Phasen gefunden werden.

Zunächst wird eine Beispielstudie diskutiert, in der die Gerüststruktur nicht verändert wurde und mesogene Gruppen terminal oder aber lateral angebunden sind. Das Supramolekül **13** ist ein Octamer auf der Basis von Octasilses-



quioxan.^[23] Die Substanz wurde gereinigt, bis sie laut HPLC- und ^{29}Si -NMR-Messungen keine Verunreinigungen mehr enthielt und monodispers war. Wie das Silsesquioxanderivat **12** (Schema 2) zeigt diese Verbindung eine smektische Polymorphie mit einer A- und einer C-Phase. Die Verwendung von Cyanobiphenyl-Resten führt zu interessanten dielektrischen Eigenschaften, und das Vorhandensein einer smektischen C-Phase legt nahe, dass die Einführung von Chiralität Ferro- und Pyroelektrizität induzieren würde. Die Phasenfolge SmC-SmA-I belegt, dass die dendritische Struktur des Supramoleküls auf eine stabartige Form beschränkt ist; diese stabartigen Konformere kippen am Übergang von der A- zur C-Phase gegen die Schichtnormale (Abbildung 10). Folglich

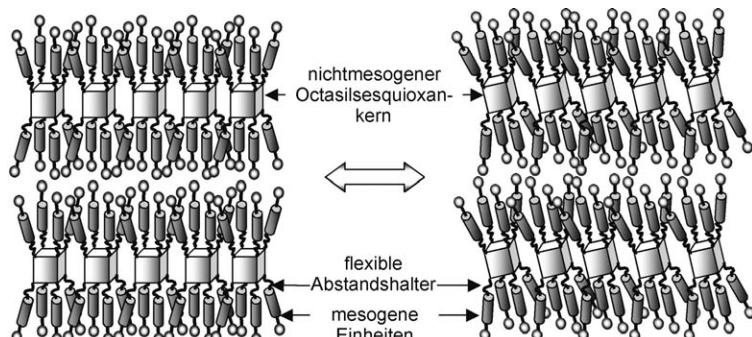
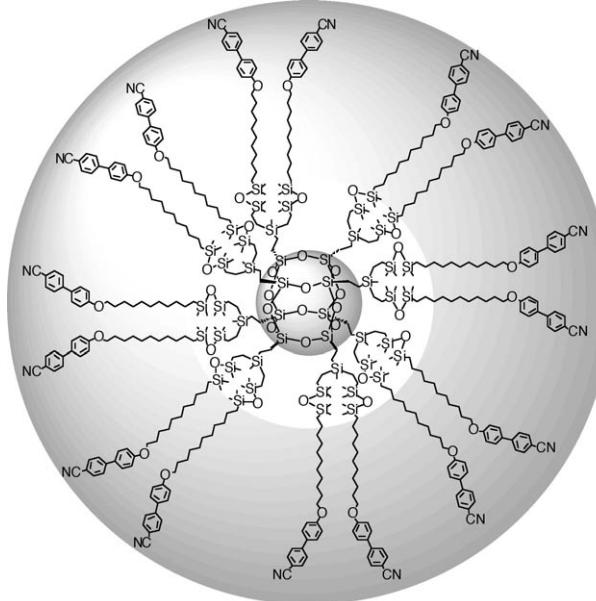


Abbildung 10. Doppelschichtstruktur der smektischen A- (links) und smektischen C-Phase von **13** (rechts). Die acht mesogenen Einheiten pro Molekül werden ohne Auftreten einer Krümmung in die Schichten gepackt.

liegen sowohl in der A- als auch in der C-Phase alternierende organische und anorganische Schichten vor. Da sich diese beiden Schichten in den Brechungsindices unterscheiden, besteht die Mesophase gewissermaßen aus nanostrukturierten doppelbrechenden Platten.

Die Zahl der mesogenen Einheiten in der Peripherie kann auf 16 erhöht werden. Das so erhaltene Polyped **14** wies die

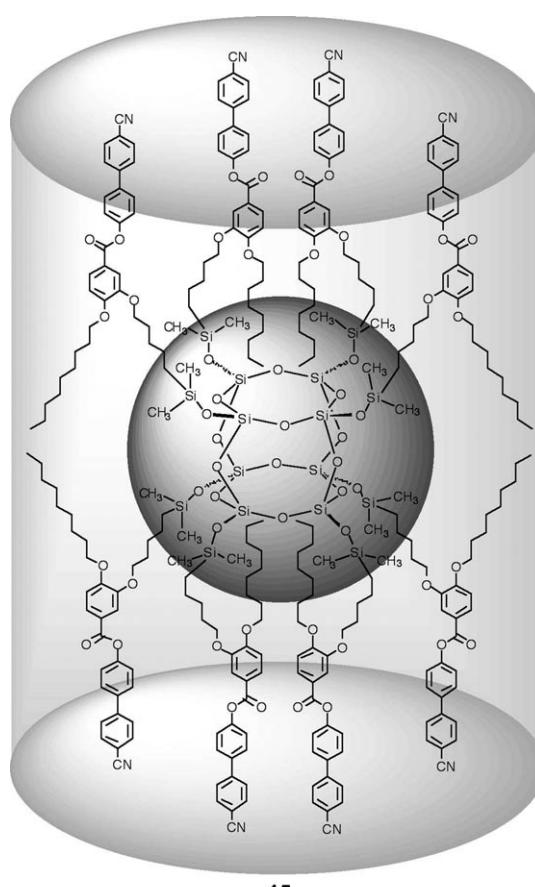


14

$M_w / M_n = 1.06$; Bedeckung (NMR):
 14 ± 2 Mesogene pro Molekül

Phasenfolge $g \rightarrow 17.5 \text{ SmC} \rightarrow 63.1 \text{ SmA} \rightarrow 91.7 \text{ CI}$ auf (g: glasartig). Die effektive Verdopplung der Zahl der mesogenen Einheiten gegenüber **13** ($g \rightarrow 12.8 \text{ kristallin} \rightarrow 4.7 \text{ kristallin} \rightarrow 39.0 \text{ SmC} \rightarrow 74.2 \text{ SmA} \rightarrow 102.9 \text{ CI}$) führte also zu einer Erniedrigung der Klärtemperatur, der Temperatur des SmA-SmC-Übergangs und der Glastemperatur. Dieses thermische Verhalten steht im Gegensatz zu dem, das man für gewöhnlich bei flüssigkristallinen Dendrimeren auf der Basis flexibler Kerne findet, bei denen mit zunehmender Zahl an Generationen die Klärtemperatur steigt und die Glastemperatur im Wesentlichen konstant bleibt.^[24]

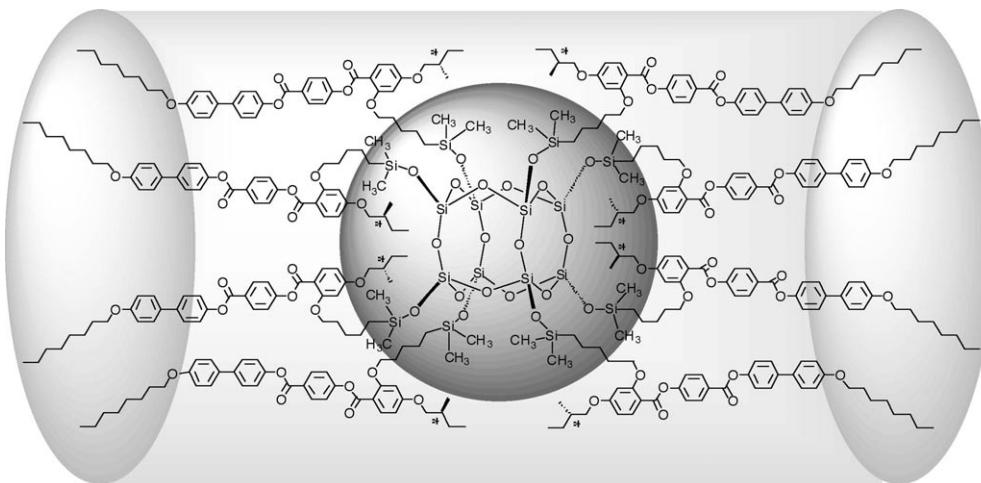
Das Mesphasenverhalten von **14** impliziert, dass das Dendrimer eine annähernd stabförmige Gestalt haben muss, um Schichten zu bilden, in denen die Moleküle ungeordnet sind und wobei die Schichtstruktur diffus ist; der mesogene Zustand verformt also die globuläre Umgebung des Dendrimers. Dies ist angesichts der Verdopplung der Zahl



15

der mesogenen Einheiten pro Octasilsesquioxaneinheit bemerkenswert, da man wegen deren Bündelung um die Kerne herum eher eine Krümmung bei der Packung erwarten würde.

Werden die mesogenen Einheiten dagegen anders als im Supermolekül **13** nicht terminal, sondern lateral angebunden (Supermolekül **15**), wird die Bildung einer enantiotropen nematischen Phase, wenn auch nur in einem schmalen Temperaturbereich, beobachtet ($g \rightarrow 25 \text{ kristallin} \rightarrow 48.9 \text{ N} \rightarrow 51.8 \text{ CI}$).^[25] Damit ist klar, dass man die Art der gebildeten Mesophase über die Art der Anbindung der mesogenen Einheiten an den Kern beeinflussen kann.



16

Da lateral angebundene mesogene Einheiten zur Bildung nematischer Phasen führen können, kann durch Anbinden chiraler Mesogene an das Octasilsesquioxangerüst eine chirale nematische Phase in diese Klasse von Verbindungen eingeführt werden. Das vierte Supermolekül (**16**) belegt dies. Das Molekül hat die Größe eines kleinen globulären Proteins und bildet wie erwartet eine chirale nematische Phase mit einer helicalen Überstruktur. Diese Phase ist über einen ungewöhnlich breiten Temperaturbereich stabil: von nahe der Raumtemperatur bis zum Übergang in die isotrope Phase bei 116.9°C.^[26] Abbildung 11 zeigt links die lokale nematische Struktur mit einer stab- oder röhrenförmigen Darstellung der Supermoleküle **16**, wobei angenommen wird, dass sich deren mesogene Einheiten durchdringen. In der chiralen nematischen Phase ist der nematischen Ordnung eine helicale Überstruktur überlagert (Abbildung 11 rechts).

Die Helixganghöhe der supermolekularen Verbindung **16** ist mit 2 µm angesichts der Molekülabmessungen recht gering und etwa genauso groß wie die Ganghöhe, die von den Mesogenen allein, ohne die Seitenketten, induziert würde. Allerdings hängt die Ganghöhe im Gegensatz zu der der einzelnen Mesogene kaum von der Temperatur ab. An der Oberfläche der Supermoleküle findet also molekulare Erkennung statt, ähnlich wie an den erkennenden Oberflächen von grenzflächenaktiven Systemen und Janus-Körnern, wie sie von de Gennes beschrieben wurden.^[27]

Durch Wechsel des Anknüpfungspunktes der mesogenen Einheiten und durch Einführung stereogener Zentren ließ

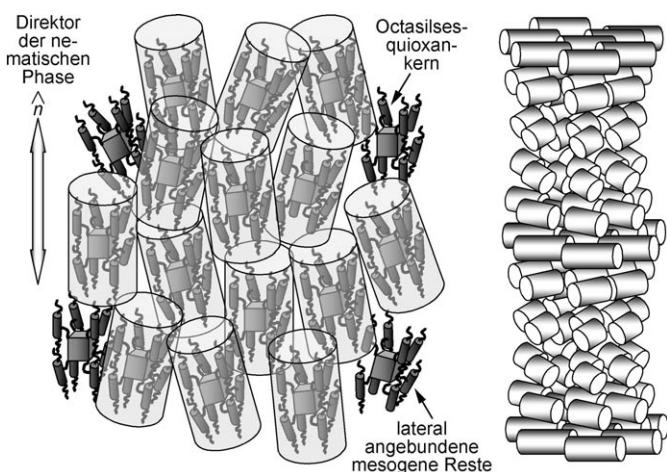
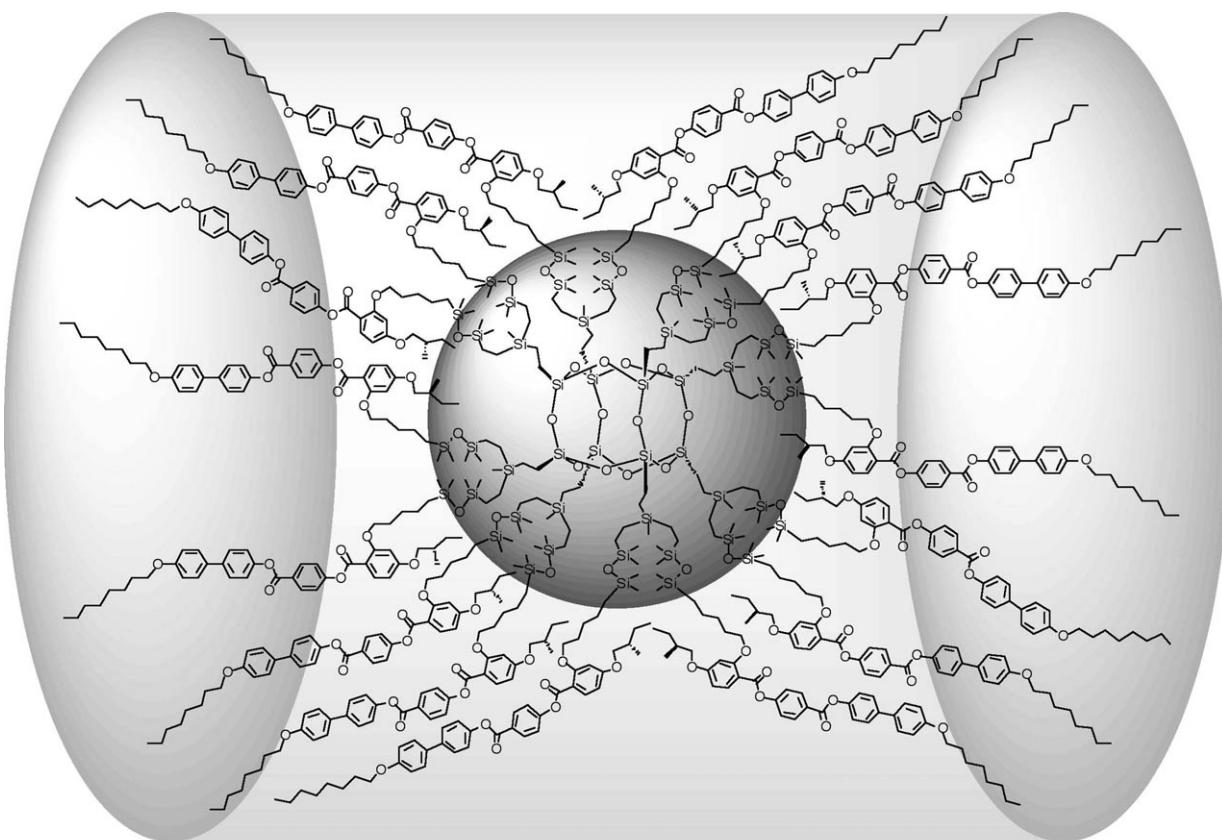


Abbildung 11. Lokale nematische Struktur (links) und helicale Überstruktur (rechts) der chiralen nematischen Phase des Dendrimers **16**.

sich somit zeigen, dass supermolekulare Verbindungen bei Verformung hin zu stabähnlichen Strukturen Polymorphie aufweisen und helicale Überstrukturen bilden können. Wird die Dichte der mesogenen Einheiten durch Verzweigung des Gerüsts erhöht, sodass die doppelte Zahl an mesogenen Einheiten angebunden werden kann, lassen sich die Auswirkungen der Änderungen der Molekülgestalt untersuchen. Dies wurde anhand von Verbindung **17** mit 16 side-on ange-



bundenen mesogenen Einheiten getan. Sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen wurden chirale nematische, hexagonale ungeordnete columnare und rechtwinklige ungeordnete columnare Phasen beobachtet ($g5.4\text{Col}^*_{\text{rd}} 30\text{Col}^*_{\text{hd}} 102.3\text{N}^* 107.7\text{CI}$).^[28] Die Erhöhung der Dichte der mesogenen Einheiten beim Übergang vom Octamer **16** zum Hexadecamer **17** hat also einen Übergang von calamitischen zu columnaren Strukturen bewirkt. Allerdings ist die Bildung columnarer Phasen durch diese Art von Dendrimeren nur mit der Annahme zu erklären, dass die mesogenen Einheiten in ihnen den Octasilsesquioxankern so umgeben, dass kurze zylindrische Strukturen entstehen.

In der Tat passen die Röntgenstrukturdaten von **17** am besten zu einem Modell, das impliziert, dass das Dendrimer in der hexagonalen columnaren Phase eine zylindrische Form annimmt, bei der Höhe und Querschnitt ungefähr gleich sind. Die Hauptachsen der mesogenen Einheiten liegen parallel oder leicht gekippt zur Zylindernormalen, d.h., ihre Ausrichtung ähnelt der in einer nematischen Phase, und sie sind an der Zylinderoberfläche Seite an Seite gepackt. Diese bemerkenswerten neuen Mesophasenstrukturen, die im Wesentlichen Varianten von röhrenförmigen nematisch-columnaren Phasen sind, werden durch die Länge der Abstandshalter (fünf CH_2 -Gruppen) begünstigt, über die die Mesogene mit dem Dendrimerkern verknüpft sind. Dieser kurze Abstand verhindert die vollständige Entkopplung der Bewegung der Mesogene von der des Silsesquioxankerns und zwingt sie so zu einer engen Packung um den dendritischen Kern. Die Strukturen der „hexagonalen röhrenartigen oder nematisch-columnaren“ und der „rechtwinkligen röhrenartigen oder nematisch-columnaren“ Phase sind in Abbildung 12 wiedergegeben.

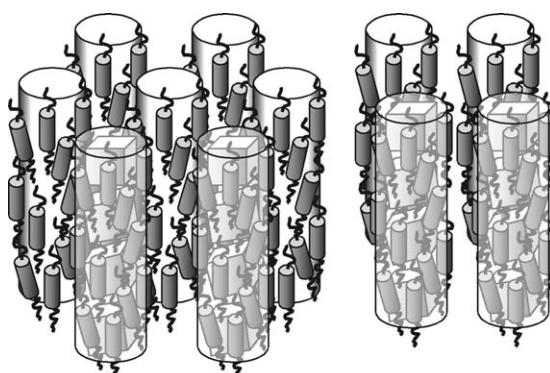


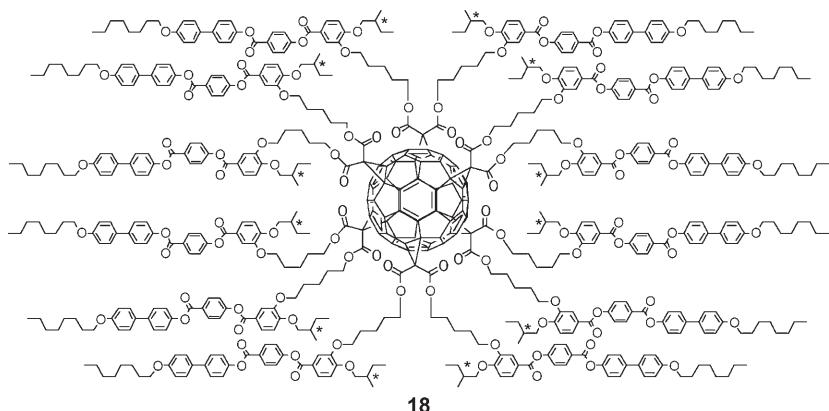
Abbildung 12. Hexagonale (links) und rechtwinklige columnare Phase (rechts).

Die hybriden Strukturen dieser neuartigen flüssigkristallinen Phasen sind möglicherweise Modellsysteme für die Entwicklung photonischer Materialien, in denen große Un-

terschiede im Brechungsindex zwischen den organischen und anorganischen Teilen durch das Design des Materials und das Auslösen von Selbstorganisation maßgeschneidert werden können. Darüber hinaus hat das Hexadecamer **17** in der chiralen nematischen Phase eine Ganghöhe von ungefähr 0.3–0.4 μm und reflektiert daher selektiv blaues Licht.

2.3. Nanomolekulare „Boojums“

Auch andere starre Käfigstrukturen als Octasilsesquioxan können als zentrales Gerüst verwendet werden. Beispielsweise hat die supermolekulare Verbindung **18** eine Struktur



mit den gleichen lateral angebundenen Mesogenen wie die Verbindung **17**, aber als Kern dient das Fulleren C_{60} .^[29] Durch Verzweigung wurden zwölf mesogene Einheiten symmetrisch an diesen Kern angebunden, sodass eine kugelförmige Struktur entstand. Wegen der lateralen Verknüpfung der mesogenen Einheiten wird auch hier eine chirale nematische Phase gebildet. Die Substanz erstarrt bei 47°C glasartig, und beim Erhitzen ist die chirale nematische Phase bis 103°C stabil.

Die Defekttexturen der Mesophase von **18** sind typisch für chirale nematische Phasen, außer dass sie lediglich nach Tempern erhalten wurden, was wahrscheinlich an der Viskosität der Substanz liegt. Daher wurde die Probe kurz unterhalb der Klärtemperatur getempert. Nach 24 h zeigten große Bereiche des Präparats Fingerprint-Defekte und die Grandjean-Textur (Abbildung 13). Anhand der Grandjean-Textur konnte der Drehsinn der helicalen Struktur als links-gängig identifiziert werden. Die Ganghöhe wurde aus der Zahl der Linien der Fingerprint-Textur pro Längeneinheit bestimmt. Bei Raumtemperatur wurde ein Wert von 2.0 μm erhalten. Dieser Wert ähnelt dem des chiralen Mesogens (1.7 μm) und der Malonatvorstufe (1.9 μm). Die Fullerenreste werden also durch die mesogenen Einheiten sehr effektiv abgeschirmt und stören die helicale supramolekulare Organisation der Mesophase nicht. Darüber hinaus führt die symmetrische Verteilung der mesogenen Einheiten über die Fullerenkugel zu deren effektiven Isolierung, sodass die C_{60} -Einheiten weniger leicht aggregieren können, was die Mesophasenbildung verhindern würde.

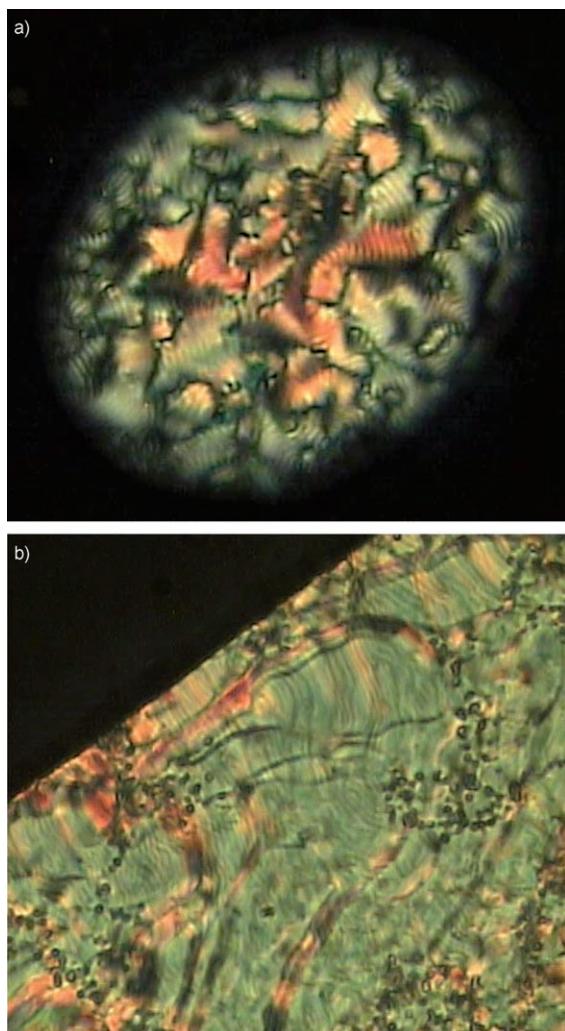


Abbildung 13. a) Fingerprint-Textur eines offenen Tropfens der Verbindung 18 und b) Grandjean-Textur der chiralen nematischen Phase.

Es ist auch interessant zu überlegen, wie die helicale Organisation von **18** beim Abkühlen aus der isotropen Phase zustande kommen könnte. Da der C_{60} -Kern der Verbindung kugelförmig ist und die mesogenen Einheiten über relativ kurze Methylenketten an ihn gebunden sind, ist eine symmetrische Anordnung um den Kern in der Flüssigkeit nicht unwahrscheinlich. Die beim Abkühlen auftretende helicale Organisation der chiralen nematischen Phase jedoch sollte das Ergebnis einer geordneten Packung der dendritischen Supramoleküle sein, d.h., sie werden nicht länger als sphärisch angesehen. Vergleicht man allerdings den Querschnitt des C_{60} -Kerns mit der Länge der mesogenen Einheiten, so wird klar, dass eine flexible, zufällige Packung dieser Einheiten um den Kern herum im flüssigkristallinen Zustand nicht möglich ist; vielmehr muss ihre Packung relativ zueinander sowohl an der Oberfläche als auch zwischen den Molekülen organisiert sein. Eine Möglichkeit wurde postuliert, bei der die mesogenen Einheiten parallel orientiert sind. Danach soll deren Orientierung beim Abkühlen der Verbindung in die flüssigkristalline Phase durch die Umgebung, beispielsweise die Oberfläche, selektiert werden. Dabei wird die Information

auf andere mesogene Einheiten, die an dasselbe sphärische Dendrimer geknüpft sind, und weiter auf die benachbarten dendritischen Supramoleküle übertragen.

Alternativ wurde für individuelle Dendrimermolekül eine spiralförmige Anordnung der mesogenen Einheiten mit Polen auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls vorgeschlagen (Abbildung 14). Das sphärische Dendrimer sollte

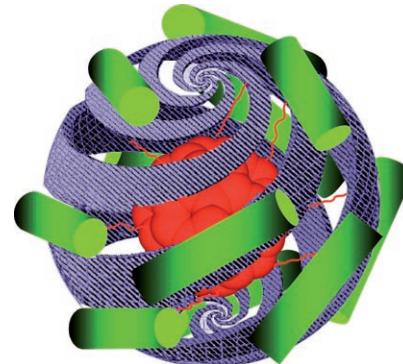


Abbildung 14. Vorgeschlagene helicale Struktur eines nanomolekularen Boojums.

also eine wohldefinierte chirale Oberfläche haben, sodass ein chirales Nanopartikel entsteht, ein nanomolekulares Boojum. Beim Packen der chiralen Nanopartikel sollte man erwarten dürfen, dass es durch chirale Erkennung an der Oberfläche gesteuert wird, sodass eine helicale supramolekulare Struktur entsteht. Mit anderen Worten: die chiralen supramolekularen Nanopartikel übertragen ihre lokale Organisation durch Amplifikation auf benachbarte Moleküle, was dazu führt, dass die Werte für das Verdrillungsvermögen größer und für die Helixganghöhe kleiner sind, als man es für solch große Moleküle erwarten würde.

2.4. Janus-Flüssigkristalle

Wie man an der Fähigkeit zur Bildung von Boojum-Nanostrukturen sehen konnte, ist einer der faszinierendsten Aspekte bei der Selbstorganisation komplexer Fluide das Verständnis der Art der molekularen Erkennung in Verbindungen mit unterschiedlich funktionalisierten Seiten. Solche supramolekularen Objekte können rechts und links oder oben und unten erkennen und unterscheiden, wie bereits von de Gennes beschrieben.^[27] Unter diesem Gesichtspunkt wurde ein neues Konzept für das Design selbstorganisierender funktioneller Flüssigkristalle mit dem Namen molekulare Janus-Flüssigkristalle erstellt (Abbildung 15).^[30] Diese Verbindungen haben segmentierte Strukturen aus zwei verschiedenen Mesogenen, die unterschiedliche Mesophasenstrukturen bevorzugen, am selben Gerüst, was zu riesigen Molekülen führt, die verschiedene Hemisphären haben („Janus“ bezeichnet hier Verbindungen mit zwei „Gesichtern“ wie Fluorkohlenstoffe/Kohlenwasserstoffe oder hydrophil/hydrophob; beispielsweise wurde kürzlich über ein Janus-Molekül mit Hydroxy- und Kohlenwasserstoffseiten berichtet^[31]). So bestehen die komplementären Verbindungen

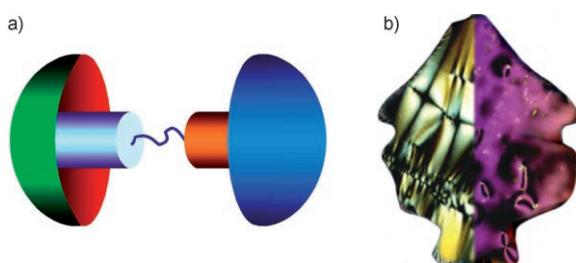
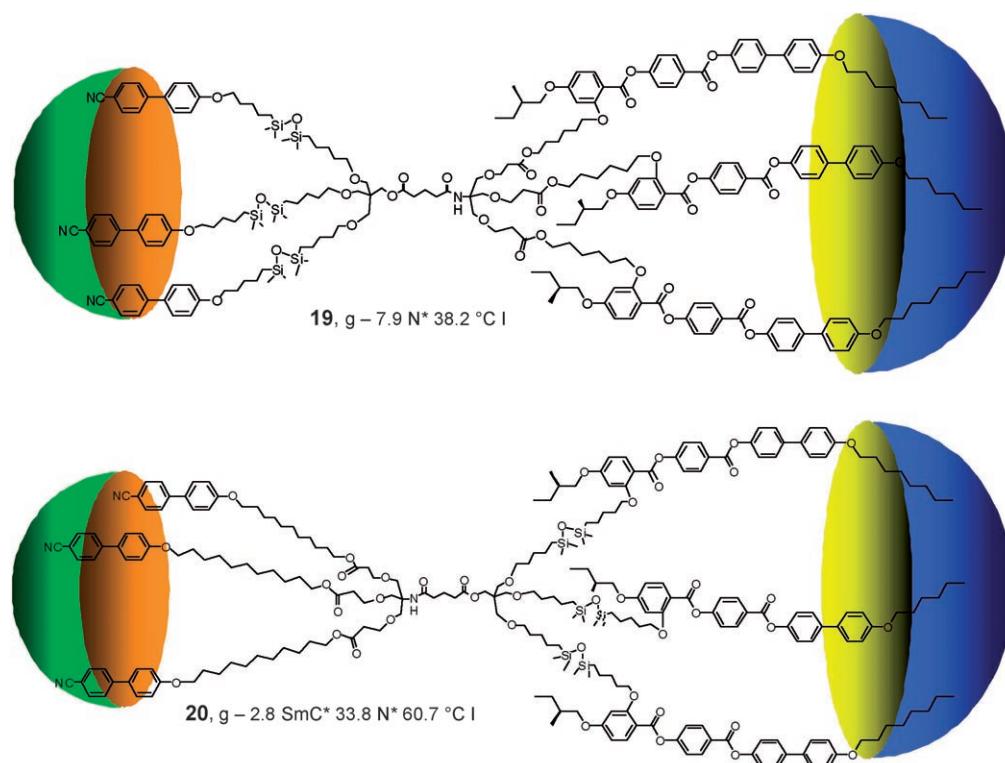


Abbildung 15. a) Design eines Janus-Flüssigkristalls; die beiden Hemisphären bestehen aus unterschiedlichen Mesogenen, die alleine unterschiedliche Mesophasen bilden würden; b) „zweigesichtiges“ System, das aus smektogenen und nematogenen Verbindungen besteht.

19 und **20** beide aus miteinander verknüpften Pentaerythritol- und Amino[tris(hydroxymethyl)]methaneinheiten, von denen eine drei Cyanobiphenyl- (CB, smektogen) und die andere drei chirale Phenylbenzoatreste (PB, chiral-nemato- gen) trägt.^[32]



Die supermolekulare Janus-Verbindung **19** zeigt nur eine enantiotrope Phasenumwandlung zwischen einer chiralen nematischen Phase und der isotropen Flüssigkeit; der Übergang ist breit und tritt bei 38.2 °C auf. Nur ein weiteres thermisches Ereignis wird beobachtet: ein Glasübergang bei –7.9 °C. Erst dreiwöchiges Stehenlassen bei Raumtemperatur führte zur vollständigen Kristallisation der Verbindung. Beim Erhitzen von Verbindung **20** dagegen traten ein breites endothermes Schmelzen ab 33.8 °C und danach ein Übergang vom flüssigkristallinen Zustand in die isotrope Flüssigkeit bei 60.7 °C auf. Beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit wurde

ein breiter, schwach exothermer Übergang ab 60.3 °C beobachtet, der die Umwandlung in die chirale nematische Phase kennzeichnet. Ein zweiter exothermer Übergang wurde beim Abkühlen ab 36.1 °C beobachtet, bei dem es sich um eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung in eine chirale smekti- sche C*-Phase handelt. Weiteres Abkühlen führte zu einem Glasübergang bei ca. –2.8 °C. Es sei auch darauf hingewiesen, dass die Bildung chiraler Mesophasen durch diese zwei Verbindungen bedeutet, dass die chirale nematische Phase thermochrom und die smektische C*-Phase ferro-, pyro- und piezoelektrisch ist.

Dieser Vergleich des Phasenverhaltens von **19** und **20** zeigt, dass es genügen kann, gleiche Arten und Mengen an mesogenen Einheiten relativ zum Kern unterschiedlich anzuordnen, um ein unterschiedliches Phasenverhalten auszu- lösen. Die Manipulation der Struktureinheiten (Mesogen, zentrales Gerüst und Verknüpfung) beim Design von Janus-Verbindungen ermöglicht die Auswahl des Mesphasentyps und daher der physikalischen Eigenschaften und Anwen-

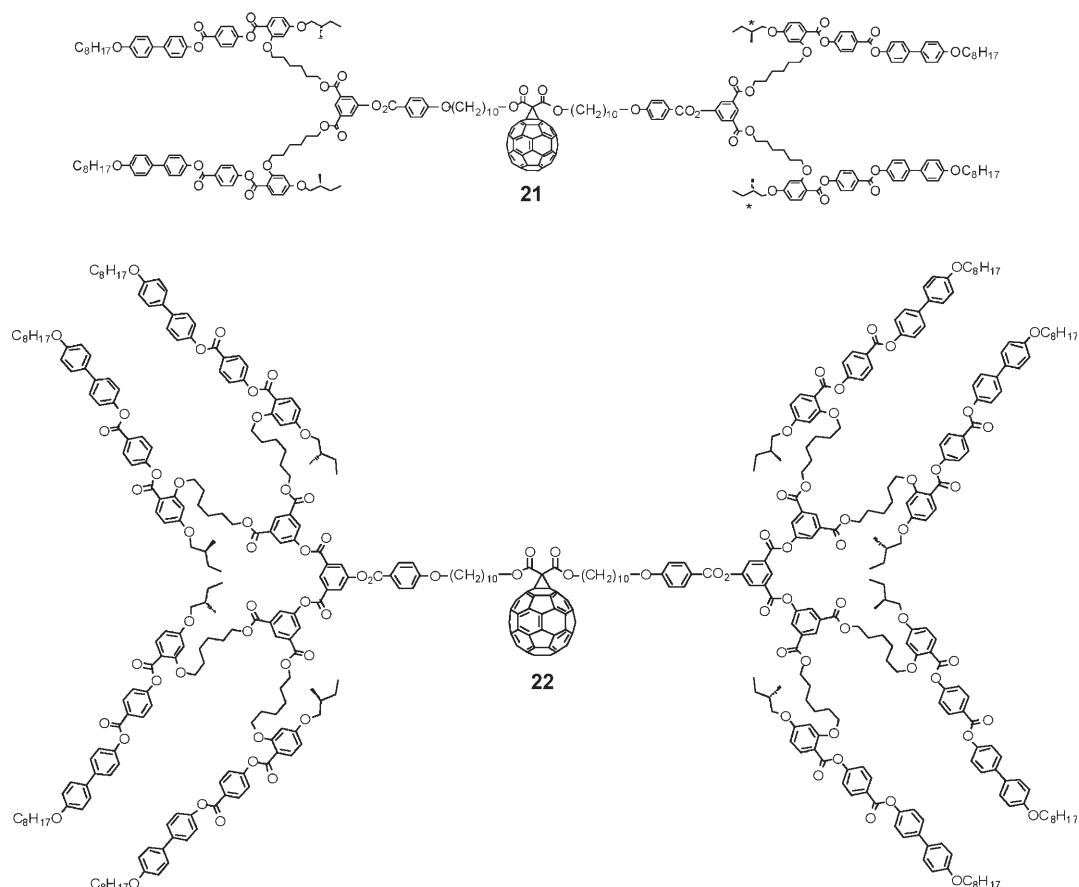
dungsmöglichkeiten der Verbin- dungen. Das Design dieser Systeme ist also flexibel und in der Lage, funktionelle Einheiten zu berücksichtigen. Damit kann dieser Ansatz eine Hilfe beim Versuch sein, vorsichtige Schritte in Richtung der molekularen und funktionellen Komplexität lebender Systeme zu tun.

2.5. Funktionelle Supermoleküle

Das Konzept, bestimmte Funktionalitäten kovalent in ein mesogenes Molekül einzubauen, ist ein „Bottom-up“-Ansatz für die Synthese selbstorganisierter Funktionsmaterialien. Die folgenden Beispiele demonstrieren den Einbau von [60]Fullerenen als Funktionseinheit in selbstorganisierende supermolekulare Systeme. Fullerenen wurde hier als Funktionseinheit gewählt, nicht als Gerüst für eine dendritische Verbindung. Als solche hat es inter-

esschaf-ten, ist aber als Mesogen ein nur wenig aussichtsreicher Kandidat; geklärt werden sollte daher, ob sich eine solch große nichtmesogene Einheit in eine ansonsten mesogene supermolekulare Verbindung einbauen lässt, ohne die mesogenen Eigenschaften zu beeinflussen. Ein positives Ergebnis würde eine Übertragung des Konzepts auf wichtigere funktionelle Gruppen, die sich ebenfalls nicht ohne weiteres in nanoskalige Architekturen einbauen lassen, nahelegen.

Die supermolekulare Fullerenen-Verbindung **21** zeigt eine enantiotrope chirale nematische Phase mit der Phasenfolge g28.2N*63.6°C I. Die Helixganghöhe dieser Phase deutet



darauf hin, dass C_{60} in die durch die mesogenen Einheiten gebildete helicale Struktur passt, ohne sie wesentlich zu stören. Dies wiederum impliziert, dass der große C_{60} -Rest zwar die mesogenen Wechselwirkungen stört und dadurch die Klärtemperatur gegenüber denen der mesogenen Stammverbindungen herabgesetzt, er aber doch im selbstorganisierten chiralen nematischen Medium „versteckt“ werden kann, wenn genügend mesogene Einheiten vorhanden sind.^[33]

Wenn die Zahlendichte der mesogenen Einheiten erhöht und damit der Massenanteil der Fullerenereste in der supermolekularen Struktur reduziert wird, wie in **22**, dann wird die flüssigkristalline Phase stabilisiert – man vergleiche **21** mit **22** ($g24.3 N^*80.6^{\circ}C1$) –, und der kugelförmige Fullerene Rest wird zunehmend in der flüssigkristallinen Matrix verborgen (Abbildung 16).^[33] Folglich scheinen flüssigkristalline Einheiten in der Lage zu sein, nichtmesogene Funktionseinheiten in den selbstorganisierten Zustand einzubauen und darin zu orga-

nisieren, ohne dass dieser Zustand erheblich beeinträchtigt wird.

2.6. Nanopartikel

Die elastische Verformung von Flüssigkristallen, die durch kolloidale Nanopartikel verursacht wird, kann weitreichende Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bewirken, die je nach Partikelgröße, elastischen Eigenschaften des flüssigkristallinen Lösungsmittels und den Wechselwirkungen der Flüssigkristallmoleküle mit der Partikeloberfläche variieren. Es konnte insbesondere für die nematische Phase gezeigt werden, dass das anisotrope Medium in der Lage ist, die Partikel zu orientieren und zu ordnen, sodass als Folge einer Vielzahl induzierter topologischer Defekte Partikelketten oder -aggregate, Gele, zweidimensional geordnete Gitter oder weiche Festkörper entstehen. Diese Beschreibung haben de Gennes und Brochard für magnetische Partikel vorgeschlagen,^[34] und frühe Arbeiten von Cladis et al. über die Abbildung des Direktorfeldes der cholesterischen Phase zeigen, dass Nanopartikel entlang des lokalen Direktors ausgerichtet werden können.^[35]

Die von sphärischen Nanopartikeln in Flüssigkristallen hervorgerufenen Defekte wurden intensiv untersucht,^[36–42] und die Vorhersagen über Defekte in der Form von Saturnringen, Boojums, Oberflächenringen und hyperbolischen Igeln konnten experimentell bestätigt werden. Dazu gehören



Abbildung 16. Helicale Überstruktur einer supermolekularen Verbindung mit stäbchenförmigen mesogenen Einheiten und kugelförmigen Fullerene-Resten.^[33]

Emulsionen von Wasser-Mikrotropfen,^[43–47] Siliconöl,^[48] Siliciumoxidpartikeln^[49] und magnetischen Partikeln in einem nematischen Wirt,^[44,50] von Siliciumoxidpartikeln in cholesterischen Flüssigkristallen,^[51] von Latexpartikeln in lyotropen Flüssigkristallen^[52] sowie von Siliciumoxidpartikeln^[53] und ZnS-Nanokristallen^[54,55] in den Mesophasen stabförmiger Viren. Durch das Anordnen von Siliciumoxidpartikeln mit unterschiedlich behandelten Oberflächen wurden zweidimensionale geordnete Gitter hergestellt,^[56] und weiche zelluläre Festkörper wurden durch Phasentrennung von PMMA-Partikeln (PMMA: Polymethylmetacrylat) in einer nematischen Suspension erhalten.^[57] Sind die Abmessungen der eingeführten Partikel in der Größenordnung von Mikrometern, d.h., die Partikel sind wesentlich größer als die Flüssigkristallmoleküle, so werden die Wechselwirkungen am besten als elastizitätsinduziert beschrieben. Wenn die Partikel entweder wesentlich kleiner als die Flüssigkristallmoleküle, z.B. im Fall der Viren, oder von vergleichbarer Größe sind, wird die Selbstorganisation am besten anhand von harten Partikeln und als Entropiegewinn-induziert beschrieben.

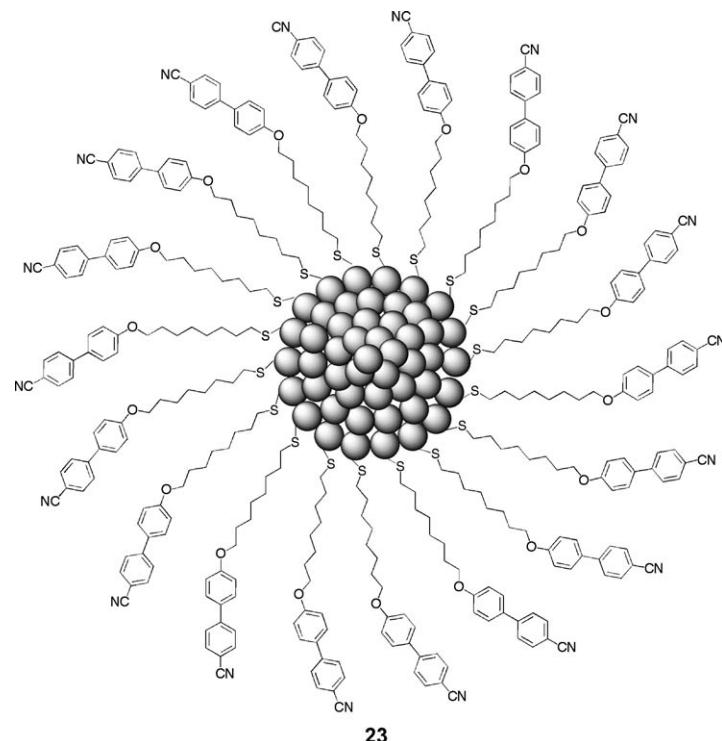
Die Selbstorganisation von Metallnanopartikeln wurde mithilfe mehrerer Methoden induziert, davon sind die erfolgreichsten: die Verwendung von Blockcopolymer-Morphologien,^[58] der Bindung an DNA^[59] und Viren.^[54,55] Obwohl diese Methoden noch am Anfang stehen, ist die Verwendung von Flüssigkristallen als Medium für die Organisation von Metallnanopartikeln ein wichtiges Werkzeug, da eine große Vielfalt an Mesophasenmorphologien und damit eine Strukturierung in einer oder mehreren Dimensionen erreicht werden kann.

Es wurden Goldnanopartikel beschrieben, die mit Monoschichten von stabilisierenden mesogenen calamitischen^[60] oder diskotischen Liganden^[61] bedeckt sind; Goldnanopartikel, die mit Alkylthiolaten und nichtmesogenen chiralen aromatischen Resten beschichtet sind und flüssigkristallinen Lösungsmitteln als Dotierstoff beigegeben wurden, bilden periodische Streifenmuster, die auf die Aggregation von Partikeln zu Ketten zurückgeführt werden.^[62a] Kubische Mesophasen wurden in mit nichtmesogenen Dendrons beschichteten Goldnanopartikeln beobachtet.^[62b] 4-Pentyl-4'-cyanobiphenyl wurde mit Nanopartikeln aus Silber, Palladium und Gold dotiert; die resultierenden Mesophasen zeigen eine Frequenzmodulation und schnelles elektrooptisches Schalten.^[63] Mit Tensiden beschichtete Platinnanopartikel bilden als Dotierstoffe in cholesterischen Phasen ferngeordnete Aggregate, die der helicalen Struktur der Phase folgen, allerdings dekorieren die Partikel nicht einfach die Disklinationslinien, sondern sie bilden eine neue helicale Struktur mit größerer Ganghöhe.^[64]

Mit mesogenen Aminen beschichtete Titanoxidnanopartikel unterschiedlicher Morphologie^[65] und mit mesogenen Phosphaten beschichtete α -Fe₂O₃-Spindeln bilden nematische und kubische Phasen, wenn man sie in flüssigkristallinen Lösungsmitteln dispergiert.^[66]

Einige mit mesogenen Thiolen beschichtete Goldnanopartikel und das Verhalten dotierter nematischer, smektischer

und cholesterischer Phasen von Verbindungen wie **23** wurden ebenfalls untersucht.^[67] Insbesondere wurden die stabilisierenden mesogenen Thiole mit Cyanobiphenyl-Endgruppen so



maßgeschneidert, dass sie perfekt zur chemischen Natur des verwendeten flüssigkristallinen Lösungsmittels passten, um so die Löslichkeit zu erhöhen und die Wahrscheinlichkeit einer Phasentrennung aufgrund chemischer Inkompatibilität zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel zu verringern.

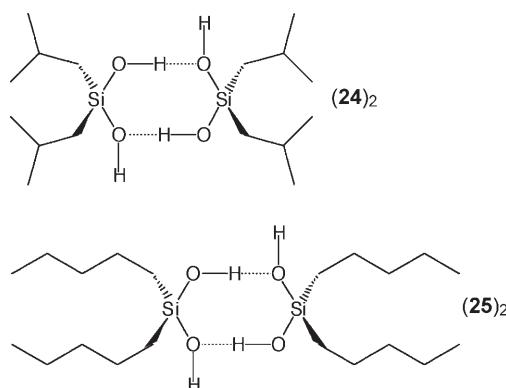
Diese Nanopartikel sind ohne Ultraschallbehandlung ausgezeichnet in den untersuchten flüssigkristallinen Lösungsmitteln löslich; man erhält dunkelbraune Lösungen, die ein komplexes Verhalten in der Nähe des Übergangs von der nematischen zur isotropen Phase zeigen. Dieses Verhalten erinnert an das Phasenverhalten der nematischen Phase kolloidaler Dispersionen von Siliconöl in E7, über das Poulin et al. berichteten,^[48] aber im vorliegenden Fall sind die Partikel von ähnlicher Größe wie die Moleküle des flüssigkristallinen Lösungsmittels. Darüber hinaus passt dieses Verhalten sehr genau zum berechneten Phasendiagramm einer Mischung von harten Partikeln in einer nematischen Phase bei hohen Mesogenkonzentrationen.^[68]

Mit ihrer hierarchischen Selbstorganisation haben flüssigkristalline Phasen neue Perspektiven für das Design supramolekularer Verbindungen in den Materialwissenschaften aufgezeigt.^[69] Die Selbstorganisation in zwei oder drei Dimensionen, die das flüssigkristalline Medium möglich macht, ist ein ideales Instrument zur Untersuchung und Kontrolle der Organisation von Materie auf der Mikro- und Nanometerskala und damit entscheidend für die Entwicklung der Nanotechnologie.

3. Flüssigkristalline Super- und Suprastrukturen

Die wahrscheinlich bekanntesten und zahlreichsten Systeme von Materialien, die erst nach Selbstorganisation auf molekularer Ebene Flüssigkristalle bilden, basieren auf Wasserstoffbrücken. Klassische Beispiele sind die 4-Alkoxybenzoësäuren, die 2-Alkoxyphthalinsäuren^[70] und Diisobutylsilanol (24).^[71]

Diisobutylsilanol (24) ist das klassische Beispiel für die Bildung einer flüssigkristallinen Phase durch hierarchische Selbstorganisation. Als Molekül ist **24** wegen seiner wenig flexiblen kugelförmigen Gestalt ein hoffnungsloser Kandidat für die Bildung einer flüssigkristallinen Phase. Die Assoziation durch Wasserstoffbrückenbildung liefert jedoch scheibenförmige Dimere (**24**)₂, und die Bildung von Wasserstoff-



brücken zwischen den Dimeren führt in einem Selbstorganisationsprozess zu Säulen, d. h. zu supramolekularen columnaren Strukturen und somit Superphasen, wie sie von Zocher et al. beschrieben wurden.^[18] Darüber hinaus belegt **24** die entscheidende Bedeutung der intermolekularen Wechselwirkungen bei der Stabilisierung der Superphase: Der Vergleich mit anderen substituierten Silanolien ergab, dass die Isobutylreste wesentlich für die Mesophasenbildung sind, da keine Homologe oder Isomere von **24** – beispielsweise Dibutylsilanol (**25**)^[72] – Mesophasen bilden. Der Grund dürfte sein, dass die Diisobutylreste den Raum um das Wasserstoffbrückennetzwerk effektiv ausfüllen, indem sie den Abstand der Scheiben voneinander einstellen und so die columnare Struktur stabilisieren. Diisobutylsilanol hat also die ideale Gestalt für die Bildung von Dimeren, die wiederum eine geeignete Topologie für Wechselwirkungen aufweisen, die die columnare Mesophase stabilisieren. Gestalt, Topologie, Polarisierbarkeit, Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen wirken also bei der Bildung der Mesophase zusammen.

Im Fall von Dibutylsilanol (**25**) kann das Dimer keine raumfüllende aliphatische Hülle um ein wasserstoffbrückengestütztes Siloxannetzwerk bilden; eine columnare Struktur würde also nicht stabilisiert, und die Mesophase wird nicht gebildet. Andere aliphatische Reste wie Cyclohexan sind zu groß; sie unterdrücken die Dimerenbildung, und wieder ist die Bildung einer Mesophase nicht möglich.

Auch wenn die Organisation der einzelnen Moleküle in der flüssigkristallinen Phase von Diisobutylsilanol (**24**) hier als statisch beschrieben wurde, ist dies in der Realität nicht

der Fall. Die Wasserstoffbrücken sind mobil, und die Dimere fluktuieren, wobei individuelle Atome und funktionelle Gruppen rotieren und schwingen. Außerdem bewegen sich die Säulen aneinander vorbei. Diisobutylsilanol ist also ein einzigartiges Beispiel für supramolekulare hierarchische Selbstorganisation, bei der eine Supermesophase gebildet wird.

3.1. Hierarchische Selbstorganisation in Glycolipiden

Es wurde in den letzten Jahren häufig über Lipidsysteme, vor allem Glycolipide, berichtet, die in der Lage sind, Wasserstoffbrücken und supermesomorphe thermotrope Phasen zu bilden.^[73] Die meisten einfachen Glycolipide bilden smektische Phasen, obwohl die Moleküle wie im Fall von Diisobutylsilanol aussichtslose Kandidaten für die Bildung irgendeiner flüssigkristallinen Phase sind, wenn nicht eine hierarchische Selbstorganisation zu Hilfe kommt. In Abbildung 17 ist der Prozess der Assoziation und Mesophasenbil-

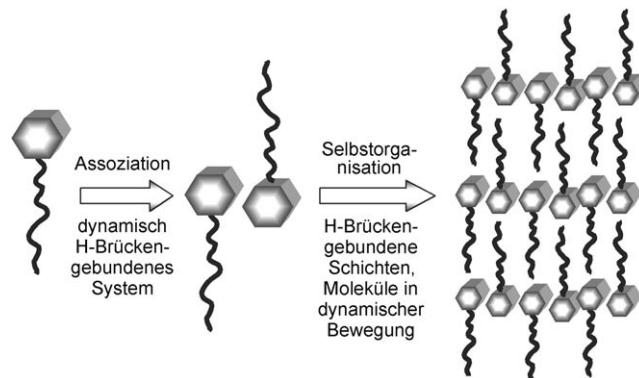
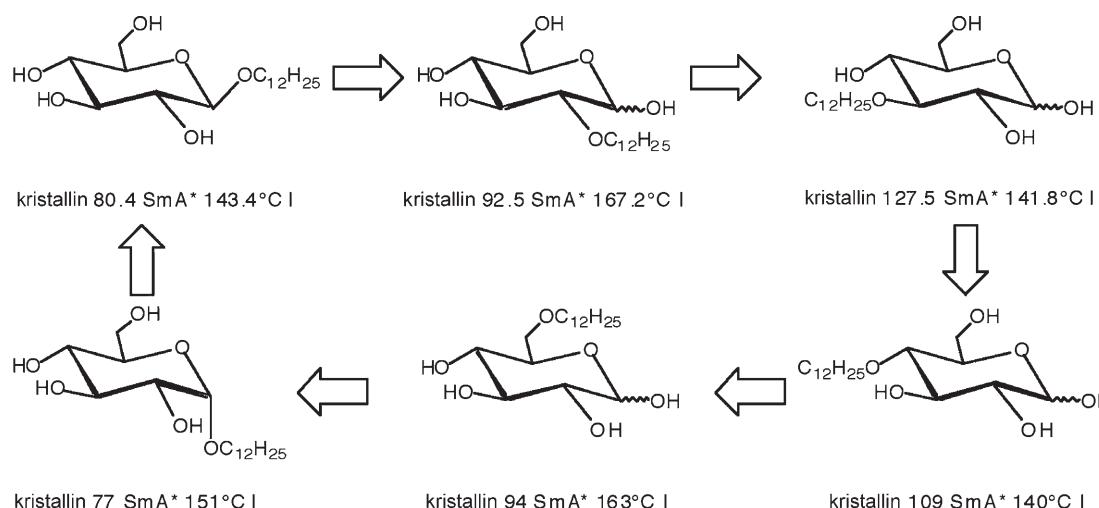


Abbildung 17. Typische Struktur der thermotropen smektischen A-Phase eines Glycolipids.

dung für ein einfaches Glycolipid schematisch gezeigt. In diesem Fall bilden die einzelnen Moleküle ein dynamisch fluktuierendes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken. Die Struktur der Mesophase kann also als mikrophasengetrennt zwischen den schwach wechselwirkenden aliphatischen Ketten und dem stärker wasserstoffbrückengebundenen Netzwerk betrachtet werden.

3.2. Krümmung und Molekülpackung in Glycolipiden

In einem typischen nichtamphiphilen thermotropen Flüssigkristall lassen sich üblicherweise Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aus der Änderung der Phasenumwandlungstemperaturen bei systematischer Änderung der Molekülstruktur ableiten.^[74] Meist reagieren die Klärtemperatur und die Phasenumwandlungstemperaturen zwischen flüssigkristallinen Phasen extrem empfindlich auf kleine Strukturänderungen auf molekularer Ebene; in der Tat wurden viele Untersuchungen durchgeführt, um Beziehungen zwischen der Größe und Lage von Substituenten und den mesomorphen Eigenschaften zu ermitteln. Allerdings gibt es nur wenige derartige Studien zum thermotropen Verhalten von Glycoli-



Schema 3. Einfluss der Position eines aliphatischen Dodecylsubstituenten auf die flüssigkristallinen Eigenschaften der *O*-Dodecyl- α , β -D-glucopyranosen.

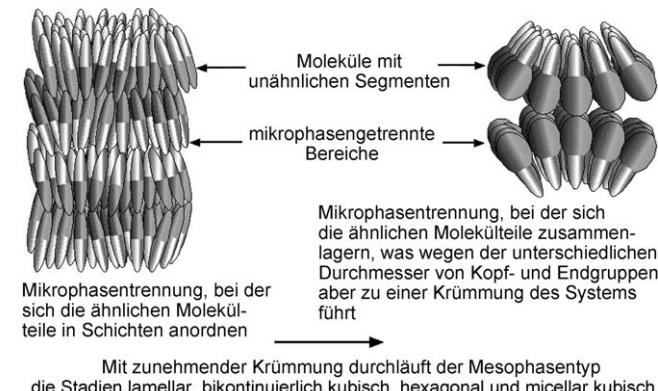
piden. Ein solcher Vergleich wurde von mehreren Arbeitsgruppen, darunter der von Miethchen, an *O*-Dodecyl- α , β -D-glucopyranosen durchgeführt.^[75] Miethchen et al. untersuchten die Auswirkung auf die Klärtemperatur, wenn die D-Glucopyranose an unterschiedlichen Stellen mit einer Dodecylkette substituiert wurde (Schema 3). Das Verhältnis zwischen dem α - und dem β -Anomer variiert in dieser Reihe von Produkten, mit Ausnahme des 1-*O*-substituierten Isomers, das in jeweils anomererenreiner Form verwendet wurde. Trotz der unterschiedlichen Anomerienreinheit in der Verbindungsreihe lässt sich schließen, dass der weite Bereich der Klärtemperaturen (von 140 bis 167.2 °C) auch durch die unterschiedlichen Positionen des Substituenten verursacht wird.

Interessanterweise bilden alle Isomere die gleiche Mesophase: eine smektische A_d^* -Phase, in der die Moleküle in Doppelschichten mit teilweiser Überlappung vorliegen und das Verhältnis Schichtdicke zu Moleküllänge 1.4:1 beträgt. Die lamellare Struktur der Mesophase legt nahe, dass alle Moleküle der Reihe eine stabförmige Gestalt haben und dass die Kohlenhydratkopfgruppe einen ähnlichen Querschnitt hat wie die aliphatische Kette. Wenn allerdings der Querschnitt der Kopfgruppe (Kohlenhydratrest) größer als der der aliphatischen Kette wird oder umgekehrt, besteht die Möglichkeit, dass durch das Packen der Moleküle eine natürliche Krümmung ausgelöst wird (Abbildung 18).

Diese Krümmung kann zur Bildung columnarer und kubischer Phasen führen.^[76]

Um die Beziehung zwischen den Querschnitten von Kopfgruppe und aliphatischer Kette genauer aufzuklären, wurde der Einfluss der Position des Substituenten auf die mesomorphen Eigenschaften eines Disaccharids untersucht. Man nahm an, dass der Querschnitt der Zucker-Kopfgruppe stark variieren würde, wenn die aliphatische Kette von einer Position zur nächsten „verschoben“ würde.

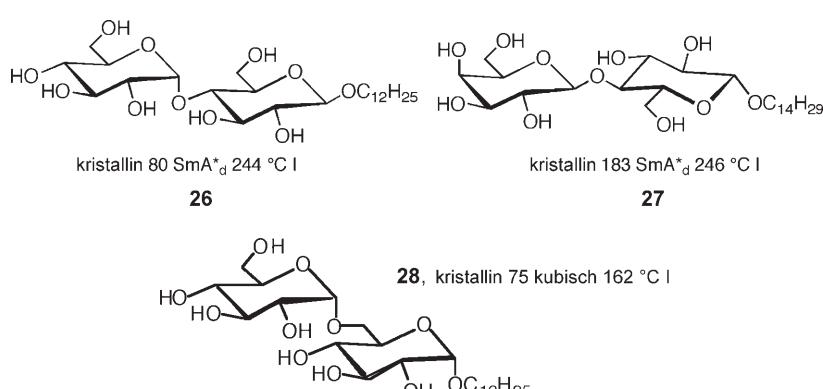
Während die Familie der mesogenen Glycolipide, die aus einem Pyranose-,



Mit zunehmender Krümmung durchläuft der Mesophasentyp die Stadien lamellar, bikontinuierlich kubisch, hexagonal und micellar kubisch

Abbildung 18. Einfluss einer Krümmung der Packung auf die Mesophasenbildung.

Furanose- oder acyclischen Monosaccharidrest und einer einzigen Alkylkette bestehen, beständig wächst, bleibt die Zahl der mesogenen Glycolipide mit Kopfgruppen aus zwei oder mehr Zuckergruppen in linearer oder verzweigter Anordnung klein. Beispielsweise sind die meisten mesogenen Disaccharide von reduzierenden Disacchariden wie Maltose oder Lactose abgeleitet.^[77] Sowohl das Dodecyl- β -D-maltosid **26** als auch das Tetradecyl- β -D-lactosid **27** bilden doppel-



schichtige smektische A_d^* -Phasen.^[78] Dagegen bildet das Dodecyl- α -gentiobiosid **28** eine kubische Phase.^[79] Die Position der Alkylkette und die Art der Verknüpfung der beiden Zuckerguppen führen hier zu einer nichtlinearen Molekülstruktur. Daher organisiert sich die Verbindung als kubische Phase, in der die lokale Packung der Moleküle gekrümmmt ist.

Auf ähnliche Weise wurde die 2-Hydroxydodecyl-Kette in der Familie der Mono- O -(2-hydroxydodecyl)sucrosen schrittweise von einer Position zur nächsten verschoben und das Mesphasenverhalten untersucht.^[76] Sucrose selbst bietet die einmalige Gelegenheit, die Kombination von Pyranose- und Furanoseringen zu studieren. Vergleiche zwischen Glycolipiden auf der Basis von Furanose bzw. Pyranose mit jeweils einer einzigen Zuckereinheit hatten nämlich gegenseitige Tendenzen der Klärpunkte der α - und β -Anomere ergeben.^[80]

Abbildung 19 zeigt die Strukturen der untersuchten Sucroseether. Die 2-Hydroxydodecyl-Kette wurde schrittweise von der Position **a** zur Position **g** verschoben, und die flüssigkristallinen Eigenschaften wurden mittels Mikroskopie, Differentialkalorimetrie (DSC) und Mischbarkeitsuntersuchungen ermittelt. Die Gestalt der isomeren Moleküle wurde durch Molecular Modeling bestimmt. Befindet sich die aliphatische Kette an den Positionen **b–e** oder **g**, sind die Moleküle stabförmig, befindet sie sich dagegen an **a** oder **f**, liegen T-förmige Moleküle vor, bei denen der Querschnitt der Kopfgruppe größer ist als der der aliphatischen Kette. Daher bilden die **a**- und **f**-substituierten Substanzen kubische bzw.

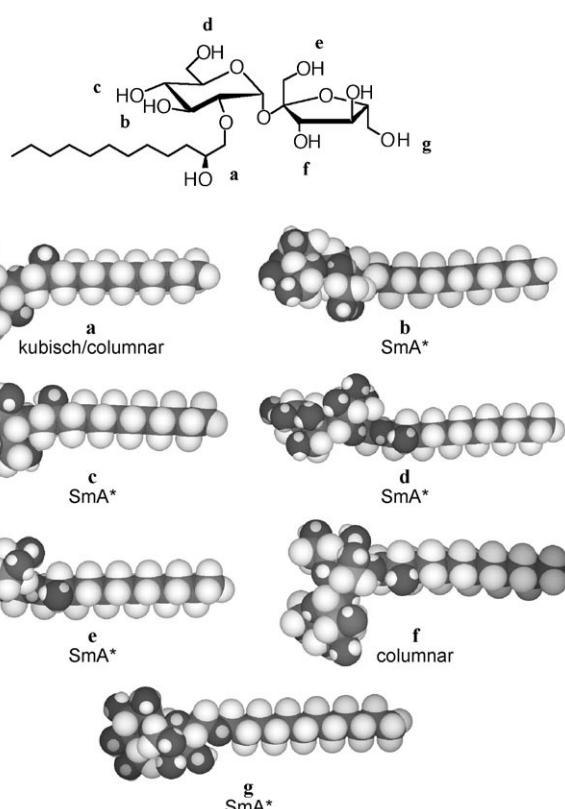


Abbildung 19. Einfluss der Position des Substituenten auf die Molekülform der Mono- O -(2-hydroxydodecyl)sucrosen (dunkelgrau: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff).

columnare Phasen. Der Wechsel des Phasentyps von lamellar zu columnar führt auch zu einer starken Änderung der Phasenumwandlungstemperaturen. Die columnaren und kubischen Phasen treten tendenziell bei wesentlich (um ca. 50 K) niedrigeren Temperaturen auf als die lamellaren Phasen (Abbildung 20).

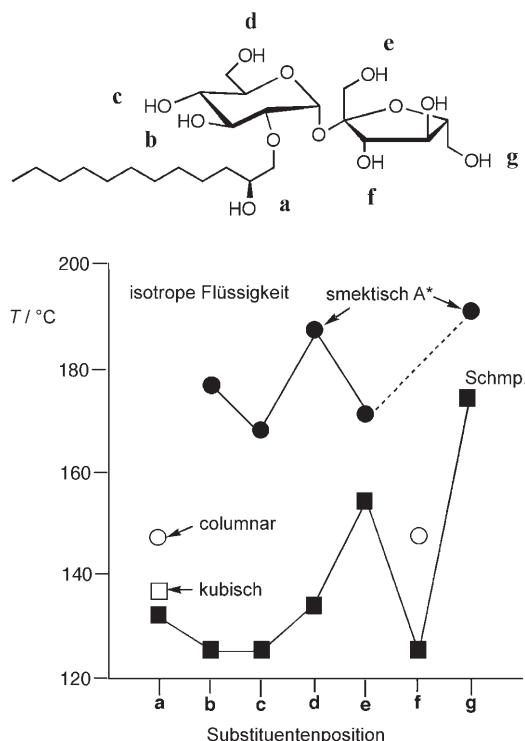


Abbildung 20. Phasenumwandlungstemperaturen der Mono- O -(2-hydroxydodecyl)sucrosen als Funktion der Position des Substituenten. ●: Übergang SmA*-isotrope Fl., ○: Übergang columnar-isotrope Fl.; ■: Übergang columnar-kubisch; ■: Schmelzpunkte.

Welche der Phasen (lamellar, columnar oder kubisch) gebildet wird, hängt sehr empfindlich von kleinen Unterschieden in den Molekülen ab, z.B. davon, ob der Substituent, oder auch nur eine Hydroxygruppe, axial oder äquatorial angeordnet ist. Dumoulin et al.^[81] zeigten durch optische Mikroskopie, DSC und Röntgenstrukturuntersuchungen, dass 4-[4-(Didodecylamino)phenylazo]phenyl- β -D-glucopyranosid eine columnare Phase, 4-[4-(Didodecylamino)phenylazo]phenyl- β -D-galactopyranosid dagegen eine lamellare Phase bildet. Es wurde diskutiert, dass beim Glucosederivat eine Krümmung in den Schichten auftritt, aufgrund derer eine columnare Phase bevorzugt wird, wohingegen die Krümmung im Galactosederivat nicht stark genug ist (Abbildung 21).

3.3 Intramolekulare Wasserstoffbrücken und Superstrukturen in Glycolipiden

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung columnarer oder kubischer Phasen gegenüber lamellaren Phasen ist eine Änderung der Länge einer oder mehrerer aliphatischer Seitenketten. Bei einer Substanz, deren Kopfgruppe einen grü-

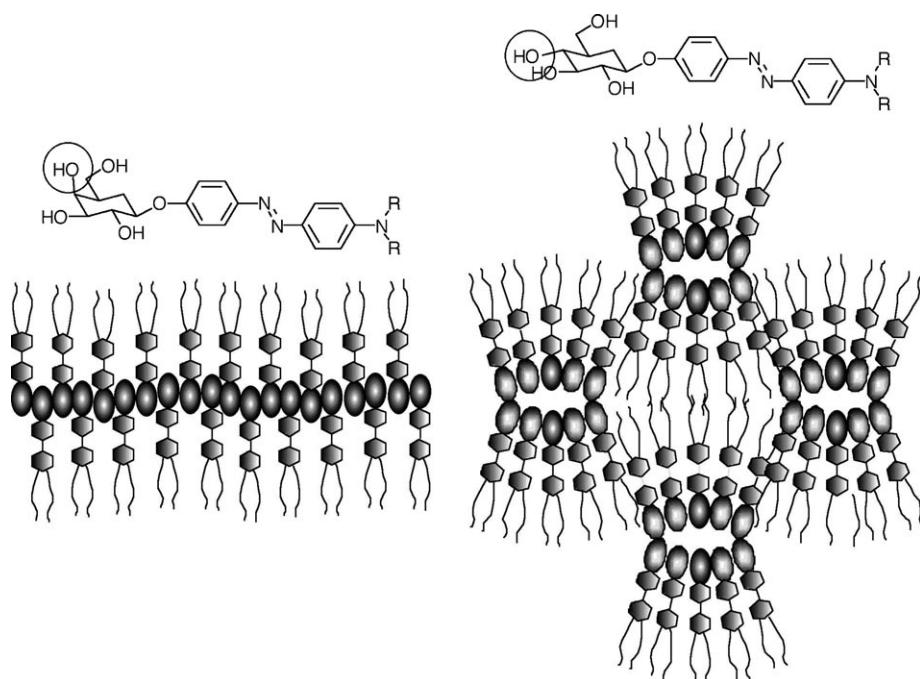


Abbildung 21. Bildung einer columnaren Mesophase bei 4-[4-(Didodecylamino)phenylazo]phenyl- β -D-glucopyranosid (rechts) und einer lamellaren Phase beim entsprechenden β -D-Galactopyranosid (links). R: C₁₂H₂₅.

ßeren Querschnitt hat als die aliphatische Kette, führt eine Verlängerung der Kette zu einer Stabilisierung der lamellaren Phase, da die Krümmung bei der Packung der Moleküle geringer wird, d. h., die Moleküle sind weniger keilförmig. Ist dagegen der Querschnitt des hydrophoben Rests größer als der der Kopfgruppe, gilt, dass längere aliphatische Ketten eher columnare und kubische Phasen zur Folge haben. Molinier et al. zeigten den Einfluss der Länge der aliphatischen Kette durch Vergleich der flüssigkristallinen Eigenschaften von 6-O-Octanoyl- (29) und 6-O-Octadecanoylsucrose (30; Abbildung 22).^[76b] Aus Molecular-Modeling-Studien (bei 0 K in der Gasphase) folgt, dass die Sucrose-Kopfgruppen intra-

molekulare Wasserstoffbrücken bilden und die übrigen Hydroxygruppen auf ihrer Oberfläche exponieren. Die Modelle zeigen, dass bei kurzer Kette die Molekülstruktur keilförmig, bei langer Kette dagegen eher stabförmig ist. Abbildung 22 ist zudem zu entnehmen, dass die Klärtemperatur der lamellaren Phase über 100 K höher liegt als die der columnaren Phase, was zu den Beobachtungen an der Familie der Mono-O-(2-hydroxydodecyl)sucrosen passt, die in Abschnitt 3.2 beschrieben wurden.

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung kann also die Molekülgestalt und -topologie und dadurch auch die Art der Selbstorganisation beeinflussen. Molinier et al. untersuchten weiterhin die flüssigkristallinen Eigenschaften der drei Substanzklassen 1'-, 6- und 6'-O-Alkanoylsucrosen.^[76b] Simulationen ergaben für alle drei, dass Konformationen mit intramolekularen Wasserstoffbrücken energiearme Konformationen sind und zu quasimakrocyclischen Strukturen führen (Abbildung 23), in denen die meisten Sucrose-Hydroxygruppen an der Kopfgruppenoberfläche entfernt von den aliphatischen Gruppen liegen. Auf diese Weise können die Kopfgruppen leicht durch Wasser solvatisiert werden, was die Bildung lyotroper Phasen erleichtert.

Die Bildung von Makrocyclen in diesen drei Verbindungsreihen hat auch zur Folge, dass Hohlräume entstehen können (siehe Abbildung 23). Die Makrocyclen enthalten fünf oder sechs Ringsauerstoffatome, was die Komplexierung zahlreicher Ionen ermöglichen sollte. Wenn diese Verbindungen columnare Phasen bilden, in denen die Kopfgruppen auf der Säulenoberfläche und die aliphatischen Ketten innen liegen, stapeln sich die Makrocyclen oder Hohlräume aufeinander und bilden so Röhren oder Ionenkanäle (Abbildung 24).

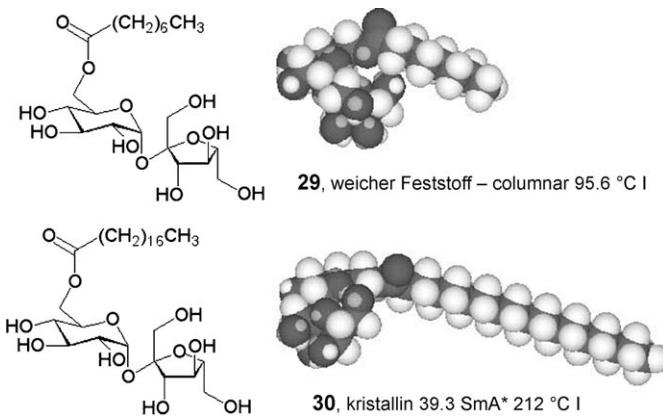


Abbildung 22. Vergleich der Molekülformen von 6-O-Octanoyl- (29) und 6-O-Octadecanoylsucrose (30); dunkelgrau: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff.

3.4. Komplexe lamellare Strukturen in Sucrose-Systemen

Molinier et al. entwickelten ihre Arbeiten weiter, indem sie die hierarchische Selbstorganisation von auf Sucrose basierenden Lipiden wie den 1',6'- und 6,6'-Sucrosediestern **31** bzw. **32** untersuchten.^[76b] Einige Mitglieder dieser beiden Familien waren bereits bekannt, nicht jedoch ihre flüssigkristallinen Eigenschaften. Dafür hatten Bottle und Jenkins bereits gezeigt, dass 6,6'-Di-O-palmitoylsucrose (**33**) biologisch aktiv ist und das Immunsystem stimuliert.^[82] Die Struktur dieser Verbindung ähnelt dem Cord-Faktor (**34**; 6,6'-Dimycolsäureester von α,α -Trehalose). Dieser Faktor stimuliert das Immunsystem, hemmt das Wachstum von Tumoren und ist verantwortlich für die Bildung von Bakterienschnüren in wässrigen Medien. Er ist auch mit virulenten Stämmen des Tuberkelbakteriums assoziiert.^[83]

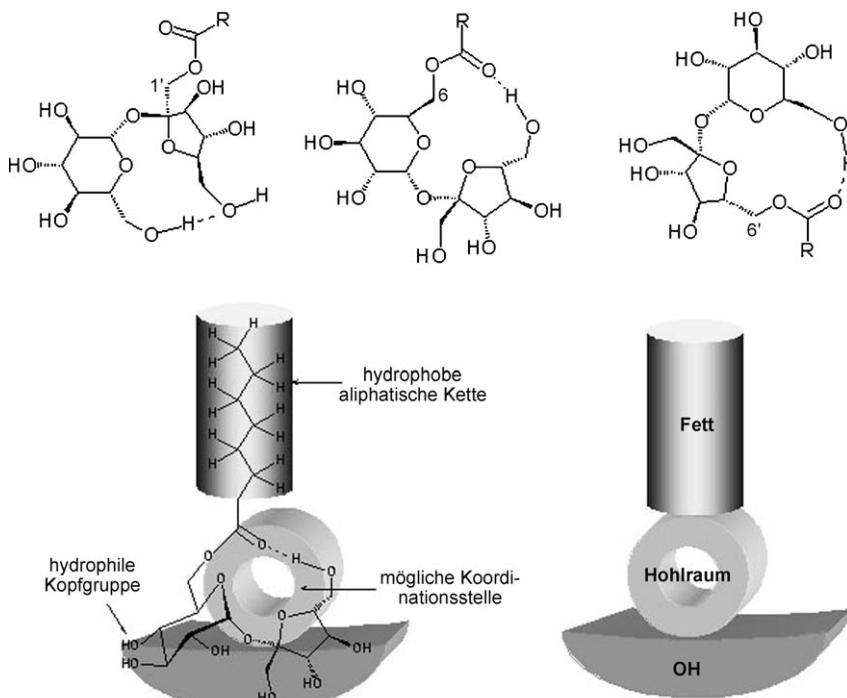


Abbildung 23. Intramolekulare Wasserstoffbrücken in O-Alkanoylsucrosen führen zu cyclischen Systemen, in denen die Hydroxygruppen an der Oberfläche der Kopfgruppen exponiert sind.

Zunächst sei das flüssigkristalline Verhalten von 6,6'-Di-*O*-octadecanoylsucrose (**35**) diskutiert, einer Substanz mit sehr bemerkenswerten Struktureigenschaften. Wie vorausgesagt bildet sie eine smektische A*-Phase, allerdings ist die Änderung der Schichtdicke mit der Temperatur unerwartet groß. Abbildung 25 zeigt die radial integrierte Intensität der Röntgenbeugung im Temperaturbereich von 40 bis 200 °C. Eine intensiver Reflex im Kleinwinkelbereich wurde in der iostropen Phase beobachtet (vordere hellgraue Kurven in Abbildung 25), was auf Vorumwandlungserscheinungen in der Flüssigkeit hindeutet, die von Molekülclustern herühren mögen, die durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden.

Beim Abkühlen in die smektische A*-Phase (dunkle Linien) kann der Reflex zweiter Ordnung (002) beobachtet werden, dessen Intensität mit abnehmender Temperatur zunimmt. Bei höheren Temperaturen wurde der Basisreflex (001) anhand der Halbwertsbreiten mit

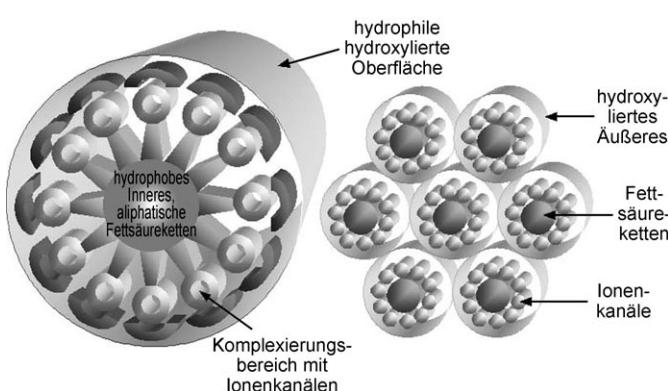
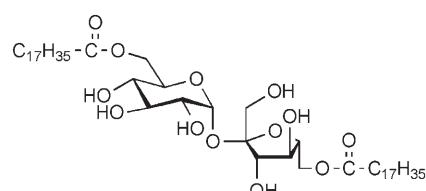
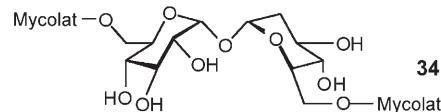
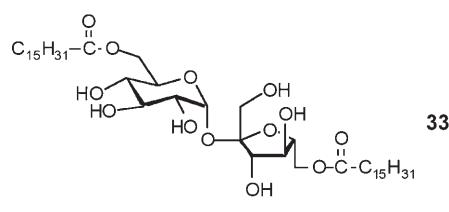
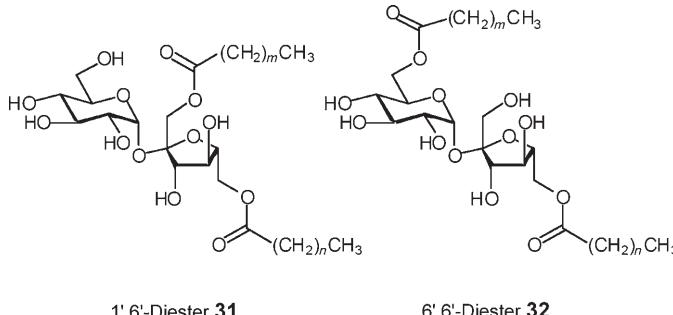


Abbildung 24. Columnare Stapelung der durch intramolekulare H-Brücken stabilisierten makrocyclischen Zucker. Die Säulen bilden eine hexagonale columnare Phase.



35. kristallin 109.8 SmA* 164.3 °C | umkristallisiert 70 °C



1',6'-Diester 31

6',6'-Diester 32

einer Lorentz-Verteilung angenähert, was auf eine Positionsnahordnung hinweist. Bei Temperaturen unterhalb 100°C ändert sich die Linienform des Reflexes hin zu einer Gauß-Verteilung, was auf zunehmende Positionsfernordnung hindeutet. In diesem Temperaturbereich sind auch Reflexe dritter und vierter Ordnung zu beobachten, d.h., die Schichten sind nun deutlicher ausgebildet. Die Änderung der

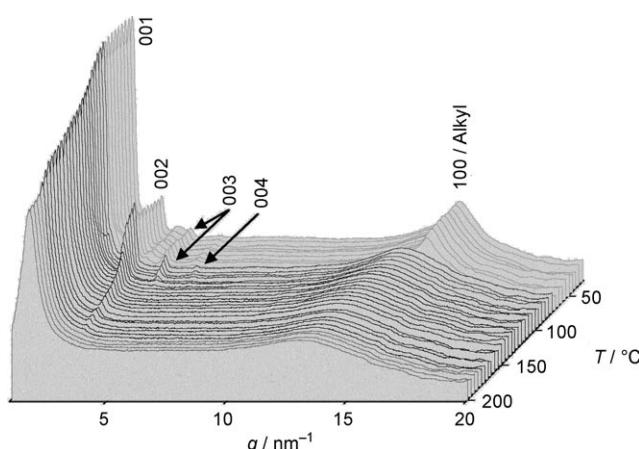


Abbildung 25. Radial integrierte Beugungsintensitäten (logarithmische Skalierung) von **35** im Temperaturbereich 40–200°C.

Linienform des Basisreflexes von einer Lorentz- (105°C) zu einer Gauß-Verteilung (95°C) ist in Abbildung 26a gezeigt.

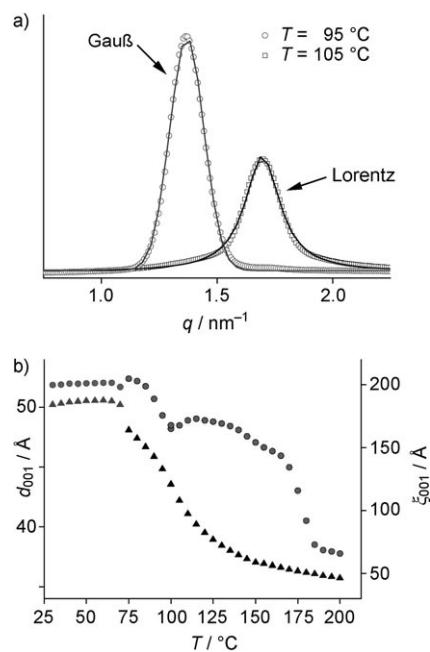


Abbildung 26. a) Lorentz- (schwarz) und Gauß-Anpassungen (grau) für die Beugungsdaten von **35** bei Temperaturen von 105 (□) bzw. 95°C (○); b) Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke d_{001} (▲) und der Korrelationslänge ξ_{001} (●) von **35**.

Auch die Schichtdicke d_{001} in der smektischen Phase ist stark temperaturabhängig: Sie variiert von 35 bis 50 Å (Abbildung 26b). Bemerkenswerterweise ändert sich die Schichtdicke in der smektischen Phase und beim Übergang in die isotrope Flüssigkeit kontinuierlich. Nach der Kristallisation zwischen 70 und 75°C sind Schichtdicke und Korrelationslänge (Halbwertsbreite des Reflexes; ξ_{001}) nahezu temperaturunabhängig. Wo sich die Linienform von Lorentz-nach Gauß-artig ändert (100°C), durchläuft die Korrelati-

onslänge ein lokales Minimum, was eine Änderung der Form oder Struktur der smektischen A^* -Phase markiert.

Bei niedrigen Temperaturen nähert sich die Schichtdicke 48 Å. Molecular Modeling mit ChemDraw 3D Ultra ergibt als Länge der energieminierten gestreckten Molekülkonformation 54.8 Å, mithilfe von Dreiding-Modellen erhält man einen Wert von 56 Å. Bei hohen Temperaturen beträgt die Schichtdicke ungefähr 36 Å. Die Modellierung der gefalteten Konformation ergibt einen Wert von 31.6 Å, Dreiding-Modelle einen von 29.7 Å. Abbildung 27 zeigt die vollständig gestreckte und die gefaltete Struktur.

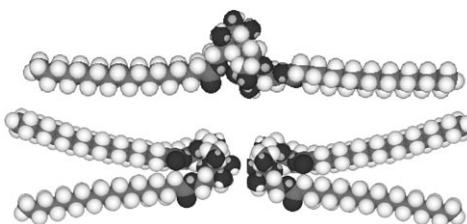


Abbildung 27. Vollständig gestreckte (oben, ein Molekül) und gefaltete Struktur (unten, zwei Moleküle) von **35**; dunkelgrau: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff.

Als Erklärung für den Übergang in der smektischen A^* -Phase wurde die Verzahnung der Schichten angeboten, die mit der Temperatur abnehmen sollte, weil die Phase zunehmend besser geordnet wird. Aus den Schichtdickemessungen lässt sich somit ein kontinuierlicher Übergang von einer interkalierten SmA_c^* -^[84] zu einer nichtinterkalierten SmA_1^* -Schichtstruktur folgern. Diese Umwandlung wird offenbar von der Änderung der Linienform Lorentz/Gauß begleitet, die die Änderung der Korrelationslänge widerspiegelt.

Eine alternative Erklärung lautet, dass die Moleküle in gefalteten Konformationen vorliegen und dass sie sich bei hohen Temperaturen in verzahnte Doppelschichten packen, wie in einer SmA_d^* -Phase.^[85] Mit sinkender Temperatur nimmt die Verzahnung ab und wird schließlich gering wie in einer SmA_2^* -Phase. Die Umwandlung von einer Art smektischer A^* -Phase in eine andere mag an der röntgenographisch bestimmten Schichtdicke nicht erkennbar sein, möglicherweise aber durch Untersuchung der Korrelationslänge belegt werden können. Die Änderung der Korrelationslänge ist auch mit einer Zunahme der Zahl der in den Winkelmessungen beobachteten Reflexe verknüpft: Bei hohen Temperaturen werden nur Reflexe erster und zweiter Ordnung beobachtet, bei tieferen Temperaturen kommen Reflexe bis zur vierten Ordnung hinzu. Dies lässt darauf schließen, dass die Schichten in der SmA^* -Phase bei tieferen Temperaturen besser definiert sind. Diese genauere Schichtenbildung mag von der stärkeren Packung der Zuckergruppen aufgrund von Wasserstoffbrücken herrühren.

Dieses zweite Modell resultiert wahrscheinlich in besser definierten Schichten als das erste, weil es flexible Wechselwirkungen sowohl innerhalb als auch zwischen den Schichten ermöglicht, wohingegen die Schichtordnung im ersten Modell stärker von den Grenzflächenwechselwirkungen zwischen den aliphatischen Ketten abhängt. Doch unabhängig vom

verwendeten Modell gilt, dass eine solch starke Änderung der Schichtdicke in einer SmA*-Phase in konventionellen thermotropen Flüssigkristallen noch nicht beobachtet worden ist und dass eine Polymorphie smektischer A*-Phasen bisher bei mesogenen Zuckerderivaten unbekannt war.

Der Vergleich der Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur für die Octanoyl-, Hexadecanoyl- und Octadecanoylhomologe von **32** (Abbildung 28) ergibt eindeutig,

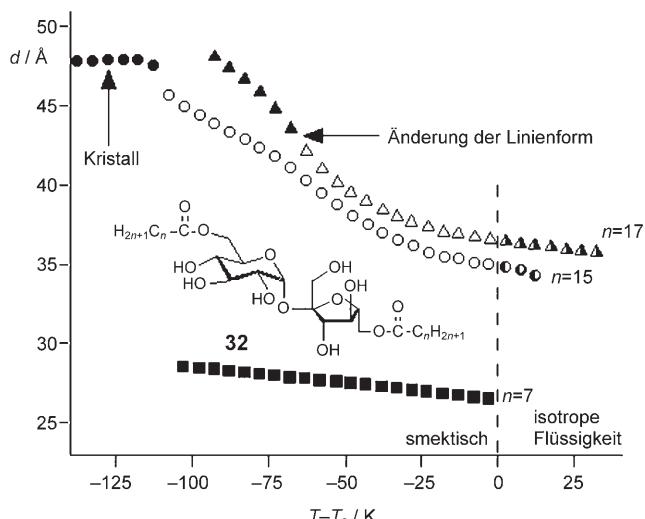


Abbildung 28. Schichtdicke als Funktion der Temperaturdifferenz zum Klärpunkt ($T - T_c$) für die Octanoyl-, Hexadecanoyl- und Octadecanoylhomologe von **32**.

dass die Abhängigkeit im Fall kurzer aliphatischer Ketten gering ist und mit steigender Kettenlänge immer größer wird. Zusätzlich existiert die Schichtordnung bei den langkettigeren Verbindungen bis weit in die flüssige Phase hinein. Es ist also die Assoziation, die zu supramolekularen Strukturen führt, deren topologische Formen die Stabilität von Mesophasen begünstigen. Diese Assoziation kann von Dimeren bis zu Clustern aus vielen Untereinheiten reichen, oder es kann sich ganz einfach um die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken handeln.

4. Die Übertragung von Strukturinformationen

Werden für den Aufbau von Flüssigkristallen Moleküle mit stabförmigen Strukturen verwendet, so bestehen sie im Allgemeinen aus einem zentralen aromatischen oder heterocyclischen Kern und zwei daran endständig gebundenen aliphatischen Ketten.^[74] Wenn sich solche Moleküle selbst-organisieren, packen sich zum einen ihre starren aromatischen Gruppen zusammen, und zum anderen richten sich die aliphatischen Ketten gemeinsam aus. Daraus ergibt sich eine lokale Mikrophasentrennung. Dieser Ansatz wurde sehr erfolgreich zur Konstruktion von Anzeigeelementen eingesetzt, wie den Twisted-Nematic-LCDs, die man in Uhren, Mobiltelefonen und Computermonitoren findet, den vertikal orientierten Flüssigkristallanzeigen (vertically aligned liquid crystal displays, VANLCDs), die in modernen Fernsehbild-

schirmen verwendet werden, oder den oberflächenstabilisierten ferroelektrischen Flüssigkristallanzeigen (surface-stabilized ferroelectric liquid crystal displays, SSFLCDs), die in Suchern digitaler Kameras verwendet werden.

4.1. Synkline und antikline mesomorphe Superstrukturen

In der Annahme, dass die zentrale Kernregion wichtiger für das Auftreten einer Mesophase, ihren Temperaturbereich, Klär- und Schmelzpunkte, die Abfolge der Mesophasen und die Viskosität der Mesophase ist als die Seitenketten, war dieser Kern meist das Hauptziel beim Materialdesign. Nur wenige Untersuchungen sind bekannt, in denen die Endpositionen der aliphatischen Ketten systematisch variiert wurden. Doch selbst diese begrenzten und unsystematischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass kleine Änderungen an den Molekülen merkliche Auswirkungen auf die Bildung flüssigkristalliner Phasen und ihre physikalischen Eigenschaften haben können.

Als Beispiel sei die Struktur der smektischen C-Phase gewählt; in der synklinen Variante sind die Moleküle in diffusen Schichten angeordnet und temperaturabhängig gegen die Schichtebenen gekippt. Innerhalb der Schichten sind die Moleküle lokal hexagonal dicht gepackt, jedoch besteht diese Ordnung nur über eine sehr kurze Entfernung von ca. 15 Å. Über lange Distanzen sind die Moleküle zufällig gepackt, und in jeder beliebigen Domäne sind sie etwa in eine Richtung gekippt, sowohl innerhalb einer Schicht als auch von Schicht zu Schicht (Abbildung 29). Die Orientierung der Kippung ist zwischen benachbarten Schichten über weite Entfernungn gleich.

Bei der antiklinen Variante der smektischen C-Phase wird angenommen, dass die Anordnung der Moleküle in der Ebene identisch mit der in der synklinen Variante ist. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Phasen besteht in der Beziehung zwischen den Kipprichtungen in benachbarten Schichten. In der antiklinen Phase kehrt sich die Kipprichtung von Schicht zu Schicht jeweils um. Da die Richtung sich sprunghaft zu ändern scheint, steht die optische Achse ef-

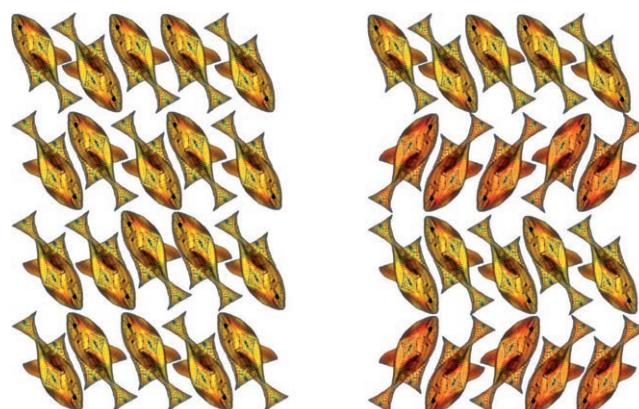


Abbildung 29. Strukturen der synklinen (links) und antiklinen smektischen C-Phase (rechts). Die Moleküle werden meist durch fischförmige Formen wiedergegeben. Wenn die „Fische“ chiral sind, handelt es sich um ferro- bzw. antiferroelektrische Phasen.

fektiv senkrecht zur Schichtebene (Abbildung 29). Bisher wurde die antikline smektische C-Phase stets bei niedrigeren Temperaturen gefunden als die synkline, sofern eine Substanz beide Phasen bildet.

Wenn eine chirale Substanz eine synkline Phase bildet, wird die Mesophase ferroelektrisch (endliches P_s), im Falle einer antiklinen Phase wird sie antiferroelektrisch ($P_s=0$). Die Einstellung der Kipprichtungen ist also wesentlich für die Entwicklung schnell schaltender Lichtventile, photonischer Schalter und von Displays. Es konnte gezeigt werden, dass die Orientierung des lokalen Direktors von Schicht zu Schicht durch präzises Design der Endgruppen der Moleküle eingestellt werden kann. Insbesondere die Orientierung der Endgruppen, d. h. ihr „Aussehen“ an der Schichtgrenze, und ihre Wechselwirkungen mit den benachbarten Schichten sind wesentliche Faktoren bei der Bestimmung der Kipprichtung beim Übergang von einer Schicht in die nächste.^[86,87]

Dies sei an den Terphenylderivaten in Schema 4 diskutiert, die sich nur in der rechten Seitenkette unterscheiden. Diese ist in den Verbindungen **36** über eine Ether- und in den Verbindungen **37** über eine Esterbrücke an den Terphenylkern gebunden. Der Winkel, unter dem die Seitenkette an den Kern gebunden ist, bestimmt auch den Winkel, unter dem die Seitenkette mit den benachbarten Schichten wechselwirkt. Bartolino et al. zeigten, dass diese üblicherweise eine Zickzackstruktur aufweisenden Moleküle in den Schichten so angeordnet sind, dass die Kerne stärker gegen die Schichtebenen gekippt sind als die Ketten.^[12] Sowohl bei den achiralen Verbindungen (wie **36a** und **37a**) als auch bei den racemischen und chiralen Verbindungen (wie **36b** und **37b**) orientieren sich offensichtlich die Seitenketten der Ether anders, nämlich synklin, zu den Schichtgrenzen als die der Ester, die sich antiklin anordnen.

Dass terminale Estergruppen bevorzugt zu anti- und terminale Ethergruppen bevorzugt zu synklinen Phasen führen, ist seit langem bekannt, allerdings waren diese Arbeiten meist auf Biphenylyloxybenzoate (siehe Schema 5) beschränkt, die für praktische Anwendungen wie in Projektoren nicht stabil genug sind. Difluoroterphenylderivate dagegen sind sehr stabile Verbindungen mit wünschenswerten physikalischen Eigenschaften für die Verwendung in ferroelektrischen Anwendungen. Allerdings ist es ohne geeignete Endgruppen sehr schwierig, die Bildung antikliner Phasen in diesen Verbindungen zu induzieren. Doch es konnte gezeigt werden,

dass durch geschickte Wahl der Endgruppen eine große Vielzahl an Phasen und Phasenabfolgen mit dieser Verbindungsklasse zugänglich ist; in einigen Fällen konnten sogar neue Phasen beobachtet werden.

Abbildung 30 zeigt den Aufbau einer gewöhnlichen smektischen Schicht und wie struktursteuernde Gruppen (schwarze Scheiben) an terminalen Molekülpositionen die Organisation zwischen den Schichten beeinflussen könnten. Ausgegangen wird von einer smektischen A-Phase (Abbil-

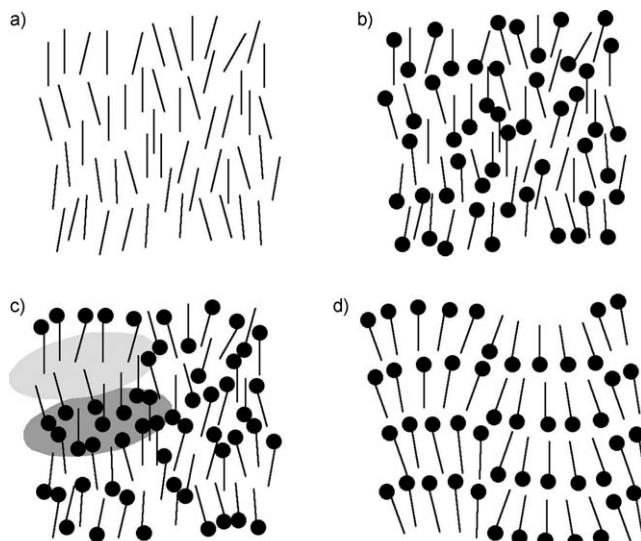
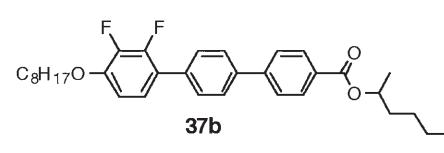
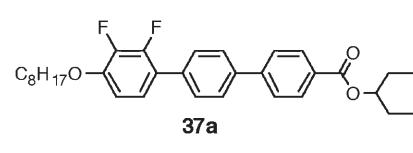
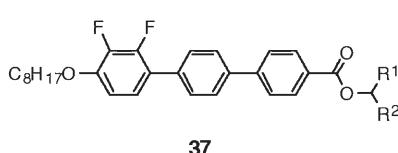
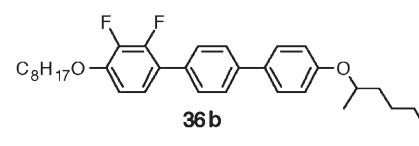
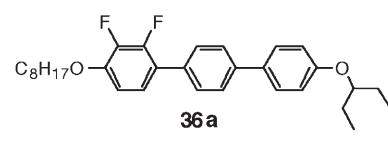
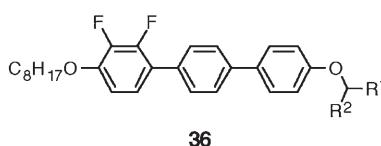


Abbildung 30. a) Die unorganisierte Schichtstruktur einer typischen smektischen A-Phase, in der die Moleküle als Stäbchen gezeigt sind; b) unorganisierte Schichtstruktur einer smektischen A-Phase von Molekülen mit sterisch anspruchsvollen Endgruppen; c) Clusterbildung von Kopf- und Endgruppen (Floßbildung) führt zu einer inhomogenen Schichtstruktur (grau); d) Ordnung der Moleküle in der Ebene aufgrund der durch die gemeinsame Packung der großen Endgruppen verursachten Krümmung – die Modulation kann innerhalb der Schicht ein- oder zweidimensional sein.

dung 30a). In der Mesophase in Abbildung 30b sind gleich viele Moleküle nach „oben“ wie nach „unten“ gerichtet und zudem homogen in den Schichten verteilt. Strukturvariationen von Clustern aus nach „oben“ bzw. „unten“ zeigenden Molekülen, was zu inhomogen geordneten Systemen (Flößen)



Schema 4. Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen und Phasenfolgen einiger Terphenylether **36** und -ester **37**.

oder Schwärmen, Abbildung 30c) führt, bis zu vollständig zweidimensional modulierten Systemen (Abbildung 30d) sind denkbar. Alle diese Anordnungen hätten tiefgreifende Auswirkungen auf die Struktur der Mesophase, die Anordnung der Moleküle in den Schichten und die resultierenden physikalischen Eigenschaften.

Bei diesem Ansatz sind zwei weitere Aspekte von Interesse: 1) Wenn die Endgruppe chiral ist, werden die Grenzflächen zwischen den Schichten chiral, und es findet enantioselektive molekulare Erkennung statt;^[87] 2) wenn in den Schichten Cluster gebildet werden, kann ein Templateffekt zwischen den Schichten auftreten, was zu Floß-artigen Strukturen in Schichtphasen führt.

Wo chirale erkennende Grenzflächen auftreten, kann es zur Bildung von Zwischenphasen wie den ferrielektrischen Phasen 1 und 2 kommen. Lange Zeit war strittig, ob ferrielektrische Phasen besser durch ein Ising-Modell (Abbildung 31 oben)^[88] oder durch stark verdrillte Strukturen mit geringen Ganghöhen beschrieben werden, in denen eine Verdrillung um 360° über nur drei oder vier Schichten hinweg vorliegt, dem sogenannten Uhren-Modell (Abbildung 31 unten).^[89]

Nach dem Ising-Modell kann in einem Temperatur/Struktur-Phasendiagramm eine ferrielektrische Phase zwischen einer ferroelektrischen und einer antiferroelektrischen Phase eingefügt werden, indem in die Struktur periodisch zusätzliche Schichten eingebaut werden. Die Kippung nach „rechts“ oder „links“ kann dann in Schritten erfolgen, z. B. 2:1, 3:1, 4:1. Dies lässt die Existenz zahlreicher ferrielektrischer Phasen möglich scheinen, von denen jede einen spezifischen, von null verschiedenen Wert der spontanen Polarisierung P_s hat. Sind die Links/Rechts-Schritte inkommensurabel, tritt die Struktur einer „Teufelstreppe“ („Devil's staircase“) auf. Das Uhren-Modell dagegen impliziert eine Drehung der Kipprichtung beim Übergang von einer Schicht zur nächsten. Dieser Drehwinkel konnte durch resonante Röntgenbeugung für eine ferrielektrische Phase zu ungefähr 90° und für eine andere zu 120° bestimmt werden. Nach diesem Modell sollten also nur zwei ferrielektrische Phasen auftreten (Abbildung 31 unten).

Nach dem Ising-Modell kann in einem Temperatur/Struktur-Phasendiagramm eine ferrielektrische Phase zwischen einer ferroelektrischen und einer antiferroelektrischen Phase eingefügt werden, indem in die Struktur periodisch zusätzliche Schichten eingebaut werden. Die Kippung nach „rechts“ oder „links“ kann dann in Schritten erfolgen, z. B. 2:1, 3:1, 4:1. Dies lässt die Existenz zahlreicher ferrielektrischer Phasen möglich scheinen, von denen jede einen spezifischen, von null verschiedenen Wert der spontanen Polari-

sation P_s hat. Sind die Links/Rechts-Schritte inkommensurabel, tritt die Struktur einer „Teufelstreppe“ („Devil's staircase“) auf. Das Uhren-Modell dagegen impliziert eine Drehung der Kipprichtung beim Übergang von einer Schicht zur nächsten. Dieser Drehwinkel konnte durch resonante Röntgenbeugung für eine ferrielektrische Phase zu ungefähr 90° und für eine andere zu 120° bestimmt werden. Nach diesem Modell sollten also nur zwei ferrielektrische Phasen auftreten (Abbildung 31 unten).

Die Übertragung von Strukturinformationen zwischen den Schichten wird durch das Uhren-Modell besser beschrieben als durch das Ising-Modell, und zwar aus folgenden Gründen: 1) Ferrielektrische Phasen werden nur von chiralen Mesogenen gebildet, an den Grenzflächen zwischen den Schichten tritt daher chirale Erkennung und Templatbildung auf. Das Ising-Modell erfordert wegen der 180° -Drehung der Kipprichtung keine chirale Grenzfläche. 2) Aus dem gleichen Grund sagt das Ising-Modell zu den ferrielektrischen Phasen äquivalente Mesophasen achiraler Substanzen voraus, wohingegen das Uhren-Modell solche Phasen nicht kennt, da die Verdrillung mit gleicher Wahrscheinlichkeit rechts- oder linksgängig sein könnte und die Struktur ausgelöscht würde. Bis heute wurden keine achiralen Flüssigkristalle mit Strukturen gefunden, die der einer ferrielektrischen Phase entsprechen.

Die Beispiele in Schema 5 zeigen, wie die Struktur einer Familie von Biphenylyoxybenzoaten durch Änderungen am Kern und an den Seitenketten variiert werden kann, um synkline ferroelektrische oder antikline antiferroelektrische Phasen zu begünstigen und ferrielektrische, die in Anwendungen unerwünscht sind, zu unterdrücken.^[90] Durch die

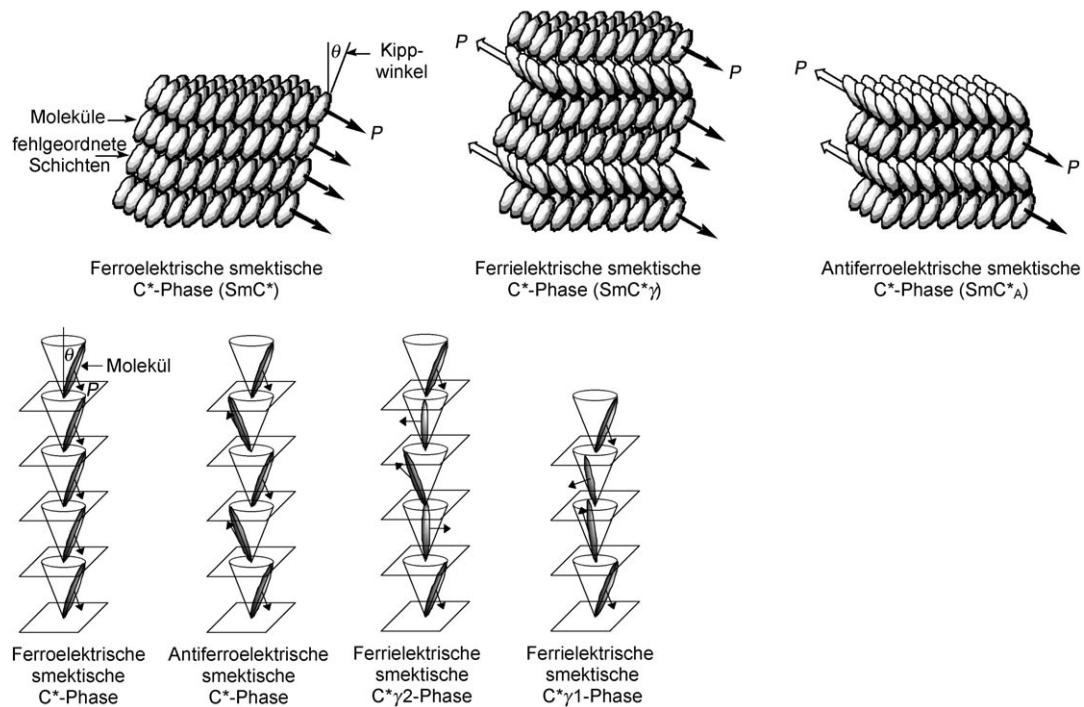
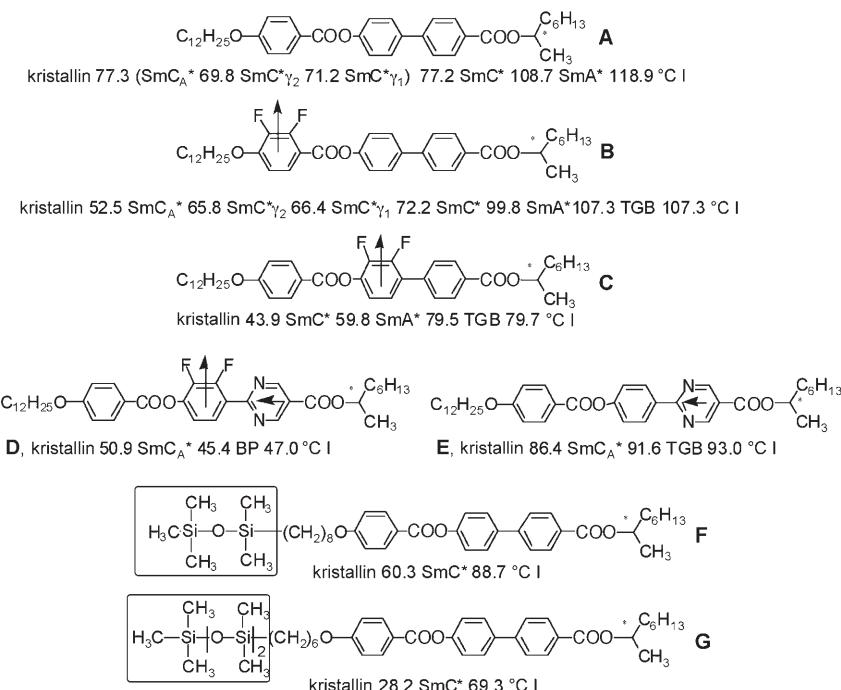


Abbildung 31. Oben: Strukturen der ferro- (maximale Polarisierung P), ferri- (teilweise Polarisierung) und antiferroelektrischen Phase (keine Polarisierung). Die ferrielektrische Phase ist als 2:1-Ising-Struktur gezeigt. Unten: Aus Daten der resonanten Röntgenbeugung abgeleitete Uhrenmodelle der ferro-, ferri- und antiferroelektrischen Phase; die Moleküle sind als elliptische Stäbchen gezeichnet.



Schema 5. Einfluss der Molekülstruktur auf das Auftreten und die Stabilität verschiedener smektischen Phasen. Die Pfeile geben die Richtung des Dipolmoments an.

Einführung polarer Gruppen wie Fluor in den aromatischen Kern werden synkline Phasen bevorzugt (vgl. **A** mit **B** und **C**). Wenn sich die polaren Gruppen näher am Zentrum der Struktur befinden (**C**), können sie sowohl ferri- als auch antiferroelektrische Phasen unterdrücken und dadurch ferroelektrische Phasen stabilisieren. Alternativ können durch den Einbau von Längsdipolmomenten und dem damit verbundenen Auftreten von Quadrupolmomenten antiferroelektrische Phasen stabilisiert werden (vgl. **D** und **E**). Werden in einer Endgruppe Siloxaneinheiten eingebaut, so werden alle

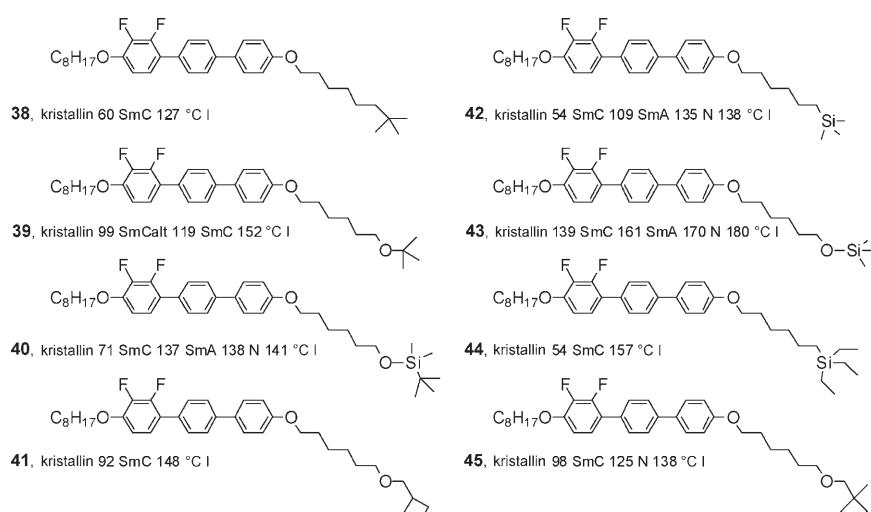
smektischen Phasen außer der synklinen ferroelektrischen Phase unterdrückt (vgl. **A** mit **F** und **G**). Die Manipulation der Endgruppen ist also ein sehr wirksames Werkzeug beim Materialdesign.

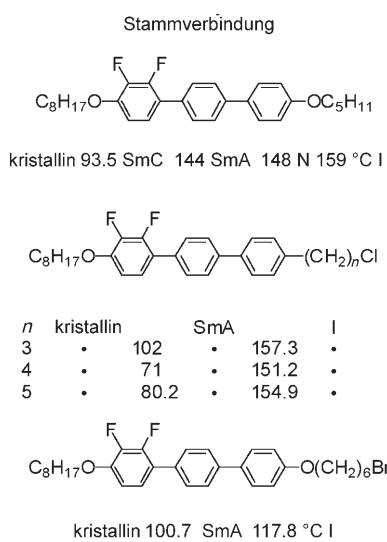
Schema 6 fasst die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Eigenschaften einer Reihe von Difluorterphenylderivaten zusammen. Nur eine Endgruppe wurde variiert; die restliche Struktur blieb gleich. Außer **39** bilden alle Substanzen synkline smektische C-Phasen. In der antiklinen Phase von Verbindung **39** weisen, wie in den zuvor beschriebenen Fällen, die Endgruppen zur Schichtgrenze hin. Auch die bereits beschriebene Unterdrückung antikliner Phasen durch siliciumhaltige Reste wurde bestätigt: Die Verbindungen **40**, **42** und **43** haben die gleiche Phasenfolge: N-SmA-SmC. Überraschend ist hier das Auftreten einer nematischen Phase, denn für gewöhnlich ähneln Verbindungen mit Siloxan-Endgruppen in ihrem Phasenverhalten eher Verbindungen wie **44**. Vergleicht man die Verbindungen **38** und **42** sowie **41** und **45**, so sieht man, dass polare Endgruppen die Bildung nematischer Phasen induzieren. Generell gilt, dass Substanzen mit Endgruppen mit exponierten Heteroatomen eher nematische Phasen bilden. Dies ist dann von Bedeutung, wenn eine nematische Phase benötigt wird, um die einheitliche Orientierung einer Substanz beispielsweise für eine Display-Anwendung zu erzielen. Umgekehrt führen sterisch anspruchsvolle Endgruppen wie in den Verbindungen **38**, **41** und **44** zur Unterdrückung nematischer Phasen; das Phasenverhalten der drei Verbindungen ist gleich, mit einem direkten Übergang von der smektischen in die isotrope Phase.

4.2. Orthogonale Ordnung von Molekülen in lamellaren Phasen

Andere Phasen können durch die Einführung bestimmter polarer Gruppen stabilisiert werden. In Schema 7 werden beispielhaft einige Verbindungen mit einem polaren Halogensubstituenten in terminaler Position mit einer unsubstituierten Stammverbindung verglichen, die eine nematische, smektische A- und synkline smektische C-Phase bildet. Bei den Halogenverbindungen dagegen treten nur smektische A-Phasen auf. Mit anderen Worten: Die Substitution mit Halogenatomen bewirkt, dass die Moleküle in den Schichten stehen und nicht gekippt sind, vermutlich wegen starker polarer Wechselwirkungen an den Schichtgrenzen. Es ist also offenbar so, dass schon der Austausch eines Atoms an der Grenzfläche genügt (Halogen statt H), um die Kippung der Moleküle zu verhindern.

Das Verständnis der Wechselwirkungen an den Grenzflächen zwischen den Schichten in





Schema 7. Einfluss des Einbaus eines Halogenatoms am Ende einer aliphatischen Kette von Difluorterphenylderivaten auf deren Flüssigkristalleigenschaften.

lamellaren oder smektischen Phasen ist von praktischer Bedeutung bei der Entwicklung ferro- oder antiferroelektrischer optischer Bauelemente. Es gilt eine Reihe von Wechselwirkungen zu berücksichtigen, wie die Wechselwirkungen mit der Grenzfläche, die Reichweite dieser Wechselwirkungen in die Volumenphase hinein, die Stärke der lateralen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Schichten (Abbildung 32). Die Stärke der Grenzflächenwechselwirkungen bestimmt die Energie der Verankerung über die Oberfläche und damit die Bistabilität des Bauelementbetriebs. Die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Schichten bestimmt die Gestalt der Hysterese in der ferroelektrischen und der Doppelhysterese in der antiferroelektrischen Phase. Schwache Wechselwirkungen können zu einem Zusammenbruch der Hysterese führen und so die Konfiguration, Konstruktion und Leistungsfähigkeit eines Bauelements beeinflussen.^[90] Beispielsweise können sie sich als lineare elektrooptische Antwort auf angelegte elektrische Felder bemerkbar machen;

dadurch kann das Bauelement zur Darstellung von Graustufen mit Videogeschwindigkeit verwendet werden.

Insgesamt ist die Möglichkeit, Mesophasenstrukturen einfach durch Wahl einer Endgruppe beeinflussen zu können, ein mächtiges Werkzeug, wenn es darum geht, Materialien maßzuschneidern, die selektiv die Bildung bestimmter Mesophasen induzieren. Dies ist insbesondere bei lamellaren Phasen der Fall, bei denen Strukturinformationen über die Grenzflächen der Schichten hinweg übertragen werden. Da es die Positionen und die Gestalt der polaren und/oder sterisch anspruchsvollen Endgruppen sind, die die Schichtgrenzen bestimmen und die Information über die Organisation von Schicht zu Schicht übertragen, kann der Prozess als eine Amplifikation in der Volumenphase verstanden werden.

5. Amplifikation von Information

Die reduzierte räumliche Symmetrie von Flüssigkristallen kann genutzt werden, um eine Vielzahl von Sensoranwendungen zu konstruieren. Die bekannteste Anwendung von Flüssigkristallen als Sensoren bedient sich des thermochromen Effekts der chiralen nematischen Phase.^[91] Darüber hinaus wurden chirale nematische Phasen als Sensormedien bei der Untersuchung der Struktur und Aerodynamik von Metalloberflächen^[92] und als Spannungsprüfer in Batteriestestgeräten verwendet.

5.1. Bestimmung der optischen Reinheit mithilfe von Flüssigkristallen

Kürzlich wurden ferroelektrische und elektrokleine Effekte genutzt, um die Chiralität und den Enantiomerenüberschuss von Verbindungen zu bestimmen, die in einer geeigneten Flüssigkristallmatrix gelöst waren.^[93] Da die helicalen Überstrukturen, die von chiralen nematischen Flüssigkristallen gebildet werden, die Ebene von einfallendem linear polarisiertem Licht um mehrere Größenordnungen stärker zu drehen vermögen als vergleichbare Systeme im flüssigen Zustand, eignen sich chirale nematische Phasen in einzigartiger Weise zur Amplifikation physikalischer Eigenschaften. Praktisch kann die Änderung ihrer Ganghöhe als Antwort auf einen externen Reiz als Sensorsignal genutzt werden. Über zwei neue Techniken mit erhöhter Empfindlichkeit bei der Messung großer Ganghöhen wurde kürzlich berichtet; dabei wird die Ganghöhe der fraglichen Substanz entweder in einer TN-Zelle (TN: twisted nematic)^[94] oder in einer verdrillten Keilzelle bestimmt.^[95]

Präzise konstruierte TN-Zellen sind bei LCD-Herstellern erhältlich; sie sind im Allgemeinen aus ITO-beschichtetem Glas aufgebaut und innen mit geriebenem Polyimid beschichtet. Die Reibrichtungen an den gegenüberliegenden Wänden sind senkrecht zueinander. Für die Verwendung als Bauelement wird ein chiraler nematischer Flüssigkristall in die Zelle eingebracht, sodass eine einzelne Domäne entsteht. Wird ein achiraler Flüssigkristall oder ein chiraler Flüssigkristall, dessen Ganghöhe mindestens doppelt so groß wie der Abstand der Wände ist, in die Zelle gefüllt, so wird die ne-

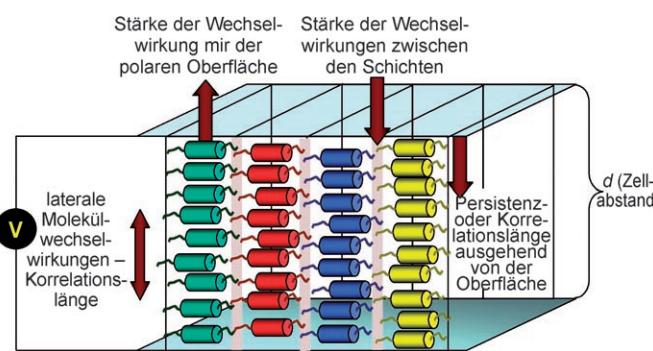


Abbildung 32. Typischer Aufbau einer Zelle aus einem smektischen Flüssigkristall, in der die Schichtebenen senkrecht zur Zelloberfläche sind. Die wesentlichen intermolekularen und Oberflächenwechselwirkungen sind angedeutet.

matische Phase zwischen den beiden Wänden spontan eine Viertelhelix bilden (Abbildung 33); typischerweise werden hierzu Flüssigkristallmischungen verwendet. In dieser Kon-

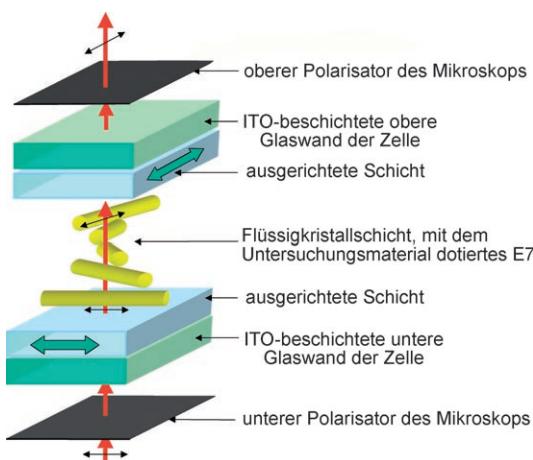


Abbildung 33. Geometrie einer TN-Zelle. Die Zelle ist mit einer einzigen Verdrehungsdomäne im spannungsfreien Zustand gezeigt.

figuration wird die Ebene von linear polarisiertem Licht beim Passieren der helicalen Struktur um 90° gedreht.

Allerdings kann eine achirale Substanz bei entarteten 90°-Orientierungen der beiden Glasoberflächen sowohl rechts- als auch linksgängige helicale Domänen bilden. Diese entarteten Domänen sind durch Defekte in Form von linearen Disklinationen voneinander getrennt, die im optischen Polarisationsmikroskop zu erkennen sind (Abbildung 34a). Die geometrische Anordnung der Moleküle in einer TN-Zelle, in der Disklinationen vorliegen, ist in Abbildung 34b gezeigt.

Die Fähigkeit, die Ganghöhe einer chiralen nematischen Phase genau zu bestimmen, kann für die Entwicklung einer Methode zur Ermittlung des Enantiomerenüberschusses genutzt werden. Die Methode besteht darin, die chirale Probe, die nicht notwendigerweise mesogen sein muss, in einem achiralen nematischen Wirt zu lösen, beispielsweise in der käuflichen Mischung E7 (Schema 8), und die Ganghöhe der Mischung zu bestimmen. Die Helixganghöhe hängt vom Verdrehungsvermögen (helical twisting power, HTP) und vom Enantiomerenüberschuss des Dotierstoffs ab. Somit kann für jede Substanz die reziproke Ganghöhe als Funktion der Konzentration gemessen werden, und wenn HTP bekannt ist, kann der Enantiomerenüberschuss mit einer Genauigkeit bis zu 0.1 % bestimmt werden.

Im Allgemeinen ist die reziproke Ganghöhe bei großen Ganghöhen und kleinen Konzentrationen linear von der Konzentration des Dotierstoffs abhängig. Liegt auch nur ein geringes Maß an Chiralität vor (z.B. geringer Enantiomerenüberschuss, große Ganghöhe, geringe Konzentration), so geht doch die energetische Entartung der rechts- und linksgängigen Domänen verloren; einer der Bereiche wird bevorzugt und wächst auf Kosten des anderen. Wenn die Ganghöhe der nematischen Phase geringer als ca. 0.5 mm ist, wird nur eine Domäne beobachtet, sonst zwei, die durch ge-

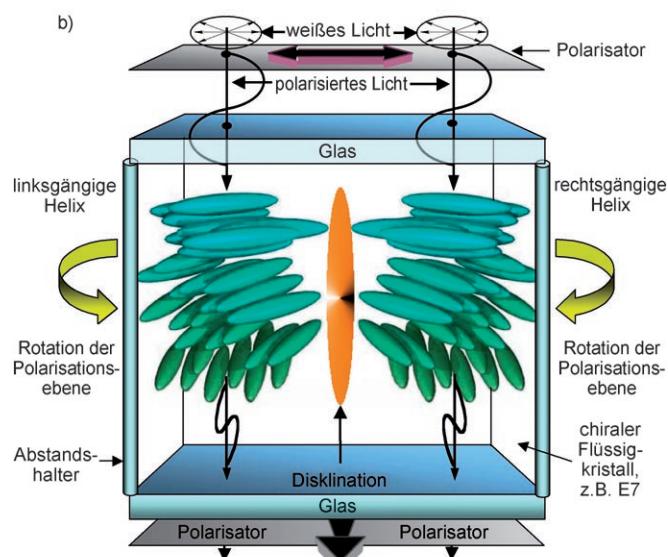
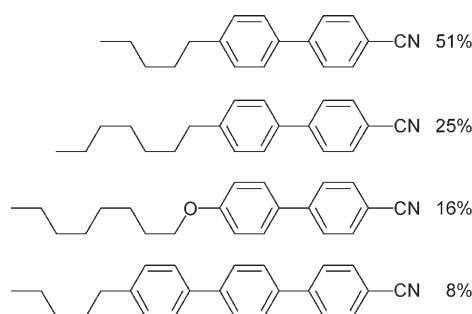
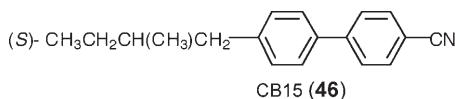


Abbildung 34. a) Disklinationenlinien trennen rechts- und linksgängige viertelhelicale Domänen in der achiralen Wirtverbindung E7 (100fache Vergrößerung). Bei den schwarzen Punkten handelt es sich um Abstandshalter. b) Anordnung rechts- und linksgängiger helicaler Domänen in einer TN-Zelle.



Schema 8. Zusammensetzung der Mischung E7 der Firma Merck in Gew.-%.

bogene Disklinationenlinien voneinander getrennt sind. Wird beispielsweise eine kleine Menge des chiralen Dotierstoffs CB15 (46) zur Matrix E7 gegeben, erhält man zwei Domänen, aber die Disklinationenlinien zwischen den rechtsgängigen und



linksgängigen Domänen sind gebogen (Abbildung 35). Die Stärke der Krümmung ist vom Enantiomerenüberschuss abhängig.



Abbildung 35. Gebogene Disklinationslinien in einer TN-Zelle, die mit 0.0027 Gew.-% CB15 dotiertes E7 enthält. Die Helixganghöhe beträgt 0.4 mm (100fache Vergrößerung). Bei den schwarzen Punkten handelt es sich um Abstandshalter.

Bei Anwendung sinnvoller Näherungen ergibt sich, dass der Zusammenhang zwischen dem Krümmungsradius R und der Ganghöhe P einer chiralen nematischen Phase durch Gleichung (1) beschrieben werden kann. Unter idealen Be-

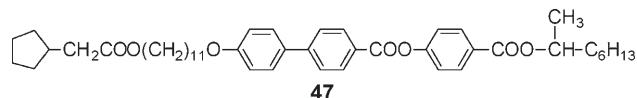
$$P = 2R \quad (1)$$

dingungen können Ganghöhen bis 50 mm gemessen werden, was einer Konzentration von nur 0.0002 Gew.-% CB15 entspricht. Interessanterweise ist CB15 ein typischer chiraler Dotierstoff, wie er in geringen Mengen in kommerziellen TN-Zellen eingesetzt wird, um die Bildung von umgekehrt verdrillten Domänen zu verhindern. Eine Zelle mit einer Fläche von 1 cm^2 enthält nur zwischen 0.001 und 0.01 g Flüssigkristall, d.h., es sind nur minimale Mengen an Dotierstoff oder zu bestimmender Probe erforderlich, um das Verdrillungsvermögen oder den Enantiomerenüberschuss zu bestimmen.

Es ist bekannt, dass in Flüssigkristallen sowohl bei sehr hohen als auch bei sehr niedrigen Werten der optischen Reinheit ungewöhnliches Phasenverhalten auftreten kann, z.B. die Bildung von TGB- oder Blauen Phasen. Allerdings bereitet die Messung des Enantiomerenüberschusses in diesen Bereichen oft Schwierigkeiten. Da die meisten Flüssigkristalle zudem keine funktionellen Gruppen aufweisen, die gut interagieren oder leicht derivatisiert werden können, ist es auch schwierig, den Enantiomerenüberschuss mithilfe von NMR-Verschiebungsreagentien oder chiraler Hochdruckflüssigkeitschromatographie zu bestimmen, und die Substanzen sind meist auch nicht flüchtig genug für eine Bestimmung der optischen Reinheit mittels chiraler Gas-

chromatographie. Mit der hier beschriebenen Methode dagegen kann der Enantiomerenüberschuss insbesondere an den Extremwerten nahe 0 und 100 % ermittelt werden. Weiterhin kann diese Methode – anhand des Auftretens gekrümmter Disklinationslinien – als schneller und empfindlicher Test zum Nachweis eines geringen Anteils an chiralen Molekülen in einem angeblich achiralen Material und eines geringen Überschusses eines Enantiomers in angeblich racemischen Materialien verwendet werden.

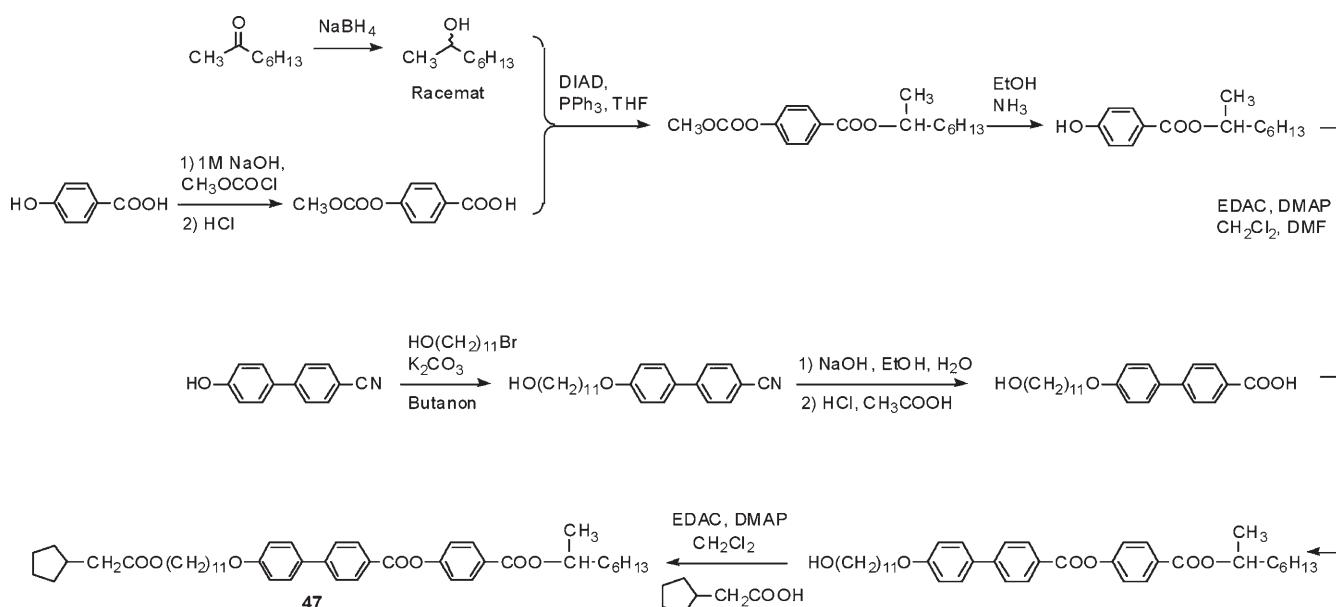
Verbindung **47** liefert ein gutes Beispiel für qualitative und quantitative Messungen einer „racemischen“ Mischung



mit Flüssigkristallmethoden. Die Verbindung wurde ursprünglich aus racemischem 2-Octanol synthetisiert. Später wurde sie auch auf dem in Schema 9 gezeigten Weg aus prochiralem 2-Octanon hergestellt. Die Verbindung bildet smektische A- und C-Phasen. In einer ITO-beschichteten Zelle mit paralleler Orientierung und bei Anlegen einer elektrischen Spannung schaltet sie in ihrer smektischen C-Phase, als wäre sie ferroelektrisch.^[96] Abbildung 36 zeigt eine typische ferroelektrische Hysterese der Transmission von Licht in Abhängigkeit von der elektrischen Spannung. Zusätzlich sind Defekttexturen abgebildet, wie man sie im Mikroskop erkennt, wenn sich die Stärke des Feldes ändert oder seine Richtung umgekehrt wird. Eine Wiederholung dieser Experimente mit Chargen von **47**, die auf anderen Wegen synthetisiert wurden, brachte das gleiche Ergebnis – wie also kommt es zum Symmetriebruch in dieser und verwandten Verbindungen?

Die Ergebnisse der Schaltexperimente, die ferroelektrisches Verhalten von **47** ergaben, obwohl die Substanz aus racemischen Edukten hergestellt wurde, belegen, dass sie in Wirklichkeit in enantiomerenangereicherter Form vorlag. Allerdings gibt dieses Experiment keine Hinweise – und kann es auch nicht – auf die Größe des Enantiomerenüberschusses, weil die spontane Polarisation nicht gemessen werden kann. Die Hysterese in Abbildung 36 beweist zwar, dass die Verbindung ferroelektrisch ist, doch die Polarisationsumkehrmethode ist nicht empfindlich genug zur Messung sehr kleiner Polarisationswerte. Darüber hinaus ist das Auftreten einer spontanen Polarisation in Flüssigkristallen ein extrinsischer Effekt, der von der Kippung der Moleküle dominiert wird, sodass Wechselwirkungen mit der Zelloberfläche und dem anliegenden elektrischen Feld berücksichtigt werden müssen, was die Bestimmung kleiner Polarisationen weiter sehr erschwert.

Bedienen wir uns jedoch der TN-Methode zur Analyse, so wird offensichtlich, dass **47** in der Tat in enantiomerenangereicherter Form vorliegt und dass der Enantiomerenüberschuss in der Größenordnung von 0.01 % liegt. In Abbildung 37 ist das Experiment für eine Mischung aus **48**, das nach der gleichen Methode wie **47** und über gemeinsame Zwischenstufen hergestellt wurde, und E7 protokolliert. Die Daten für die Verbindung sind: kristallin 58.4 SmC77.1 SmA 83.9 °CI. Beim Abkühlen aus der isotropen Phase bildet



Schema 9. Synthese der Verbindung 47.

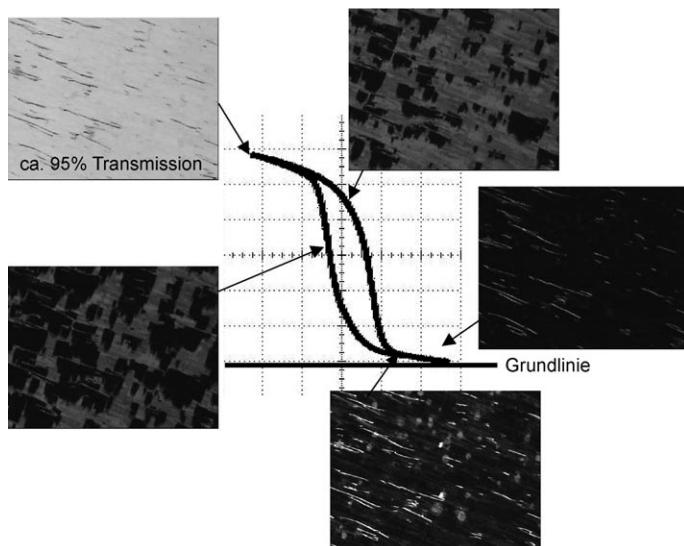


Abbildung 36. Optische Transmission in Abhängigkeit vom elektrischen Feld und mikroskopische Texturen der smektiischen C-Phase von **47** bei verschiedenen Feldstärken (100fache Vergrößerung).

sich zunächst im Volumen die Schlierentextur einer nematischen Phase, dann aber überwiegen schnell die Wechselwirkungen mit der Oberfläche, sodass zwei verdrillte Domänen entstehen. Anfangs sind sie von ähnlicher Größe, aber wenn man die Mesophase 1–2 K unter den Klärpunkt abkühlt, beginnt eine der beiden Domänen zu dominieren, was auf die ungleiche Menge der Enantiomere zurückzuführen ist. Es gilt jedoch darauf hinzuweisen, dass die Domänen nicht wegen einer Trennung der Enantiomere gebildet werden. Eine Domäne wächst dann in der sich dynamisch entwickelnden nematischen Phase auf Kosten der anderen, bis ein Zustand der Verdrillung übrig bleibt, der belegt, dass die Verbindung nicht als Racemat vorliegt.

Mithilfe anderer Methoden wie der chiralen Gaschromatographie war es möglich, die optischen Reinheiten von käuflichem (*R*)- und (*S*)-2-Octanol zu bestimmen und daraus das Verdrillungsvermögen der (*R*)- und (*S*)-Enantiomere von **47** und **48** abzuleiten. Durch Variation der Konzentrationen von „racemischem“ **47** oder **48** in E7 und Untersuchung der Krümmung der gebogenen Disklinationslinien konnten ihre Enantiomerenüberschüsse bestimmt werden.^[97]

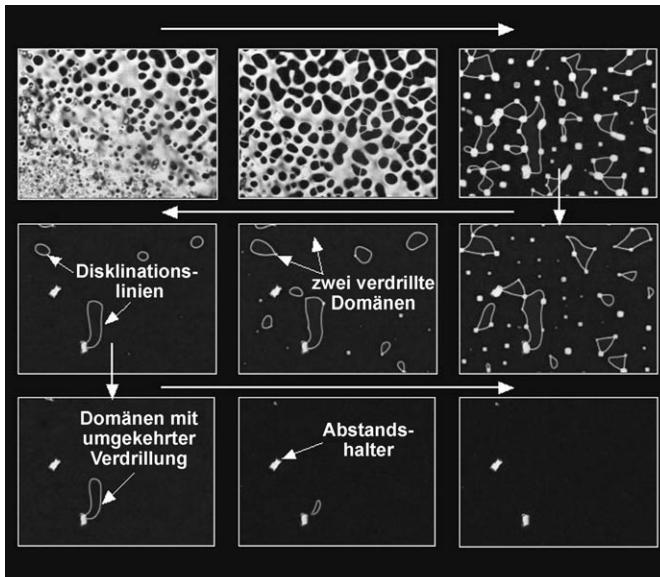
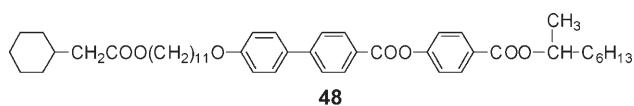
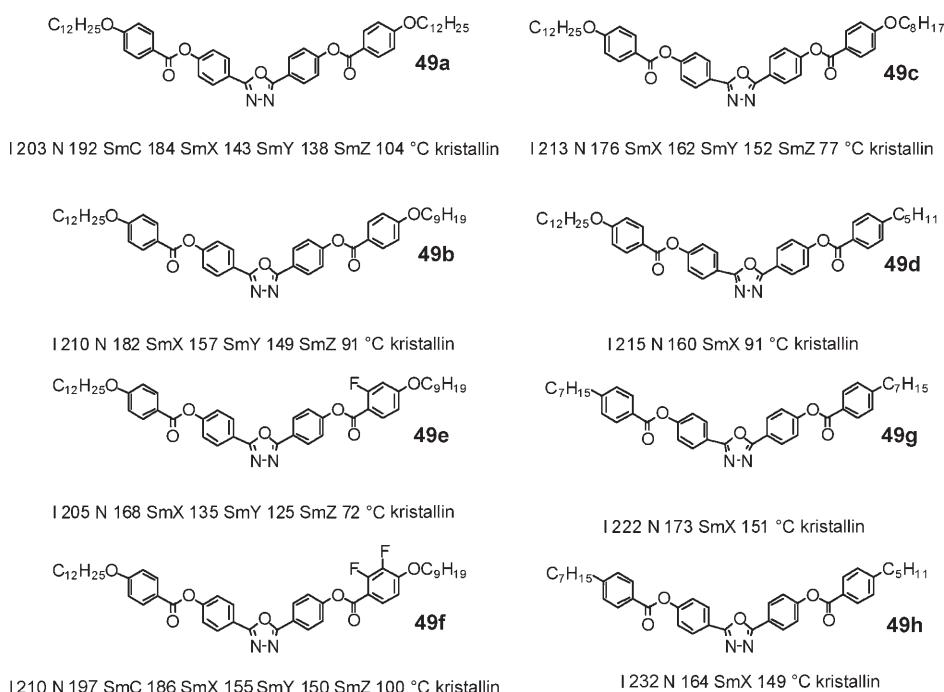


Abbildung 37. Kühlst man die Verbindung **48** in einer TN-Zelle aus der isotropen Phase unter den Klärpunkt ab, so verschwinden die Disklinationsschleifen schnell (parallele Polarisatoren, 100fache Vergrößerung). Die langen Pfeile geben die Abkühlungsrichtung an.

6. Hierarchische Selbstorganisat^{ion} und enantioselektive Trennung

Die in Abschnitt 5 beschriebenen Methoden zeigen, wie Flüssigkristalle verwendet werden können, um diverse Effekte, in diesem Fall Chiralität, zu verstärken und als sehr empfindliche Sonden bei der Bestimmung physikalischer Eigenschaften zu dienen. Doch daneben können sie auch ungewöhnliche Strukturen stabilisieren. Deshalb soll es nun um Flüssigkristalle gehen, deren Moleküle eine ungewöhnliche Gestalt haben, und dabei insbesondere um die biaxialen (zweiachsigem) nematischen Phasen, die von Molekülen mit gebogenen Kernen gebildet werden.

Auf die Möglichkeit einer biaxialen nematischen Phase (Abbildung 38) wurde 1970 von Freiser^[98] hingewiesen. Allerdings konnten erst 2004 die Arbeitsgruppen von Samulski und Kumar über niedermolekulare Oxadiazolderiva-



Schema 10. Strukturen und Phasenverhalten einiger Verbindungen 49.

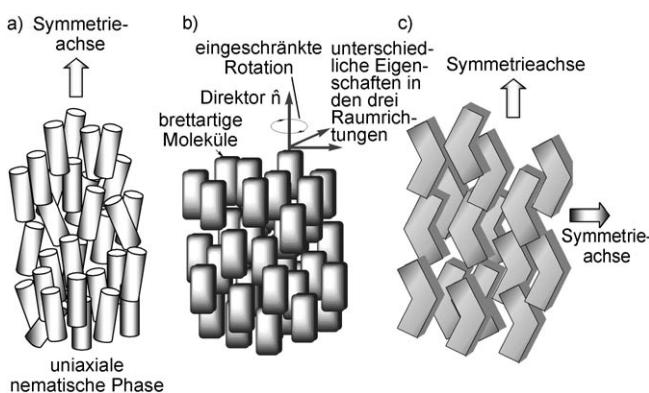


Abbildung 38. Vergleich der Strukturen der uni- (a) und biaxialen nematischen Phasen (b). Die vereinfachte Darstellung in (c) zeigt die lokale Struktur der biaxialen nematischen Phase gebogener Moleküle.

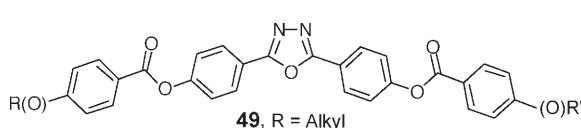
te berichten, die thermotrope biaxiale nematische Phasen bilden.^[99] Der biaxiale Ordnungsparameter war relativ gering, er betrug nur 0.1. Die Moleküle der Verbindungen haben gebogene Strukturen, die auf die zentrale Diphenyloxadiazol-Einheit des aromatischen Kerns zurückzuführen sind, wie im Verbindungstyp 49. Die Strukturen und das Phasenverhalten einiger Diphenyloxadiazolderivate 49 sind in Schema 10 gezeigt. Einige verschiedenen substituierte Substanzen mit unterschiedlich langen aliphatischen Ketten und Fluorsubstituen-

ten an den äußeren Phenylringen wurden hergestellt, um Schmelz- und Klärpunkte zu senken und dadurch die nematischen Phasen bei niedrigeren Temperaturen zu erhalten.^[100]

Sowohl bei der Reihe mit der längeren konstanten Endgruppe (49a-49f) als auch bei der mit der kürzeren (49g und 49h) ist – mit Ausnahme von Verbindung 49f – bei unterschiedlichen Substituenten die nematische Phase über einen größeren Temperaturbereich stabil als bei symmetrischer Substitution; der Übergang von der nematischen in die smektische Phase und der Schmelzpunkt werden durch die Symmetriereduktion jeweils gesenkt. In Schema 10 sind auch die höher geordneten Tieftemperaturphasen aufgeführt, deren Struktur unbekannt ist. In der Terminologie von Samulski et al. wurden die nicht identifizierten Phasen als smekatisch X, Y und Z bezeichnet, allerdings sind diese Bezeichnungen nicht konsistent innerhalb der Reihe.

Bringt man frische Proben von 49g zwischen einen Objektträger und ein Deckglas, so beobachtet man im temperierten Polarisationsmikroskop ungewöhnliche Texturen (Abbildung 39). Bei gekreuzten Polarisatoren wurde beim Abkühlen aus der isotropen Flüssigkeit zunächst eine anscheinend normale nematische Phase beobachtet. Sie erschien in Form einer Schlierentextur mit Brownscher Molekularbewegung. Allerdings zeigte die Mesophase auch Domänen, die durch Wände voneinander getrennt waren. Durch Drehung des Analysators des Mikroskops wurden dunkle Domänen hell und umgekehrt (siehe Abbildung 39). Dieses Verhalten belegt, dass die Domänen verdrillt sind und dass sie entgegengesetzten Drehsinn haben. Die anderen, unsymmetrisch substituierten Diphenyloxadiazolderivate 49 liefern ebenfalls ähnliche verdrillte Domänen.

Bei der Untersuchung der Texturen der Verbindungen 49g und 49h wurde eine erhebliche dynamische Bewegung in



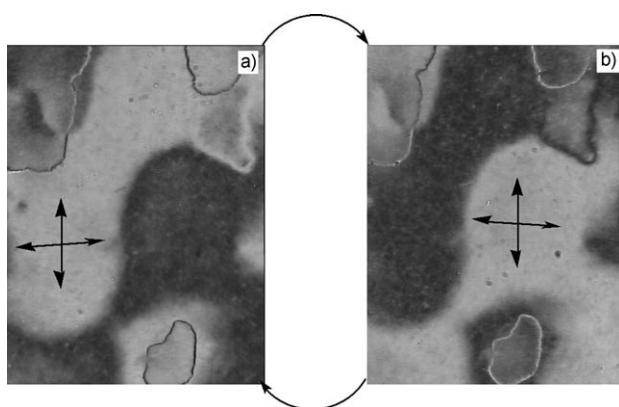


Abbildung 39. Schlierentextur der nematischen Phase von **49g** bei 222 °C nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase (100fache Vergrößerung). Der Analysator wurde gegen den Uhrzeigersinn (a) bzw. im Uhrzeigersinn gedreht (b).

unbedeckten Bereichen der nematischen Phase beobachtet. Abbildung 40 zeigt Defektlinien in der nematischen Phase von **49h**, die dort weit oberhalb des Übergangs zur X-Phase



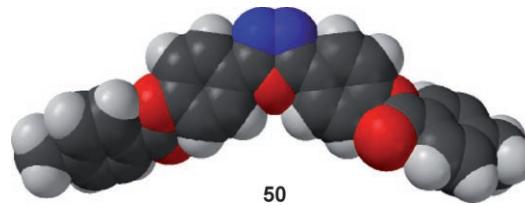
Abbildung 40. Defektlinien einer helicalen Domäne in der nematischen Phase von **49h** (100fache Vergrößerung).

aufreten. Bei konstanter Temperatur und weit innerhalb des Temperaturbereichs der nematischen Phase erscheinen Defektlinien und fließen schnell durch die Schlierentextur der Phase, ähnlich thermischen Raleigh-Bernard-Instabilitäten.

Diese Beobachtungen an den nematischen Phasen der untersuchten Verbindungen waren konsistent, und jede Verbindung zeigte chirale Domänen, die durch die Bildung einer helicalen Überstruktur charakterisiert sind. In jedem Fall hing die Bildung helicaler Domänen von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der Probe ab, was darauf hindeutet, dass die Domänenbildung kinetisch und nicht thermodynamisch kontrolliert ist. In kalorimetrischen Untersuchungen (DSC) wurde auch ein Signal im flüssigen Zustand knapp oberhalb des Klärpunktes gefunden.

Die beschriebenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren: Chirale Konformere der Diphenyloxadiazolmoleküle wie **50** und ihre Spiegelbilder können im

Bindungsrotationprofil der Moleküle erwartet werden. Am Klärpunkt findet eine Selbstselektion statt, sodass das stabilste Assoziat gebildet wird. Dies bedeutet, dass die Keimbildung der nematischen Phase ein Prozess der Assoziatbil-



dung ist, in dem sich Konformere einer Händigkeit zusammenfinden und eine helicale makroskopische Struktur bilden, die wiederum die Konformere stabilisiert. Solche helicalen Strukturen können verdrillte Bänder bilden, die sich dann zu einer chiralen nematischen Phase selbstorganisieren. Wegen der Größe der Bänder bilden sich durch Trennung Domänen mit Überschuss an einem Chiralitätssinn.

Abbildung 41 zeigt, wie die Assoziation chiraler Konformere wie **50** vor sich gehen könnte. Die Chiralität der Struktur dieses Konformers resultiert daraus, dass die beiden

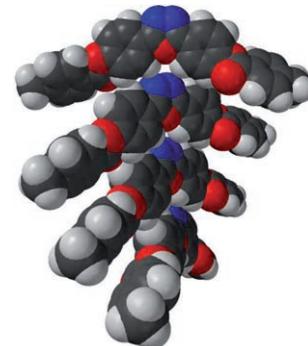


Abbildung 41. Kalottenmodell zur Veranschaulichung der vorgeschlagenen Bildung einer Helix durch die Assoziation verdrillter Konformere gebogener Moleküle.

Esterbindungen relativ zum Diphenyloxadiazolkern in entgegengesetzter Richtung verdreht sind. Wenn Moleküle in dieser verdrillten Konformation aufeinander gepackt werden, ergibt sich ein helicale Assoziat. Dessen Selbstorganisation führt dann zur Bildung einer chiralen nematischen Phase. Bei umgekehrtem Drehsinn der beiden Esterbindungen erhält man das Enantiomer von **50** und damit eine Helix mit entgegengesetzter Händigkeit. Solche Assoziate sollten dynamisch fluktuieren, und die Domänen sollten sich mit der Zeit und unter äußeren Einflüssen wie Anhaftungen an Oberflächen und mechanischen Störungen verändern.

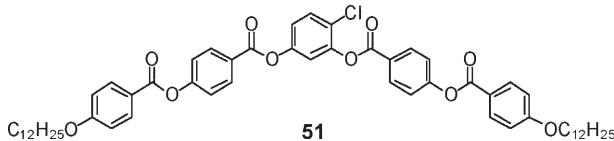
Diese Überlegungen genügen dem Kriterium, dass der Prozess kinetisch kontrolliert ist und dass die Energiebarriere zur Konformationsänderung durch die Assoziation erhöht wird. Darüber hinaus kann die Bildung einer Helix durch äußere Kräfte, z.B. Oberflächenwechselwirkungen, unterdrückt werden. Weiterhin fällt die Längskala der selbstor-

ganisierten Struktur so aus, dass Diffusion wahrscheinlich nicht leicht auftritt, sodass Domänen stabilisiert werden, in denen ein Chiralitätssinn überwiegt.

Die Untersuchungen der Diphenyloxadiazolderivate haben somit eine Phasentrennung der flüssigkeitsähnlichen achiralen nematischen Phasen dieser Verbindungen in helicale Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit ergeben. Es wurde postuliert, dass die Bildung der Domänen auf einem Assoziationsprozess beruht, in dem helicale Molekülcluster entstehen und der die Bildung der Mesophase unterstützt. Solche Ergebnisse sind wichtig, um die Beobachtung zu verstehen, dass z. B. die Verbindung **49g** eine biaxiale nematische Phase bildet.^[99] Es wurde festgestellt, dass das große Querdipolmoment des Diphenyloxadiazolkerns vorteilhaft, wenn nicht sogar Voraussetzung für die Bildung einer biaxialen nematischen Phase N_b ist. Des Weiteren wurde argumentiert, dass die intermolekulare Assoziation aufgrund der starken Dipolmomente die Korrelation der transversalen Orientierungen durch die geometrische Packung verstärkt.^[99] In der Tat zeigte eine atomistische Simulation der nematischen Phase dieses Mesogens seine Biaxialität,^[101] darüber hinaus wurden ferroelektrische Domänen in der nematischen Phase gefunden, in der die Querdipolmomente der Oxadiazolreste parallel ausgerichtet sind, d. h., die Domänen bestehen im Wesentlichen aus supramolekularen Aggregaten.

Es wurde daher vorgeschlagen, dass die untersuchten Diphenyloxadiazolderivate sich hierarchisch selbstorganisierende Nematogene sind, die spontane Trennung in chirale Domänen zeigen.^[100]

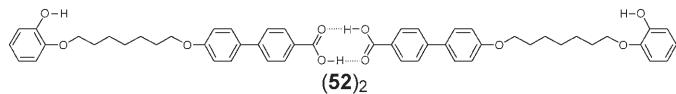
Pelzl et al. berichteten über die Bildung chiraler Domänen in der nematischen Phase einer weiteren achiralen gebogenen Verbindung, **51** (kristallin 98 (X80N95) °CI).^[102] Es scheint sich also um ein allgemeineres Phänomen zu handeln, dass die nematischen Phasen bestimmter achiraler Verbindungen in der Lage sind, eine Form von chiraler Ordnung zu bilden. In ihrer Untersuchung nehmen Pelzl et al. auch Bezug auf eine Computersimulation von Memmer,^[103] die nahelegt, dass die helicale Superstruktur eine Folge konischer Verdrillungs- und Verbiegungsdeformationen ist, die den Netto-



effekt der Flexoelektrizität reduzieren. Es ist jedoch auch für die gebogenen Moleküle von Pelzl et al. möglich, ein zu **50** analoges chirales, verdrilltes Konformer zu finden. Dies unterstreicht wiederum die Möglichkeit zur Assoziationsbildung in einer quasiflüssigen Phase, die wie im festen Zustand zu einer enantioselektiven Trennung führt.

Takezoe et al. zeigten, dass die Zugabe eines achiralen gebogenen Dotierstoffs zu einer konventionellen chiralen nematischen Phase die helicale Ganghöhe reduziert, was darauf hindeutet, dass der achirale Dotierstoff einen starken chiralen Effekt auf die lokale helicale Packung der Moleküle hat.^[104]

Obwohl es also offensichtlich möglich ist, eine enantioselektive Phasentrennung in der nematischen Phase achiraler gebogener Moleküle zu beobachten, ist es interessant, dass Strigazzi et al. ein vergleichbares Modell erstellt haben, um ihre Beobachtung chiraler Domänen in der nematischen Phase stabförmiger achiraler 4-(Alkyloxy)benzoësäuren zu erklären.^[105] Sie vermuten durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltene verdrillte offene Dimere als Ursache für die Bildung helicaler Strukturen.^[106] Damit in Einklang ist die Beobachtung von Jeong et al., dass die Verbindung **52** eine



Form von Chiralität zeigt.^[107] Sie zeigten, dass Dimere von **52** chirale propellerartige Konformationen einnehmen können, die dann zu helicalen nematischen Strukturen führen. Da diese Systeme – ebenso wie die von Strigazzi – mithilfe von Wasserstoffbrücken Assoziate bilden, sind sie anscheinend auch in der Lage, unabhängig von molekularer Chiralität chirale, makroskopisch selbstorganisierte Mesophasenstrukturen zu bilden. Es handelt sich um hierarchisch selbstorganisierte flüssigkristalline „Superphasen“.

7. Zusammenfassung

In diesem Aufsatz wurde versucht, eine alternative Sicht auf hierarchisch selbstorganisierte flüssigkristalline Strukturen zu vermitteln. Es wurde gezeigt, dass 1) verformbare Molekülformen und -topologien supramolekularer und selbstorganisierter supramolekularer Systeme, 2) Erkennungsprozesse an Oberflächen und 3) die Übertragung solcher Strukturen und ihre Amplifikation zu ungewöhnlichem Phasenverhalten führen können, zu dessen Beschreibung die Kontinuumstheorie nicht geeignet ist. Die Erkenntnis, dass Clusterbildung in mesomorphen Systemen auftreten kann, bedeutet, dass die Längenskala, die wir sonst zur Beschreibung von Flüssigkristallen verwenden, nicht notwendigerweise gültig ist, d. h., die Mesoskala gewinnt an Bedeutung. Diese Erkenntnis ist für das Verständnis biologischer Systeme von praktischer Bedeutung, in denen unterschiedliche Clustertypen Seite an Seite koexistieren können, z. B. kubische und columnare, ohne dass ein Phasenübergang zwischen ihnen auftritt.

Wir danken K. J. Toyne, Y. Queneau, R. Deschenaux, G. Mackenzie, P. Boullanger und ihren Arbeitsgruppen für die Zusammenarbeit und ihre Beiträge zu unserer Forschung. Wir danken darüber hinaus EPSRC, SAMPA RTN der EU, DERA und dem Alliance Programme of the British Council sowie dem französischen Ministère des Affaires Etrangères, Direction de la Coopération Scientifique et Technique für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 14. März 2007
Online veröffentlicht am 29. Februar 2008
Übersetzt von Dr. Mario Müller, Weinheim

- [1] Siehe z.B. *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] J. L. Ericksen, *Trans. Soc. Rheol.* **1960**, *4*, 29–39; J. L. Ericksen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, *7*, 153 (Hintergrundinformationen); J. D. Lee, A. C. Eringen, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4203–4211; J. D. Lee, A. C. Eringen in *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 2 (Hrsg.: J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, New York, **1974**, S. 315–330; A. C. Eringen, J. D. Lee in *Liquid Crystals and Ordered Fluids*, Vol. 2 (Hrsg.: J. F. Johnson, R. S. Porter), Plenum, New York, **1974**, S. 383–402; F. M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, *7*, 407 und Hintergrundinformationen.
- [3] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, *25*, 19; J. L. Ericksen, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **1960**, *4*, 231–237; J. L. Ericksen, *Trans. Soc. Rheol.* **1961**, *5*, 23–24; F. M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* **1966**, *19*, 357; F. M. Leslie, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **1968**, *28*, 265.
- [4] R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 69–71.
- [5] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takazoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1989**, *28*, L1265–L1268.
- [6] S. Garoff, R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 848–851; S. Garoff, Dissertation, Harvard University, **1977**; R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 918–921.
- [7] A. M. Glass, J. W. Goodby, D. H. Olson, J. S. Patel, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 1673–1675.
- [8] J. S. Patel, J. W. Goodby, *Philos. Mag. Lett.* **1987**, *55*, 283–287; J. W. Goodby, E. Chin, J. M. Geary, J. S. Patel, P. L. Finn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3429–3446.
- [9] *Ferroelectric Liquid Crystals—Principles, Properties and Applications* (Hrsg.: J. W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino, B. Zeks), Gordon and Breach, Philadelphia, **1991**; S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [10] J. W. Goodby, E. Chin, T. M. Leslie, J. M. Geary, J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4729–4735; J. W. Goodby, E. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4736–4742.
- [11] J. S. Patel, J. W. Goodby, *Philos. Mag. Lett.* **1987**, *55*, 283–287; J. W. Goodby, E. Chin, J. M. Geary, J. S. Patel, P. L. Finn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3429–3446.
- [12] R. Bartolino, J. Doucet, G. Durand, *Ann. Phys. (Paris)* **1978**, *3*, 389–395.
- [13] M. J. Watson, M. K. Horsburgh, J. W. Goodby, K. Takatoh, A. J. Slaney, J. S. Patel, P. Styring, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1963–1969.
- [14] M. P. Neal, M. Solymosi, M. R. Wilson, D. J. Earl, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3567–3573; H. Kamberaj, M. A. Osipov, R. J. Low, M. P. Neal, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 431–446; H. Kamberaj, R. J. Low, M. P. Neal, *Ferroelectrics* **2005**, *315*, 183–196; H. Kamberaj, R. J. Low, M. P. Neal, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 335–357.
- [15] J. W. Goodby, D. A. Dunmur, P. J. Collings, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 703–709.
- [16] C. W. Oseen, *Arkiv. Mater. Astron. Fysik* **1923**, *18*, 25; C. W. Oseen, *Arkiv. Mater. Astron. Fysik* **1923**, *18*, 23; C. W. Oseen, *Arkiv. Mater. Astron. Fysik* **1924**, *18*, 36.
- [17] E. Bose, *Phys. Z.* **1909**, *10*, 32–36; E. Bose, *Phys. Z.* **1909**, *10*, 230–244; L. S. Ornstein, F. Zernike, *Phys. Z.* **1918**, *19*, 134–137; L. S. Ornstein, Z. Kristallogr. Kristallgeom. **1931**, *79*, 90–121; L. S. Ornstein, W. Kast, *Trans. Faraday Soc.* **1933**, *29*, 931–944.
- [18] H. Zocher, V. Birnstein, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1929**, *142*, 113–125; H. Zocher in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. I (Hrsg.: G. W. Gray, P. A. Winsor), Ellis Horwood, Chichester, **1974**, S. 64–66.
- [19] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647–2671; T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 44–74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 38–68.
- [20] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 26–40.
- [21] G. R. Newkome, C. D. Weiss, C. N. Moorfield, I. Weiss, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2300–2304.
- [22] S. Sia, I. M. Saez, J. W. Goodby, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1101–1105.
- [24] Siehe z.B.: M. W. P. L. Baars, S. Söntjens, H. M. Fischer, H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2456–2466; S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, R. M. Richardson, I. J. Whitehouse, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5549–5558; B. Donnio, J. Barberá, R. Jiménez, D. Guillón, M. Marcos, J.-L. Serrano, *Macromolecules* **2002**, *35*, 370–381; J. M. Rueff, J. Barberá, B. Donnio, D. Guillón, M. Marcos, J.-L. Serrano, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8368–8375; P. Busson, J. Örtegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, G. Andersson, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1221–1229.
- [25] R. Elsäßer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, D. J. Photinos, *Chem. Commun.* **2000**, 851–852.
- [26] I. M. Saez, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2845–2851.
- [27] Nobelvortrag: P.-G. de Gennes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 856–859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 842–845.
- [28] I. M. Saez, J. W. Goodby, R. M. Richardson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2758–2764.
- [29] S. Campidelli, T. Brandmüller, A. Hirsch, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2006**, 4282–4284.
- [30] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Commun.* **2003**, 1726–1727; siehe auch *Chem. Eng. News* **2003** (14. Juli), S. 10.
- [31] J. Ropponen, S. Nummelin, K. Rissanen, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2495–2497; I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillón, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8396–8413.
- [32] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4869–4877.
- [33] R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillón, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064–1073; S. Campidelli, C. Eng, I. M. Saez, J. W. Goodby, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2003**, 1520–1521.
- [34] F. Brochard, P.-G. de Gennes, *J. Phys.* **1970**, *31*, 691–708.
- [35] P. E. Cladis, M. Kléman, P. Piéranski, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1971**, *273*, 275–277.
- [36] P. Poulin, N. Frances, O. Mondain-Monval, *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 4384–4387.
- [37] O. V. Kuksenok, R. W. Ruhwandl, S. V. Shiyanovskii, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **1996**, *54*, 5198–5203.
- [38] R. W. Ruhwandl, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 2958–2961.
- [39] R. W. Ruhwandl, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 5561–5565.
- [40] T. C. Lubensky, D. Pettey, N. Curier, H. Stark, *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 610–675.
- [41] Y. D. Gu, N. L. Abbott, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4719–4722.
- [42] H. Stark, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 032701.
- [43] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, D. A. Weitz, *Science* **1997**, *275*, 1770–1773.
- [44] P. Poulin, V. Cabuil, D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4862–4865.
- [45] P. Poulin, D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 626–637.
- [46] O. Mondain-Monval, J. C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki, P. Poulin, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *12*, 167–170.
- [47] P. Poulin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4*, 66–71.
- [48] J.-C. Loudet, P. Barois, P. Poulin, *Nature* **2000**, *407*, 611–613.
- [49] M. Kreuzer, T. Tschudi, W. H. De Jeu, R. Eidenshink, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 1712.
- [50] C. Da Cruz, O. Sandre, V. Cabuil, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14292–14299.

- [51] M. Zapotocky, L. Ramos, P. Poulin, T. C. Lubensky, D. A. Weitz, *Science* **1999**, *283*, 209–212.
- [52] V. A. Raghunathan, P. Richetti, D. Roux, *Langmuir* **1996**, *12*, 3789–3792.
- [53] C. E. Fowler, W. Shenton, G. Stubbs, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1266–1269.
- [54] M. Adams, Z. Dogic, S. L. Keller, S. Fraden, *Nature* **1998**, *393*, 349–352.
- [55] S.-W. Lee, C. B. Mao, C. E. Flynn, A. M. Belcher, *Science* **2002**, *296*, 892–895.
- [56] I. Musevic, M. Skarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, S. Zumer, *Science* **2006**, *313*, 954–958.
- [57] P. G. Petrov, E. M. Terentjev, *Langmuir* **2001**, *17*, 2942–2949.
- [58] Siehe z.B.: R. Shenhar, T. B. Norsten, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 657–669.
- [59] Siehe z.B.: C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhof, *Nature* **1996**, *382*, 607–609; A. P. Alivisatos, K. P. Johnson, X. G. Peng, T. E. T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, P. G. Schultz, *Nature* **1996**, *382*, 609–611; G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* **2005**, 697–710.
- [60] N. Kanayama, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Ikeda, *Chem. Commun.* **2001**, 2640–2641; I. In, Y.-W. Jun, Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 800–801; L. Cseh, G. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13376–13377; L. Cseh, G. Mehl, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 311–315.
- [61] S. Kumar, V. Lakshminarayanan, *Chem. Commun.* **2004**, 1600–1601; M. Yamada, Z. Shen, M. Miyake, *Chem. Commun.* **2006**, 2569–2571.
- [62] a) H. Qi, T. Hegmann, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4197–4205; b) B. Donnio, P. Garcia Vazquez, J.-L. Gallani, D. Guillon, E. Terazzi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3534–3539.
- [63] Y. Shiraishi, N. Toshima, K. Maeda, H. Yoshikawa, J. Shu, S. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2845–2847.
- [64] M. Mitov, C. Portet, C. Bourgerette, E. Snoeck, M. Verelst, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 229–231.
- [65] K. Kanie, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10518–10519.
- [66] K. Kanie, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11578–11579.
- [67] M. Draper, J. W. Goodby, I. M. Saez, in Vorbereitung.
- [68] M. Bates, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1525–1529.
- [69] J.-M. Lehn in *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; T. Kato, *Science* **2002**, *295*, 2414–2418; J. E. Elemans, A. E. Rowa, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2661–2670.
- [70] G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4179–4180; G. M. Bennett, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1939**, 420–425; G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1954**, 683–683.
- [71] J. D. Bunning, J. W. Goodby, G. W. Gray, J. E. Lydon in *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order* (Hrsg.: W. Helfrich, G. Heppke), Springer, New York, **1980**, S. 397–402; J. E. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1982**, *78*, 713–724.
- [72] J. W. Goodby, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [73] Y. Queneau, J. Gagnaire, J. J. West, G. Mackenzie, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2839–2844; V. Molinier, P. H. J. Kouwer, Y. Queneau, J. Fitremann, G. Mackenzie, J. W. Goodby, *Chem. Commun.* **2003**, 2860–2861; N. Laurent, D. Lafont, F. Dumoulin, P. Boullanger, G. Mackenzie, P. H. J. Kouwer, J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15499–15506; F. Dumoulin, D. Lafont, P. Boullanger, G. Mackenzie, G. Mehl, J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13737–13748; J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 205–219; B. Pfannemüller, W. Welte, E. Chin, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 357–370; J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1229–1237.
- [74] G. W. Gray in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 1 (Hrsg.: G. W. Gray, P. A. Winsor), Ellis Horwood, Chichester, **1974**, S. 103–152; K. J. Toyne in *Thermotropic Liquid Crystals, Critical Reports on Applied Chemistry*, Vol. 22 (Hrsg.: G. W. Gray), Wiley, Chichester, **1987**, S. 28–63.
- [75] H. Prade, R. Miethchen, V. Vill, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 427–440; J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 205–219; E. Barrall, B. Grant, M. Oxen, E. T. Samulski, P. C. Moews, J. R. Knox, R. R. Gaskell, J. L. Haberfeld, *Org. Coat. Plast. Chem.* **1979**, *40*, 67; R. Miethchen, J. Holz, H. Prade, A. Lipták, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3061–3068; V. Vill, T. Böcker, J. Thiem, F. Fischer, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 349–356.
- [76] a) Y. Queneau, J. Gagnaire, J. J. West, G. Mackenzie, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2839–2844; b) V. Molinier, P. H. J. Kouwer, J. Fitremann, A. Bouchu, G. Mackenzie, Y. Queneau, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3547–3557.
- [77] B. Pfannemüller, W. Welte, E. Chin, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1986**, *1*, 357–370; V. Vill, T. Böcker, J. Thiem, F. Fischer, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 349–356; Y. D. Ma, A. Takada, M. Sugiura, A. Fukuda, T. Miyamoto, J. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 346–351.
- [78] M. A. Marcus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1986**, *3*, 85–89.
- [79] S. Fischer, H. Fischer, S. Diele, G. Pelzl, K. Jankowski, R. R. Schmidt, V. Vill, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 855–861.
- [80] J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 25–38; J. W. Goodby, J. A. Haley, G. Mackenzie, M. J. Watson, V. Ferrieres, D. Plusquellec, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2209–2220.
- [81] N. Laurent, D. Lafont, F. Dumoulin, P. Boullanger, G. Mackenzie, P. H. J. Kouwer, J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15499–15506.
- [82] S. Bottle, I. D. Jenkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 385–385.
- [83] Siehe z.B.: J. F. Kennedy, C. A. White in *Bioactive Carbohydrates*, Wiley, Chichester, **1983**, S. 247.
- [84] C. T. Imrie, G. R. Luckhurst in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2b: High Molecular Weight Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 801–833, zit. Lit.
- [85] F. Hardouin, A.-M. Levelut, J. J. Benatter, G. Sigaud, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 337–340; F. Hardouin, G. Sigaud, N. H. Tinh, M. F. Achard, *J. Phys. Lett.* **1981**, *42*, 63–66.
- [86] I. Nishiyama, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1015–1023; I. Nishiyama, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 149–159; J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *292*, 245–263.
- [87] A. Yoshizawa, I. Nishiyama, H. Kikuzaki, N. Ise, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1992**, *31*, L860–863; A. Yoshizawa, N. A. Yokoyama, H. Kikuzaki, T. Hirai, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 513–523; A. Yoshizawa, H. Kikuzaki, M. Fukumasa, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 351–366.
- [88] K. Miyachi, A. Fukuda in the *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 665–691.
- [89] P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, H. Baltes, M. Hird, K. J. Toyne, A. J. Seed, J. W. Goodby, C. C. Huang, L. Furenlid, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 6793–6802.
- [90] A. Petrenko, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 766–782.
- [91] Siehe z.B.: „Thermochromic Cholesteric Liquid Crystals“: D. G. MacDonnell in *Thermotropic Liquid Crystals, Critical Reports on Applied Chemistry* (Hrsg.: G. W. Gray), Wiley, New York, **1987**, S. 120–144.
- [92] D. S. Parmar, V. Singh, A. Eftekhari, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 225–229.
- [93] D. M. Walba, D. J. Dyer, J. A. Rego, J. Niessink-Trotter, R. Shao, N. A. Clark, *Ferroelectrics* **2004**, *309*, 121–124; D. M. Walba, L. Eshdat, E. Korblova, R. Shao, N. A. Clark, *Angew.*

- Chem.* **2007**, *119*, 1495–1497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1473–1475.
- [94] E. P. Raynes, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1215–1218.
- [95] E. P. Raynes, *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 697–699.
- [96] S. J. Cowling, A. W. Hall, J. W. Goodby, *Chem. Commun.* **2005**, 1546–1548; S. J. Cowling, A. W. Hall, J. W. Goodby, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1077–1080.
- [97] S. J. Cowling, E. P. Raynes, J. W. Goodby, im Druck.
- [98] M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 1041.
- [99] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145505; B. R. Acharya, A. Primak, S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 145506.
- [100] V. Görtz, J. W. Goodby, *Chem. Commun.* **2005**, 3262–3264.
- [101] J. Peláez, M. R. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 267801.
- [102] G. Pelzl, A. Eremin, S. Diele, H. Kresse, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2591–2593.
- [103] R. Memmer, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 483–496.
- [104] J. Thisayukta, H. Niwano, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3354–3358.
- [105] S. I. Torgova, L. Komitov, A. Strigazzi, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 131–141; S. I. Torgova, M. P. Petrov, A. Strigazzi, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 1439–1449.
- [106] S. I. Torgova, L. Komitov, A. Strigazzi, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 131–141.
- [107] K.-U. Jeong, D.-K. Yang, M. J. Graham, Y. Tu, S.-W. Kuo, B. S. Knapp, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3229–3232.