

Funktionelle organische Materialien auf der Basis polymerisierter flüssigkristalliner Monomere: supramolekulare wasserstoffverbrückte Systeme

Dirk J. Broer, Cees M. W. Bastiaansen, Michael G. Debije und
Albertus P. H. J. Schenning*

Aktuatoren · Flüssigkristalle · Funktionelle organische Materialien · Nanoporöse Membranen · Wasserstoffbrücken

Professor Francois Diederich
zum 60. Geburtstag gewidmet

Funktionelle organische Materialien sind von großem Interesse für eine Vielzahl von Anwendungen. Um funktionelle Eigenschaften gezielt einstellen zu können, benötigt man wohldefinierte hierarchisch geordnete supramolekulare Materialien. Die Selbstorganisation von Flüssigkristallen hat sich als ein extrem nützliches Werkzeug für die Entwicklung nanostrukturierter Materialien bewährt. Wir wählen das anschauliche Beispiel photopolymerisierbarer wasserstoffverbrückter Mesogene, um zu zeigen, dass eine breite Vielfalt funktioneller Materialien aus einem relativ einfachen Satz von Bausteinen hergestellt werden kann. Durch Umsetzung dieser Verbindungen mit anderen reaktiven Mesogenen können nematische, chirale nematische und smektische oder kolumnare flüssigkristalline Phasen gebildet werden, die als Aktuatoren, Sensoren, responsive Reflektoren und nanoporöse Membranen genutzt werden können.

1. Einleitung

Funktionelle organische Materialien sind von großem Interesse für optoelektronische Bauelemente, mikroelektromechanische Systeme (MEMS), nanoporöse molekulare Freisetzungssysteme und Sensoren.^[1] Um funktionelle Eigenschaften präzise einstellen zu können, benötigt man wohldefinierte hierarchisch geordnete supramolekulare Materialien. In dieser Hinsicht hat sich die Selbstorganisation von Flüssigkristallen als ein extrem nützliches Werkzeug für

die Entwicklung von wohldefinierten nanostrukturierten Materialien erwiesen.^[2,3]

Wasserstoffbrücken (H-Brücken) sind ideale nichtkovalente Wechselwirkungen zum Aufbau supramolekularer Architekturen, weil sie hoch selektiv und gerichtet sind.^[4–9] H-Bindungen werden gebildet, wenn ein Donor mit saurem Wasserstoffatom mit einem Akzeptor, der ein nichtbindendes

freies Elektronenpaar trägt, wechselwirkt. Die Stärke der H-Brücke hängt vom Lösungsmittel und der Temperatur ab, was H-Brücken-Motive zu attraktiven responsiven Einheiten macht. H-Brücken sind außerdem in der Lage, Moleküle in einer spezifischen Anordnung innerhalb nanostrukturierter Materialien zu positionieren.^[4–9]

Flüssigkristalle (LCs) können in verschiedenen Phasen wie smektischen und nematischen Phasen existieren, die sich im Grad der lateralen Orientierungs- und Rotationsausrichtung der Moleküle unterscheiden (Abbildung 1). Die Selbstorganisation dieser Materialien auf der Nanometerskala kann manipuliert werden, z. B. durch Anwendung von Ausrichtungsschichten, wodurch makroskopische Materialien mit monolithischer Struktur erhältlich sind. Die Bildung solcher defektfreier nanostrukturierter Materialien ist vergleichsweise einfach, ganz im Gegensatz zur Herstellung anderer nanoskaliger selbstorganisierter Systeme.^[3] Verwendet man reaktive flüssigkristalline Moleküle, kann jede mögliche flüssigkristalline Phase durch Polymerisation fixiert werden, was zu einer breiten Vielfalt an hoch geordneten supra-

[*] Prof. Dr. D. J. Broer, Prof. Dr. C. M. W. Bastiaansen, Dr. M. G. Debije, Dr. A. P. H. J. Schenning
Laboratory of Functional Organic Materials and Devices
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB (Niederlande)
E-Mail: a.p.h.j.schenning@tue.nl
Homepage: http://w3.chem.tue.nl/en/the_department/research_groups/functional_devices/
Prof. Dr. C. M. W. Bastiaansen
School of Engineering and Materials Science
Queen Mary University of London
Mile End Road, London E1 4NS (Großbritannien)

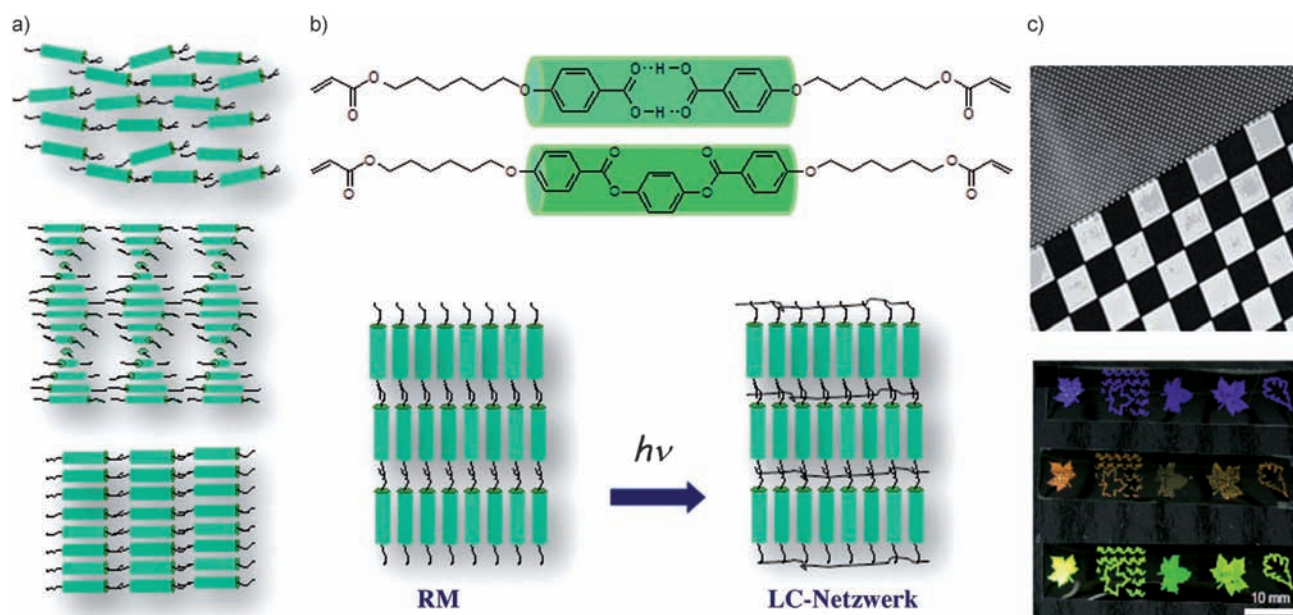


Abbildung 1. a) Nematische (oben), chirale nematische (Mitte) und smektische (unten) LC-Phasen. b) Prinzip der Bildung von Monodomänen durch Anordnung geeigneter Monomere (Bottom-up-Ansatz). Reaktive Mesogene (RM) können unter Bildung von Polymermaterialien photopolymerisiert werden. c) Beispiele strukturierter Systeme, die durch photoinitierte Musterbildung und Tintenstrahldrucken erzeugt wurden (Top-down-Ansatz).

molekularen Materialien führt.^[10,11] Darüber hinaus können Mischungen mehrerer Komponenten verwendet werden, um die Eigenschaften der Materialien gezielt einzustellen. Der monomere Charakter reaktiver Mesogene macht diese Materialien kompatibel mit klassischen Top-down-Techniken wie Lithographie und Tintenstrahldrucken, die zusätzliche Möglichkeiten zur Kombination von selbstorganisierten Nanostrukturen mit der Strukturierung auf größeren Längen-

skalen bieten (Abbildung 1).^[3] Die optischen Eigenschaften der geordneten polymerisierten LC-Materialien sind recht ähnlich zu denen der Monomere, obwohl sich die mechanischen Eigenschaften ändern. Interessanterweise führt die Orientierungsordnung der molekularen Bausteine im Material zu anisotropen mechanischen Eigenschaften.

In diesem Kurzaufsatz stellen wir Beispiele für die Herstellung von funktionellen Materialien aus polymerisierten



Cees Bastiaansen promovierte 1991 an der Eindhoven University of Technology bei Prof. P. J. Lemstra und Prof. P. Smith. Nach Anstellungen als Associate Professor in Eindhoven und der ETH Zürich ist er nun Professor in Eindhoven und an der University of London, Queen Mary. Seine Forschungsinteressen gelten funktionellen Polymermaterialien, Fasern und Kompositen.



Dirk Broer promovierte 1990 an der Universität Groningen. Er trat 1973 bei Philips Research in Eindhoven ein, wo er seit 1991 ein Forschungsprogramm zu funktionellen Polymermaterialien koordiniert und die Position des Vice President innehat. Seit 1996 ist er Professor an der Eindhoven University of Technology und leitet dort die Functional Organic Materials and Devices Group. Seine Forschungen gelten der Anwendung von Flüssigkristallen in optischen und Displaytechnologien.



Albert Schenning promovierte 1996 an der Universität Nijmegen bei Dr. M. C. Feiters und Prof. Dr. R. J. M. Nolte. Er war Postdoc bei Prof. Dr. E. W. Meijer an der Eindhoven University of Technology und schloss sich 1997 der Gruppe von Prof. F. Diederich an der ETH Zürich an. Von 1998 bis 2002 war er Mitglied der Royal Netherlands Academy of Science (KNAW) in Eindhoven. Zurzeit ist er Associate Professor in Eindhoven. Seine Forschungsinteressen gelten funktionellen organischen Materialien.



Michael Debije erwarb 1994 den MSc-Grad in Hochenergiephysik an der Iowa State University, Ames (Iowa), und promovierte 2000 in Biophysik an der University of Rochester (USA). Nach einem Postdoktorat am Interfaculty Reactor Institute an der Delft University of Technology bei John Warman (2003) trat er der Gruppe von Prof. Dick Broer an der Eindhoven University of Technology bei, wo er als Leiter der Arbeitsgruppe Energy fungiert.

thermotropen Flüssigkristallen vor. Lyotrope Systeme werden hingegen nicht behandelt.^[30] Wir legen den Fokus auf photopolymerisierbare wasserstoffverbrückte Materialien und zeigen, dass eine breite Vielfalt von funktionellen Materialien aus einem relativ einfachen Satz von Bausteinen hergestellt werden kann. Bahnbrechende Arbeiten auf diesem Gebiet, die die aktuelle Forschung sehr stark beeinflusst haben, wurden von Kato, Fréchet und Mitarbeitern in den 80er und 90er Jahren durchgeführt.^[5–8] Dieser Kurzaufsatz beschreibt jüngste Fortschritte und zeigt, dass durch Umsetzung von wasserstoffverbrückten Flüssigkristallen mit anderen reaktiven Mesogenen nematische, chirale nematische (cholesterische) und smektische oder kolumnare flüssigkristalline Phasen gebildet werden können, die als Aktuatoren,^[12,13] Sensoren, responsive Reflektoren^[18] und nanoporöse Membranen^[29,30] anwendbar sind.

2. Aktuatoren auf Basis nematischer Flüssigkristalle

Polymere flüssigkristalline Materialien können sich auf externe Stimuli hin mechanisch verformen.^[12,13] Bei dichten Netzwerken wird dieser Aktuationsvorgang durch eine kleine reversible Änderung der lokalen molekularen Ordnung verursacht, d.h. durch eine Änderung im Ordnungsparameter. Im Fall planarer und uniaxialer Ligandenkonfigurationen kommt es zu einem Anschwellen und Schrumpfen des Materials, während bei gedreht-nematischen und gespreizten Konfigurationen ein Verbiegen auftritt, wenn die molekulare Ordnung des Materials erniedrigt wird. Eine Änderung der molekularen Ordnung kann einfach durch Erhöhen der Temperatur induziert werden. Licht wurde ebenfalls verwendet, um lichtresponsive Aktuatoren zu betreiben.^[13] Zum Beispiel kann ein photochromer Farbstoff, der bei Bestrahlung mit Licht eine *trans-cis*-Isomerisierung eingeht, in ein Material eingebaut werden. Die Konformationsänderung verursacht dann eine Erniedrigung der molekularen Ordnung im polymeren flüssigkristallinen Material. Polymere LC-Aktuatoren sind interessante Materialien für eine breite Vielfalt von Anwendungen, von mikromechanischen Systemen wie Ventilen bis hin zu wimperartigen Antriebsmaterialien und intelligenten Oberflächen.^[12,13]

Da Wasserstoffbrücken von der Solvenspolarität beeinflusst werden, kann man diese Wechselwirkung nutzen, um pH- und feuchtigkeitsresponsive Aktuatoren zu betreiben. Unsere Arbeitsgruppe verwendete eine gedreht-nematische Phase, um einen solchen Aktuator zu konstruieren (Abbildung 2).^[14] Eine Mischung der reaktiven H-verbrückten Dimere **1** wurde verwendet, um die Kristallisationstemperatur zu senken und so den flüssigkristallinen Bereich zu verbreitern und die Bildung smektischer Phasen zu unterdrücken. Der chemische Netzbildner **2** wurde zugefügt, um die mechanische Stabilität zu verbessern. Nach Photopolymerisation bei 60 °C bleibt die gedreht-nematische Ordnung im Polymer aufrechterhalten.^[15] Anschließend wurde der Film mit KOH behandelt, um einen Teil der Carbonsäuregruppen in Kaliumcarboxylatgruppen umzuwandeln, wodurch ein hydroskopisches Netzwerk entsteht. Interessanterweise zeigten die Filme nach diesem Aktivierungsschritt ein stark anisotropes

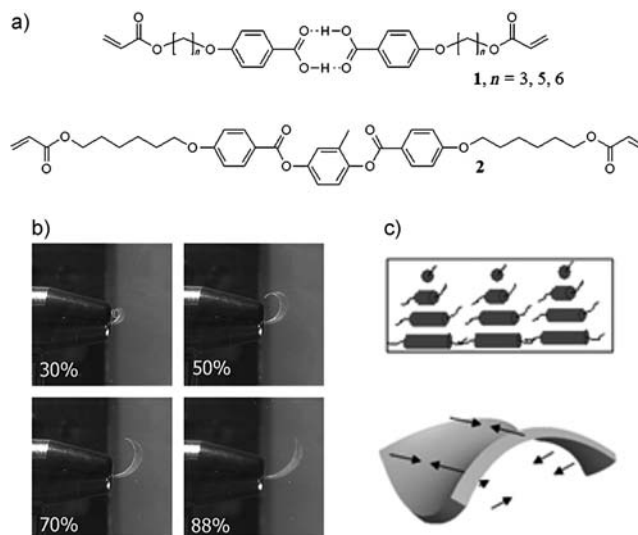


Abbildung 2. a) Chemische Strukturen des Benzoessäurederivats **1** und des Netzbildners **2**. b) Photographien des Aktuatorverhaltens eines verdreht-nematischen Films aus **1** und **2** bei unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten. c) Schematische Darstellung der molekularen Ordnung in einem gedreht-nematischen Film und dessen Verformung beim Erhöhen der molekularen Ordnung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [14]. Copyright American Chemical Society.

Ansprechverhalten auf feuchte Luft (Abbildung 2), während sich die Filme beim Eintauchen in Wasser um eine der beiden Achsen kringelten. Die Aktuatoren sprachen außerdem auf pH-Änderungen und auf Änderungen in der Lösungsumgebung an. In letzterem Fall bewirken stark polare Lösungsmittel ein Anschwellen des Netzwerks, wodurch der Film in eine Richtung gebogen wird, während ein weniger polares Lösungsmittel Wasser aus dem Netzwerk extrahiert und dessen Verbiegung in die entgegengesetzte Richtung erzwingt.^[16]

Ikeda und Mitarbeiter haben gezeigt, dass Aktuatoren auch ohne chemische Vernetzung konstruiert werden können.^[17] Freistehende Filme wurden aus dem Polymer **3** erzeugt, das neben Benzoessäure- und photochromen Azobenzol-Einheiten den Azobenzol-basierten physikalischen Netzbildner **4** enthält (Abbildung 3). Der Netzbildner kann an beiden Pyridylgruppen H-Brücken mit Carbonsäuren bilden. Der Komplex aus **3** und **4** bildet freistehende Filme, die op-

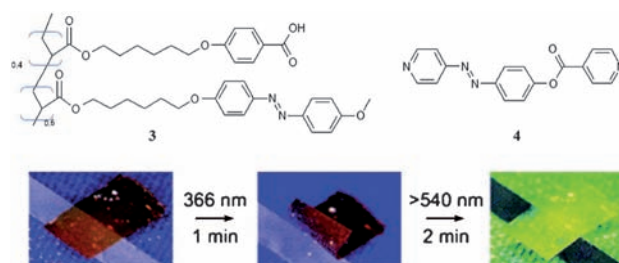


Abbildung 3. Chemische Strukturen des Polymers **3** und des Azobenzol-basierten H-Brücken-Akzeptors **4**. Der photoresponsive Aktuator aus **3** und **4** biegt sich unter UV-Licht und richtet sich im sichtbaren Licht wieder gerade. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [17]. Copyright Royal Society of Chemistry.

tische Anisotropie zeigen. Bei Bestrahlung mit UV-Licht biegen sich die Polymerfilme entlang der Vorzugsrichtung des Mesogens hin zur Lichtquelle. Die Biegung wird durch die *trans-cis*-Photoisomerisierung der photochromen Farbstoffmoleküle verursacht; die Isomerisierung bewirkt eine Änderung in der Ausrichtung der Farbstoffmoleküle und als Ergebnis davon die Kontraktion des Films. Wegen der hohen Menge an Azobenzolfarbstoff im Polymer verspürt der Film einen Gradienten der UV-Intensität, was dazu führt, dass die zur Lichtquelle zugewandte Seite des Polymerfilms einen höheren Grad an Photoisomerisierung eingeht. Wenn sichtbares Licht mit Wellenlängen über 450 nm verwendet wird, findet eine *cis-trans*-Isomerisierung statt, und der Film richtet sich wieder gerade (Abbildung 3). Dies ist das erste Beispiel eines supramolekularen H-verbrückten Polymerfilms ohne chemische Vernetzungen, der in der Lage ist, Lichtenergie direkt in mechanische Arbeit umzusetzen.

3. Sensoren und responsive Reflektoren auf Basis chiraler nematischer Flüssigkristalle

Cholesterische Flüssigkristalle (CLCs), auch bezeichnet als chirale nematische LCs, sind eine spezielle Klasse von Flüssigkristallen, die durch ihre selbstorganisierten molekularen Helices in der Lage sind, zirkular polarisiertes Licht zu reflektieren. Je nach Händigkeit der Windung wird links- oder rechtshändig polarisiertes Licht reflektiert (Abbildung 4b). Die Ganghöhe der Helix bestimmt die Reflexionswellenlänge und kann modifiziert werden, wodurch sich die Farbe verändern lässt.^[18,19] Auf diese Weise können billige, batterie-lose optische Sensoren und Reflektoren erzeugt werden, die für Anwendungen im Gebäudebau, der Verpackungsindustrie und im Gesundheitswesen attraktiv sind.

Shibaev und Mitarbeiter erzeugten H-verbrückte CLC-Polymere aus dem Netzbildner **9**, der Cyclohexansäure **7** und der chiralen Methyladipinsäure **5** als Dotierspezies (Abbildung 4a).^[20] Die Reflexionsbande des Polymerfilms konnte

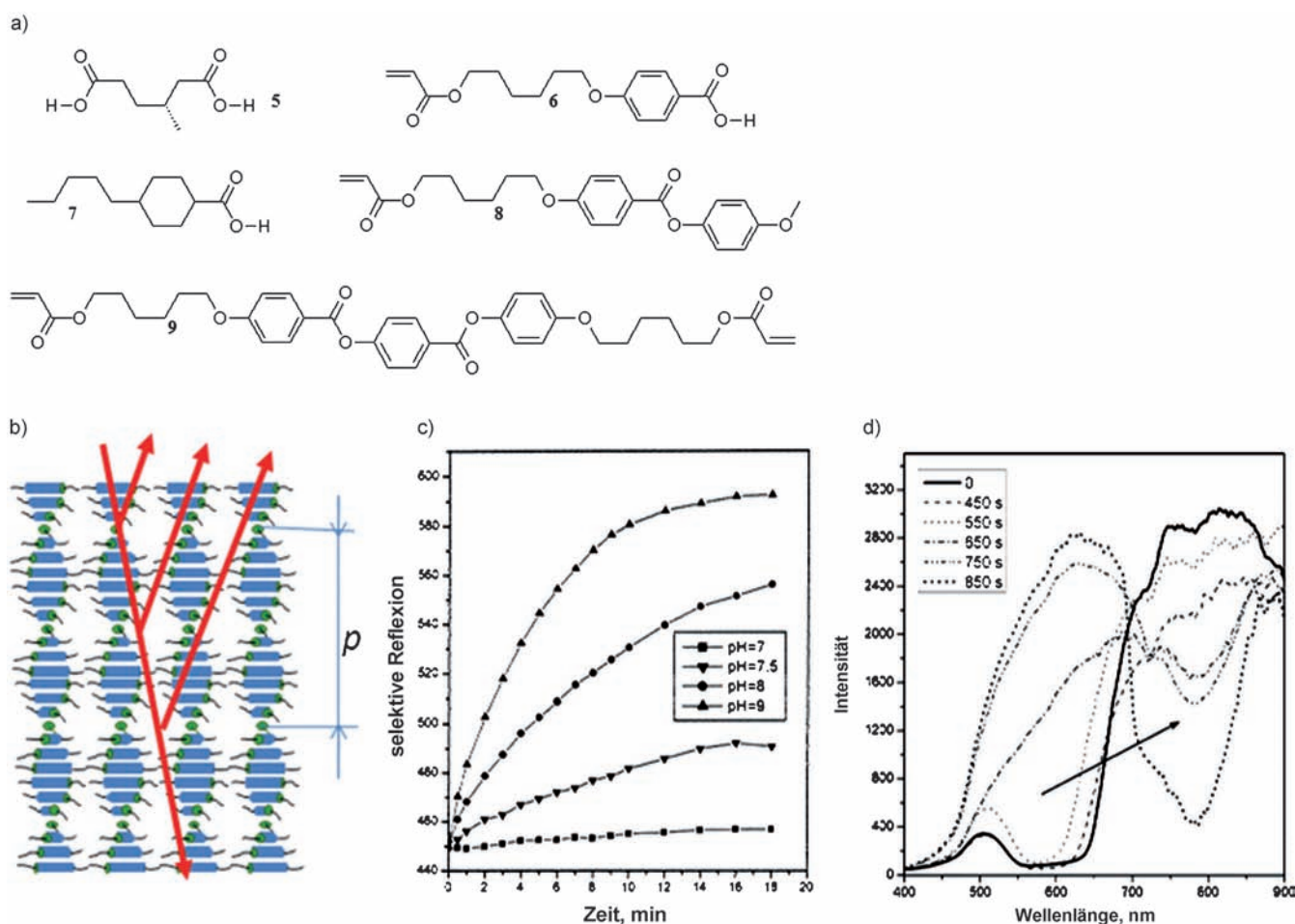


Abbildung 4. a) Chemische Strukturen der zur Herstellung von H-verbrückten cholesterischen Polymerfilmen verwendeten Verbindungen (**5–9**). b) Schematische Darstellung einer cholesterischen flüssigkristallinen Phase. Die cholesterische Ganghöhe p , die die Wellenlänge der Reflexionsbande bestimmt, kann sich auf Änderungen in der Umgebung hin ändern, wodurch es zu einer Farbänderung kommt. c) Änderung der Wellenlänge der Reflexionsbande als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen pH-Werten für Polymerfilme basierend auf **5**, **7** und **9**. d) Änderung der Reflexionsbande von Polymerfilmen basierend auf **5**, **6**, **8** und **9** in einer 10-proz. wässrigen Lösung von Arginin als Funktion der Zeit. Abdruck von (c) und (d) mit Genehmigung aus Lit. [20] und [22]. Copyright American Chemical Society.

über die Menge der chiralen Dotierspezies im sichtbaren Bereich positioniert werden. Durch Behandeln des Films mit organischen Lösungsmitteln wurden die freien Moleküle **5** und **7** entfernt, wodurch die cholesterische Struktur des Materials zerstört wurde. Setzt man das Material alkalischer wässriger Lösung aus, bleibt die cholesterische Struktur interessanterweise intakt, und die Reflexionsbande verschiebt sich zu längeren Wellenlängen (Abbildung 4c). Die Verschiebung der Reflexionsbande hängt vom pH-Wert ab; es wurde vorgeschlagen, dass alkalische Lösungen die H-Brücken des Polymerfilms aufbrechen, was zu einem Auslaugen der nichtchemisch vernetzten Moleküle **5** und **7** führt. Während des Auslaugens ändern sich die mechanischen Eigenschaften des Films, wodurch eine Änderung der Ganghöhe resultiert. Um das Auslaugen zu verhindern, wurden auch Polymere erzeugt, die das reaktive H-verbrückte Mesogen **6** enthalten. Diese cholesterischen Filme bestehend aus **5**, **6**, **8** und **9** wirken ebenfalls als pH-Sensoren.^[21] Filme, die mehr H-verbrückende Einheiten enthalten, zeigen ein schnelleres Ansprechverhalten und eine stärkere Verschiebung der Reflexionsbande. Wahrscheinlich spaltet die alkalische Lösung die H-Brücken, was zu einem Anschwellen des Films führt. Dieses Anschwellen resultiert in einer Vergrößerung der Ganghöhe und somit einer Änderung der Reflexionsfarbe. Interessanterweise sprechen diese Polymerfilme auch auf konzentrierte Lösungen von Aminosäuren wie Arginin, Lysin und Histidin an (Abbildung 4d).^[22] Möglicherweise diffundieren die Aminosäuren in die Polymermatrix und binden an die Carbonsäuregruppen, wodurch mehr Wasser in das Material diffundiert und der Film anschwillt. Diese Befunde eröffnen neue Perspektiven für die Konstruktion von Biosensoren aus chiralen flüssigkristallinen Polymerfilmen.

Thermisch responsive reflektive Filme wurden hergestellt, deren Funktionsweise auf der Spaltung und Neubildung von H-Brücken in CLC-Polymeren beruht.^[23] Yang und Mitarbeiter erzeugten CLCs aus einem Gemisch von Cholesterylestern und dem H-verbrückten chiralen Komplex **10** als Dotierspezies (Abbildung 5). Die CLCs zeigen eine selektive rote Reflexionsbande, die sich in den blauen Bereich ver-

schiebt, wenn die Probe auf 60 °C erhitzt wird. Diese blaue Reflexionsfarbe ist das Ergebnis einer stärkeren helicalen Verdrehung des Cholesterylestergemischs und der Spaltung des H-verbrückten Komplexes **10**. Pro Molekül **10** entstehen neue chirale Dotiermoleküle, die die Ganghöhe stark vergrößern. Durch Hinzufügen einer kleinen Menge des Netzbildners **2** wurden sogenannte Polymerwände gebildet, die die Diffusion in das Komposit verhindern. Damit gelang es, thermisch responsive reflektives Farbpapier herzustellen. Ein blauer Buchstabe „T“ konnte auf einer roten Unterlage mithilfe eines heißen Stiftes geschrieben werden. Das Bild war bei Raumtemperatur 3 Tage stabil, bevor das Papier infolge der Neubildung des Komplexes **10** wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrte (Abbildung 5).

Wei und Mitarbeiter erzeugten ebenfalls thermisch responsive reflektive Farbfilme aus H-verbrückten Komplexen.^[24] Mithilfe eines eingepprägten rechtshändisch-helicalen Polymertemplats wurden einlagige Filme hergestellt, die sowohl rechts- als auch linkshändische („doppelhändische“) CLC-Strukturen enthielten (Abbildung 6a). Das Templat wurde durch Photopolymerisation eines nichtreaktiven CLC-Gemischs erzeugt, in dem das reaktive Mesogen **2** dispergiert vorlag. Das Mesogen **2** legte die anfängliche Ganghöhe fest und wurde dann entfernt. Der Film wurde mit einem linkshändischen CLC bestehend aus einem H-verbrückten Komplex des chiralen Pyridinderivats **11** und 4-Hexyloxybenzoesäure erneut befüllt, sodass eine doppelhändisch-helical Struktur erhalten wurde. Die Ganghöhe der beiden Helices ist temperaturabhängig. Wenn das Material auf 165 °C erhitzt wurde, erreichte die Reflexionsintensität 100 %, was bedeutet, dass sowohl links- als auch rechtshändisch zirkular polarisiertes Licht innerhalb der gleichen Reflexionsbande reflektiert wird (Abbildung 6c). Bei Erhöhen der Temperatur wurden zwei Reflexionsbanden beobachtet, von denen eine der Ganghöhe des Polymertemplats entspricht und die andere dem temperaturabhängigen H-verbrückten Komplex. Diese Ergebnisse belegen, dass es möglich ist, temperaturabhängige mehrfarbige Lichtreflexionsbanden zu erzeugen.

Ein H-verbrückter Komplex zwischen der photopolymerisierbaren Benzoesäure **6** und dem chiralen Pyridinderivat **11** wurde als elektrothermisch schaltbares Material beschrieben.^[25] Der H-verbrückte Komplex zeigte ein starkes Ansprechverhalten auf Temperaturänderungen mit einer Blauverschiebung von 780 nach 540 nm über einen Temperaturbereich von 25–75 °C. Die Reflexionswellenlänge konnte ebenfalls elektrisch geschaltet werden, indem durch Anlegen einer Spannung die Helixachse verkippt wurde. Neuartige photopolymerisierbare chirale H-verbrückte Komplexe zwischen der reaktiven Benzoesäure **6** und verschiedenen chiralen Pyridin-funktionalisierten Dotierspezies **12–15** wurden kürzlich ebenfalls beschrieben (Abbildung 6b).^[26] Diese photopolymerisierten CLC-Polymere haben eine thermosensitive Reflexionsbande, die beim Erwärmen ins Rote verschoben wird. Bilder, die auf diesem thermischen Farbpapier gezeichnet wurden, waren bei Raumtemperatur 3 h stabil.

CLC-Polymere mit Breitbandreflexionsbanden, bei denen ein Gradient der Ganghöhe durch Bildung von H-Brücken induziert wird, wurden ebenfalls beschrieben.^[27] Yang

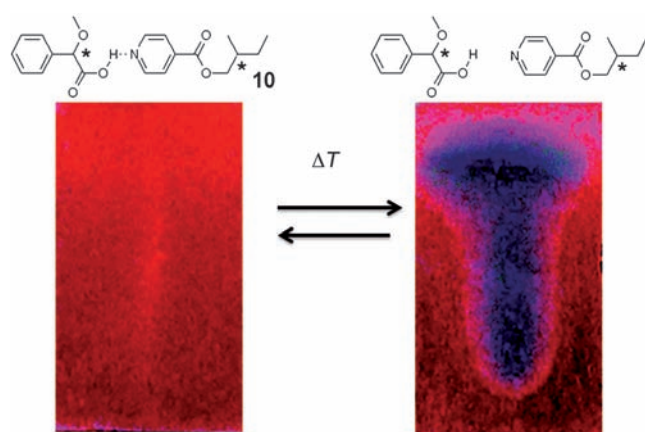


Abbildung 5. Aufnahmen eines CLC aus dem H-verbrückten Komplex **10**, in das ein Buchstabe „T“ thermisch eingeschrieben wurde. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [23]. Copyright American Chemical Society.

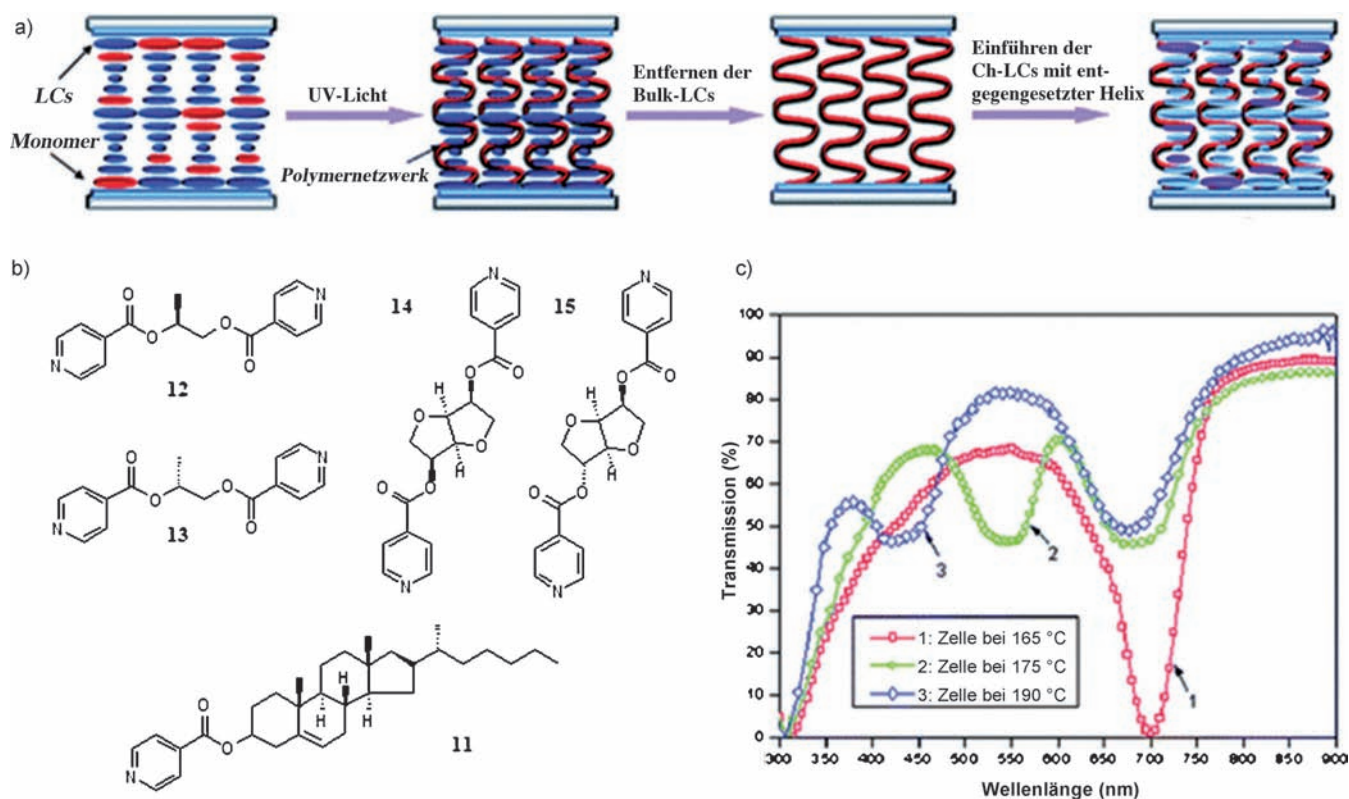


Abbildung 6. a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses für doppelhändige cholesterische Filme. b) Chemische Strukturen der Pyridin-basierten chiralen Dotierspezies **11**–**15**. c) Temperaturabhängigkeit der Transmissionsspektren des doppelhändigen H-verbrückten CLC-Films (unten). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [24]. Copyright Royal Society of Chemistry.

und Mitarbeiter photopolymerisierten im UV einen H-verbrückten Komplex aus der reaktiven Benzoesäure **6** und der chiralen Pyridin-funktionalisierten Dotierspezies **11** mit dem reaktiven Netzbildner **2**. Durch Zusatz einer kleinen Menge eines im UV absorbierenden Farbstoffs wurde durch den Vernetzungsprozess ein Gradient der UV-Intensität erreicht, was zu einer Anreicherung des reaktiveren Diacrylat-Netzbildners **2** im oberen Teil des Films und einer Anreicherung des chiralen H-verbrückten Komplexes im unteren Teil führte, sodass im Film ein Gradient der Ganghöhe resultierte.^[28] Im Ergebnis wird ein Reflexionsfilm mit einer breiteren Reflexionsbande erhalten, der verschiedene Anwendungen, z. B. in Infrarotreflektoren finden könnte.

4. Nanoporöse Membranen auf Basis kolumnarer und smektischer Flüssigkristalle

Nanoporöse Membranen sind von großem Interesse für Anwendungen in der Filtration, Stofftrennung und Katalyse.^[29,30] Die kleine Porengröße dieser Materialien ermöglicht eine Diskriminierung zwischen Molekülen und Ionen anhand ihrer Größe und Form, während die räumlich definierte Umgebung chemische Reaktionen beschleunigen kann. Die Selbstorganisation von Flüssigkristallen und ihren Polymeren ist ein attraktiver Ansatz, um kleine Poren zu erzeugen. Hierbei können thermotrope hexagonale kolumnare und

smektische Phasen verwendet werden, um nanoporöse Membranen herzustellen.

Ein eleganter Weg zur Herstellung nanoporöser organischer Materialien ist die Verwendung von H-verbrückten flüssigkristallinen Polymeren. Kim und Mitarbeiter erzeugten einen hexagonalen kolumnaren Polymerfilm aus einem Benzotri(imidazol) **17** als Kernstruktur und dem photopolymerisierbaren Trialkoxybenzoesäureacrylat **16**, die über Wasserstoffbrücken einen supramolekularen 1:3-Komplex bilden (Abbildung 7a).^[31] Nach der Photopolymerisation wurde die hexagonale kolumnare LC-Phase in einem vernetzten Polymerfilm fixiert. Interessanterweise wurde das Benzotri(imidazol) bei Behandlung des Polymerfilms mit angesäuertem Methanol entfernt, und ein nanoporöser hexagonaler Film bildete sich (Abbildung 7b). Erste Messungen der Gaspermeabilität bewiesen die poröse Natur des Materials.

In einem ähnlichen Ansatz stellten Saigo, Ishida und Mitarbeiter einen H-verbrückten Wirt-Gast-Komplex aus der Benzoesäure **17** und dem chiralen Aminoalkohol **18** her (Abbildung 7c), der chirale kolumnare Flüssigkristallstrukturen bildet.^[32] Nach Photopolymerisation blieb die rechteckige kolumnare Struktur im Film erhalten.^[33] Der Aminoalkohol wurde durch Behandlung mit einer sauren wässrigen Lösung desorbiert, und die kolumnare Struktur im Film ging verloren. Interessanterweise wurde bei erneuter Adsorption des Aminoalkohols die rechteckige Struktur wieder hergestellt.^[34] Diese Ergebnisse zeigen, dass molekulares Prägen

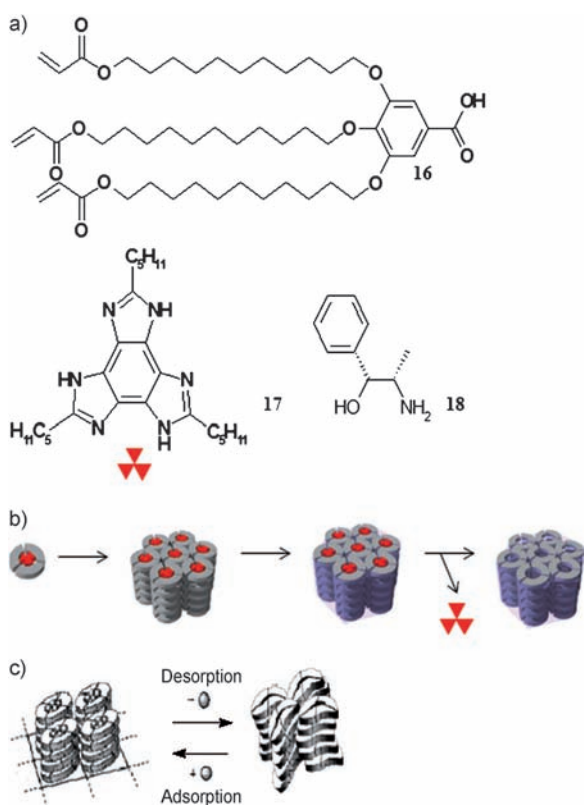


Abbildung 7. a) Chemische Strukturen der Verbindungen **16–18**. b) Schematische Darstellung der Synthese eines nanoporösen Polymers mit hexagonalen kolumnaren Kanälen aus einem H-verbrückten Komplex zwischen **16** und **17**. c) Schematische Darstellung der Desorption und Adsorption von **18** in dem nanoporösen kolumnaren flüssigkristallinen Polymerfilm basierend auf **16**. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [31] und [36]. Copyright Wiley-VCH.

genutzt werden kann, um Membranen für die selektive Bindung von Molekülen herzustellen. Jüngste detaillierte Studien haben gezeigt, dass durch Modifizieren des polymeren porösen Materials Eigenschaften wie strukturelle Ordnung, Erkennung und Freisetzung von Gastmolekülen stark verändert werden können.^[35,36]

Der Vorteil einer hexagonalen kolumnaren Struktur ist, dass nach dem Entfernen des Templatmoleküls dank der Starrheit der polymerisierten, lateral verknüpften Wabenstrukturen die Porengröße behalten wird. Eine ähnliche Prozedur kann für smektische LC-Materialien nicht verwendet werden; in diesem Fall wird die molekulare Organisation nach dem Entfernen des Templats zerstört, weil die polymerisierten Regionen als nicht miteinander verbundene Schichten existieren.

Unsere Arbeitsgruppe stellte nanoporöse Membranen basierend auf einem smektischen flüssigkristallinen Netzwerk aus der photopolymerisierbaren Benzoesäure **6** und dem Netzbildner **19** her (Abbildung 8a).^[37] Nach der Photopolymerisation bleibt die smektische supramolekulare Organisation im Material erhalten. Die H-verbrückten Carbonsäuregruppen können durch Behandeln des Films mit alkalischer Lösung gespalten werden. Die Poren haben zweidimensionale Geometrie, und die Struktur des Films wird durch die

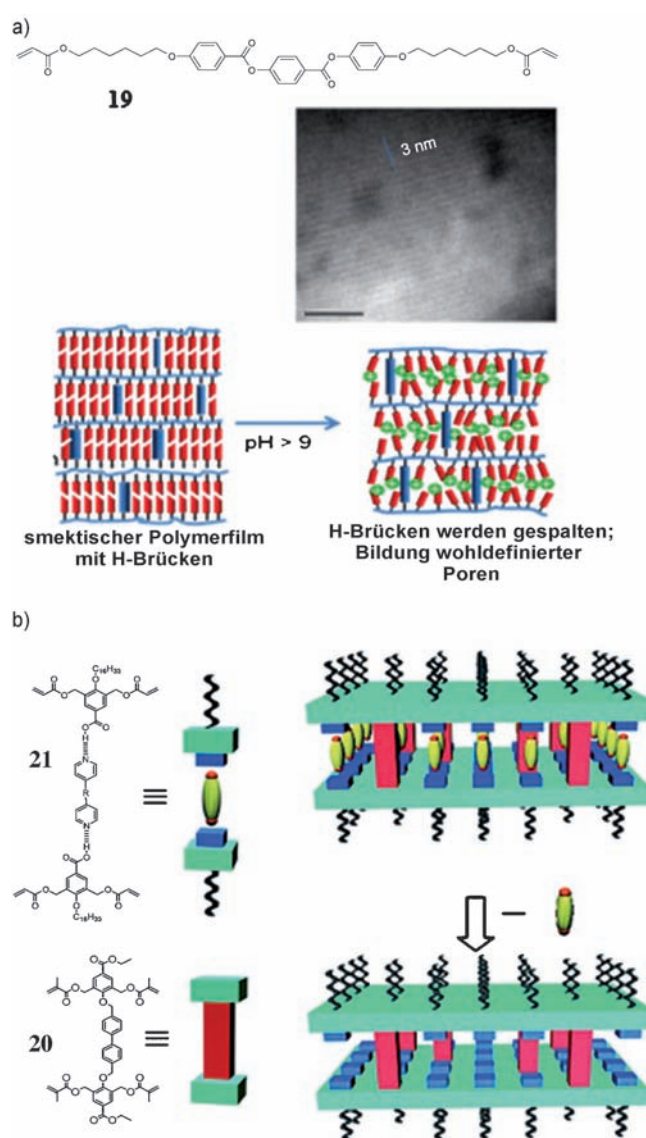


Abbildung 8. a) Oben: Chemische Struktur von **19**; Mitte: TEM-Querschnittsaufnahme eines nanoporösen Membranfilms aus **6** und **19** mit eingelagerten Bariumionen (weißer Skalenbalken: 3 nm, schwarzer Skalenbalken: 20 nm); unten: Aufbau der porösen schichtartigen Filme; die blauen Stäbe stellen den Netzbildner **19** dar, die roten Stäbe das H-verbrückte Dimer von **6**. b) Chemische Struktur und schematische Darstellung des H-verbrückten Komplexes **21**, des Netzbildners **20** sowie der Bildung der nanoporösen schichtartigen Polymere. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [37] und [38]. Copyright Wiley-VCH und Royal Society of Chemistry.

Zugabe einer kleinen Konzentration des kovalenten smektischen Netzbildners **19** stabilisiert. Transmissionselektronenmikroskopie offenbarte eine Porenbreite von ungefähr 1 nm (Abbildung 8a). Interessanterweise können die periodischen lateralen Carboxylatgruppen mit Kationen und kationischen Farbstoffen gefüllt werden.

Kishikawa und Mitarbeiter synthetisierten ein nanoporöses Schichtmaterial bestehend aus dem reaktiven Netzbildner **20** und dem Baustein **21**, der aus einem stabförmigen Pyridinderivat, das eine H-Brücke mit zwei polymerisierbaren Benzoesäurederivaten bildet, aufgebaut ist (Abbil-

dung 8b).^[38] Gemische von **20**, dem Templat und **21** bilden eine smektische Flüssigkristallphase, die durch Photopolymerisation fixiert wurde. Nach dem Entfernen des Templats wurden nanoporöse Schichtstrukturen erhalten, die von dem starren Netzbildner zusammengehalten werden und nicht kollabieren (Abbildung 8b).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Kurzaufsatz illustriert, dass eine große Vielfalt von funktionellen organischen Materialien aus einem relativ einfachen Satz reaktiver, H-Brücken bildender Mesogene hergestellt werden kann. Zum Beispiel können ausgehend von einer einzelnen reaktiven Benzoesäure-Einheit Feuchtigkeitssensoren, Aktuatoren oder nanoporöse Membranen konstruiert werden, einfach indem man die Flüssigkristallphase optimiert. Die beschriebenen wasserresponsiven Aktuatoren könnten für die Herstellung von Wirkstofftransportsystemen interessant sein.^[39] Auch wurden batterie-lose optische Biosensoren hergestellt, die Aminosäuren in Wasser detektieren. Wohlstrukturierte nanoporöse Polymere wurden ebenfalls erzeugt, die in Bauelementen für die Nanofiltration und Stofftrennung Anwendung finden könnten. Diese illustrativen Beispiele demonstrieren das enorme Potential der Verwendung von reaktiven Mesogenen zum Aufbau funktioneller organischer Materialien. Die H-Brücken bildenden Einheiten in den Polymeren stellen die erforderliche Spezifität bereit, während die geordnete LC-Struktur für ein verstärktes und kooperatives Ansprechverhalten des Materials sorgt.

Die Erforschung funktioneller Materialien auf Basis flüssigkristalliner Polymere befindet sich noch in den Anfängen und bietet vielfältige Perspektiven. Die Auswahl an chemischen Verbindungen ist noch sehr begrenzt und beschränkt sich oftmals auf kommerziell erhältliche Chemikalien. Als H-Brücken bildende Einheiten in LC-basierten Materialien werden am häufigsten Carbonsäureeinheiten genutzt. Alternative H-Brückenbildner könnten ein anderes Ansprechverhalten der Aktuatoren und Sensoren bewirken. Im Fall von Membranen basieren die Poren auf negativ geladenen Carboxylaten. Die Entwicklung positiv geladener nanoporöser Membranen würde die Bandbreite trennbarer Moleküle und Ionen drastisch erweitern. Zur Erzeugung mechanischer Stabilität wurde fast nur eine einzige Art von Linkermolekül eingesetzt. Es ist leicht vorstellbar, dass durch Verwendung alternativer funktioneller Linker das Ansprechverhalten des Polymermaterials fein abgestimmt werden kann. Es besteht daher ein Bedarf an der Erweiterung des Spektrums verfügbarer reaktiver Mesogene, um funktionelle organische Materialien mit neuen Eigenschaften und stärkerem Ansprechverhalten herzustellen. Das Kombinieren unterschiedlicher Auslösemechanismen in LC-Materialien könnte ebenfalls interessant sein. Zum Beispiel könnte die Kombination einer H-Brücken bildenden Einheit mit photochromen Farbstoffen zu Systemen mit lichtkontrollierter Wirkstofffreisetzung führen.

Die Fabrikation funktioneller organischer Materialien erfordert die vollständige Kenntnis der Vorgehensweise von

der Synthese bis hin zur Fertigung des Bauelements. Es wird zunehmend wichtig, Materialien wie die hier beschriebenen effektiv in Bauelementarchitekturen zu integrieren. Dieser Aspekt wurde bisher wenig untersucht, ebenso wenig wie die Möglichkeit des Tintenstrahldruckens und der photoinduzierten Musterbildung mit reaktiven Mesogenmischungen.^[40]

Es ist klar, dass die Anwendung reaktiver Mesogene weit über ihren traditionellen Einsatz in Flachbildschirmen hinausgehen kann.^[2,3] Dieser Kurzaufsatz zeigt, dass funktionelle organische Materialien auf der Basis von flüssigkristallinen Polymeren viele reizvolle Eigenschaften haben und für Anwendungen z.B. in Aktuatoren, Sensoren und Membranen vielversprechend sind.

Die Autoren danken den früheren und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises für zahlreiche Diskussionen und Beiträge. Die Forschungen in unserem Laboratorium wurden von der Eindhoven University of Technology, dem Dutch Polymer Institute, Philips und der Netherlands Organization for Chemical Research (CW) mit finanzieller Hilfe der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) unterstützt.

Eingegangen am 1. Februar 2012

Online veröffentlicht am 15. Mai 2012

- [1] J. M. Spruell, C. J. Hawker, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 18–26.
- [2] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 44–74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38–68.
- [3] *Cross-linked Liquid Crystalline Systems* (Hrsg.: D. J. Broer, G. P. Crawford, S. Zumer), CRC, Taylor and Francis, **2011**.
- [4] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446–2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382–2426.
- [5] U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6630–6639.
- [6] T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1728–1730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1644–1645.
- [7] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 1429–1433.
- [8] T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 311–326.
- [9] D. González-Rodríguez, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 310–325.
- [10] D. J. Broer, J. Boven, G. N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2255–2268.
- [11] D. J. Broer, R. G. Gossink, R. A. M. Hikmet, *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, 183, 45–66.
- [12] C. Ohm, M. Brehmer, R. Zentel, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3366–3387.
- [13] H. Yu, T. Ikeda, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2149–2180.
- [14] K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, D. J. Broer, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1857–1860.
- [15] Die Mischungen der photopolymerisierbaren reaktiven Mesogene enthalten eine kleine Menge eines Photoinitiators. Dieser Aspekt wird in diesem Kurzaufsatz nicht diskutiert.
- [16] K. D. Harris, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1323–1329.
- [17] J. Mamiya, A. Yoshitake, M. Kondo, Y. Yu, T. Ikeda, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 63–65.
- [18] T. J. White, M. E. McConney, T. J. Bunning, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9832–9847.
- [19] Y. Han, K. Pacheco, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2961–2967.
- [20] P. V. Shibaev, K. Schaumburg, V. Plaksin, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 959–961.

- [21] P. V. Shibaev, R. L. Sanford, D. Chiappetta, P. Rivera, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, 479, 161–167.
- [22] P. V. Shibaev, D. Chiappetta, R. L. Sanford, P. Palfy-Muhoray, M. Moreira, W. Cao, M. M. Green, *Macromolecules* **2006**, 39, 3986–3992.
- [23] W. Hu, H. Cao, L. Song, H. Zhao, S. Li, Z. Yang, H. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 13882–13885.
- [24] J. Guo, H. Wu, F. Chen, L. Zhang, W. He, H. Yang, J. Wei, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4094–4102.
- [25] J. Guo, F. Chen, Z. Qu, H. Yang, J. Wie, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 861–868.
- [26] F. Chen, J. Guo, Z. Qu, J. Wei, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8574–8582.
- [27] L. Zhang, W. He, X. Yan, W. Hu, H. Cao, H. Yang, S. Zhu, *Liq. Cryst.* **2010**, 37, 1275–1280.
- [28] D. J. Broer, J. Lub, G. N. Mol, *Nature* **1995**, 378, 467–469.
- [29] A. P. H. J. Schenning, Y. Gomez-Gonzalez, I. Shimanova, D. J. Broer, *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1627–1639.
- [30] D. L. Gin, J. E. Bara, R. D. Noble, B. J. Elliott, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 367–389.
- [31] H.-K. Lee, H. Lee, Y. Ho Ko, Y. J. Chang, N.-K. Wang, C. Zin, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2741–2743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2669–2671.
- [32] Y. Ishida, S. Amano, K. Saigo, *Chem. Commun.* **2003**, 2338–2339.
- [33] Y. Ishida, A. S. Mano, N. Iwahashi, K. Saigo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13068–13069.
- [34] S. Amano, Y. Ishida, K. Saigo, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5186–5196.
- [35] Y. Ishida, *Materials* **2011**, 4, 183–205.
- [36] Y. Ishida, H. Sakata, A. S. Achalkumar, K. Yamada, Y. Matsuo, N. Iwahashi, S. Amano, K. Saigo, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14752–14762.
- [37] C. Luengo Gonzalez, C. W. M. Bastiaansen, J. Lub, J. Loos, K. Lu, H. J. Wondergem, D. J. Broer, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1246–1252.
- [38] K. Kishikawa, A. Hirai, S. Kohmoto, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1931–1935.
- [39] S. Pedron, S. van Lierop, P. Horstman, R. Penterman, D. J. Broer, E. Peeters, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1624–1630.
- [40] C. L. van Oosten, C. M. W. Bastiaansen, D. J. Broer, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 677–682.