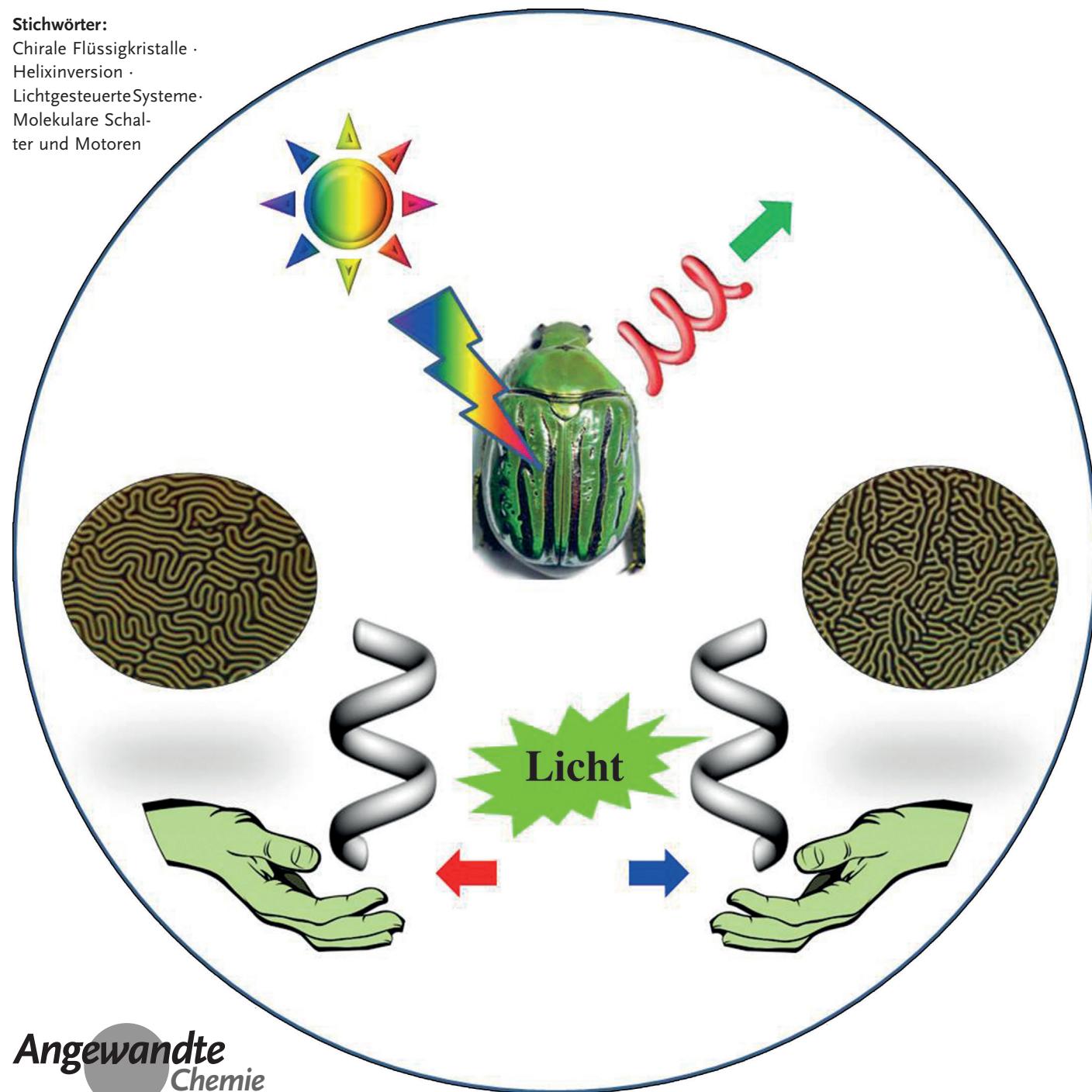


# Lichtgesteuerte dynamische Chiralitätsumkehr in funktionalen selbstorganisierten helikalen Überstrukturen

Hari Krishna Bisoyi und Quan Li\*

Stichwörter:

Chirale Flüssigkristalle ·  
Helixinversion ·  
Lichtgesteuerte Systeme ·  
Molekulare Schalter und Motoren



**H**elikale Überstrukturen sind weit verbreitet in der Natur, in synthetischen Polymeren und in supramolekularen Anordnungen. Die Steuerung der Chiralität (der Händigkeit) dynamischer helikaler Überstrukturen molekularer und makromolekularer Systeme durch externe Stimuli ist eine anspruchsvolle Aufgabe, die jedoch große Beachtung findet aufgrund des attraktiven Anwendungspotenzials von Materialien mit morphologieabhängigen, einstellbaren Eigenschaften. Die lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr in selbstorganisierten helikalen Überstrukturen (d. h. cholesterischen, chiral-nematischen Flüssigkristallen) steht derzeit im Mittelpunkt des Interesses, da durch die Umkehr der Händigkeit die Drehrichtung von selektiv reflektiertem, zirkular polarisiertem Licht verändert wird, woraus sich ein breites Anwendungspotenzial ergibt. Hier erörtern wir die aktuellen Entwicklungen bei der Chiralitätsumkehr cholesterischer Flüssigkristalle, die durch photoisomerisierbare chirale molekulare Motoren oder Schalter ermöglicht wird. Es werden verschiedene Klassen chiraler photoresponsiver Dotanden (Gastmoleküle) behandelt, die eine reversible lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr helikaler Überstrukturen auf der Basis nematischer Wirtkomponenten bewirken können. Wege zum rationalen Design chiraler molekularer Schalter, welche die Chiralitätsumkehr helikaler Überstrukturen auf der Basis cholesterischer Flüssigkristalle bewirken, werden aufgezeigt. Wir hoffen, mit diesem Aufsatz eine Orientierungshilfe für den gezielten Entwurf weicher Materialien mit Potenzial zur stimuligesteuerten Chiralitätsumkehr und multifunktionaler Wirt-Gast-Systeme geben zu können.

## 1. Einführung

Die Natur hat im Verlauf von Milliarden Jahren hoch entwickelte Funktionsmaterialien und funktionelle Systeme durch Evolution und natürliche Auslese hervorgebracht. Chemiker und Materialwissenschaftler nutzen diesen „kostenlosen Technologietransfer“ aus der Natur, um Hochleistungsmaterialien und -systeme zu entwickeln und herzustellen, indem sie natürliche Systeme effizient nachahmen.<sup>[1–5]</sup> In diesem Zusammenhang ist es nicht überraschend, dass über Flüssigkristalle (LCs) forschende Wissenschaftler vom natürlichen Vorkommen „eingefrorener“ LC-Strukturen im Pflanzen- und Tierreich fasziniert sind.<sup>[6–12]</sup> Solche Strukturen wurden in verschiedenen Pflanzengeweben und in der Kutikula von Käfern, Krebsen und vielen Gliederfüßern nachgewiesen. Abbildung 1 zeigt die durch LCs bewirkte Strukturfärbung (d. h. ohne Farbstoffpigmente) des Hautpanzers eines Käfers, der zirkular polarisiertes Licht (CPL) einer spezifischen Händigkeit in einem schmalen Wellenlängenbereich reflektiert. Diese Strukturen ähneln in ihrer helikalen Organisation und ihren optischen Eigenschaften der Struktur cholesterischer LCs (CLCs), die auch als chirale nematische (N\*) LCs bezeichnet werden. Das Verständnis helikaler Biostrukturen dieser Art hat ein Niveau erreicht,<sup>[13–16]</sup> dass Forscher sie nun nachahmen<sup>[17–19]</sup> und als Template<sup>[20]</sup> für den Aufbau eindrucksvoller biomimetischer optischer Strukturen

## Aus dem Inhalt

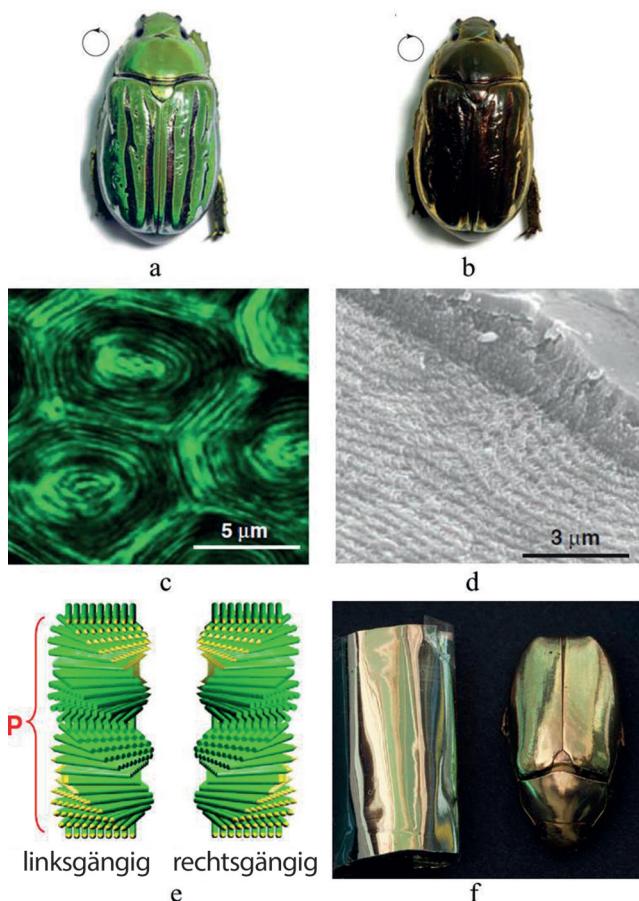
1. Einführung	3047
2. Lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr in helikalen CLC-Überstrukturen	3050
3. Zusammenfassung und Ausblick	3061

nutzen können. Biopolymere wie Polynukleotide, z. B. DNA, Polypeptide und Polysaccharide, weisen bekanntermaßen alle eine CLC-Phase in vitro auf.

Die CLC-Phase ist ein faszinierendes chirales supramolekulares anisotropes Fluidsystem. Verschiedene attraktive Entwicklungen und Trends auf dem Gebiet der CLCs wurden kürzlich dokumentiert.<sup>[21–23]</sup> Der LC-Zustand der Materie befindet sich thermodynamisch zwischen dem

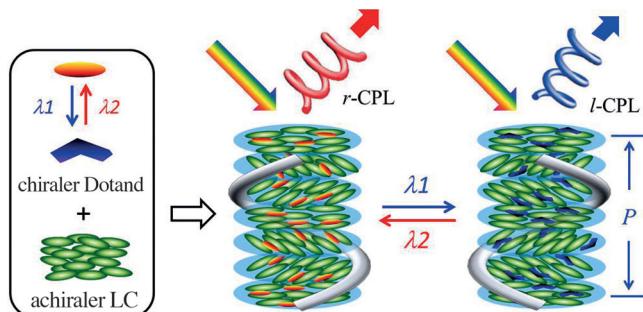
hochgeordneten Kristallzustand und dem amorphen flüssigen Zustand. In diesem besonderen Materiezustand zeichnen sich die einzelnen Moleküle gleichzeitig durch Ordnung und Beweglichkeit aus, was einen anisotropen und multistimuli-sensitiven Zwischenzustand bedingt. Demzufolge reagieren CLCs äußerst empfindlich auf externe Stimuli, wie Wärme, Licht, elektrische Felder, mechanische Kräfte, Oberflächenkräfte usw.<sup>[24]</sup> Was die supramolekulare Organisation in der CLC-Phase betrifft, sind in diesem Zustand die Moleküle bezüglich ihrer Nachbarn leicht verdreht und bilden folglich eine helikale Überstruktur (Abbildung 2).<sup>[25–33]</sup> Es ist zu erwähnen, dass die zufällige Beobachtung der CLC-Phase eines Cholesterinderivats (Cholesterylbenzoat) als Entdeckung des Flüssigkristallzustands als vierter Aggregatzustand gefeiert wurde. Obwohl CLCs aus chiralen Molekülen hergestellt werden können, geht man aus ökonomischen Gründen häufig so vor, dass man chirale Gastmoleküle zu leicht zugänglichen nematischen LCs gibt, die als Wirte dienen. In der nematischen LC-Phase sind die einzelnen Moleküle mehr oder weniger parallel zueinander angeordnet und vorzugsweise in

[\*] Dr. H. K. Bisoyi, Prof. Q. Li  
Liquid Crystal Institute and Chemical Physics Interdisciplinary Program, Kent State University  
Kent, OH 44242 (USA)  
E-Mail: qli1@kent.edu



**Abbildung 1.** Natürliche cholesterische Anordnung von in Käfern vorgefundenen Biopolymeren. a) Hautpanzer eines Käfers unter linksgängig zirkular polarisiertem Licht und b) unter rechtsgängig zirkular polarisiertem Licht. c,d) Aufnahmen des Hautpanzers, welche die helikale Organisation zeigen, mit Konfokalmikroskop (c) und Rasterelektronenmikroskop (d). e) Schematische Darstellung der Molekülorganisation in der helikalen Überstruktur der CLC-Phase. Künstliche Dünnschicht eines cholesterischen Polymers (links), die den natürlichen Hautpanzer eines Käfers (rechts) nachahmt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [13, 14, 17]. Copyright 2009 AAAS (a–d); Copyright 2014 Elsevier (e); Copyright 2013 Wiley-VCH (f).

eine Richtung, den sogenannten Direktor, ausgerichtet. Solche ausgerichteten anisotropen Fluide (die nematische LC-Phase) fanden Anwendung als aktive schaltfähige Kom-



**Abbildung 2.** Prinzip der Bildung und lichtgesteuerten Chiralitätsumkehr der selbstorganisierten helikalen Überstruktur von induzierten photoresponsiven CLCs.  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  kennzeichnen Licht zweier unterschiedlicher Wellenlängen. Zu beachten ist, dass der rechtsgängige CLC selektiv *r*-CPL reflektiert und *l*-CPL durchlässt, während der linksgängige CLC selektiv *l*-CPL reflektiert und *r*-CPL durchlässt, wenn unpolarisiertes oder linear polarisiertes weißes Licht auftrifft. Die Wellenlänge der Reflexion wird durch die Ganghöhe der helikalen Überstruktur bestimmt.

ponente in LCD-Flachbildschirmen (Laptops, Desktop-Computer, Fernsehgeräte) sowie in Kamera- und Telefon-displays. Die selbstorganisierte helikale Überstruktur von CLCs ist, wie jede helikale Struktur, nicht deckungsgleich mit ihrem Spiegelbild. Somit ist sie *chiral* und entweder links- oder rechtsgängig (Abbildung 1e). Was die helikale Überstruktur von CLCs anbelangt, ist zu berücksichtigen, dass die Begriffe „Händigkeit“ und „Chiralität“ zur Charakterisierung der Helizität der Systeme ohne Weiteres austauschbar sind. Die CLC-Überstruktur weist eine charakteristische Ganghöhe ( $P$ ) und Händigkeit auf.  $P$  ist der Abstand entlang der Helixachse nach einer vollständigen Moleküldrehung um  $360^\circ$  – oder anders ausgedrückt der Abstand, wenn der Direktor eine vollständige Drehung, d.h. um  $360^\circ$ , beschreibt. Der Wert von  $P$  hat entweder ein positives oder negatives Vorzeichen, das die Händigkeit (die Chiralität) des CLC bezeichnet. Ein positives Vorzeichen kennzeichnet einen rechtsgängigen CLC, ein negatives Vorzeichen einen linksgängigen. CLCs finden breite Anwendung in Geräten und Systemen mit und ohne Display, etwa für die Thermographie, elektrooptische Displays, optische Displays ohne strukturierte Elektrode, für energiesparende „intelligente“ Fenster, Laser sowie als Polarisator, Filter und chirales



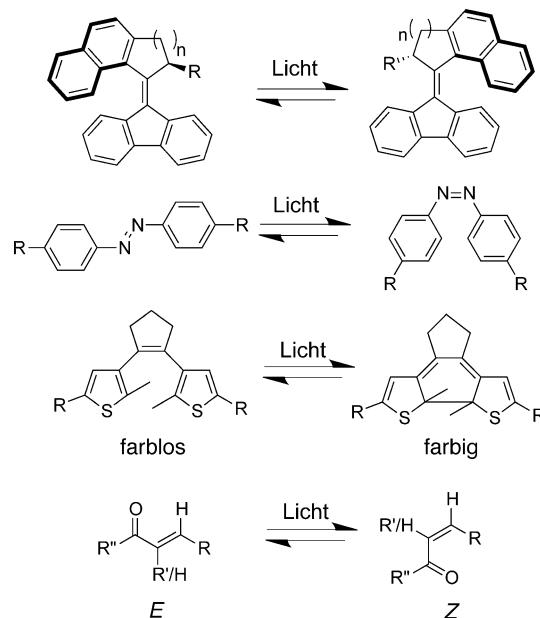
Quan Li ist Direktor des Organic Synthesis and Advanced Materials Laboratory am Liquid Crystal Institute der Kent State University sowie Adjunct Professor im Chemical Physics Interdisciplinary Program. Er promovierte in organischer Chemie an der Chinese Academy of Sciences (CAS) in Shanghai und wurde dort 1998 zum jüngsten Full Professor für Organische Chemie und Medizinische Chemie ernannt. Er wurde 1999 mit dem One-Hundred Talents Award der CAS ausgezeichnet, war Alexander von Humboldt-Stipendiat in Deutschland und erhielt außerdem den Outstanding Research and Scholarship Award der Kent State University.



Hari Krishna Bisoyi ist Postdoktorand in der Gruppe von Prof. Quan Li am Liquid Crystal Institute der Kent State University. Er studierte Chemie an der Berhampur University (B.Sc. 2001, M.Sc. 2003) und promovierte 2010 an der Jawaharlal Nehru University am Raman Research Institute in Bangalore unter der Anleitung von Prof. Sandeep Kumar. Von 2010 bis 2011 war er Marie-Curie-Stipendiat im DENDREAMERS-Projekt in der Gruppe von Prof. Juozas V. Grazulevicius an der Kaunas University of Technology, Litauen.

Lösungsmittel.<sup>[34–42]</sup> Die attraktivste und vielversprechendste optische Eigenschaft eines CLC ist die selektive Reflexion von Licht, was unter grundlegenden und technologischen Aspekten von Interesse ist. Wenn Licht einer Wellenlänge in der Größenordnung der cholesterischen Ganghöhe auf einen CLC trifft, reflektiert der CLC selektiv zirkular polarisiertes Licht gleicher Händigkeit (Chiralität) und lässt zirkular polarisiertes Licht mit entgegengesetztem Drehsinn durch. Der Effekt wird als Polarisationsauswahlregel bezeichnet.<sup>[43]</sup> Folglich reflektiert ein rechtsgängiger CLC rechtsgängig zirkular polarisiertes Licht (*r*-CPL), und ein linksgängiger CLC reflektiert linksgängig zirkular polarisiertes Licht (*l*-CPL) (Abbildung 2). Aufgrund dieser optischen Eigenschaft werden CLCs als zukunftsträchtige eindimensionale (1D) selbstorganisierte optische Materialien mit Bandlücke angesehen, CLCs verhalten sich also wie dynamische eindimensionale weiche photonische Kristalle. Die Bildung und lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr photoresponsiver CLCs zusammen mit der Reflexion von zirkular polarisiertem Licht sind in Abbildung 2 dargestellt. Die maximale Wellenlänge ( $\lambda$ ) der selektiven Reflexion des CLC stehen mit dessen Ganghöhe ( $P$ ) in Zusammenhang. Bei normalem Lichteinfall gilt  $\lambda = n \cdot P$ , wobei  $n$  der mittlere Brechungsindex des LC ist. Die Bandbreite ( $\Delta\lambda$ ) der selektiven Reflexion kann aus der Beziehung  $\Delta\lambda = \Delta n \cdot P$  bestimmt werden, wobei  $\Delta n$  die Doppelbrechung des LC bedeutet. Somit ist die Reflexionsbandbreite des CLC von der Doppelbrechung des LC abhängig, und sie besitzt oft einen Wert kleiner als 100 nm. Deshalb erscheinen CLCs farbig, wenn ihre Ganghöhe im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt. Wegen der Polarisationsauswahlregel kann ein CLC nicht mehr als 50 % normal einfallendes unpolarisiertes Licht reflektieren. Wie oben erwähnt, ist die Zugabe eines nichtracemischen chiralen Gastes (als Dotand) zu einem als Wirt fungierenden nematischen LC eine kostengünstige, einfache und gängige Methode zur Herstellung von CLCs.

Dank der elastischen Eigenschaft nematischer LCs wird die chirale Information der zugegebenen Dotanden (Gastmoleküle) durch Amplifikation auf die gesamte nematische Phase übertragen, wodurch das komplette System chiral wird. Die Fähigkeit eines chiralen Dotanden, aus einer nematischen LC-Phase eine CLC-Phase zu erzeugen, wird als helikale Twistingkraft (HTP)  $\beta$  bezeichnet, die mit der Ganghöhe  $P$  des gebildeten CLC über  $\beta = 1/P \cdot C \cdot ee$  zusammenhängt;  $C$  ist die molare Konzentration des Dotanden im nematischen Wirt,  $ee$  ist der Enantiomerenüberschuss des Dotanden. Bei einem enantiomerenreinen Dotanden ist  $ee = 1$ . Ist eine der Komponenten (Wirt oder Gast) photoresponsiv, sind es die resultierenden CLCs ebenfalls. Obwohl es mehrere Möglichkeiten zur Herstellung photoresponsiver CLCs gibt, ist die häufigste Strategie die Verwendung einzelner lichtgesteuerter chiraler molekularer Schalter oder Motoren als Dotand (Gast), da bei diesem Ansatz die optimierten physikalischen Eigenschaften des als Wirt fungierenden nematischen LC wenig beeinflusst werden. Verschiedene Arten lichtgesteuerter chiraler molekularer Motoren und Schalter auf der Basis sterisch überladener Alkene, Azobenzole, Diarylethene,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone, Fulgide usw. wurden als photoisomerisierbare chirale Dotanden (Schema 1) zur Herstellung und



**Schema 1.** Allgemeine Molekülstrukturen und Photoisomerisierung photoresponsiver molekularer Motoren und Schalter. Zu beachten ist, dass die sterisch überladenen Alkene in Abhängigkeit von ihrem genauen Substitutionsmuster entweder als molekulare Motoren oder als molekulare Schalter fungieren können. Fungieren sie als molekulare Motoren, geht ihre Photoisomerisierung mit einer schnellen thermischen Relaxation einher, sodass keine Bestrahlung mit Licht erforderlich ist, um eine Rückumwandlung zu vollziehen. Molekulare Schalter auf Basis sterisch überladener Alkene können durch Bestrahlung mit Licht reversibel isomerisiert werden. Eine reversible *trans*-*cis*-Photoisomerisierung von Azobenzolen kann durch Bestrahlung mit Licht erreicht werden (wobei eine thermische Rückrelaxation mit einer anderen Geschwindigkeit erfolgen kann). Bei Dithienylcyclopentenen kann reversibler Ringschluss und Ringöffnung durch Bestrahlung mit Licht bewirkt werden. Bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen kann reversible E-Z-Isomerisierung durch Bestrahlung mit Licht bewirkt werden; häufig ist die C-C-Doppelbindung bei solchen chiralen Dotanden eine exocyclische Doppelbindung.

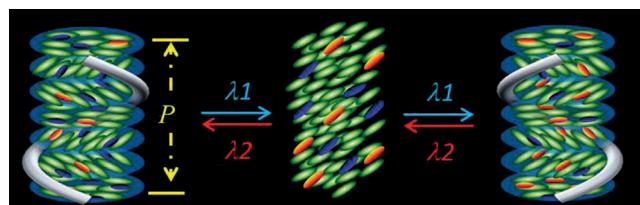
Untersuchung photoresponsiver CLCs entwickelt und synthetisiert.<sup>[44–47]</sup> Die unterschiedlichen Klassen dieser chiralen Dotanden haben spezielle Eigenschaften hinsichtlich der Erzeugung lichtgesteuerter CLCs. Da chirale Dotanden in den verschiedenen isomeren Zuständen unterschiedliche helikale Twistingkräfte zeigen, ergibt sich die Möglichkeit, die durch selektive Reflexion bewirkte Färbung der CLCs durch Photoisomerisierung der Dotanden in der Matrix einzustellen. Demzufolge wurde ein erheblicher Forschungsaufwand in die Synthese von chiralen Dotanden mit hohem HTP-Wert und starker HTP-Modulation in verschiedenen isomeren Zuständen investiert. Es ist zu beachten, dass durch eine hohe helikale Twistingkraft die zur Erzeugung der CLC-Phase erforderliche Menge an chiralem Dotand reduziert wird, während eine starke HTP-Modulation bewirkt, dass die reflexionsbedingte Färbung über einen großen Wellenlängenbereich eingestellt werden kann. Andererseits begegnet man kaum Chiralitätsumkehr bei CLCs, und wenn dann meist nur durch Zufall.<sup>[48,49]</sup> Die Realisierung bzw. Steuerung der Chiralitätsumkehr von CLCs stellt jedoch einen großen Anreiz dar, weil sich daraus die Möglichkeit einer Chiralitätsumkehr des zir-

kular polarisierten Lichts ergibt, das von den CLCs selektiv reflektiert wird. Da zirkular polarisiertes Licht breite Anwendung in der Optik und Photonik findet, sollte die Realisierung einer Chiralitätsumkehr bei CLCs den Anwendungsbereich dieser dynamischen Funktionsmaterialien stark erweitern, insbesondere auf Gebieten, in denen zirkular polarisiertes Licht spezifischer Händigkeit sequenziell benötigt wird.<sup>[50,51]</sup> Das größte Hindernis bei diesen Bestrebungen war und ist das gezielte Design chiraler Dotanden, welche den CLCs die Fähigkeit zur Chiralitätsumkehr geben können, da es schwierig ist vorauszusagen, welche Art eines chiralen Dotanden so wirkt. Dessen ungeachtet wurden unlängst Versuche zur gezielten Synthese von lichtgesteuerten chiralen Dotanden zur Realisierung einer Chiralitätsumkehr bei CLCs durchgeführt, die in einem kürzlich veröffentlichten Übersichtsartikel aber nur am Rande erwähnt wurden.<sup>[21]</sup> Schwerpunkt jenes Artikels<sup>[21]</sup> war vielmehr das Design und die Synthese von photodynamischen chiralen molekularen Schaltern und deren Anwendung zur Herstellung lichtgesteuerter CLCs und „blauer Phasen“ (BPs), die zur Demonstration lichtresponsiver Displays ohne strukturierte Elektroden, für omnidirektionale Laserstrahlung aus CLC-Mikroschalen und für die Erzielung statischer und dynamischer roter, grüner und blauer Reflexionsfarben in einer einzelnen CLC-Dünnsschicht genutzt wurden. In diesem Aufsatz widmen wir uns nun hauptsächlich der lichtgesteuerten Chiralitätsumkehr in selbstorganisierten helikalen Überstrukturen, d.h. in CLCs mit verschiedenen Arten photoisomerisierbarer chiraler Dotanden. Außerdem beschreiben wir die aktuellen Bemühungen um das gezielte Design lichtgesteuerter chiraler Dotanden zur Realisierung von Chiralitätsumkehr.

## 2. Lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr in helikalen CLC-Überstrukturen

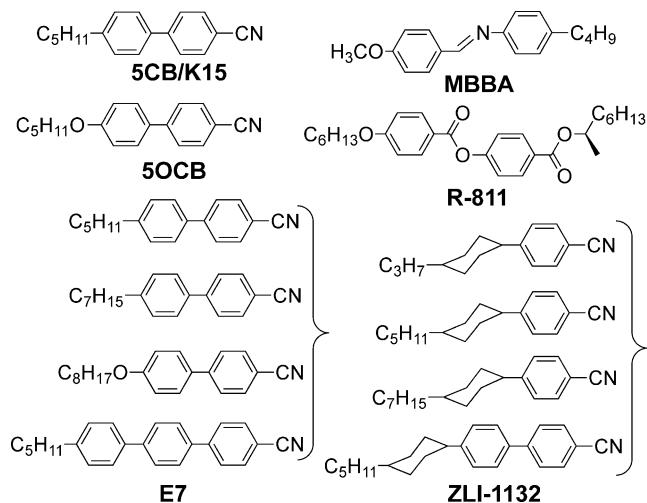
Ein vernünftiges Verständnis der Chiralitätsumkehr in synthetischen helikalen Strukturen/Überstrukturen könnte einen besseren Einblick in komplexe biologische Prozesse unter Beteiligung helikaler Biopolymere wie Polypeptide ( $\alpha$ -Helix), DNA (Doppelhelix) oder Kollagen (Tripelhelix) ermöglichen. Es ist bekannt, dass DNA<sup>[52,53]</sup> und bakterielle Flagellen je nach Umgebungsbedingungen Helixinversion eingehen.<sup>[54,55]</sup> Bei induzierten CLCs, die lichtgesteuerte molekulare Motoren oder Schalter enthalten, kann die Chiralitätsumkehr über unterschiedliche Mechanismen erfolgen. Einige chirale Dotanden kehren ihre inhärente „molekulare Chiralität“ bei Photoisomerisierung um und ermöglichen so die Chiralitätsumkehr des CLC durch die Veränderung der intermolekularen Wechselwirkung mit den Wirtmolekülen. In anderen Fällen verändern Dotanden entweder ihre Molekülgestalt oder ihre  $\pi$ -Konjugation und modulieren damit die Wechselwirkung mit den Wirtmolekülen. Eine derartige Modulation der intermolekularen Wechselwirkung führt zur Vorzeichenumkehr des HTP-Wertes und somit zur Chiralitätsumkehr der CLCs. Eine Chiralitätsumkehr bei photoresponsiven CLCs erfolgt über den Prozess von Entwindung und Neuverwindung der selbstorganisierten helikalen Über-

struktur bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge. Bei Bestrahlung mit Licht entwindet die ursprüngliche Helix infolge der Verringerung der Netto-HTP des Dotanden, und es resultiert eine kompensierte nematische Phase am Inversionspunkt. Bei weiterer Bestrahlung bildet sich die Helix entgegengesetzter Händigkeit aus (Abbildung 3). Am Inver-



**Abbildung 3.** Prinzip der lichtgesteuerten Chiralitätsumkehr in der erzeugten helikalen Überstruktur eines CLC, der einen chiralen Dotand enthält, der seine Molekülgestalt bei Bestrahlung mit Licht verändert. Zu beachten ist, dass der Prozess der Chiralitätsumkehr über eine achirale nematische Phase verläuft.

sionspunkt nimmt die effektive HTP des chiralen Dotanden den Wert null an, entweder weil gleiche Mengen an Photoisomeren mit einem HTP-Wert entgegengesetzten Vorzeichens vorhanden sind oder, wenn sich die einzelnen HTP-Werte voneinander unterscheiden, weil die Netto-HTPs der Photoisomere umgekehrten Vorzeichens gleich groß werden. Die Ganghöhe geht folglich gegen unendlich, und es bildet sich eine achirale nematische Phase. Diese nematische Phase kann man sich auch als racemisches Gemisch von linksgängigen und rechtsgängigen CLCs vorstellen. In den meisten Fällen ist der lichtgesteuerte CLC sowohl im rechts- als auch linksgängigen Zustand stabil, und die Chiralitätsumkehr ist reversibel. Der Vorgang der Chiralitätsumkehr bei CLCs kann mittels optischer Polarisationsmikroskopie (POM) unter Verwendung geeigneter Orientierungsschichten in den LC-Zellen leicht verfolgt werden. Die Molekülstrukturen einiger nematischer LCs zur Erzeugung von CLCs sind in Schema 2 dargestellt. Es ist auch bekannt, dass CLCs eine



**Schema 2.** Häufige LC-Wirte und kommerzielle Dotanden, die zur Herstellung photoresponsiver CLCs verwendet werden.

Helixinversion in Abhängigkeit von der Temperatur eingehen können,<sup>[56–76]</sup> allerdings sind diese Systeme nicht Thema dieses Aufsatzes. Es ist zu beachten, dass die temperaturinduzierte Chiralitätsumkehr von CLCs zwar von grundlegender wissenschaftlicher Bedeutung ist, potenzielle Anwendungen aber durch die erforderlichen hohen Temperaturen eingeschränkt sind. Im Folgenden erörtern wir die lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr von CLCs, die verschiedene Arten photoisomerisierbarer chiraler molekularer Motoren oder Schalter enthalten. Die Anwendung von Licht ist besonders attraktiv, da es räumlich (fern)steuerbar ist und weil Lichtquellen mit unterschiedlicher Wellenlänge, Intensität und Polarisation leicht zugänglich sind. Wir weisen darauf hin, dass „Umkehr der Händigkeit“ und „Chiralitätsumkehr“ den selben Sachverhalt beschreiben.

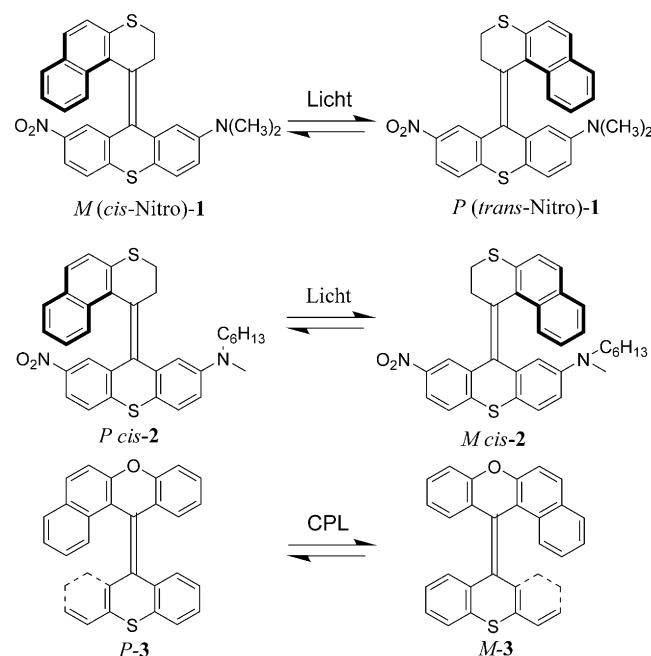
### 2.1. Chiralitätsumkehr durch sterisch überladene Alkene

Sterisch überladene Alkene mit intrinsischen helikalen Konformationen bilden eine interessante Klasse von photoisomerisierbaren Materialien. Feringa und Mitarbeiter berichteten über sterisch überladene Alkene, die in Abhängigkeit von der genauen Molekülstruktur entweder als molekulare Schalter oder molekulare Motoren fungieren können. Verschiedene Generationen dieser faszinierenden Klasse von Materialien wurden entwickelt und auf ihre Fähigkeit zur chiralen Induktion sowie zur Chiralitätsumkehr nematischer LCs untersucht.<sup>[77–85]</sup>

Einer der wesentlichen Vorteile dieser Materialien als lichtgesteuerte chirale Dotanden ist, dass Photoisomerisierung die Inversion ihrer molekularen Helixkonformation verursacht, was ihnen das Potenzial zur Chiralitätsumkehr in helikalen CLC-Überstrukturen verleiht.

Feringa et al. synthetisierten Verbindung **1** (Schema 3) und untersuchten ihr Verhalten bezüglich der cholesterischen Induktion bei dem nematischen Flüssigkristall 5OCB (Schema 2).<sup>[77]</sup> Sie stellten fest, dass diese Verbindung in beiden isomeren Zuständen eine niedrige helikale Twistingkraft aufweist, aber trotzdem die reversible lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr des induzierten CLC bewirken konnte. Die vorherrschende *P*-*cis*-Form (nicht gezeigt in Schema 3) führt zu einem rechtsgängigen CLC, dessen Helizität sich bei Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) aufgrund der Bildung des dominanten *M*-*trans*-Isomers umkehrt. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (435 nm) kann die ursprüngliche Helizität des CLC beibehalten werden. Danach wurde durch unsymmetrische Substitution Verbindung **2** synthetisiert und auf ihr Potenzial zur cholesterischen Induktion untersucht.<sup>[79]</sup> Diese Verbindung kann zwischen den beiden Isomeren selektiv geschaltet werden. Die beiden Isomere der Verbindung **2** können aufgrund ihrer entgegengesetzten molekularen Helizität als Pseudoenantiomere angesehen werden. Daher ist bei Photoisomerisierung zu erwarten, dass sie Chiralitätsumkehr bei CLCs bewirken. Das war beim nematischen Wirt E7 tatsächlich der Fall.

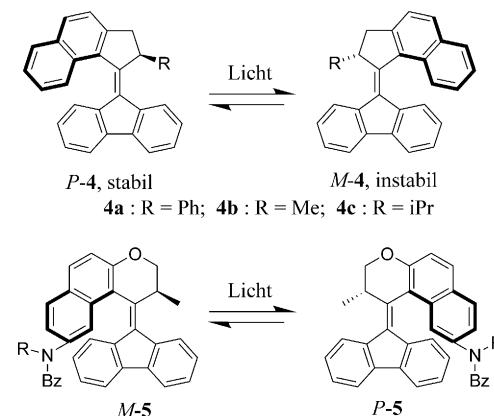
In einer interessanten Arbeit demonstrierten Feringa und Mitarbeiter die gezielte Induktion einer spezifischen Händigkeit in einem CLC durch Verwendung eines racemischen



**Schema 3.** Molekulare Schalter auf Basis sterisch überladener Alkene.

Gemischs der Verbindung **3** im nematischen Flüssigkristall 5OCB.<sup>[78]</sup> Durch Bestrahlung des LC-Gemischs mit zirkular polarisiertem Licht einer bestimmten Händigkeit (313 nm) kann eine photochemische Trennung im System bewirkt werden. Da eines der beiden Isomere bevorzugt angereichert wird, resultiert die Bildung eines CLC. Mit zirkular polarisiertem Licht umgekehrter Händigkeit wurden CLCs entgegengesetzter Händigkeit erhalten.

Die Einführung des lichtgesteuerten molekularen Motors **4a** (Schema 4) war ein Durchbruch auf dem Gebiet der synthetischen molekularen Maschinen.<sup>[83,84]</sup> Außer der molekularen Helizität weist diese Verbindung ein stereogenes Zentrum im (oberen) Rotorteil auf. Diese „chirale Kombination“ verleiht der Verbindung eine hohe helikale Twistingkraft. Ihr (unterer) Statorteil ist eine Fluorengruppe, die aufgrund ihrer

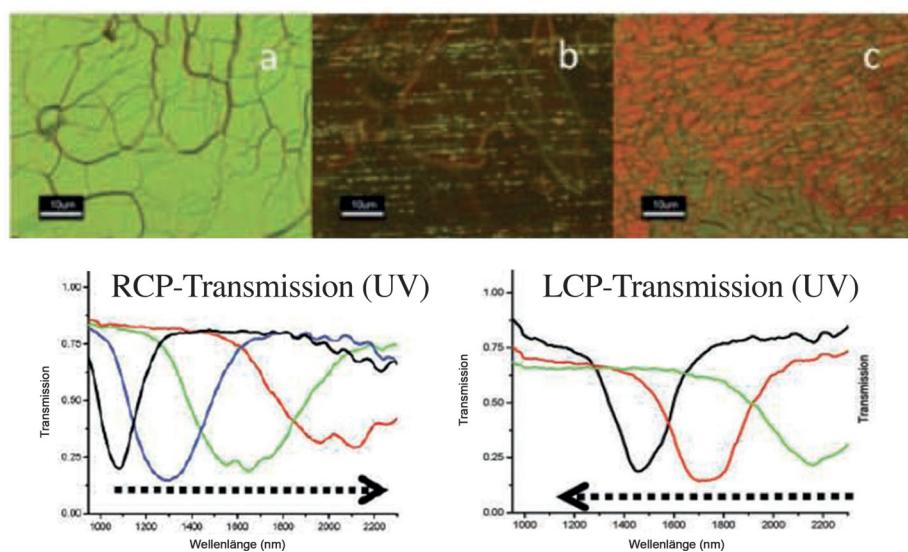


**Schema 4.** Chemische Strukturen der chiralen molekularen Motoren **4** und des chiralen makromolekularen Schalters **5** basierend auf einem sterisch überladenen Alken-Grundgerüst.

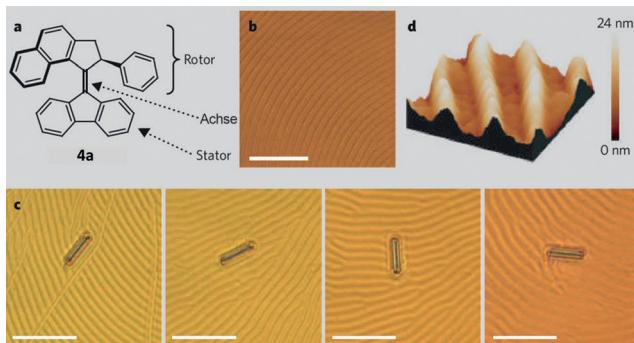
strukturellen Ähnlichkeit mit den Molekülen der üblicherweise als Wirte verwendeten LCs die Kompatibilität der Verbindung mit nematischen LCs verbessert. Es wurde festgestellt, dass dieser lichtgesteuerte molekulare Motor Chiralitätsumkehr bei CLCs ermöglicht. Es ist bekannt, dass Photoisomerisierung um die C-C-Doppelbindung dieses molekularen Motors dessen molekulare Helizität umkehrt. Bei Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) kehrt sich die *P*-Helizität von **4a** sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in nematischen LCs in die *M*-Helizität um. Allerdings ist das Isomer mit *M*-Helizität thermisch instabil und geht bei Raumtemperatur leicht in das Isomer mit *P*-Helizität über. Dementsprechend wurde bei einem aus E7 hergestellten CLC bei UV-Bestrahlung eine Chiralitätsumkehr beobachtet, während bei Raumtemperatur der umgekehrte Vorgang spontan abläuft. Somit wird in diesem System durch Licht- bzw. thermischen Stimulus eine reversible Chiralitätsumkehr des CLC von rechts- zu linksgängig und umgekehrt erreicht. Interessante Vorgänge finden in freiliegenden dünnen Schichten dieses photoresponsive CLC statt. Zunächst bildet der CLC ein fingerabdruckartiges Muster an der Luft/LC-Grenzfläche, das bei UV-Bestrahlung eine Umstrukturierung durch Drehung erfährt. Das Muster dreht sich während der Bestrahlung mit UV-Licht in eine Richtung, bis das System den photostationären Zustand (PSS) erreicht. Nach Abschalten der UV-Bestrahlung dreht sich das Muster aufgrund der schnellen thermischen Relaxation des Motors spontan in die entgegengesetzte Richtung. Diese Umstrukturierung durch Drehung wurde geschickt genutzt, um Objekte im Mikromausstab auf der Oberfläche der CLC-Schicht zu drehen (Abbildung 4). Nachfolgend wurden vertiefende Studien zum Ver-

ständnis des Mechanismus der Umstrukturierung durch Drehung und des Oberflächenreliefs von CLC-Schichten durchgeführt.<sup>[84]</sup> Mit dieser Arbeit wurde demonstriert, dass molekulare Motoren genutzt werden können, um mechanische Arbeit zu leisten.

White et al. untersuchten die lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr der helikalen Überstruktur eines CLC, der aus dem nematischen Flüssigkristall MDA-1444 (Merck) und **4a** als chiral molekularer Motor hergestellt wurde.<sup>[86]</sup> Es wurde gefunden, dass sich die Helizität des CLC bei Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) über die kompensierte nematische Phase umkehrt, was mittels Spektroskopie und POM untersucht wurde (Abbildung 5). Unter UV-Bestrahlung vergrößert sich



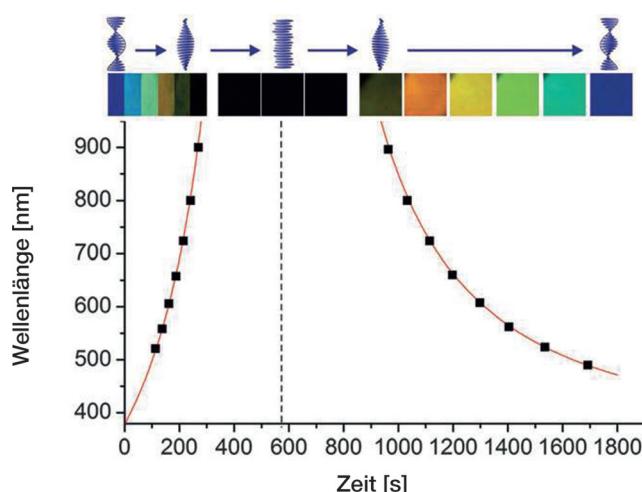
**Abbildung 5.** Untersuchung der Chiralitätsumkehr in einem aus DMA-1444 und **4a** hergestellten CLC mittels POM (a–c) und Spektroskopie (untere Diagramme) durch Analyse der Transmissionsspektren des zirkular polarisierten Lichts. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [86]. Copyright 2011 Wiley-VCH.



**Abbildung 4.** Rotatorische Umstrukturierung einer CLC-Schicht, welche die Drehung eines mikroskaligen Objekts auf der Oberfläche der CLC-Schicht bewirkt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [83]. Copyright 2006 Nature Publishing Group.

die ursprüngliche Ganghöhe des rechtsgängigen CLC und erreicht am Inversionspunkt einen unendlichen Wert. Bei weiterer Bestrahlung bildet sich der linksgängige CLC mit einem endlichen Wert der Ganghöhe, bis das System den photostationären Zustand erreicht. Wurde die Probe anschließend im Dunkeln belassen, lief aufgrund der thermischen Relaxation des photoisomerisierten chiralen molekularen Motors erwartungsgemäß der umgekehrte Vorgang ab.

Åhoff et al. synthetisierten kürzlich die molekularen Motoren **4b** und **4c** (Schema 4), um die Kinetik der thermischen Relaxation der molekularen Helizität dieser chiralen Verbindungen zu untersuchen.<sup>[81]</sup> Sie beobachteten, dass sowohl **4b** als auch **4c** eine Chiralitätsumkehr der induzierten CLCs basierend auf dem LC-Wirt E7 ermöglichen und dass die Relaxationsgeschwindigkeit der CLC-Helix durch die Umkehrgeschwindigkeit der molekularen Helizität der Dottanden bestimmt wird. Folglich kann die Relaxation der CLC-Helix aus dem photostationären Zustand durch entsprechende Modifikation der chemischen Struktur molekulärer Motoren zeitlich programmiert werden. Abbildung 6 veranschaulicht den Vorgang der Chiralitätsumkehr des CLC mit



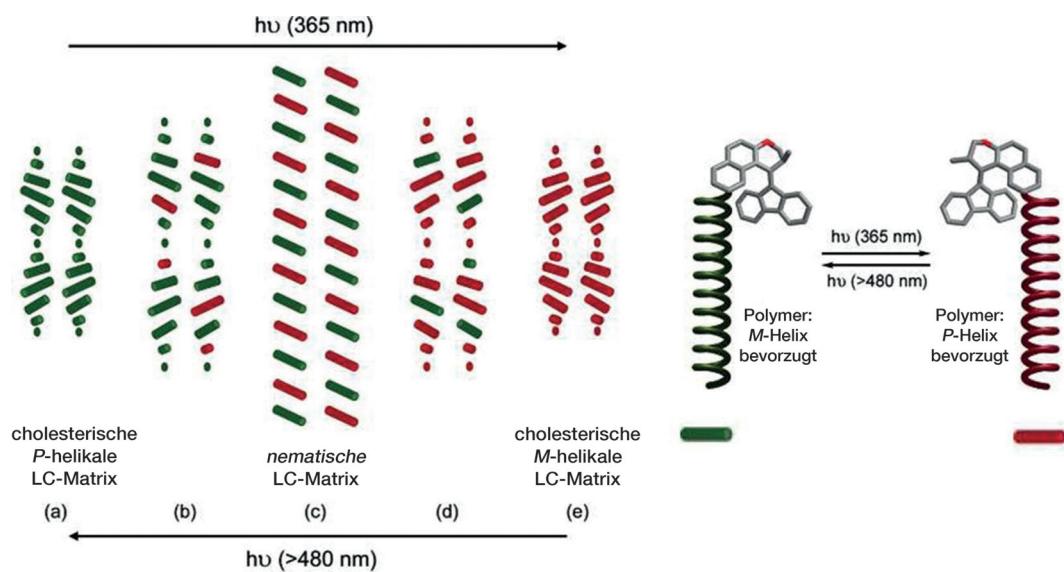
**Abbildung 6.** Verlauf der Chiralitätsumkehr eines CLC mit **4a** als Dotand während der thermischen Rückrelaxation, verfolgt mittels UV/Vis-Spektroskopie (Diagramm) und POM (obere Tafel). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [81]. Copyright The Royal Society of Chemistry 2013.

der Verbindung **4a** während der thermischen Relaxation, was mit UV/Vis-Spektroskopie verfolgt wurde. Der CLC mit dem Dotand **4c** hatte die niedrigste Relaxationszeit. Ferner wurde festgestellt, dass die Rückrelaxation unabhängig von den ursprünglichen Bedingungen der Bestrahlung ist.

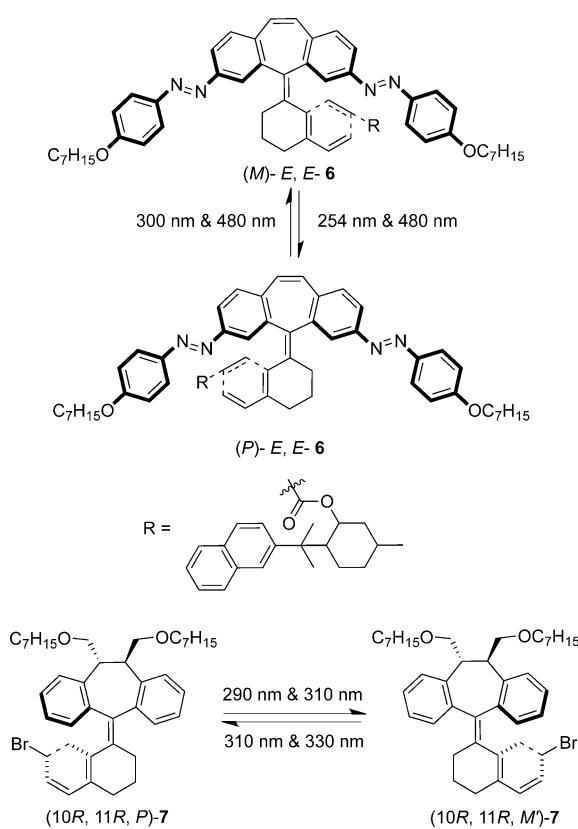
Polyisocyanate bilden eine faszinierende Klasse von Makromolekülen mit Helixkonformation ihres Polymergerüsts.<sup>[87-89]</sup> Die Helixkonformationen dieser Polymere sind dynamischer Natur, und die Energiebarriere zwischen den Polymerkonformationen mit entgegengesetztem Drehsinn ist niedrig genug, um unter Umgebungsbedingungen überwunden zu werden. Folglich wandeln sich die Konformationen entgegengesetzter Händigkeit ineinander um, und die Poly-

mere liegen in Form eines racemischen Gemischs vor. Diese Polymere bilden in Lösung unter geeigneten Bedingungen lyotrope nematische LC-Phasen (lyotrope Phasen sind LC-Phasen, in denen das Lösungsmittel den Hauptbestandteil bildet). Um aus diesen Polymeren einen CLC zu erzeugen, ist es unbedingt erforderlich, in das System eine chirale Ausrichtung einzubringen, um die Bevorzugung eines Helixdrehsinns zu bewirken. Dementsprechend knüpften Pijper et al. einen lichtgesteuerten molekularen Schalter auf Basis eines sterisch überladenen Alkens durch kovalente Bindung an den Terminus eines Polyisocyanats an.<sup>[80]</sup> Diese terminale Funktionalisierung ermöglichte eine reversible lichtgesteuerte Beeinflussung der Händigkeit des Polyisocyanats. Sie erzeugten aus diesem Polymer einen photoresponsiven lytropen CLC und demonstrierten zum ersten Mal, dass es möglich ist, die Händigkeit des CLC durch Bestrahlung mit Licht reversibel umzukehren. Es wurde gefolgert, dass die inhärente Chiralität des molekularen Schalters über das makromolekulare Gerüst des Polymers an die CLC-Überstruktur weitergegeben wird und der Struktur die Händigkeit aufprägt. Nach Photoisomerisierung kehrt sich die Helizität der Schalteinheit um, womit sich die Händigkeit des Polymergerüsts umkehrt, was daraufhin zur Chiralitätsumkehr des CLC führt. Der Vorgang der reversiblen lichtgesteuerten Chiralitätsumkehr in dem mit einem molekularen Schalter funktionalisierten Polyisocyanat ist in Abbildung 7 dargestellt.

Vergleichbar mit den von Feringa und Mitarbeitern entwickelten sterisch überladenen Alkenen synthetisierten Chen et al. Dibenzosuberan-basierte Helicene (Schema 5), die durch Photoisomerisierung ihre molekulare Helizität umkehren und daher imstande sind, eine Chiralitätsumkehr auf induzierte CLCs zu übertragen.<sup>[90,91]</sup> Der chirale molekulare Schalter **6** besitzt zwei photoisomerisierbare Einheiten, nämlich die C-C-Doppelbindung und die Azobenzoleinheit. Dadurch kann diese Verbindung durch Wahl der Wellenlänge



**Abbildung 7.** Prinzip der Chiralitätsumkehr in einem lytropen CLC aus einem Polyisocyanat, das mit einem molekularen Schalter terminal funktionalisiert wurde. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [80]. Copyright 2008 American Chemical Society.



**Schema 5.** Chemische Strukturen der Suberan-basierten sterisch überladenen Alkene **6** und **7**, die bei Photoisomerisierung eine Umkehr der molekularen Helizität zeigen.

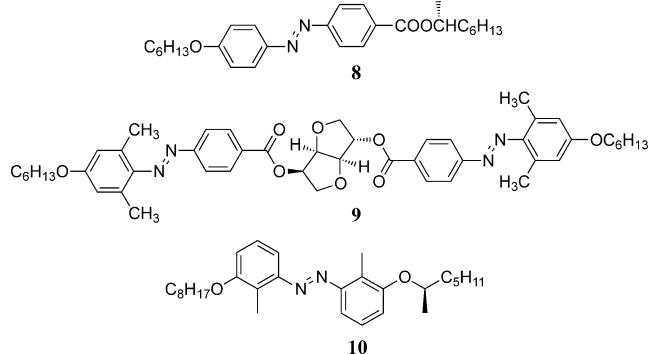
des zur Bestrahlung verwendeten Lichts selektiv photoisomerisiert werden, wobei entweder die Alken-Doppelbindung oder die Azobenzoleinheit einbezogen ist. Wenn diese Verbindung in dem nematischen Wirt E7 dispergiert wurde, entstand eine rechtsgängige helikale Überstruktur. Bei sequenzieller Bestrahlung mit UV-Licht und sichtbarem Licht wurde festgestellt, dass sich die Händigkeit der helikalen Überstruktur aufgrund der Umkehr der molekularen Helizität des Dotanden umkehrt. Die Autoren synthetisierten ferner den Dibenzosuberan-basierten chiralen molekularen Schalter **7**, der im nematischen Wirt E7 besser löslich ist.<sup>[91]</sup> Es wurde festgestellt, dass sich die Händigkeit der induzierte CLC-Phase infolge der Photoisomerisierung von **7** bei sequenzieller Bestrahlung mit UV-Licht unterschiedlicher Wellenlängen umkehrte.

## 2.2. Chiralitätsumkehr durch Azobenzolderivate

Azobenzolderivate sind eine umfassend untersuchte Klasse von photochromen Materialien, die bei Bestrahlung mit Licht eine reversible *trans*-*cis*-Photoisomerisierung erfahren. Das *trans*-Isomer von Azobenzolderivaten wandelt sich unter UV-Bestrahlung in das *cis*-Isomer um, während das *cis*-Isomer entweder thermisch oder bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wieder in die stabile *trans*-Form übergeht. Die gestreckte stäbchenförmige Geometrie des *trans*-Isomers

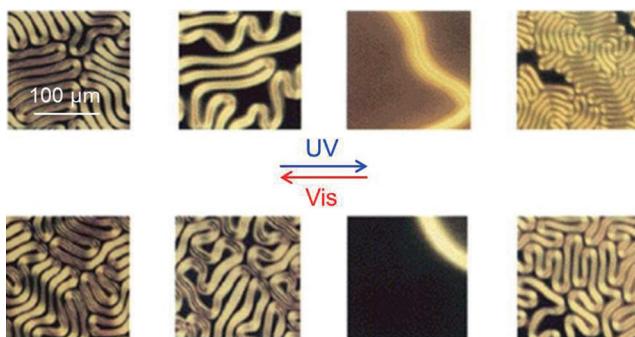
ist hochkompatibel mit LC-Phasen, die durch stäbchenförmige Moleküle gebildet werden. Das *cis*-Isomer hat eine gekrümmte Form, die nicht kompatibel mit der LC-Matrix ist und somit zur Destabilisierung durch Störung der molekularen Ausrichtung der LC-Phasen beiträgt. Wegen der deutlichen Änderung ihrer Molekülgestalt nach Photoisomerisierung wurden Azobenzolderivate entweder als Mesogene oder als Dotanden in photoresponsiven CLCs intensiv erforscht. Es ist bekannt, dass Azobenzolderivate lichtinduzierte Phasenumwandlungen bei stäbchenförmigen LCs bewirken. Chirale Azobenzolderivate wurden als molekulare Schalter für die Erzeugung lichtgesteuerter CLCs genutzt. Aufgrund des großen Unterschieds ihrer helikalen Twistingkräfte in verschiedenen isomeren Zuständen ist es mit Azobenzol-Dotanden möglich, durch Bestrahlung mit Licht die Ganghöhe von CLCs und somit die Wellenlänge der selektiven Reflexion über einen breiten Bereich einzustellen. Deshalb wurden verschiedene chirale Dotanden auf Azobenzolbasis entwickelt und synthetisiert. Es gibt jedoch nur wenige chirale Dotanden auf Azobenzolbasis, die bei CLCs Chiralitätsumkehr bewirken können.

Kurihara et al. demonstrierten die lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr eines CLC aus dem nematischen Flüssigkristall E44 (Merck), der das chirale Azobenzol **8** (Schema 6) und



**Schema 6.** Chemische Strukturen der Azobenzol-basierten chiralen molekularen Schalter **8–10**, die Chiralitätsumkehr in induzierten CLCs bewirken können.

den kommerziellen lichtinsensitiven Dotand **R-811** (Schema 2) enthielt.<sup>[92]</sup> Es wurde gefunden, dass das chirale Azobenzol **8** bei E44 eine linksgängige helikale Überstruktur erzeugt, während für **R-811** bekannt ist, dass es einen rechtsgängigen CLC erzeugt. Mit diesem Hintergrundwissen entwickelten die Autoren ein CLC-Gemisch in der Weise, dass die anfängliche Händigkeit durch **8** vorgegeben war. Sie stellten einen linksgängigen CLC her, der eine charakteristische fingerabdruckartige Struktur aufwies (Abbildung 8). Durch Bestrahlung des CLC mit UV-Licht (366 nm) wurde die helikale Twistingkraft von **8** reduziert, und die Ganghöhe vergrößerte sich. Bei längerer UV-Bestrahlung gingen die meisten der *trans*-Isomere von **8** in die *cis*-Isomere mit geringerer helikaler Twistingkraft über, und demzufolge wurde in diesem Zustand die Händigkeit des CLC durch die helikale Twistingkraft des Dotanden **R-811** bestimmt, sodass eine rechtsgängige cholesterische Phase entstand (Abbildung 8).



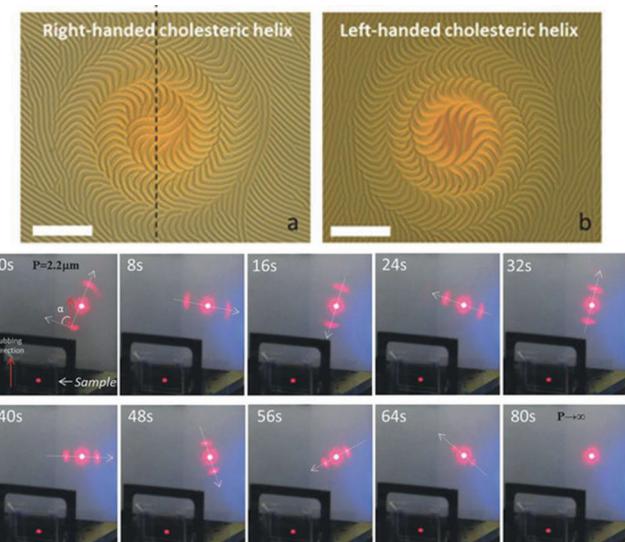
**Abbildung 8.** POM-Aufnahmen, die den Prozess der Chiralitätsumkehr in einem mit dem Azobenzolderivat **8** dotierten CLC zeigen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [92]. Copyright 2001 American Chemical Society.

Anschließend wurde die Umwandlung vom rechts- zum linksgängigen CLC durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (436 nm) vollzogen. Die Chiralitätsumkehr in diesem CLC-System kann folgendermaßen erklärt werden: Bei UV-Bestrahlung verringert sich die Konzentration des *trans*-Isomers von **8**, was die Entwindung der linksgängigen cholesterischen Phase auslöst. An einem bestimmten Punkt während des Bestrahlungsvorgangs werden die Netto-HTPs der beiden Dotanden gleich und heben sich gegenseitig auf (wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens). Dies führt zur vollständigen Entwindung der ursprünglichen helikalen Überstruktur und der Bildung einer kompensierten nematischen Phase. Bei längerer Exposition nimmt die helikale Twistingkraft von **8** weiter ab, und letztendlich wird der Drehsinn der cholesterischen Helix durch den lichtinsensitiven rechtsgängigen Dotand **R-811** bestimmt.

Erst kürzlich wurde eine ähnliche Strategie genutzt, um CLCs unter Verwendung des chiralen photochromen Dotanden **9** (Schema 6) zusammen mit dem nicht photochromen Codotand LM36 in dem nematischen Wirt ZLI-1132 zu induzieren.<sup>[93]</sup> Die CLCs erfahren eine reversible lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr der selbstorganisierten helikalen Überstruktur. Interessante lichtgesteuerte drehbare Beugungsgitter wurden auf Basis dieser CLCs in einer hybriden LC-Zelle realisiert. Die Drehung der erhaltenen Beugungsgitter im oder gegen den Uhrzeigersinn kann jeweils durch Wechsel der Bestrahlungsquelle zwischen UV- und sichtbarem Licht erreicht werden. Die Erzeugung der Beugungsgitter sowohl von links- als auch rechtsgängigen CLCs durch lokale Lichteinwirkung auf die CLC-Domäne ist in Abbildung 9 illustriert.

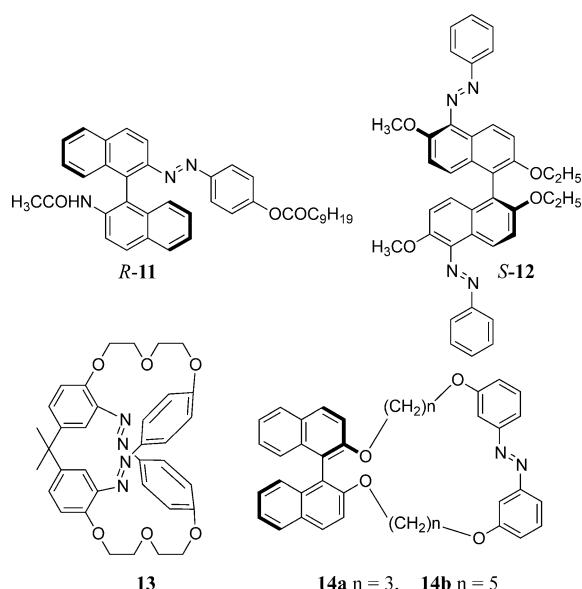
Der chirale Dotand **10** (Schema 6) wurde von Ruslim et al. hergestellt und als molekularer Schalter für die Chiralitätsumkehr bei CLCs genutzt.<sup>[94]</sup> Interessanterweise wurde beobachtet, dass nur solche nematischen Werte, die endständige Alkenylreste tragen, eine Chiralitätsumkehr bei Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) erfuhren. Die Autoren erklären dieses spezifische Verhalten mit einer intermolekularen Wechselwirkung zwischen den chiralen Gastmolekülen und den Wirtmolekülen, die selektiv bezüglich funktioneller Gruppen oder Alkenylresten ist.

Es wurde beobachtet, dass lösliche axial-chirale Binaphthylderivate in achiralen nematischen LCs helikale Über-



**Abbildung 9.** POM-Aufnahmen der Beugungsgitter eines a) rechts- und b) linksgängigen CLC in einer hybriden LC-Zelle. Die untere Tafel zeigt die lichtgesteuerte Drehung eines Beugungsgitters mit der Bestrahlungsdauer. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [93]. Copyright 2015 Wiley-VCH.

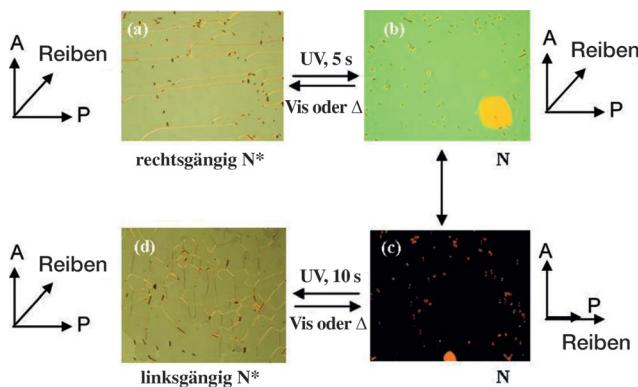
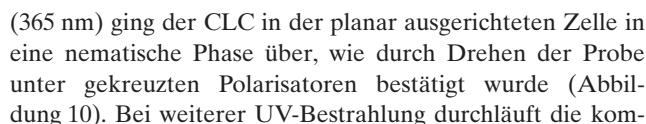
strukturen erzeugen und stabilisieren können. Da Binaphthylderivate nicht mit Licht schaltbar sind, wurden photoisomerisierbare Einheiten mit den Binaphthyleinheiten kovalent verknüpft, damit diese photoresponsive werden. Der entscheidende Parameter, der die Induktionsfähigkeit nicht-planarer Binaphthylderivate bestimmt, ist der Diederwinkel  $\theta$  zwischen den beiden Naphthalin-Untereinheiten. Interessant ist, dass für eine gegebene Konfiguration die cisoide ( $\theta < 90^\circ$ ) und transoide Konformation ( $\theta > 90^\circ$ ) der Binaphthyleinheit CLCs mit entgegengesetztem Helixdrehsinn induziert. Daher ist es möglich, die Händigkeit von CLCs durch Modulation des Diederwinkels von Binaphthylderivaten über die Konformationsänderung der axial-chiralen Binaphthyleinheiten mit Licht zu schalten. Diesem Prinzip folgend wurden einige Azobenzol-derivatisierte Binaphthylderivate entwickelt und synthetisiert. Neben ihrer hohen helikalen Twistingkraft wurde bei einigen dieser axial-chiralen molekularen Schalter gefunden, dass sie eine lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr bei CLCs bewirken. Dementsprechend synthetisierten Spada et al. Verbindung **11** (Schema 7)<sup>[95]</sup> und fanden, dass sie in dem aus dem nematischen Flüssigkristall ZLI-2359 (Merck) hergestellten CLC eine Chiralitätsumkehr induziert. Bei Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) kehrt sich die Händigkeit des ursprünglich rechtsgängigen CLC um, und bei anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht (436 nm) wird die ursprüngliche Händigkeit wiederhergestellt. Somit ist es offensichtlich, dass die beiden Photoisomere von **11** helikale Twistingkräfte entgegengesetzten Vorzeichens aufweisen. Ähnliches beobachteten Feringa et al. für den aus E7 gebildeten CLC mit Verbindung **12** (Schema 7).<sup>[96]</sup> Es wurde argumentiert, dass die Photoisomerisierung von **12** eine Änderung der Molekülgeometrie und Chiralität herbeiführt, die eine Änderung der Molekülorganisation des nematischen LC in der Umgebung des chiralen Dotanden auslöst. Unlängst wurde das planar-chirale Azobenzolophan **13** (Schema 7)



**Schema 7.** Dotanden auf Basis axial-chiraler Azobenzole (**11**, **12** und **14**) und auf Basis eines planar-chiralen Azobenzols (**13**).

entwickelt und synthetisiert und auf seine Fähigkeit zur chiralen Induktion in nematischen LCs erforscht. Erstaunlicherweise wurde gefunden, dass **13** die lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr von aus 5CB und ZLI-1132 gebildeten CLCs fördert.<sup>[97]</sup>

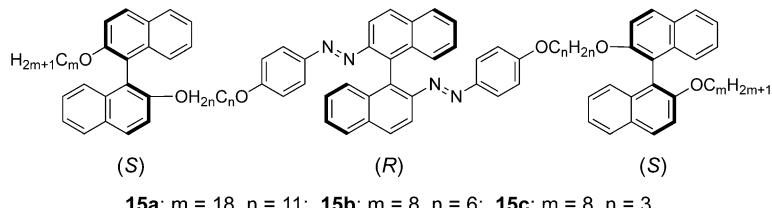
Unsere Forschungsgruppe berichtete über die licht-gesteuerte Chiralitätsumkehr von CLCs unter Verwendung der axial-chiralen cyclischen Azobenzolderivate **14** (Schema 7).<sup>[98]</sup> Wir fanden, dass diese axial-chiralen molekularen Schalter hohe helikale Twistingkräfte sowie eine große Änderung dieser Twistingkräfte zeigen und zudem in den dreihandelsüblichen nematischen Wirten E7, 5CB und ZLI-1132 sehr gut löslich sind. Die *trans*- und *cis*-Isomere dieser cyclischen chiralen Dotanden erzeugten in diesen nematischen Wirten helikale Überstrukturen entgegengesetzter Händigkeit. Der Prozess der Chiralitätsumkehr in diesen Systemen wurde durch Beobachtung der CLCs mittels POM unter Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht in planar ausgerichteten Zellen untersucht. Bei Bestrahlung mit UV-Licht



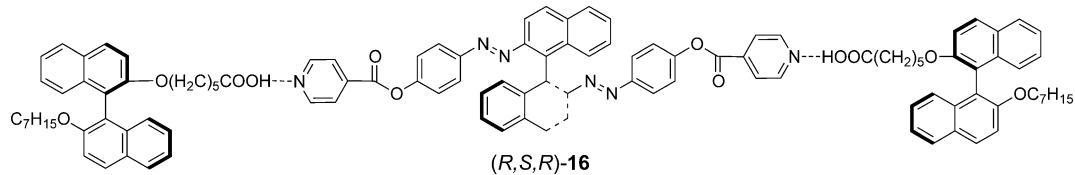
**Abbildung 10.** POM-Aufnahmen eines planar ausgerichteten CLC, der eine durch Verbindung 13 bewirkte lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr erfährt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [98]. Copyright 2010 American Chemical Society.

pensierte nematische Phase eine weitere CLC-Phase. Dieser Vorgang des Schaltens mit Licht wurde durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (440 nm) reversibel umgekehrt. Die Abfolge der Übergänge CLC-Phase/nematische Phase/CLC-Phase in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung bei Bestrahlung mit Licht bestätigt zweifellos die reversible lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr in diesen Systemen.

Kürzlich entwickelten und synthetisierten wir die neuen Azoarene **15** (Schema 8), die nach Zugabe zu verschiedenen nematischen Wirten CLCs induzierten. Interessanterweise verliehen all diese chiralen Dotanden den aus verschiedenen nematischen Wirten (E7, 5CB und ZLI-1132) hergestellten CLCs das Potenzial zur Chiralitätsumkehr.<sup>[99]</sup> Zur gezielten Synthese dieser neuartigen Materialien, die mehrere axial-chirale Binaphthyleinheiten enthalten, wurde die Hypothese aufgestellt, dass durch Flankieren der zentralen Binaphthyleinheit durch zwei andere Binaphthyleinheiten mit entgegengesetzter chiraler Konfiguration die Gesamtchiralität der

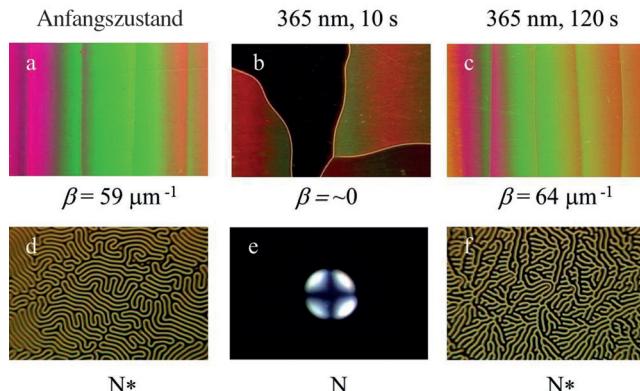


**15a:**  $m = 18, n = 11$ ; **15b:**  $m = 8, n = 6$ ; **15c:**  $m = 8, n = 3$



**Schema 8.** Axial-chirale Azoarene mit entgegengesetzter chiraler Konfiguration.

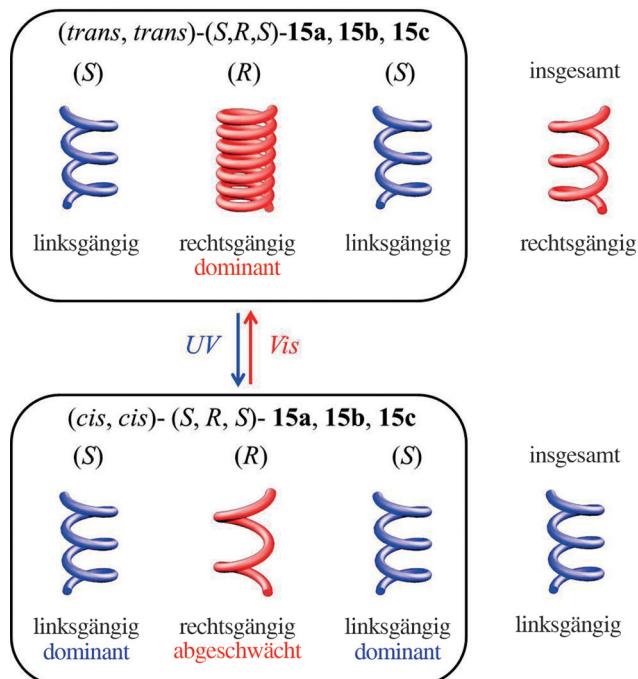
Moleküle, unter Begünstigung einer der beiden Konfigurationen, durch Bestrahlung mit Licht eingestellt werden kann. Somit könnten diese chiralen Dotanden eine Umkehr des Helixdrehsinns der CLCs bewirken, indem sie als lichtgesteuerte molekulare Schalter genutzt werden. Das wurde tatsächlich beobachtet, wenn mit diesen Molekülen hergestellte CLCs mit Licht entsprechender Wellenlängen bestrahlt wurden. Die CLC-Systeme erfuhren eine Helixinversion, die mittels POM in Keilzellen und homöotropen Zellen verfolgt wurde (Abbildung 11). Das Auftreten einer nematici-



**Abbildung 11.** POM-Aufnahmen der Chiralitätsumkehr in einem mit **15** dotierten CLC. Obere Reihe: POM-Aufnahmen in einer Keilzelle; untere Reihe: POM-Aufnahmen in einer homöotropen Zelle. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [99]. Copyright 2013 Wiley-VCH.

schen Phase wurde mittels Konoskopie untersucht, welche das typische Malteserkreuz für homöotrop ausgerichtete nematische Phasen erkennen ließ. Zunächst induzierten diese Dotanden rechtsgängige CLCs, die nach Bestrahlung mit Licht ihre Händigkeit umkehrten. Dieser Vorgang war vollständig reversibel. Um zu testen, ob ein ähnliches Phänomen auch auftritt, wenn alle drei Binaphthyleinheiten die gleiche chirale Konfiguration aufweisen, wurde ein entsprechender Dotand synthetisiert und in CLCs dotiert – tatsächlich bewirkte dieser Dotand keine Chiralitätsumkehr der induzierten CLCs.<sup>[95]</sup> Daher scheint die Einführung eines „chiralen Konflikts“ auf der molekularen Ebene des Dotanden die Chiralitätsumkehr in den CLCs zu ermöglichen. Das Prinzip sollte auch bei anderen photoresponsiven Systemen erforscht werden, um nähere Einblicke zu erhalten. Ein plausibler Mechanismus, der die Chiralitätsumkehr in den oben erörterten Systemen erklärt, ist in Abbildung 12 dargestellt.

Basierend auf diesem Prinzip des Moleküldesigns demonstrierten Fu et al., dass chirale Azoarene, die Binaphthyleinheiten mit entgegengesetzter chiraler Konfiguration enthalten und durch intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert sind, eine lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr von CLCs herbeiführen können.<sup>[100]</sup> Sie synthetisierten Verbindung **16** (Schema 8) und beobachteten, dass sie in den nematischen Wirten 5CB und SLC-1717 (Slichem) eine moderate helikale Twistingkraft aufweist, die aber ausreicht, um bei Bestrahlung mit Licht die Händigkeit der helikalen Überstruktur der induzierten CLCs umzukehren. Die Chiralitätsumkehr in diesen Systemen wurde experimentell ver-

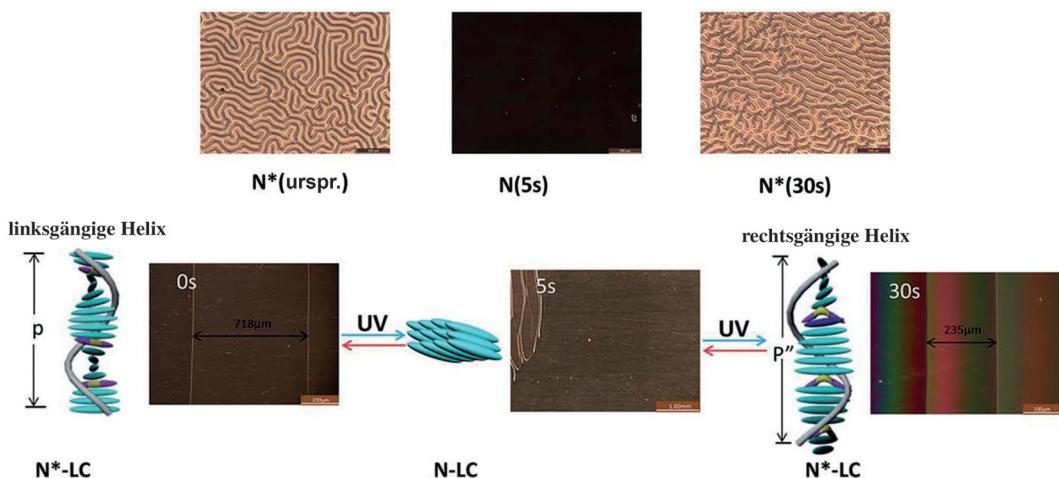


**Abbildung 12.** Mechanismus der Helixinversion in einem mit dem Azoaren **15** dotierten CLC. Zu beachten ist, dass die partiellen Beiträge der Binaphthyleinheiten entgegengesetzter Chiralität die Gesamtchiralität der induzierten CLCs bestimmen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [99]. Copyright 2013 Wiley-VCH.

folgt, wie in Abbildung 13 dargestellt ist. Aus präparativer Sicht ist der durch H-Brücken vermittelte Aufbau chiraler Dotanden attraktiv, da die verschiedenen Bausteine unabhängig voneinander synthetisiert und danach zu den gewünschten Dotanden zusammengefügt werden können. Darüber hinaus kann aus einer limitierten Zahl von Bausteinen eine große Bibliothek von Dotanden angelegt und getestet werden.

### 2.3. Chiralitätsumkehr durch Dithienylcyclopentene

Photochrome Verbindungen auf Dithienylethenbasis sind vielversprechende Materialien, da sie thermische Bistabilität und eine hervorragende Ermüdungsbeständigkeit gegen reversible Photoisomerisierung aufweisen. Die farblosen Isomere von Dithienylethenen mit geöffnetem Ring werden bei Bestrahlung mit UV-Licht unter Bildung farbiger Isomere mit geschlossenem Ring wirksam cyclisiert. Die Isomere mit geschlossenem Ring können durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht entsprechender Wellenlänge leicht wieder in die offene Form zurückgewandelt werden. Es ist bemerkenswert, dass sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Photoisomere mit offenem und geschlossenem Ring deutlich unterscheiden. Demzufolge wurde ihre Eigenschaft, durch Lichteinstrahlung reversibel geschaltet zu werden, zur Herstellung von Funktionsmaterialien genutzt. Im Zusammenhang mit chiralen molekularen Schaltern haben Dithienyletherderivate als chirale Dotanden allerdings weniger Beachtung gefunden als Azobenzole. Das liegt zum Teil an den



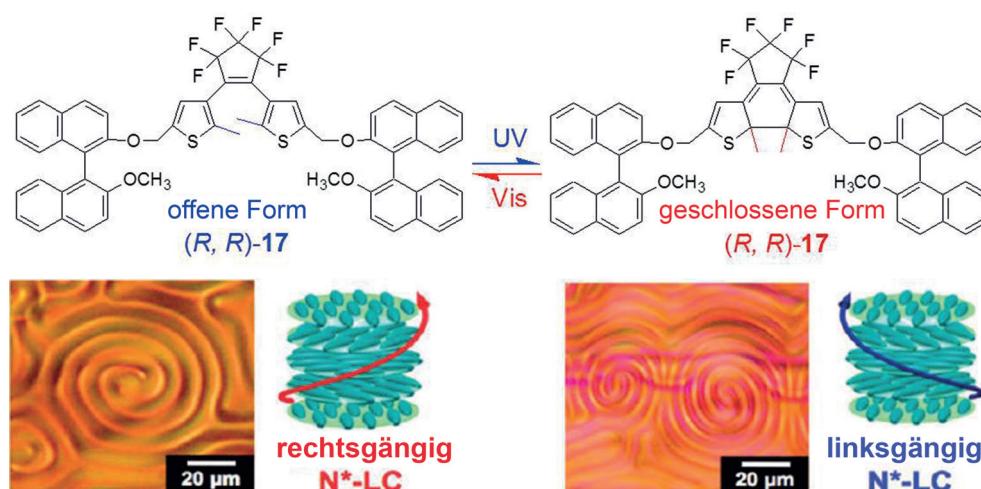
**Abbildung 13.** POM-Aufnahmen der Chiralitätsumkehr in einem mit dem wasserstoffbrückenbildenden Azoaren **16** dotierten CLC. Obere Reihe: POM-Aufnahmen in einer homöotropen Zelle; untere Reihe: POM-Aufnahmen in einer Keilzelle sowie Schemazeichnungen der Chiralitätsumkehr. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [100]. Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry.

niedrigen helikalen Twistingkräften, die ursprünglich für diese Verbindungen beobachtet wurden.<sup>[101–104]</sup> Allerdings ändert sich dieser Umstand in zunehmendem Maße, und kürzlich konnten chirale Dithienylethen-basierte Dotanden mit hohen helikalen Twistingkräften in nematischen LCs hergestellt werden. Interessanterweise wurde gefunden, dass Dithienylethenderivate, die axial-chirale Binaphthyleinheiten enthalten, eine lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr bei CLCs herbeiführen können. So synthetisierten Akagi et al. die Verbindung **17** (Abbildung 14) und demonstrierten die reversible lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr eines CLC aus dem nematischen Gemisch **PCH** mit **17** als chiralem molekularem Schalter.<sup>[105]</sup> Die geöffnete Form von **17** induzierte einen rechtsgängigen CLC, bei Bestrahlung der helikalen Überstruktur mit UV-Licht (254 nm) kehrte sich jedoch die Händigkeit des induzierten CLC um (Abbildung 14). Da die geschlossene Form von **17** durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine Ringöffnung erfahren kann, wurde die gegenläu-

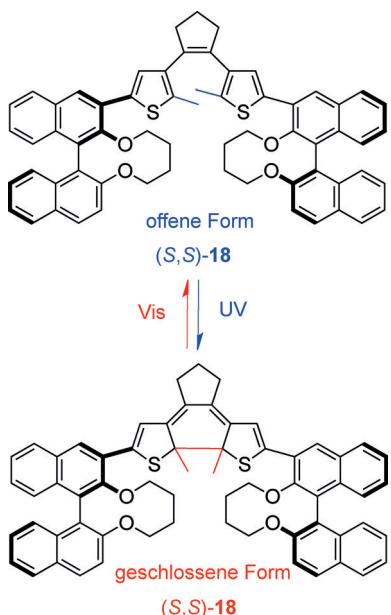
fige Chiralitätsumkehr mit sichtbarem Licht (>400 nm) realisiert. Es wird angenommen, dass die reversible lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr in diesem System ihren Ursprung in der Konformationsänderung der Binaphthyleinheiten in Verbindung mit der stereospezifischen intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Gast- und Wirtmolekülen hat.

Binaphthyllderivate mit brückenbildenden Einheiten zeigen gewöhnlich höhere helikale Twistingkräfte als ihre unverbrückten Gegenstücke. Dieses Verhalten wurde auf ihre relativ starren Konformationen und eine vernachlässigbare Änderung der Diederwinkel zurückgeführt. Bei einer genügend großen Brückenlänge ist jedoch auch die Modulation der Diederwinkel möglich. Kürzlich synthetisierten Li et al. Verbindung **18** (Schema 9) durch direkte Bindung der beiden überbrückten Binaphthyleinheiten an die zentrale Dithienylcyclopenteneinheit.<sup>[106]</sup> Es wurde beobachtet, dass dieser molekulare Schalter, wenn er als chiraler Dotand in den nematischen Wirten E7, 5CB und ZLI-1132 verwendet wird,

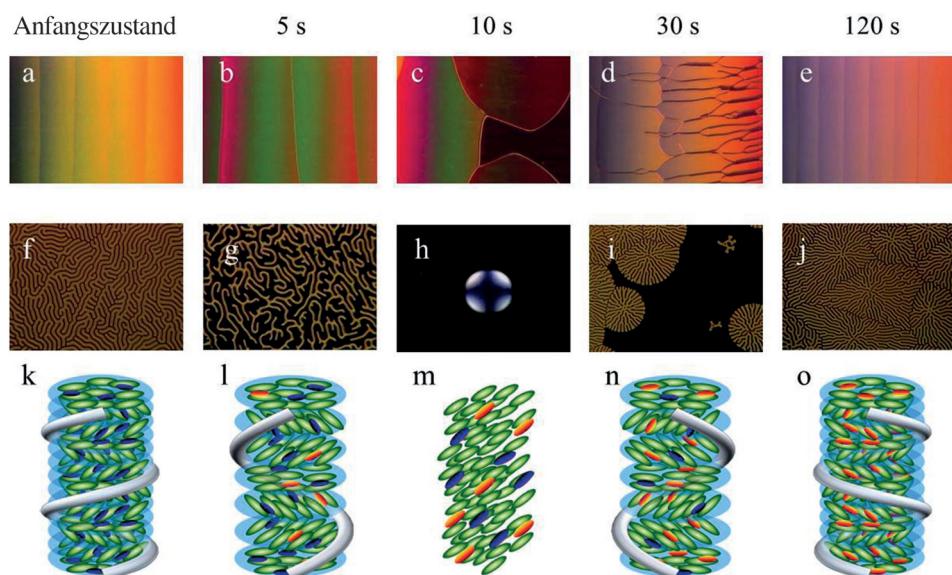
Chiralitätsumkehr der induzierten CLCs ermöglicht. Der Prozess der reversiblen lichtgesteuerten Chiralitätsumkehr wurde mittels POM verfolgt (Abbildung 15). Um das besondere Verhalten der Dotanden zu analysieren, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die optimierten Geometrien der Isomere in der geöffneten und geschlossenen Form zu bestimmen. Es wurde gefunden, dass die Binaphthyleinheiten beim geöffneten Isomer einen spitzen Diederwinkel bilden (cisoid), und beim geschlossenen Isomer einen stumpf-



**Abbildung 14.** Chiralitätsumkehr in einem mit dem Dithienylcyclopenten **17** dotierten CLC. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [105]. Copyright 2012 American Chemical Society.



**Schema 9.** Chemische Struktur des Dithienylcyclopenten-basierten Dotanden **18**.



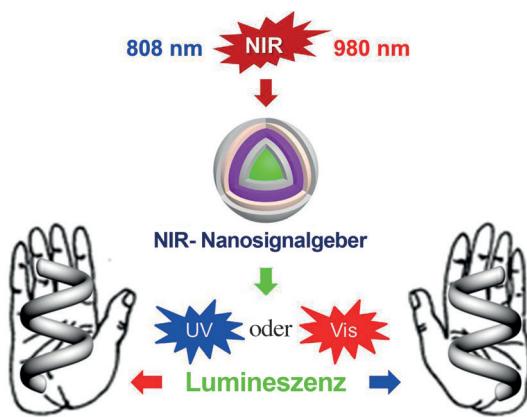
**Abbildung 15.** Verfolgung der Chiralitätsumkehr mittels POM in einem mit dem Dithienylcyclopenten **18** dotierten CLC. Obere Reihe: POM-Aufnahmen in einer Keilzelle; mittlere Reihe: POM-Aufnahmen in einer homöotropen Zelle; untere Reihe: schematische Darstellung der Chiralitätsumkehr. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [106]. Copyright 2013 Wiley-VCH.

fen Diederwinkel (transoid). Wie vorher erörtert, könnte dieser Dotand die Helixinversion bewirken, da die cisoide und die transoide Konformation von Binaphthylen CLCs entgegengesetzter Händigkeit induzieren. So ist es offensichtlich, dass bei Photocyclisierung des zentralen Dithienylcyclopenten-Grundgerüstes die Binaphthyleinheiten an **18** Konformationsänderungen erfahren, die durch die flexible Brücke ermöglicht werden, was zur Änderung ihres Diederwinkels führt.

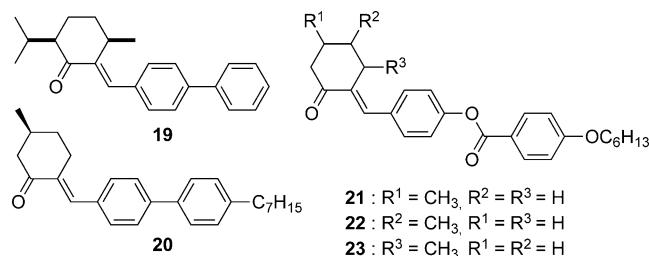
Vor kurzem wurde die Möglichkeit einer durch Nahinfrarot(NIR)-Licht induzierten Chiralitätsumkehr bei einem CLC mit **18** als chiralem Dotanden in E7 demonstriert.<sup>[107]</sup> Diese anspruchsvolle Aufgabe wurde durch Verwendung eines aufkonvertierenden Nanopartikels (UCNP) als NIR-Wandler realisiert. UCNPs absorbieren niederfrequente elektromagnetische Strahlung (gewöhnlich IR-Strahlung) und emittieren hochfrequente Strahlung (meistens UV- oder sichtbare Strahlung) über einen virtuellen Zwischenzustand. Durch rationales Design entwickelten wir durch geeignete Verteilung der Energieniveaus ein UCNP bestehend aus einem Kern und mehreren Hüllen, das bei Bestrahlung mit einem NIR-Laser (808 nm bzw. 980 nm) UV- oder sichtbares Licht lieferte (Abbildung 16). Die auf diese Weise erzeugten Wellenlängen der UV- und sichtbaren Emission liegen im selben Bereich wie die Absorptionswellenlängen der geöffneten bzw. geschlossenen Isomere von **18**. Daher kann durch Bestrahlung des mit UCNPs dotierten CLC-Gemischs mit NIR-Licht entsprechender Wellenlänge eine reversible Photocyclisierung von **18** herbeigeführt werden, die zur Chiralitätsumkehr des CLC führt. Der Prozess der durch NIR-Licht bewirkten Chiralitätsumkehr wurde mittels POM verfolgt (Abbildung 17). Dieses UCNP-dotierte System ist nützlich für die Entwicklung von Bauelementen zur In-situ-Erzeugung von UV- und sichtbarer Strahlung durch Anregung mittels NIR-Licht.<sup>[108,109]</sup> Außerdem besteht die Möglichkeit, zirkular polarisiertes Licht spezifischer Händigkeit durch NIR-Bestrahlung UCNP-dotierter CLC-Schichten für Anwendungen in biologischen Studien zu erzeugen.

#### 2.4. Chiralitätsumkehr durch ungesättigte Ketone und Fulgide

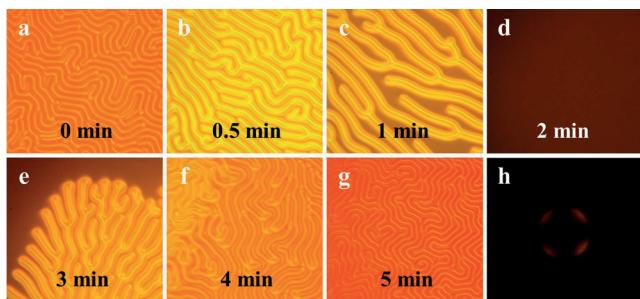
Ungesättigte Ketone erfahren bei Bestrahlung mit Licht eine *E-Z*-Isomerisierung. Demzufolge wurden viele solcher Verbindungen als chirale Dotanden zur Erzeugung photoresponsiver CLCs und zur Modulierung ihrer Eigenschaften durch Bestrahlung mit Licht genutzt. Yarmolenko et al. entwickelten und synthetisierten das Menthonderivat **19** (Schema 10) und untersuchten dessen Fähigkeit zur Erzeugung von CLCs.<sup>[110]</sup> Durch die über eine exocyclische C-C-Doppelbindung gebundene Menthoneinheit wird die Verbindung photoisomerisierbar. Die *E*- und *Z*-Isomere zeigen helikale Twistingkräfte entgegengesetzten Vorzeichen in dem nematischen Flüssigkristall 4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin (MBBA) (Schema 2). Das *E*-Isomer induzierte eine linksgängige, das *Z*-Isomer eine rechtsgängige Helix in



**Abbildung 16.** Durch NIR-Licht induzierte Chiralitätsumkehr in einem mit UCNPs dotierten photoresponsiven CLC. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [107]. Copyright 2015 Wiley-VCH.



**Schema 10.** Die chiralen Dotanden **19–23** auf Basis von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen.



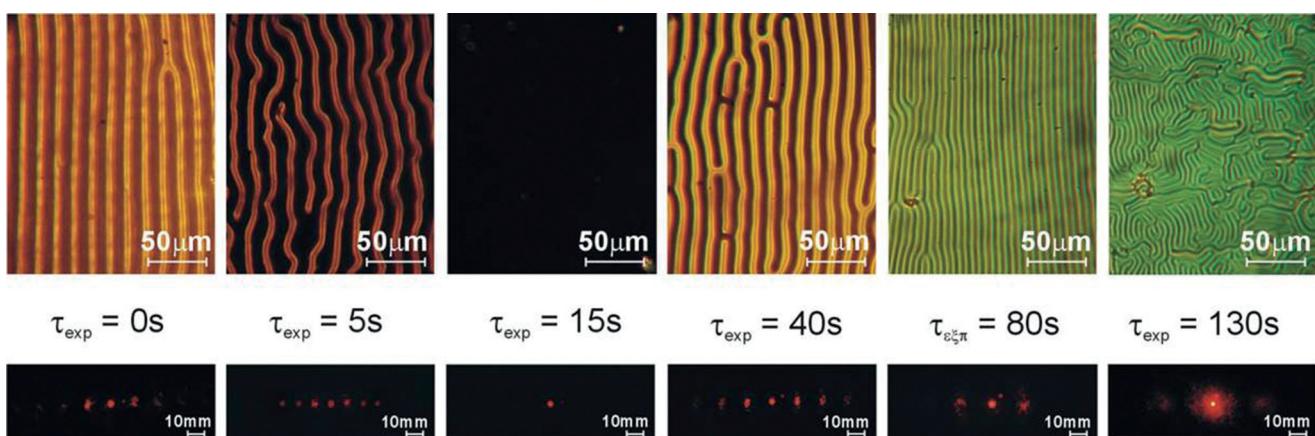
**Abbildung 17.** Verfolgung der Chiralitätsumkehr mittels POM in einem mit UCNPs dotierten CLC in einer homöotropen Zelle. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [107]. Copyright 2015 Wiley-VCH.

der LC-Matrix. Der Effekt wird auf die deutliche Veränderung der Molekülgestalt des Dotanden bei Bestrahlung mit UV-Licht (313 nm) zurückgeführt. Kürzlich verwendeten Gvozdovskyy et al. diesen Dotanden in Kombination mit dem lichtinsensitiven Dotanden **R-811** und beobachteten eine lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr des induzierten CLC, der aus dem nematischen Flüssigkristall MLC-6884 (Merck) hergestellt wurde.<sup>[111,112]</sup> Die festgestellte Helixinversion

beruht auf dem Zusammenspiel der beiden chiralen Dotanden mit helikalen Twistingkräften entgegengesetzten Vorzeichens im nematischen Wirt. Unter Nutzung dieser Eigenschaft demonstrierten die Autoren optisch gesteuerte Beugungsgitter und die gezielte Lenkung des Lichtstrahls (Abbildung 18). Es wurde gefunden, dass in einem einzelnen Bestrahlungsschritt der Lichtstrahl in eine oder zwei Richtungen gelenkt werden kann. Krivoshey et al. untersuchten die lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr bei CLCs, die mit dem chiralen ungesättigten Keton **20** (Schema 10) dotiert waren.<sup>[113]</sup> Dieser Dotand induzierte in 5CB eine linksgängige Helix, die bei Bestrahlung mit UV-Licht (313 nm) zu einer rechtsgängigen Helix invertierte.

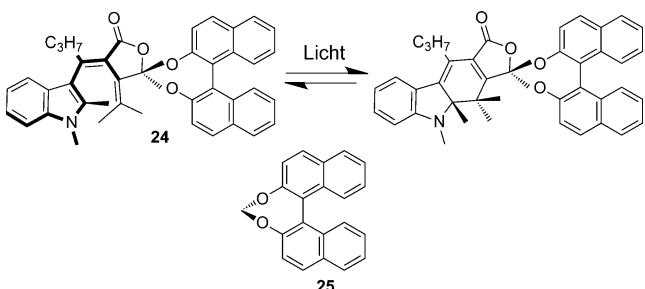
Lub et al. synthetisierten die chiralen Methylcyclohexanon-basierten Dotanden **21–23** (Schema 10) und untersuchten den Einfluss der Position des stereogenen Zentrums (d.h. der Methylgruppe) auf die CLC-Induktion im nematischen Wirt E7.<sup>[114]</sup> Sie fanden, dass die Verbindungen eine niedrigere helikale Twistingkraft aufweisen, wenn das Chiralitätszentrum weiter von der Ketogruppe entfernt steht. Dennoch beobachtete man, dass sich das Vorzeichen der helikalen Twistingkraft umkehrte, wenn die Dotanden im nematischen Wirt E7 durch UV-Bestrahlung von der *E*-Form in die *Z*-Form isomerisierten. Dadurch ermöglichen diese Dotanden eine Chiralitätsumkehr der induzierten CLCs.

Es ist bekannt, dass Fulgizide thermisch irreversibles photochromes Verhalten zeigen. Wegen der deutlichen Veränderungen der Molekülstruktur bei Photoisomerisierung



**Abbildung 18.** Beugungsgitter eines induzierten CLC, der Chiralitätsumkehr unterliegt. Obere Reihe: Bildung von Beugungsgittern in einer homöotropen Zelle; untere Reihe: zugehörige Beugungsbilder. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [112]. Copyright 2012 Optical Society of America.

wurden sie als Gastmoleküle zur Modulierung der Bulk-eigenschaften von LCs genutzt. Die Chiralität von Fulgiden röhrt von der helikalen Hexatrieneinheit her, die eine Photocyclisierung unter Bildung eines Cyclohexadienderivats mit einem stereogenen quartären Kohlenstoffatom durchläuft. Somit führt die konformative Chiralität bei Fulgiden zu tetraedrischer Chiralität. Yokoyama et al. beschrieben das chirale Fulgid **24** (Schema 11), das eine axial-chirale Bi-



**Schema 11.** Das chirale Fulgid **24** als Dotand, der bei Codotierung mit dem lichtinsensitiven Dotand **25** Chiralitätsumkehr in CLCs bewirkt.

naphthyleinheit enthält.<sup>[115]</sup> Wenn eine Photoisomerisierung dieses Dotanden in 5CB durchgeführt wurde, fand man eine Modulation der Helixganghöhe von 5CB. Wurde dagegen der chirale Dotand **25** (Schema 11), der nicht photoresponsiv ist, dem photoresponsiven CLC zugesetzt, beobachtete man Chiralitätsumkehr. Die induzierte CLC-Phase wies anfänglich einen linksgängigen Helixdrehssinn auf. Der photostationäre Zustand des Systems wurde durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (> 450 nm) erreicht, und interessanterweise fand man, dass der Drehsinn des CLC in diesem Zustand rechtsgängig ist. Durch Bestrahlung des photostationären Zustands mit Licht (366 nm) wurde die ursprüngliche Händigkeit des CLC wiederhergestellt. Die reversible lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr des cholesterischen Gemisches wurde in diesem System mit einer kompensierten nematischen LC-Phase erzielt. Es sollte erwähnt werden, dass die beiden Dotanden im nematischen Wirt helikale Twistingkräfte entgegengesetzten Vorzeichens aufweisen.

### 3. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir einen Überblick über den Stand der Forschung zu lichtgesteuerten cholesterischen Flüssigkristallen gegeben, die eine Chiralitätsumkehr ihrer selbstorganisierten helikalen Überstrukturen zeigen. Verschiedene Arten lichtgesteuerter chiraler molekularer Motoren und Schalter, wie sterisch überladene Alkene, Azobenzolderivate, Azoarene, Dithienylcyclopentene,  $\alpha,\beta$ -unge-sättigte Ketone und Fulgide, die induzierten CLCs das Potenzial zur Helixinversion verliehen, wurden vorgestellt. Photoresponsive CLCs mit einem oder mehreren Dotanden wurden hergestellt, und ihre Chiralitätsumkehr wurde untersucht. Die meisten der CLC-Systeme zeigen bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge eine reversible Chiralitätsumkehr in beide Richtungen. Einige Systeme, die molekulare

Motoren mit instabilen Photoisomeren enthalten, weisen dagegen reversible Helixinversion mit einer schnellen thermischen Relaxation auf. Es wurde demonstriert, dass ein mit aufkonvertierenden Nanopartikeln dotierter photoresponsive CLC bei Bestrahlung mit NIR-Licht eine Chiralitätsumkehr erfährt. War die lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr bei CLCs in der Vergangenheit oftmals ein Zufallsprodukt, so wurde in letzter Zeit die gezielte Synthese photoresponsive chiraler Dotanden für die Helixinversion in CLCs in Angriff genommen. Die Entwicklung von CLCs auf Basis photoresponsive Mesogene, die eine lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr zeigen, bleibt weiterhin eine anspruchsvolle Aufgabe. Angestrebgt wird das rationale Design von photoisomerisierbaren chiralen Dotanden mit hoher helikaler Twistingkraft, die einen CLC durch Dotierung im ppm-Bereich induzieren und ihm das Potenzial zur Chiralitätsumkehr verleihen können. Ferner besteht ein Bedarf an der Entwicklung von Dotanden in links- und rechtsgängiger Konfiguration, die eine Farbeinstellung über den gesamten sichtbaren Bereich ermöglichen. Eine weitere Herausforderung ist, chirale Dotanden in großen Mengen mit hoher Enantiomerenreinheit auf einfache Weise zu synthetisieren. Während die Entwicklung neuer Generationen bekannter photoresponsive chiraler Dotanden naturgemäß weitergeführt wird, ist auch die Einführung gänzlich neuer Dotandklassen nötig. Die entscheidende Herausforderung ist die Suche nach universellen Dotanden, die in den meisten der bei Raumtemperatur nematischen LC-Wirte Helixinversion bewirken können. Ähnlich wie bei CLCs wurde auch Chiralitätsumkehr in der chiralen smektischen C-Phase (SmC\*)<sup>[116]</sup> demonstriert. Ein weiteres System zur Erzielung von Chiralitätsumkehr sind die „blauen Phasen“, die als selbstorganisierte dreidimensionale photonische Kristall anzusehen sind, und für die kürzlich die lichtgesteuerte Modulation von Reflexionsfarben über das gesamte sichtbare Spektrum demonstriert wurde.<sup>[117,118]</sup> Ähnlich der selektiven Reflexion zirkular polarisierten Lichts wurde kürzlich die Anwendung einer selektiven Transmission zirkular polarisierten Lichts durch CLCs demonstriert.<sup>[119]</sup> Auch theoretische Ansätze zum Verständnis der Helixinversion könnten die gezielte Entwicklung neuer lichtgesteuerte molekularer Motoren oder Schalter unterstützen. Da in CLCs dotierte Nanopartikel ein fingerabdruckartiges Muster ergeben,<sup>[120]</sup> wäre es interessant zu untersuchen, ob solche Nanopartikelanordnungen durch lichtgesteuerte Chiralitätsumkehr der CLCs dynamisch rekonfiguriert werden können. Angesichts der Bedeutung der Umkehr der Helixhändigkeit in biologischen und polymeren Systemen, in der Materialwissenschaft und in supramolekularen helikalen Anordnungen hoffen wir, mit diesem Aufsatz eine nützliche Orientierungshilfe zur Entwicklung und Synthese neuartiger Materialien und Systeme mit vorhersagbarem Potenzial zur Helixinversion zu geben. Ferner könnte die steigende Anwendung von zirkular polarisiertem Licht in Displays, in der digitalen Informationsspeicherung, in der biologischen Bildgebung und Sensorik, bei chiralen Templayen usw. diesem Forschungsgebiet zusätzliche Impulse verleihen, da zirkular polarisiertes Licht spezifischer Händigkeit aus CLC-Dünn-schichten erzeugt werden könnte. Obwohl diese Bestrebungen noch ganz am Anfang stehen, geben wir die optimistische

Prognose, dass sich dieser Teilespekt zu einem unabhängigen Gebiet mit enormen Perspektiven entwickeln wird.

## Danksagung

Q.L. dankt dem Air Force Office of Scientific Research, dem Air Force Research Laboratory, der Multidisciplinary University Research Initiative des Department of Defense, der National Aeronautics and Space Administration, der National Science Foundation und Ohio Third Frontier für Unterstützung. Wir danken allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe sowie unseren Kooperationspartnern, deren Namen im Literaturverzeichnis aufgeführt sind, für ihre wichtigen Beiträge zu diesem Projekt.

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2994–3010  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3046–3063

[1] H. Aldersey-Williams, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 277–279.  
[2] C. Sanchez, H. Arribart, M. M. G. Guille, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 277–288.  
[3] M. A. McEvoy, N. Correl, *Science* **2015**, *347*, 1328.  
[4] P. Vukusic, J. R. Sambles, *Nature* **2003**, *424*, 852–855.  
[5] Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu, Z. Gu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3297–3317.  
[6] Y. Bouligand, *Chimie* **2008**, *11*, 281–296.  
[7] B. D. Wilts, H. M. Whitney, B. J. Glover, U. Steiner, S. Vignolini, *Mater. Today Proc. IS* **2014**, *177*–185.  
[8] S. Caveney, *Proc. R. Soc. B* **1971**, *178*, 205–225.  
[9] M. M. Giraud-Guille, *Microsc. Res. Tech.* **1994**, *27*, 420–428.  
[10] M. M. Giraud-Guille, G. Mosser, E. Belamie, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 303–313.  
[11] A. D. Rey, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3402–3429.  
[12] I. W. Hamley, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1863–1871.  
[13] V. Sharma, M. Crne, J. O. Park, M. Srinivasarao, *Science* **2009**, *325*, 449–451.  
[14] V. Sharma, M. Crne, J. O. Park, M. Srinivasarao, *Mater. Today Proc IS* **2014**, *161*–171.  
[15] G. Agez, R. Bitar, M. Mitov, *Soft Matter* **2011**, *7*, 2841–2847.  
[16] S. A. Jewell, P. Vukusic, N. W. Roberts, *New J. Phys.* **2007**, *9*, 99.  
[17] A. Matranga, S. Baig, J. Boland, C. Newton, T. Taphouse, G. Wells, S. Kitson, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 520–523.  
[18] W. J. Chung, J. W. Oh, K. Kwak, B. Y. Lee, J. Meyer, E. Wang, A. Hexemer, S. W. Lee, *Nature* **2011**, *478*, 364–368.  
[19] J. Hwang, M. H. Song, B. Park, S. Nishimura, T. Toyooka, J. W. Wu, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 383–387.  
[20] T.-D. Nguyen, M. J. MacLachlan, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 1031–1037.  
[21] H. K. Bisoyi, Q. Li, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3184–3195.  
[22] *Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications* (Hrsg.: Q. Li), Wiley, Hoboken, **2012**.  
[23] M. Mitov, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6260–6276.  
[24] *Intelligent Stimuli Responsive Materials: From Well-Defined Nanostructures to Applications* (Hrsg.: Q. Li), Wiley, Hoboken, **2013**.  
[25] *Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties and Applications* (Hrsg.: Q. Li), Springer, Heidelberg, **2015**.  
[26] Y. Wang, Q. Li, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1926–1945.  
[27] S. Pieraccini, S. Masiero, A. Ferrarini, G. P. Spada, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 258–271.  
[28] R. Eelkema, *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1641–1652.  
[29] N. Tamaoki, T. Kamei, *J. Photochem. Photobiol. C* **2010**, *11*, 47–61.  
[30] T. J. White, M. E. McConney, T. J. Bunning, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9832–9847.  
[31] R. Eelkema, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3729–3745.  
[32] N. Tamaoki, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1135–1147.  
[33] *Chirality in Liquid Crystals* (Hrsg.: H.-S. Kitzerow, C. Bahr), Springer, New York, **2001**.  
[34] N. Y. Ha, Y. Ohtsuka, S. M. Jeong, S. Nishimura, G. Suzuki, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 43–47.  
[35] H. Coles, S. Morris, *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 676–685.  
[36] S.-T. Wu, D.-K. Yang, *Reflective Liquid Crystal Displays*, Wiley, Chichester, **2001**.  
[37] K. Akagi, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5354–5401.  
[38] D. J. Mulder, A. P. H. J. Schenning, C. W. M. Bastiaansen, *J. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 6695–6705.  
[39] D. J. Broer, J. Lub, G. N. Mol, *Nature* **1995**, *378*, 467–469.  
[40] M. Mitov, N. Dessaoud, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 361–364.  
[41] L. Chen, Y. Li, J. Fan, H. K. Bisoyi, D. A. Weitz, Q. Li, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 845–848.  
[42] H.-C. Jau, Y. Li, C.-C. Li, C.-W. Chen, C.-T. Wang, H. K. Bisoyi, T.-H. Lin, T. J. Bunning, Q. Li, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 166–170.  
[43] N. Katsonis, E. Lacaze, A. Ferrarini, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7088–7097.  
[44] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789–1816.  
[45] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.  
[46] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.  
[47] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1739.  
[48] D. Pijper, B. L. Feringa, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1349–1372.  
[49] G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 348–362; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 335–349.  
[50] J. Yeom, B. Yeom, H. Chan, K. W. Smith, S. Dominguez-Medina, J. H. Bahng, G. Zhao, W.-S. Chang, S.-J. Chang, A. Chuvalin, D. Melnikau, A. L. Rogach, P. Zhang, S. Link, P. Kral, N. A. Kotov, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 66–72.  
[51] Y. Yang, R. C. da Costa, M. J. Fuchter, A. J. Campbell, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 634–638.  
[52] S. C. Ha, K. Lowenhaupt, A. Rich, Y. G. Kim, K. K. Kim, *Nature* **2005**, *437*, 1183–1186.  
[53] R. R. Sinden, *Nature* **2005**, *437*, 1097–1098.  
[54] S. H. Larsen, R. W. Reader, E. N. Kort, W. W. Tso, J. Adler, *Nature* **1974**, *249*, 74–77.  
[55] F. A. Samatey, K. Imada, S. Nagashima, F. Vonderviszt, T. Kumasaka, M. Yamamoto, K. Namba, *Nature* **2001**, *410*, 331–337.  
[56] T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, T. Ichizuka, J. Watanabe, *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 155–161.  
[57] J. Watanabe, T. Nagase, *Macromolecules* **1988**, *21*, 171–175.  
[58] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. *Naturforsch. A* **1973**, *28*, 1046–1047.  
[59] H. H. Wensink, *EPL* **2014**, *107*, 36001.  
[60] I. Dierking, F. Gieselmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zaschke, W. Kuczynski, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 443–449.  
[61] I. Dierking, F. Gieselmann, P. Zugenmaier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *281*, 79–90.  
[62] B. P. Huff, J. J. Krich, P. J. Collings, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 5372–5378.  
[63] M. Langner, K. Praefcke, D. Krüger, G. Heppke, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 693–699.  
[64] J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307–318.  
[65] I. Dierking, F. Gieselmann, P. Zugenmaier, W. Kuczynski, S. T. Lagerwall, B. Stebler, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 45–55.  
[66] H. Stegemeyer, K. Siemensmeyer, W. Sucrow, L. Appel, Z. *Naturforsch. A* **1989**, *44*, 1127–1130.  
[67] A. Golb-Wunsch, G. Heppke, Z. *Naturforsch. A* **1979**, *34*, 594–599.

[68] M. A. Osipov, H.-G. Kuball, *Eur. Phys. J. E* **2001**, *5*, 589–598.

[69] A. V. Emelyanenko, M. A. Osipov, D. A. Dunmur, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 2340–2352.

[70] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 681–688.

[71] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch. A* **1973**, *28*, 799–800.

[72] V. Vill, H. W. Tunger, H. Stegemeyer, K. Diekmann, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2443–2446.

[73] C. Loubser, P. L. Wessels, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 71–79.

[74] P. Styring, J. D. Vuijk, I. Nishiyama, A. J. Slaney, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 399–405.

[75] A. J. Slaney, I. Nishiyama, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 805–810.

[76] I. Dierking, F. Gieselmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zaschke, W. Kuczynski, *Z. Naturforsch. A* **1994**, *49*, 1081–1086.

[77] B. L. Feringa, N. P. M. Huck, H. A. van Doren, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9929–9930.

[78] N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, *273*, 1686–1688.

[79] R. A. van Delden, M. B. van Gelder, N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 319–324.

[80] D. Pijper, M. G. M. Jongejan, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4541–4552.

[81] S. J. Aßhoff, S. Iamsaard, A. Bosco, J. J. L. M. Cornelissen, B. L. Feringa, N. Katsonis, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4256–4258.

[82] J. Chen, E. Lacaze, E. Brasselet, S. R. Harutyunyan, N. Katsonis, B. L. Feringa, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8137–8141.

[83] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163–163.

[84] R. Eelkema, M. M. Pollard, N. Katsonis, J. Vicario, D. J. Broer, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14397–14407.

[85] R. A. van Delden, N. Koumura, N. Harada, B. L. Feringa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4945–4949.

[86] T. J. White, S. A. Cazella, A. S. Freer, D. Yang, L. Sukhomlinova, L. Su, T. Kosa, B. Taheri, T. J. Bunning, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1389–1392.

[87] K. Tang, M. M. Green, K. S. Cheon, J. V. Selinger, B. A. Garetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7313–7323.

[88] S. K. Jha, K.-S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1665–1673.

[89] J. Li, G. B. Schuster, K.-S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2603–2612.

[90] W.-C. Chen, Y.-W. Lee, C.-T. Chen, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1472–1475.

[91] W.-C. Chen, P.-C. Lin, C.-H. Chen, C.-T. Chen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12822–12830.

[92] S. Kurihara, S. Nomiyama, T. Nonaka, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1992–1997.

[93] A. Ryabchun, A. Bobrovsky, J. Stumpe, V. Shibaev, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1273–1279.

[94] C. Ruslim, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3377–3379.

[95] S. Pieraccini, G. Gottarelli, R. Labruto, S. Masiero, O. Pandoli, G. P. Spada, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5632–5639.

[96] R. A. van Delden, T. Mecca, C. Rosini, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 61–70.

[97] M. Mathews, N. Tamaoki, *Chem. Commun.* **2009**, 3609–3611.

[98] M. Mathews, R. S. Zola, S. Hurley, D. Yang, T. J. White, T. J. Bunning, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18361–18366.

[99] Y. Li, M. Wang, T. J. White, T. J. Bunning, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8925–8929; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9093–9097.

[100] D. Fu, J. Li, J. Wei, J. Guo, *Soft Matter* **2015**, *11*, 3034–3045.

[101] C. Denekamp, B. L. Feringa, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1080–1082.

[102] T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie, M. Irie, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 869–871.

[103] T. van Leeuwen, T. C. Pijper, J. Areephong, B. L. Feringa, W. R. Browne, N. Katsonis, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3142–3146.

[104] T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie, M. Irie, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2453–2458.

[105] H. Hayasaka, T. Miyashita, M. Nakayama, K. Kuwada, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3758–3765.

[106] Y. Li, C. Xue, M. Wang, A. Urbas, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13703–13707; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13948–13952.

[107] L. Wang, H. Dong, Y. Li, R. Liu, Y.-Y. Wang, H. K. Bisoyi, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Q. Li, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2065–2069.

[108] L. Wang, H. Dong, Y. Li, C. Xue, L. D. Sun, C. H. Yan, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4480–4483.

[109] K. G. Gutierrez-Cuevas, L. Wang, C. Xue, G. Singh, S. Kumar, A. Urbas, Q. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9845–9848.

[110] S. N. Yarmolenko, L. A. Kutulya, V. V. Vashchenko, L. V. Chepeleva, *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 877–882.

[111] I. Gvozdovskyy, O. Yaroshchuk, M. Serbina, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *546*, 202–208.

[112] I. Gvozdovskyy, O. Yaroshchuk, M. Serbina, R. Yamaguchi, *Opt. Express* **2012**, *20*, 3499–3508.

[113] A. I. Krivoshey, N. I. Shkolnikova, L. V. Chepeleva, L. A. Kutulya, N. S. Pivnenko, *Funct. Mater.* **2004**, *11*, 76–81.

[114] J. Lub, W. T. Hoeve, W. P. M. Nijssen, L. Diaz, R. T. Wegh, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 995–1000.

[115] T. Sagisaka, Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 191–196.

[116] R. P. Lemieux, *Soft Matter* **2005**, *1*, 348–354.

[117] T. H. Lin, Y. Li, C. T. Wang, H. C. Jau, C. W. Chen, C. C. Li, H. K. Bisoyi, T. J. Bunning, Q. Li, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5050–5054.

[118] L. Wang, K. G. Gutierrez-Cuevas, H. K. Bisoyi, J. Xiang, G. Singh, R. S. Zola, S. Kumar, O. D. Lavrentovich, A. Urbas, Q. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15039–15042.

[119] B. A. San Jose, J. Yan, K. Akagi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10641–10644; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10817–10820.

[120] M. Mitov, C. Portet, C. Bourgerette, E. Snoeck, M. Verelst, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 229–231.

Eingegangen am 22. Juni 2015,  
veränderte Fassung am 10. August 2015  
Online veröffentlicht am 14. Januar 2016  
Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz