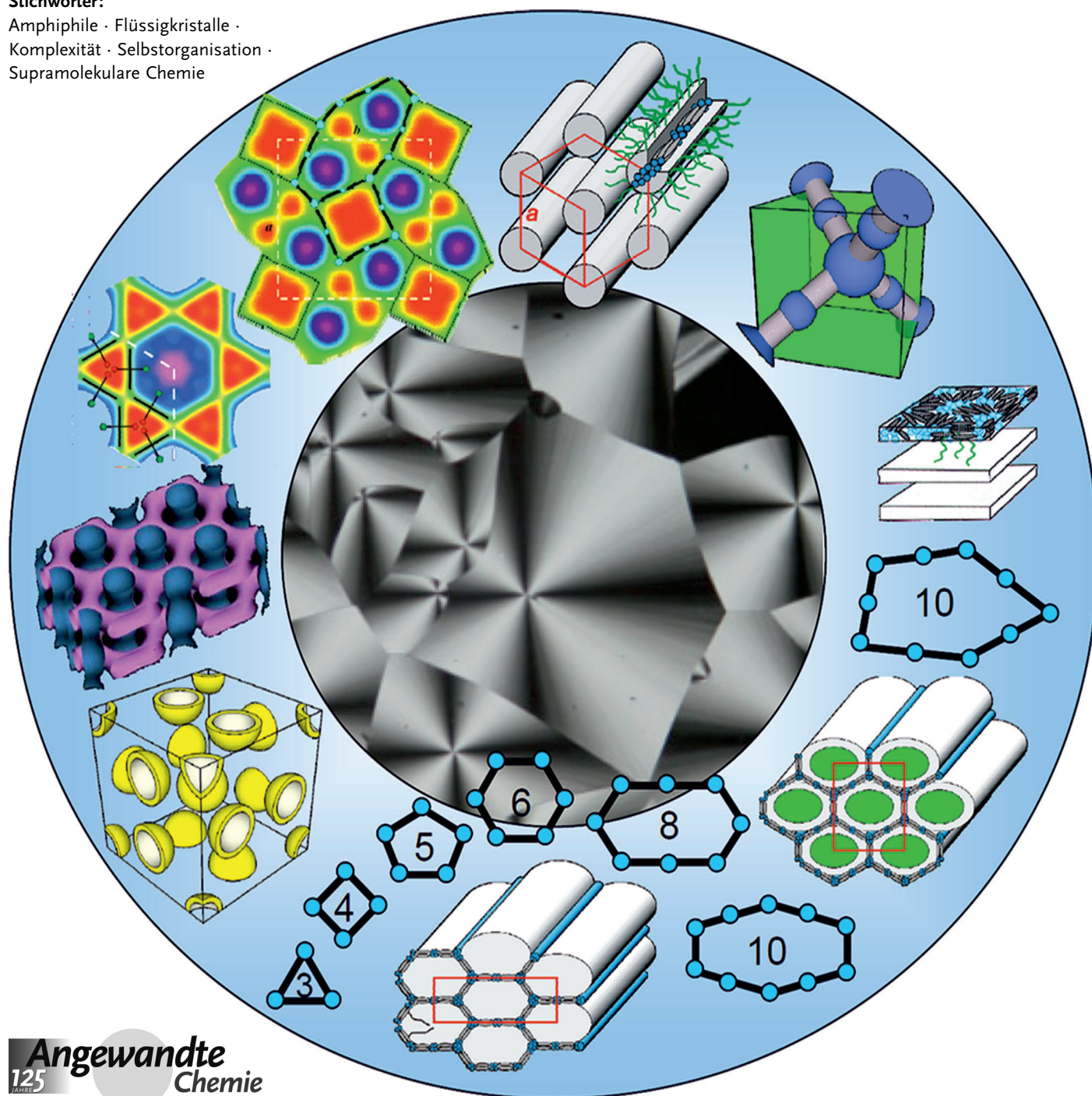


Entwicklung struktureller Komplexität durch Selbstorganisation in flüssigkristallinen Systemen

Carsten Tschierske*

Stichwörter:

Amphiphile · Flüssigkristalle ·
Komplexität · Selbstorganisation ·
Supramolekulare Chemie



Seit der Entdeckung erster Flüssigkristalle vor 125 Jahren haben sich diese zu einem Wissenschaftsgebiet mit vielseitigen Facetten entwickelt. Dieser Aufsatz beleuchtet aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet mit dem Schwerpunkt auf dem molekularen Design flüssigkristalliner Materialien und ihrer Selbstorganisation. Im Fokus stehen neue und ungewöhnliche Organisationsformen mit erhöhter Komplexität, wie zelluläre Strukturen, „mehrfarbige“ Kompartimentierungen, komplexe periodische und quasiperiodische Anordnungen von sphärischen Aggregaten und Nanopartikeln, sowie resultierende Phänomene wie Ferroelektrizität und Symmetriebruch. Diese werden in Zusammenhang mit anderen geordneten Strukturen in selbstorganisierten Monoschichten, in Multiblock-Copolymeren und periodischen Nanopartikel-Arrays diskutiert. Als Maß der strukturellen Komplexität dienen die Größe der resultierenden periodischen Gitter, der Grad der Kompartimentierung des Raumes und die „logische Tiefe“ der Überstrukturen.

1. Einleitung

In seinem kürzlich in der *Angewandten Chemie* erschienen Aufsatz über die Perspektiven der Chemie schreibt J. M. Lehn: „... Chemie (bildet) die Brücke zwischen den Gesetzen des Universums und ihrem spezifischen Ausdruck in Leben und Denken. Das Ziel ist es, die Prozesse zu entdecken, zu verstehen und zu nutzen, die die Evolution der Materie in Richtung höherer Komplexität vorantreiben, von Partikeln zu Gedanken ...“.^[1] Das fundamentale Verständnis der Selbstorganisation^[2] von einzelnen Molekülen zu komplexen Überstrukturen mit nano-, meso- und makroskopischen Abmessungen und die mit diesen Überstrukturen neu entstehenden Eigenschaften repräsentieren daher einen aktuellen Schwerpunkt der gegenwärtigen Forschung.^[1,2] Besonders intensiv bearbeitet werden gegenwärtig supramolekulare Systeme in isotropen Lösungen, periodisch geordnete Festkörperstrukturen, wie Koordinationspolymere, Metall-organischen Gerüststrukturen (metal-organic frameworks; MOFs), die Musterbildung auf festen Oberflächen sowie Selbstorganisation und Kompartimentierung in weicher Materie, wie in Multiblock-Copolymeren und in Flüssigkristallen (liquid crystals; LC), welche hier im Fokus stehen. All diese Gebiete erfordern das Verständnis der Selbstorganisationsprozesse von einfachen molekularer Bausteine zu geordneten Überstrukturen.^[3,4]

Die Besonderheit flüssigkristalliner Systeme besteht in der Ausbildung von Ordnung unter Beibehaltung eines hohen Grades an Beweglichkeit der Moleküle. Diese Kombination führt zu selbstheilenden Eigenschaften und adaptivem Verhalten und machte Flüssigkristalle zu den wohl wichtigsten selbstorganisierenden molekularen Materialien der modernen Zeit.^[5–8] Sie sind beispielsweise die Grundlage für flache und energiesparende Flüssigkristalldisplays (liquid crystal

Aus dem Inhalt

| | |
|--|------|
| 1. Einleitung | 8993 |
| 2. Die frühe Geschichte – von Stäbchen zu Scheiben | 8996 |
| 3. Von der molekularen Gestalt zu Grenzflächen | 8997 |
| 4. Organisationsformen sphärischer Aggregate | 9008 |
| 5. Packungen von sphärischen Nanoojekten in Flüssigkristalltemplatzen | 9010 |
| 6. Vesikuläre Flüssigkristallphasen | 9013 |
| 7. Polyphile Flüssigkristalle | 9016 |
| 8. Komplexe Kompartimentierungsmuster T- und X-förmiger Polyphile | 9017 |
| 9. Parkettierungsmuster in anderen selbstorganisierten Systemen | 9031 |
| 10. Bent-Core-Mesogene – Chiralität und polare Ordnung | 9034 |
| 11. Zusammenfassung und Ausblick | 9037 |

displays; LCDs), welche in den letzten Jahrzehnten die Entwicklung mobiler Datenverarbeitungs- und Kommunikationssysteme ermöglichten und unser heutiges Leben und darüber hinaus auch unsere zukünftige Entwicklung nachhaltig beeinflussen. Auch wenn LCDs in der Zukunft eventuell durch andere Technologien ersetzt werden, sind die mit Flüssigkristallen erzielten fundamentalen Erkenntnisse von allgemeingültiger und grundlegender Bedeutung für die geordnete Organisation von Molekülen zu funktionalen Materialien. Darüber hinaus trägt die Forschung auf diesem Gebiet wesentlich zum grundlegenden Verständnis der Ausbildung komplexer Strukturen durch molekulare Selbstorganisation bei.

Ganz allgemein kann kondensierte Materie dann als flüssigkristallin bezeichnet werden, wenn eine Positions- oder Orientierungsfernordnung in mindestens einer Richtung vorliegt, es jedoch keine fixe Position der Einzelmoleküle

[*] Prof. C. Tschierske
Institut für Chemie, Organische Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
06120 Halle Saale (Deutschland)
E-Mail: Carsten.tschierske@chemie.uni-halle.de

gibt. Wie in Abbildung 1 für die einfachsten flüssigkristallinen Phasen dargestellt, unterscheidet man dabei Orientierungs- und Positionsfernordnung. Die Orientierungsfernordnung resultiert aus der bevorzugten Parallelausrichtung der

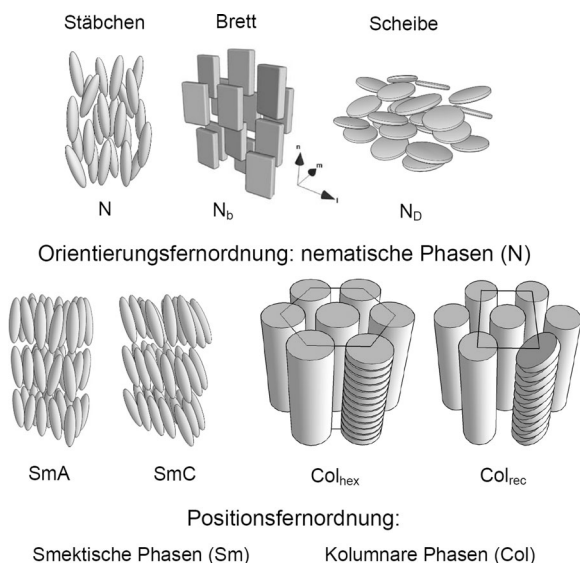


Abbildung 1. Flüssigkristalline Phasen stäbchenförmiger (calamitischer), brettförmiger (sanidischer) und scheibenförmiger (diskotischer) Moleküle.

Moleküle, was das freie Volumen zwischen diesen minimiert und somit die attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen maximiert. Flüssigkristallphasen (LC-Phasen) welche ausschließlich Orientierungsfernordnung aufweisen, werden als nematische Phasen (N) bezeichnet. Zusätzlich zur Orientierungsfernordnung können die Moleküle eine Positionsfernordnung ihrer Vorzugsposition entlang nur einer Richtung (1D) annehmen, was zu Schichtstrukturen führt (smektische Phasen; Sm). Positionsfernordnung in zwei Richtungen führt zu säulenförmigen (kolumnaren) Aggregaten, welche auf einem zweidimensionalen Gitter (2D-Gitter) angeordnet sind und als kolumnare LC-Phasen (Col) bezeichnet werden. In den smektischen und kolumnaren Phasen kann eine Orientierungsfernordnung beibehalten werden, was aber keine zwingende Voraussetzung für die Ausbildung dieser Phasen ist, d.h., es gibt smektische und kolumnare Phasen mit oder ohne zusätzliche Orientierungsfernordnung. In den LC-Phasen besitzen die Moleküle keine festen Positionen und

können Rotations- und Translationsbewegungen ausführen, was die Fluidität dieser Phasen bedingt.

Als Bausteine flüssigkristalliner Phasen können neben Molekülen und Makromolekülen auch übermolekulare Aggregate und Nanopartikel fungieren, der Fokus ist hier auf niedermolekularen Systemen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass neben den hier betrachteten LC-Phasen lösungsmittelfreier molekularer und supramolekularer Systeme (thermotrope LC-Phasen) LC-Phasen auch in wässrigen Lösungen amphiphiler Moleküle gefunden werden. Diese lyotropen LC-Phasen basieren auf mizellaren Aggregaten mit stäbchenförmiger, scheibenförmiger oder kugelförmiger Gestalt, welche sich in nematischen, smektischen, kolumnaren und kubischen Phasen organisieren.^[9,10] Voraussetzung für die Beweglichkeit in Flüssigkristallen sind somit entweder Lösungsmittel (lyotrope LC) oder flexible Strukturelemente in den lösungsmittelfreien Systemen (thermotrope LC). Da die Beweglichkeit stark temperaturabhängig ist, treten die flüssigkristallinen Phasen in bestimmten Temperaturbereichen zwischen den hochgeordneten kristallinen Festkörpern und den ungeordneten isotropen Flüssigkeiten auf, daher werden LC-Phasen auch als Mesophasen bezeichnet.

In den LC-Phasen kann die Rotation der Moleküle um ihre Hauptachse eingeschränkt oder eine Neigung der Moleküle gegenüber einer bestimmten Vorzugsrichtung vorhanden sein, was zu zahlreichen verschiedenen Typen smektischer und kolumnarer Phasen führt. Wenn in Schichten eine einheitliche Neigung vorliegt, handelt es sich um SmC-Phasen. Smektische Phasen mit nicht geneigten Molekülen oder mit uneinheitlicher Neigungsrichtung der Moleküle werden als SmA-Phasen klassifiziert. Kolumnare Aggregate können auf einem hexagonalen, quadratischen, rechtwinkligen oder schiefwinkligen 2D-Gitter angeordnet sein, was zu Col_{hex}-, Col_{squ}-, Col_{rec}- und Col_{obl}-Phasen führt, welche entsprechend ihrer Ebenengruppen weiter spezifiziert werden können (Abbildung 2). Darüber hinaus gibt es auch Mesophasen mit Periodizitäten in alle drei Raumrichtungen (3D-Phasen), welche häufig eine kubische Symmetrie aufweisen

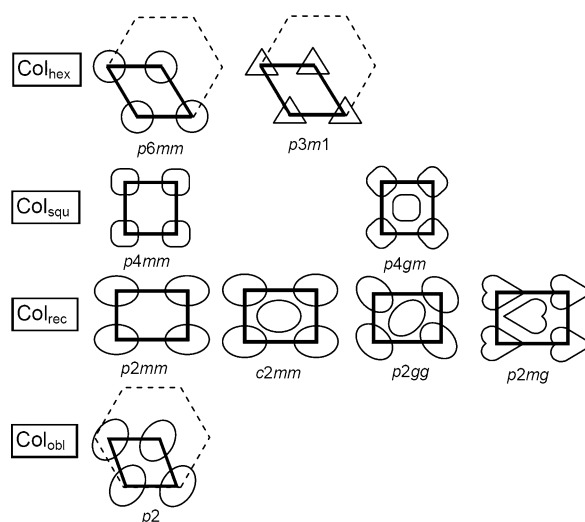


Abbildung 2. Wichtige kolumnare LC-Phasen mit den dazugehörigen kristallographischen Ebenengruppen.



Carsten Tschierske promovierte 1985 auf dem Gebiet der organischen Chemie an der Universität Halle. Nach der Habilitation und Gastprofessuren in Marburg, Würzburg und Fukuoka (Japan) wurde er 1994 Professor für organische Chemie/supramolekulare Chemie an der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg. Er ist Coautor von über 300 wissenschaftlichen Publikationen und wurde mit dem „Dozentenstipendium“ und der Frederiks-Medaille ausgezeichnet.

(Cub). Diese und andere LC-Phasen mit komplexeren Strukturen werden im folgenden Text an geeigneter Stelle beschrieben.

Zur Charakterisierung der LC-Phasen gibt es drei Hauptmethoden: die Kalorimetrie zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen und der damit verbundenen Enthalpieänderungen, die Polarisationsmikroskopie (PM) und die Röntgenbeugung (XRD), welche Informationen über die Struktur der jeweiligen LC-Phasen liefern. Elektrische Untersuchungen, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Neutronenbeugung, elektrooptische Untersuchungsmethoden, Gefrierbruchelektronenmikroskopie und zahlreiche zusätzliche Methoden werden genutzt, um weitere Strukturinformationen zu erhalten und die Dynamik und andere spezifische Eigenschaften zu bestimmen.^[7]

Typische Beispiele von Texturen und Röntgenbeugungsbildern der wichtigsten Typen von LC-Phasen sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Texturen zwischen gekreuzten Polarisatoren resultieren aus der Doppelbrechung flüssigkristalliner Phasen und belegen das Vorhandensein von Orientierungs- und/oder Positionsfernordnung; nur die kubischen Phasen sind optisch isotrop und erscheinen daher dunkel. Die scharfen Reflexe im Kleinwinkelbereich der Röntgenbeugungsbilder belegen die Fernordnung mit 1D-, 2D- oder 3D-Periodizität. Im Gegensatz zu den einfachen smektischen und kolumnaren LC-Phasen erfordert die Strukturaufklärung komplexerer Mesophasen zusätzliche Methoden, wie Syn-

chrotron-XRD zur Detektion sehr schwacher Bragg-Peaks und zur genauen Bestimmung von Korrelationslängen und Peak-Intensitäten. Dies wird zur Rekonstruktion von Elektronendichtekarten benötigt, welche die Organisation der Moleküle in den LC-Phasen visualisieren. Die Intensitäten sind bekanntlich durch Fourier-Transformation mit der Elektronendichteverteilung $E(x,y)$ korreliert. Für den Fall von 2D-Strukturen kann Gleichung (1) angewendet werden, wobei $F(hk)$ der Strukturfaktor der (hk) -Beugungsmaxima ist. Die Elektronendichteverteilung ist somit über Gleichung (2) mit der experimentell beobachteten relativen Intensität $I(hk)$ korreliert.

$$E(xy) = \sum_{hk} F(hk) \exp[i2\pi(hx + ky)] \quad (1)$$

$$E(xy) = \sum_{hk} \sqrt{I(hk)} \exp[i2\pi(hx + ky) + \varphi_{hk}] \quad (2)$$

Weil der Strukturfaktor $F(hk)$ eine komplexe Zahl darstellt kann der Phasenwinkel nicht direkt bestimmt werden. Allerdings vereinfacht die zumeist zentrosymmetrische Struktur flüssigkristalliner Phasen dieses Problem, da φ in diesem Fall nur Werte von 0 oder π annehmen kann. Somit ist es möglich, alle Phasenkombinationen unter Verwendung der drei oder vier intensivsten Beugungsmaxima zu analysieren. In Kombination mit zusätzlichen Kenntnissen (molekulare Gestalt und Abmessungen, Volumina der Molekülteile, Verteilung der Elektronendichte über die unterschiedlichen Molekülteile, Veränderungen bei Änderung der Größe oder Elektronendichte bestimmter Molekülteile) kann durch Vergleich der so erhaltenen Elektronendichtekarten eine Entscheidung bezüglich der richtigen Phasenkombination getroffen werden. Die so ausgewählte Elektronendichtekarte kann dann unter Einbeziehung zusätzlicher Reflexe weiter verfeinert werden.^[11,12b,13] Zusätzlich erlauben Röntgenbeugungsuntersuchungen unter streifendem Einfall (GISAXS) an dünnen orientierten Filmen die Aufnahme von 2D-aufgelösten Beugungsbildern, die oft notwendig sind für die Indizierung der Reflexlagen der bei Flüssigkristallen oft nur in beschränkter Anzahl vorhandenen Kleinwinkelreflexe.^[14] Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich (ca. 0.45 nm) liefert Informationen über den mittleren Abstand zwischen den Einzelmolekülen und ist ein wichtiger Beleg für die lokale Unordnung in den LC-Phasen. Im Gegensatz dazu weisen kristalline Substanzen in diesem Bereich eine Vielzahl scharfer Reflexe auf. Die Beweglichkeit in den LC-Phasen kann durch Scheren der Proben unter dem PM nachgewiesen werden, wobei die typischen regulären Texturen (Abbildung 3, links) zerstört werden und die Proben bereits bei Anwendung relativ kleiner Scherkräfte fließen. Im Gegensatz dazu bleiben die Texturen kristalliner Festkörper und flüssigkristalliner Gläser unter diesen Bedingungen erhalten.

Die Forschung auf dem Gebiet der Flüssigkristalle begann vor 125 Jahren mit Friedrich Reinitzers und Otto Lehmanns überraschender Entdeckung einer doppelbrechenden und selektiv Licht reflektierenden chiralen Flüssigkeit, welche beim Aufschmelzen von Cholesterylbenzoat beobachtet und als ein neuer Aggregatzustand zwischen den kristallinen Festkörpern und den ungeordneten isotropen Flüssigkeiten erkannt wurde.^[15,16] Allerdings fehlten zu jener Zeit noch

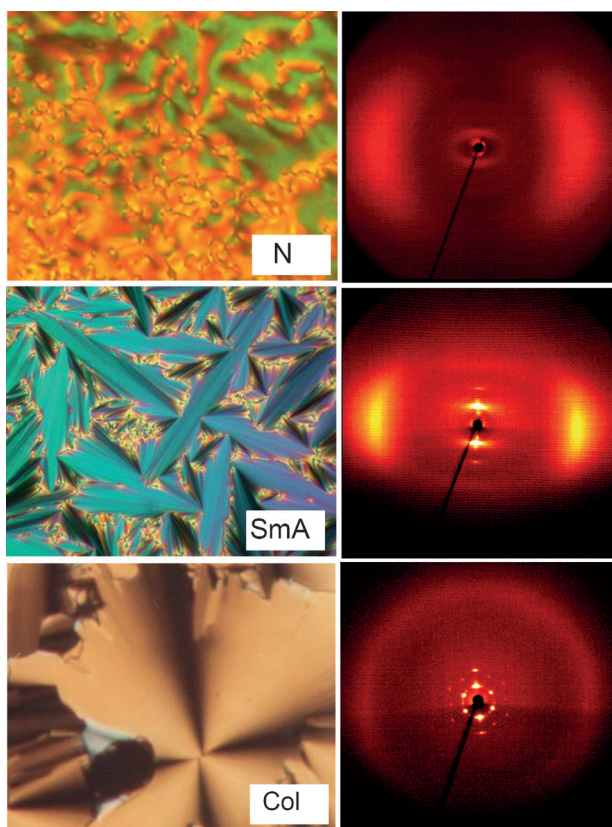


Abbildung 3. Typische Texturen (links) und repräsentative 2D-Röntgenbeugungsbilder orientierter Proben (rechts) einer nematischen (N), einer smektischen (SmA) und einer kolumnaren (Col_{hex}) LC-Phase.

jegliche Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen molekularer Struktur und Ausbildung dieser Flüssigkristallphasen, sogar die chemische Struktur des Cholesterols war noch unbekannt.^[17] Daniel Vorländer (1867–1941), welcher zwischen 1902 und 1935 Professor für Chemie an der Universität Halle (Saale) war, führte als Erster systematische Untersuchungen über die Beziehungen zwischen molekularer Struktur und flüssigkristalliner Selbstorganisation durch. Vor ihm waren nur 35 flüssigkristalline Verbindungen bekannt, nach seiner Emeritierung im Jahre 1935 waren es mehr als 2000,^[18,19] welche selbst zu Beginn der 1960er Jahre noch immer die Mehrzahl aller bekannten flüssigkristallinen Verbindungen repräsentierten.^[20–23] Beginnend mit Daniel Vorländer Arbeiten um 1903 wurde bis zum heutigen Zeitpunkt, d. h. über einen Zeitraum von 110 Jahren, die Flüssigkristallforschung am Institut für Chemie der Universität Halle fortgeführt, nur unterbrochen durch die Zeit um den Zweiten Weltkrieg. Somit ist dies der Ort in der Welt mit der längsten kontinuierlichen Expertise of dem Gebiet des Designs und der Untersuchung mesogener Materialien. Dieser Aufsatz soll einen Überblick über die jüngsten Entwicklungen auf diesem Teilgebiet der supramolekularen Chemie geben, wobei der Schwerpunkt auf neuen Formen der flüssigkristallinen Selbstorganisation liegt, d. h. auf selbstorganisierten fluiden Strukturen mit einer höheren Komplexität als die in Abbildung 1 dargestellten und bisher gut untersuchten klassischen nematischen, smektischen und kolumnaren Phasen. Als Maß für die strukturelle Komplexität dienen die Abmessungen der selbstorganisierten periodischen Gitter, der Grad der Kompartimentierung des Raumes und die „logische Tiefe“^[24] der Überstrukturen.^[25]

2. Die frühe Geschichte – von Stäbchen zu Scheiben

Bereits 1907 erkannte D. Vorländer dass „... der *crystallinisch-flüssige Zustand durch eine möglichst lineare Struktur des Moleküls hervorgerufen wird* ...“, und dies war die allgemeingültige Richtlinie der Flüssigkristallforschung in den folgenden 70 Jahren.^[26] Vorländer führte neue Bausteine für solche Moleküle ein, unter anderem verschiedene Heterocyklen,^[27] und synthetisierte erste Metallomesogene (**1**, **2** in Abbildung 4).^[28,29] Er beobachtete als Erster auch das Auftreten smektischer Phasen und mehrerer verschiedener Phasen in temperaturabhängigen Sequenzen, synthetisierte erste chirale smektische LC, für welche später ferroelektrische Eigenschaften gefunden wurden,^[30] und beschrieb die „zirkulare Infektion“, heute gut bekannt und häufig angewendet, um helikale Überstrukturen mit chiralen Dotierstoffen zu induzieren. Vorländer synthetisierte darüber hinaus erste mesogene Dimere (**3**) und stellte bereits 1919 die Frage, ob unendlich lange Moleküle in der Lage wären, besonders stabile LC-Phasen auszubilden,^[31] und synthetisierte daher auch erste mesogene Hauptkettenpolymere (**4**).^[32] Es sei hier angemerkt, dass Vorländer ungefähr zur gleichen Zeit über flüssigkristalline Polymere nachdachte, als Staudinger, welcher bei Vorländer an der Universität Halle promoviert hatte, um 1920 seine Arbeiten zu Polymeren in Freiburg i. Br. begann.

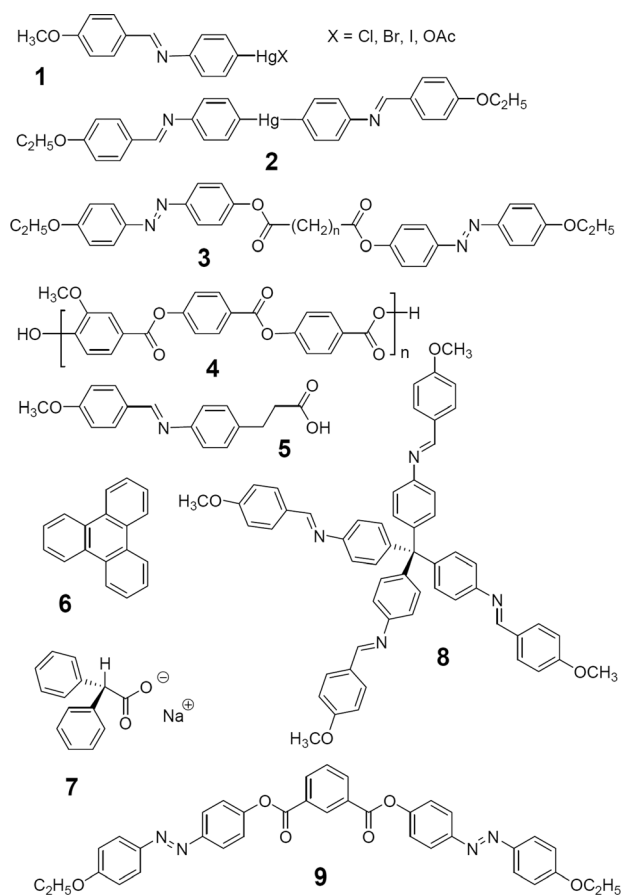


Abbildung 4. Beispiele von Vorländers Flüssigkristallen (**1–5**, **7**, **9**) und potentiell flüssigkristallinen Materialien (**6**, **8**)^[23] und Proben seiner Verbindungen in Zigarrenkisten (Photo mit freundlicher Genehmigung von W. Weissflog, Universität Halle).

Obwohl Vorländer eine starre und lineare Molekülgestalt als Grundprinzip des LC-Design erkannte, fragte er sich auch, ob andere Molekülformen ebenfalls zur Selbstorganisation in flüssigkristalline Phasen geeignet wären. Er synthetisierte daher Moleküle mit ganz unterschiedlicher Gestalt. Darunter waren auch solche mit einer gebogenen Gestalt (**9**), welche viel später, 1996, als Bent-Core-Mesogene bekannt wurden und aufgrund der Bildung polarer Ordnung in ihren smektischen Phasen und der spontanen Bildung chiraler Überstrukturen großes Interesse erweckten (siehe Abschnitt 10).^[33] Auch sternförmige Moleküle (**8**) wurden berücksichtigt, ein Konzept, welches später von Eidenschink,^[34]

Malthete,^[35] Tschierske,^[36] Lehmann^[37] und anderen entwickelt wurde. Er dachte auch darüber nach, ob scheibenförmige Moleküle sich zu Stapeln, wie in den „Volta’schen Säulen“ stapeln könnten, was dann zu kolumnaren LC-Phasen führen würde. Obwohl er unter diesem Aspekt flache aromatische Moleküle wie Triphenylen (**6**) und Perylen untersuchte, konnte er mit den damaligen verfügbaren Mitteln keine LC-Phasen bei diesen Molekülen experimentell nachweisen. Allerdings fand er tatsächlich, jedoch ohne es zu erkennen, das erste Beispiel einer kolumnaren LC-Phase für eine ionische Verbindung, das Natriumdiphenylacetat (**7**).^[38] Er beschrieb mehr als 150 weitere ionische Flüssigkristalle, ein Gebiet, welches erst seit kurzem im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten,^[39] ionenleitenden Flüssigkristallen^[40,41] und dem Konzept der ionischen Selbstorganisation an Beachtung gewinnt.^[42] Darüber hinaus ist Natriumdiphenylacetat (**7**) der Prototyp für LC ohne flexible Alkylketten.^[43] Neben den ionischen LC beschrieb er auch ungefähr 200 supramolekulare, über Wasserstoffbrücken verknüpfte LC (z. B. **5**) welche als erste Beispiele supramolekularer Mesogene betrachtet werden können.^[44]

Vorländer’s Vorhersage, dass scheibenförmige Moleküle kolumnar LC-Phasen ausbilden, geriet wahrscheinlich in Vergessenheit, und in den folgenden Jahrzehnten war die Flüssigkristallforschung fast ausschließlich auf stäbchenförmige Moleküle fokussiert, was durch die zunehmende Bedeutung dieser Molekültypen für die sich entwickelnde Displayindustrie begünstigt wurde. Erst im Jahre 1977 entdeckten Chandrasekhar, Sadashiva und Suresh vom Raman Research Institut Bangalore (Indien) flüssigkristalline Hexa-*n*-alkansäureester des Hexahydroxybenzols, welche mittels Röntgenuntersuchungen als kolumnare LC-Phasen klassifiziert wurden.^[45,46] Seitdem hat sich das Gebiet der diskotischen Mesogene und der kolumnar LC-Phasen zu einem intensiven bearbeiteten Teilgebiet der Flüssigkristallforschung entwickelt,^[47] und die kolumnaren Phasen π -konjugierter diskotischer Moleküle stellen gegenwärtig eine wichtige Klasse organischer Halbleiter für Anwendungen in Photoleitern, Feldeffekttransistoren und in der Photovoltaik dar.^[48]

3. Von der molekularen Gestalt zu Grenzflächen

3.1. Polycatenare Moleküle und bikontinuierlich kubische Phasen

Die wichtigste Folge der Entdeckung scheibenförmiger Mesogene war allerdings, dass erneut verstärkt nach neuen Molekülstrukturen und alternativen Designprinzipien für flüssigkristalline Materialien gesucht wurde, so wie es Vorländer bereits einige Jahrzehnte zuvor tat. Zunächst konzentrierte sich die Aufmerksamkeit auf den Übergang von der stäbchenförmigen zur scheibenförmigen Molekülgestalt. Dazu wurden von Malthete, Destrade, Levelut und Tinh mehr als nur eine Alkylkette an den Enden der stäbchenförmigen Moleküle fixiert (Abbildung 5).^[49] Diese Moleküle wurden als phasimidisch (mit insgesamt 6 Ketten) oder polycatenar (beliebige Anzahl an Ketten > 2) bezeichnet. Weissflog et al. erweiterten dieses Konzept durch sogenannte Schwalbenschwanzverbindungen mit verzweigten Endketten bestehend

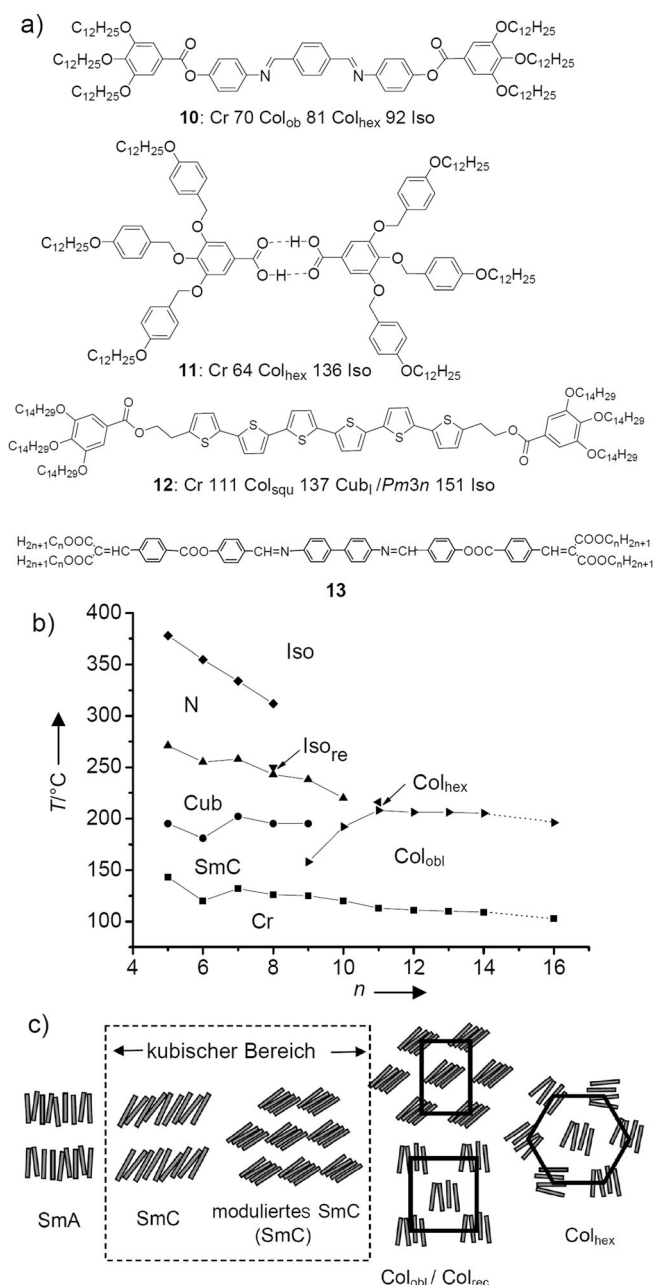


Abbildung 5. a) Beispiele polycatenarer Mesogene ($T/^\circ\text{C}$).^[49,85,139]

b) Phasendiagramm einer homologen Reihe von Doppelschwalbenschwanzmolekülen **13** in Abhängigkeit von der Kettenlänge.^[50]

Iso_{re} = re-entrant isotrop flüssige Phase; c) molekulare Organisation in den Mesophasen polycatenarer Verbindungen; der mit kubisch gekennzeichnete Bereich markiert den Bereich, in dem die smektischen oder modulierten smektischen Phasen mit bikontinuierlich kubischen Phasen koexistieren oder durch diese ersetzt sein können. b) Vorabdruck aus geplantem Beitrag zu Lit. [7b] mit freundlicher Genehmigung von W. Weissflog, Universität Halle, c) teilweise nachgebildet aus Lit. [120b] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

aus zwei Ästen mit ungefähr gleicher Länge (z. B. Verbindung **13** in Abbildung 5).^[50] Alternativ dazu wurde die Zahl der Alkylketten an scheibenförmigen Mesogenen reduziert, was zu brettförmigen (sanidischen) Mesogenen führte.^[51] Diese Arbeiten wurden zusätzlich durch die Suche nach biaxial

nematischen Phasen (N_b , Abbildung 1) vorangetrieben.^[52] Obwohl thermotrop biaxial nematische Phasen mit diesen Molekülen bisher noch nicht realisiert werden konnten, führte dies zur Entdeckung weiterer neuer LC-Phasen und zu einem neuartigen Konzept im Flüssigkristalldesign.

Eine dieser neuen „mysteriösen“ Phasen waren optisch isotrope Mesophasen mit kubischem Gitter (Cub). Für polycatenare Verbindungen wurden diese mit zunehmender Anzahl der Alkylketten und deren Länge häufig in einer Phasensequenz nematisch–smektisch–kubisch–kolumnar (N – SmC – Cub – Col) gefunden (siehe Verbindung **13**^[50] in Abbildung 5b).^[49,53]

Somit ermöglichen diese Moleküle einen Übergang von den smektischen Phasen stäbchenförmiger zu den kolumnaren Phasen scheibenförmiger Mesogene. Die an diesem Übergang auftretenden kubischen Phasen repräsentieren spezielle Formen der Selbstorganisation mesogener Moleküle mit Periodizitäten in allen drei Raumrichtungen, anstelle nur einer in den smektischen und zweier in den kolumnaren Phasen. Die gleiche Phasensequenz lamellar–kubisch–kolumnar war bereits früher für lyotrope Phasen amphiphiler Moleküle in Wasser bekannt^[9] und wurde von Luzzati und Skoulios auch für wasserfreie Seifen gefunden.^[40,54] Vor den polycatenaren Mesogenen wurden thermotrope kubische LC-Phasen auch bei stäbchenförmigen Molekülen mit Wasserstoffbrücken bildenden funktionellen Gruppen und langen Alkylketten ($n > 15$) beobachtet, wie bei den von Gray et al. untersuchten Dimeren der 4'-Alkoxy-3'-nitrophenyl-4-carbonsäuren^[55] (Verbindung **14** in Abbildung 6) und der analogen 3'-Cyanbiphenyl-4-carbonsäuren^[56–58] und den von Schubert und Demus entdeckten 1,2-Bis(4-alkoxybenzoyl)hydrazinen.^[58,59] Die Ausbildung thermotroper kubischer Phasen dieser Verbindungen konnte vor der Entdeckung der polycatenaren Mesogene mit den damals gängigen, im Wesentlichen auf der molekularen Gestalt beruhenden Theorien der LC-Selbstorganisation nicht vollständig verstanden werden.^[60,61]

Die Ähnlichkeit der Phasensequenzen und Phasenstrukturen wasserfreier Seifen, lyotroper Amphiphil-Wasser-Systeme und der Morphologien amphiphiler Diblockcopolymer^[62] mit den smektischen, kolumnaren und kubischen Phasen der polycatenaren Mesogene führte zu der Erkenntnis, dass Amphiphilie und Mikroseggregation von fundamentaler Bedeutung für die mesogene Selbstorganisation in LC-Phasen mit Positionsfernordnung (z. B.: Sm , Col , Cub) sind.^[63–68] Im Prinzip können die meisten mesogenen Moleküle, welche diese Phasen ausbilden als Amphiphile betrachtet werden, d. h., diese Moleküle bestehen aus mindestens zwei verschiedenen und zu einem gewissen Grade unverträglichen Segmenten, wie z. B. aus rigiden

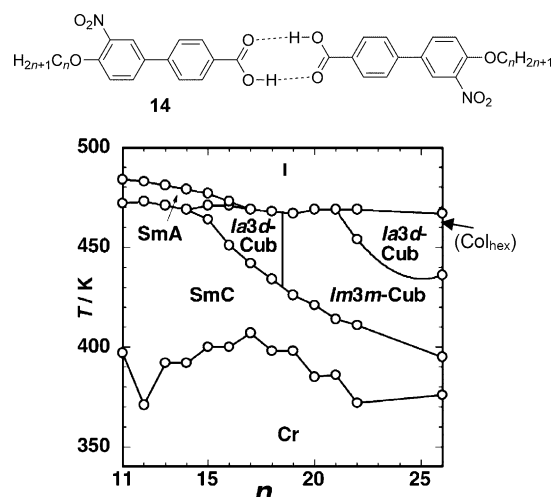


Abbildung 6. Kubische Phasen der Verbindung **14** in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge (die Col_{hex} -Phase ist eine metastabile Phase der Verbindung **14** mit $n = 26$, welche nur beim Kühlen beobachtet werden kann).^[58] Wiedergegeben aus Lit. [58] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2012.

Einheiten und flexiblen Ketten oder aus polaren und unpolaren Segmenten oder aus Kombinationen beider. Daher können die resultierenden Mesophasen basierend auf der Gestalt der auf einer Nanometerskala segregierten Kompartimente und der Form der Grenzflächen zwischen diesen beschrieben werden.^[65] In den smektischen Phasen sind die Grenzflächen flache Ebenen, in den kolumnaren Phasen sind säulenförmige Aggregate durch wabenförmige Grenzflächen (Voronoi-Waben,^[69] Abbildung 7a,c) separiert, während in den kubischen Phasen zwei Netzwerke verzweigter Säulen durch gekrümmte Minimalflächen voneinander separiert sind (Abbildung 7b).^[70] Die kubischen Phasen der polycatenaren Verbindungen und der anderen oben genannten Systeme^[58,71] können also in Analogie zu anderen Amphiphilen als Zwischenstufen des Übergangs zwischen lamellarer und kolum-

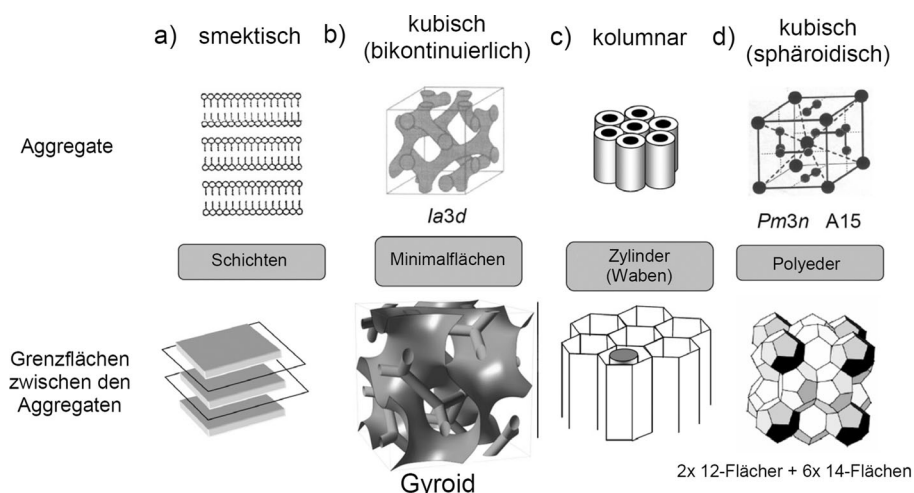


Abbildung 7. Grenzflächen in flüssigkristallinen Systemen. Die obere Reihe zeigt die Gestalt der Aggregate, die untere die der Grenzflächen zwischen den Aggregaten.^[720d] Wiedergegeben aus Lit. [120d] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2012. Die Gyroid-Struktur wurde wiedergegeben aus Lit. [58] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2008.

narer Organisation beschrieben werden, wobei sich die Gestalt der Aggregate und somit die Krümmung der Grenzflächen ändert. Dementsprechend besitzen diese kubischen Phasen eine bikontinuierliche Struktur und repräsentieren Cub_V -Phasen.^[72]

Damit änderte sich das allgemeine Verständnis der mesogenen Selbstorganisation grundlegend von der einfachen Betrachtung der molekularen Gestalt hin zur Berücksichtigung der Segregation auf der Nanoskala und der Gestalt der dabei resultierenden Grenzflächen,^[65] deren Krümmung in der Reihenfolge lamellar < bikontinuierlich kubisch < kolonnenar zunimmt.^[70] Da diese Phasensequenz in der Regel bei Vergrößerung des Alkylkettenvolumens beobachtet wird, scheinen in diesen Cub_V -Phasen die aromatischen Segmente in den Netzwerken organisiert zu sein, wohingegen die Alkylketten das Kontinuum bilden und die Minimalflächen, zwischen den Kettenenden, diese Netzwerke separieren.

Wie in Abbildung 8 dargestellt, gibt es drei unterschiedliche Typen dieser Minimalflächen, welche sich in der Valenz (ν) der Knotenpunkte in den dazugehörigen Netzwerken verzweigter Säulen unterscheiden; $\nu=3$: Schoens Gyroid ($Ia\bar{3}d$); $\nu=4$: Schwarz' D-Fläche ($Pn\bar{3}m$); $\nu=6$: Schwarz' P-Fläche ($Im\bar{3}m$). Die kubische $Ia\bar{3}d$ -Phase mit $\nu=3$ (Abbildung 8a) ist der zumeist gefundene Typ. Die Gyroid-Minimalfläche, eingeführt von A. Schoen^[73] separiert hier die beiden Netzwerke. Jüngste Studien von Kutsumizu et al. deuten darauf hin, dass die dreifachen Verzweigungen in der $Ia\bar{3}d$ -Phase der stäbchenförmigen und polycatenaren Moleküle die Struktur dominieren und als Schichtfragmente mit verdrehter dreieckiger Gestalt angesehen werden können (Abbildung 9).^[74] Somit scheint die rigide stäbchenförmige Grundstruktur derartiger Moleküle die Struktur der kubischen $Ia\bar{3}d$ -Phase zu modifizieren (vgl. Abbildungen 8a und 9a).

Die $Pn\bar{3}m$ -Phase (Abbildung 8b) mit tetraedrischen Verzweigungen ($\nu=4$) wird zwar in lyotropen Systemen häufig, aber für thermotrop kubische Phasen sehr selten beobachtet und ist daher wesentlich weniger gut untersucht. In

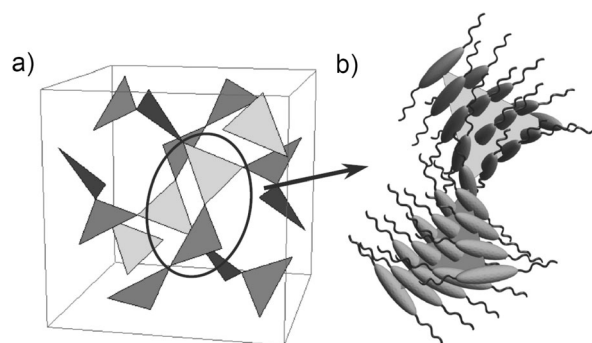


Abbildung 9. Modell der $Ia\bar{3}d$ -Phase stäbchenförmiger und polycatenarer Moleküle: a) Elementarzelle mit verzweigten Netzen aus dreieckigen Fragmenten, b) vorgeschlagene geneigte und verdrehte Anordnung der Moleküle in diesen Dreieckssegmenten.^[74] Wiedergegeben aus Lit. [74] mit Genehmigung der Physical Society of Japan, 2012.

thermotropen LC-Systemen wurde diese zuerst für ein Amphiphil mit zusätzlicher Biphenyleinheit beschrieben,^[75] dann aber wesentlich häufiger in Phasensequenzen scheibenförmiger Moleküle gefunden (siehe Abschnitt 3.3.3).^[76–78]

Die $Im\bar{3}m$ -Phase ist die zweithäufigste bikontinuierlich kubische Phase, sie hat aber bei polycatenaren und ähnlichen Verbindungen nicht die einfache, in Abbildung 8c dargestellte Struktur, wie sie in lyotropen Systemen gefunden wurde. Die Gitterparameter aller dieser Phasen sind wesentlich größer als für diese einfache Struktur mit sechsfacher Verzweigung der Netzwerke erwartet werden kann. Verschiedene Modelle wurden für diesen kubischen Phasentyp vorgeschlagen (Abbildung 10). Das erste Modell (**A**) wurde zunächst von Levelut et al. vorgeschlagen,^[79a] und dann von Kutsumizu et al. und Saito et al. modifiziert.^[79b–d] Dieses basiert auf einer Struktur mit Molekülen in den Netzwerken als auch zwischen diesen. Allerdings ist diese Struktur nicht mit der experimentell bestimmten Elektronendichteverteilung kompatibel und kann daher ebenfalls ausgeschlossen werden. Die anderen zwei Modelle **B** und **C** werden durch Berechnungen der Elektronendichteverteilung mit unterschiedlichen Phasenkombinationen erhalten und unterscheiden sich in strukturellen Details. Modell **B** von Ungar et al.^[80] repräsentiert eine trikontinuierliche Struktur aus drei Netzwerken. Das Modell **C** von Kutsumizu et al.^[58,81] besteht aus zwei Vesikeln pro Elementarzelle, eine im Zentrum und eine an jeder Ecke der Elementarzelle. Die Wände dieser Vesikel werden von den stäbchenförmigen aromatischen Segmenten gebildet, und der Innenraum ist mit Alkylketten gefüllt. Die Vesikel sind durch ein Netzwerk dreifach verzweigter Säulen getrennt. Obwohl Modell **C** aus Bereichen mit unterschiedlicher Grenzflächenkrümmung aufgebaut ist, vermeidet diese Struktur jegliche Verzweigungen mit $\nu > 3$. Das vollständige Fehlen der klassischen $Im\bar{3}m$ -Struktur (Abbildung 8c mit $\nu=6$ und das seltene Auftreten der $Pn\bar{3}m$ -Phase mit $\nu=4$ in thermotrop kubischen Phasen von Mesogenen mit stäbchenförmigen Segmenten deutet darauf hin, dass Verzweigungen mit Valenzen >3 ungünstig sind, möglicherweise als Folge der ungünstigen Packung dieser Segmente in den Knotenpunkten mit hoher Valenz. Da Knoten mit hoher Valenz in Modell **C** fehlen und die Bildung vesikulärer Aggregate in thermotro-

Bikontinuierlich kubische Phasen (Cub_V)

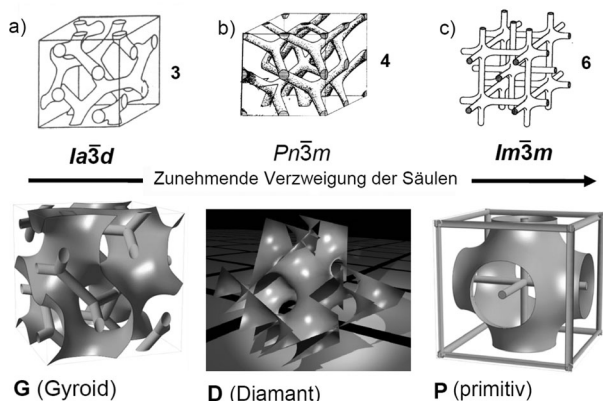


Abbildung 8. Die drei bikontinuierlich kubischen Phasen mit ihren Netzen verzweigter Säulen (oben) und den Minimalflächen zwischen diesen (unten). **D**: siehe http://anuf.anu.edu.au/anuf_visualization/viz_showcase/stephen_hyde/; **G** und **P** wiedergegeben aus Lit. [58] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2008.

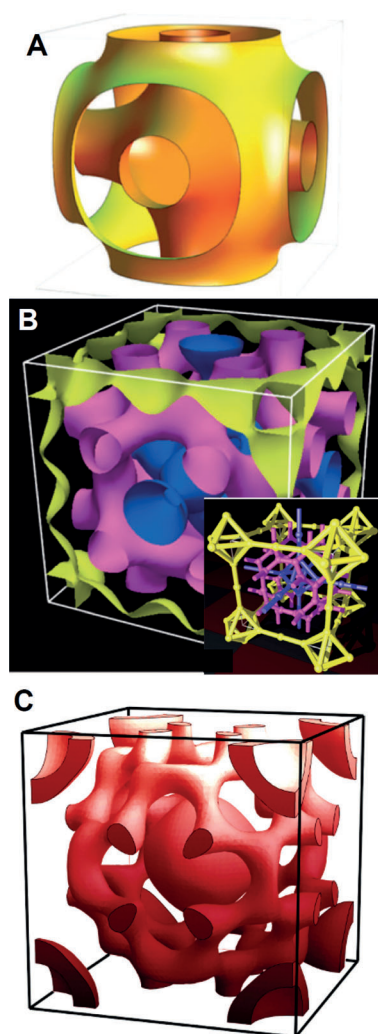


Abbildung 10. Die drei Modelle A–C der kubischen $Im\bar{3}m$ -Phasen stäbchenförmiger und polycatenarer Mesogene. In A befinden sich die Moleküle zwischen den Flächen mit den Enden der Alkylketten auf diesen; der Einschub in (B) zeigt die drei Labyrinth dieser Struktur, in denen sich die aromatischen Segmente der Moleküle befinden; in C befinden sich diese in den roten Bereichen.^[79–81] A,C) Wiedergegeben aus Lit. [58] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2008. B) Wiedergegeben aus Lit. [80] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

pen LC-Phasen für kubische Phasen anderer Verbindungen nachgewiesen wurde (Abschnitt 6),^[82,83] erscheint diese Struktur möglich. Diese Hybridstruktur C, bestehend aus einer Kombination von Netzen und Vesikeln, weist eine erhöhte Komplexität gegenüber allen anderen bisher bekannten kubischen Phasen flexibler binärer niedermolekularer und polymerer Amphiphile (Diblock-Copolymere) auf. Es scheint daher, dass die Organisation der stäbchenförmigen Segmente in Konkurrenz zu den aus der Mikrosegregation resultierenden gekrümmten Grenzflächen steht und damit eine erhöhte Komplexität dieser kubischen Phase bewirkt. In der homologen Reihe der 4'-Alkoxy-3'-nitrobiphenyl-4-carbonsäuren **14** (Abbildung 6) und auch in anderen homologen Reihen erscheint die $Im\bar{3}m$ -Phase zwischen zwei kubischen $Ia\bar{3}d$ -Phasen mit nahezu identischen Gitterparametern und

ähnlicher Struktur, d. h., in beiden $Ia\bar{3}d$ -Phasen befinden sich die stäbchenförmigen Segmente in den Netzwerken und die Alkylketten bilden das Kontinuum.^[74] Eine mögliche Erklärung für die Existenz zweier strukturell ähnlicher $Ia\bar{3}d$ -Phasen könnte darauf beruhen, dass für Moleküle mit kurzen Ketten (angrenzend an die SmA-Phase) der Einfluss der stäbchenförmigen Segmente dominierend ist und die $Ia\bar{3}d$ -Phase dieser Moleküle aus den in Abbildung 9 dargestellten Dreiecksegmenten besteht. Mit zunehmender Alkylkettenlänge wird der Einfluss der relativen starren Stäbchenstruktur vermindert, und die $Ia\bar{3}d$ -Phasen der langkettigen Verbindungen ($n=22$ –26, angrenzend an die Col_{hex}-Phase) sind, insbesondere bei höherer Temperatur, der klassischen Struktur mit verzigten Säulen (Abbildung 8a) ähnlicher. Die $Im\bar{3}m$ -Phase könnte daher eine Zwischenstruktur am Übergang zwischen diesen beiden $Ia\bar{3}d$ -Strukturen darstellen, welche bei einem bestimmten Grad der molekularen Flexibilität ein lokales Energieminimum repräsentiert.

Die Stäbchenform der starren Segmente der polycatenaren Mesogene beeinflusst auch die Strukturen der smektischen und kolumnaren LC-Phasen dieser Verbindungen. Im Gegensatz zu den kolumnaren LC-Phasen diskotischer Moleküle bestehen die Säulen in den kolumnaren Phasen der polycatenaren Mesogene aus Bändern lokal parallel organisierter Moleküle, und diese haben einen nichtzirkularen Querschnitt (Abbildung 5b). Wenn die Orientierungsordnung der Moleküle benachbarter Bänder Fernordnungscharakter besitzt, dann werden rechtwinklig oder schiefwinklig kolumnare Phasen gefunden, welche bei weiterer Alkylkettenverlängerung oder bei Temperaturerhöhung häufig in hexagonal kolumnare Phasen übergehen. In diesen hexagonal kolumnaren Phasen sind die Bänder rotationsungeordnet, und es liegt lediglich eine Nahordnung der Orientierungskorrelation der Moleküle vor (Abbildung 5c).^[77,84]

Neben diesen wichtigen Beiträgen zum allgemeinen Verständnis mesogener Selbstorganisation haben die Arbeiten über polycatenare Moleküle auch zu neuen Bausteinen für das molekulare Design von Mesogenen mit kubischen und kolumnaren Phasen geführt. Insbesondere die Di- und Trialkoxybenzoate und die 3,4,5-Tris-(*p*-*n*-alkyloxybenzyl-oxy)benzoyloxy-Einheiten von Malthete^[85] und Kok^[86] gehören heutzutage zu den meist verwendeten Bausteinen zum Aufbau mesogener Materialien. Von Percec et al. wurden diese zu dendritischen Benzyletherstrukturen weiter vergrößert.^[87] Anstelle mehrfach alkylierter Gruppen können auch andere besonders voluminöse Ketten wie Oligo(dimethylsiloxane),^[88] perfluorierte Ketten,^[89,90] verzweigte Alkylketten^[91] und flexible oder stark gefalteten Ketten wie Oligo(ethylenoxid) oder Oligo(propylenoxid)^[92] verwendet werden, um die Phasenstrukturen von lamellar über bikontinuierlich kubisch und kolumnar bis hin zu mizellar kubisch (siehe Abschnitt 3.3) zu verändern.

3.2. Von supramolekularen Mesogenen zu selbstorganisierten polymolekularen Aggregaten

Supramolekulare Mesogene mit meist stäbchenförmiger Gestalt, aber auch mit anderen Formen, wie gebogenen und

scheibenförmigen oder sternförmigen, können durch Dimerisierung oder Oligomerisierung über intermolekulare Wasserstoffbrücken erzeugt werden. Beispiele sind die linearen Dimere der Benzoesäuren und Komplexe aus geeignet substituierten Pyridinen und Benzoesäuren.^[93,94] In analoger Weise wurde kürzlich auch die Halogenbindung genutzt.^[95] Die über Wasserstoffbrücken verknüpften Aggregate **11** (Abbildung 5) und **15** (Abbildung 11) sind ausgewählte Bei-

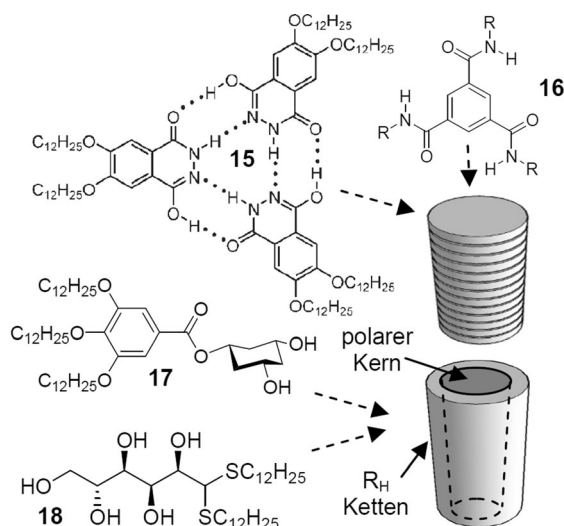


Abbildung 11. Kolumnare LC-Phasen basierend auf Wasserstoffbrücken.

spiele polycatenarer und scheibenförmiger supramolekularer Mesogene.^[96] Im Fall der Verbindung **15**, als Beispiel, kann die Ausbildung der Flüssigkristallphase als ein stufenweiser Prozess betrachtet werden. Zunächst erfolgt die Bildung der definierten anisometrischen (hier scheibenförmigen) mesogenen Einheiten über gerichtete Wasserstoffbrücken, welche sich dann in Säulen auf einem periodischen 2D-Gitter ordnen. Die Wasserstoffbrücken liegen hier vorzugsweise senkrecht zur Säulenlängsachse. Scheibenförmige Moleküle mit peripheren Amidgruppen, wie z. B. Verbindung **16**, bilden Wasserstoffbrücken entlang der Säulen und stabilisieren auf diese Weise die Säulen zusätzlich, wobei oft helikale Überstrukturen resultieren. Diese sind häufig das Resultat der Diskrepanz zwischen den intermolekularen Distanzen der C=O...HN-Wasserstoffbrücke und der π -Stapelwechselwirkung entlang der Säulen.^[97–99]

Die Selbstorganisation keilförmiger Moleküle, die an der Spitze funktionelle Gruppen wie Amide,^[100] Dirole^[101,102] Kohlenhydrate^[103–107] und andere Polyalkohole^[94,108,109] tragen, führt zu größeren polymolekularen Aggregaten über kooperative und dynamische Wasserstoffbrückennetzwerke (Verbindungen **17–26** in den Abbildungen 11–13).^[110] In diesen Fällen haben die Wasserstoffbrücken keine bevorzugte Richtung, und die Bildung der Säulen erfolgt direkt in einem Schritt, ohne dass die Zwischenstufe diskreter scheibenförmiger Aggregate durchlaufen wird. Dieser Prozess wird zusätzlich durch die Nanosegregation der polaren Gruppen von den lipophilen Ketten unterstützt. Die Selbstorganisation

erfolgt somit durch eine Kombination aus *endo*-Erkennung der wasserstoffbrückenbindungsfähigen polaren Gruppen und *exo*-Erkennung der lipophilen Ketten. Da keine diskreten scheibenförmigen Aggregate auftreten, sind diese Strukturen flexibel. Es können daher neben kolumnaren Phasen auch andere Mesophasen gefunden werden, und der Mesophasentyp hängt stark von der Anzahl und der Länge der lipophilen Ketten ab. Für diese Verbindungen werden daher bei Veränderung des Alkylkettenvolumens typischerweise Phasensequenzen smektisch-bikontinuierlich kubisch-kolumnar beobachtet. Dieses Verhalten bleibt auch dann erhalten, wenn die Wasserstoffbrücken bildenden Gruppen an der Spitze durch ionische Gruppen ersetzt werden (Verbindungen **27–29** in Abbildung 14).^[111] Insgesamt wird die Selbstorganisation dieser Moleküle durch deren Amphiphilie und die Nanosegregation dominiert und der Mesophasentyp durch die Krümmung der resultierenden Grenzflächen bestimmt, wohingegen der Einfluss der molekularen Gestalt gegenüber scheibenförmigen Mesogenen verringert ist. Diese können daher auch als thermotrope Analoga zu den entsprechenden lyotropen Phasen wässriger Systeme angesehen werden. Bis in die Mitte der 1990er Jahre fehlte bei den thermotropen Mesophasen jedoch noch die letzte Organisationsform amphiphiler Moleküle mit der größten Grenzflächenkrümmung, bestehend aus sphärischen Mizellen.

3.3. Mizellar kubische Phasen

3.3.1. Mizellar kubische Phasen flexibler Amphiphile

Die mizellar kubische Phase (Cub_I) bestehend aus sphärischen Aggregaten wurde in lösungsmittelfreien (thermotropen) Systemen von Tschierske et al. erstmals bei 3,4,5-Trialkoxybenzoyl-*N*-methylglucamiden (**31**) beschrieben und als ein neuer Typ thermotroper Mesophasen eingeführt.^[106,112] Abbildung 12a zeigt das Originalphoto aus der 1996 erschienenen Publikation.^[112] Es zeigt eine doppelbrechende kolumnare Phase mit sphärolithischer Textur (Col_{hex}), welche im Kontaktbereich zwischen der smektischen Phase (SmA) des einkettigen Glucamids **19** und der optisch isotropen mizellar kubischen Phase (Cub_I) des dreikettigen Glucamids **20** ausgebildet wird. Die Induktion dieser kolumnaren Phase steht in vollem Einklang mit der zunehmenden Grenzflächenkrümmung in der Phasensequenz SmA-Col_{hex}-Cub_I, welche bei Erhöhung der Konzentration der Dreikettenverbindung **20** durchlaufen wird. Dies belegt die mizellare Struktur dieser kubischen Phase, welche zusätzlich durch Röntgenbeugung (kubisches Gitter mit Raumgruppe *Pm* $\bar{3}$ *n*)^[113] und durch Leitfähigkeitsmessungen anhand des 1-Aminopropan-2,3-diols **21**^[101,113] bestätigt wurde. Die elektrische Leitfähigkeit resultiert aus der Protonenleitfähigkeit der Wasserstoffbrückennetzwerke,^[114] welche beim Übergang von den quasi unendlichen kolumnaren Aggregaten in der Col_{hex}-Phase zu den durch die Alkylketten voneinander isolierten sphärischen Aggregaten in der Cub_I-Phase um nahezu eine Zehnerpotenz abnimmt (Abbildung 12b).^[113] Dieses Konzept wurde später auch von Kato et al. für schaltbare ionenleitende Materialien genutzt.^[115] Von Percec und Ungar et al. wurden mizellar kubische Phasen für zahlreiche den-

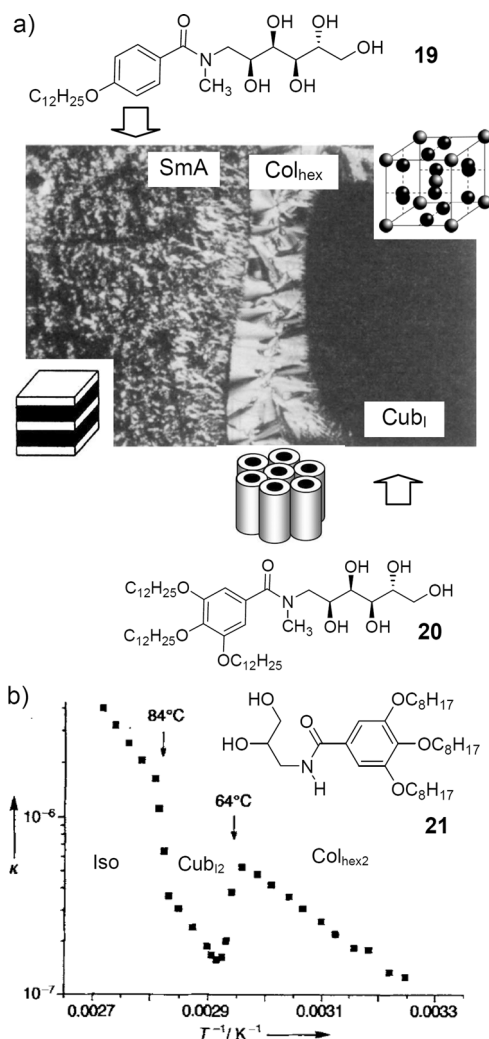


Abbildung 12. a) Kontaktbereich zwischen der SmA-Phase von **19** und der mikellar kubischen Phase (Cub_I) von **20** bei T = 115 °C mit der induzierten Col_{hex}-Phase im Kontaktbereich^[112] und b) Änderung der Leitfähigkeit (κ) des Diols **21** in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.^[113] a) Wiedergegeben aus Lit. [112] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. b) Wiedergegeben aus Lit. [113] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 1997.

dritische Moleküle gefunden und die Struktur der *Pm* $\bar{3}$ *n*-Phase röntgenographisch und mittels Elektronendichterechnungen weiter untersucht.^[11]

In der Reihe der Verbindungen **22–26** in Abbildung 13 kann die Phasensequenz SmA–Cub_V–Col_{hex}–Cub_I sogar in zwei entgegengesetzten Richtungen beobachtet werden, entweder bei Vergrößerung der lipophilen Segmente, was zu einer negativen Grenzflächenkrümmung führt (inverse Phasen, Typ-2-Phasen),^[106,112] oder bei Vergrößerung der polaren Gruppen, was zu Typ-1-Phasen (positive Grenzflächenkrümmung, normale Phasen) führt.^[116–119] Die SmA-Phase ohne Grenzflächenkrümmung separiert die beiden Reihen morphologisch äquivalenter Phasenstrukturen mit umgekehrtem Vorzeichen der Grenzflächenkrümmung und invertierter Verteilung der kohäsiven Energiedichte (cohesive energy density; CED). Diese Serie belegt auch die Ähnlichkeit der Selbstorganisation in thermotropen und lyotro-

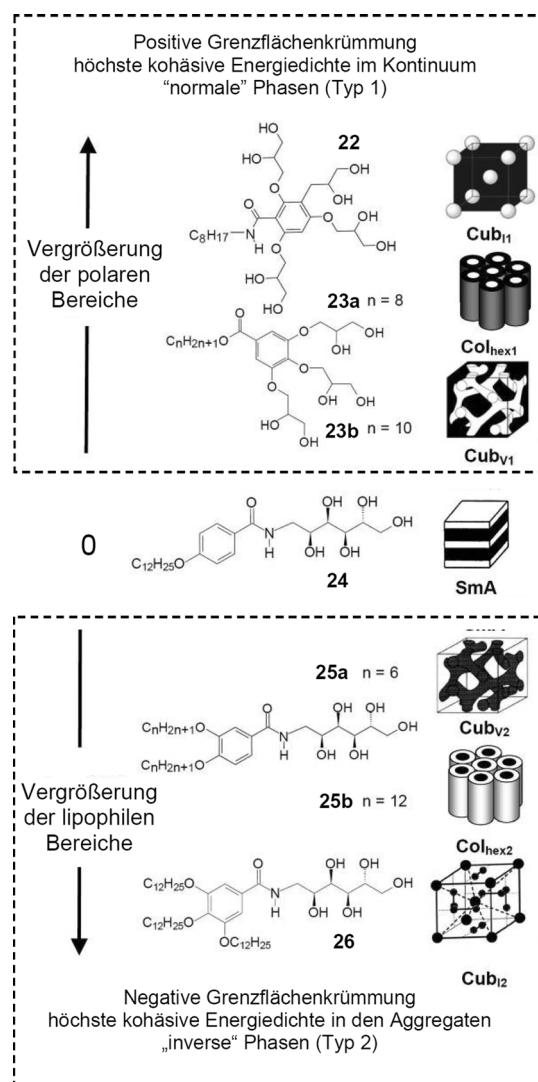


Abbildung 13. Phasensequenz der wasserfreien Amphiphile **22–26** in Abhängigkeit von den Volumenbrüchen der unverträglichen Segmente (polare Segmente: schwarz, lipophile Segmente: weiß; für **22** ist ein *Im* $\bar{3}$ *m*-Gitter als mögliche Struktur dargestellt, obwohl eine eindeutige Zuordnung mittels Röntgenbeugung in diesem Fall nicht möglich war).^[116] Mit Modifikationen wiedergegeben aus Lit. [270] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

pen LC-Systemen, welche beide auf den grundlegenden Prinzipien von Nanosegregation und Grenzflächenkrümmung beruhen.^[120]

Seit ihrer Entdeckung^[112] wurden die thermotropen mikellar kubischen Phasen für einer Vielzahl verschiedener Moleküle gefunden (Abbildung 14).^[11,71,87,115,120–135] Für thermotrope LC-Kohlenhydrate wurden sie von Goodby et al. intensiv untersucht.^[107] Am intensivsten wurden in diesem Zusammenhang von Percec et al. dendritische Moleküle mit Benzylether-Verzweigungen (z. B. **32**) untersucht. Die umfangreichen Strukturvariationen in dieser Substanzklasse sind in einem aktuellen Übersichtsartikel detailliert beschrieben.^[87] Bemerkenswerterweise findet man für die überwiegende Mehrheit der mikellar kubischen Phasen die Raumgruppe *Pm* $\bar{3}$ *n*, welche aus 8 Mizellen pro Elementarzelle

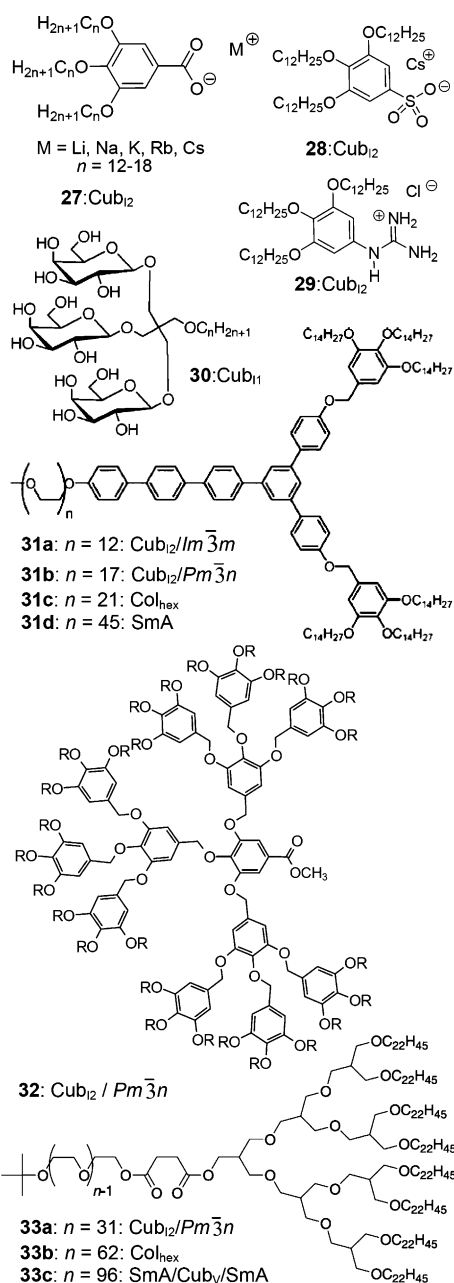


Abbildung 14. Beispiele für Mesogene mit mizellar kubischen Phasen (Cub₁ = normale Phasen; Cub₂ = inverse Phasen).^[87, 107, 125a,c, 132–135]

aufgebaut ist.^[11,113,136] Mögliche Ursachen für die Dominanz dieser relativ komplizierten Struktur gegenüber den einfacheren $Fm\bar{3}m$ - und $Im\bar{3}m$ -Gittern werden in Abschnitt 4.1 diskutiert.

3.3.2. Mizellare Phasen stäbchenförmiger Moleküle

Im Vergleich zu keilförmigen, konischen oder dendritischen Amphiphilen ist der Grad der Grenzflächenkrümmung, welcher mit stäbchenförmigen Molekülen erreicht werden kann, durch deren longitudinale Ausdehnung stärker eingeschränkt, und somit ist die Bildung sphärischer Aggregate für diese starren linearen Moleküle erschwert.^[137] Sogenannte

„coil-rod-coil“-Moleküle mit stark gefalteten Oligo(ethylenoxid)- oder Oligo(propylenoxid)ketten an den beiden Enden einer relative langen rigiden Einheit (Abbildung 15) sowie

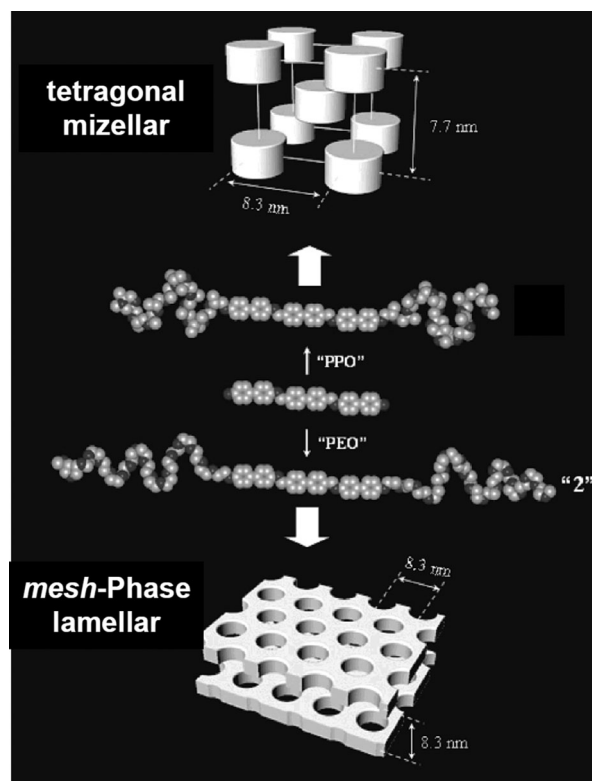


Abbildung 15. Übergang von einer mesh-Phase zu einer tetragonalen 3D-Phase aus Scheibenmizellen bei Vergrößerung des Raumbedarfs der flexiblen Ketten in sogenannten Coil-Rod-Coil-Molekülen.^[138b] Wiedergegeben aus Lit. [138b] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2005.

ähnliche Verbindungen mit verzweigten oder dendritischen Endketten^[92, 138] bilden lamellare Strukturen mit Löchern in den Schichten, welche quadratisch oder hexagonal angeordnet sein können (mesh-Phasen) und welche die normalen ungestörten smektischen Phasen ersetzen. Diese brechen bei Kettenvergrößerung direkt in scheibenförmige Aggregate auf, welche sich auf einem raumzentrierten hexagonalen oder tetragonalen oder auch auf einem monoklinen 3D-Gittern anordnen (Abbildung 15). Diese 3D-Packungen scheibenförmiger Aggregate ersetzen die mizellar kubischen Phasen der keilförmigen oder konischen Moleküle, welche aus sphärischen Aggregaten aufgebaut sind.

Demgegenüber beobachtet man für das polycatenare Sexithiophen **12** mit sechs Alkylketten (Abbildung 5)^[139] eine mizellar kubische Phase ($Pm\bar{3}n$). In diesem Fall ermöglichen die flexiblen Ethylenspacer zwischen der relativ starren und nahezu linearen Sexithiopheneinheit und den Endgruppen offensichtlich eine für die Ausbildung sphärischer Aggregate hinreichend große molekulare Flexibilität. Es scheint, dass Verbindung **12** das erste Beispiel für ein polycatenares Mesogen ist, welches eine mizellar kubische Phase (Cub_m) anstelle der gewöhnlicherweise beobachteten bikontinuierlich kubischen (Cub_v) und kolumnaren Phasen (Col) aufweist.

3.3.3. Kubische Phasen scheibenförmiger Moleküle

Die meisten scheibenförmigen Moleküle vermeiden offensichtlich die Bildung bikontinuierlich kubischer Phasen am Übergang zwischen smektischen und kolumnaren Phasen, und man beobachtet an deren Stelle oft isotrop flüssige und nematische Phasen.^[140,141] Es gibt daher vergleichsweise wenige scheibenförmige Moleküle mit kubischen Phasen, und in den meisten Fällen ist deren genaue Struktur unbekannt.^[71a,142–144] Bikontinuierlich kubische Phasen (Cub_v) wurden kürzlich von Aida et al. bei Triphenylen mit einer Peripherie von Imidazoliumsalzgruppen an den Enden der sechs Alkylketten gefunden (Verbindung **64a** in Abbildung 31a in Abschnitt 7.1);^[78] die meisten besitzen die $Ia\bar{3}d$ -Raumgruppe, nur in einem Fall wurde die seltene $Pn\bar{3}m$ -Raumgruppe beobachtet.

Ohta et al. beschrieben kürzlich mehrere Reihen von Phthalocyaninen mit verschiedenen kubischen Phasen (z. B. **34**).^[145] Häufig wurde dabei die Phasensequenz Col_{hex}-Cub_v/ $Pn\bar{3}m$ -Cub_v/ $Pm\bar{3}n$ -Col_{squ}-Iso gefunden (Pfeile in Abbildung 16).^[146] Diese Sequenz ist bemerkenswert, 1) weil die kubischen Phasen zwischen zwei unterschiedlichen kolumnaren Phasen (Col_{hex}/Col_{squ}) auftreten, 2) weil ein direkter Übergang zwischen zwei unterschiedlichen kubischen Phasen beobachtet wird – einer bikontinuierlichen ($Pn\bar{3}m$) und einer mizellaren ($Pm\bar{3}n$) –, ohne dass eine kolumnare Phase zwischen ihnen auftritt, und schließlich 3) weil die seltene bi-

kontinuierlich kubische Phase mit $Pn\bar{3}m$ -Raumgruppe hier für fast alle Kettenlängen beobachtet werden kann (Abbildung 8b). Es scheint somit, dass scheibenförmige Mesogene leichter als die stäbchenförmigen Mesogene die $Pn\bar{3}m$ -Phase ausbilden. Möglicherweise ist die Bildung von Knotenpunkten mit der Valenz $v=4$ in den tetraedrischen Verzweigungen der $Pn\bar{3}m$ -Phasen begünstigt, da, wie in Abbildung 16c gezeigt, diese Verzweigungen leicht durch ein einfaches Verschieben der scheibenförmigen Segmente bewerkstelligt werden können. Im Gegensatz dazu sind für stäbchenförmige Moleküle Verzweigungen mit niedriger Valenz ($v=3$ im Gyroid) offensichtlich günstiger. Die mizellar kubischen Phasen ($Pm\bar{3}n$) der Verbindungen **34** werden möglicherweise von kurzen rotationsungeordneten Zylindersegmenten gebildet. Mizellar kubische Phasen mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe wurden auch bei scheibenförmigen Molekülen (Triphenylene), supramolekularen Aggregaten (z. B. über Wasserstoffbrücken verknüpften G-Quartetts in Gegenwart von Na⁺)^[147] und konischen Cyclotrivenylenen mit sterisch überfrachteten dendritischen Peripherien gefunden.^[148,149]

3.4. Sternmesogene und sphärische Mesogene

Bis in die Mitte der 90er Jahre herrschte die Meinung vor, dass flüssigkristalline Phasen nur für Moleküle beobachtet werden können, die entweder eine ausreichend große (stäbchen- oder scheibenförmige) anisometrische Einheit enthalten (formanisotrope Mesogene), oder für amphiphile Moleküle mit starken attraktiven Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken oder Ionenbindungen, zwischen den polaren Gruppen. Daher war es zunächst überraschend als sich herausstellte, dass auch flexible Moleküle ohne spezifische Gestalt und ohne ionische oder Wasserstoffbrücken bildende Gruppen LC-Phasen ausbilden können. So wurden z. B. für flexible Moleküle, bestehend aus linear verknüpften 3,4-Dialkoxybenzoyleinheiten (**43** in Abbildung 18),^[150,151] und auch für sternförmige Pentaerythritoltetrabenzoate (**35–38** in Abbildung 17 und Tabellen 1 und 2) kolumnare LC-Phasen gefunden.^[36,152] Die semiperfluorierten Pentaerythritoltetrabenzoate **35a–e** (Abbildung 17) mit sternförmiger Gestalt waren die ersten Beispiele für flexible isometrische und nichtamphiphile niedermolekulare Mesogene, bei denen nur durch Änderung der Anzahl und Länge der lipophilen Ketten die gesamte Sequenz von LC-Phasen von smektisch über bikontinuierlich kubisch und kolumnar^[153] bis hin zu mizellar kubisch realisiert werden konnte.^[154,155] Diese Moleküle sind hinreichend flexibel, sodass sie trotz der von der Zentraleinheit vorgegebenen tetraedrischen Molekülgestalt nahezu jede beliebige andere Gestalt annehmen können. Wie in Abbildung 17a gezeigt, wird die tatsächlich bevorzugte Molekülgestalt und der Anteil der verschiedenen Konformere im Gleichgewicht im Laufe des Selbstorganisationsprozesses durch die Optimierung der Segregation der polaren aromatischen Zentraleinheiten von der unpolaren Peripherie der semiperfluorierten Ketten festgelegt.

Wenn die Querschnittsfläche des Moleküls (A) unabhängig vom Abstand (r) ist ($A(r) = \text{const.}$), wie bei Verbindung **35a** mit nur einer Kette an jedem Benzolring, dann

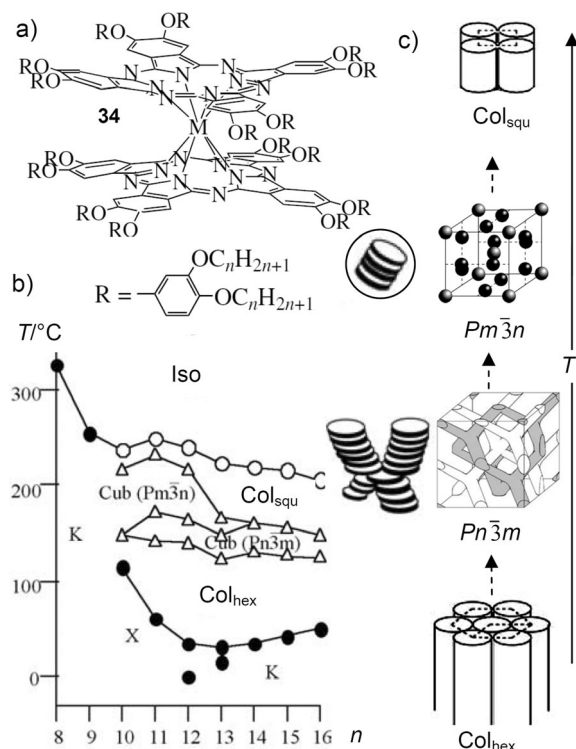


Abbildung 16. a) Phthalocyanine mit bikontinuierlichen ($Pn\bar{3}m$) und mizellar kubischen Phasen ($Pm\bar{3}n$). b,c) Kettenlängenabhängigkeit der Mesophasensequenz der Verbindung **34** ($M = \text{Lu}$; Col_{squ} = kolumnare Phase mit quadratischem Gitter).^[146a] b) Mit Modifikationen wiedergegeben aus Lit.^[146a] mit Genehmigung der World Scientific Publishing Company, 2010.

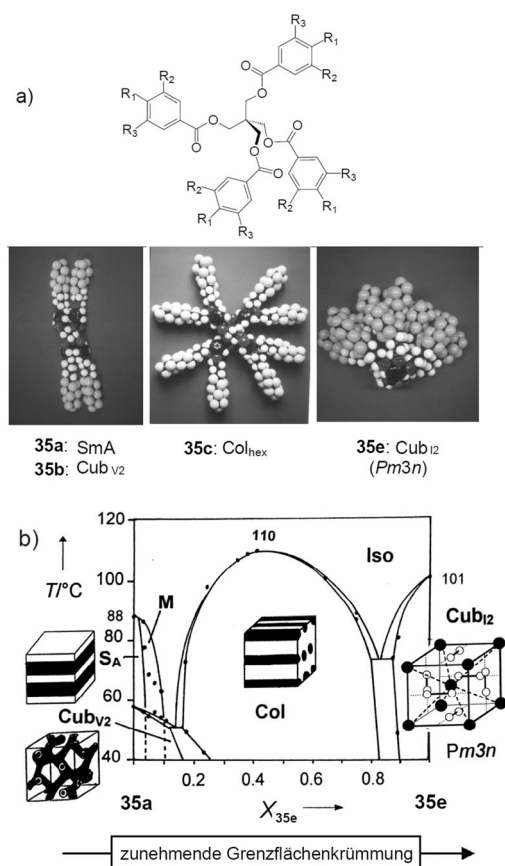


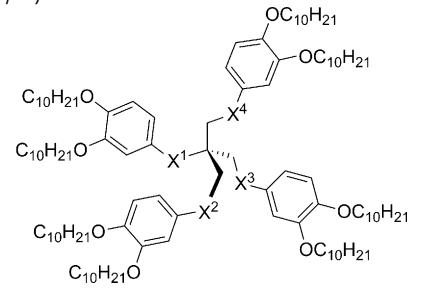
Abbildung 17. Mesogene Selbstorganisation der tetraedrischen Moleküle **35** in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis der unverträglichen Segmente: a) Mesophasen der reinen Verbindungen in Abhängigkeit von Anzahl und Fluorierungsgrad der unpolaren Ketten (**35a**: $R_1 = (\text{CH}_2)_4\text{-C}_6\text{F}_{13}$, $R_2, R_3 = \text{H}$; **35b**: $R_1 = (\text{CH}_2)_6\text{-C}_4\text{F}_9$, $R_2, R_3 = \text{H}$; **35c**: $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_4\text{-C}_6\text{F}_{13}$, $R_3 = \text{H}$; **35d**: $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_4\text{-C}_6\text{F}_{13}$, $R_3 = \text{H}$; **35e**: $R_1, R_2 = (\text{CH}_2)_4\text{-C}_6\text{F}_{13}$, $R_3 = \text{H}$) und b) Phasendiagramm einer Mischung der Verbindungen **35a** und **35e** in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur.^[155] a) Wiedergegeben mit Modifikationen aus Lit. [120b] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. b) Wiedergegeben aus Lit. [155] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2000.

werden smektische Phasen ausgebildet. Wenn A linear mit der Distanz zunimmt ($A(r) \propto r$), wie bei den Verbindungen **35c,d** mit zwei Ketten an jedem Ring, dann werden bevorzugt kolumnare Phasen gebildet. Und wenn es eine quadratische Abhängigkeit gibt ($A(r) \propto r^2$) werden mizellar kubische Phasen beobachtet (Verbindung **35e**).^[137,155]

Bei diesen Pentaerythritoltetrabenzoaten und ähnlichen Molekülen ist die Selbstorganisation in LC-Phasen ausschließlich auf die Nanosegregation der polareren Benzoateinheiten von den unpolaren Ketten zurückzuführen, d. h., es gibt weder starre anisometrische Segmente noch eine Stabilisierung der Aggregate durch starke attraktive Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken oder Coulomb-Wechselwirkungen.^[156] Dabei organisieren sich die Benzoateinheiten in den Säulen, und die flexiblen Ketten bilden das Kontinuum um diese Säulen, welche sich mit konstantem Abstand auf einem hexagonalen Gitter anordnen. Der Grad der Unverträglichkeit, d. h. der Unterschied der kohäsiven Energiedichte (CED)^[157] zwischen den beiden Teilen der Amphiphile,

bestimmt die Mesophasenstabilität. Ersetzt man beispielsweise die polaren COO-Gruppen in Verbindung **37** stufenweise durch weniger polare CH₂O-Gruppen (**38a–d**), wird die Polarität im Zentrum der Moleküle verringert, was die CED-Differenz zwischen Kernregion und aliphatischer Peripherie (Alkylketten) verkleinert und zu einer Verringerung der Mesophasenstabilität führt (siehe Col_{hex}-Iso-Übergangstemperaturen in Tabelle 1).^[158] Andererseits führt die Vergröße-

Tabelle 1: Einfluss der Kernpolarität auf die Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$).^[36]



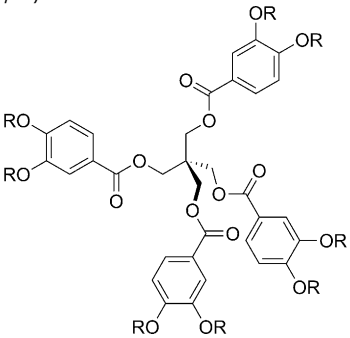
| Verb. | X ¹ | X ² | X ³ | X ⁴ | Cr | Col _{hex} | Iso |
|------------|----------------------------------|-------------------|------------------|------------------|----|--------------------|-------|
| 36 | CONH | COO | OOC | OOC | ● | 47 | ● |
| 37 | COOCH ₂ | COO | OOC | OOC | ● | 54 (●) | 47) ● |
| 38a | CH ₂ OCH ₂ | COO | OOC | OOC | ● | 7 | ● |
| 38b | CH ₂ OCH ₂ | CH ₂ O | OOC | OOC | ● | 10 | ● |
| 38c | CH ₂ OCH ₂ | CH ₂ O | OCH ₂ | OOC | ● | 11 | ● |
| 38d | CH ₂ OCH ₂ | CH ₂ O | OCH ₂ | OCH ₂ | ● | 14 | ● |

rung der CED-Differenz durch Ersatz von COO (**37**) durch CONH (**36**) zu einer Stabilisierung der LC-Phasen (Tabelle 1).

Es sei angemerkt, dass die Mesophasenstabilität (Temperatur des LC-Iso-Phasenübergangs) von der CED-Differenz zwischen den unverträglichen Segmenten bestimmt wird und nicht von der CED der einzelnen Segmente oder deren Summe.^[154] Daher kann die CED-Differenz zwischen polarem Kern und der Peripherie auch durch Verringerung der CED der Ketten erhöht und damit die LC-Phase stabilisiert werden, was beispielsweise durch Ersatz von Alkylketten (R_H) mit höherer CED durch Perfluoralkylketten (R_F) mit geringerer CED erreicht werden kann. Aus diesem Grund beobachtet man in fast allen Fällen eine Erhöhung der Mesophasenstabilität beim Einbau perfluorierter Segmente in die Alkylketten, wie Tabelle 2 für die Reihe der Pentaerythritoltetrabenzoate **37**, **35c** und **35d** belegt. Dieser fluorophobe Effekt ist inzwischen ein gut etabliertes Konzept für das Design von Mesogenen,^[159,160] welches kürzlich in umfangreichen Übersichten zusammengefasst wurde^[161,162] und daher hier nicht vertieft werden soll.

Eine weitere Möglichkeit zur Mesophasenstabilisierung besteht in der Vergrößerung der Moleküle, z. B. durch Vergrößerung der Anzahl der miteinander verknüpften Benzoateinheiten.^[36,120] Im Falle dendritischer Moleküle kann dies durch den Übergang von niederen zu höheren Generationen erreicht werden. In diesem Fall wird gleichzeitig eine Änderung des Mesophasentyps von Col_{hex} zu Cub_I beobachtet, da mit zunehmender Generation auch $A(r)$ von $A(r) \propto r$

Tabelle 2: Einfluss der Kettenfluorierung auf die Phasenumwandlungstemperaturen ($T/^\circ\text{C}$).^[154]



| Verb. | R | Cr | Col _{hex} | Iso |
|-------|--|----|--------------------|-----|
| 37 | C ₁₀ H ₂₁ | ● | 54 (● 47) | ● |
| 35 c | C ₄ F ₉ (CH ₂) ₆ | ● | < 20 | ● |
| 35 d | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₄ | ● | 88 | ● |

zu $A(r) \propto r^2$ verändert wird.^[11,87,163,164] Diese Beziehungen zwischen Molekülgröße, CED-Differenz, Mesophasenstabilität und Mesophasentyp sind analog zu denen in binärer Blockcopolymeren, wo die Temperatur des Ordnung-Unordnung-Übergangs (order-disorder transition temperature; T_{o-d}) entsprechend Gleichung (3) von dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{A-B} zwischen den beiden Polymerblöcken A und B abhängt.

$$T_{o-d} \approx \chi_{A-B} = NV(\delta_A - \delta_B)^2(RT)^{-1} \quad (3)$$

$$T_{LC-Iso} \approx \chi_{\text{Kern-Kette}} = V_{\text{mol}}(\delta_{\text{Kern}} - \delta_{\text{Kette}})^2(RT)^{-1} \quad (4)$$

Dieser Parameter wird von der CED-Differenz zwischen den Polymerblöcken bestimmt und kann mithilfe der Differenz der Löslichkeitsparameter der zwei Segmente ($\delta_A - \delta_B$), der Anzahl von Wiederholeinheiten (N) und dem durchschnittlichen Volumen der Wiederholeinheiten in den Polymerblöcken (V) berechnet werden.^[165] Betrachtet man die Kerneinheiten der Mesogene als A und die peripheren Ketten als B kann Gleichung (4) auf flüssigkristalline Verbindungen bestehend aus zwei unverträglichen Blöcken mit unterschiedlicher CED (binäre Blockmoleküle) übertragen werden. Tatsächlich wurden bereits Versuche unternommen, die Mesophasenstabilität aus Wechselwirkungsparametern abzuschät-

zen.^[36b,165–168] Allerdings ist hier Vorsicht geboten, da Mesogene mit rigiden Einheiten wesentlich komplexere Systeme als flexible Diblockcopolymere repräsentieren. Insbesondere die rigide-flexibel-Unverträglichkeit sowie die molekulare Gestalt und Topologie haben einen großen Einfluss auf Mesophasentyp und Mesophasenstabilität.

Insgesamt haben die tetraedrischen Blockmoleküle aber zu einem besseren allgemeinen Verständnis der flüssigkristallinen Selbstorganisation und zu einer einheitlichen Sicht auf die verschiedenen Typen der Selbstorganisation in verschiedenen Formen der weichen Materie beigetragen.^[60,66,112,169] Selbst in kristallinen Festkörpern sind Nanosegregationseffekte und die Minimierung der resultierenden Grenzflächen von Relevanz.^[170]

In Abbildung 18 sind zusätzliche Beispiele von sternförmigen, dendritischen und annähernd sphärischen Molekülen zusammengestellt.^[35a,171] Die von Lattermann et al. beschriebene Verbindung **44** ist beispielsweise ein dreiarmliges Sternmesogen mit C_3 -Symmetrie.^[172] Lehmann et al. erweiterten dieses Konzept durch Verlängerung der am trigonalen Zentrum fixierten Arme (Verbindungen **45**),^[37] und eine Vielzahl von weiteren trigonalen Sternmolekülen mit ko-

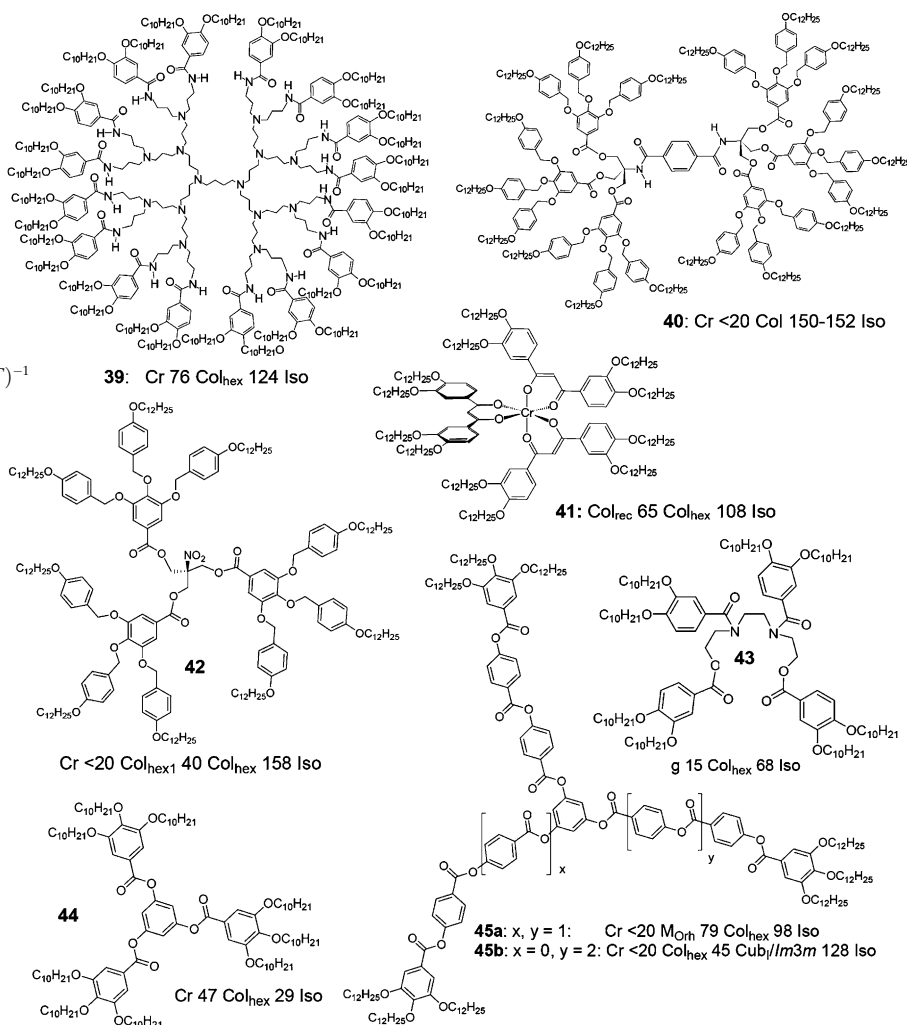


Abbildung 18. Beispiele für „isometrische“ Mesogene mit kolumnaren LC-Phasen ($T/^\circ\text{C}$).^[35a,37,151,163,171,172,180]

lumnaren LC-Phasen ist in der Zwischenzeit synthetisiert worden.^[47] LC-Dendrimer haben sich ebenfalls zu einem breiten Forschungsgebiet entwickelt.^[87,173]

3.5. Starre Einheiten – geneigte Anordnungen und zerklüftete Energieprofile

Wie in Abschnitt 3.1 dargelegt, führt eine Änderung der Krümmung der internen Grenzflächen zum Wechsel des Phasentyps. Allerdings ist eine Organisation in Aggregaten mit gekrümmten Grenzflächen für starre Molekülsegmente ungünstig. Die Neigung dieser Segmente relativ zur Senkrechten zu diesen Grenzflächen kann jedoch deren effektive Querschnittsfläche an diesen Grenzflächen vergrößern und an die der anderen Molekülteile anpassen. Dies kann eine Grenzflächenkrümmung entweder ganz vermeiden oder diese zumindest reduzieren. In smektischen Phasen trägt dies oft zu einem Übergang von der nichtgeneigten Anordnung in den SmA-Phasen zu SmC-Phasen mit einer einheitlichen Neigung der Moleküle in den Schichten bei, wenn bei verringerter Temperatur eine dichtere Packung der stäbchenförmigen Molekülteile begünstigt wird. Da diese Neigung in Konkurrenz zur Grenzflächenkrümmung steht, können auch bikontinuierlich kubische Phasen am SmA-SmC-Übergang auftreten, wie das Phasendiagramm in Abbildung 6 für die Verbindung **14** mit $n = 15$ beispielhaft belegt.^[174] Diese Konkurrenz zwischen Grenzflächenkrümmung und Neigung starrer Molekülteile führt zu zerklüfteten Energieprofilen^[175] mit zahlreichen dicht nebeneinander liegenden Minima, was zu komplexen Beziehungen zwischen der Molekülgestalt, Neigung einzelner Molekülteile, Nanosegregation und Grenzflächenkrümmung führt.^[176,177]

Auf ähnliche Weise kann auch in kolumnaren Phasen die Neigung starrer Einheiten in Bezug auf die Senkrechte zur Säulenlängsachse ein Aufbrechen der Säulen und den Übergang zu mizellar kubischen Phasen mit größerer Grenzflächenkrümmung vermeiden. Bei scheibenförmigen Molekülen erfolgt häufig eine Neigung der diskotischen Zentraleinheiten, was zu einem elliptischen Querschnitt der Kolumnen und somit zu einem Übergang von hexagonal kolumnaren Phasen zu kolumnaren Anordnungen mit verringerter Symmetrie (Col_{rec} , Col_{obl}) führen kann.^[47] Aber auch in kolumnaren Phasen nichtdiskotischer Moleküle, wie polycatenarer^[178] sternförmiger oder dendritischer Moleküle, spielen starre Molekülteile und deren Fähigkeit, geneigte Anordnungen einzunehmen, eine signifikante Rolle für deren Selbstorganisation. Zum Beispiel führt der Austausch der flexiblen Alkylketten im Dendron **46** mit einer mizellar kubischen Phase ($\text{Cub}_1/\text{Pm}\bar{3}n$) durch steifere semiperfluorierte Alkylketten zu einer hexagonal kolumnaren Phase für das R_F -substituierte Dendron **47** (Abbildung 19).^[179] Dies ist genau entgegengesetzt zu dem üblicherweise beobachteten Trend, wonach eine Vergrößerung des Kettenvolumens durch Fluorierung zu einem Übergang von kolumnaren zu mizellar kubischen Phasen führt.^[122,155] Bei Verbindung **47** begünstigt offensichtlich die Parallelausrichtung der starren stäbchenförmigen perfluorierten Kettensegmente eine Minimierung der Grenzflächenkrümmung, und die Kolumnen bleiben erhal-

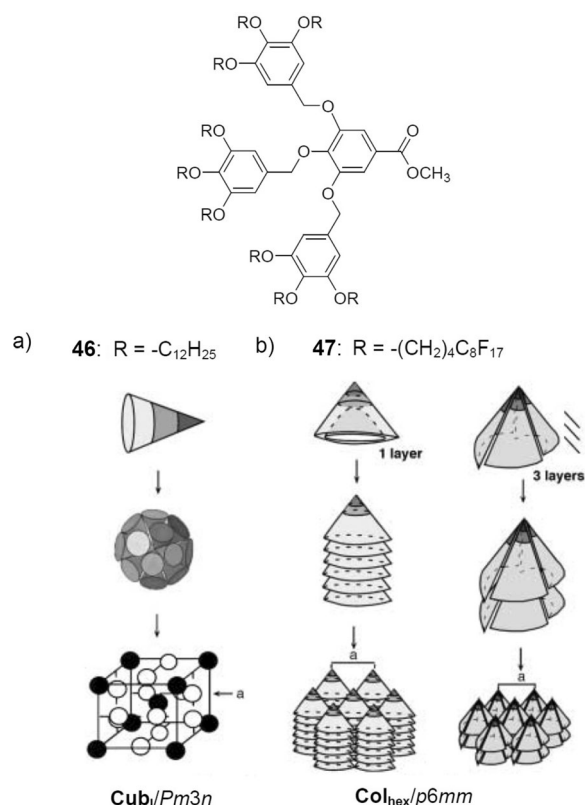


Abbildung 19. Selbstorganisation der Dendrone a) **46** mit Alkylketten und b) **47** mit semiperfluorierten Ketten.^[179] Wiedergegeben aus Lit. [179] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2003.

ten. Ein ähnlicher Effekt wurde für die tetraedrischen Moleküle **35a,b** (Abbildung 17a) beobachtet. Hier führt die Verlängerung des perfluorierten Segments in der Alkylkette zu einem Übergang von einer bikontinuierlich kubischen Phase mit gekrümmten Grenzflächen zu einer SmA-Phase mit flachen Grenzflächen.

Ähnliche Effekte wurden für Sternmesogene (z. B. **45a**) beobachtet. Sternmesogene mit identischer Länge aller Arme bilden, unabhängig von der Länge der Arme, ausschließlich kolumnare Phasen aus,^[37] wohingegen mizellar kubische Phasen erhalten werden, sobald die Länge der Arme unterschiedlich wird, wie z. B. bei Verbindung **45b** (Abbildung 18).^[180] Untersuchungen haben gezeigt, dass die Moleküle in den Kolumnen bevorzugt eine E-förmige Konformation mit parallel zueinander ausgerichteten Armen annehmen und in den Säulen mit einer starken Neigung zur Senkrechten der Säulenlängsachse angeordnet sind.^[37] Diese geneigte Anordnung der aromatischen Segmente kann, wie oben beschrieben, die effektive Grenzflächenkrümmung verringern und die Bildung von mizellar kubischen Phasen verhindern. Zusätzlich erlaubt diese Anordnung eine dichte Packung der aromatischen Segmente, was die Kolumnen zusätzlich stabilisiert und dadurch den Übergang zu sphärischen Aggregaten erschwert, in welchen diese Parallelorganisation der aromatischen Segmente beeinträchtigen sein würde. Wenn jedoch die Länge der drei Arme unterschiedlich ist (Verbindung **45b**), führt die Mischung der aromatischen Segmente mit

unterschiedlicher Länge zu einer Störung der Packung der Aromaten, was deren stabilisierenden Effekt auf die Organisation in Säulen verringert. In diesem Fall ist die Vergrößerung der Grenzflächenkrümmung unter Bildung einer mizellaren kubischen Phase der bevorzugte Weg, um die aus der Diskrepanz zwischen dem Platzbedarf der aromatischen und der aliphatischen Segmente resultierende Frustration abzubauen. Ähnliche Effekte können beobachtet werden, wenn starre Segmente wie Biphenyleinheiten in dendritische Moleküle eingebaut werden.^[87]

Zusätzlich führt die geneigte Anordnung aromatischer Segmente auch zu einer dichteren Packung, was oft die Ausbildung helikaler Überstrukturen in kolumnaren Aggregaten begünstigt. Dies führt wiederum zu einer Korrelation zwischen den helikalen Kolumnen auf einem 3D-Gitter und zu einer erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeit entlang der Säulen.^[37,87,181]

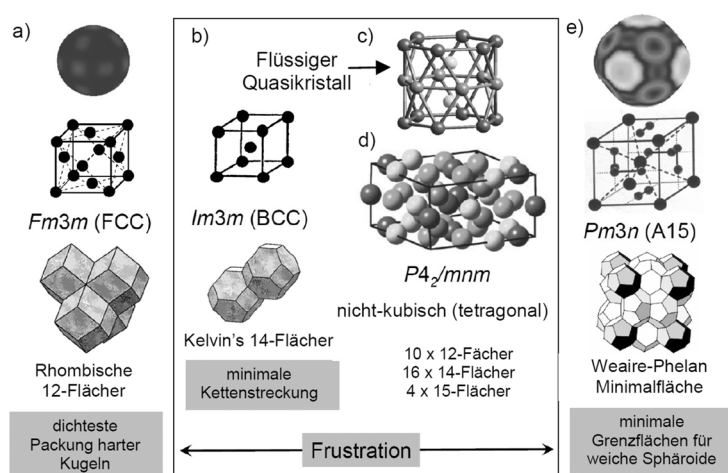


Abbildung 20. Selbstorganisation sphärischer Aggregate in Abhängigkeit von ihrer Deformierbarkeit und die dazugehörigen Voronoi-Polyeder mit minimierten Grenzflächen zwischen den Aggregaten. Inspiriert durch Lit. [137, 183]. Wiedergegeben aus Lit. [120d] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2012.

4. Organisationsformen sphärischer Aggregate

4.1. Von kubischen $Pm\bar{3}n$ - zu $Im\bar{3}m$ - und tetragonalen 3D-Phasen

Wie in Abbildung 7 dargestellt, kann man Mesophasen anhand der Geometrie der supramolekularen Aggregate (Schichten, Netze, Säulen, sphärische Aggregate) unterscheiden. Die Packung der Aggregate im Raum erfolgt dabei mit konstantem Abstand zwischen diesen und unter gleichzeitiger Minimierung der resultierenden Grenzflächen auf einem ein-, zwei- oder dreidimensionalen Gitter. Für die Packung von Schichten und Säulen ist die Situation relativ einfach, da es nur jeweils eine Möglichkeit gibt. So weist die hexagonale Wabenstruktur das kleinste Grenzfläche/Volumen-Verhältnis auf und repräsentiert somit die optimale Lösung für die Grenzflächen zwischen Säulen mit kreisförmigem Querschnitt (Abbildung 7c), was zur Dominanz der Col_{hex} -Phasen führt. Demgegenüber ist das Problem der optimierten Packung von sphärischen Aggregaten im 3D-Raum wesentlich komplexer, und erst kürzlich konnte nachgewiesen werden, dass der Weaire-Phelan-Schaum, bestehend aus zwei Dodekaedern und sechs Tetradekaedern pro Elementarzelle (Abbildung 7d),^[182] die optimale Lösung für die Packung weicher (leicht deformierbarer) sphärischer Objekte bei minimierten Grenzflächen darstellt. Interessanterweise repräsentiert dieser Schaum jene Minimalfäche, welche die 8 Mizellen im kubischen $Pm\bar{3}n$ -Gitter voneinander separiert (Schaum aus Voronoi-Polyedern, Abbildung 20e). Demgegenüber erlaubt das $Fm\bar{3}m$ -Gitter (ausschließlich aus Dodekaedern bestehend) die dichteste Packung harter Kugeln (Abbildung 20a).^[183] Der Schaum aus Tetradekaedern, welcher zuvor als der Schaum mit dem kleinsten Oberfläche/Volumen-Verhältnis angesehen wurde (Kelvin-Problem), erlaubt die beste Packung von sphärischen Objekten mit mittlerer Härte und entspricht der Raumgruppe $Im\bar{3}m$. Im Falle molekularer Aggregate mit einer Peripherie aus Alkylketten erlaubt dieses Gitter eine Packung mit minimaler Streckung

der Ketten (Abbildung 20b).^[137] Es gibt aber mindestens zwei weitere komplexere Lösungen für die Packung von sphärischen Objekten im Raum; beide wurden kürzlich von Ungar et al. für Packungen von kugelförmigen Dendrimer-Aggregaten gefunden.^[137] Eine von diesen hat ein tetragonales $P4_2/mnm$ -Gitter^[132,184–186] und beinhaltet insgesamt 30 sphärische Aggregate auf fünf kristallographisch unterschiedlichen Positionen (Abbildung 20d). Die andere ist eine quasiperiodische Packung mit 12-zähliger Symmetrie, welche im nächsten Abschnitt beschrieben werden soll.^[187]

Das relativ komplizierte $Pm\bar{3}n$ -Gitter repräsentiert die bei weitem häufigste Struktur mizellar kubischer Phasen, obwohl es nur eine geringe Packungsdichte besitzt (die Packungsdichte für harte Kugeln: 0.524 entspricht der in einem nichtzentrierten kubischen Gitter!). Im Gegensatz dazu ist das einfachere $Im\bar{3}m$ -Gitter mit einer wesentlich größeren Packungsdichte (Packungsdichte für harte Kugeln: 0.680) sehr selten.^[137] Es ist bemerkenswert, dass eine ähnliche Häufigkeitsverteilung bei Metall-Legierungen gefunden wurde, wobei viele Metalle aufgrund der nur teilweise gefüllten d- und f-Orbitale als weiche Kugeln betrachtet werden können, sehr ähnlich zu den sphärischen mizellaren Aggregaten, welche in der Regel eine leicht deformierbare Oberfläche aus Alkylketten besitzen.^[188] Diese weichen Übergangsmetallatome und Mizellen vermeiden größere Zwischenräume als tetraedrische (tetrahedral closed packed structures; TCP, Frank-Kaspar-Phasen),^[189] wie sie in den Gittern mit $Pm\bar{3}n$ - (A15-Phasen) und $P4_2/mnm$ -Raumgruppen (σ -Phasen) ausschließlich vorkommen. Größere oktagonale Hohlräume würden eine stärkere Streckung der Alkylketten erfordern, um diese Lücken vollständig zu füllen, was wiederum energetisch ungünstig ist.^[190] Tatsächlich konnten die dichtesten Kugelpackungen, das flächenzentrierte $Fm\bar{3}m$ -Gitter und die 3D-hexagonale Packung (HPC, Packungsdichte für harte Kugeln in beiden Fällen: 0.7405) bisher für keine thermotrop kubische LC-Phase rein organischer Verbindungen nachgewiesen werden (siehe aber Abschnitt 5.2 über Gold-Nanopartikel).

Abgesehen von diesen allgemeinen Aussagen sind aber gegenwärtig keine präzisen Vorhersagen über die verschiedenen Organisationsformen der sphärischen Aggregate in Abhängigkeit von der molekularen Struktur möglich.^[12,87,132,134,180,191–196] Die breiteste systematische Studie bezüglich der Phasensequenz $Pm\bar{3}n$ – $Im\bar{3}m$ wurde an Alkalimetallsalzen der 3,4,5-Trialkoxybenzoesäuren **27** (Abbildung 14) durchgeführt.^[132] Kleine Alkalimetallionen (Li, Na) und kurze Alkylketten führen zu temperaturabhängigen Phasensequenzen Col_{hex} – $Cub_I/Im\bar{3}m$ –Iso. Vergrößerung der Aggregate, entweder durch größere Alkalimetallionen oder durch Verlängerung der Alkylketten begünstigt die $Pm\bar{3}n$ -Phase. Für diese Verbindungen wird mit steigender Temperatur die Phasensequenz Col_{hex} – $Cub_I/Pm\bar{3}n$ – $Cub_I/Im\bar{3}m$ –Iso gefunden, d. h., die $Cub_I/Pm\bar{3}n$ -Phase ist die der kolumnaren Phase unmittelbar benachbarte kubische Phase.^[132]

In Anbetracht der Dominanz der $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe unter den mizellar kubischen Phasen sollte auch erwähnt werden, dass neben der bisher berücksichtigten Packung von acht kugelförmigen Mizellen (Abbildung 21 a) noch weitere

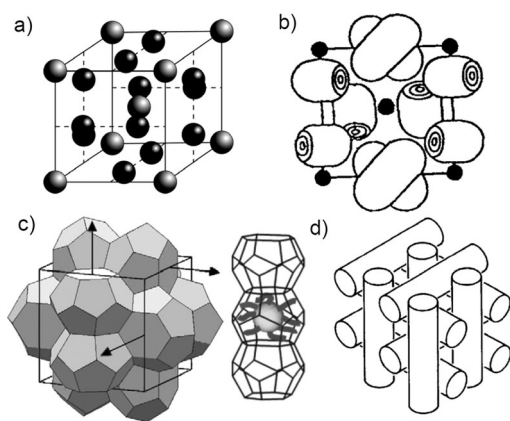


Abbildung 21. Verschiedene Modelle für die mizellar kubischen Phasen mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe: a) Packung von acht kugelförmigen Aggregaten, b) Packung von acht kurzen Zylindern mit unterschiedlicher Rotationsunordnung, c) Weaire-Phelan-Schaum mit scheibenförmig deformierten Aggregaten in den Tetradekaedern; die Pfeile kennzeichnen die Richtungen abgeschnürter Säulen, welche beim Verschmelzen dieser Aggregate resultieren würden, d) Gitter aus Säulen.^[136,191]

Packungsmöglichkeiten für diese Struktur existieren könnten. Tatsächlich erfordert dieses Gitter eine leichte Abweichung von einer exakt sphärischen Gestalt für die Mizellen auf den Flächen der Elementarzelle (in den Tetradekaedern).^[87,136] Dieses Gitter ermöglicht aber auch eine dichte Packung kurzer stäbchenförmiger Moleküle, wie sie für kristalline Phasen zweiatomiger Gase (γ -O₂, β -F₂ und N₂) gefunden wurde.^[197] Diese Struktur wurde ursprünglich von Fontell et al.^[198] auf die mizellar kubischen Phasen lyotroper Systeme übertragen^[199] und von uns als ein alternatives Modell für die Organisation konischer amphiphiler Mesogene in den thermotropen $Pm\bar{3}n$ -Phasen vorgeschlagen.^[113] In diesem Modell (Abbildung 21 b) sind acht kurze Stäbchen, welche als Segmente der Kolumnen der benachbarten hexagonal kolumnaren Phase angesehen werden können, im Zentrum, an den

Ecken und paarweise auf den Flächen der Elementarzelle angeordnet. Diejenigen im Zentrum und an den Ecken sind vollständig ungeordnet, wohingegen jene auf den Flächen nur um ihre Längsachse rotieren. In einem anderen Modell wurde vorgeschlagen, dass die Mizellen auf den Flächen scheibenförmig deformiert sind.^[200] Solche scheibenförmig deformierte Mizellen können besser die sechs Tetradekaeder auf den Flächen der Elementarzelle ausfüllen und begünstigen somit die $Cub_I/Pm\bar{3}n$ -Struktur. Kugelförmige Mizellen erlauben demgegenüber eine bessere Verzahnung der Alkylketten benachbarter Mizellen, was das $Im\bar{3}m$ -Gitter begünstigt.^[190] Diese Modelle sind schwer zu unterscheiden, da Röntgenbeugungsuntersuchungen nur ein zeitlich gemitteltes Abbild geben und Elektronendichterechnungen eine begrenzte räumliche Auflösung ermöglichen. Daher sollten diese weiterhin als mögliche alternative Packungsmodelle berücksichtigt werden, insbesondere für die kubischen $Pm\bar{3}n$ -Phasen scheibenförmiger Mesogene.^[145,147] Sogar eine Struktur aus abgeschnürten Säulen parallel zu den (1,1,1)-Richtungen ist prinzipiell denkbar (Abbildung 21 c).^[191,201,202] Eine solche Struktur hätte Ähnlichkeit mit der Packung der Doppeltwistzylinder in den kubischen Gittern der Blauen Typ-II-Phasen hochverdrillter chiral nematischer Phasen (Abbildung 21 d).^[203]

4.2. Flüssige Quasikristalle

Nichtkubische Packungen von sphärischen Aggregaten wurden von Ungar und Percec et al. gefunden, darunter eine 3D-tetragonale Phase mit $P4_2/mnm$ -Raumgruppe und erste Beispiele für flüssige Quasikristalle (LQC) mit dodekagonalen Symmetrie.^[187] Um diese Mesophasenstrukturen zu verstehen, kann man die Anordnung der Mizellen in Form von übereinander gepackten 2D-Netzen darstellen, wobei die Mizellen die Knoten der Netze bilden (Abbildung 22) und diese Netze übereinander zur 3D-Struktur gepackt sind. Die Mizellen befinden sich auf unterschiedlich dicht besetzten Netzen, welche alternieren. In einer vereinfachten Betrachtung werden die weniger besetzten Netze (große Kreise) als

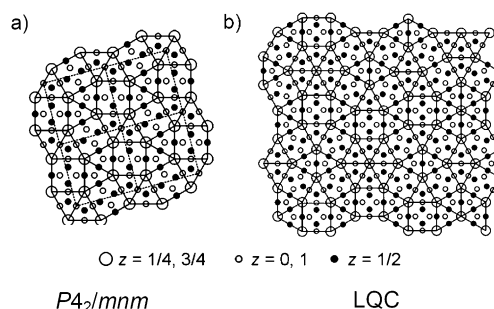


Abbildung 22. Modelle der Packungen a) in der tetragonalen $P4_2/mnm$ -Phase und b) im dodekagonalen LQC. In den Modellen sind die Mizellen zu Netzen verknüpft, die weniger besetzten Netze (große Kreise) sind dargestellt und mit den Mizellen in den darüber und darunter liegenden dichter gepackten Netzen (kleine Kreise und schwarze Punkte) dekoriert.^[187b] Wiedergegeben aus Lit. [187b] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2011.

das Hauptmotiv betrachtet, welches mit den Mizellen in den darüber und darunter liegenden dichter gepackten Netzen (kleine Kreise und schwarze Punkte) dekoriert ist.^[187]

Abbildung 22a zeigt das resultierende Parkettierungsmuster der $P4_2/nnm$ -Phase; die Anordnung der Mizellen in den weniger besetzten Ebenen ergibt ein Parkettierungsmuster bestehend aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken im Verhältnis 1:2. Es gibt zahlreiche weitere Parkettierungsmuster aus Quadraten und gleichseitigen Dreiecken mit verschiedenen anderen Verhältnissen.^[204] Bei einem Verhältnis von Quadraten zu Dreiecken von 1:2.31^[205,206] geht die periodische Ordnung der Mizellen in diesem 2D-Netz verloren, wobei allerdings eine Orientierungsfernordnung der Quadrate und Dreiecke erhalten bleibt (Abbildung 22b). Dies führt zu einer „kristallographisch verbotenen“ dodekagonalen Symmetrie in den LQC-Phasen. Dodekagonale Quasikristalle wurden bereits kurz nach Shechtmans Entdeckung der Quasikristalle^[207] in Metalllegierungen gefunden.^[208] Der von Ungar et al. beschriebene LQC, bestehend aus den sphärischen Aggregaten des Dendrons **48a** (Abbildung 23), repräsentiert die erste fluide quasiperiodische Anordnung von sphärischen Aggregaten.^[209,210]

In der Zwischenzeit wurden flüssige Quasikristalle mit dodekagonaler Symmetrie bei mehr als 20 dendritischen Molekülen gefunden, repräsentative Beispiele sind in Abbildung 23 dargestellt.^[187,194,211] Obwohl es zur Zeit keine genauen Regeln für das Design von LQC gibt, scheinen relativ

starke kohäsive Kräfte im Bereich der Molekülspitze dendritischer Moleküle (OH-, COOH-Gruppen oder Alkalimetallcarboxylate, Verbindungen **48–51**) notwendig zu sein, um ein Expandieren der mizellaren Aggregate und die Ausbildung alternativer Organisationsformen (vgl. Abschnitt 6) zu verhindern. Auf ähnliche Weise kann die kovalente Verknüpfung der Dendrone über eine multivalente Zentraleinheit ebenfalls zu LQC führen (siehe Triphenylen **52**); auch das 3,5-Substitutionsmuster an den dendritischen Verzweigungen scheint sich günstig auf die Bildung von LQC auszuwirken.^[187b,211c]

Erst kürzlich wurden dodekagonale quasikristalline Kugelpackungen auch bei Blockcopolymeren,^[212] in Kolloiden^[213] und in lyotropen Systemen gefunden. In letzterem Fall diente der lyotrope LQC als Templat für einen Sol-Gel-Prozess, und das verbleibende Siliciumdioxid-Replika repräsentiert einen Schaum bestehend aus den Voronoi-Polyedern dieser quasikristallinen Packung von Mizellen.^[214] 2D-dodekagonale quasikristalline Packungen in der Ebene wurden in Monoschichten von Nanopartikeln realisiert,^[215] und von Dotera et al. wurde eine quasiperiodische 2D-Packung mit dodekagonaler Symmetrie, bestehend aus prismatischen Kompartimenten mit quadratischem und dreieckigem Querschnitt im Verhältnis 1:2.31 als Morphologie in Mischungen von Triblock-Sternpolymeren mit anderen Polymeren gefunden.^[206]

5. Packungen von sphärischen Nanoojekten in Flüssigkristalltemplaten

5.1. Silsesquioxane, Fullerene und Metallcluster

Die Selbstorganisationskräfte dendritischer, stäbchenförmiger, scheibenförmiger und anderer Einheiten können auch genutzt werden, um größere sphärische Moleküle wie Fullerene, Silsesquioxane und Polyoxometallate und noch größere Nanoobjekte auf definierte Weise im Raum zu organisieren. So wurden Polyoxometallate und andere Metallocluster in lamellaren Phasen integriert,^[216,217] und lamellare und kolumnare Anordnungen wurden mit Fullerenen^[218] und Silsesquioxanen realisiert.^[219,220] Diese sphärischen Objekte segregieren oft in eigenen Domänen innerhalb der von den mesogenen Gruppen gebildeten lamellaren und kolumnaren Aggregate. Dies führt häufig zu einer zusätzlichen Nahordnung und in einigen Fällen auch zu einer Fernordnung zwischen diesen sphärischen Objekten innerhalb der LC-Aggregate.

Besonders die laterale Anbindung stäbchenförmiger Mesogene an Silsesquioxane und andere Oligosiloxangerüste (z. B. **52** in Abbildung 24)^[221] oder an Fullerene^[218,222] wurde intensiv untersucht. In den meisten Fällen wurden nematische Phasen mit cybotaktischen Clustern kolumnarer Aggregate gefunden. Dies ist das Resultat der Konkurrenz zwischen dem mesophasenstabilisierenden Effekt der molekularen Vororganisation der Einzelmesogene einerseits und der Störung der Parallelordnung der stäbchenförmigen Einheiten durch die voluminösen seitlich angebundenen sphärischen Gruppen andererseits. Für Supermoleküle mit lateral angebundenen

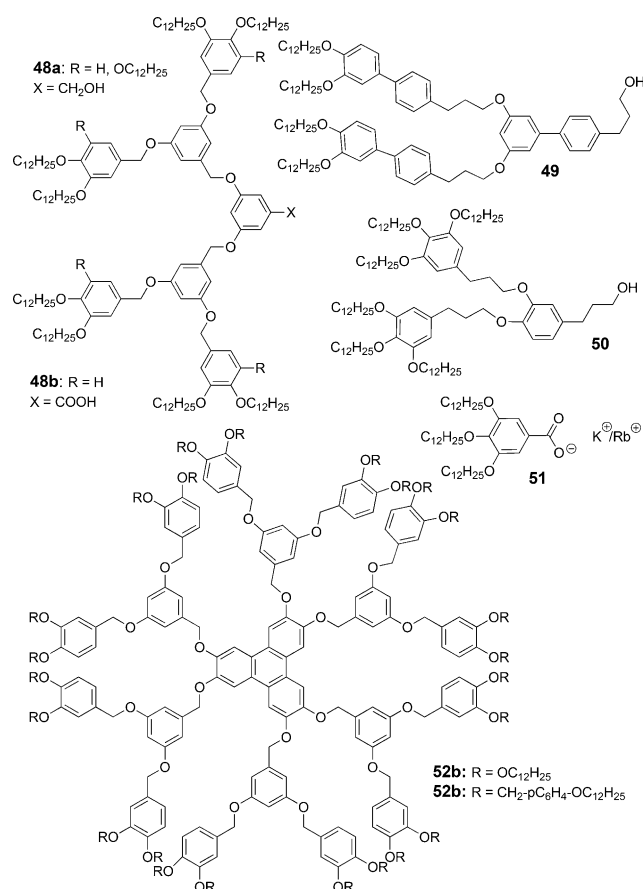


Abbildung 23. Beispiele von Molekülen mit LQC-Phasen.^[187b]

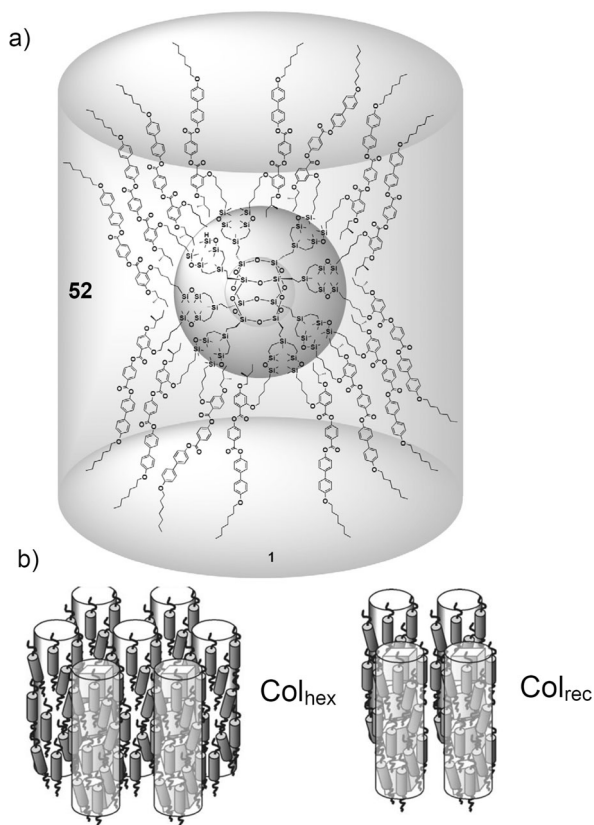


Abbildung 24. a) Supermolekulares Mesogen **52** mit lateral angeknüpften stäbchenförmigen mesogenen Einheiten an einer sphärischen Silsesquioxan-Zentraleinheit und b) schematische Darstellung der kolumnaren Phasen dieses Mesogens. Wiedergegeben aus Lit. [223a] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2008.

Siloxaneinheiten wurden bei verringerter Temperatur in einigen Fällen auch kolumnare Phasen beobachtet (Abbildung 24b). In diesen sind die sphärischen Einheiten zu Säulen gestapelt, und um diese Säulen bilden die parallel ausgerichteten stäbchenförmigen Mesogene ein „nematisches“ Kontinuum.^[223–225] Diese Organisationsform scheint ziemlich verbreitet zu sein, da sie beispielsweise auch für Gold-Nanopartikel (siehe nächster Abschnitt) und T-förmige faziale Polyphiphile beobachtet wurde (siehe Abschnitt 8.5.2).

5.2. Flüssigkristalline Gold-Nanopartikel

Flüssigkristalline Selbstorganisation ist auch ein geeignetes Mittel, um Nanopartikel in definierter Weise räumlich zu organisieren.^[226] Der Schwerpunkt liegt hier auf sphärischen Gold-Nanopartikeln (GNP) mit einem oder wenigen Nanometern Durchmesser, für die kürzlich von verschiedenen Gruppen eine besonders große Vielfalt flüssigkristalliner Strukturen realisiert wurde.^[196,227,228] Zwei Grundtypen von GNP können unterschieden werden, Einschalen- und Doppelschalen-GNP. Bei Einschalen-GNP ist die Oberfläche der GNP mit einer Mischschicht aus mesogenen Thiolen (Liganden) und nichtmesogenen *n*-Alkanthiolen (Coliganden) belegt; diese werden in der Regel mithilfe der Brust-Au-

stauchreaktion erhalten.^[229] Hier haben das Ligand/Coligand-Verhältnis und die Länge der Alkylketten der Coliganden einen großen Einfluss auf die Selbstorganisation der GNP. Darüber hinaus haben Liganden und Coliganden im Temperaturbereich der LC-Phasen meist keine fixen Positionen an der Oberfläche der GNP und können sich auf dieser bewegen. Daher kann sich die Position der Mesogene und somit die Gestalt der GNP-Mesogen-Komplexe während der Selbstorganisationsprozesse ändern (Abbildung 26a), was einen großen Einfluss auf die Phasenstruktur hat und zu Hystereseffekten führen kann, wenn die Beweglichkeit der Liganden und Coliganden an der Oberfläche langsam ist.

Bei Doppelschalen-GNP wird die Oberfläche zunächst vollständig mit COOH-terminierten *n*-Alkanthiolen belegt, und Amin-funktionalisierte mesogene Liganden werden erst in einem zweiten Schritt durch ionische Selbstassemblierung angefügt. In den meisten Fällen wurden dendritische und stäbchenförmige Liganden verwendet, wohingegen scheibenförmige und Bent-Core-Mesogene bisher seltener zum Einsatz kamen.^[228,230,231]

Die GNP mit dendritischen Liganden besitzen eine mehr oder weniger sphärische Gestalt und bilden daher zumeist mikellar kubische Phasen. Bemerkenswerterweise sind die gefundenen Raumgruppen der kubischen Gitter der so modifizierten GNP in den meisten Fällen verschieden, sowohl von denen der sphärischen Aggregate der Dendrone selbst (siehe Abschnitt 4), als auch von den für die monodispersen nichtmodifizierten GNP typischen dichtesten Kugelpackungen im kubischen *Im* $\bar{3}m$ -Gitter und in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (HCP; hexagonal closed packing).^[232] Es erscheint somit, dass einerseits die GNP-Oberfläche durch die dendritischen Liganden weicher wird, d. h. dass die Minimierung der Grenzflächen wichtiger wird, andererseits aber die relativ großen und harten GNP-Kerne die Selbstorganisation der Dendrone in Richtung der dichtesten Kugelpackungen verschieben (Abbildung 20). So wurde beispiels-

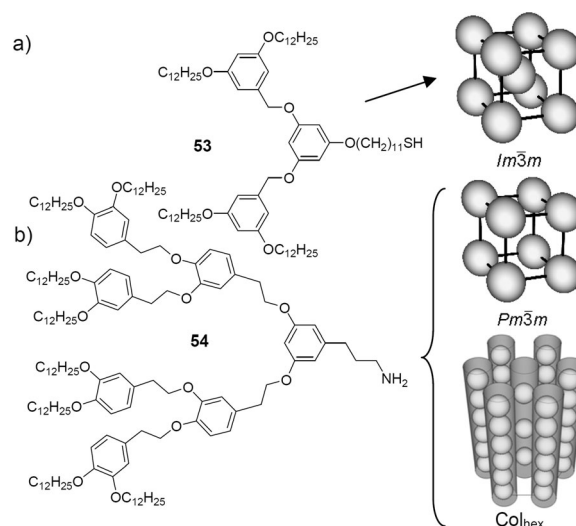


Abbildung 25. Beispiele dendritischer Liganden und selbstorganisierter GNP-Gitter der mit diesen erhaltenen a) Einschalen-^[196] und b) Doppelschalen-GNP.^[227] Mit Modifikationen wiedergegeben aus Lit. [227] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2012.

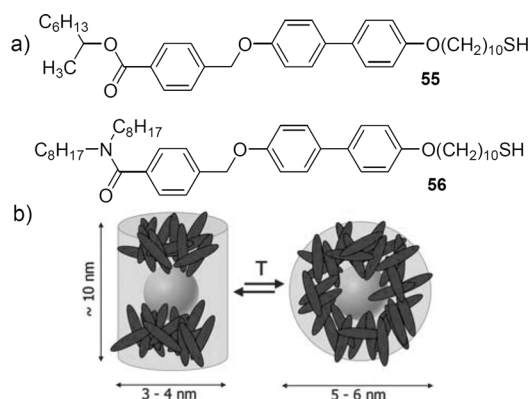


Abbildung 26. a) Stäbchenförmige Mesogene für die terminale Anbindung an Einschalen-GNP und b) die Reorganisation der Mesogene an der Oberfläche der GNP.^[237] Wiedergegeben aus Lit. [237] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

weise für das Einschalen-GNP **53** das sehr seltene kubische $Im\bar{3}m$ -Gitter gefunden,^[196] wohingegen das normalerweise dominierende $Pm\bar{3}n$ -Gitter bisher noch nicht für GNP-Gitter beobachtet wurde (Abbildung 25 a). Eine kubische Phase mit nichtzentriertem $Pm\bar{3}m$ -Gitter wurde für Doppelschalen-GNP mit den Dendronen **54** an der Oberfläche gefunden (Abbildung 25 b).^[227] Dieser kubische Phasentyp war vorher lediglich für Polonium als einziges Metall und für die Packung von Kolloiden mit kubischer Gestalt bekannt.^[233,234] Es scheint, dass in diesem Fall die Selbstorganisation durch die dichteste Packung der relativ harten GNP-Kerne mit geladener Oberflächenschicht dominiert wird; die über ionische Wechselwirkungen daran gebundenen dendritischen Einheiten füllen die in diesem Gitter resultierenden, relativ großen oktaedrischen Hohlräume effektiv aus. Zusätzlich zu dieser kubischen Phase wurde für GNP + **54** auch eine hexagonal kolumnare Struktur beobachtet (Abbildung 25 b). Allerdings hat dieses hexagonale Gitter eine komplexere Struktur als gewöhnliche Col_{hex} -Phasen, da dicht und weniger dicht besetzte Säulen aus GNP miteinander kombiniert sind; die weniger dicht gepackten Säulen befinden sich auf dem hexagonalen Gitter, wohingegen die dichter gepackten Säulen auf den Ecken des dazugehörigen Voronoi-Gitters positioniert sind.^[227]

Stäbchenförmige Thiole können entweder terminal (end-on) oder lateral (side-on) mit den GNP verknüpft werden. Die end-on-Topologie stabilisiert lamellare Strukturen (smektische Phasen), wobei typischerweise eine Nahordnung der GNP in den Schichten ohne Korrelation ihrer Position in benachbarten Schichten beobachtet wird.^[235–237] Für GNP mit Oberflächenbelegungen aus *n*-Alkanthiolen und end-on fixierten stäbchenförmigen Liganden mit verzweigten Endketten (**55**; Ligand/Coligand ca. 1:1; Gesamtzahl der Liganden/GNP ca. 80) wurden struktur- und temperaturabhängige Übergänge von einer Nah- zu einer Fernordnung der GNP beobachtet, welche mit Übergängen von einer einfachen Schichtstruktur zu komplexeren Phasenstrukturen mit 2D- oder 3D-Gittern verbunden sind.^[237] Diese Übergänge sind mit einer Umverteilung der mesogenen Liganden auf der Goldoberfläche verknüpft, welche die Gestalt der GNP-Mesogen-

Komplexe von sphärisch zu zylinderförmig ändert (Abbildung 26 b, von rechts nach links). In der smektischen Phase sind die Alkylketten der Coliganden am Äquator der GNP konzentriert, wohingegen die parallel organisierten Mesogene an den Polen konzentriert sind, was zu einer insgesamt zylinderförmigen Gestalt führt und gleichzeitig die Segregation der starren und polareren aromatischen Segmente von den flexiblen und unpolaren Alkylketten (Endgruppen der Mesogene, Spacereinheiten und Alkylketten der Coliganden) begünstigt. Die Länge der Alkylketten der Coliganden hat eine große Bedeutung für die Mesophasenstruktur, da lange Alkylketten eine größere Segregationstendenz aufweisen und gleichzeitig, als Folge der „aliphatischen Expansion“ des Äquators der GNP, zu einer stärkeren sterischen Störung der Schichtstruktur führen. Eine starke Störung der Schichten durch besonders lange Coliganden führt bei GNP mit den Liganden **55** zum Aufbrechen der Schichten und Bildung einer raumzentrierten orthorhombischen 3D-Phase, in der sich die Mesogen-GNP-Supermoleküle in Säulen senkrecht zu den Schichten anordnen.^[237a] Die versetzte Anordnung der GNP benachbarter Säulen im $R\bar{3}m$ -Gitter maximiert die Mischung der terminalen Alkylketten mit den Alkylketten der Coliganden am GNP-Äquator und minimiert die sterische Störung durch die Coliganden. Für GNP mit den Liganden **56** erfolgt demgegenüber bei Temperaturerhöhung ein Aufbrechen der Schichten in die andere Raumrichtung, d. h. entlang der Schichten, sodass die Säulen der GNP in diesem Fall parallel zu den ursprünglichen Schichten ausgebildet werden.^[237b]

Eine ungewöhnliche Besonderheit der Flüssigkristallphasen von GNP ist, dass die optisch beobachteten Texturen häufig nicht mit den röntgenographisch bestimmten Phasentypen übereinstimmen. Die meisten dieser LC-Phasen erscheinen zwischen gekreuzten Polarisatoren entweder isotrop, nur schwach doppelbrechend^[237] oder mit einer nematischen Schlierentextur,^[238] obwohl scharfe Röntgenreflexe das Vorhandensein gut ausgebildeter smektischer, kolumnarer oder nichtkubischer 3D-geordneter Phasen belegen. Das bedeutet, dass die selbst nicht doppelbrechenden Nanopartikel positionsferngeordnet sind und somit den Phasentyp bestimmen, wohingegen die doppelbrechenden mesogenen Einheiten im Kontinuum zwischen den Nanopartikeln keine Positionsfernordnung aufweisen und ungeordnet sind oder nur eine Orientierungsfernordnung aufweisen. Trotzdem haben die mesogenen Einheiten einen dominierenden Einfluss auf die Anordnung der GNP.

Eine Serie verschiedener LC-Phasenstrukturen wurde auch für Hybridstrukturen aus GNP und lateral (side-on) angebundenen stäbchenförmigen Mesogenen gefunden (Abbildung 27).^[238,239] Neben hexagonalen (Col_{hex}) und rechtwinkligen ($Col_{rec}/c2mm$) kolumnaren Phasen sind dies insbesondere verschiedene Typen von 3D-Strukturen, wie die 3D-hexagonale Kugelpackung ($P6/mmm$), die flächenzentrierte kubische Kugelpackung ($Fm\bar{3}m$) und eine rhomboedrische 3D-Phase ($R\bar{3}m$). Typische nematische Schlierentexturen weisen auf eine Orientierungsfernordnung der stäbchenförmigen mesogenen Einheiten hin. Die aliphatischen Coliganden finden sich bevorzugt an den Polen der GNP, und die Mesogene umgeben den Äquator, d. h., die

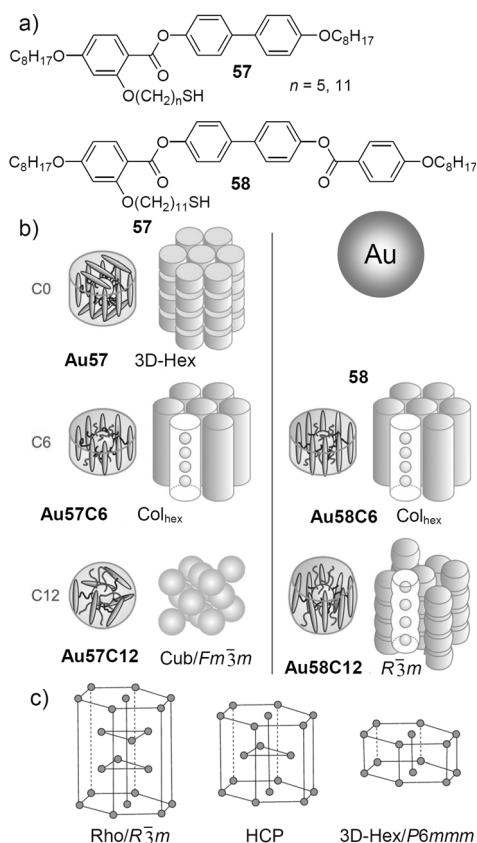


Abbildung 27. a,b) LC-Phasen von GNP mit lateral angeordneten stäbchenförmigen Mesogenen^[238] und c) die 3D-Gitter basierend auf einer hexagonalen Packung der GNP (HCP, hexagonal dichteste Kugelpackung). b) Mit Modifikationen wiedergegeben aus Ref. [238b] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

bevorzugten Positionen von Liganden und Coliganden sind im Vergleich zu GNP mit terminal angeordneten mesogenen Einheiten vertauscht. Dies begünstigt die Packung der GNP in Ketten entlang von Säulen. Die Art der Korrelation zwischen diesen Säulen, und damit der Mesophasentyp, hängt im Wesentlichen von der Länge der stäbchenförmigen Mesogene, dem Verhältnis zwischen Ligand und Coligand und der Länge der Alkylketten der Coliganden ab. Bei einem mittleren Ligand/Coligand-Verhältnis sind die Säulen der GNP-Ketten auf einem hexagonalen 2D-Gitter angeordnet, wobei die Mesogene diese Säulen umgeben und vorzugsweise parallel zu diesen ausgerichtet sind, so wie es auch für die Col_{hex}-Phase des supermolekularen Mesogens **52** mit Silsesquioxangerüst gefunden wurde (Abbildung 24b). Eine zusätzliche periodische Ordnung entlang der Säulen trat bei **Au57** mit vollständiger Oberflächenbedeckung des GNP mit den Liganden **57** auf (Abbildung 27). Die Korrelation der GNP benachbarter Säulen erfolgt hier ohne Versatz und führt somit zu einer 3D-hexagonalen Packung der GNP auf einem *P6/mmm*-Gitter. Für die GNP **Au57C6** und **Au58C6** mit zusätzlichen C₆H₁₃SH (**C6**)-Coliganden wurden gewöhnliche hexagonal kolumnare Phasen ohne zusätzliche Korrelation der GNP entlang der Säulen beobachtet. **Au58C12** mit längeren Coliganden bildet demgegenüber eine rhomboedrische 3D-Phase (*R3m*) mit Periodizität entlang der Säulen und

einer longitudinalen Verschiebung benachbarter Säulen um 1/3 der intrakolumnaren Periode (Abbildung 27). Somit bestimmt hier der Coligand ganz wesentlich die Art der Korrelation zwischen den Säulen.

Nur der Komplex **Au57C12** weist eine kubische Phase mit flächenzentriertem Gitter (*Fm3m*) auf. Man nimmt an, dass dies das Resultat der geringeren Formanisotropie der kürzeren Liganden **57** in Kombination mit einem längeren **C12**-Coliganden ist, was zu einem Verlust der Orientierungsfernordnung der Liganden führt. Als Folge davon geht die Ordnung der GNP in Säulen verloren, und die GNP organisieren sich im nunmehr isotropen Kontinuum in einer dichtesten Kugelpackung auf einem kubischen *Fm3m*-Gitter.^[238b] Obwohl diese kubische Phase möglicherweise nur oberflächeninduziert ist, vervollständigt sie die Serie kubischer LC-Phasen sphärischer Objekte in Abbildung 20. Insgesamt ist die mesogene Selbstorganisation ein effektives Werkzeug, um Nanopartikel in einem Bottom-up-Ansatz in definierten 2D- und 3D-Anordnungen zu organisieren, was von großem Interesse für deren Anwendung in photonischen und Metamaterialien ist.^[239,240]

6. Vesikuläre Flüssigkristallphasen

Vesikuläre LC-Phasen stellen einen neuen Typ flüssigkristalliner Phasen mit zellulärer Struktur dar. Diese bestehen aus zylindrischen, sphärischen oder polyedrischen Aggregaten mit Wänden aus gekrümmten Einzel- oder Doppelschichten, wobei in der Regel der resultierende Innenraum aus dem gleichen Material besteht wie das Kontinuum um die Aggregate herum. Allerdings können, wie weiter unten dargestellt, in bestimmten Fällen Innenraum und Kontinuum auch verschieden sein. Diese LC-Phasen, welche als eine spezielle Form kolumnarer oder sphäroidisch kubischer Phasen mit Kern-Schale-Struktur angesehen werden können, wurde bereits 1958 von Luzzati und Skoulios für lyotrope hexagonal kolumnare Phasen wässriger Seifen gefunden. Diese Col_{hex}-Phasen weisen viel größere Gitterparametern als die ebenfalls beobachteten gewöhnlichen Col_{hex}-Phasen auf und wurden als „komplexe hexagonale Phasen“^[241] bezeichnet; diese bestehen aus Doppelschichtzylindern und können daher als vesikulär kolumnare Phasen betrachtet werden (Abbildung 28a).

Percec et al. beobachteten für dendritische Moleküle Übergänge von einfachen hexagonal kolumnaren und mizellar kubischen Phasen zu hexagonalen und kubischen LC-Phasen mit ungewöhnlich großen Gitterparametern.^[83] Derartige konische Moleküle mit amphiphiler Struktur bilden normalerweise infolge der Segregation der polaren Spitzen von der lipophilen Peripherie kolumnare oder mizellar kubische Phasen aus (siehe Abschnitt 3.3 und Abbildung 28b, Struktur A). Wenn bei solchen Molekülen der Kegel spitzer wird, und daher mehr Moleküle im Querschnitt der Kolumnen oder sphärischen Aggregate zu finden sind, nimmt der Durchmesser dieser Aggregate zu. Da reale Moleküle allerdings nicht beliebig spitz werden können, sondern aufgrund der Gestalt der Atome an der Spitze mehr oder weniger abgeflacht sind, bildet sich in derartig großen Aggregaten ein

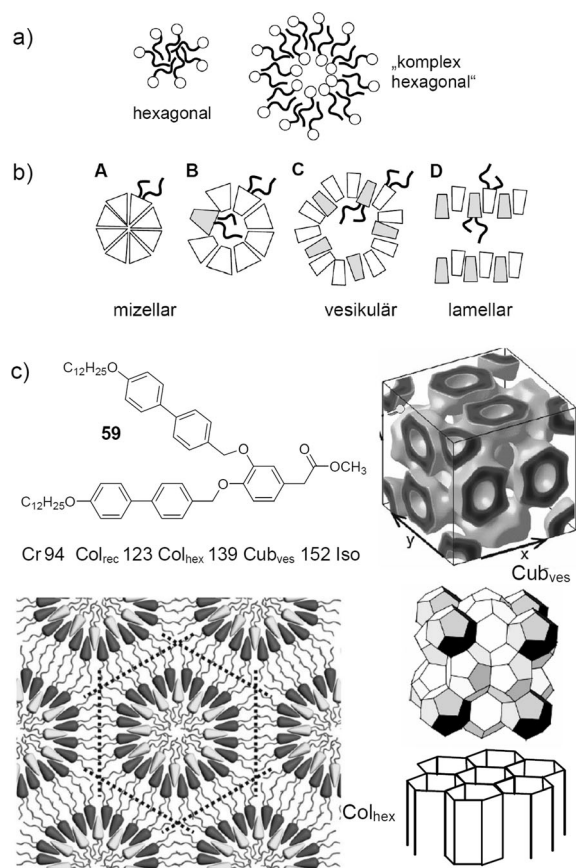


Abbildung 28. a) Hexagonale und „komplex“ hexagonal kolumnare Phasen einfacher Amphiphile. b) Übergang von mizellaren über vesikuläre zu lamellaren Phasen vom Doppelschichttyp bei Verringerung des Kegelwinkels und zunehmender Abflachung der Spitze kegelförmiger Moleküle (nur einige der Alkylketten sind dargestellt). c) Beispiel eines Moleküls, welches hexagonal kolumnare und vesikulär kubische Phasen vom Doppelschichttyp bildet, mit der Elektronendichtekarte der vesikulär kubischen Phase und Modellen der hexagonal kolumnaren und kubischen Phasen ($T/^{\circ}\text{C}$).^[83] Teilweise nachgebildet aus Lit. [83] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2010.

Hohlraum im Inneren, welcher gefüllt werden muss. Kleine Hohlräume können durch Fluktuationen ausgefüllt werden. Bei größeren Hohlräumen kann dies dadurch geschehen, dass einige Moleküle in entgegengesetzter Richtung eingebaut werden und diese dann ihre Alkylketten für die Füllung dieses Raumes zur Verfügung stellen (Abbildung 28b, Strukturen **B** und **C**). Bei weiterer Vergrößerung der Anzahl der invertierten Moleküle bilden sich dann vesikuläre LC-Phasen vom Doppelschichttyp (Abbildung 28b, Struktur **C** und Verbindung **59** in Abbildung 28c). Aufgrund der (interkalierten) Doppelschichtstruktur sind die vesikulären Aggregate dieser kubischen Phasen (etwa 100–1000 Moleküle) viel größer als die der mizellar kubischen Phasen (< 100 Moleküle); analoges gilt für die kolumnaren Phasen.^[83] Elektronendichtekarten der vesikulären kolumnaren und kubischen Phasen belegen eine verringerte Elektronendichte auf den Minimalflächen zwischen den Aggregaten (Voronoi-Waben und Voronoi-Polyeder) und im Inneren der Aggregate.^[83] Dies legt nahe, dass die Alkylketten sowohl auf diesen

Minimalflächen, d. h. zwischen den zellulären Strukturen, als auch in deren Innerem zu finden sind. Die aromatischen Segmente bilden somit die Innenflächen der polygonalen/polyedrischen Zellen, welche die Alkylkettenbereiche innerhalb und außerhalb der Zellen separieren. Diese Struktur führt zu einer entgegengesetzten Krümmung der Grenzflächen zwischen den aromatischen und aliphatischen Bereichen im Inneren und an der Außenseite der vesikulären Aggregate, was durch unterschiedliche Kettenfaltung, durch Interkalation der Ketten auf der Außenseite und eine ungleiche Anzahl von Molekülen in den inneren und den äußeren Schichten der Zellwände ausgeglichen werden muss. Aufgrund der Größe der Aggregate ist darüber hinaus eine signifikante Deformierung der zylindrischen und sphärischen Aggregate zu polygonalen Zylindern bzw. Polyedern notwendig, um die Zwischenräume zwischen den vesikulären Aggregaten effizient auszufüllen, d. h., diese passen sich der Gestalt der jeweiligen Voronoi-Zellen an (Abbildung 28c).^[83]

Alternativ können aber bei antiparalleler Organisation auch lamellare Phasen entstehen (Abbildung 2b, Struktur **D**). Die Bildung von Schichten mit einer mehr oder weniger stark interkalierten Doppelschichtstruktur anstelle von kolumnaren oder mizellaren Aggregaten wird durch Moleküle mit einer weniger ausgeprägten Keilform, mit relativ geringer Amphiphilie (weniger polare Spitzen) und durch den Einbau von „smektogenen“ rigiden Einheiten (1,4-substituierte Benzolringe, 2,6-substituierte Naphthaline, 4,4'-substituierte Biphenyle usw.) begünstigt. Die spontane Krümmung der Schichten ist in diesem Fall überraschend, da weder die Gestalt der Moleküle noch die relativen Volumina der inkompatiblen Molekülteile (Alkylketten, aromatische Segmente) dies erwarten lassen. Möglicherweise gibt es eine Diskrepanz zwischen den durch Segregation resultierenden internen Grenzflächen und Packungsbeschränkungen aufgrund der molekularen Gestalt, welche eine strikt antiparallele Packung verhindern, flache Schichten somit destabilisieren und eine Krümmung der Schichten begünstigen. Die genauen Zusammenhänge sind bisher noch nicht bekannt.

Ein weiterer Typ vesikulär kolumnarer Phasen wurde von Lee et al. für gebogene Oligophenylene **60** mit voluminösen lateralen Polyetherketten auf der konvexen Seite (Abbildung 29a) beschrieben.^[242] In diesem Fall sind die Oligophenylene senkrecht zur Kolumnenlängsachse orientiert, was hexagonale Zylinder begünstigt. Der im Inneren der Zylinder resultierende Hohlraum wird dadurch gefüllt, dass einige Moleküle eine entgegengesetzte Orientierung mit ihren Spitzen nach innen einnehmen, wodurch die Ketten dieser Moleküle den Innenraum ausfüllen können. Dies erfolgt allerdings auf Kosten der exakt hexagonalen Gestalt der Kolumnen und kann bei niedriger Temperatur zur Verringerung der Symmetrie des 2D-Gitters führen. Bei höherer Temperatur erfolgt eine räumliche und zeitliche Mittelung der Säulenquerschnitte, sodass mittels Röntgenbeugung weiterhin ein hexagonales Gitter gefunden wird.

Diese Inversion der Orientierung einiger Moleküle scheint ein allgemeingültiges Konzept für die Raumauffüllung in thermotropen Mesophasen mit größeren Aggregaten oder vesikulärer Struktur zu sein (Abbildung 28b, Struktur **B**). Diese wird durch eine verringerte molekulare Amphiphilie

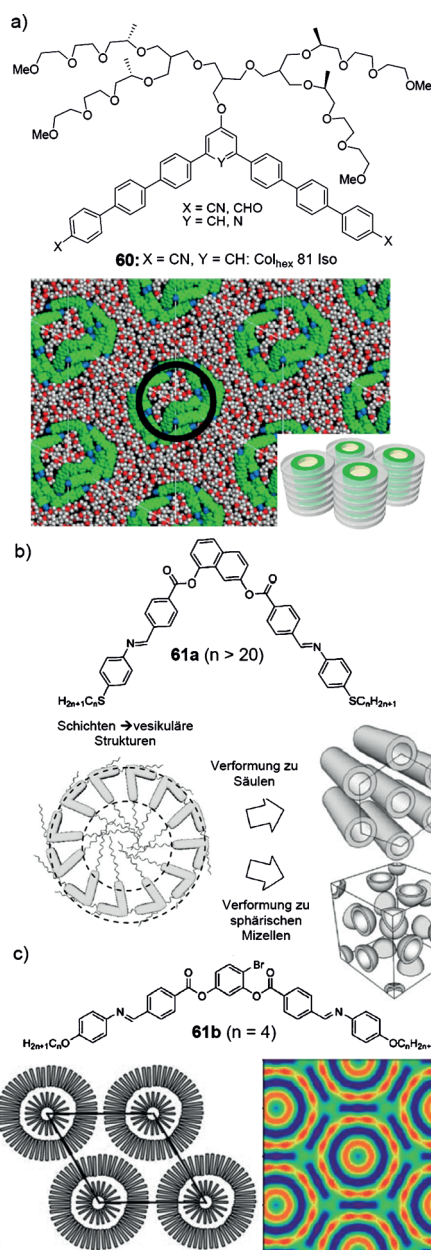


Abbildung 29. Vesikuläre LC-Phasen von Bent-Core-Molekülen: a) vesikuläre Kolonnen der Verbindung **60** mit Modell nach MD-Simulation;^[242] b) vesikuläre kolumnare und kubische Phasen der Verbindung **61a** und c) ineinander liegende Doppelzylinder der Verbindung **61b**. Die Elektronendichtekarte rechts zeigt die hexagonale Gestalt der äußeren Zylinder (rot = hohe Elektronendichte, Aromaten; blau = niedrige Elektronendichte, Alkylketten).^[243, 244] a) Wiedergegeben aus Lit. [242] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2012. c) Wiedergegeben aus Lit. [244] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

philie begünstigt; so führt bei dendritischen Molekülen der Austausch der Estergruppen an der Spitze der Moleküle durch polarere Gruppen wie CH₂OH oder COOH, mit einer größeren kohäsiven Energiedichte (Wasserstoffbrücken), zum Übergang von den vesikulären zu mizellaren LC-Phasen oder aber zu einer vollständigen Änderung der Phasenstruktur.^[83, 211c]

Neben den vesikulären LC-Phasen vom Doppelschichttyp kennt man auch solche bestehend aus Schichten mit nur

einem Molekül im Querschnitt. Als Beispiele für thermotrope vesikuläre LC-Phasen vom Einzelschichttyp seien hier die von Cheng et al. beschriebenen kolumnaren und kubischen Phasen der polycatenaren Imidazoliumsalze **62** erwähnt (Abbildung 30). Diese haben eine einzelne kurze Al-

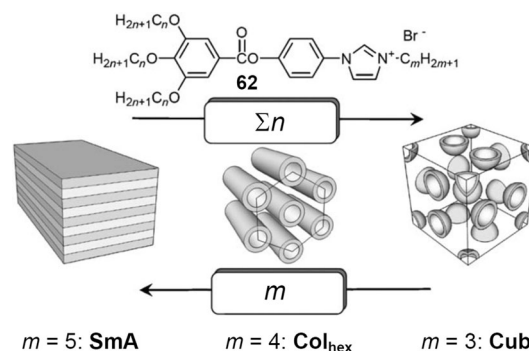


Abbildung 30. Selbstorganisation der polycatenaren Imidazoliumsalze **62** ($n = 14$) in vesikulären kolumnaren und kubischen Phasen. Wiedergegeben aus Lit. [82] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2012.

kylkette am ionischen Ende der stäbchenförmigen aromatischen Einheit (N-terminale Kette) und drei lange Alkylketten am nichtionischen Ende (C-terminale Ketten).^[82] Im Selbstorganisationsprozess bilden die kurzen N-terminalen Ketten die säulenförmigen Kernstrukturen, und die aromatischen Segmente bilden zylindrische Schalen um diese Kerne. Diese kolumnaren Kern-Schale-Aggregate sind von einem Kontinuum bestehend aus den langen flexiblen C-terminalen Ketten umgeben. In diesem Fall erfolgt eine Trennung der kurzen von den langen Alkylketten als Folge der Unverträglichkeit und Separation der ionischen Enden der rigiden Einheiten, welche die innere Oberfläche der Schalen bilden, von den nichtionischen und weniger polaren Enden an der äußeren Oberfläche der Zylinder. Auf diese Weise wird eine antiparallele Packung der rigiden Segmente vermieden, welche zu einfachen Schichtstrukturen führen würde. Ganz ähnlich werden für Moleküle mit längeren C-terminalen oder kürzeren N-terminalen Ketten vesikulär kubische Phasen mit $Pm\bar{3}n$ -Raumgruppe, bestehend aus sphärischen Kern-Schale-Aggregaten, erhalten.^[82] Aufgrund des sehr beschränkten Raumes, welcher den N-terminalen Ketten im Inneren dieser vesikulären Aggregaten zur Verfügung steht, hat eine nur geringfügige Vergrößerung der N-terminalen Ketten drastische Effekte, und man beobachtet daher die Phasensequenz SmA–Col_{hex}–Cub_I/ $Pm\bar{3}n$ für drei unmittelbar benachbarte Homologe, welche sich nur um jeweils eine einzige CH₂-Gruppe unterscheiden (Abbildung 30).^[82]

Kürzlich wurden von Watanabe et al. Col_{hex}- und Cub/ $Pm\bar{3}n$ -Phasen mit vesikulärer Struktur vom Einzelschichttyp auch für Bent-Core-Mesogene (siehe Abschnitt 10) mit 1,7-substituierter Naphthalin-Zentraleinheit (**61a**, Abbildung 29b) gefunden.^[243] Für das Bromsubstituierte Bent-Core-Mesogen **61b** wurde sogar eine hexagonal kolumnare Mesophase beschrieben, für die ein Modell bestehend aus Kolonnen mit jeweils zwei ineinander liegenden Zylindern mit unterschiedlicher Krümmung vorgeschlagen wird (Ab-

bildung 29c).^[244] Für diese Bent-Core-Mesogene wird die Krümmung der Schichten zu Zylindern auf die unsymmetrische Struktur der aromatischen Segmente zurückgeführt (1,7-Substitution des Naphthalins in **61a** und 4-Br-Substituent an der Resorcinoleinheit in **61b**).^[243,244]

Die Bildung von vesikulären LC-Phasen vom Einzelschichttyp ist auch dann begünstigt, wenn chemisch unterschiedliche Ketten (z. B. R_F/R_H) mit verschiedenen Volumina an den entgegengesetzten Enden des Moleküls fixiert sind (siehe Abschnitt 7.2). Die Segregation dieser unverträglichen Ketten, diejenigen mit geringerem Raumbedarf im Inneren der vesikulären Aggregate und jene mit größerem Raumbedarf im Kontinuum, führt zu vesikulären Phasen, bei denen sich das Innere der Vesikel vom Kontinuum unterscheidet.^[262] Hier ersetzt die Kettensegregation die Segregation der unterschiedlichen Enden der rigiden Segmente der Imidazoliumsalze **62**.

Diese Beispiele belegen, dass auch für thermotrope flüssigkristalline Phasen neben den normalen „mizellaren“ kolumnaren und kubischen Phasen auch vesikuläre LC-Phasen möglich sind, ganz ähnlich wie man es von der Selbstorganisation von Amphiphilen in verdünnten wässrigen Lösungen kennt.^[9] Sogar multilamellare vesikuläre Strukturen scheinen in wasserfreien Systemen möglich zu sein. Auch neue Phasenstrukturen, welche als Kombinationen der mizellaren und vesikulären Strukturen angesehen werden können, sind prinzipiell möglich. Die bikontinuierlich kubische $Im\bar{3}m$ -Phasen polycatenarer und anderer stäbchenförmiger Moleküle (Abbildung 10C in Abschnitt 3.1) könnten erste Beispiele dafür sein.^[58] Falls das Modell C korrekt ist, würde es aus sphärischen Vesikeln im Zentrum und an den Ecken der $Im\bar{3}m$ -Elementarzelle kombiniert mit einem Netz von verzweigten („mizellaren“) Kolumnen bestehen, welche diese Vesikel voneinander separiert. Diese zusätzlichen Netzwerke könnten die unterschiedliche Packungsdichte der Alkylketten innerhalb und außerhalb der Vesikel kompensieren.^[80] Insgesamt können die vesikulären Strukturen den Zugang zu einer Reihe neuer hochkomplexer Selbstorganisationsformen in Flüssigkristallen und anderen Arten weicher Materie ermöglichen.

7. Polyphile Flüssigkristalle

Sobald Amphiphilie und Nanosegregation als wesentliche Triebkräfte der LC-Selbstorganisation erkannt wurden, stellte sich die Frage, ob die Verknüpfung von mehr als nur zwei unverträglichen Segmenten in polyphilen Flüssigkristallen ein gangbarer Weg zu LC-Phasen mit erhöhter Komplexität sein könnte,^[120] ähnlich wie dies für die Morphologien der Triblockcopolymere gilt.^[62,245,246]

7.1. Polyphile Flüssigkristalle mit stäbchenförmigen und scheibenförmigen Segmenten

Die Verwendung von zwei unverträglichen Endgruppen (z. B. R_H , R_F , Oligosiloxane, Polyetherketten, ionische Gruppen) an den entgegengesetzten Enden stäbchenförmiger

Moleküle führt als Folge der Segregation dieser Ketten in getrennte Schichten oft zum Übergang von Einfachschicht- zu Doppelschichtstrukturen der smektischen Phasen.^[247–250] Da aber die Größe der unterschiedlichen Ketten ebenfalls verschieden ist, wird damit gleichzeitig eine Tendenz zur Grenzflächenkrümmung und Modulation der Schichten erzeugt. Dieser sterische Effekt steht in Konkurrenz zu den Effekten der Segregation, d. h., um eine Grenzflächenkrümmung zu vermeiden, mischen sich die Ketten an beiden Enden und bilden gemeinsame Schichten, was dann wieder zu smektischen Phasen mit Einzelschichtstruktur führt. Dies wurde kürzlich anhand von LC mit fluorierten Segmenten ausführlich beschrieben.^[161]

Ausgewählte Beispiele polyphiler scheibenförmiger Moleküle sind in Abbildung 31 a–c dargestellt. In Abhängigkeit vom Verhältnis und der Verteilung der Ketten um den

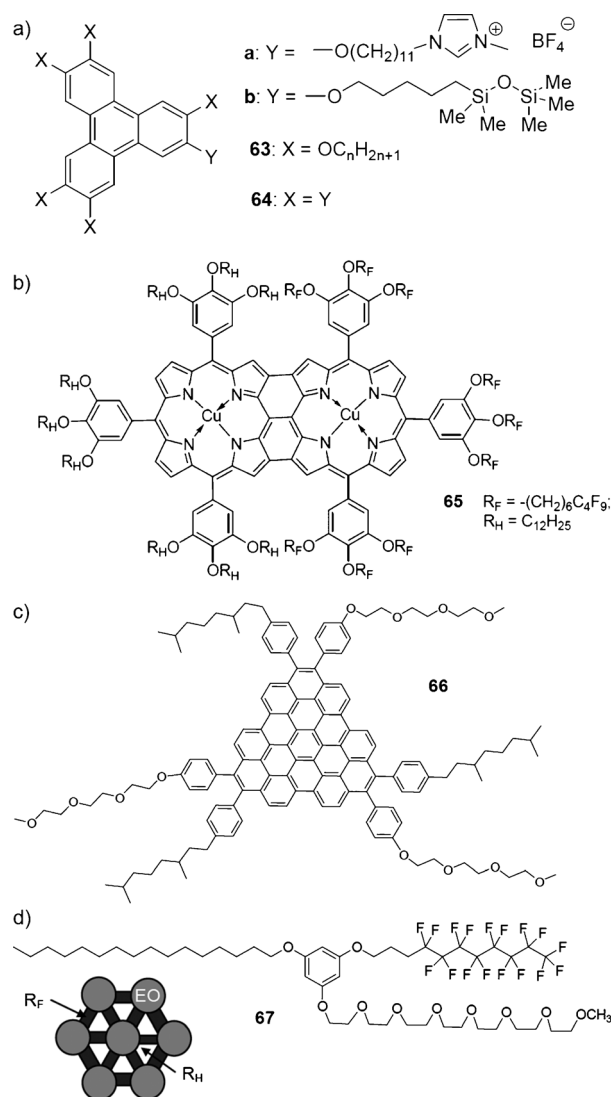


Abbildung 31. Ausgewählte Beispiele scheibenförmiger Polyphile a) mit nur einer inkompatiblen Kette (**63**), mit einer Peripherie identischer, aber segmentierter Ketten (**64**);^[78,251,256,257,259] b) Janus-Molekül **65**; c) Molekül mit alternierenden Ketten (**66**) und d) das sternförmige Triphenyl **67** mit dazugehörigem Modell der lyotropen Selbstorganisation.^[260]

scheibenförmigen Kern werden unterschiedliche Phasenstrukturen beobachtet, darunter 2D-Supergitter, lamello-kolumnare Phasen, Kern-Schale-Säulen und 2D-Gitter aus verschiedenen Säulen (Abbildung 32). Die Bildung von Su-

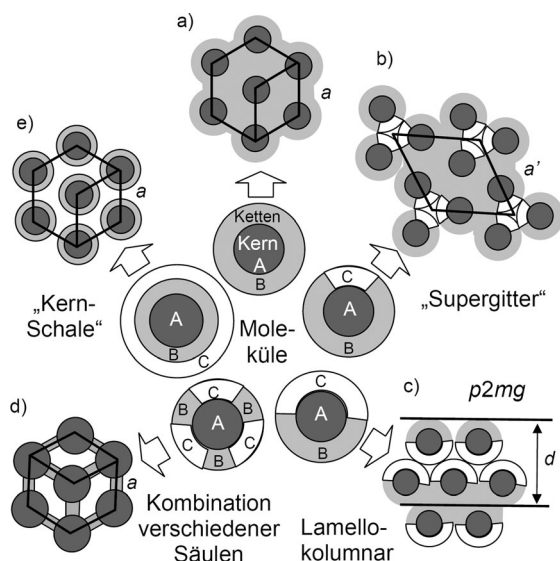


Abbildung 32. Formen der Selbstorganisation in LC-Phasen triphiler scheibenförmiger Mesogene (Schnitte jeweils senkrecht durch die Säulen).

pergittern ist typisch für Moleküle, in denen nur eine oder zwei unmittelbar benachbarte Alkylketten durch andere Ketten oder Gruppen ersetzt sind (z.B. Verbindung **63**). Wenn in diesem Fall die Nanosegregation hinreichend stark ist, führt dies zu getrennten Domänen dieser Ketten/Gruppen in separaten Säulen, welche auf einem deutlich größeren 2D-Gitter („Supergitter“, Abbildung 32b) angeordnet sind als die Säulen der scheibenförmigen Segmente.^[123,251–256]

Scheibenförmige Janus-Moleküle bestehend aus zwei etwa gleich großen unverträglichen Hälften, wie z.B. einer alkylsubstituierten und einer semiperfluoralkylsubstituierten Hälfte in Verbindung **65**, haben eine hohe Tendenz zur Ausbildung von getrennten Schichten für jeden Kettentyp. Zwischen diesen Schichten sind die scheibenförmigen Einheiten immer noch in Säulen geordnet, und diese behalten ein 2D-Gitter bei, allerdings wird dieses Gitter verzerrt, was zu lamello-kolumnaren Phasen mit der rechtwinkligen Ebenengruppe $p2mg$ führt (Abbildung 32c).^[257] Eine solche lamello-kolumnare Phase mit $p2mg$ -Gitter wurde auch für sternförmige Moleküle (ähnlich Verbindung **45**, Abbildung 18) gefunden, in denen die R_H -Ketten eines Arms durch R_F ersetzt wurden.^[37,258]

Im Falle scheibenförmiger Moleküle mit alternierenden Ketten (z.B. Verbindung **66**) besteht die Möglichkeit der Segregation dieser Ketten in getrennte Säulen, was eventuell zu kolumnaren Phasen bestehend aus drei verschiedenen Säulentypen führen kann (Abbildung 32d).^[259] Erst kürzlich konnte eine ähnliche Struktur für das sternförmige Polyphil **67** nachgewiesen werden (Abbildung 31d). In dieser nach Zugabe von Wasser erhaltenen lyotropen Col_{hex} -Phase sind

die drei unverträglichen Ketten in getrennten Säulen organisiert. Die EO-Ketten und Wassermoleküle befinden sich in den auf dem hexagonalen Gitter positionierten polaren Säulen (EO, grau), welche in eine hydrophobe Matrix aus lipophilen (R_H , weiß) und fluorophilen (R_F , schwarz) prismatischen Säulen eingebettet sind.^[260] Dieses Sternmolekül kann als ein niedermolekulares Analogon zu den ternären sternförmigen Triblockcopolymeren angesehen werden, und tatsächlich war diese Morphologie für vergleichbare Sternpolymere bereits bekannt.^[246,261] Verbindung **67** bildet diese Struktur allerdings nur in Gegenwart von Wasser, welches benötigt wird, um die kohäsive Energiedichte der Oligo(ethylenoxid)-Ketten durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erhöhen.

Scheibenförmige Moleküle mit einer Peripherie aus identischen, aber segmentierten Ketten, in der Regel aus aliphatischen Spacereinheiten und inkompatiblen Endgruppen (z.B. Verbindungen **64a** und **64b**), tendieren zur Organisation in Kern-Schale-Säulen, wobei sich die aromatischen Segmente in den Säulenkernen stapeln, die Alkylspacer eine aliphatische Schale um diese Säulenkerne bilden und diese Kern-Schale-Säulen dann in dem Kontinuum der Endgruppen auf einem 2D-Gitter angeordnet sind (Abbildung 32e).^[77,78,123,250,251]

7.2. Dendritische Janus-Polyphile

Ausgewählte Beispiele flexibler Janus-Moleküle mit unterschiedlicher Größe der beiden Hälften sind in Abbildung 33a gezeigt. Das hexasubstituierte Benzanilid **69** besteht aus einer semiperfluorierten und einer alkylsubstituierten Hälfte und bildet eine hexagonal kolumnare LC-Phase. Hier befinden sich die kleineren Alkylketten in den Säulenkernen, die Benzanilid-Einheiten ordnen sich in Zylinderschalen um diese, und die viel größeren fluorierten Ketten bilden das Kontinuum um diese Kern-Schale-Säulen (Abbildung 33c, $B = R_H$, $C = R_F$).^[262] In dieser Kern-Schale-Struktur bilden die aromatischen Molekülteile die Schale und nicht die Kernstruktur der Säulen, wie dies gewöhnlicherweise der Fall ist (Abbildung 33b). Diese Struktur kann daher alternativ auch als ein spezieller Typ vesikulärer LC-Phasen aufgefasst werden, in denen der Innenraum der Zylinder und das äußere Kontinuum verschieden voneinander sind (siehe Abschnitt 6). Verbindung **68**^[263] ist ein Beispiel für ein Janus-Dendrimer, in dem die zwei R_F -Ketten an der Spitze weniger Raum als die acht peripheren Alkylketten benötigen.^[264] Diese Dendrimere bilden daher LC-Phasen, in denen die R_F -Ketten entweder Säulen oder sphärische Domänen bilden, welche in komplexen 2D- oder 3D-Strukturen organisiert sind.^[265]

8. Komplexe Kompartimentierungsmuster T- und X-förmiger Polyphile

Die Effekte großer lateraler Substituenten auf die Selbstorganisation stäbchenförmiger Moleküle wurde von Weissflog et al.^[266] und anderen untersucht.^[267,268] In den

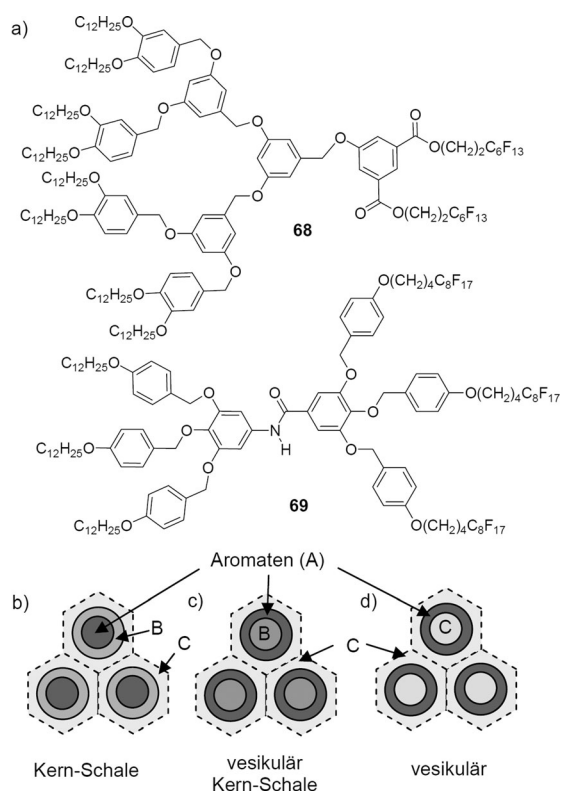


Abbildung 33. a) Beispiele für Janus-Moleküle^[262, 263] und b–d) die verschiedenen kolumnaren Phasen mit Kern-Schale-Struktur. b) Gewöhnliche Kern-Schale-Struktur mit aromatischen Segmenten im Kern; c, d) vesikuläre LC-Phasen mit fluiden Kernen und aromatischen Schalen. In (c) ist das Material in den Zylindern unterschiedlich von dem im Kontinuum, und in (d) sind Kern und Kontinuum identisch (Schnitt senkrecht zu den Säulen).

meisten Fällen führen diese Substituenten zu einem Verlust der Positionsfernordnung, und nematische Phasen werden anstelle der smektischen gebildet oder die LC Phasen gehen vollständig verloren. Wenn allerdings terminale und laterale Ketten miteinander unverträglich sind, dann können smektische Phasen beibehalten oder sogar stabilisiert werden.^[268, 269] Diese kompetitive Verknüpfung von Formanisotropie und Polyphilie eröffnet Wege zu völlig neuen Organisationsformen flüssigkristalliner Phasen mit erhöhter Komplexität. Dazu wurden stäbchenförmige Mesogene mit zueinander inkompatiblen terminalen und lateralen Ketten verknüpft, wobei mindestens eine der Ketten eine hinreichend große kohäsive Energiedichte aufweisen muss, d.h. über Wasserstoffbrücken verfügt oder eine ionische Gruppe darstellt. T-förmige Polyphile mit nur einer lateralen Kette und X-förmige Polyphile mit zwei lateralen Ketten können, wie in Abbildung 34 dargestellt, unterschieden werden.^[161, 270–272]

T-förmige Moleküle bestehen in der Regel aus drei verschiedenen Segmenten und repräsentieren daher triphile Moleküle. Bei X-förmigen Polyphilen können die beiden lateralen Ketten entweder identisch oder sehr ähnlich sein (triphile Moleküle, Abbildung 34b), sie können aber auch verschieden sein (tetraphile Moleküle, Abbildung 34c). Es gibt zwei verschiedene Gruppen T-förmiger polyphiler Me-

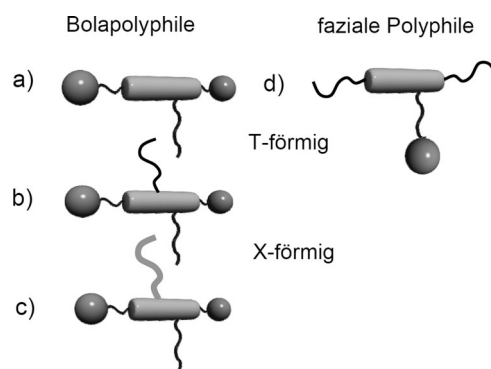


Abbildung 34. Polyphile T- und X-förmige Bolapolyphile und faziale Polyphile.

sogene. In einer ist die laterale Einheit polar und die terminalen Ketten sind lipophil, diese werden als faziale Polyphile bezeichnet (Abbildung 34d).^[269, 273] Der Austausch der Positionen der polaren und lipophilen Gruppen führt zu T-förmigen Polyphilen mit zwei polaren Endgruppen und einer lipophilen lateralen Kette (oder zwei im Falle X-förmiger Moleküle), diese werden als Bolapolyphile bezeichnet (Abbildung 34a–c).^[274] Diese neuen Typen flüssigkristalliner Verbindungen und ihre komplexen Organisationsformen wurden in unserem Arbeitskreis an der Universität Halle entdeckt,^[275, 276] d.h. am gleichen Institut, an dem bereits Vorländer ca. 100 Jahre zuvor die grundlegenden Konzepte des LC-Designs entwickelt hatte. Die Vielzahl der von diesen Mesogenen gebildeten neuen LC-Phasen wurde seitdem in enger Kooperation mit dem Arbeitskreis von G. Ungar an der Universität Sheffield untersucht.

8.1. T-förmige Bolapolyphile

Typische stäbchenförmige Bausteine für T-förmige Bolapolyphile sind Oligo(1,4-phenylene),^[13, 275–277] Oligo(2,5-thiophene)^[278–283] oder Oligo(1,4-phenylenethynylene).^[284, 285] In den weitaus meisten Fällen dienen Glycerol-Einheiten als polare Endgruppen, aber auch Amide^[286, 287] und einzelne OH-Gruppen wurden gelegentlich verwendet.^[288] Als laterale lipophile Ketten können verschiedenste Strukturen verwendet werden, darunter lineare oder verzweigte Alkylketten (R_H),^[275] Oligo(dimethylsiloxane), Carbosilane^[286] und andere.^[289] Besonders häufig werden semiperfluorierte Ketten (R_F) eingesetzt,^[161, 276, 290–292] da diese eine erhöhte Inkompatibilität mit den polaren und aromatischen Molekülteilen aufweisen und daher in der Regel zu erhöhten Mesophasenstabilitäten führen.^[161] Darüber hinaus haben diese Ketten ein deutlich größeres Volumen als Alkylketten vergleichbarer Länge, was zu stärkeren sterischen Effekten derartiger Ketten auf den Mesophasentyp führt. In diesen Ketten sind die perfluorierten Segmente in der Regel durch flexible Alkylketten (Spacer) von den aromatischen Kernstrukturen entkoppelt. Dies erleichtert den synthetischen Zugang und erhöht die Kettenflexibilität, was zu niedrigeren Schmelzpunkten und somit zu breiteren Temperaturbereichen der flüssigkristallinen Phasen führt. Die Unverträglich-

keit zwischen R_F - und R_H -Segmenten bzw. zwischen R_F - und R_H -Ketten kann weiterhin als Quelle zusätzlicher intramolekularer Inkompatibilitäten genutzt werden (siehe Abschnitt 8.6).

8.1.1. Flüssigkristalle mit polygonalen Wabenstrukturen

Einfache Bolaamphiphile ohne laterale Ketten bilden smektische Phasen mit Einzelschicht-Struktur und hohen Umwandlungstemperaturen. In diesen smektischen Phasen sind die stäbchenförmigen Segmente und die Glycerolgruppen in getrennten alternierenden Schichten angeordnet (Abbildung 35a).^[108, 293, 294] Bereits relativ kurze laterale

trierten rechtwinkligen Gitter mit der Ebenengruppe $c2mm$ führt ($Col_{rec}/c2mm$, Abbildung 35d).^[276] Bei weiterer Kettenverlängerung wird diese durch eine Reihe von verschiedenen anderen Wabenstrukturen mit unterschiedlicher Gestalt der Waben ersetzt (Abbildung 35e–j).

In all diesen LC-Phasen sind die π -konjugierten stäbchenförmigen Kernstrukturen der T-förmigen Bolapolyphile senkrecht zu den Zylinderlängsachsen angeordnet und bilden die Wände, entlang derer die rigiden Segmente parallel zueinander ausgerichtet sind. Diese Wände sind an den Rändern über die säulenförmige Wasserstoffbrückennetzwerke der Glycerolgruppen zu Zylindern mit polygonaler Querschnittfläche und diese wiederum zu polygonalen Wabenstrukturen verknüpft. Die prismatischen Innenräume der resultierenden Waben sind mit den lateralen Ketten ausgefüllt. In Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Volumen der Ketten und Länge der stäbchenförmigen Segmente in den Wänden variiert die Form der Wabenquerschnittfläche von rhombisch oder dreieckig über quadratisch und fünfeckig zu sechseckig (Abbildung 35d–g).^[272, 275, 276, 289]

Diese LC-Phasen mit 2D-Periodizität können als ein besonderer Typ kolumnarer Phasen angesehen werden. Im Gegensatz zu den kolumnaren Phasen scheibenförmiger, polycatenarer, dendritischer oder sternförmiger Moleküle, in denen die aromatischen Kernstrukturen die Säulen bilden, welche im fluiden Kontinuum der Alkylketten auf einem 2D-Gitter angeordnet sind (Abbildungen 1 und 5c), besitzen die flüssigkristallinen Wabenphasen eine dazu inverse Struktur (Abbildung 35c–g). In diesen bilden die rigiden aromatischen Segmente ein Kontinuum aus Zylinderwänden um

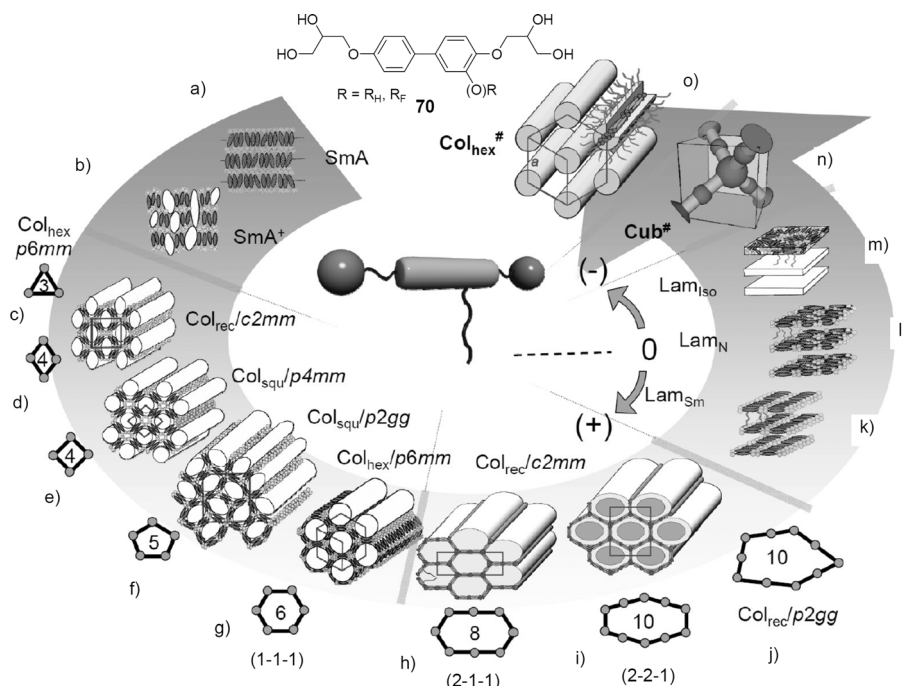


Abbildung 35. Sequenz der LC-Phasen T-förmiger Bolapolyphile **70** mit zunehmender Größe der lateralen Kette. Die Strukturen (c) und (o) erfordern längere aromatische Segmente.^[272] Wiedergegeben aus Lit. [272], <http://rsfs.royalsocietypublishing.org/>.

Ketten segregieren in eigenen Domänen. Diese weisen lediglich eine Nahordnung in den Schichten auf, welche in den Röntgenbeugungsbildern als zusätzliches Beugungsmaximum im Kleinwinkelbereich zu erkennen ist. Dieser Typ smektischer Phasen wird hier als SmA^+ -Phase bezeichnet und besteht aus Schichten mit unregelmäßig verteilten Löchern, welche mit den flexiblen lateralen Ketten ausgefüllt sind (Abbildung 35b).^[276] Bei weiterer Verlängerung dieser Ketten verschmelzen diese Domänen zu Säulen, welche sich parallel zu den ehemaligen Schichten orientieren und auf einem 2D-Gitter mit Fernordnungscharakter angeordnet sind. Durch die Bildung dieses 2D-Gitters werden die ehemaligen Schichten aufgebrochen, und die aromatischen Segmente bilden nun die Wände von flüssigkristallinen Wabenstrukturen. Die unmittelbar an die SmA^+ -Phase angrenzende Wabenstruktur hat häufig zylindrische Zellen mit rhombischem Querschnitt, was zu einer LC-Phase mit einem zen-

trierten rechtwinkligen Gitter mit der Ebenengruppe $c2mm$ führt ($Col_{rec}/c2mm$, Abbildung 35d).^[276] Bei weiterer Kettenverlängerung wird diese durch eine Reihe von verschiedenen anderen Wabenstrukturen mit unterschiedlicher Gestalt der Waben ersetzt (Abbildung 35e–j). In all diesen LC-Phasen sind die π -konjugierten stäbchenförmigen Kernstrukturen der T-förmigen Bolapolyphile senkrecht zu den Zylinderlängsachsen angeordnet und bilden die Wände, entlang derer die rigiden Segmente parallel zueinander ausgerichtet sind. Diese Wände sind an den Rändern über die säulenförmige Wasserstoffbrückennetzwerke der Glycerolgruppen zu Zylindern mit polygonaler Querschnittfläche und diese wiederum zu polygonalen Wabenstrukturen verknüpft. Die prismatischen Innenräume der resultierenden Waben sind mit den lateralen Ketten ausgefüllt. In Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Volumen der Ketten und Länge der stäbchenförmigen Segmente in den Wänden variiert die Form der Wabenquerschnittfläche von rhombisch oder dreieckig über quadratisch und fünfeckig zu sechseckig (Abbildung 35d–g).^[272, 275, 276, 289] Diese LC-Phasen mit 2D-Periodizität können als ein besonderer Typ kolumnarer Phasen angesehen werden. Im Gegensatz zu den kolumnaren Phasen scheibenförmiger, polycatenarer, dendritischer oder sternförmiger Moleküle, in denen die aromatischen Kernstrukturen die Säulen bilden, welche im fluiden Kontinuum der Alkylketten auf einem 2D-Gitter angeordnet sind (Abbildungen 1 und 5c), besitzen die flüssigkristallinen Wabenphasen eine dazu inverse Struktur (Abbildung 35c–g). In diesen bilden die rigiden aromatischen Segmente ein Kontinuum aus Zylinderwänden um die auf dem 2D-Gitter angeordneten Säulen der fluiden Alkylketten. Daher ist in den prismatischen Zellen dieser Waben der verfügbare Raum strikt limitiert, und minimale Änderungen des Raumbedarfs der lateralen Ketten oder der Länge der aromatischen Einheiten haben einen großen Einfluss auf die Symmetrie und Morphologie der LC-Phase. Gewöhnlicherweise erfolgt bei Vergrößerung der lateralen Kette eine Änderung der Wabenquerschnittfläche von kleineren zu größeren Polygonen (Sequenz in Abbildung 35 gegen Uhrzeigersinn). Die Verlängerung der stäbchenförmigen aromatischen Segmente bei konstantem Kettenvolumen hat, wie in Abbildung 36 gezeigt, genau den entgegengesetzten Effekt; weil längere Segmente zu mehr Platz in den Zylindern führen, muss die Anzahl der Wände im Querschnitt der Zylinder entsprechend verringert werden (Sequenz in Abbildung 35 im Uhrzeigersinn). Obwohl die Moleküle in diesen Wabenstrukturen über relativ starke Wasserstoffbrü-

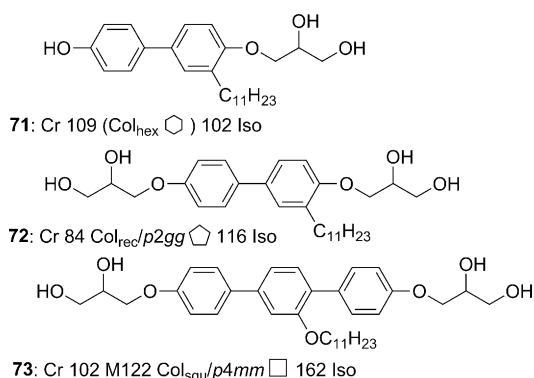


Abbildung 36. Einfluss der Moleküllänge auf den Mesophasentyp und die Umwandlungstemperaturen T-förmiger Bolapolyphile ($T/^\circ\text{C}$).^[276, 288, 297]

cken zu Netzwerken verknüpft sind, besitzen diese eine hohe Dynamik, wobei die Moleküle verschiedene Konformationen annehmen, schnell rotieren und ihre Positionen tauschen können. Es handelt sich also um echte Flüssigkristallphasen mit Viskositäten, die vergleichbar sind mit denen der kolumnaren LC-Phasen gewöhnlicher scheibenförmiger oder polycatenarer Moleküle.

Die Wasserstoffbrücken zwischen den Glycerolgruppen haben kooperativen Charakter, was die Ausbildung großer polymerer Wasserstoffbrückennetzwerke gegenüber kleineren Aggregaten (Dimere, Trimere usw.) begünstigt. Diese Wasserstoffbrücken bilden daher Säulen, welche die Bolaamphiphile nicht nur zu 2D-Netzen verknüpfen, sondern die Netze in der dritten Raumrichtung weiter zu Wabenstrukturen verschmelzen. Gleichzeitig besitzen die Wasserstoffbrücken in den polaren Säulen eine hohe Dynamik^[295] und repräsentieren somit neben den fluiden Ketten im Inneren der Zylinder ein zusätzliches Entropiereservoir.^[296] welches die flüssigkristalline Selbstorganisation fördert. Die polaren Wasserstoffbrückennetzwerke der Glycerolgruppen beinhalten außerdem eine hohe kohäsive Energiedichte und haben daher eine hohe Tendenz zur Segregation von den aromatischen und lipophilen Segmenten. Strukturvariationen, welche die CED-Differenz zwischen diesen polaren Säulen und ihrer lipophilen Umgebung vergrößern, stabilisieren somit die LC-Wabenstrukturen. Die wichtigsten Faktoren sind dabei die Zahl der Wasserstoffbrücken und die Lipophilie der lateralen Ketten. Auch die Verlängerung der stäbchenförmigen Kernstrukturen stabilisiert die LC-Phasen aufgrund der vergrößerten starr-flexibel-Inkompatibilität und der verstärkten attraktiven π - π - und Dispersionswechselwirkungen entlang der Zylinderwände.

Projiziert man diese Wabenstrukturen auf eine Euklidische Ebene, dann erhält man 2D-Netze^[298] mit den Wasserstoffbrücken als Knotenpunkten und den aromatischen Kernstrukturen als Verbindungen (Kanten) der Netzwerke (Abbildung 37). Alternativ können diese Netze auch als periodische Parkettierungsmuster mit Polygonen angesehen werden,^[299] welche sich durch die Topologie der 2D-Netze (ν^n) beschreiben lassen, wo n die Anzahl der Knotenpunkte angibt und ν die Valenz der einzelnen Knotenpunkte.^[270] So bedeutet das Symbol $3^2.4.3.4$ der Fünfeckparkettierung, dass

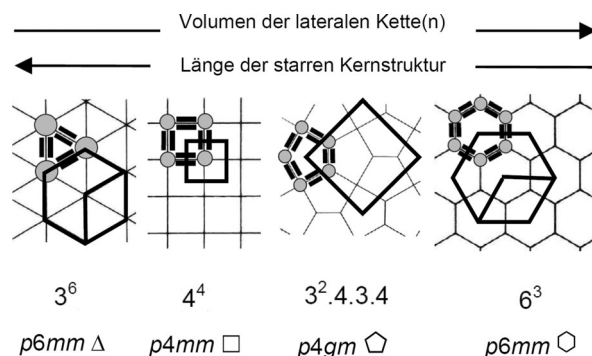


Abbildung 37. Selbstorganisierte Parkettierungsmuster der T-förmigen Bolapolyphile, ihre Bezeichnung als Laves-Parkettierung (obere Zeile) und die dazugehörigen Ebenengruppen mit der jeweils höchsten Symmetrie.

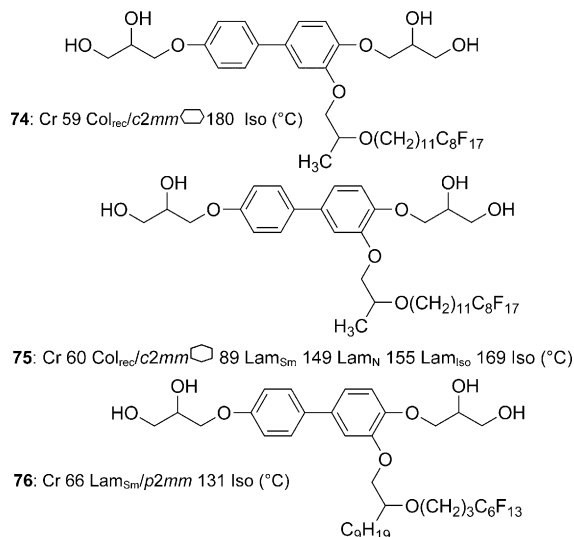
eine Sequenz von zwei Dreifach-, einem Vierfach-, einem Dreifach- und einem Vierfach-Knotenpunkt entlang der Kanten jedes Fünfecks zu finden ist.^[299] Die häufige Bildung von Wabenstrukturen aus fünfeckigen Zylindern ist eine besonders bemerkenswerte Beobachtung und eine besonders ungewöhnliche Eigenschaft dieser flüssigkristallinen Strukturen. Obwohl eine Euklidische Ebene nicht lückenlos und periodisch mit regulären Fünfecken parkettiert werden kann, erlaubt die Fluidität der flüssigkristallinen Wabenstrukturen eine leichte Deformation der Fünfeckzylinder. Dies erfolgt durch geringfügige Änderung der Winkel und führt zu einer nichtregulär fünfeckigen Form der Querschnittsflächen dieser Zylinder, und für nichtreguläre Fünfecke gibt es eine Vielzahl monohedrales Parkettierungsmuster (alle Polygone haben die gleiche Größe und Form).^[299] Die symmetrischste dieser Parkettierungen hat gleiche Seitenlängen und ein quadratisches Gitter mit der $p4gm$ -Ebenengruppe und repräsentiert ein Fischgrätmuster aus Paaren der pentagonalen Zylinder (Abbildung 37). Häufig sind die Fünfeckzylinder stärker verzerrt, was zu rechtwinkligen Gittern mit der Ebenengruppe $p2gg$ führt.^[270, 276, 300]

Durch Simulationen mittels „coarse grained“- und „dissipative particle dynamics“-Methoden konnten die experimentell beobachteten polygonalen Wabenstrukturen, beginnend mit den rhombischen und dreieckigen bis hin zu den hexagonalen erfolgreich reproduziert werden.^[301, 302] Ein besonders interessanter Aspekt kürzlich durchgeführter Monte-Carlo-Simulationen ist die Beobachtung, dass die Bildung dieser Phasenstrukturen im Wesentlichen entropiegesteuert ist, d. h., die Phasenstrukturen sind das Resultat der Maximierung der Entropie.^[303, 304]

8.1.2. Flüssigkristalline Riesenwabenstrukturen

Die weitere Vergrößerung der lateralen Ketten über das Limit der hexagonalen Wabenstrukturen hinaus erfordert die Bildung von LC-Waben bestehen aus Zylindern mit mehr als sechs Wänden (Abbildung 35h-j). Würden diese Zylinder reguläre polygonale Querschnittsflächen aufweisen, dann wäre eine periodische Packung ohne Lücken unmöglich. Die Fluidität der Flüssigkristallstrukturen erlaubt jedoch wieder die Anpassung der Gestalt der Querschnittsflächen, sodass

eine lückenlose periodische Parkettierung auf einem rechtwinkligen 2D-Gitter möglich wird.^[270,276,289] In diesen Riesenwabenstrukturen haben einige oder alle Zylinderwände die doppelte Länge und werden von endverknüpften Molekülpaares anstelle von Einzelmolekülen gebildet.^[14,305] In den meisten Fällen findet die Expansion der hexagonalen Zylinder entlang einer der Diagonalen statt, was zu verzerrten (2-1-1)-Sechsecken mit acht Molekülen im Umfang führt (Abbildung 35h, Verbindung **74**). Diese in eine Richtung verlän-



gerten Zylinder ermöglichen den lateralen Ketten, auch die Mitte der Zylinder problemlos auszufüllen, und erlauben langen linearen Ketten, eine günstigere Parallelausrichtung einzunehmen.^[14,276,286,289] Wenn die lateralen Ketten besonders voluminös und zusätzlich verzweigt oder sehr flexibel sind, dann werden die größeren (2-2-1)-Sechseckzylinder mit zehn Molekülen im Querschnitt gebildet (Abbildung 35i, Verbindung **75**). Diese resultieren bei der Expansion der regulären (1-1-1)-Sechsecke senkrecht zu zwei gegenüberliegenden Seiten.^[14,305] Riesenfünfeckzylinder, in denen jede der fünf Seiten von zwei endverknüpften Molekülen gebildet werden (Abbildung 35j), repräsentieren einen weiteren Typ von Riesenwabenstrukturen mit zehn Molekülen im Umfang der Zylinder.^[276] Interessanterweise ergeben die oben genannten Simulationen nicht die experimentell gefundenen gut definierten Riesenwabenstrukturen,^[301–303] sodass diese als komplexer als jene einfachen Waben mit Einzelmolekülen in den Wänden angesehen werden können.

Eine weitere Besonderheit der Wabenstrukturen von T-förmigen Bolapolyphilen mit segmentierten lateralen Gruppen bestehend aus Alkyl-Spacern und R_F-Endsegmenten (tetraphile Moleküle) ist die Nanosegregation in den prismatischen Zylinderinnenräumen. Diese Segregation innerhalb der Zylinder führt zu Wabenstrukturen mit Kern-Schale-in-Zylinder-Struktur, d.h., der Innenraum der Zylinder besteht aus einem R_F-reichen Kern und einer R_H-reichen Schale (Abbildung 35i).

8.1.3. Flüssigkristallphasen mit laminierter Struktur

Temperaturerhöhung oder weitere Vergrößerung der lateralen Ketten führt zum Aufbrechen der Seitenwände der Riesenwaben, und einfache Schichtanordnungen bleiben übrig (Abbildung 35k–m). In diesen LC-Schichtstrukturen sind die polaren Schichten bestehend aus den stäbchenförmigen bolaamphiphilen Einheiten und den polaren Endgruppen durch die ungeordneten fluiden Schichten der lateralen lipophilen Ketten getrennt. Im Unterschied zu gewöhnlichen smektischen Phasen sind in den Lam_N- und Lam_{Sm}-Phasen die π -konjugierten stäbchenförmigen Molekülsegmente parallel zu den Schichtebenen angeordnet.^[270,276,286,288–291,305,306] In diesen Schichten können die stäbchenförmigen Segmente eine isotrope, eine orientierungsferngeordnete (2D-nematische) oder eine orientierungs- und positionsferngeordnete (2D-smektische) Ordnung annehmen, was zu den dreidimensionalen Lam_{Iso}-, Lam_N- und Lam_{Sm}-Phasen führt. In den Lam_{Sm}- (Abbildung 35k) und Lam_N-Phasen (Abbildung 35l) findet eine Korrelation der Richtung der aromatischen Kernstrukturen benachbarter Schichten statt, was zu biaxial smektischen Phasen führt, wohingegen die Lam_{Iso}-Phase (Abbildung 35m) optisch einachsig ist und daher als ein spezieller Typ von SmA-Phasen ohne Vorzugsorientierung der stäbchenförmigen Einheiten betrachtet werden kann.^[306] Die Abwesenheit einer Fernordnung der „in-plane“-Periodizitäten benachbarter Schichten in den Lam_{Sm}-Phasen zeugt von der schwachen Kopplung der Schichten durch die weniger geordneten Schichten der fluiden lateralen Ketten. Bei Bolapolyphilen mit verzweigten lateralen Ketten bestehend aus einem Alkyl- und einem Perfluoralkylzweig (z.B. Verbindung **76**) ist die Kopplung zwischen den Schichten stärker, und die Positionskorrelation zwischen benachbarten Schichten führt zu einem ferngeordneten rechtwinkligen *p2mm*-Gitter senkrecht zu den Schichtebenen.^[292] Wie in Abschnitt 8.3 (Abbildung 40c) gezeigt werden wird, bilden die R_F-Segmente getrennte Säulen in den unpolaren Schichten der lateralen Ketten, und diese Säulen verursachen eine stärkere Kopplung zwischen den Schichten, welche dann die Fernordnung der Periodizitäten benachbarter Schichten ermöglicht. Diese „laminieren“ isotropen, nematischen und smektischen Phasen (Lam-Phasen) sind von allgemeinem Interesse für die Physik der kondensierten Materie, da sie die Möglichkeit bieten, Phasenübergänge in quasi-zweidimensionalen Systemen zu studieren.^[307]

8.1.4. Hexagonale Wabenstrukturen und lamellare Phasen von Polymeren mit lateralen Ketten

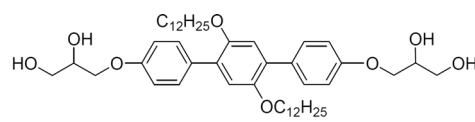
Lam-Phasen und Wabenstrukturen wurden auch für lineare π -konjugierte LC-Polymere mit lateralen Alkylketten gefunden, welche beispielsweise als organische Halbleiter von praktischer Bedeutung sind.^[48,308] Bei derartigen Polymeren mit einer bestimmten Dichte der lateralen Ketten entlang dem Polymerrückgrat werden lamellare LC-Phasen beobachtet, in denen die aromatischen Polymerrückgrate in Schichten organisiert sind. In den Schichten sind die Polymere parallel zueinander und zu den Schichtebenen organisiert, und die einzelnen Schichten sind durch die aliphatischen Seitenketten

voneinander separiert, ganz ähnlich wie in den Lam_N -Phasen.^[309–312] Wenn das Polymerrückgrat von einer regelmäßigen Abfolge verschiedener Segmente gebildet wird, werden nichtkorrelierte (Lam_{sm}) und korrelierte Lam_{sm} -Phasen (Col_{rec} -Phasen) beobachtet.^[310,313] Die weitere Verringerung der Anzahl oder Länge der lateralen Ketten führt zu hexagonalen Wabenstrukturen, in denen die Polymerückgrate parallel entlang der Zylinderlängsachsen angeordnet sind,^[309,314] und nicht senkrecht zu diesen, wie in den LC-Waben der Bolapolyphile. Aufgrund der Orientierung der Aromaten parallel zu den Zylinderlängsachsen gibt es keine Einschränkungen bezüglich der Größe der Waben. Da die Wabenstruktur mit regulär hexagonalen Zylindern die periodische Packung mit der geringsten Zylinderwandfläche bei maximiertem Volumen darstellt, werden keine anderen Zylinderformen gefunden, und die Größe der hexagonalen Zellen wird kontinuierlich dem Kettenvolumen angepasst, bevor der Übergang zu Schichtstrukturen erfolgt.

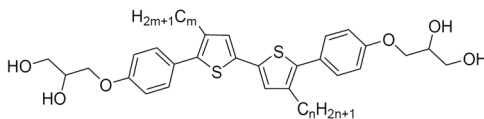
8.2. X-förmige Polyphile mit zwei ähnlichen oder identischen lateralen Ketten: Wabenstrukturen mit monomolekularen Wänden

Durch Fixierung von zwei oder mehr Ketten an den aromatischen Kernstrukturen der Bolapolyphile können auch andere als nur T-förmige Molekülstrukturen realisiert werden. Zwei Ketten können an entgegengesetzten Seiten eines Rings der aromatischen Kernstruktur angebracht werden, was zu einer X-förmigen Gestalt und fixen Positionen der beiden Ketten führt (z. B. Verbindung **77**).^[315] Wenn die beiden Ketten demgegenüber an verschiedenen Ringen befestigt sind, wie in den Verbindungen **79** und **80**, können sie unterschiedliche Orientierungen zueinander annehmen, eine X-förmige oder eine II-förmige (beide Ketten auf der gleichen Seite), und sich somit im Prozess der Selbstorganisation an die jeweiligen Erfordernisse anpassen.^[279,280] Die zusätzliche Kette hat einen signifikanten Einfluss auf die Struktur der polygonalen Waben. T-förmige Polyphile mit nur einer lateralen Kette bilden Waben mit Zylinderwänden bestehend aus zwei, mit ihren rigiden stäbchenförmigen Segmenten nebeneinander (Rücken-an-Rücken) liegenden Molekülen, d. h., diese LC-Wabenstrukturen haben Doppelwände (Abbildung 38a).^[270]

Demgegenüber bilden X-förmige Polyphile mit lateralen Ketten auf beiden entgegengesetzten Seiten der rigiden Kernstruktur polygonale Waben mit nur einem Molekül im Querschnitt der Wände (Abbildung 38b).^[279,280,315] Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass bei X-förmigen Molekülen die Rücken-an-Rücken-Anordnung der rigiden Segmente in den Wänden durch die zusätzliche Kette behindert wird.^[270] Als Folge der dünneren Wände ist die Stabilität der LC-Phasen X-förmiger Moleküle deutlich reduziert (vergleiche Verbindungen **78** und **79** in Abbildung 38), und in den Zylinderinnenräumen steht den lateralen Ketten mehr Raum zur Verfügung, was die Gestalt der Waben beeinflusst. So findet man für das Dithiophen **78**, mit nur einer lateralen Dodecylkette, eine quadratische Wabenstruktur ($\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$), wohingegen das Dithiophen **79** mit gleicher Kern-



77: Cr 86 ($\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ 64) Iso



| Verb. | m | n | Phasenumwandlungen ($T/^\circ\text{C}$) |
|-----------|----|---|--|
| 78 | 12 | 0 | Cr 155 $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ 166 Iso |
| 79 | 6 | 6 | Cr <20 $\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ 85 Iso |

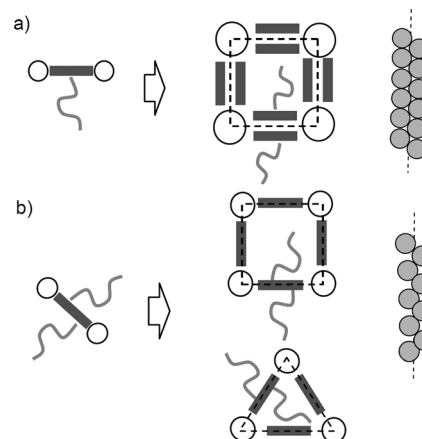
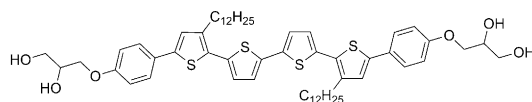


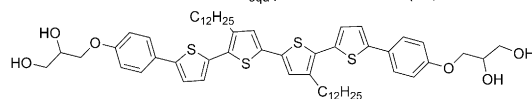
Abbildung 38. Vergleich X-förmiger (**77**, **79**) und T-förmiger (**78**) Bolapolyphile. a) Doppelwandige LC-Waben der T-förmigen Polyphile und b) einwandige LC-Waben der X-förmigen Polyphile.^[279,315]

länge, aber zwei kurzen Hexylketten und somit geringfügig größerem Gesamtvolumen der lateralen Ketten eine kleinere Dreieckswabenstruktur ausbildet ($\text{Col}_{\text{hex}}/p6mm$ -Phase, Abbildung 38).^[279]

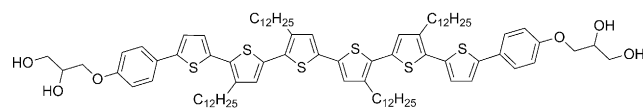
Eine quadratisch kolumnare Phase ($\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$) findet man auch für das Tetrathiophen **80a**,^[280] wohingegen die isomere Verbindung **80b** mit veränderter Position der lateralen Ketten eine nematische Phase neben der quadratischen aufweist.^[282] Für diese nematische Phase wird eine cybotaktische Struktur (N_{Cyb}) bestehend aus Clustern der quadrati-



80a: Cr 130 $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ 151 Iso ($^\circ\text{C}$)



80b: Cr 138 ($\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm$ 125 N_{Cyb}) 151 Iso ($^\circ\text{C}$)

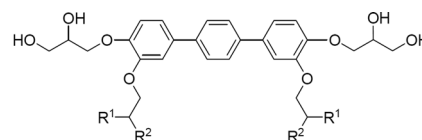


81: Cr 109 Col_{hex} 148 Iso ($^\circ\text{C}$)

schen Waben vorgeschlagen. Diese nematische Phase mit negativer Doppelbrechung kann mit den kolumnar nematischen Phasen scheibenförmiger Moleküle verglichen werden (N_{Col}). Allerdings ist die Struktur der N_{Cyb} -Phase invertiert, d.h., die aromatischen Molekülteile bilden hier das Kontinuum und nicht die Säulenkerne, und die Alkylketten bilden die Säulen und nicht das Kontinuum. Diese besondere nematische Phase kann daher als eine gestörte Wabenstruktur am diskontinuierlichen $\text{Col}_{\text{sq}}/p4mm \square - \text{Col}_{\text{hex}}/p6mm \Delta$ -Übergang aufgefasst werden. Bei tieferer Temperatur verläuft dieser Übergang über eine geordnete quadratisch kolumnare Phase mit $p4gm$ -Ebenengruppe, welche aus quadratischen und dreieckigen Zylindern im Verhältnis 1:2 besteht (diese Phase wird in Abschnitt 8.5.1 detaillierter beschrieben). An diesem geordneten Übergang können zahlreiche weitere Parkettierungsmuster aus quadratischen und dreieckigen Zylindern in verschiedenen Verhältnissen erwartet werden.^[204] Darüber hinaus können eventuell auch flüssigkristalline Phasen mit quasiperiodischer 2D-Struktur gefunden werden, wenn sich das Quadrat/Dreieck-Verhältnis dem kritischen Wert von 1:2.31 annähert.^[206] Bolaamphiphile mit hinreichend langen rigiden Kernstrukturen, wie z.B. das Sexithiophen **81**, können die Fähigkeit zur Bildung von polygonalen LC-Wabenstrukturen beibehalten, obwohl in diesem Fall sogar vier laterale Ketten angeknüpft sind.^[283]

8.3. Bolapolyphile mit verzweigten lateralen Ketten: longitudinale Bündel-Phasen und gekreuzte kolumnare Phasen

Bolaamphiphile mit relativ kurzen *p*-Terphenylsegmenten und zwei verzweigten lateralen Ketten, wobei mindestens einer der Zweige jeweils ein perfluoriertes Segment enthält (z.B. Verbindungen **82** und **83**), haben ein Volumen der lateralen Ketten, welches über die Grenzen der Lam-Phasen hinausgeht. Als Folge brechen die Schichten der Lam-Phasen in lateral separierte Säulen aus Bündeln der Bolapolyphile auf.^[316,317] In den Bündeln sind die Moleküle parallel zu den Säulenlängsachsen ausgerichtet (Abbildung 39 a,b). Daraus resultieren hexagonal kolumnare LC-Phasen, in denen die stäbchenförmigen aromatischen Segmente parallel zu den Kolumnenlängsachsen angeordnet sind (longitudinale Bündel-Phase, siehe Abbildung 39 a).^[317] Diese Orientierung der stäbchenförmigen Segmente steht im Gegensatz zur Orientierung rigider Segmente sowohl in den kolumnaren Phasen scheibenförmiger und polycatenarer Mesogene^[178] als auch in den flüssigkristallinen Wabenstrukturen anderer T- und X-förmiger Bolapolyphile,^[270] in denen die π -konjugierten Aromaten immer senkrecht oder leicht geneigt zu den Säulenlängsachsen orientiert sind. Nur in den kolumnaren Phasen von Hauptkettenpolymeren (siehe Abschnitt 8.1.4) ist die Orientierung der π -Systeme ebenfalls parallel zu den Säulenlängsachsen. In einem gewissen Sinne können die Stränge von Bolapolyphilen in den longitudinalen Bündel-Phasen daher auch als über Wasserstoffbrücken verknüpfte Bündel von supramolekularen LC-Hauptkettenpolymeren angesehen werden. Die Bildung der longitudinalen Bündel-Phasen erfordert die Rücken-an-Rücken-Organisation der



| Verb. | R ¹ | Phasenumwandlungen (T/°C) |
|------------|--|---|
| 82a | R ¹ = R ² = (CH ₂) ₃ C ₄ F ₉ | Cr 83 M 97 Col _{hex} 161 Iso |
| 82b | R ¹ = R ² = (CH ₂) ₃ C ₁₀ F ₂₁ | Cr 122 Col _{hex} 175 Iso |
| 83 | R ¹ = C ₁₁ H ₃₃ ; R ² = (CH ₂) ₃ C ₈ F ₁₇ | Cr 76 R ₃ m 125 Col _{hex} 156 Iso |

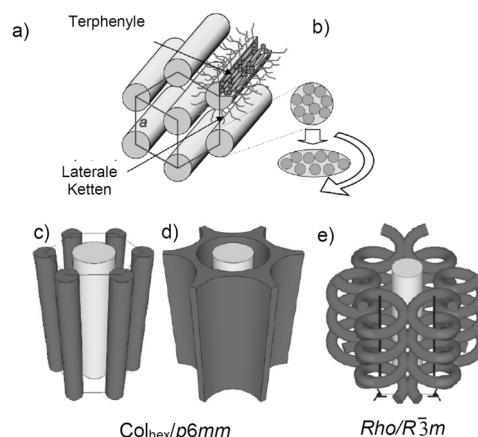


Abbildung 39. Bolapolyphile mit zwei verzweigten lateralen Ketten und deren longitudinale Bündel-Phasen: a) Organisation in Bündel-Phasen; b) obwohl der lokale Querschnitt der Säulen elliptisch sein sollte, ist der Querschnitt im zeitlichen Mittel nahezu kreisförmig; c–e) Überstrukturen der Segregation der R_F -Segmente von den R_H -Gruppen. Dunkelgrau = R_F -reiche Bereiche; hellgrau = Säulen der longitudinalen Bündel.^[317] Wiedergegeben aus Lit. [317] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2011.

Terphenyle, wobei die lateralen Ketten radial nach außen zeigen d.h., die II-Form sollte hier die bevorzugte Konformation darstellen. Innerhalb der Bündel sind die Terphenylsegmente und die polaren Glycerolgruppen separiert, was zu einer Periodizität entlang dieser Säulen führt. Diese modulierten Säulen können mit definiertem Versatz um 1/3 der longitudinalen Periodizität einrasten, was zu einem rhomboedrischen $R\bar{3}m$ -Gitter führen kann.^[317]

In den longitudinalen Bündel-Phasen können sich die R_F -Segmente teilweise von den R_H -Segmenten separieren und Bereiche mit erhöhter R_F -Konzentration ausbilden. Diese Bereiche weisen in Abhängigkeit von der Größe und Verteilung der R_F -Segmente unterschiedliche Gestalten auf (Abbildung 39 c–e). Bei den Verbindungen mit R_F -Segmenten an jedem Kettenende findet die Segregation von R_H - und R_F -Ketten nur in der Ebene des hexagonalen Gitters statt, und dies führt zu R_F -reichen Säulen auf den Ecken der hexagonalen Voronoi-Waben (Verbindung **82a**, Abbildung 39 c). Diese können bei Verlängerung der R_F -Segmente zu einer hexagonalen Wabenstruktur verschmelzen (Verbindung **82b**, Abbildung 39 d). Bei Molekülen vom Typ **83** mit nur einem fluorinierten Zweig in jeder lateralen Kette erfolgt die R_F/R_H -Segregation entlang der *c*-Achse parallel zu den Säulenlängsachsen, und das führt zu einem Einrasten der modulierten Säulen in einem dreidimensionalen $R\bar{3}m$ -Gitter sowie zu einer helikalen Struktur der R_F -reichen Bereiche (Abbildung 39 e).^[317]

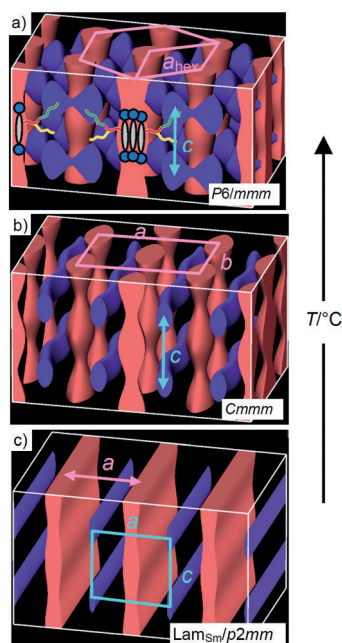
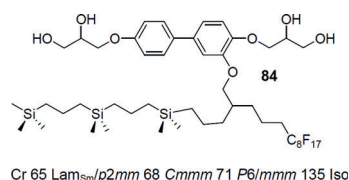


Abbildung 40. Organisation in den LC-Phasen des verzweigten Bolapolyphils **84**; dargestellt sind jeweils die experimentellen Elektronendichtekarten. Rot = geringe Elektronendichte = bolaamphiphile Kernstrukturen; blau = hohe Elektronendichte = R_F -reiche Bereiche. Der Raum dazwischen ist überwiegend mit den Carbosilansegmenten ausgefüllt ($T/^\circ\text{C}$).^[318] Wiedergegeben aus Lit. [318] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2011.

Noch komplexere Phasenstrukturen wurden für das kürzere Biphenylderivat **84** (Abbildung 40) mit nur einer verzweigten lateralen Kette bestehend aus einem perfluorierten Ast und einer stark verzweigten Carbosilangruppe im anderen Ast gefunden.^[318] Hier erfolgt die Korrelation der modulierten Säulen ohne longitudinale Verschiebung unter Bildung einer 3D-hexagonalen Phase mit $\text{P6}/mmm$ -Raumgruppe (Abbildung 40a). Bei Temperaturerniedrigung findet ein Übergang zu einer Lam-Phase über eine orthorhombische 3D-Zwischenphase (Cmmm) statt. In dieser Zwischenphase bilden die R_F -Ketten (blau) R_F -reiche Säulen, welche senkrecht zu den Hauptsäulen aus longitudinalen Bündeln orientiert sind (Abbildung 40b). Diese flüssigkristalline Organisation mit gekreuzten Säulen ist eine neue Form der Organisation in kolumnaren LC-Phasen. Nach weiterem Abkühlen verschmelzen die Säulen zu den Schichten einer korrelierten Lam_{Sm} -Phase ($\text{Lam}_{\text{Sm}}/p2mm$, Abbildung 40c).^[318] Dies ist der gleiche Typ korrelierter Lam_{Sm} -Phasen, welcher bereits für Verbindung **76** in Abschnitt 8.1.3 bei Bolapolyphilen mit einer verzweigten lateralen Kette mit R_F - und R_H -Ästen beschrieben wurde.^[292]

Wie Abbildung 35 zeigt, teilen die Lam-Phasen die kolumnaren Phasen der T-förmigen Polyphile in zwei Gruppen inverser Strukturen mit entgegengesetztem Vorzeichen der

Krümmung der Grenzflächen zwischen den Bereichen der bolaamphiphilen Kernstrukturen und den Bereichen der flexiblen lateralen Ketten. Dies ist mit einer vollständigen Umorientierung der Richtung der stäbchenförmigen Einheiten bezüglich der Säulenlängsachsen verbunden, welche in zwei Schritten erfolgt. In ersten Schritt brechen die polygonalen Zylinder der LC-Wabenstrukturen auf und bilden Schichten (Lam-Phasen). Im zweiten Schritt zerfallen diese Schichten der Lam-Phasen in Bänder, welche die longitudinalen Bündel-Phasen bilden.^[317] Dies ist analog dem Übergang von normalen zu inversen Phasen, wenn bei einfachen binären Amphiphilen das Volumen der lipophilen Ketten vergrößert wird (Abbildung 13). Bikontinuierlich kubische Phasen werden häufig zwischen den lamellaren und kolumnaren Phasen binärer Amphiphile beobachtet.^[9] Erste Resultate belegen tatsächlich die Existenz von bikontinuierlich kubischen Phasen bestehend aus verzweigten Säulen longitudinaler Bündel (Abbildung 35n).^[319,320]

8.4. Polyphile mit gebogenen Kernstrukturen – Sechseckwaben auf hexagonalen und trigonalen Gittern

Die 120° -Biegung der rigiden Kernstruktur der Bolapolyphile **85**, verbunden mit der Positionierung der lipophilen lateralen Kette auf der konkaven Seite der gebogenen Moleküle (ankerförmige Moleküle),^[321] begünstigt die Bildung hexagonaler Wabenstrukturen und verhindert andere Zylinderformen. Dabei resultieren zwei verschiedene Typen von hexagonalen Wabenstrukturen mit unterschiedlichem Querschnitt der Zylinder, und zwar entweder mit drei oder mit sechs Molekülen im Umfang (Abbildung 41a–c). Die Verringerung des Volumens der lateralen Ketten führt zu einem Übergang von den größeren 6-Sechseckzylindern zu den kleineren 3-Sechseckzylindern (Verbindungen **85a** und **85b**). Auf analoge Weise führt die Verkürzung der gebogenen Kernstruktur (formal durch die Entfernung der beiden Acetylen-Einheiten) bei konstantem Kettenvolumen zu einem Übergang von den kleineren 3-Sechseckzylindern zu den größeren 6-Sechseckzylindern. Es sei angemerkt, dass sich in den 3-Sechseckwaben nur auf jeder zweiten Kante ein Wasserstoffbrückenkanal befindet (Abbildung 41b). Daher ist die Symmetrie dieser LC-Phase verringert und weist die nicht-zentrosymmetrische Ebenengruppe $p3m1$ auf, die kein Inversionszentrum besitzt und daher den extrem seltenen Fall einer trigonal kolumnar flüssigkristallinen Phase repräsentiert.^[321] In den 6-sechseckigen LC-Waben befinden sich die Säulen der Wasserstoffbrückennetze der Glycerol-Endgruppen in der Mitte der Zylinderwände und nicht an den Kanten, wie in den hexagonalen Waben der T- und X-förmigen Bolaamphiphile mit linearen Kernstrukturen (Abbildung 41c).

Die aromatischen Segmente des ankerförmigen fazialen Amphiphils **86** ohne Endgruppen an der rigiden Kernstruktur können sich an den Enden übereinanderschieben (Abbildung 41d,e).^[322a] Auf diese Weise kann der Raum in den Zylindern unter Erhaltung der sechseckigen Zylinderform an den Raumbedarf der lateralen Ketten leicht angepasst werden. Allerdings können diese Zylinder, welche an den

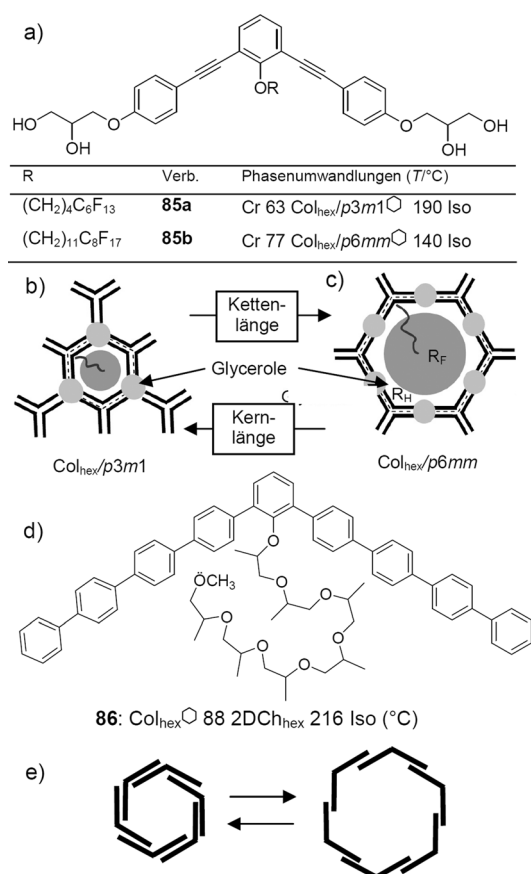


Abbildung 41. a) Ankerförmige Bolapolyphile **85** und b,c) ihre hexagonalen LC-Waben bestehend aus: b) 3-hexagonalen Zylindern (*p3m1*-Symmetrie) und c) 6-hexagonalen Zylindern (*p6mm*-Symmetrie). Dunkelgrau = R_F-Kerne; kleine hellgraue Punkte = Wasserstoffbrückennetzwerke der Glycerole.^[321] d) Gebogenes Oligophenylene mit einer polaren lateralen Kette (**86**, 2D-Ch_{hex} = Schichtstruktur aus hexagonalen Waben). e) Veränderung der Größe hexagonaler Zylinder durch Interkalation (T/°C).^[322]

Kanten nicht durch Wasserstoffbrückennetzwerke stabilisiert sind, leichter in Segmente aufbrechen. Diese kurzen Sechseckzylinderfragmente verschmelzen dann lateral zu schichtförmigen Sechseckgittern, welche sich lateral versetzt in lamellaren Strukturen ordnen (2D-Ch_{hex}-Phase). Gebogene Moleküle mit einer flexiblen lateralen Gruppe auf der konvexen Seite bilden, wie in Abschnitt 6 beschrieben (Abbildung 29a), vesikuläre kolumnare Phasen.^[242]

8.5. T-förmige faziale Polyphile

8.5.1. Flüssigkristalline polygonale Wabenphasen

Analog zu den T-förmigen Bolapolyphilen bilden auch die T-förmigen fazialen Polyphile^[323–332] **87–89** flüssigkristalline Wabenstrukturen bestehend aus polygonalen Zylindern, in diesem Fall mit dreieckiger bis hin zu fünfeckiger Querschnittsfläche.^[300,324,326,327,329,331] Weil die Ketten an den Enden und in den seitlichen Positionen dieser Moleküle im Vergleich zu den T-förmigen Bolapolyphilen vertauscht sind, sind auch die Positionen dieser Gruppen in den resultierenden Wabenstrukturen vertauscht. In diesen polygonalen Waben

bilden die lipophilen Alkylketten die Säulen, welche die Wände an den Kanten zu den LC-Waben verknüpfen, und die polaren Gruppen füllen das Innere der Waben aus. Da die Alkylketten an den Enden der stäbchenförmigen Einheiten eine wesentlich geringere kohäsive Energiedichte besitzen als die über stärkere Wasserstoffbrücken wechselwirkenden Glycerolgruppen in den Bolapolyphilen, haben diese Ketten auch eine beträchtlich verringerte Tendenz, sich von den aromatischen Segmenten zu segregieren. Demzufolge müssen diese Alkylketten deutlich länger sein als die relativ kurzen Glycerole der T-förmigen Bolapolyphile. Aus diesem Grund ist in den Waben der T-förmigen fazialen Amphiphile wesentlich mehr Raum verfügbar, der von den polaren lateralen Gruppen effizient ausgefüllt werden muss. Daher dominieren hier Waben mit dreieckiger oder quadratischer Querschnittsfläche, wohingegen solche mit größeren fünfeckigen Waben seltener sind; sechseckige Waben und Riesenzyklustrukturen wurden bisher noch nicht gefunden.^[324,326,327,329] Die typischerweise beobachtete Phasensequenz bei zunehmender Länge der polaren lateralen Kette (*n*) und konstanter Alkylkettenlänge (*m*) ist daher SmA⁺-Col_{hex}/p6mmΔ (Dreiecke)-Col_{rec}/p2ggTrapez (Trapeze)-Col_{squ}/p4gmΔ/□ (Quadrat + Dreiecke)-Col_{squ}/p4mm□ (Quadrat)-Col_{squ}/p4gmFünfeck (Fünfecke). Die gleiche Sequenz wird bei Verkürzung der terminalen Alkylketten bei konstantem Volumen der lateralen Kette beobachtet. Die fazialen Polyphile **87** und **88** in Abbildung 42 zeigen einen wesentlichen Teil dieser Phasensequenz.^[329]

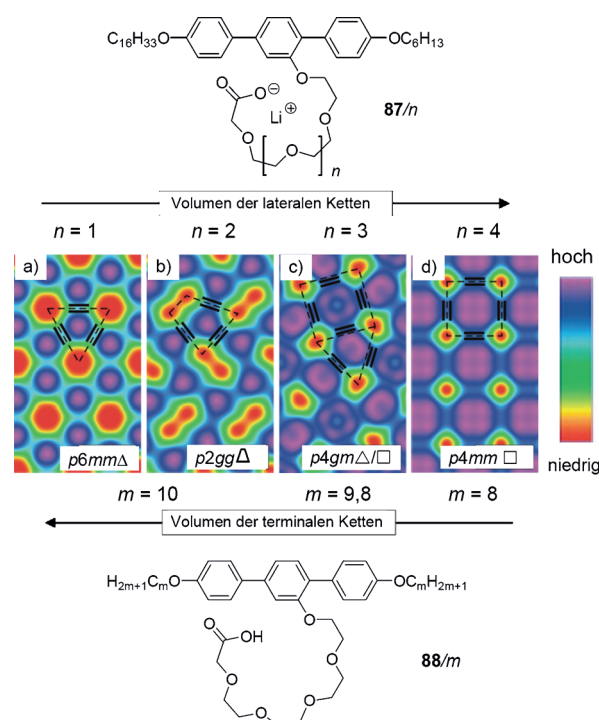


Abbildung 42. Sequenz polygonaler LC-Wabenphasen T-förmiger fazialer Polyphile in Abhängigkeit von der Länge der lateralen Kette *n* (Serie **87/n**) und der Länge der terminalen Ketten *m* (Serie **88/m**); a–d) 2D-Elektronendichtekarten (Blick entlang der Säulen); schwarze Linien kennzeichnen die Positionen der stäbchenförmigen Segmente.^[329] Wiedergegeben aus Lit. [329] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2008.

Die Wabenstruktur aus Dreieckszylindern (Abbildung 42a) ist hier typischerweise die LC-Phase mit den kleinsten Zylindern. Die nächste LC-Phase besteht aus Zylindern mit trapezförmiger Querschnittsfläche (Abbildung 42b) und repräsentiert eine Besonderheit fazialer Polyphile.^[329] Diese Struktur ist von der Dreieckszylinderstruktur abgeleitet. Sie entsteht, wenn der kreisförmige Querschnitt der Säulen der Alkylketten elliptisch deformiert wird. Diese elliptischen Säulen sind so orientiert, dass diese als eine vierte kürzere Wand in die Dreieckszylinder einfügt werden (rot dargestellte Bereiche in Abbildung 42b). Diese Deformation der Alkylkettensäulen ist auf die Tendenz der *n*-Alkylketten zurückzuführen, eine gestreckte Konformation einzunehmen, insbesondere bei niedriger Temperatur. Diese linearen Kettensegmente packen sich bevorzugt parallel zueinander und verursachen die Streckung des Säulenquerschnitts in einer Richtung. Zusätzlich bieten die trapezförmigen Zylinder mehr Platz für die lateralen polaren Ketten als dreieckige. Daher erscheint diese LC-Wabenphase entweder bei verminderter Temperatur oder bei Vergrößerung der lateralen polaren Gruppen zwischen den Wabenstrukturen bestehend aus dreieckigen Zylindern und der *p4gm*-Phase, bestehend aus einer Mischung von dreieckigen und quadratischen Zylindern (siehe unten). Die flüssigkristalline Wabenphase aus trapezförmigen Zylindern unterscheidet sich von allen anderen LC-Wabenstrukturen dadurch, dass einer der Zylinderwände von den anderen verschieden ist;^[329] dies ist somit ein zusätzlicher Weg zur Erhöhung der Komplexität flüssigkristalliner Wabenstrukturen.

Die $\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gm}\Delta/\square$ -Phase ist eine weitere besondere LC-Wabenstruktur, denn sie besteht aus zwei verschiedenen Zylinderindertypen – Dreieckszylinder und Quadratzyylinder – im Verhältnis 2:1.^[300,327] Von einem topologischen Standpunkt aus gesehen ist dieses Parkettierungsmuster das Duale zur Fünfeckparkettierung ($\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gmFünfeck}$). Diese beiden unterschiedlichen Phasenstrukturen mit *p4gm*-Ebenengruppe kann man, wie in Abbildung 43 a,b dargestellt, bei Umkehrung der Volumenbrüche der lateralen und terminalen Ketten fazialer Polyphile erhalten (Verbindungen **88** und **89**). In den Parkettierungsmustern der beiden LC-Wabenstrukturen mit *p4gm*-Ebenengruppe ($\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gmFünfeck}$ und $\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gm}\Delta/\square$) sind jeweils die Knotenpunkte gegen Polygone ausgetauscht (durchgezogene und gestrichelte Linien in Abbildung 43c). Das heißt, die fünffachen Knotenpunkte der $\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gm}\Delta/\square$ -Parkettierung liegen genau auf den Positionen der Fünfecke in der dualen Parkettierung ($\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gmFünfeck}$ -Phase), und umgekehrt entwickeln sich die Dreiecke und Quadrate der $\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gm}\Delta/\square$ -Parkettierung aus den dreifachen und vierfachen Knotenpunkten der Fünfeckparkettierung. Die Fünfeckparkettierung bestehend aus identischen Polygonen und ist daher eine Laves-Parkettierung, wohingegen die Parkettierung aus Dreiecken und Quadraten identische Knotenpunkte aufweist und somit eine Archimedische Parkettierung repräsentiert.^[300] Topologische Duale können im Prinzip für jede beliebige homogene und periodische Parkettierung konstruiert werden.^[299] Beispielsweise ist die hexagonale Wabenstruktur das topologische Duale der Wabenstruktur aus Dreieckszylindern;^[324] nur die Parkettierung mit Quadraten ist identisch mit seinem Dualen.

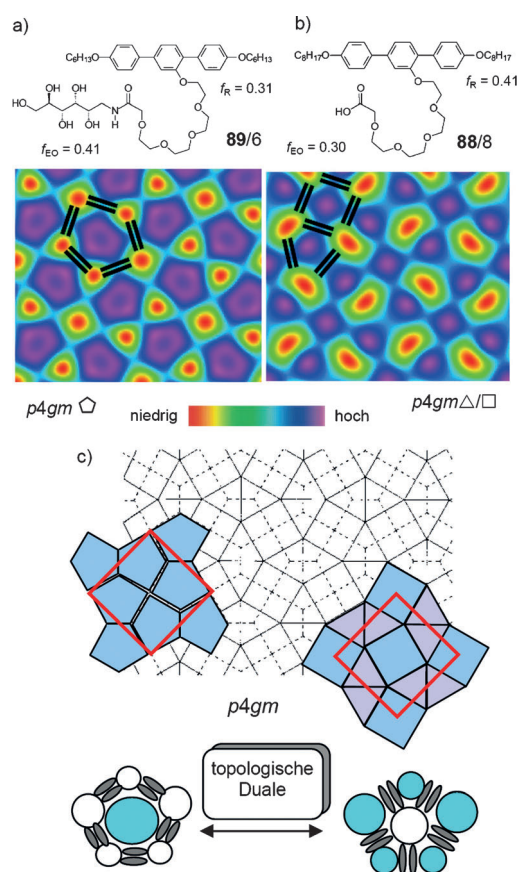


Abbildung 43. Topologische Dualität der flüssigkristallinen Waben-Phasen der T-förmigen fazialen Polyphile in Abhängigkeit vom Volumenbruch der terminalen Alkylketten (f_{R}) und der polaren lateralen Gruppen (f_{EO}). a,b) Experimentelle Elektronendichtekarten der beiden verschiedenen LC-Wabenstrukturen mit quadratischer *p4gm*-Ebenengruppe. Blau/purpur = höchste Elektronendichte = polare laterale Gruppen, rot/gelb = geringste Elektronendichte = terminale Alkylketten; die dicken schwarzen Linien kennzeichnen die Lage der Terphenyle. In (c) ist die Laves-Parkettierung aus Fünfecken (links) über die duale Archimedische Parkettierung aus Quadraten und Dreiecken (rechts) gelegt.^[300] Mit Modifikationen wiedergegeben aus Lit. [272], <http://rsfs.royalsocietypublishing.org/>.

8.5.2. Hexagonal kolumnare LC-Phasen ohne Wabenstruktur

Bei fazialen Polyphilen mit relativ kurzen terminalen Alkylketten (Verbindungen **89/m** mit $m = 4-6$, Abbildung 43a) wird bei Temperaturerhöhung ein Übergang von den Flüssigkristallphasen mit Fünfeckwabenstruktur ($\text{Col}_{\text{sq}}/\text{p4gmFünfeck}$) zu hexagonal kolumnaren Phasen beobachtet (Abbildung 44h,i). In diesen Col_{hex} -Phasen ist allerdings die Segregation der aromatischen Kernstrukturen von den terminalen Alkylketten nur schwach, und die aromatischen Segmente haben keine fixen Positionen in einer diskreten Wabenstruktur um die polaren Säulen der lateralen Ketten herum (Abbildung 44i). Das hexagonale Gitter beruht daher in diesem Fall auf der optimierten Packung der polaren Säulen im Kontinuum der weitestgehend gemischten aromatischen und aliphatischen Segmente. In diesem Kontinuum behalten die aromatischen Segmente zunächst eine Orientierung nahezu senkrecht zu den Kolumnenlängsachsen bei.

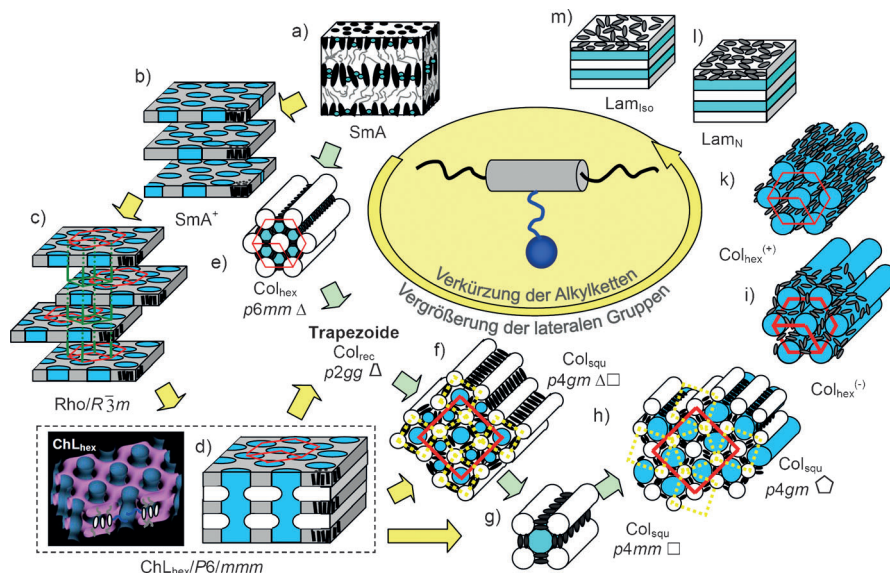


Abbildung 44. Sequenz der LC-Phasen T-förmiger fazialer Polyphile; die Strukturen (l) und (m) wurden nur nach Zugabe protischer Lösungsmittel beobachtet. In (d) ist auch die 3D-Elektronendichtekarte der ChL_{hex} -Phase dargestellt. Blau = polare Kanäle der lateralen Gruppen, lila = Alkylketten. Die $R\bar{3}m$ - und $P6mmm$ -Gitter sind auch in Abbildung 27 c schematisch dargestellt.^[270, 327]

Diese kolumnaren Phasen haben daher, wie die Wabenstrukturen, eine negative Doppelbrechung ($\text{Col}_{\text{hex}}^{(-)}$ -Phasen), was auf eine zunächst verbleibende lokale Wabenstruktur mit Nahordnungscharakter zurückgeführt werden kann.^[327]

In einigen Fällen wird bei Temperaturerhöhung die Doppelbrechung positive ($\text{Col}_{\text{hex}}^{(+)}$ -Phase, Abbildung 44 k). An dem $\text{Col}_{\text{hex}}^{(-)}$ - $\text{Col}_{\text{hex}}^{(+)}$ -Übergang ändert sich offensichtlich die Orientierungsverteilung der Terphenyleinheiten kontinuierlich von tangential zu parallel zu den polaren Säulen, wobei die Doppelbrechung verschwindet, sobald das Maximum der Direktorverteilungsfunktion den magischen Winkel von 54.7° in Bezug auf die Säulenlängsachsen durchläuft. Es scheint somit, dass beim Erhitzen die Größe der Cluster abnimmt und dann Packungseffekte eine Parallelorientierung von Terphenylsegmenten und polaren Säulen in der $\text{Col}_{\text{hex}}^{(+)}$ -Phase mit positiver Doppelbrechung begünstigen.^[327] Dieser spezielle Typ hexagonal kolumnarer Phasen ist strukturell verwandt mit den Col_{hex} -Phasen der Silsesquioxane **52** (Abbildung 24),^[221b] den Hybridstrukturen von GNP mit lateral angeknüpften stäbchenförmigen Mesogenen (Abbildung 27)^[238] und den „kolumnar nematischen“ Phasen von side-on-Polymeren.^[333] In all diesen LC-Phasen bedingt die Inkompatibilität zwischen lateral angebundenen Gruppen und stäbchenförmigen mesogenen Einheiten die Organisation dieser lateralen Gruppen in Säulen in einem „nematischen“ Kontinuum mit Orientierungsfernordnung der mesogenen Einheiten.

8.5.3. Komplexe 3D-Phasen und hierarchische LC-Phasen

Ein weiteres besonderes Merkmal T-förmiger fazialer Polyphile ist die Konkurrenz der Wabenstrukturen aus dreieckigen oder quadratischen Zylindern mit alternativen Formen der LC-Selbstorganisation, welche zu neuen Meso-

phasen mit 3D-Periodizität führen.^[327]

Die SmA^{+} -Phasen der fazialen Polyphile bestehen aus einer Sequenz von aliphatischen und aromatischen Schichten. Die polaren lateralen Gruppen sind in den Schichten in Domänen konzentriert, welche untereinander lediglich eine Nahordnung aufweisen (Abbildung 44 a,b). Bei Temperaturniedrigung können diese Domänen in den Schichten eine Positionsfernordnung auf einem hexagonalen 2D-Gitter annehmen, wobei die Schichten gleichzeitig eine ABC-Schichtfolge einnehmen, was dann zu einem rhomboedrischen 3D-Gitter ($R\bar{3}m$, Abbildung 44 c) führt.^[330] In diesem Gitter sind die polaren Domänen auf Lücke gepackt. Wenn allerdings die polaren lateralen Ketten verlängert oder die terminalen Alkylketten verkürzt werden, dann wird ein direkter Kontakt zwischen den polaren Domänen benachbarter Schichten möglich, und diese können

dann zu Säulen verschmelzen. Diese Säulen stehen nun senkrecht zu den Schichten, was zu einem hexagonalen 3D-Gitter ($P6/mmm$) führt (Abbildung 44 d). Dieses besteht aus alternierenden Schichten der Aromaten und Alkylketten (purpurrot in der Elektronendichtekarte in Abbildung 44 d, links), welche im rechten Winkel von den auf dem hexagonalen Gitter organisierten polaren Säulen (blau) durchstoßen werden. Diese als „hexagonal channelled layer phase“ (ChL_{hex}) bezeichnete LC-Struktur ist besonders bemerkenswert, da sie zwei verschiedene Typen flüssigkristalliner Phasen, smektische und kolumnare, in einer gemeinsamen neuen 3D-Struktur vereint.^[327, 330]

Da in diesen ChL_{hex} -Phasen die aromatischen Segmente parallel zu den polaren Säulen ausgerichtet sind, geht von diesen praktisch keine Beschränkung des Säulendurchmessers aus, im Gegensatz zur Situation in den polygonalen Wabenstrukturen. Dies ist für die Selbstorganisation von fazialen Polyphilen mit hochpolaren lateralen Gruppen (z. B. Alkalimetallcarboxylate, Kohlenhydrate) von Vorteil, da diese Gruppen eine hohe Unverträglichkeit mit den aromatischen Kernstrukturen aufweisen und diese Grenzflächen daher energiereich sind. Eine Vergrößerung des Säulendurchmessers beim Übergang von den Wabenstrukturen zu ChL_{hex} -Phasen kann diese Grenzflächen zwischen den unverträglichen Nanophasen minimieren und somit die Bildung der ChL_{hex} -Phasen begünstigen.

Da in dreieckigen und trapezförmigen Zylindern der Querschnitt der polaren Säulen besonders stark begrenzt ist, können die LC-Wabenstrukturen solcher Zylinder besonders leicht durch die ChL_{hex} -Phase ersetzt werden, wohingegen Zylinder mit größeren Querschnittflächen erhalten bleiben.^[324, 327, 330]

Eine Reihe verschiedener LC-Phasen wurde in binären Systemen bestehend aus dem fazialen Polyphil **90** mit COOH -

terminierten lateralen Oligo(ethylenoxid)-Ketten in Kombination mit dendritischen Oligoaminen (DAB-Dendrimere) beobachtet. Die beiden Komponenten bilden zusammen supramolekulare ionische Dendrimere (Abbildung 45).^[331] Mit

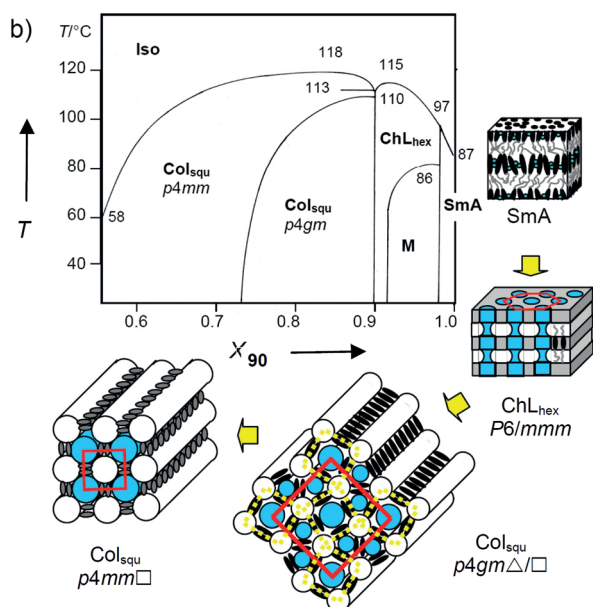
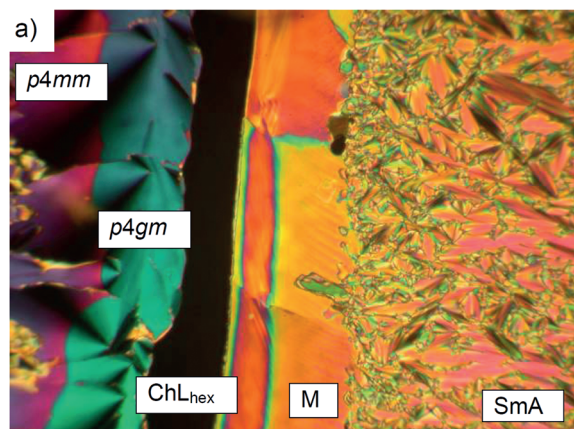
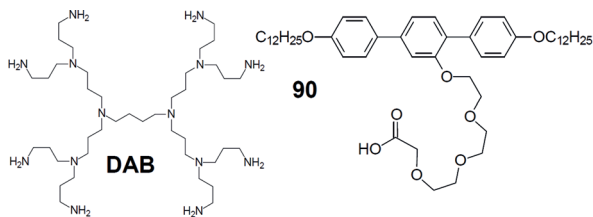


Abbildung 45. a) Texturen des Kontaktbereichs des Systems **90** + **DAB** (**DAB** G2, gekreuzte Polarisatoren, die dunklen Flächen sind homeotrop orientierte Bereiche der ChL_{hex} -Phase) und b) Binäres Phasendiagramm.^[331] Wiedergegeben aus Lit. [331] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

zunehmender Dendrimerkonzentration nimmt das effektive Volumen der lateralen Gruppen zu, und gleichzeitig wird deren CED geringer, weil sich die Konzentration der Ionenpaare mit zunehmender Verdünnung durch überschüssiges Dendrimer verringert. Als Folge der Kombination beider

Effekte wird in diesem binären System in Abhängigkeit von der Dendrimerkonzentration ein großer Teil der Phasensequenz fazialer Polyphiphile beobachtet – von der SmA^+ -Phase des reinen Polyphils **90** über die ChL_{hex} -Phase und die $\text{Col}_{\text{squ}}/p4gm\Delta/\square$ -Phase bis hin zur $\text{Col}_{\text{squ}}/p4mm\square$ -Phase bei höchster Dendrimerkonzentration.^[331]

Die Struktur der ChL_{hex} -Phase kann als invers zu den longitudinalen Bündel-Phasen einiger Bolapolyphile (Abbildung 39) angesehen werden. In beiden Fällen sind die stäbchenförmigen Segmente parallel zu den Säulen ausgerichtet und verursachen durch die Segregation ihrer Endgruppen eine Periodizität parallel zur Säulenlängsachse. In den longitudinalen Bündel-Phasen entwickelt sich die Periodizität in den Säulen, wohingegen sie sich in den ChL_{hex} -Phasen außerhalb befindet. Die Periodizität in den Säulen begünstigt einen Versatz benachbarter Säulen unter Bildung eines $R\bar{3}m$ -Gitters, wohingegen die Periodizität außerhalb der Säulen diese Staffelung vermeidet und zu einem $P6/mmm$ -Gitter führt.

Weitere Beispiele von Mesophasenstrukturen, die Schichten und Säulen kombinieren, findet man bei Polymeren, wie z. B. für Polythiophene mit lateral über Spacer angeknüpften scheibenförmigen Triphenylenen^[334] und für Diblockcopolymeren aus einem amorphen Polystyrolsegment (PS) und einem smektischen flüssigkristallinen (SmA) Polymerblock. Letzterer basiert auf Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) mit über Wasserstoffbrücken angebundenen 3-Pentadecylphenolen (PDP).^[335] In den hierarchischen Strukturen dieser Polymere sind die flüssigkristallinen Schichtstrukturen der mesogenen P4VP-PDP-Blöcke entweder im rechten Winkel von PS-Säulen durchstoßen (Abbildung 46a), oder sie bilden Säulen in der PS-Matrix (Abbildung 46b). Die erste Struktur hat Ähnlichkeit mit der ChL_{hex} -Phase, die letztere mit den longitudinalen Bündel-Phasen (Abbildung 39). Für diese Polymere wurden darüber hinaus ähnliche hierarchische Strukturen auch für verzweigte Zylinder in Gyroid-Netzen und für sphärische Aggregate beobachtet (Abbildung 46c,d).^[335]

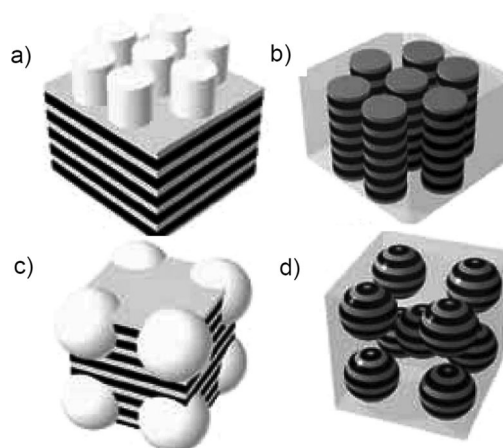


Abbildung 46. Hierarchische Strukturen von LC-PS-Diblockcopolymeren in Abhängigkeit von der Blocklänge: a) CYL-in-lam, b) lam-in-CYL, c) SPH-in-lam, d) lam-in-SPH (CYL = Zylinder, SPH = sphärische Aggregate, lam = Schichten).^[335] Wiedergegeben aus Lit. [335] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2006.

8.6. X-förmige Bolapolyphile mit verschiedenen Armen – Flüssigkristalle mit komplexen Kompartimentierungsmustern

X-förmige Bolapolyphile mit zwei unterschiedlichen und miteinander unverträglichen lateralen Ketten auf entgegengesetzten Seiten der stäbchenförmigen und bolaamphiphilen Grundstruktur repräsentieren quaternäre Amphiphile (Tetraphile). Diese ermöglichen es, flüssigkristalline Wabenstrukturen zu erzeugen, bei denen der Inhalt der einzelnen Waben verschieden ist. Projiziert auf eine Euklidische Ebene können derartige Strukturen als mehrfarbige Parkettierungsmuster abgebildet werden.^[285]

8.6.1. Trigonale und hexagonale Zweifarbparkettierungen

Verbindung **91** (Abbildung 47 a) als ausgewähltes Beispiel trägt eine semiperfluorierte Alkylkette (R_F) und eine Carbosilankette (R_{Si}) an den entgegengesetzten Seiten einer Oligo(*p*-phenylenethinyl)-Kernstruktur. Diese Verbindung bildet zwei verschiedene flüssigkristalline $Col_{hex}\Delta$ -Phasen mit Dreieckswabenstruktur, welche durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit kritischem Verhalten bei Annäherung an diesen Phasenübergang getrennt sind. Die $Col_{hex}\Delta/\blacktriangle$ -Phase bei niedrigerer Temperatur ist eine periodische Zweifarbparkettierung von unterschiedlich gefüllten Dreieckszylindern in Verhältnis 1:1, eine Sorte ist mit den R_F -Ketten, der andere mit den R_{Si} -Ketten gefüllt (Abbildung 47 b). Die Fernordnung der periodischen Packung der beiden Zylindertypen reduziert die Symmetrie der Col_{hex} -Phase von hexagonal ($p6mm$) zu trigonal ($p3m1$). Bei höherer Temperatur bleibt die Fernordnung der Dreieckszylinder erhalten, wohingegen die Korrelation der „Farben“ nur noch Nahordnungscharakter besitzt, sodass das lokale trigonale $p3m1$ -Gitter auf einer größeren Längenskala zu einem hexagonalen $p6mm$ -Gitter gemittelt wird ($Col_{hex}/p6mm\blacktriangle$ -Phase, Abbildung 47 c).^[285]

Verbindung **92** mit einer kürzeren *p*-Terphenyl-Kernstruktur besitzt ebenfalls zwei Col_{hex} -Wabenphasen, in diesem Fall aber mit sechseckiger Querschnittsfläche (Col_{hex} -Sechseck-Phasen, Abbildung 47 d–h). Hier ist die vollständige Trennung der R_F -Ketten von den R_{Si} -Ketten nicht mehr möglich, da in einer hexagonalen Wabenstruktur aufgrund der intrinsischen geometrischen Frustration eine Zweifarbparkettierung nicht möglich ist, ohne dass sich gleichfarbige Sechsecke berühren. Daher kann die Bildung gemischter Zylinder nicht vermieden werden. In der Col_{hex} -Sechseck-Phase liegt bei tieferer Temperatur eine Zweifarbparkettierung mit $p6mm$ -Supergitter vor, welche pro Elementarzelle drei Sechseckzylinder enthält (Abbildung 47 e, g).^[285] Die Hauptzylinder auf dem Supergitter (gelb) beinhalten ausschließlich R_{Si} -Ketten, und diese sind vollständig von sechseckigen Zylindern umgeben, in denen R_{Si} - und R_F -Ketten gemischt vorliegen. Ähnlich wie im Falle der Dreieckszylinderwaben gibt es auch hier einen Phasenübergang zweiter Ordnung. In der Col_{hex} -Sechseck-Phase bei höherer Temperatur geht die Fernordnung der Positionen reiner und gemischter Zylinder verloren, wobei auch das größere $p6mm$ -Supergitter aufgehoben wird und nur

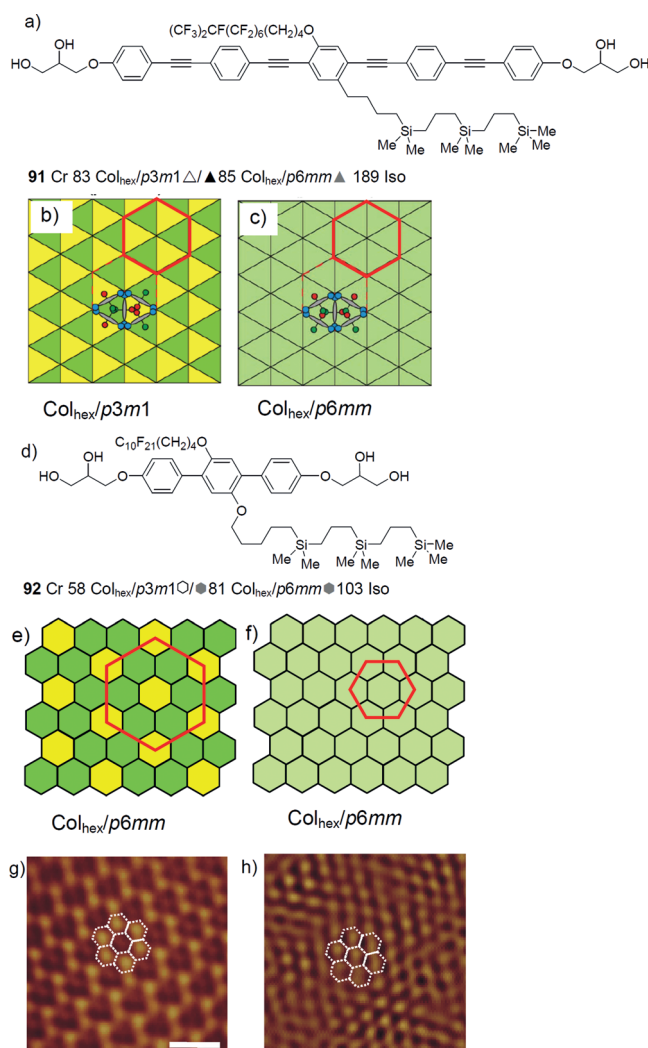


Abbildung 47. X-förmige Bolapolyphile mit zwei inkompatiblen lateralen Ketten und deren LC-Phasen: a) Oligo(*p*-phenylenethinyl) **91** mit Modellen der LC-Dreieckswabenphasen, b) Tieftemperaturphase mit Fernordnung der R_{Si} - und R_F -gefüllten Zylinder und c) Hochtemperaturphase mit Nahordnung der R_{Si} - und R_F -Zylinder; d) *p*-Terphenylderivat **92** mit Modellen der LC-Sechseckswabenphasen, e) Supergitter der Tieftemperaturphase mit R_{Si} - und gemischten R_{Si} + R_F -Zylindern und f) Hochtemperaturphase mit Nahordnung der unterschiedlich gefüllten Zylinder. Grün = R_F -reiche Zylinder; gelb = R_{Si} -Zylinder; hellgrün = über Raum und Zeit gemittelte Struktur; ($T/^\circ C$); g, h) AFM-Bilder der Strukturen (e) und (f).^[285] b, c) Wiedergegeben aus Lit. [272], <http://rsfs.royalsocietypublishing.org/>. g, h) Wiedergegeben aus Lit. [285] mit Genehmigung der AAAS.

noch das kleinere $p6mm$ -Gitter der hexagonalen Wabenstruktur (ein Zylinder pro Elementarzelle) erhalten bleibt (Abbildung 6 f, h).^[285] Die hier beschriebenen Übergänge zwischen naheordneten und ferngeordneten nanophasenparierten Strukturen haben Ähnlichkeiten mit dem Curie-Übergang frustrierter Antiferromagnete auf einem Kagome-Gitter.^[285]

8.6.2. Flüssigkristalle mit komplexen Mehrfarbparkettierungs-mustern

Die Komplexität selbstorganisierter LC-Phasen mit Wabenstruktur kann weiter erhöht werden, wenn man die Effekte der geometrischen Frustration ausnutzt.^[336] Im Fall des Oligo(*p*-phenylenethinylens) **93** in Abbildung 48 wurde die

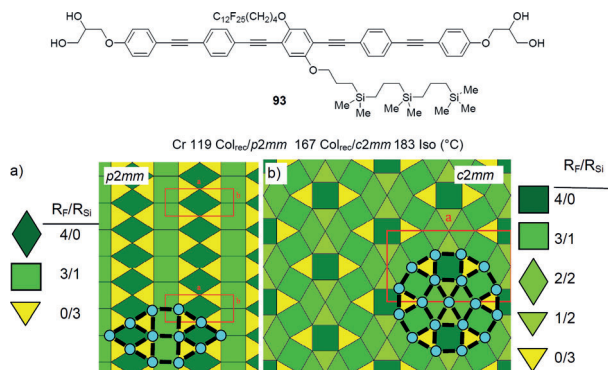


Abbildung 48. a) Dreifarbig und b) fünffarbige Parkettierungen in den LC-Phasen quaternärer X-förmiger Polyphile **93**. Dunkelgrün = R_F; gelb = R_{Si}; verschiedene gelb/grün-Töne = gemischte Zellen mit den neben den Modellen angezeigten R_F/R_{Si} Verhältnissen; dicke schwarze Linien = starre aromatische Segmente; blaue Punkte = Säulen der terminalen Glyceroleinheiten.^[285] Wiedergegeben aus Lit. [13], <http://rsfs.royalsocietypublishing.org/>.

R_F-Kette im Vergleich zu Verbindung **91** weiter vergrößert, sodass eine ausschließlich aus Dreieckszylindern bestehende Wabenstruktur nicht mehr möglich ist und zusätzliche größere Zylinder mit quadratischer Querschnittfläche gebildet werden müssen. Aufgrund der großen Flächendifferenz zwischen gleichseitigen Dreiecken und Quadraten erfährt das System eine Frustration, da Dreieckszylinder zu klein und quadratische Zylinder wiederum zu groß sind. Zusätzlich zu dieser rein sterischen Frustration muss das System das Problem der unverträglichen Seitenketten und ihrer Tendenz zur Segregation in getrennte Zylinder optimal lösen, wobei insgesamt eine periodische Struktur resultieren sollte. Die beiden in Abbildung 48 gezeigten LC-Phasen dieser Verbindung sind dieses Mal durch einen Phasenübergang erster Ordnung voneinander getrennt, an dem sich die Phasenstruktur vollständig ändert.

Die Tieftemperaturphase mit der Ebenengruppe *p2mm* (Abbildung 48a) besteht aus drei unterschiedlichen Zylindertypen, dreieckige, rhombische und quadratische, jeder mit anderem Inhalt. Die Dreieckszylinder sind ausschließlich mit R_{Si}-Ketten gefüllt, die rhombischen Zylinder mit den R_F-Ketten, während die in vertikalen Reihen übereinander angeordneten quadratischen Zylinder eine 3:1-Mischung aus R_F- und R_{Si}-Ketten enthalten. Die Ursache ist, dass die Moleküle in den Wänden zwischen benachbarten quadratischen Zylindern ihre R_{Si}-Ketten nur in die benachbarten R_F-gefüllten quadratischen Zylinder geben können.^[285] Die wichtigste neue Erkenntnis ist hier, dass durch Mischen verschiedener Ketten die Anzahl der verschiedenen Kompartimente

in einer selbstorganisierten Struktur größer werden kann als die Anzahl der eigentlich vorhandenen inkompatiblen Segmente.

Bei Temperaturerhöhung findet eine Expansion der lateralen Ketten statt, und auch die Mischbarkeit der Ketten untereinander nimmt zu. Diese Effekte erhöhen den Anteil der viereckigen Zylinder geringfügig und führen zum Phasenübergang zu einer Col_{rec}/c2mm-Phase mit wesentlich größeren Gitterparametern und einem noch komplexeren Parkettierungsmuster, bestehend aus insgesamt 18 Zylindern pro Elementarzelle. In dieser Wabenstruktur sind neben den mit R_{Si}-Ketten gefüllten Dreieckszylindern und den mit R_F-Ketten gefüllten quadratischen Zylindern drei weitere zusätzliche Zylindertypen mit unterschiedlicher Gestalt (dreieckig, rhombisch) vorhanden, welche mit R_F- und R_{Si}-Ketten in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (3:1, 2:2 und 1:2; Abbildung 48b) gefüllt sind. Dies führt zu einer flüssigkristallinen Wabenstruktur mit fünf unterschiedlichen Typen von prismatischen Kompartimenten unterschiedlicher Gestalt und Zusammensetzung, obwohl nur zwei unterschiedliche und inkompatible Kettentypen in den molekularen Bausteinen verknüpft sind. Wenn man das Wabengerüst bestehend aus aromatischen Wänden und polaren glycerolgefüllten Säulen mit berücksichtigt, dann besteht diese Struktur sogar aus insgesamt sieben unterschiedlichen Typen von Kompartimenten. Dies zeigt auf beeindruckende Weise, dass mit sorgfältig konstruierten polyphilen Molekülen völlig neue selbstorganisierte Flüssigkristallstrukturen mit unerwarteter struktureller Komplexität erzeugt werden können. Die Komplexität der Strukturen beruht dabei auf der Kombination verschiedener in Konkurrenz zueinander stehender und über regulatorische Netze miteinander verknüpfter Zwänge.^[285]

8.6.3. Flüssigkristalline Wabenstrukturen durch Kombination von großen mit kleinen Zylindern

In den Wabenstrukturen der Verbindung **93** sind polygonale Zylinder mit ähnlicher Größe kombiniert (dreieckige, rhombische und quadratische), aber es ist auch möglich, Zylinder ganz unterschiedlicher Größe miteinander zu kombinieren, wie z.B. dreieckige und hexagonale im Kagome-Muster des Bolapolyphils **94**. Die größeren hexagonalen Zylinder sind mit den R_F-Ketten gefüllt und die kleineren Dreieckszylinder mit den relativ kurzen Alkylketten (Abbildung 49a).^[284]

Ein weiteres Beispiel mit noch komplexerer Struktur ist die in Abbildung 49b gezeigte Achteck-Quadrat-Parkettierung des *p*-Terphenyls **95**. Diese flüssigkristalline Wabenstruktur besteht ebenfalls aus einer Kombination zweier verschiedener Zylindertypen, in diesem Fall von quadratischen und achteckigen Zylindern in einem Verhältnis 1:1.^[13] Die Alkylketten befinden sich in quadratischen Zylindern mit jeweils acht Molekülen im Umfang (8-Quadrate), wobei jeweils zwei hintereinander angeordnete Bolapolyphile entlang jeder Seite organisiert sind. Der zweite Zylindertyp hat die Querschnittfläche eines verlängerten Polygons mit 12 endverknüpften Molekülen im Umfang. Dieses Polygon kann als Riesen-Achteck mit alternierenden Seiten unterschiedlicher

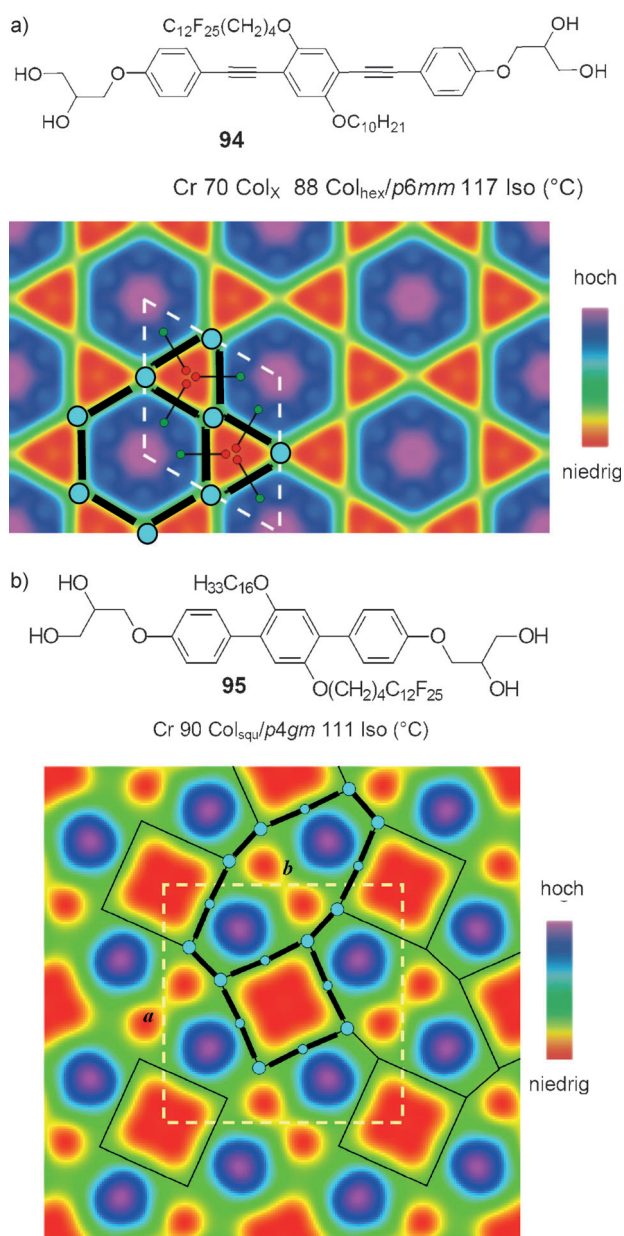


Abbildung 49. Experimentelle Elektronendichtekarten der LC-Phasen quaternärer X-förmiger Polyphile: a) Kagome-Muster von **94**, b) Riesen-Achteck-Quadrat-Muster von **95**.^[284,13] Dicke schwarze Linien = starre aromatische Einheiten, blaue Punkte = Glycerolgruppen.^[13] a) Wiedergegeben aus Lit. [284] mit Genehmigung der Wiley-VCH, 2008. b) Mit Modifikationen wiedergegeben aus Lit. [13] mit Genehmigung der Nature Publishing Group, 2012.

Länge, jeweils bestehend aus nur einem oder zwei endverknüpften Molekülen **95** (12-Achteck) aufgefasst werden.

Weil 4 der 12 im Umfang der Achtecke verknüpften Moleküle an der Grenze zwischen zwei benachbarten Achtecken liegen, müssen deren Alkylketten in die jeweils benachbarten R_F-gefüllten Riesen-Achtecke eingebaut werden. Diese Alkylketten segregieren von den R_F-Ketten in den Achteckzylindern und teilen diese in zwei getrennte R_F-reiche Bereiche mit annähernd fünfeckigem Querschnitt (blau). Somit erfolgt die Strukturbildung in dieser LC-Phase

durch eine Kombination aus interzellulärer Segregation zwischen Quadraten und Achtecken und intrazellulärer Segregation innerhalb der Riesenachteckzylinder. Die intrazelluläre Segregation in den 12-Achteckzylindern unterteilt diese Riesenachtecke in prismatische Zellen, welche durch einfache Grenzflächen, jedoch nicht durch Wände voneinander getrennt sind. Diese Form der intrazellulären Segregation unterscheidet sich von den gewöhnlicherweise beobachteten einfachen Kern-Schale-Strukturen und stellt somit einen weiteren Schritt in Richtung der Erhöhung der Komplexität selbstorganisierter flüssigkristalliner Systeme dar.^[337] Diese ausgewählten Beispiele belegen das enorme Potential des Konzepts der kompetitiven Polyphilie für die Schaffung einer breiten Vielfalt völlig neuartiger Flüssigkristallstrukturen mit signifikant erhöhter struktureller Komplexität.

9. Parkettierungsmuster in anderen selbstorganisierten Systemen

9.1. Kompartimentierung in Blockcopolymermorphologien

Der Grad der Komplexität, welcher mit den flüssigkristallinen Morphologien polyphiler Mesogene realisiert werden konnte, ist bisher einmalig für fluide selbstorganisierte Systeme basierend auf synthetischen Materialien. Obwohl zahlreiche komplexe Morphologien für lineare und sternförmige Multiblockcopolymere gefunden wurden,^[245,246] ist hier die mögliche Anzahl unterschiedlicher Kompartimente auf die Zahl der unverträglichen im Polymer verknüpften Ketten beschränkt, da unterschiedliche Polymerketten nur eine sehr eingeschränkte Mischbarkeit besitzen.

Eine Vielzahl von Polymermorphologien mit Archimedischen Parkettierungsmustern, ganz ähnlich zu den in Abschnitten 8.1.1 und 8.5.1 beschriebenen LC-Wabenstrukturen (Abbildung 35 c–g), wurden für sternförmige ABC-Triblockcopolymere beschrieben, allerdings auf einer ein bis zwei Größenordnungen größeren Längenskala (Abbildung 50).^[62,245,246,338,339] Auch die 3².4.3.4-Parkettierung aus dreieckigen und quadratischen prismatischen Säulen wurde 2005 beschrieben,^[339] kurz nach ihrer Entdeckung als LC-Phasenstrukturen T-förmiger Polyphile (Abbildung 43);^[300] die duale Fünfeckparkettierung war für LC-Systeme bereits länger bekannt.^[276]

Ein weiterer Unterschied der Polymere liegt in der deutlich höheren Viskosität im Vergleich zu niedermolekularen Flüssigkristallsystemen. Daher ist die Bildung der selbstorganisierten Strukturen langsam und erfolgt durch Eindampfen verdünnter Lösungen und anschließendes Tempern, bevor die Morphologien im Glaszustand eingefroren und untersucht werden. Im Gegensatz dazu bilden sich die komplexen Flüssigkristallmorphologien zumeist reversibel und ohne signifikante Hysterese an definierten Phasenumwandlungstemperaturen entweder beim Abkühlen aus dem isotropen flüssigen Zustand oder bei Phasenübergängen zwischen verschiedenen LC-Phasen. Ein weiterer Ansatz zu komplexen Morphologien sollte durch hierarchische Selbstorganisation möglich sein. Beispiele für die Kombination einfacher binärer LC und Diblockcopolymere sind in Abbil-

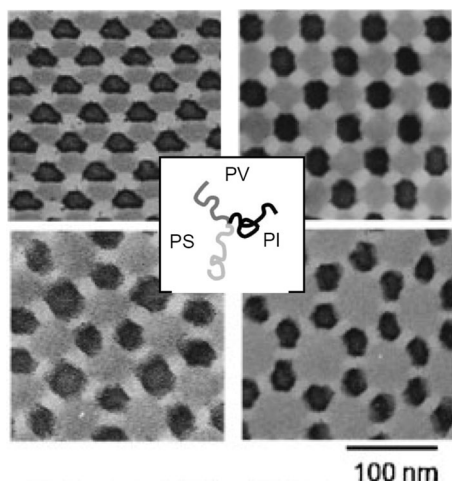


Abbildung 50. Sternförmige Triblockcopolymere aus Polystyrol- (PS, hellgrau), Polyisopren- (PI, schwarz) und Poly(2-vinylpyridin)-Blöcken (PV, grau) und ausgewählte Morphologien (TEM-Bilder).^[338] Wiedergegeben aus Lit. [338] mit Genehmigung von Mcmillan Publishers Ltd.: Polymer Journal, 2008.

Abbildung 46 gezeigt. Die Kombination der komplexen in Abschnitt 8 beschriebenen selbstorganisierten Strukturen polyphiler LC auf einer kleineren Längenskala mit der Selbstorganisation der Multiblockcopolymere auf einer größeren Längenskala könnte ein Ansatz zu hierarchischen Strukturen mit weiter erhöhter Komplexität sein.^[335]

9.2. Selbstorganisierte Netze auf festen Oberflächen und Kanalstrukturen in Festkörpern

Parallel zur Entwicklung der flüssigkristallinen Wabenstrukturen wurden periodische Netze und Parkettierungsmuster in selbstorganisierten monomolekularen Schichten auf festen Oberflächen intensiv untersucht.^[340] Oberflächenstabilisierte dreieckige, rhombische, quadratische und hexagonale Parkettierungsmuster wurden über Wasserstoffbrücken^[341] oder durch Metall-Ligand-Wechselwirkungen^[342] an den Knotenpunkten oder mittels Van-der-Waals Wechselwirkungen verzahnter Alkylketten zwischen den Knotenpunkten erzeugt.^[343,344] Im Gegensatz zu den fluiden selbstorganisierten Flüssigkristallstrukturen sind periodische Gitter aus Fünfecken auf ebenen Oberflächen und in Festkörperstrukturen extrem selten, und es erfolgte bisher nie eine lückenlose Parkettierung ohne Abweichung von einer ebenen Struktur. Die Hauptursache liegt in der Inflexibilität dieser Strukturen, in denen die Winkel (und eventuell auch die Seitenlängen) der Fünfecke nicht hinreichend an die für eine lückenlose periodische Parkettierung notwendigen Werte angepasst werden können. Lineare Ketten selbstorganisierter Fünfecke wurden für Wassermoleküle in Kanälen auf Cu(110) beobachtet.^[345] Der gleiche Typ von Fünfeckketten wurde neben anderen Motiven für Metall-organische Netze aus 1,3,5-Trispyridylbenzol und Kupferatomen auf Au(111)-Oberflächen gefunden (Abbildung 51 a,b);^[346] eine ähnliche

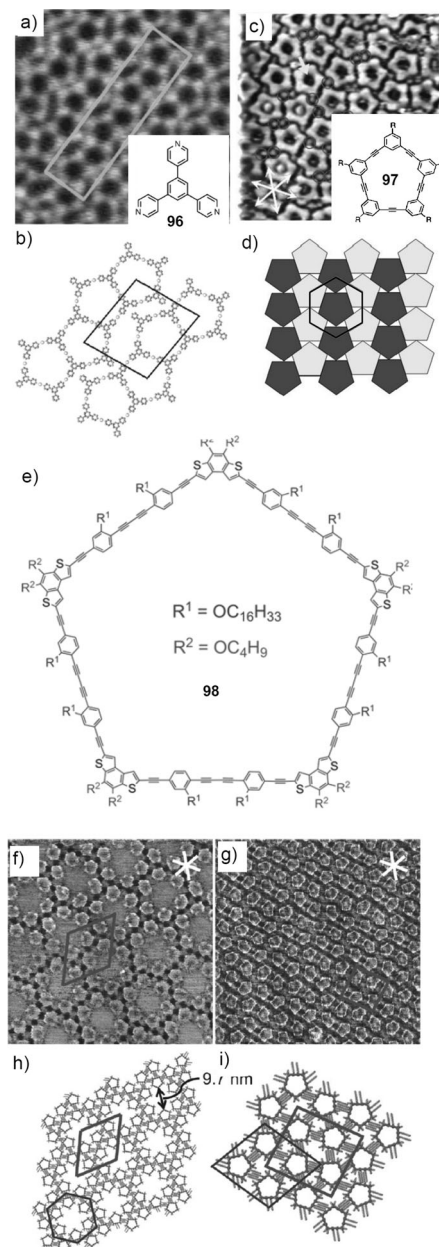


Abbildung 51. 2D-Gitter aus Fünfecken: a,b) Fünfeckketten von 1,3,5-Trispyridylbenzol **96** mit Cu und^[346] c) Makrozyklus **97** (R=H) auf einer Au(111)/1-Octansäure-Oberfläche,^[347] d) dichteste Fünfeckpackung in Kristallstrukturen.^[348] e–i) Muster von **98** auf einer HOPG-TCB-Oberfläche (HOPG = highly ordered pyrolytic graphite, TCB = 1,2,4-Trichlorbenzol).^[350] a,b) Wiedergegeben aus Lit. [346] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2011. c) Wiedergegeben aus Lit. [347] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. d) Wiedergegeben aus Lit. [348] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2011. e–i) Wiedergegeben aus Lit. [350] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2011.

Struktur wurde auch für den fünfeckigen Makrocyclus **97** auf einer Au(111)-Oberfläche erhalten (Abbildung 51 c).^[347]

Die dichteste Packung regulärer Fünfecke in der Ebene ist die Packung in antiparallelen Bändern auf einem rechtwinkligen *p2mg*-Gitter (Packungsdichte 0.921; Abbildung 51 d), welche kürzlich für die Kristallpackung cyclischer Amide mit fünfeckiger Gestalt gefunden wurde, diese ist

jedoch nicht lückenlos.^[348] Bei nur geringfügig geringerer Packungsdichte nehmen die Fünfecke daher eine rotationsungeordnete Organisation auf einem hexagonalen Gitter ein (siehe Hexagon in Abbildung 51 d).^[348] Aus diesem Grund sind bisher auch alle Versuche gescheitert, mit fünfeckigen Molekülen kolumnare LC-Phasen basierend auf einer Fünfeckparkettierung zu erzeugen.^[349] Trotzdem konnten, wie in Abbildung 51 e–i gezeigt, mit dem großen fünfeckigen Makrocyclus **98** interessante oberflächenstabilisierte 2D-Packungsmotive auf HOPG-Oberflächen erhalten werden (Abbildung 51 e–i).^[350] Die Motive basieren aber wieder auf der Packung von Fünfecksträngen und Fünfeckdoppelsträngen und stellen ebenfalls keine lückenlosen Parkettierungen dar.

Obwohl die Versuche, auf festen Oberflächen periodische und lückenfreie Fünfeckparkettierungen zu erzeugen, bisher fehlschlagen, wurde die duale Struktur, die semireguläre Parkettierung mit Quadraten und Dreiecken im Verhältnis 1:2, kürzlich realisiert.^[351] Die Kombination von weichen Lanthanoiden mit hoher Valenz an den Knoten und *p*-Oligophenylendicarbonitrilen als Verbindungseinheiten ermöglichte die Bildung dieses Netzes mit Fünffach-Koordination an den Knoten.

Die Kagome-Struktur, bestehend aus Sechsecken und Dreiecken, wurde ebenfalls als Selbstorganisationsmotiv an festen Oberflächen gefunden. Die Knotenpunkte werden dabei von Wasserstoffbrücken^[352] oder durch Metallkoordination gebildet.^[353] Rein organische Kagome-Netze werden z. B. vom Hexaalkyldehydrobenzo[12]annulen **99** auf HOPG gebildet, wobei die Aromaten auf den Knotenpunkten liegen und die verzahnten Alkylketten das Netz bilden (Abbildung 52 a,b).^[344] Dieses selbstorganisierte Kagome-Netz kann unterschiedliche Gastmoleküle in den verschiedenen Zellen aufnehmen.^[354,355] Wie in in Abbildung 52 c,d gezeigt, füllen die relativ kleinen Triphenylene (TRI) die Dreiecke aus, und die größeren Coronene (COR), umgeben von Schalen aus sechs Isophthalsäuremolekülen (ISA), füllen die viel größeren Sechsecke aus.^[354] Diese Netzstruktur ist analog zur „zweifarbigen“ flüssigkristallinen Kagome-Wabenstruktur in Abbildung 49 a. Die Triphenylene (TRI) ersetzen dabei die Alkylketten in den Dreieckszylindern, und die Coronene (COR) und Isophthalsäure-Moleküle (ISA) ersetzen die semiperfluorierten Ketten in den hexagonalen Zylindern. Sogar die Kern-Schale-Struktur der hexagonalen Zylinderzellen vieler Kagome-Phasen, bestehend aus einem R_F -Kern und umgeben von einer Schale aus den Alkylspacereinheiten, findet ihre Analogie in dem Ring aus Isophthalsäuremolekülen um die Coronen-Kerne.^[356]

DNA-Nanotechnologie^[357] und programmierte Peptid-selbstorganisation^[358] repräsentieren weitere Zugänge zu polygonalen Netzen und zellulären Strukturen. Unter den Festkörperstrukturen mit polygonalen (zumeist hexagonalen und quadratischen) Kanalstrukturen haben MOFs^[359] und kovalente organische Gerüstverbindungen (covalent organic frameworks; COFs) besondere Aufmerksamkeit erlangt.^[360] Um wesentlich größere Strukturen analog zu den LC-Wabenstrukturen der T-förmigen Polyphile zu erzeugen, wären stäbchenförmige Nanopartikel mit funktionalisierten Enden („sticky ends“) und lateralen Polymerketten oder dendriti-

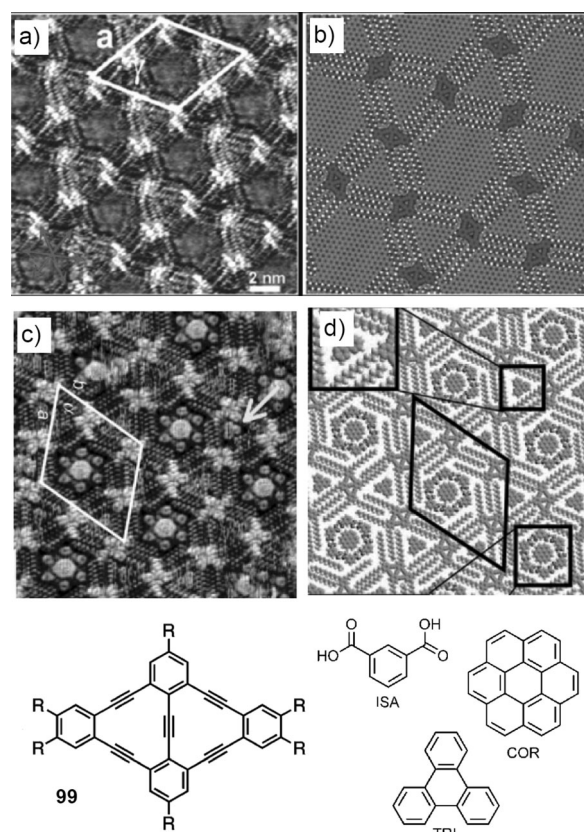


Abbildung 52. Kagome-Motive durch Selbstorganisation auf Oberflächen: a,b) Kagome-Netz der Verbindung **99** auf einer HOPG-Oberfläche;^[344a] c,d) „zweifarbiges“ Kagome einer Mischung von **99** mit ISA, COR und TRI; jeweils links die STM-Bilder und rechts die Packungsmodelle.^[354] a,b) Wiedergegeben aus Lit. [344a] mit Genehmigung der American Chemical Society, 2009. c,d) Wiedergegeben aus Lit. [354] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2009.

schen Strukturen von Interesse. Die Selbstorganisation derartiger Teilchen wurde von Glotzer et al. simuliert, und tatsächlich findet man sowohl Lam-ähnliche Schichtstrukturen als auch quadratische und fünfeckige Wabenstrukturen.^[361] Abbildung 53 gibt nochmals einen Überblick über wichtige Methoden zur Erzeugung von 2D-Parkettierungen und 3D-Kanalstrukturen durch molekulare Selbstorganisation.

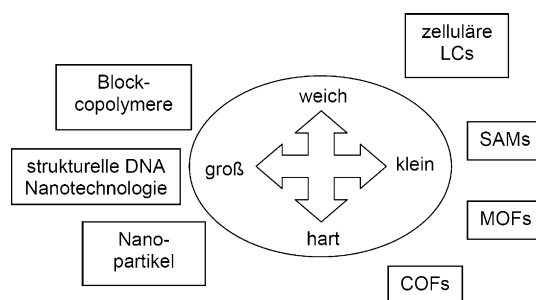


Abbildung 53. Bottom-up-Methoden zur Erzeugung periodischer 2D- und 3D-Anordnungen mit zellulärer Struktur.

10. Bent-Core-Mesogene – Chiralität und polare Ordnung

10.1. Ferroelektrische und antiferroelektrische Flüssigkristalle

Obwohl smektische und nematische Phasen die einfachsten Flüssigkristallstrukturen darstellen, lässt sich auch deren Komplexität mit einer relativ einfachen Änderung der Molekülstruktur erhöhen, nämlich durch Einführung einer Biegung in die starren stäbchenförmigen Molekülsegmente (Bent-Core-Mesogene, Beispiele in Abbildung 54).^[362–364]

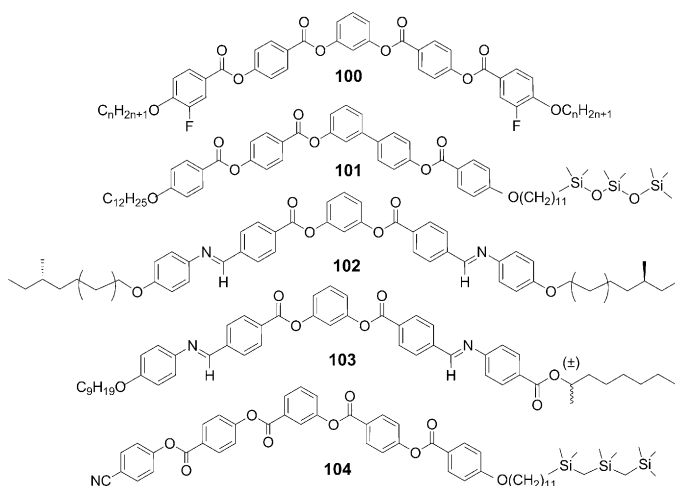


Abbildung 54. Beispiele ferroelektrisch schaltbarer Bent-Core-Mesogene (100–103: SmCP_F, 104: SmAP_F).^[366, 369, 371, 374]

Dadurch wird die Rotation der Moleküle um ihre Längsachsen eingeschränkt, die Biegerichtungen der Moleküle nehmen eine einheitliche Orientierung an und die Dipole der Einzelmoleküle summieren sich zu einer makroskopischen polaren Ordnung parallel zu den Schichten der smektischen Phasen (SmAP- und SmCP-Phasen). Dies ist eine neu entstehende Eigenschaft in diesen speziellen selbstorganisierten LC-Systemen, welche von Takezoe, Watanabe und Mitarbeitern vom TIT Tokyo im Jahre 1996 erstmals beschrieben wurde^[365] (Abbildung 55b).^[214]

Die polare Ordnung kann mittels Schaltexperimenten unter einer elektrischen Dreiecksspannung nachgewiesen werden, wobei in jeder Halbperiode entweder ein oder zwei Polarisationsstrommaxima zu finden sind. Sind zwei Peaks vorhanden, dann ist der Schaltvorgang tristabil (antiferroelektrisch, AF). In diesem Fall ist die feldinduzierte polare Anordnung mit einheitlicher polarer Richtung in allen Schichten (P_F) instabil, und das System relaxiert nach Abschalten des Feldes bei 0 V rasch in einen unpolaren Grundzustand (Abbildung 55a,b). In diesem Grundzustand sind die polaren Richtungen der Moleküle in benachbarten Schichten entgegengesetzt (P_A). Man kann annehmen, dass dieser unpolare Zustand mit entgegengesetzter Richtung der molekularen Biegungen durch die Dynamik in Flüssigkristallen, insbesondere durch die Fluktuationen der Moleküle zwischen den Schichten, begünstigt wird. Wie in Abbil-

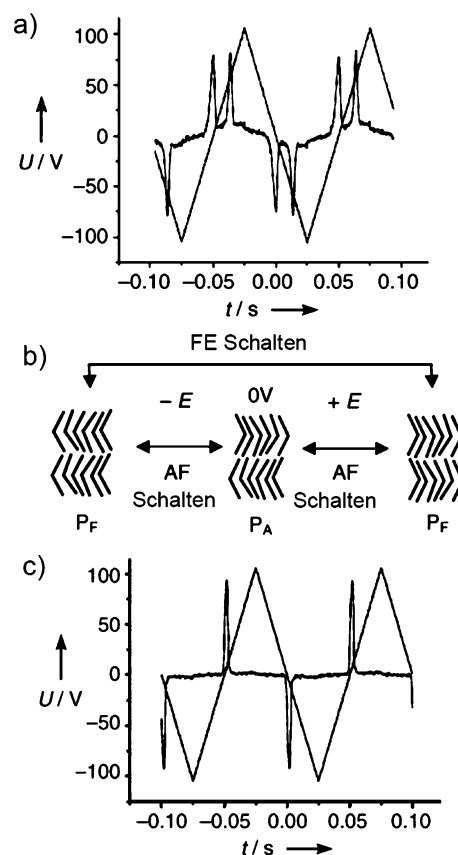


Abbildung 55. Anordnung der Bent-Core-Mesogene in polaren Schichten und typische Polarisationsstromkurven unter einer Dreiecksspannung: a) antiferroelektrisches Schalten; c) ferroelektrisches Schalten. b) Packung der Moleküle und ihre Reorganisation während der Schaltprozesse. Mit Modifikationen wiedergegeben aus Lit. [381b] mit Genehmigung von Wiley-VCH, 2006.

dung 55b dargestellt, sind in der unpolaren antiferroelektrischen Anordnung (P_A) die Molekülenden an den Schichtgrenzen benachbarter Schichten parallel ausgerichtet, was die Fluktuationen zwischen den Schichten begünstigt. Demgegenüber sind die Molekülenden in den polaren Anordnungen (P_F) nicht mehr parallel, was die Fluktuationen einschränkt und diese Struktur somit entropisch ungünstig macht.^[366] Wenn man jedoch die Möglichkeit der Fluktuation zwischen den Schichten generell einschränkt, dann wird der Einfluss dieses entropischen Effekts vermindert, und der einheitlich polare P_F-Zustand ist weniger destabilisiert. Dies ermöglicht dann ein, meist durch zusätzliche Oberflächeneffekte weiter begünstigtes, bistabiles (ferroelektrisches, FE) Schalten, d. h. ein direktes Schalten zwischen den beiden polaren Anordnungen ohne Relaxation bei 0 V, was zu nur einem Stromantwortpeak pro Halbperiode der angelegten Dreiecksspannung führt (Abbildung 55b,c). Dieser Übergang von AF- zu FE-Schalten kann durch molekulares Design erreicht werden (Abbildung 54), insbesondere durch Veränderung der Grenzflächen zwischen den Schichten. Dies kann unter anderem durch Anfügen großer Oligosiloxan- (101)^[366] oder Carbosilan-Einheiten (104)^[367] oder anderer Gruppen^[368] an eines der Kettenenden oder auch durch Verzweigen der ter-

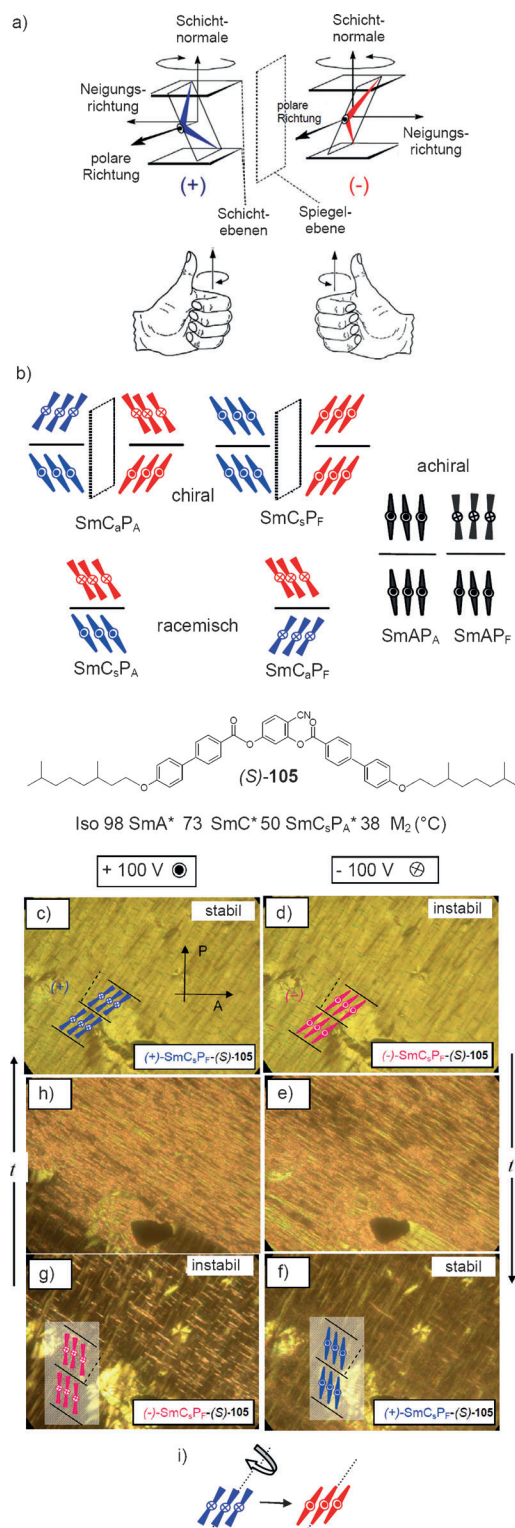


Abbildung 56. Selbstorganisation, Chiralität und Schalten in den LC-Phasen der Bent-Core-Mesogene: a) Schichtchiralität als Folge der Kombination von Neigungsrichtung und polarer Richtung; b) die vier diastereomeren Anordnungen als Resultat der Kombination chiraler Schichten (rot, blau), zwei davon sind chirale Diastereomere (SmC_AP_A, SmC_SP_F), von denen es jeweils zwei enantiomere Anordnungen gibt, die beiden anderen sind achiral („meso-Formen“ SmC_SP_A, SmC_AP_F); auf der rechten Seite sind die beiden nichtgeneigten und daher achiralen Anordnungen (SmAP_A, SmAP_F) dargestellt. In allen Fällen erfolgt der Blick auf die Moleküle entlang der polaren Achsen, Punkte kennzeichnen den Blick auf die Spitze der Moleküle, Kreuze den Blick von hinten; die Farben kennzeichnen den Chiralitätssinn.^[362b, 376] c–h) Feldinduziertes Schalten der Schichtchiralität von Verbindung (S)-105 (Phasenumwandlungen beim Kühlen, M₂ = unbekannte Mesophase) bei T = 43 °C in ITO-Zellen mit paralleler Oberflächenanbindung zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die Orientierung der Moleküle ist jeweils mit Modellen dargestellt, die Orientierung von Polarisator und Analysator ist in (c) gezeigt. i) Reorganisation der Moleküle im Schaltprozess durch Rotation um die Längsachse, nähere Erklärungen im Text.^[382] Mit Modifikationen wiedergegeben aus Lit. [362b] und [382] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

minimalen Alkylketten (**102**, **103**) erreicht werden.^[369, 370] Weitere Möglichkeiten sind das Anfügen von einzelnen F-Atomen an die Peripherie der gebogenen aromatischen Kerneinheiten (**100**)^[371] und diverse andere Strukturvariationen.^[362]

Die Fluidität dieser flüssigkristallinen Ferroelektrika^[372, 373] ermöglicht gegenüber anorganischen Festkörperferroelektrika zahlreiche neue Anwendungen, allerdings ermöglicht die Fluidität aber auch ein leichteres Ausweichen aus dem Zustand makroskopisch polarer Ordnung, z. B. durch eine Spreizung der polaren Richtungen der Moleküle („polarization splay“).^[374, 375] Dies kann die Organisation der Moleküle in flachen Schichten stören und zu zahlreichen undulierten (wellenförmig deformierten) und modulierten (gebrochenen) Anordnungen mit Periodizitäten auf verschiedenen Längenskalen führen; auch gestörte nichtperiodische und helikale Anordnungen können dabei resultieren. In Verbindung mit der Störung der Schichtanordnungen durch sterische Effekte führt dies zu einer riesigen Vielfalt neuer flüssigkristalliner Phasen. Oberflächeneffekte können demgegenüber die polaren Strukturen stabilisieren. Details dieser komplexen Zusammenhänge werden in entsprechenden Übersichtsarbeiten ausführlicher diskutiert.^[362]

10.2. Chiralität und Symmetriebruch

In den polaren smektischen Phasen können die Moleküle entweder mit einer einheitlichen Neigungsrichtung (SmCP_A, SmCP_F) oder ohne Neigung in Bezug auf die Schichtnormale (SmAP_A, SmAP_F, Abbildung 56b) organisiert sein. Tatsächlich findet man für die überwiegende Mehrheit der LC-Phasen von Bent-Core-Mesogenen geneigte Anordnungen mit relativ großen Neigungswinkeln um 30–40°. Diese Kombination von Neigung und polarer Ordnung in den Schichten verringert deren Symmetrie zu C₂, d. h., diese Schichten sind inhärent chiral, obwohl die Moleküle selbst achiral sind. Wie in Abbildung 56a dargestellt, definiert die Kombination von Neigungsrichtung, polarer Richtung und Schichtnormale entweder eine rechtshändige oder eine linkshändige chirale Anordnung.^[376] In Analogie zur molekularen Chiralität, welche durch die räumliche Anordnung von achiralen Atomen in einem Molekül festgelegt wird, führt die in Abbildung 56a dargestellte räumliche Anordnung achiraler Bent-Core-Moleküle zu Chiralität auf supramolekularer Ebene. Diese repräsentiert eine neue, von den herkömmlichen Helixstrukturen abweichende^[377, 378] zusätzliche Quelle supramolekularer Chiralität.^[376] Der Chiralitätssinn derartiger Anordnungen kann zudem leicht verändert werden, ent-

weder durch Tiltumkehr oder durch Umkehr der polaren Richtung.

Die smektischen Phasen bestehen aus einer Vielzahl dieser chiralen Einzelschichten, und die Korrelation der polaren Richtung in benachbarten Schichten kann entweder einheitlich („ferroelektrisch“, P_F) oder alternierend („antiferroelektrisch“, P_A) sein, und auch die Neigungsrichtung kann in benachbarten Schichten einheitlich (synklin, C_s) oder entgegengesetzt (antiklin, C_a) sein, was zu insgesamt vier Strukturen führt: SmC_sP_A , SmC_aP_F , SmC_sP_A und SmC_aP_F (Abbildung 56b). In den SmC_sP_A - und SmC_aP_F -Strukturen alternieren Schichten mit entgegengesetzter Chiralität, sie sind daher achiral. In den SmC_aP_A - und SmC_sP_F -Strukturen haben alle Schichten gleichen Chiralitätssinn, diese sind daher chiral und es gibt für jede zwei enantiomorphe Formen (Abbildung 56b). Da diese polaren und chiralen Flüssigkristallstrukturen fluid sind, können sie mit externen elektrischen Feldern geschaltet werden. Dies führt zu der einmaligen Möglichkeit, Chiralität mit elektrischen Feldern zu schalten.^[362,376] Dies ist dann möglich, wenn im Schaltprozess nur die polare Richtung geändert wird, die Neigungsrichtung der Moleküle jedoch erhalten bleibt, d.h., das Schalten muss durch kollektive Rotation um die Moleküllängsachse erfolgen, denn dieser Schaltmechanismus kehrt die Schichtchiralität um (Abbildung 56f).^[379–381]

Abbildung 56c–i illustriert das Schalten der Schichtchiralität für die Verbindung (S)-**105**.^[382] Es wurde eine enantiomerenreine chirale Verbindung verwendet, um das Schalten der Chiralität anhand der Änderung der diastereomeren Beziehungen zwischen der fixierten molekularen Chiralität und der schaltbaren supramolekularen Chiralität sichtbar zu machen.^[362,376] Die Verbindung (S)-**105** hat im Grundzustand eine achirale SmC_sP_A -Struktur, aber unter einer angelegten Gleichspannung von +100 V wird eine homochirale SmC_sP_F -Struktur induziert, welche zwischen gekreuzten Polarisatoren hell erscheint (Abbildung 56c). Diese feldinduzierte SmC_sP_F -Struktur hat einheitliche (+)-Schichtchiralität und ergibt in Kombination mit der molekularen (S)-Chiralität den diastereomeren Zustand (+)- SmC_sP_F -(S)-**105**. Die Umkehr der Feldrichtung (–100 V) dreht die Moleküle um ihre Längsachse, was die Schichtchiralität zu (–)- SmC_sP_F umkehrt, aber nicht die Neigungsrichtung beeinflusst. Daher kann der neue Zustand (Abbildung 56d) optisch nicht vom Ausgangszustand unterschieden werden (Abbildung 56c). Allerdings repräsentiert die feldinduzierte (–)- SmC_sP_F -(S)-**105**-Struktur nicht das Energieminimum. Deshalb ist sie instabil und relaxiert langsam (Abbildung 56d–f) zur stabileren diastereomeren (+)- SmC_sP_F -(S)-**105**-Struktur durch Reorganisation der Moleküle unter Umkehr ihrer Neigungsrichtung (die polare Richtung bleibt dabei unverändert, da sie durch die Richtung des angelegten Feldes fixiert ist). Durch die Änderung der Neigungsrichtung ändert sich die Richtung der optischen Achse, welche nun mit der Richtung des Polarisators nahezu übereinstimmt, daher erscheint die Textur jetzt dunkel (Abbildung 56f). Wenn die Feldrichtung nun nach Anlegen einer positiven Spannung (+100 V) wieder umgekehrt wird, dann drehen sich die Moleküle wieder um 180° um ihre Längsachse. Die Lage der optischen Achse wird nicht beeinflusst, und die Textur bleibt dunkel (Abbildung 56g),

aber die Schichtchiralität wird zu (–)- SmC_sP_F umgekehrt, was den (–)- SmC_sP_F -(S)-**105** Zustand ergibt. Dieser ist wieder metastabil, und das System relaxiert langsam durch Umkehr der Neigungsrichtung in den stabilen und doppelbrechenden diastereomeren (+)- SmC_sP_F -(S)-**105**-Ausgangszustand (Abbildung 56c,g,h). Dieses Experiment belegt das Schalten der Chiralität unter einem elektrischen Feld, auf analoge Weise kann auch zwischen achiralen racemischen und chiralen Schichtstrukturen geschaltet werden. Dieses Experiment belegt aber auch die Kopplung zwischen der fixierten molekularen Chiralität und der feldabhängigen supermolekularen Chiralität, was zu den energetisch unterschiedlichen diastereomeren Strukturen führt.

Da in den flüssigkristallinen Phasen der Bent-Core-Moleküle die definierte räumliche Anordnung achiraler Moleküle zu chiralen Überstrukturen führen kann, werden hier besonders häufig chirale Überstrukturen, wie z. B. helikale Filamente, beobachtet (Abbildung 57d).^[374,383] Eine beson-

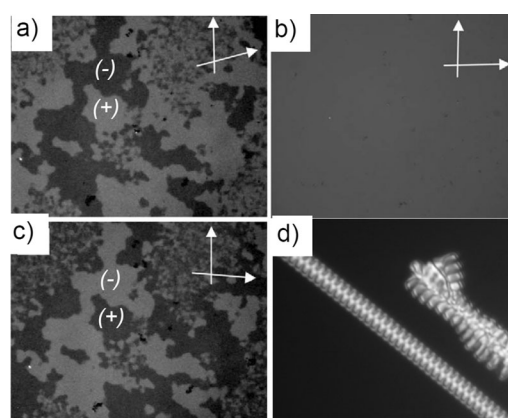


Abbildung 57. Beispiele chiraler Überstrukturen in LC-Phasen von Bent-Core-Mesogenen: a–c) chirale Domänen einer optisch isotropen Dark-Conglomerate-Phase: b) zwischen gekreuzten Polarisatoren, a) nach Drehung eines Polarisators aus der 90°-Anordnung um einen kleinen Winkel in eine bestimmte Richtung und c) in die entgegengesetzte Richtung. Die Domänen invertieren dabei ihre Helligkeit und können somit als Bereiche entgegengesetzter Chiralität identifiziert werden. d) helikale Filamente beim Wachstum einer doppelbrechenden LC-Phase.^[388] a–c) Wiedergegeben aus Lit. [388] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.^[388]

ders interessante und für zahlreiche flüssigkristalline Phasen der Bent-Core-Moleküle typische Erscheinung ist der spontane Symmetriebruch unter Ausbildung von Konglomeraten bestehend aus makroskopischen Bereichen entgegengesetzter Chiralität (Abbildung 57a–c).^[181,362b,c,384–386] Diese LC-Phasen weisen eine stark deformierte Schichtstruktur auf und erscheinen daher optisch isotrop oder nur schwach doppelbrechend und werden als dunkle Konglomerat-Phasen bezeichnet (dark-conglomerate phases; DC). Die spontane Separation von enantiomeren Domänen in diesen fluiden LC-Systemen kann unter dem Polarisationsmikroskop nachgewiesen werden (Abbildung 57a–c) und kann als LC-Analogon zu Pasteurs historischem Experiment mit kristallinen Tartraten betrachtet werden.^[387] Dies belegt, dass der spontane Symmetriebruch nicht auf kristalline Festkörper be-

schränkt ist, sondern auch in den geordneten und fluiden Strukturen flüssigkristalliner Systeme zu finden ist.

Die Ordnung in den LC-Phasen der Bent-Core-Mesogene erlaubt offensichtlich ein kollektives Verhalten der Einzelmoleküle über größere Distanzen, was die Folge der Fixierung der Moleküle in Schichten und der, aufgrund der polaren Ordnung, besonders dichten und gerichteten Packung in diesen Schichten sein sollte. Diese Vororganisation der Moleküle bewirkt wiederum eine Kopplung zwischen Schichtchiralität und helikalen molekularen Konformationen^[389] und führt letztendlich zur makroskopischen chiralen Segregation. Diese Effekte sind dabei umso stärker, je größer die Ordnung in der LC-Phase ist. Die semikristalline B4-Phase weist dabei die höchste Ordnung auf.^[362,363,390,391] In dieser Struktur (auch als helikale Filament-Phase bezeichnet) nehmen die aromatischen Segmente eine kristalline Packung in Filamenten ein, welche wiederum von den ungeordneten Alkylketten separiert sind. Diese Filamentstruktur kann von nichtchiralen nematischen Lösungsmitteln aufgequollen werden, wobei die Chiralität bis zu einem hohen Lösungsmittelanteil (> 98 %) nahezu unverändert erhalten bleibt.^[391] Es gibt aber auch zahlreiche Beispiele für DC-Phasen bestehend aus fluiden polaren Schichten ohne weitere Ordnung in den Schichten (Abbildung 57 a–c).^[366,392] Sogar in SmC-Phasen mit einer nur lokalen polaren Ordnung^[393] und in einigen Fällen von cybotaktisch nematischen Phasen (N_{CybC})^[394] von Bent-Core-Mesogenen^[364] konnte die spontane Bildung chiraler Domänen unter besonderen Bedingungen beobachtet werden.^[395] Kürzlich wurde auch über Chiralität in LC-Phasen von Dimesogenen bestehend aus zwei über einen ungeradzahligen (und daher nicht linearen) Spacer verknüpften stäbchenförmigen Mesogenen berichtet.^[396] Allgemein gilt, dass mit abnehmender Packungsdichte der Moleküle, d.h. in der Sequenz $B4 > SmCP_{AF} > SmC > N_{CybC}$ die Kopplung zwischen Schichtchiralität und konformativer molekularer Chiralität schwächer wird, und andere Effekte, wie z. B. ein negativer Wert der Elastizitätskonstante der Biegung (k_{33})^[397] und insbesondere Oberflächeneffekte,^[398] zunehmende Bedeutung für die Stabilisierung chiraler Überstrukturen erlangen. Der spontane Symmetriebruch auf einer supramolekularen Ebene ist einer der faszinierendsten Besonderheiten der Bent-Core-Mesogene, was auch die Suche nach chiralen Überstrukturen in anderen LC-Phasen, wie in unpolaren smektischen Phasen stäbchenförmiger Moleküle (SmB und E-Phasen),^[399] kolumnaren^[400] und kubischen Phasen,^[401] stimuliert hat. Insgesamt trägt die Erforschung der flüssigkristallinen Phasen von Bent-Core-Molekülen ganz wesentlich zum Verständnis der Chiralität in fluiden Nanostrukturen bei.^[377]

11. Zusammenfassung und Ausblick

Seit ihrer Entdeckung vor 125 Jahren haben sich Flüssigkristalle zu einem breiten Forschungsgebiet mit vielen verschiedenen Facetten entwickelt.^[7] In diesem Beitrag wurde versucht, wichtige Stufen dieser Entwicklung zu skizzieren, mit einem Fokus auf jüngeren Entwicklungen und unter dem Aspekt des molekularen Designs zur Erhöhung der strukturellen Komplexität selbstorganisierter weicher Materie.

Die schnelle Dynamik flüssigkristalliner Systeme repräsentiert eine ungerichtete Kraft auf die Freiheitsgrade und spielt eine kritische Rolle beim spontanen Auftreten von Ordnung in diesen fluiden Systemen.^[304] Aufgrund dieser Dynamik können Flüssigkristalle rasch globale Minima auf zerklüfteten Energieprofilen finden und ihre Struktur daran anpassen. Die resultierenden geordneten und gleichzeitig dynamischen Gleichgewichtsstrukturen sind über große Bereiche defektfrei und haben die Fähigkeit zur Selbstheilung, zur Anpassung (Adaption) und Reaktion auf externe Stimuli. Die Fähigkeit flüssigkristalliner Systeme, unter komplexen Randbedingungen die beste Lösung zu finden, kann auch zum Lösen grundlegender mathematischer Probleme herangezogen werden. Beispiele sind komplexe Muster in 2D-Parkettierungen und zellulären 3D-Strukturen.

In komplexen Flüssigkristallstrukturen sind die strukturbestimmenden molekularen Parameter in kompetitiver Weise zu regulatorischen Netzwerken verknüpft.^[402] Durch eine stufenweise Vergrößerung der Anzahl der in Konflikt zueinander stehenden Parameter kann dabei die Komplexität der Strukturen schrittweise erhöht werden, wie die Reihe einfaches Bolaamphiphil – T-förmiges Bolatriphil – X-förmiges Bolateraphil in Abschnitt 8 oder der Übergang von linearen zu gebogenen Stäbchen in Abschnitt 10 exemplarisch belegen. Ein weiterer relevanter Parameter ist die molekulare Chiralität, welche in diesem Aufsatz nicht diskutiert wurde.^[403]

In dem Maße wie die selbstorganisierten Strukturen komplexer werden, erscheinen auch neue Phänomene und Eigenschaften, welche Flüssigkristalle auf vielen Gebieten unverzichtbar machen. Die mesomorphe Selbstorganisation ist beispielsweise zu einem unverzichtbaren Werkzeug geworden, um funktionelle Moleküle in einem Bottom-up-Ansatz zu geordneten Strukturen zu organisieren.^[404a] Dies wird umfangreich genutzt, z. B. für organische Solarzellen,^[404b] organische Halbleiter^[48] und zur Organisation von Nanoobjekten zu periodischen Gittern für Metamaterialien und andere nanotechnologische Anwendungen.^[226,239,405–407] Es ist aber ebenfalls gut dokumentiert, dass die Kombination von Ordnung und Dynamik essenziell für viele Strukturen in lebenden Systemen ist,^[408] es finden sich sogar direkte Beispiele für flüssigkristalline Strukturen, wie die Zellmembranen,^[409] welche als vesikuläre Strukturen aus einzelnen Schichten smektischer Phasen angesehen werden können. Phasenübergänge dieser Membranen zu kubischen Strukturen^[410,411] sind wichtig für viele Prozesse unter Membranbeteiligung (Zellteilung, Gentransfer), und die Ausbildung hexagonal kolumnarer Phasen ermöglicht die dichte Packung der DNA in den Zellkernen.^[412] Das Leben selbst kann als die komplexeste Form der molekularen Selbstorganisation angesehen werden, und es gibt Hinweise, dass LC-Selbstorganisation zu seiner Entstehung beigetragen haben könnte.^[402,413–415] Während Molekularbiologie und Biochemie versuchen, die komplexen Strukturbildungsprozesse des Lebens in einem Top-down-Ansatz bis hinab zur molekularen Ebene zu verstehen, nutzt die Flüssigkristallforschung den entgegengesetzten Ansatz. In einem Bottom-up-Ansatz trägt sie zum Verständnis der molekularen Selbstorganisation von einfachen Molekülen zu weicher Materie mit zunehmender Komplexität bei, d. h. „...

zum Verständnis der Prozesse, welche die Evolution der Materie in Richtung höherer Komplexität vorantreiben, von Partikeln zu Gedanken...“.[1]

Insgesamt ist die Flüssigkristallforschung somit ein faszinierendes interdisziplinäres Forschungsgebiet mit signifikantem Einfluss auf andere Wissensgebiete, insbesondere unter dem Aspekt der fundamentalen Fragestellung des Verstehens der grundlegenden Prinzipien der Entwicklung struktureller Komplexität in selbstorganisierter Materie.

Danksagung

Der Autor dankt allen Studenten, Doktoranden, Postdoktoranden und Kooperationspartnern, welche mit ihm in den letzten Jahrzehnten zusammengearbeitet haben. Die aufgeführten eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in verschiedenen Einzelprojekten und in den letzten Jahren durch die Forschergruppe FOR 1145, den Fonds der Chemischen Industrie, die ESF im Rahmen des EUROCORES Programms SONS (SCALES-Projekt) und den „Exzellenzcluster Nanostrukturierte Materialien“ des Landes Sachsen-Anhalt unterstützt.

Eingegangen am 31. Januar 2013

- [1] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2836, siehe auch: J. M. Lehn, *C. R. Chim.* **2011**, 14, 348.
- [2] Der Begriff „Selbstorganisation“ wird in der deutschen Fassung dieses Aufsatzes durchweg im Sinne von „passiver Selbstorganisation“, d. h. Selbstorganisation unter Gleichgewichtsbedingungen, wie in Lit. [1] definiert, verwendet und ersetzt den in der englischen Version verwendeten und im englischen Sprachraum gebräuchlichen Begriff „self-assembly“ (Selbstassemblierung, Selbstaufbau), wo „self-organization“ als „aktive Selbstorganisation“, d. h. Selbstorganisation unter Nichtgleichgewichtsbedingungen verstanden wird: J. D. Halley, S. A. Winkler, *Complexity* **2008**, 14, 10.
- [3] a) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418; b) J. M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400; c) O. Ikkala, G. ten Brinke, *Science* **2002**, 295, 2407; S. C. Glotzer, M. J. Solomon, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 557; K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, S. Acharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 014109; X. C. Jiang, Q. H. Zeng, C. Y. Chen, A. B. Yu, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 16797.
- [4] L. M. Greig, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 287; V. E. Campbell, J. R. Nitschke, *Synlett* **2008**, 20, 3077; P. A. Gale, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2000**, 358, 431; B. A. Grzybowski, C. E. Wilmer, J. Kim, K. P. Browne, K. J. M. Bishop, *Soft Matter* **2009**, 5, 1110.
- [5] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, London, **1997**; J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1363; D. Pauluth, K. Tarumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1219; P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4216; T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, *Angew. Chem.* **2013**, 125, DOI: 10.1002/ange.201301457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, DOI: 10.1002/anie.201301457.
- [6] *Liquid Crystals. Materials Design and Self-assembly*, Bd. 318 von *Top. Curr. Chem.* (Hrsg.: C. Tschierske), Springer, New York, **2012**.
- [7] a) *Handbook of Liquid Crystals* (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Handbook of Liquid Crystals*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. W. Goodby, P. J. Collings, H. Gleeson, P. Raynes, T. Kato, C. Tschierske), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [8] F. Stoddart, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 14.
- [9] a) J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Aufl., Academic Press, Burlington, **2010**; b) S. Hassan, W. Rowe, G. J. T. Tiddy, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Bd. 1 (Hrsg.: K. Holmberg), Wiley-VCH, Chichester, **2002**, S. 465.
- [10] Die Bildung doppelbrechender Texturen von Myelin in Kontakt mit Wasser, und damit lyotrope LC-Phasen, wurde bereits vor den thermotropen LC von Virchow beschrieben: R. Virchow, *Virchows Arch. Pathol. Anat. Physiol.* **1854**, 6, 562.
- [11] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539.
- [12] D. J. P. Yeardley, G. Ungar, V. Percec, N. M. Holerca, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1684; H. Duan, S. D. Hudson, G. Ungar, M. N. Holerca, V. Percec, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4134.
- [13] F. Liu, R. Kieffer, X.-B. Zeng, K. Pelz, M. Prehm, G. Ungar, C. Tschierske, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1104.
- [14] G. Ungar, F. Liu, X. B. Zeng, B. Glettner, M. Prehm, R. Kieffer, C. Tschierske, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, 247, 012032.
- [15] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [16] a) T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals that Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London, **2004**; b) D. Dunmur, T. Sluckin, *Soap, Science and Flat-Screen TVs. A History of Liquid Crystals*, Oxford University Press, New York, **2011**.
- [17] H. Stegemeyer, *Bunsen-Magazin* **2007**, 9, 120.
- [18] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211; D. Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Akademische Verlaganstalt, Leipzig, **1924**.
- [19] C. Weygand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1943**, 76, 41.
- [20] J. Billard, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 99.
- [21] H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 21, 1; H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 1; D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 45; H. Kelker, P. M. Knoll, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 19.
- [22] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 364, 25.
- [23] D. W. Bruce, K. Heyns, V. Vill, *Liq. Cryst.* **1997**, 23, 813; V. Vill, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 21.
- [24] Die logische Tiefe („logic depth“) einer Struktur sagt etwas darüber aus, wie schwierig es ist, diese (mit dem gegenwärtigen Kenntnisstand) vorherzusagen, zu verstehen, zu simulieren oder gezielt aufzubauen.
- [25] M. Mitchell, *Complexity, a Guided Tour*, Oxford University Press, Oxford, **2009**; F. Heylighen in *The Evolution of Complexity* (Hrsg.: F. Heylighen, J. Bollen, A. Riegler), Kluwer, Dordrecht, **1999**, S. 17–44.
- [26] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1970.
- [27] W. Weisswange, Dissertation, Halle, **1925**; R. Kühnemann, Dissertation, Halle **1922**; D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 1893.
- [28] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211.
- [29] *Metallomesogens: Synthesis Properties and Applications* (Hrsg.: J. L. Serrano), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [30] M. E. Huth, Dissertation, Halle, **1909**.
- [31] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1919**, 105, 211.
- [32] P. Horbach, Dissertation, Halle, **1924**.
- [33] G. Pelzl, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 969.
- [34] R. Eidenschink, F.-H. Kreuzer, W. H. De Jeu, *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 879.
- [35] J. Malthête, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 94; J. Malthête, L. Leibert, A. M. Levelut, Y. Galerne, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **1986**, 303, 1073; J. Malthete, *New J. Chem.* **1996**, 20, 925.

- [36] a) A. Pegenau, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 2563; b) A. Pegenau, T. Hegmann, C. Tschierske, S. Diele, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1643.
- [37] M. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3638; M. Lehmann, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 318, 193.
- [38] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 3120.
- [39] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [40] A. Skoulios, V. Luzzati, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 278; V. Luzzati, L. H. Mustacchi, A. Skoulios, *Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 660; V. Luzzati, A. Skoulios, *Nature* **1959**, 183, 1310; P. Mariani, V. Luzzati, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.* **1988**, 204, 165.
- [41] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148; K. V. Axenov, S. Laschat, *Materials* **2011**, 4, 206.
- [42] C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 673.
- [43] Y. Takagi, K. Ohta, S. Shimosugi, T. Fujii, E. Itoh, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 14418.
- [44] T. Kato, *Science* **2002**, 295, 2414.
- [45] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471.
- [46] Es sei angemerkt, dass die homologe Reihe der Benzolhexaalkanoate bereits ca. 40 Jahre zuvor synthetisiert wurde, ihre kolumaren LC-Phasen zu jener Zeit aber nicht erkannt wurden: H. J. Backer, S. van der Baan, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, 56, 1161; c) B. Chandrasekhar, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1983**, 309, 93.
- [47] a) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4832; b) S. Kumar, *Chemistry of Discotic Liquid Crystals. From Monomers to Polymers*, CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, **2011**; c) B. Roy, N. De, K. C. Majumdar, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14560.
- [48] a) F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2245; b) S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1902; c) W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1179; d) M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 566; e) L. Maggini, D. Bonifazi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 211; f) *Self-organized Organic Semiconductors – From Materials to Device Applications* (Hrsg.: Q. Li), Wiley, Hoboken, **2011**; g) D. Görl, X. Zhang, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6328.
- [49] a) J. Malthete, A. M. Levelut, N. H. Tinh, *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, L875; b) H.-T. Nguyen, C. Destrad, J. Malthete, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 375; c) M. , Gharbia, A. Gharbi, H. T. Nguyen, J. Malthete, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 312.
- [50] W. Weissflog, G. Pelzl, I. Letko, S. Diele, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 260, 157.
- [51] M. Herrmann-Schönherr, O. Ebert, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *Liq. Cryst.* **1990**, 7, 63.
- [52] a) G. R. Luckhurst, *Thin Solid Films* **2001**, 393, 40; b) C. Tschierske, D. J. Photinos, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4263.
- [53] D. W. Bruce, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 831; D. Fazio, C. Mongin, B. Donnio, Y. Galerne, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2852.
- [54] V. Luzzati, P. A. Speg, *Nature* **1967**, 215, 701.
- [55] G. W. Gray, B. Jones, F. Marson, *J. Chem. Soc.* **1957**, 393.
- [56] D. Demus, G. Kunick, J. Neelsen, H. Sackmann, *Z. Naturforsch. A* **1968**, 23, 84; S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1972**, 17, 163.
- [57] G. Etherington, A. J. Leadbetter, X. J. Wang, G. W. Gray, A. Tajbakhsh, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 209.
- [58] Übersicht: S. Kutsumizu, *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 844.
- [59] H. Schubert, J. Hauschild, D. Demus, S. Hoffmann, *Z. Chem.* **1978**, 18, 256; D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Raphtel, A. Wiegeleben, *Cryst. Res. Technol.* **1981**, 16, 1445.
- [60] Ein früher Versuch, thermotrope und lyotrope (insbesondere kubische) Mesophasen auf der Basis der Krümmung von Aggregaten zu verstehen, war die „R-Theorie“: P. A. Winsor in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Bd. 1 (Hrsg.: G. W. Gray, P. A. Winsor), Ellis Horwood, Chichester, **1974**, S. 199.
- [61] Analogien kubischer LC-Phasen mit kubischen Phasen plastischer Kristalle von sphärischen Molekülen ohne flexible Ketten wurden ebenfalls diskutiert (hier besitzen die Einzelmoleküle jedoch feste Positionen im Kristallgitter, diese werden daher nicht als LC-Phasen betrachtet): J. Timmermans, *J. Chim. Phys.* **1938**, 35, 331; P. A. Winsor in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Bd. 1 (Hrsg.: G. W. Gray, P. A. Winsor), Wiley, New York, **1974**, S. 48.
- [62] I. W. Hamley, *The Physics of Block-copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [63] Y. Hendrikx, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 233.
- [64] a) A. Skoulios in *Advances in Liquid Crystals* (Hrsg.: G. H. Brown), Academic Press, New York, **1975**, S. 169; b) A. Skoulios, D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 165, 317.
- [65] J. Charvolin, *J. Chim. Phys.* **1983**, 80, 15.
- [66] B. I. Ostrovskii, *Struct. Bonding (Berlin)* **1999**, 94, 199.
- [67] S. Diele, S. Oelsner, F. Kuschel, B. Hsigen, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1993.
- [68] Allgemeines Dipol- und Multipol-Konzept: A. G. Petrov, A. Derzhanski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 151, 303.
- [69] 2D-Voronoi-Zellen entstehen bei der Zerlegung einer Ebene in polygonale Zellen um bestimmte Zentren; jede Zelle um ein Zentrum umfasst dabei alle Punkte der Ebene, die näher an diesem Zentrum liegen als an jedem anderen Zentrum. Alle Punkte, die mehr als ein nächstgelegenes Zentrum besitzen, bilden die Grenzen der Voronoi-Zellen; die Voronoi-Waben entstehen bei Expansion der Voronoi-Parkettierung in die dritte Raumrichtung; der Voronoi-Schaum ist die analoge Zerlegung des 3D-Raums in Polyeder, siehe Abbildung 7c,d unten.
- [70] Prinzipiell muss man unterscheiden zwischen den Interaggregat-Grenzflächen, welche den Ebenen (Sm), Minimalflächen (Cub_v), Voronoi-Waben (Col) oder Voronoi-Polyedern (Cub_i) zwischen den Aggregaten (zumeist zwischen den Enden der Alkylketten benachbarter Aggregate) entsprechen, und den Grenzflächen zwischen den einzelnen segregierten Bereichen der inkompatiblen Segmente (Schichten, Säulen, Sphäroide der einen Komponente und Schichten und Kontinua der anderen Komponente). Es muss auch berücksichtigt werden, dass in den Col- und Cub_i-Phasen die Voronoi-Zellen (Flächen + Kanten/Ecken) und in den Cub_v-Phasen die bikontinuierlichen Netze der Säulen + Knoten keine einheitliche Krümmung aufweisen. Da die Grenzflächen zwischen den segregierten Bereichen aber ungefähr parallel zu den Interaggregatgrenzflächen verlaufen und prinzipiell die gleiche Art der durchschnittlichen gemittelten Krümmung aufweisen, wird dies nicht immer genau spezifiziert. Die Krümmung von Grenzflächen kann zum einen durch die Gaußsche Krümmung K beschrieben werden. Diese ist das Produkt der beiden Hauptkrümmungen k_1 und k_2 ; das Krümmungsmaß ist positiv, wenn beide Krümmungen auf der gleichen Seite einer Fläche liegen, wie in Paraboloiden; das Krümmungsmaß ist negativ, wenn diese auf verschiedenen Seiten liegen, wie bei den Sattelflächen der Minimalflächen in bikontinuierlich kubischen Phasen. Ein anderes Maß der Krümmung ist die mittlere Krümmung H , das arithmetische Mittel der beiden Hauptkrümmungen k_1 und k_2 . Damit ergibt sich für die LC-Phasen binärer Amphiphile: Sm: $H = K = 0$; Cub_v: $H = 0$, $K < 0$; Col: $H > 0$, $K = 0$ und Cub_i: $H > 0$, $K > 0$.
- [71] a) S. Diele, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 333; b) M. Impéror-Clerc, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, 9, 370; c) S. Kutsumizu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 537.

- [72] Die Unterscheidung bikontinuierlicher kubischer Phasen und diskontinuierlicher kubischer Phasen mit den Symbolen Cub_V und Cub_I wurde für lyotrope Systeme eingeführt^[9] und wird hier übernommen. Als alternative Bezeichnungen thermotrop kubischer Phasen werden gelegentlich auch Cub_{bi} und Cub_{mic} verwendet.
- [73] A. H. Schoen, *Interface Focus* **2012**, 2, 658.
- [74] Y. Nakazawa, Y. Yamamura, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2012**, 81, 094601.
- [75] N. Lindner, M. Kölb, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta, C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5261.
- [76] K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto, H. Shirai, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 423.
- [77] J. Motoyanagi, T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Commun.* **2005**, 101.
- [78] M. A. Alam, J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, T. Fukushima, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17722.
- [79] a) A.-M. Levelut, M. Clerc, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 105; b) S. Kutsumizu, K. Morita, S. Yano, S. Nijima, *Liq. Cryst.* **2002**, 29, 1459; c) K. Saito, M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, 56; d) W. T. Gozdoz, R. Holyst, *Phys. Rev. E* **1996**, 54, 5012.
- [80] a) X. Zeng, G. Ungar, M. Impéror-Clerc, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 562; b) X. Zeng, L. Cseh, G. H. Mehl, G. Ungar, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2953.
- [81] K. Ozawa, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, H. Mori, S. Kutsumizu, K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12179.
- [82] X. Cheng, X. Bai, S. Jing, H. Ebert, M. Prehm, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4588.
- [83] M. Peterca, M. R. Imam, P. Leowanawat, B. M. Rosen, D. A. Wilson, C. J. Wilson, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11288.
- [84] Kürzlich wurde eine multikontinuierliche kubische Phase mit $Pm\bar{3}m$ -Raumgruppe für flüssigkristalline Imidazoliumsalze gefunden, aber die genaue Struktur dieser Phase ist noch unklar: K. Goossens, S. Wellens, K. Van Hecke, L. Van Meerelt, T. Cardinaels, K. Binnemans, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4291.
- [85] J. Malthete, A. Collet, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 123.
- [86] D. M. Kok, H. Wynberg, W. H. De Jeu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 129, 53.
- [87] B. M. Rosen, C. J. Wilson, D. A. Wilson, M. Peterca, M. R. Imam, V. Percec, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6275.
- [88] E. Nishikawa, E. T. Samulski, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1457.
- [89] E. Nishikawa, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 785; E. Nishikawa, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1887.
- [90] A. Kohlmeier, D. Janietz, *Liq. Cryst.* **2007**, 34, 65.
- [91] Y. Takamishi, T. Ogasawara, A. Yoshizawa, J. Umezawa, T. Kusumoto, T. Hiyama, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1325.
- [92] J.-H. Ryu, M. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, 128, 63; M. Lee, Y.-S. Yoo, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2161; M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869; H.-J. Kim, T. Kim, M. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 72.
- [93] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kanie, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 797; T. Kato, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 96, 96; C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 257.
- [94] U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1049.
- [95] D. W. Bruce, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, 126, 161.
- [96] M. SuTrez, J.-M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9526.
- [97] T. Akutagawa, K. Iuchi, Y. Matsunaga, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1399.
- [98] M. A. J. Veld, D. Haveman, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Soft Matter* **2011**, 7, 524.
- [99] H. M. Keizer, R. P. Sijbesma, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 226.
- [100] U. Beginn, G. Lattermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 241, 215; G. Staufer, M. Schellhorn, G. Lattermann, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 519.
- [101] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 529.
- [102] G. Lattermann, G. Staufer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 191, 199.
- [103] B. Pfannemüller, W. Welthe, E. Chin, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 357; J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 110, 205.
- [104] K. Praefcke, A.-M. Levelut, B. Kohne, A. Echert, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 263.
- [105] S. Fischer, H. Fischer, S. Diele, G. Pelzl, K. Jankowski, R. R. Schmidt, V. Vill, *Liq. Cryst.* **1994**, 17, 855; V. Vill, R. Hashim, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 395.
- [106] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Müller, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1997**, 22, 427.
- [107] J. W. Goodby, V. Görtz, S. J. Cowling, G. Mackenzie, P. Martin, D. Plusquellec, T. Benvegnu, P. Boullanger, D. Lafont, Y. Queneau, S. Chambert, J. Fitremann, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1971.
- [108] K. Praefcke, P. Marquard, B. Kohne, W. Stephan, *J. Carbohydr. Chem.* **1991**, 10, 539; K. Praefcke, D. Blunk, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 1181.
- [109] C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 775.
- [110] Diisobutylsilandiol ist möglicherweise der erste Vertreter für diese Art der mesogenen Selbstorganisation: J. D. Bunning, J. E. Lydon, C. Eaborn, P. M. Jackson, J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1982**, 78, 713.
- [111] T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, S. Taguchi, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2634; X. Zhu, B. Tartsch, U. Beginn, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3871.
- [112] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **1996**, 237.
- [113] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2087.
- [114] R. Germer, F. Giesselmann, P. Zugenmaier, C. Tschierske, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 331, 643.
- [115] S. Yazaki, Y. Kamikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 538.
- [116] P. Fuchs, C. Tschierske, K. Raith, K. Das, S. Diele, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 628.
- [117] K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Chem. Commun.* **1998**, 2711.
- [118] K. Borisch, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *Langmuir* **2000**, 16, 6701.
- [119] Normale, von ionischen Amphiphilen gebildete Cub_V -Phase: T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11354.
- [120] a) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485; b) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647; c) C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2001**, 97, 191; d) C. Tschierske, *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 935.
- [121] U. Beginn, S. Keinath, M. Möller, *Liq. Cryst.* **1997**, 23, 35.
- [122] X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Langmuir* **2002**, 18, 6521.
- [123] a) D. Janietz, A. Kohlmeier, *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 685; b) A. Kohlmeier, D. Janietz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10453.
- [124] Y. Sagara, T. Kato, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5175.
- [125] a) B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Science* **2004**, 305, 1598; b) B. K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Chem. Commun.* **2005**, 2143; c) B.-K. Cho, *Polym. J.* **2012**, 44, 475.
- [126] T. Hatano, T. Kato, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8368.

- [127] S. Kohmoto, Y. Hara, K. Kishikawa, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1508.
- [128] J. Song, B.-K. Cho, *Soft Matter* **2012**, 8, 3419.
- [129] T. Hatano, T. Kato, *Chem. Commun.* **2006**, 1277.
- [130] J. Jiménez, A. Laguna, A. M. Molter, J. L. Serrano, J. Barberá, L. Oriol, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1029.
- [131] M. R. Imam, M. Peterca, U. Edlund, V. S. K. Balagurusamy, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, 47, 4165.
- [132] V. Percec, M. N. Holerca, S. Uchida, W. D. Cho, G. Ungar, Y. S. Lee, D. J. P. Yearley, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1106.
- [133] D. Kim, S. Jon, H.-K. Lee, K. Baek, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Chem. Commun.* **2005**, 5509.
- [134] J.-K. Kim, M.-K. Hong, J.-H. Ahn, M. Lee, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 328.
- [135] U. Beginn, L. Yan, S. N. Chvalun, M. A. Shcherbina, A. Bakirov, M. Möller, *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 1073.
- [136] D. R. Dukeson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, V. Percec, G. A. Johansson, M. Glodde, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15974.
- [137] G. Ungar, X. B. Zeng, *Soft Matter* **2005**, 1, 95.
- [138] a) M. Lee, Y.-S. Jeong, B.-K. Cho, N.-K. Oh, W.-C. Zin, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 876; b) B.-K. Cho, Y.-W. Chung, M. Lee, *Macromolecules* **2005**, 38, 10261.
- [139] T. Yasuda, H. Ooi, J. Morita, Y. Akama, K. Minoura, M. Funahashi, T. Shimomura, T. Kato, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 411.
- [140] A. Głębowska, P. Przybylski, M. Winek, P. Krzyczkowska, A. Krówczyński, J. Szydłowska, D. Pocięcha, E. Górecka, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1395.
- [141] T. Hegmann, F. Peides, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1261; B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, S. Diele, U. Baumeister, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1145.
- [142] B. Kohne, K. Praefcke, J. Billard, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1036.
- [143] J. Billard, H. Zimmermann, P. Poupko, Z. Luz, *J. Phys.* **1989**, 50, 539.
- [144] S. Diele, P. Göring, *Handbook of Liquid Crystals*, Bd. 2B (Hrsg.: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 887.
- [145] M. Ariyoshi, M. Sugibayashi-Kajita, A. Suzuki-Ichihara, T. Kato, T. Kamei, E. Itoh, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, 16, 1114; M. Ichihara, A. Suzuki, K. Hatsusaka, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 503.
- [146] H. Mukai, M. Yokokawa, M. Ichihara, K. Hatsusaka, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, 14, 188; H. Mukai, K. Hatsusaka, K. Ohta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 846; M. Ichihara, A. Suzuki, K. Hatsusaka, K. Ohta, *Liq. Cryst.* **2007**, 34, 555.
- [147] T. Kato, T. Matsuo, M. Nishii, Y. Kamikawa, K. Kanie, T. Nishimura, E. Yashima, S. Ujiie, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1969.
- [148] V. Percec, M. R. Imam, M. Peterca, D. A. Wilson, R. Graf, H. W. Spiess, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7662.
- [149] V. Percec, M. R. Imam, M. Peterca, D. A. Wilson, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1294.
- [150] M. Seitz, T. Plesnivý, K. Schimossek, M. Edelmann, H. Ringsdorf, H. Fischer, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromolecules* **1996**, 29, 6560.
- [151] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 607.
- [152] Smektische Phasen wurden in Kombination mit semiperfluorierten Alkylketten auch für Moleküle mit nur einem aromatischen Ring gefunden.^[159a]
- [153] Bemerkenswerterweise wird in der Reihe der Verbindungen **35** die Cub_V-Phase für Verbindung **35b** mit einem kürzeren R_F-Segment gefunden, wohingegen Verbindung **35a** mit einem längeren R_F-Segment (bei gleicher Kettenlänge und Kettenzahl), und somit größerem Kettenvolumen, eine SmA-Phase bildet. In diesem Fall wird die lamellare Phase durch die Verlängerung des linearen R_F-Segments stabilisiert, welches die Grenzflächenkrümmung erschwert (siehe Abschnitt 3.5).
- [154] A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *New J. Chem.* **1999**, 23, 465.
- [155] X. H. Cheng, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 605; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 592.
- [156] Möglicherweise ist die Bildung kolumnarer Phasen bei den von Chandrasekhar et al.^[45] beschriebenen Benzolhexaalkanoaten ebenfalls mehr eine Folge der Segregation polarer und unpolarer Segmente als der scheibenförmigen Gestalt der Moleküle.
- [157] Die CED-Werte können aus tabellierten Gruppen-Inkrementen der molaren Verdampfungsenthalpie und der molekularen Volumina berechnet werden.^[120d,165]
- [158] Der Einfluss der Flexibilität der Verknüpfungsgruppen (CH₂O > COO > CONH) auf die Mesophasenstabilität sollte entgegengesetzt zum Effekt der Segregation sein. Da bei erhöhter Flexibilität die tetraedischen Moleküle sich leichter an die Aggregatmorphologie der Col_{hex}-Phase anpassen können, sollte sich eine erhöhte Flexibilität in diesem Fall mesophasenstabilisierend auswirken.
- [159] a) S. Takenaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1748; b) T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabayashi, Y. Nishihata, H. Terauchi, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 169.
- [160] a) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9855; b) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* **1996**, 29, 646.
- [161] C. Tschierske, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 318, 1.
- [162] M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1714.
- [163] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 398.
- [164] K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1997**, 30, 6860.
- [165] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 189.
- [166] E. Bialecka-Florjanczyk, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2582.
- [167] M. Yoneya, K. Araya, E. Nishikawa, H. Yokoyama, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8099.
- [168] M. Yoneya, *Chem. Rec.* **2011**, 11, 66.
- [169] W. Chen, B. Wunderlich, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 283.
- [170] Z. Xu, S. Lee, E. B. Lobkovsky, Y.-H. Kiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 123; S. Lee, A. B. Mallik, Z. Xu, E. B. Lobkovsky, L. Tran, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 251; H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1059.
- [171] a) A.-M. Giroud-Godquin, A. Rassat, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. 2* **1982**, 294, 241; b) H. Zheng, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 761.
- [172] G. Lattermann, *Liq. Cryst.* **1987**, 2, 723.
- [173] B. Donnio, D. Guillon, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 201, 45; B. Donnio, S. Buathong, I. Bury, D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1495.
- [174] a) D. W. Bruce, D. A. Dummur, S. A. Hudson, E. Lalinde, P. M. Maitlis, M. P. McDonald, R. Orr, P. Styring, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 206, 79; b) D. W. Bruce, B. Donnio, S. A. Hudson, A.-M. Levelut, S. Megtert, D. Petermann, M. Veber, *J. Phys. II* **1995**, 5, 289.
- [175] D. J. Wales, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2012**, 370, 2877.
- [176] L. Cademartiri, K. J. M. Bishop, P. W. Snyder, G. A. Ozin, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2012**, 370, 2824.
- [177] J. H. E. Cartwright, A. L. Mackay, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2012**, 370, 2807.
- [178] B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15258.

- [179] V. Percec, M. Glodde, G. Johansson, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4338.
- [180] C. H. M. Weber, F. Liu, X. B. Zeng, G. Ungar, N. Mullin, J. K. Hobbs, M. Jahr, M. Lehmann, *Soft Matter* **2010**, *6*, 5390.
- [181] C. Tschierske in *Chirality at the Nanoscale* (Hrsg.: D. B. Amabilino), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 271.
- [182] D. Weaire, R. Phelan, *Philos. Mag. Lett.* **1994**, *69*, 107; D. Weaire, R. Phelan, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1996**, *354*, 1989.
- [183] a) P. Ziherl, R. D. Kamien, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10147; b) G. M. Grason, R. D. Kamien, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 051801.
- [184] G. Ungar, Y. S. Liu, X. B. Zeng, V. Percec, W.-D. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1208.
- [185] Kürzlich wurde auch für Blockcopolymere eine $P4_2/mnm$ -Struktur gefunden: S. Lee, M. J. Bluemle, F. S. Bates, *Science* **2010**, *330*, 349.
- [186] $P4_2/mnm$ -Phasen in lyotropen Systemen: C. Gao, Y. Sakamoto, O. Terasaki, S. Che, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11423; A. E. Garcia-Bennett, N. Kupferschmidt, Y. Sakamoto, S. Che, O. Terasaki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5317.
- [187] a) X. B. Zeng, G. Ungar, Y. S. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature* **2004**, *428*, 157; b) G. Ungar, V. Percec, X. B. Zeng, P. Leowanawat, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 1206.
- [188] A. K. Sinha, *Topologically Closed Packed Structures in Transition Metal Alloys*, Pergamon, Oxford, **1972**.
- [189] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184; F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 483; D. X. Li, K. H. Kuo, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 152.
- [190] Y. Li, S.-T. Lin, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1872.
- [191] I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8396.
- [192] S. Coco, C. Cordovilla, B. Donnio, P. Espinet, M. J. Garcia-Casas, D. Guillon, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3544.
- [193] C.-J. Jang, J.-H. Ryu, J.-D. Lee, D. Sohn, M. Lee, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4226.
- [194] B. M. Rosen, M. Peterca, C. Huang, X. Zeng, G. Ungar, V. Percec, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7002.
- [195] E. Lee, J.-H. Ryu, M.-H. Park, M. Lee, K.-H. Han, Y.-W. Chung, B.-K. Cho, *Chem. Commun.* **2007**, 2920.
- [196] B. Donnio, P. García-Vázquez, J.-L. Gallani, D. Guillon, E. Terazzi, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3534.
- [197] T. H. Jordan, W. E. Streib, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 760; T. H. Jordan, W. E. Streib, H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 777; D. T. Cromer, R. L. Mills, D. Schiferl, L. A. Schwalbe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 8.
- [198] K. Fontell, K. K. Fox, E. Hansson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* **1985**, *1*, 9; K. Fontell, *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 264.
- [199] G. C. Shearman, A. I. I. Tyler, N. J. Brooks, R. H. Templer, O. Ces, R. V. Law, J. M. Seddon, *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 679.
- [200] A. Gulik, H. Delacroix, G. Kirschner, V. Luzzati, *J. Phys.* **1995**, *5*, 445.
- [201] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 914.
- [202] Diese Struktur sollte anhand der Röntgenbeugungsdaten erkennbar sein, da in diesem Fall die $(h \pm k \pm l = 0)$ -Reflexe schwach sein sollten: V. Luzzati, A. Tardieu, T. Gulik-Krzywicz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 4683.
- [203] a) D. C. Wright, N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 385; b) P. P. Crooker, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 751.
- [204] M. Oxborrow, C. L. Henley, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 6966; M. O'Keeffe, M. M. J. Treacy, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2010**, *66*, 5; M. N. van der Linden, J. P. K. Doye, A. A. Louis, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 054904.
- [205] M. Baake, R. Klitzling, M. Schlottmann, *Phys. A* **1992**, *191*, 554; P. Stampfli, *Helv. Phys. Acta* **1986**, *59*, 1260.
- [206] T. Dotera, *J. Polym. Sci. Part B* **2012**, *50*, 155; K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 195502; T. Dotera, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 1197.
- [207] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1951.
- [208] T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 511; T. Ishimasa, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 1216.
- [209] C. R. Iacovella, A. S. Keys, S. C. Glotzer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20935.
- [210] K. Barkan, H. Diamant, R. Lifshitz, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 172201; R. Lifshitz, H. Diamant, *Philos. Mag.* **2007**, *87*, 3021.
- [211] a) V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yearlley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1302; b) V. Percec, M. Peterca, M. J. Sienkowska, M. A. Ilies, E. Aqad, J. Smidrkal, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3324; c) B. M. Rosen, D. A. Wilson, C. J. Wilson, M. Peterca, B. C. Won, C. Huang, L. R. Lipski, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17500.
- [212] J. Zhang, F. S. Bates, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7636.
- [213] S. Fischer, A. Exner, K. Zielske, J. Perlich, S. Deloudi, W. Steurer, P. Lindner, S. Förster, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 1810.
- [214] C. Xiao, N. Fujita, K. Miyasaka, Y. Sakamoto, O. Terasaki, *Nature* **2012**, *487*, 349.
- [215] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen, C. B. Murray, *Nature* **2009**, *461*, 964.
- [216] Y. Yang, Y. Wang, H. Li, W. Li, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8062; Y. Wang, X. Wang, X. Zhang, N. Xia, B. Liu, J. Yang, W. Yu, M. Hu, M. Yang, W. Wang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12545; S. Floquet, E. Terazzi, A. Hijazi, L. Guenee, C. Piguet, E. Cadot, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 865.
- [217] E. Terazzi, C. Bourgogne, R. Welter, J.-L. Gallani, D. Guillon, G. Rogez, B. Donnio, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 490; G. Rogez, B. Donnio, E. Terazzi, J.-L. Gallani, J.-P. Kappler, J.-P. Bucher, M. Drillon, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4323; Y. Molard, F. Dorson, V. Circu, T. Roisnel, F. Artzner, S. Cordier, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3351; Y. Molard, A. Ledneva, M. Amela-Cortes, V. Circu, N. G. Naumov, C. Meriadec, F. Artzner, S. Cordier, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5122.
- [218] R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1064.
- [219] G. H. Mehl, I. M. Saez, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 261; I. M. Saez, J. W. Goodby, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1101.
- [220] X. Wang, C. M. Cho, W. Y. Say, A. Y. X. Tan, C. He, H. S. O. Chan, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5248.
- [221] R. Elsässer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, D. J. Photinos, *Chem. Commun.* **2000**, 851; I. Saez, J. W. Goodby, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 1.
- [222] H. Mamlouk-Chaouachi, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, D. Felder-Flesch, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9121.
- [223] a) J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Görtz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, E. P. Raynes, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2794; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2754; b) J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, J. S. Gasowska, R. A. MacDonald, S. Sia, P. Watson, K. J. Toyne, M. Hird, R. A. Lewis, S.-E. Lee, V. Vaschenko, *Liq. Cryst.* **2009**, *36*, 567.
- [224] I. M. Saez, J. W. Goodby, R. M. Richardson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2758.
- [225] P. K. Karahaliou, P. H. J. Kouwer, T. Meyer, G. H. Mehl, D. J. Photinos, *Soft Matter* **2007**, *3*, 857; P. K. Karahaliou, P. H. J. Kouwer, T. Meyer, G. H. Mehl, D. J. Photinos, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6550.

- [226] E.-K. Fleischmann, R. Zentel, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, DOI: 10.1002/ange.201300371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, DOI: 10.1002/anie.201300371; *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, No. 25, Theme issue: *Liquid Crystals Beyond Display Applications*, S. 2857–3060.
- [227] K. Kanie, M. Matsubara, X. Zeng, F. Liu, G. Ungar, H. Nakamura, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 808.
- [228] G. L. Nealon, R. Greget, C. Dominguez, Z. T. Nagy, D. Guillon, J.-L. Gallani, B. Donnio, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 349; O. Stamatoiu, J. Mirzaei, X. Feng, T. Hegmann, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *318*, 331.
- [229] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [230] H. Qi, T. Hegmann, *Liq. Cryst. Today* **2011**, *20*, 102.
- [231] H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 306.
- [232] S. I. Stoeva, B. L. V. Prasad, U. Sitharaman, P. Stoimenov, V. Zaikovski, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7441.
- [233] L. Rossi, S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, D. J. Pine, A. P. Philipse, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4139.
- [234] Andere kubische Phasen mit $Pm\bar{3}m$ -Struktur haben wahrscheinlich eine bikontinuierliche Struktur.^[77,84,129]
- [235] M. Draper, I. M. Saez, S. J. Cowling, P. Gai, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, J. W. Goodby, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1260.
- [236] S. Mischler, S. Guerra, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2183.
- [237] a) M. M. Wojcik, M. Kolpaczynska, D. Pociecha, J. Mieczkowski, E. Gorecka, *Soft Matter* **2010**, *6*, 5397; b) M. M. Wojcik, M. Gora, J. Mieczkowski, J. Romiszewski, E. Gorecka, D. Pociecha, *Soft Matter* **2011**, *7*, 10561; c) M. M. Wojcik, W. Lewandowski, J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Borysiuk, D. Pociecha, E. Gorecka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5167.
- [238] a) X. Zeng, F. Liu, A. G. Fowler, G. Ungar, L. Cseh, G. H. Mehl, J. E. Macdonald, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1746; b) X. Mang, X. Zeng, B. Tang, F. Liu, G. Ungar, R. Zhang, L. Cseh, G. H. Mehl, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11101.
- [239] C. H. Yu, C. P. J. Schubert, C. Welch, B. J. Tang, M.-G. Tamba, G. H. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5076; J. Dintinger, B.-J. Tang, X. Zeng, F. Liu, T. Kienzler, G. H. Mehl, G. Ungar, C. Rockstuhl, T. Scharf, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1999.
- [240] H. Chen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6452; H. Chen, C. T. Chan, P. Sheng, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 387.
- [241] V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, *25*, 43.
- [242] H.-J. Kim, F. Liu, J.-H. Ryu, S.-K. Kang, X. Zeng, G. Ungar, J. K. Lee, W.-C. Zin, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13871.
- [243] X. Li, S. Kang, S. K. Lee, M. Tokita, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2010**, *49*, 121701; X. Li, M. Zhan, K. Wang, H. Zhou, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 820; S. Kang, M. Harada, X. Li, M. Tokita, J. Watanabe, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1916.
- [244] S. Kang, R. Ishige, E.-W. Lee, M. Tokita, J. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21448.
- [245] S. Sioula, N. Hadjichristidis, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8419; V. Abetz, P. F. W. Simon, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 125; K. Aissou, H. K. Choi, A. Nunnes, I. Manners, C. A. Ros, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 835; J. J. K. Kirkensgaard, *Interface Focus* **2012**, *2*, 602.
- [246] Y. Matsushita, K. Hayashida, A. Takano, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1579.
- [247] G. Starkulla, M. Kaller, W. Frey, K. V. Axenov, S. Laschat, *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1515; H. Müller, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 645; K. Ema, K. Takekoshi, H. Yao, S. T. Wang, C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 031706; C.-T. Liano, J.-Y. Lee, C.-C. Lai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *534*, 3.
- [248] J. Newton, H. Coles, P. Hodge, J. Hannington, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 869.
- [249] F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, S. V. Yablonsky, *Nature* **1992**, *359*, 621.
- [250] B. Bilgin-Eran, C. Yörür, C. Tschierske, M. Prehm, U. Baumeister, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2319.
- [251] A. Zelcer, B. Donnio, C. Bourgogne, F. D. Cukiernik, D. Guillon, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1992; R. Zniber, R. Achour, M. Z. Cherkaoui, B. Donnio, L. Gehringer, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2208; L. Cui, J. P. Collet, G. Xu, L. Zhu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3503.
- [252] S. Sauer, N. Steinke, A. Baro, S. Laschat, F. Giesselmann, W. Kantlehner, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1909.
- [253] I. Paraschiv, M. Giesbers, B. van Lagen, F. C. Grozema, R. D. Abellon, L. D. A. Siebbeles, A. T. M. Marcelis, H. Zuillhof, E. J. R. Sudhölter, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 968; C. F. C. Fitié, I. Tomatsu, D. Byelov, W. H. de Jeu, R. P. Sijbesma, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2394; M. D. McKenna, J. Barbera, M. Marcos, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 619.
- [254] V. Percec, T. K. Bera, M. Glodde, Q. Fu, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 921.
- [255] V. Percec, C.-H. Ahn, T. K. Bera, G. Ungar, D. J. P. Yearley, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1070.
- [256] L. Cui, J. Miao, L. Zhu, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2536; U. Dahn, C. Erdelen, H. Ringsdorf, R. Festag, J. H. Wendorff, P. A. Heiney, N. C. Maliszewskij, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 759.
- [257] T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6537.
- [258] M. Lehmann, M. Jahr, J. Gutmann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2995.
- [259] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 421.
- [260] L. de Campo, T. Varslot, M. J. Moghaddam, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, S. T. Hyde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3139.
- [261] S. Sioula, N. Hadjichristidis, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5272.
- [262] V. Percec, M. R. Imam, T. K. Bera, V. S. K. Balagurusamy, M. Peterca, P. A. Heiney, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4739.
- [263] I. Bury, B. Heinrich, C. Bourgogne, G. H. Mehl, D. Guillon, B. Donnio, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 452.
- [264] Polyphile Dendrimere wurden auch für ionische Komplexe perfluorierter Benzoesäuren mit Amin-basierten Dendrimeren erhalten: S. Hernández-Ainsa, J. Barberá, M. Marcos, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4762.
- [265] Polare/apolare Janus-Dendrimere bilden ähnliche Strukturen, siehe Lit. [191] und: B. Liu, M. Yang, N. Xia, P. Theng, W. Wang, C. Burger, *Soft Matter* **2012**, *8*, 9545; J.-W. Choi, M.-H. Ryu, E. Lee, B.-K. Cho, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9006; M. Peterca, V. Percec, P. Leowanawat, A. Bertin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20507.
- [266] W. Weissflog, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.* **1984**, *19*, 55.
- [267] K. Leblanc, P. Berdague, J.-P. Bayle, P. Judeinstein, J. Rault, *Chem. Commun.* **2000**, 1291.
- [268] S. V. Arehart, C. Pugh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3027; C. Pugh, J.-Y. Bae, J. Dharia, J. J. Ge, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5188.
- [269] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1631.
- [270] C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930.
- [271] G. Ungar, C. Tschierske, V. Abetz, R. Holyst, M. A. Bates, F. Liu, M. Prehm, R. Kieffer, X. B. Zeng, M. Walker, B. Glettner, A. Zywockinski, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1296.

- [272] C. Tschierske, C. Nürnberger, H. Ebert, B. Glettner, M. Prehm, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, *Interface Focus* **2012**, 2, 669.
- [273] R. Plehnert, J. A. Schröter, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2611.
- [274] J.-H. Fuhrhop, T. Wang, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2901.
- [275] M. Kölbels, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6809.
- [276] X. Cheng, M. Prehm, M. K. Das, J. Kain, U. Baumeister, S. Diele, D. Leine, A. Blume, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10977.
- [277] X. Cheng, F. Liu, X.-B. Zeng, G. Ungar, J. Kain, S. Diele, M. Prehm, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7872.
- [278] X. Cheng, X. Dong, R. Huang, X. Zeng, G. Ungar, M. Prehm, C. Tschierske, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4729.
- [279] X. Cheng, X. Dong, G. Wei, M. Prehm, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8014.
- [280] M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7856.
- [281] X. Cheng, H. Gao, W. Bu, X. Tan, M. Prehm, H. Ebert, C. Tschierske, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3317.
- [282] H. Gao, Y. Ye, L. Kong, X. Cheng, M. Prehm, H. Ebert, C. Tschierske, *Soft Matter* **2012**, 8, 10921.
- [283] W. Bu, H. Gao, X. Tan, X. Dong, X. Cheng, M. Prehm, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1756.
- [284] B. Glettner, F. Liu, X.-B. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, M. A. Bates, M. Walker, P. Boesecke, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9063.
- [285] X. B. Zeng, R. Kieffer, B. Glettner, C. Nürnberger, F. Liu, K. Pelz, M. Prehm, U. Baumeister, H. Hahn, H. Lang, G. A. Gehring, C. H. M. Weber, J. K. Hobbs, C. Tschierske, G. Ungar, *Science* **2011**, 331, 1302.
- [286] R. Kieffer, M. Prehm, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, H. Hahn, H. Lang, G. Ungar, C. Tschierske, *Soft Matter* **2009**, 5, 1214.
- [287] Q. Zhou, T. Chen, J. Zhang, L. Wan, P. Xie, C. C. Han, S. Yan, R. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5522.
- [288] X. Cheng, M. K. Das, U. Baumeister, S. Diele, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12930.
- [289] M. Prehm, C. Enders, M. Y. Anzahae, B. Glettner, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6352.
- [290] X. H. Cheng, M. K. Das, S. Diele, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4031.
- [291] M. Prehm, X. H. Cheng, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12072.
- [292] M. Prehm, S. Diele, M. K. Das, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 614.
- [293] F. Hentrich, C. Tschierske, H. Zschke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 440.
- [294] F. Hentrich, S. Diele, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1994**, 17, 827.
- [295] a) H. S. Frank, W.-Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, 24, 133; b) L. J. Bellamy, R. L. Pace, *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 525; c) H. Kleeberg in *Intermolecular Forces. An Introduction to Modern Methods and Results* (Hrsg.: P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers), Springer, Berlin, **1999**, S. 251.
- [296] M. Sorai, K. Saito, *Chem. Rec.* **2003**, 3, 29.
- [297] A. Lehmann, Diplomarbeit, Halle, **2008**.
- [298] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1980**, 295, 553; O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O. M. Yagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1035.
- [299] B. Grünbaum, G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, W. H. Freeman, New York, **1987**.
- [300] B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science* **2005**, 307, 96.
- [301] a) M. A. Bates, M. Walker, *Soft Matter* **2009**, 5, 346; b) M. A. Bates, M. Walker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, 525, 204; c) M. A. Bates, M. Walker, *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1749.
- [302] A. J. Crane, F. J. Martinez-Veracoechea, F. A. Escobedo, E. A. Müller, *Soft Matter* **2008**, 4, 1820; A. J. Crane, E. A. Müller, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 4592.
- [303] S. D. Peroukidis, *Soft Matter* **2012**, 8, 11062.
- [304] C.-A. Palma, M. Cecchini, P. Samori, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3713.
- [305] M. Prehm, F. Liu, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7972.
- [306] N. M. Patel, M. R. Dodge, M. H. Zhu, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, M. Prehm, C. Tschierske, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 015501; N. M. Patel, I. M. Syed, C. Rosenblatt, M. Prehm, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 55.
- [307] N. Chattham, C. Zhu, X. Cheng, J. Limtrakul, C. Tschierske, J. E. MacLennan, N. A. Clark, *Soft Matter* **2011**, 7, 9978.
- [308] A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 733.
- [309] K. Fu, N. Sekine, M. Sone, M. Tokita, J. Watanabe, *Polym. J.* **2002**, 34, 291.
- [310] B. Carbonnier, T. Pakula, D. A. M. Egbe, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 880.
- [311] T. Kim, L. Arnt, E. Atkins, G. N. Tew, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2423.
- [312] P. Riala, A. Andreopoulou, J. Kallitsis, A. Gitsas, G. Floudas, *Polymer* **2006**, 47, 7241.
- [313] B. Carbonnier, A. K. Andreopoulou, T. Pakula, J. K. Kallitis, *Macromolecules* **2004**, 37, 3576; B. Carbonnier, A. K. Andreopoulou, T. Pakula, J. K. Kallitis, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 66.
- [314] J. Watanabe, N. Sekine, T. Nematsu, M. Sone, H. R. Kricheldorf, *Macromolecules* **1996**, 29, 4816.
- [315] R. Kieffer, M. Prehm, B. Glettner, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2008**, 3861.
- [316] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14922.
- [317] M. Prehm, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4906.
- [318] F. Liu, M. Prehm, X.-B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10599.
- [319] M. Prehm, Dissertation, Halle, **2006**.
- [320] F. Lui, Ph.D. Thesis, Sheffield, **2009**.
- [321] B. Glettner, F. Liu, X. Zeng, M. Prehm, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6080.
- [322] a) H.-J. Kim, Y.-H. Jeong, E. Lee, M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17371; b) Z. Huang, S.-K. Kang, M. Banno, T. Yamaguchi, D. Lee, C. Seok, E. Yashima, M. Lee, *Science* **2012**, 337, 1521.
- [323] W. Li, J. Zhang, B. Li, M. Zhang, L. Wu, *Chem. Commun.* **2009**, 5269; J. Zhang, M. Zhou, S. Wang, J. Carr, W. Li, L. Wu, *Langmuir* **2011**, 27, 4134; T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2440.
- [324] F. Liu, B. Chen, U. Baumeister, X. B. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9578.
- [325] F. Hildebrandt, J. A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 564.
- [326] B. Chen, U. Baumeister, S. Diele, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8608.
- [327] B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16578.
- [328] J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10669.
- [329] F. Liu, B. Chen, B. Glettner, M. Prehm, M. K. Das, U. Baumeister, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9666.

- [330] B. Chen, X. B. Zeng, U. Baumeister, S. Diele, G. Ungar, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4621.
- [331] A. G. Cook, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1708.
- [332] J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1119.
- [333] X.-F. Chen, Z. Shen, X.-H. Wan, X.-H. Fan, E.-Q. Chen, Y. Ma, Q.-F. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3072.
- [334] I. Tahar-Djebbar, F. Nekelson, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4653.
- [335] S. Valkama, T. Ruotsalainen, A. Nykänen, A. Laiho, H. Kosonen, G. ten Brinke, O. Ikkala, J. Ruokolainen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9327.
- [336] R. Mosseri, *C. R. Chim.* **2008**, *11*, 192.
- [337] Simulationen^[301c] ergaben eine einfachere Struktur aus 8-Achtecken und 4-Quadraten: M. A. Bates, M. Walker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1893.
- [338] Y. Matsushita, *Polym. J.* **2008**, *40*, 177.
- [339] A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera, Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Part B* **2005**, *43*, 2427.
- [340] L. Bartels, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 87; T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, S. De Feyter, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 402; D. Bonifazi, S. Mohnani, A. Llanes-Pallas, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7004.
- [341] M. Lackinger, W. M. Heckl, *Langmuir* **2009**, *25*, 11307.
- [342] S. Klyatskaya, F. Klappenberger, U. Schlickum, D. Kühne, M. Marschall, J. Reichert, R. Decker, W. Krenner, G. Zoppellaro, H. Brune, J. V. Barth, M. Ruben, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1230.
- [343] K. S. Mali, J. Adisoejoso, E. Ghijsens, I. de Cat, S. De Feyter, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1309; K. Tahara, S. Lei, J. Adisoejoso, S. De Feyter, Y. Tobe, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8507; J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298; S. De Feyter, H. Xu, K. Mali, *Chimia* **2012**, *66*, 38.
- [344] K. Tahara, S. Okuhata, J. Adisoejoso, S. Lei, T. Fujita, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17583; J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Lei, P. Szabelski, W. Rzyso, K. Inukai, M. O. Blunt, Y. Tobe, S. De Feyter, *ACS Nano* **2012**, *6*, 897.
- [345] J. Carrasco, A. Michaelides, M. Forster, S. Haq, R. Raval, A. Hodgson, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 427.
- [346] J. Liu, T. Lin, Z. Shi, F. Xia, L. Dong, P. N. Liu, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18760.
- [347] K. Tahara, T. Balandina, S. Furukawa, S. De Feyter, Y. Tobe, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5551.
- [348] C. Ren, F. Zhou, B. Qin, R. Ye, S. Shen, H. Su, H. Zeng, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10612.
- [349] I. Nierengarten, S. Guerra, M. Holler, J.-F. Nierengarten, R. Deschenaux, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8072.
- [350] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062.
- [351] D. Écija, J. I. Urgel, A. C. Papageorgiou, S. Joshi, W. Auwärter, A. P. Seitsonen, S. Klyatskaya, M. Ruben, S. Fischer, S. Vijayaraghavan, J. Reichert, J. V. Barth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 6678.
- [352] H. Zhou, H. Dang, J.-H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13774; M. Blunt, X. Lin, M. D. Gimenez-Lopez, M. Schröder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Chem. Commun.* **2008**, 2304.
- [353] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, W. Auwärter, S. Neppel, K. Kern, H. Brune, M. Ruben, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11778.
- [354] J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Okuhata, S. Lei, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7267.
- [355] Andere gefüllte 2D-Netze: S. Furukawa, K. Tajara, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2831; Y. Li, Z. Ma, K. Deng, S. Lei, Q. Zeng, X. Fan, S. De Feyter, W. Huang, C. Wang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5418; T. Balandina, K. Tahara, N. Sändig, M. O. Blunt, J. Adisoejoso, S. Lei, F. Zerbetto, Y. Tobe, S. De Feyter, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8381.
- [356] Weitere Beispiele für Multikomponenten-Parkettierungen: S.-S. Jester, E. Sigmund, L. M. Röck, S. Höger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8555; J. Liu, T. Chen, X. Deng, D. Wang, J. Pei, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21010.
- [357] S. H. Ko, M. Su, C. Zhang, A. E. Ribbe, W. Jiang, C. Mao, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1050; W. Liu, H. Zhong, R. Wang, N. C. Seeman, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 264; J. Malo, J. C. Mitchell, A. J. Turberfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13574.
- [358] A. L. Boyle, E. H. C. Bromley, G. J. Bartlett, R. B. Sessions, T. H. Sharp, C. L. Williams, P. M. G. Curmi, N. R. Forde, H. Linke, D. N. Woolfson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15457.
- [359] D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Vecian, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 770; J. J. Perry IV, J. A. Perman, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400.
- [360] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166; X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010; E. L. Spitler, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, A. R. Woll, M. R. Giovino, A. Saldivar, W. R. Dichtel, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2623.
- [361] M. A. Horsch, Z. Zhang, S. C. Glotzer, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2406; T. D. Nguyen, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2585.
- [362] a) G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707; b) R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907; c) H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2006**, *45*, 597; d) J. Etchebarria, M. B. Ros, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2919; e) G. Pelzl, W. Weissflog, *Thermotropic Liquid Crystals: Recent Advances* (Hrsg.: A. Ramamoorthy), Springer, Berlin, **2007**, S. 1–58; f) A. Eremin, A. Jakli, *Soft Matter* **2013**, *9*, 615.
- [363] L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, *325*, 456.
- [364] C. Keith, A. Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm, C. Tschierske, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1704.
- [365] T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furuwara, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231.
- [366] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2408; C. Keith, R. A. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3051.
- [367] a) C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2004**, 1898; b) Y. Zhang, U. Baumeister, C. Tschierske, M. J. O'Callaghan, C. Walker, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2869; c) R. A. Reddy, C. Zhu, R. Shao, E. Körblova, T. Gong, Y. Shen, E. Garcia, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, D. M. Walba, N. A. Clark, *Science* **2011**, *332*, 72.
- [368] A. Jakli, I. C. Pintre, J. L. Serrano, M. B. Ros, M. R. de la Fuente, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3784.
- [369] a) E. Gorecka, D. Pocięcha, F. Araoka, D. R. Link, M. Nakata, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Kishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, R4524; b) M. Nakata, D. R. Link, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2694.

- [370] D. M. Walba, E. Körblová, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2000**, 288, 2181.
- [371] R. A. Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.* **2003**, 30, 1031.
- [372] Ferroelektrische und antiferroelektrische LC kennt man auch für SmC-Phasen chiraler stäbchenförmige Mesogene; in diesem Fall ist die Symmetrierniedrigung die Folge der molekularen Chiralität; allerdings begünstigt die molekulare Chiralität die Ausbildung helikaler Überstrukturen, sodass diese LC-Phasen besser als helielektrisch bezeichnet werden: A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Lshikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 997; S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [373] Ferroelektrische kolumnare Phasen: D. Miyajima, F. Araoka, H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *Science* **2012**, 336, 209.
- [374] D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblová, D. R. Link, R.-F. Shao, W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L.-C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, N. A. Clark, *Science* **2003**, 301, 1204.
- [375] N. Vaupotic, D. Pociecha, E. Gorecka, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 318, 281.
- [376] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblová, D. M. Walba, *Science* **1997**, 278, 1924; D. M. Walba in *Materials-Chirality*, Bd. 24 von *Top. Stereochem.* (Hrsg.: M. M. Green, R. J. M. Nolte, E. W. Meijer), Wiley, New York, **2003**.
- [377] L. Pérez-García, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 342; L. Pérez-García, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 941; *Chirality at the Nanoscale* (Hrsg.: D. B. Amabilino), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; Y. Wang, J. Xu, Y. Wang, H. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2930.
- [378] Die supramolekulare Tilt-Chiralität von 2_1 -helikalen Anordnungen wurde kürzlich diskutiert: I. Hisaki, T. Sasaki, N. Tohnai, M. Miyata, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10066.
- [379] J. P. Bedel, J. C. Rouillon, J. P. Mercierou, H. T. Nguyen, M. F. Achard, *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 061702; M. Nakata, R.-F. Shao, J. E. MacLennan, W. Weissflog, N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 067802; M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 99.
- [380] J. Szydłowska, J. Mieczkowski, J. Matraszek, D. W. Bruce, E. Gorecka, D. Pociecha, D. Guillon, *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 031702.
- [381] a) C. Keith, R. A. Reddy, U. Baumeister, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14312; b) C. Keith, R. A. Reddy, M. Prehm, U. Baumeister, H. Kresse, J. L. Chao, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2556.
- [382] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, C. Tschierske, *Soft Matter* **2011**, 7, 8266.
- [383] G. Pelzl, S. Diele, A. Jakli, C. Lischka, I. Wirth, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 135.
- [384] J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 975.
- [385] H. Takezoe, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 318, 303.
- [386] L. E. Hough, M. Spannuth, M. Nakata, D. A. Coleman, C. D. Jones, G. Dantlgraber, C. Tschierske, J. Watanabe, E. Körblová, D. M. Walba, J. E. MacLennan, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, 325, 452; D. Chen, Y. Shen, C. Zhu, L. E. Hough, N. Gimeno, M. A. Glaser, J. E. MacLennan, M. B. Ros, N. A. Clark, *Soft Matter* **2011**, 7, 1879.
- [387] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535.
- [388] H. Ocak, B. Bilgin-Eran, M. Prehm, C. Tschierske, *Soft Matter* **2012**, 8, 7773.
- [389] D. J. Earl, M. A. Osipov, H. Takezoe, Y. Takanishi, M. R. Wilson, *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 021706; S. Kawauchi, S.-W. Choi, K. Fukuda, K. Kishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 750; S.-W. Choi, S. Kang, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, *Chirality* **2007**, 19, 250; F. Yan, C. A. Hixson, D. J. Earl, *Soft Matter* **2009**, 5, 4477.
- [390] H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14889.
- [391] T. Otani, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12368.
- [392] J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7441.
- [393] M. Alaasar, M. Prehm, M. Nagaraj, J. K. Vij, C. Tschierske, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2186.
- [394] A. de Vries, *J. Mol. Liq.* **1986**, 31, 193; P. Sarkar, P. K. Sarkar, S. Paul, P. Mandal, *Phase Transitions* **2000**, 71, 1; I. G. Chistyakov, W. M. Chaikowsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, 7, 269; G. W. Stewart, R. M. Morrow, *Phys. Rev.* **1927**, 30, 232.
- [395] G. Pelzl, A. Eremin, S. Diele, H. Kresse, W. Weissflog, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2591; V. Görtz, *Liq. Cryst. Today* **2010**, 19, 37.
- [396] V. P. Panov, M. Nagaraj, J. K. Vij, Y. P. Panarin, A. Kohlmeier, M. G. Tamba, R. A. Lewis, G. H. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 167801; M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de La Fuente, D. A. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A. Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J. Salud, B. A. Timimi, H. Zimmermann, *Phys. Rev. E* **2011**, 84, 031704; P. A. Henderson, C. T. Imrie, *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1407.
- [397] I. Dozov, *Europhys. Lett.* **2001**, 56, 247.
- [398] D. M. Walba, L. Eshdat, E. Körblová, R. K. Shoemaker, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 2091.
- [399] H. S. Jeong, S. Tanaka, D. K. Yoon, S.-W. Choi, Y. H. Kim, S. Kawauchi, F. Araoka, H. Takezoe, H.-T. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15055.
- [400] H. Nagayama, S. K. Varshney, M. Goto, F. Araoka, K. Ishikawa, V. Prasad, H. Takezoe, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 445.
- [401] T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3812.
- [402] S. A. Kauffmann, *The Origins of Order*, Oxford University Press, New York, **1993**.
- [403] H. S. Kitzerow, C. Bahr, *Chirality in Liquid Crystals*, Springer, New York, **2001**; I. Nishiyama, *Chem. Rec.* **2009**, 9, 340.
- [404] a) *Liquid Crystalline Functional Assemblies and their Supramolecular Structures*, Bd. 128 von *Struct. Bonding* (Hrsg.: T. Kato), Springer, Berlin, **2008**; b) R. D. Costa, F. Werner, X. Wang, P. Grönninger, S. Feihl, F. T. U. Kohler, P. Wasserscheid, S. Hibler, R. Beranek, K. Meyer, D. M. Guldi, *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 657.
- [405] J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, *Curr. Appl. Phys.* **2012**, 12, 1387; L. C. Palmer, S. I. Stupp, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1674.
- [406] O. Stamatoiu, J. Mirzaei, X. Feng, T. Hegmann, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 318, 331.
- [407] E. van den Pol, A. V. Petukhov, D. M. E. Thies-Weesie, G. J. Vroege, *Langmuir* **2010**, 26, 1579.
- [408] Y. Bouligand, *C. R. Chim.* **2008**, 11, 281.
- [409] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113.
- [410] Z. Almsheerqi, S. Hyde, M. Ramachandran, Y. Deng, *J. R. Soc. Interface* **2008**, 5, 1023; Z. Almsheerqi, F. Margadant, Y. Deng, *Interface Focus* **2012**, 2, 539.
- [411] S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin, B. W. Ninham, *The Language of Shape*, Elsevier, Amsterdam, **1997**.
- [412] F. Livolant, A. Leforestier, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 1115; A. Leforestier, A. Bertin, J. Dubochet, K. Richter, N. S. Blanc, F. Livolant, *C. R. Chim.* **2008**, 11, 229.
- [413] S. Hoffmann, *Molekulare Matrizen I–IV*, Akademie-Verlag Berlin, Berlin, **1978**; S. Hoffmann, W. Witkowski, *Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media*, Bd. 74 von *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* (Hrsg.: A. Blumstein), **1978**, S. 178; W.-V. Meister, S. Lindau, A. L.

- Hauser, C. Bohley, U. Gromann, S. Naumann, M. Madre, L. Kovalenko, G. Bischoff, R. Zhuk, S. Hoffmann, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2000**, *18*, 385.
- [414] G. T. Stewart, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 443.
- [415] T. Bellini, G. Zanchetta, T. P. Fraccia, R. Cerbino, E. Tsai, G. P. Smith, M. J. Moran, D. M. Walba, N. A. Clark, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 1110; M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science* **2007**, *318*, 1276.
-