

*Induziert chiral
nematische Flüssigkristalle:*

*Solubilisation, Chiralitätsmaß
und Ähnlichkeit in lyotropen
Gast/Wirt-Systemen*

*Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-Gesamthochschule Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —
genehmigte*

Dissertation

*von Diplom-Chemiker
Egbert Figgemeier
aus Delbrück-Boke*

Paderborn 1998

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1996 bis August 1998 an der Universität–Gesamthochschule Paderborn im Fachgebiet Physikalische Chemie des Fachbereiches Chemie und Chemietechnik.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Stegemeyer

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Fels

Tag der Abgabe: 04. August 1998

Tag der Prüfung: 14. Oktober 1998

Danksagungen:

Herrn Prof. Dr. H. Stegemeyer danke ich für seine Betreuung, finanzielle Unterstützung und für wertvolle Ratschläge hinsichtlich der UV-spektroskopischen Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. G. Fels danke ich für die Übernahme des Korreferats und für seine Hilfe und Anregungen im Bereich des Molecular Modelings und seinen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und die Überlassung wertvoller Rechenzeit.

Bei Herrn Dr. K. Hiltrop möchte ich mich für die vielfältige Unterstützung und für die zahlreichen Freiräume bedanken, ohne diese Freiräume wäre die Durchführung vieler Ideen nicht möglich gewesen.

Herrn B. Reike und Prof. Dr. W. Hauenschild danke ich für die Verwirklichung des Optimierungsprogramms *Match3d*.

Eine besondere Anerkennung möchte ich Frau G. Jünnemann aussprechen, deren zahlreichen experimentellen Tätigkeiten die Bearbeitungszeit der vorliegenden Arbeit erheblich verkürzte.

Der Arbeitsgruppe von Herr Prof. Dr. H.-J. Haupt danke ich für die Möglichkeit, am *Lambda15*-Spektrometer arbeiten zu können. In diesem Zusammenhang möchte ich besonders Herrn R. Siefert herausheben, dessen Schlüsseldienste die Arbeit sehr erleichterten.

Frau Dr. C. Schmidt und Herrn Dr. A. Hasenhindl möchte ich für die Durchführung von NMR-Messungen danken.

Den Herrn S. Bernhard, M. John und J. Küpke möchte ich für die (anstrengende) Synthese des HPPA danken.

I thank Mrs. Dr. A.R.A. Palmans for the interesting exchange of working experience in very different working groups.

Wichtig für die Motivation war die Zusammenarbeit mit allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises und den zugehörigen „Fachfremden“.

Von besonderer Bedeutung für das Gelingen der Arbeit war die Geduld und das Verständnis von Sandra Heggemann und meinen Freunden.

An besonderer Stelle möchte ich meinen Eltern für jegliche vorbehaltlose Unterstützung danken.

„Wollten unsere Vorfahren eine besonders edle Tugend im gesamten Königreich zur Geltung kommen lassen, dann brachten sie zuerst ihr eigenes Fürstentum in Ordnung.

Wollten sie ihr Fürstentum in Ordnung bringen, dann klärten sie zuerst die Belange ihrer Familie.

Wollten sie die Belange ihrer Familie klären, dann veredelten sie zuerst ihre eigene Person.

Wollten sie ihre Person veredeln, dann reinigten sie zuerst ihre Herzen.

Wollten sie ihre Herzen reinigen, dann trachteten sie zuerst danach, in ihren Gedanken aufrichtig zu sein.

Wollten sie in ihren Gedanken aufrichtig sein, dann erweiterten sie zuerst ihr Wissen bis zum Äußersten.

Die Erweiterung ihres Wissens bestand in der Erforschung der Dinge.“

China, konfuzianische Tugend

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Flüssigkristalle	1
1.2	Lyotrope Phasen - Phasenchiralität	2
1.2.1	Bildung und Struktur einer Mizelle	2
1.2.2	Flüssigkristalline Phasen	5
1.2.3	Induktion helicaler Überstrukturen	8
1.3	Chiralitätstransfer: Dotierstoff \rightarrow nematische Phase	12
1.3.1	Aufenthaltort der Dotierstoffmoleküle	13
1.3.2	Orientierung der Dotierstoffmoleküle	14
1.3.3	Konformationen der Dotierstoffmoleküle	15
1.3.4	Molekulare Chiralität des Dotierstoffmoleküls	15
1.3.5	Molekulare Ähnlichkeit Dotierstoff \leftrightarrow Tensid	16
1.3.6	Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken	17
1.4	Zielsetzung	18
2	Experimentelles	20
2.1	Flüssigkristalline Systeme - Wirtsphasen	20
2.1.1	CsPFO/Wasser - System	20
2.1.2	CDEA-Br/Dekanol/Wasser - System	21
2.2	Dotierstoffe	22
2.3	Polarisationsmikroskopie	24
2.3.1	Phasenbestimmung und Temperierung	24
2.4	UV/Vis-Messungen	25
2.5	Molecular Modeling	25
2.5.1	Vorbemerkungen	25
2.5.2	Kraftfeldmethoden	26
2.5.3	Quantenchemische Methoden	27

2.5.4	Konformationsanalyse	28
3	Solubilisation, UV/Vis-Messungen	30
3.1	Auswertung von Intensitäten	30
3.1.1	Methode	30
3.1.2	Festlegung der Eichfunktionen	32
3.1.3	Fehlerbetrachtung	33
3.1.4	Ergebnisse	37
3.2	Auswertung von Wellenlängenverschiebungen	40
3.2.1	Ergebnisse der Vermessung in „reinen“ Lösungsmitteln	40
3.2.2	Ergebnisse der Vermessung in tensidischen Systemen	40
3.2.3	Diskussion der Wellenlängenverschiebungen	43
3.3	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	50
3.3.1	Aufenthaltort	50
3.3.2	Orientierung	51
3.3.3	Einfluß von Wasserstoffbrücken auf die Solubilisation	52
4	„Form“ des Dotierstoffmoleküls	53
4.1	Molekulare Chiralität	53
4.1.1	Vorbemerkungen	53
4.1.2	Hausdorff-Chiralitätsmaß - $H(Q)$	55
	Definition von $H(Q)$	55
	Numerische Bestimmung von $H(Q)$	56
	Erweiterung von $H(Q)$ auf vier Dimensionen	59
4.1.3	Anwendung von $H(Q)$ - Problemdiskussion	60
	Vorzeichenfestlegung	60
	Konformationsabhängigkeit von $H(Q)$	61
	Chemische Natur der Wechselwirkungen	63
4.1.4	Anwendung von $H(Q)$ - Lösungsansätze	64
	Abstrahierte Molekülmodelle	64
	Vollständige Konformationsanalyse	65
4.1.5	Korrelation des Hausdorff-Parameters mit HTP-Werten	65
4.2	Molekulare Ähnlichkeit	70
4.2.1	Vorbemerkungen	70
4.2.2	Vergleich der Größe und Form Dotierstoff ↔ Tensid	71
4.2.3	Chemische Ähnlichkeit Dotierstoff ↔ Tensid	73

4.3	Zusammenfassende Diskussion	74
5	Mechanismen des Chiralitätstransfers	79
5.1	<i>Intermizellarer</i> Chiralitätstransfer	79
5.2	<i>Intramizellarer</i> Chiralitätstransfer	82
5.2.1	Modellbeschreibung	82
5.2.2	Folgerungen	85
6	Zusammenfassung	88
A	Beschreibung der „Branch-and-Bound“-Methode	90
B	Ausgabedatei des Programms <i>Match3d</i>	93

Abkürzungsverzeichnis

BNDHP	1,1-Binaphthalin-2,2'-diyl-hydrogenphosphat
CDEA-Br	Hexadecylethyltrimethylammoniumbromid
cmc	critical micellisation concentration
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
CsPFO	Cäsiumperfluorooctanoat
Cyc.-hex.	Cyclohexyl
HF	Hartree-Fock
HHMA	Hexahydromandelsäure
HPAL	2-Amino-4-phenylbutansäure
HPBA	2-Hydroxy-4-phenylbutansäure
HPPA	2-Hydroxy-5-phenylpentansäure
HTP	helical twisting power
KM	Kaliummandelat
MA	Mandelsäure
MBBA	4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin
PAL	Phenylalanin
PG	2-Phenylglycin
Ph	Phenyl
PLA	Phenylmilchsäure
Py	Pyridyl
Th	Thienyl

Kapitel 1

Einführung

1.1 Flüssigkristalle

Ein Kristall wird sowohl durch die Anisotropie physikalischer Eigenschaften (z. B. Leitfähigkeit, optische Doppelbrechung), als auch durch die fehlende Fluidität gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu besitzt eine Flüssigkeit zwar Fluidität, aber keine anisotropen Eigenschaften. Ein sogenannter Flüssigkristall stellt ein Bindeglied zwischen diesen beiden Extremen dar: Auf der einen Seite besitzt er anisotrope physikalische Eigenschaften (optische Doppelbrechung, richtungsabhängige Leitfähigkeit in orientierten Phasen) und andererseits aber wird er charakterisiert durch seine Fließfähigkeit. Erstmals wurde dieses Phänomen von Reinitzer [1] 1888 beschrieben.

Anschaulich werden diese experimentellen Beobachtungen durch folgendes mikroskopische Bild: Ein idealer Kristall wird aufgebaut durch die Translation einer Elementarzelle in die drei Raumrichtungen, d.h. jedem Baustein kann eine exakte Position und, bei Vorhandensein einer Vorzugsachse, Orientierung zugeordnet werden. Diese Positions- und Orientierungsfernordnung kann bei einem Übergang in eine fluide Phase völlig verloren gehen. Es ist aber auch möglich, daß ein Teil der Positionsfernordnung und der Orientierungsfernordnung erhalten bleibt und somit eine flüssigkristalline Phase entsteht [2]. Dieses Phänomen tritt bei formanisotropen Phasenbausteinen auf, die mindestens eine ausgezeichnete Achse besitzen. In der Praxis wurden sowohl uniaxiale (scheibchen- und stäbchenförmige), als auch biaxiale Bausteine nachgewiesen.

In der Literatur werden thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle unterschieden. Als „thermotrop“ werden Mesophasen bezeichnet, die aus einer oder mehreren *mesogenen* Komponenten bestehen, kein zusätzliches Lösungsmittel enthalten und ein temperaturabhängiges Phasenverhalten aufweisen. Lyotrope Flüssigkristalle bestehen aus dem

Strukturbaustein und einem Lösungsmittel. Bei ihnen können Phasenübergänge durch Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden. Strukturbausteine lyotroper Flüssigkristalle können sowohl Einzelmoleküle (insbesondere Polymerketten), als auch Molekülaggregate (insbesondere Mizellen aus Tensidmolekülen) sein. Eine Klassifizierung kann jedoch nicht immer eindeutig vorgenommen werden, da einige mizellare Systeme neben konzentrations- auch temperaturinduzierte Phasenübergänge zeigen [3].

1.2 Lyotrope Phasen - Phasenchiralität

Der Prozeß der Bildung von chiral-nematischen lyotropen Phasen kann formal in drei Schritte eingeteilt werden: Aufbau von Mizellen, Bildung der nematischen Phase und Induktion helicaler Überstrukturen. In den folgenden Kapiteln werden diese Teilschritte näher erläutert.

1.2.1 Bildung und Struktur einer Mizelle

Bei der Konzentrationserhöhung von Tensidmolekülen in Wasser wird bei einer definierten Tensidkonzentration ein Knick im Verlauf physikalischer Größen als Funktion der Tensidkonzentration beobachtet. Diese definierte Konzentration wird als *kritische Mizellbildungskonzentration* oder *critical micellisation concentration (cmc)* bezeichnet. Der Knick im Verlauf der Dichte, Oberflächenspannung, Äquivalentleitfähigkeit etc. [4] wird im mikroskopischen Bild durch spontane Bildung von Molekülaggregaten, den Mizellen, erklärt. Grundbaustein einer Mizelle ist das einzelne Molekül, welches amphiphile Eigenschaften aufweisen muß. Ein Molekül wird als *amphiphil* bezeichnet, wenn es sowohl einen hydrophoben als auch hydrophilen Molekülteil besitzt. Im oberen Teil der Abbildung 1.1 ist als Beispiel für ein amphiphiles Molekül das Perfluorooctanoat-Anion dargestellt. Die Oberfläche wurde mit der Molecular-Modeling-Software „Sybyl“ nach Connolly [5] berechnet und hinsichtlich der Hydrophobizität nach Ghose und Crippen [6] eingefärbt (blau entspricht einem hydrophilen und braun einem hydrophoben Charakter). Während der hydrophobe Schwanz in vielen Fällen aus einer Kohlenwasserstoffkette besteht, kann die Kopfgruppe nichtionisch, anionisch, kationisch und auch ampholytisch sein. Als Variation zur Kohlenwasserstoffkette sind noch perfluorierte Tenside in der aktuellen Forschung von bedeutendem Interesse (siehe z.B. [7]).

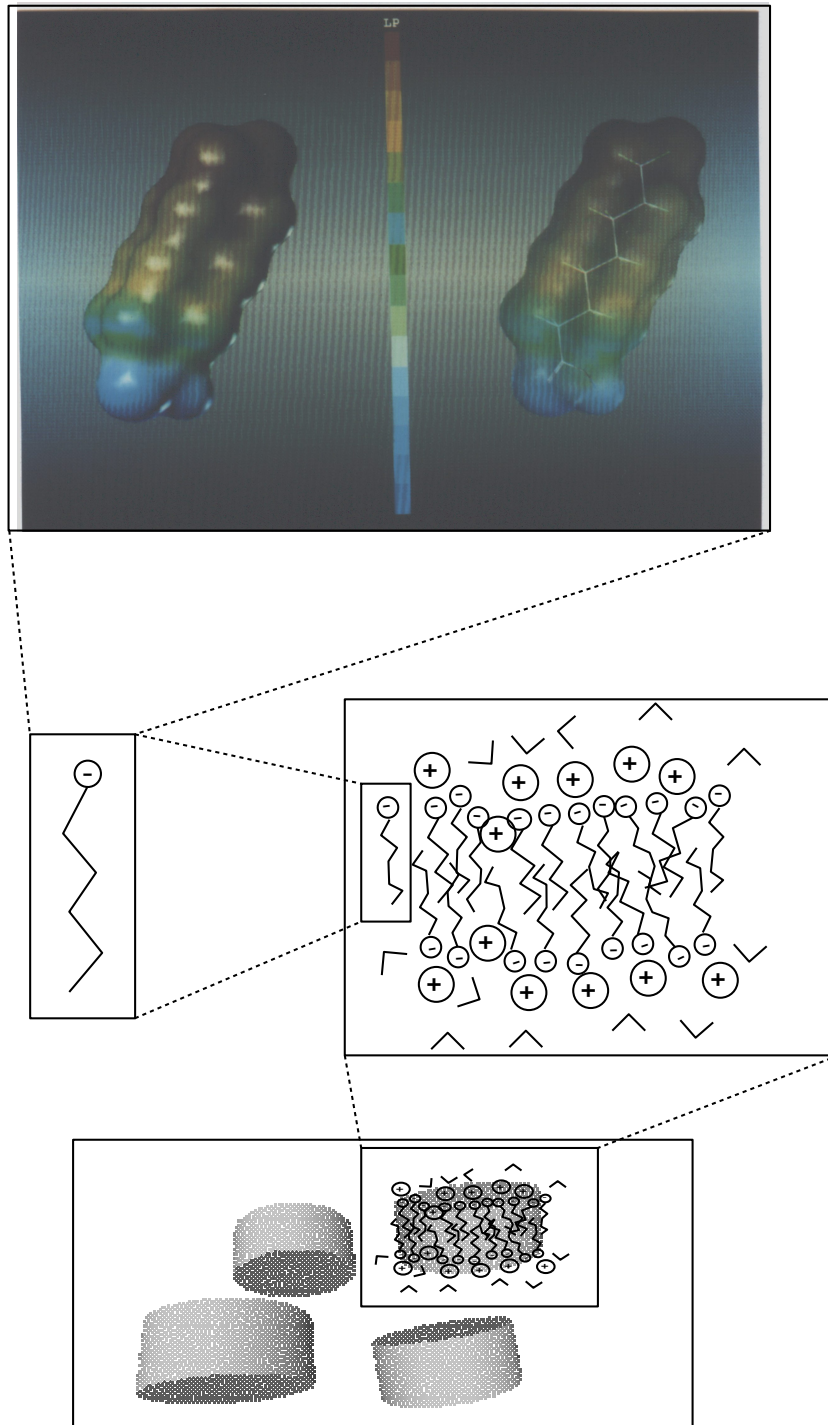


Abbildung 1.1: Hydrophiler/hydrophober Charakter eines amphiphilen Moleküls (Perfluorooctanoat-Anion) und schematische Struktur einer Scheibchenmizelle.

Hydrophober Effekt

Die wichtigste Grundlage zum Verständnis der thermodynamischen Zusammenhänge zur Bildung von Mizellen ist der *hydrophobe Effekt* [9], welcher von Frank und Evans bereits 1945 formuliert wurde [10]. Die Theorie des hydrophoben Effektes erklärt die schlechte Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Wasser mit der Abnahme der Entropie des Gesamtsystems aus Wasser und Kohlenwasserstoff. Die Abnahme der Systementropie überkompensiert den negativen enthalpischen Beitrag zur freien Enthalpie des Gesamtsystems. Die Abnahme der Entropie wird zurückgeführt auf zwei Mechanismen:

- Die Hydratation einer Kohlenwasserstoffkette führt dazu, daß in dessen Umgebung zahlreiche Wasserstoffbrücken neu geknüpft werden und somit die Ordnung im Netzwerk aus Wassermolekülen erhöht wird.
- Im Netz aus Wassermolekülen ist die Beweglichkeit der Kohlenwasserstoffkette erheblich eingeschränkt, was mit einer niedrigen Entropie verbunden ist.

Beide Effekte werden durch die Bildung von Mizellen in hohem Maße aufgehoben. Zum einen wird die Kontaktfläche zwischen dem Wasser und den hydrophoben Ketten minimiert und somit der erste Effekt verringert, zum anderen erhalten die Kohlenwasserstoffketten einen Teil ihrer Beweglichkeit zurück. Diese beiden Mechanismen kompensieren zusammen die erniedrigte Entropie durch die Assoziation zu Aggregaten, welche eine höhere Ordnung besitzen als die in der Lösung statistisch verteilten Monomere.

Bildung formanisotroper Mizellen

In einem einfachen Modell von Israelachvili [11] werden geometrische Faktoren für die Form der gebildeten Mizelle verantwortlich gemacht. Dabei wird das Verhältnis des Platzbedarfes der Kopfgruppe zur Länge der hydrophoben Kette als entscheidender Punkt für die Mizellform herangezogen:

$$\Pi = \frac{V}{a_0 L_T} \quad (1.1)$$

Π = Packungsparameter

V = Volumen der Kohlenwasserstoffkette

a_0 = optimaler Platzbedarf der Kopfgruppe

L_T = Länge der Kohlenwasserstoffkette

Es muß betont werden, daß der Platzbedarf der Kopfgruppe nicht nur durch den sterischen Anspruch, sondern auch durch Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt wird. Dabei ist entscheidend, daß sich im Kopfgruppenbereich der Mizelle bei ionischen Tensiden die Ladungen der Kopfgruppen abstoßen und somit die Größe der Ladung den Platzbedarf mitbestimmt. Aus geometrischen Überlegungen ergeben sich bei gegebenem Packungsparameter folgende Mizelleformen:

$\Pi < 1/3$: Kugelmizellen

$1/3 < \Pi < 1/2$: stäbchenförmige Mizellen

$\Pi > 1/2$: scheidchenförmige Mizellen

Mit Hilfe des Packungsparameters kann auch verstanden werden, warum die Zugabe von sogenannten Cotensiden häufig zu scheidchenförmigen Mizellen führt: Als Cotensid werden in erster Linie langkettige amphiphile Alkohole eingesetzt, welche selbst nicht aggregieren, sich aber aufgrund ihres amphiphilen Charakters in die Mizelle einbauen. Durch ihre im Vergleich zum Tensid kleine Kopfgruppe bewirken sie eine effektive Verringerung des Platzbedarfes der Kopfgruppen und ermöglichen somit eine geringere Krümmung der Mizelloberfläche. Tenside mit Kohlenwasserstoffketten als hydrophobem Molekülteil bilden ohne Cotensid in der Regel kugelförmige Mizellen. Im Gegensatz dazu dominieren bei perfluorierten Tensiden scheidchenförmige Strukturen, wie dieses in Abbildung 1.1 dargestellt ist. Der Rand der Mizelle ist dort im Gegensatz zum weit verbreitetem Bild nicht halbtoral dargestellt, denn unter Berücksichtigung der geringen Flexibilität der perfluorierten Kette kann eine dichte Packung an Tensidketten, wie dies zur Krümmung nötig wäre, nicht selbstverständlich angenommen werden. Ein Hinweis darauf ist, daß auch bei geringsten Konzentrationen an Cäsiumperfluorooctanoat in Wasser nur scheidchenförmige Mizellen gebildet werden.

1.2.2 Flüssigkristalline Phasen

In der Literatur werden zahlreiche mizellare flüssigkristalline Phasen beschrieben. Diese strukturelle Vielfalt resultiert aus der großen Variabilität der Mizellform, die neben dem Ordnungsgrad (Orientierungs- und/oder Positionsfernordnung) bestimmend für die innere Struktur der Phasen ist. Daraus ergibt sich auch, daß Analogieschlüsse zu thermotropen Flüssigkristallen nur begrenzte Aussagekraft besitzen. Die stabilsten Phasen, hinsichtlich Temperatur und Konzentration, sind die lamellare und die hexagonale Phase. Beide Phasen zeichnen sich durch ein hohes Maß an Positionsfernordnung

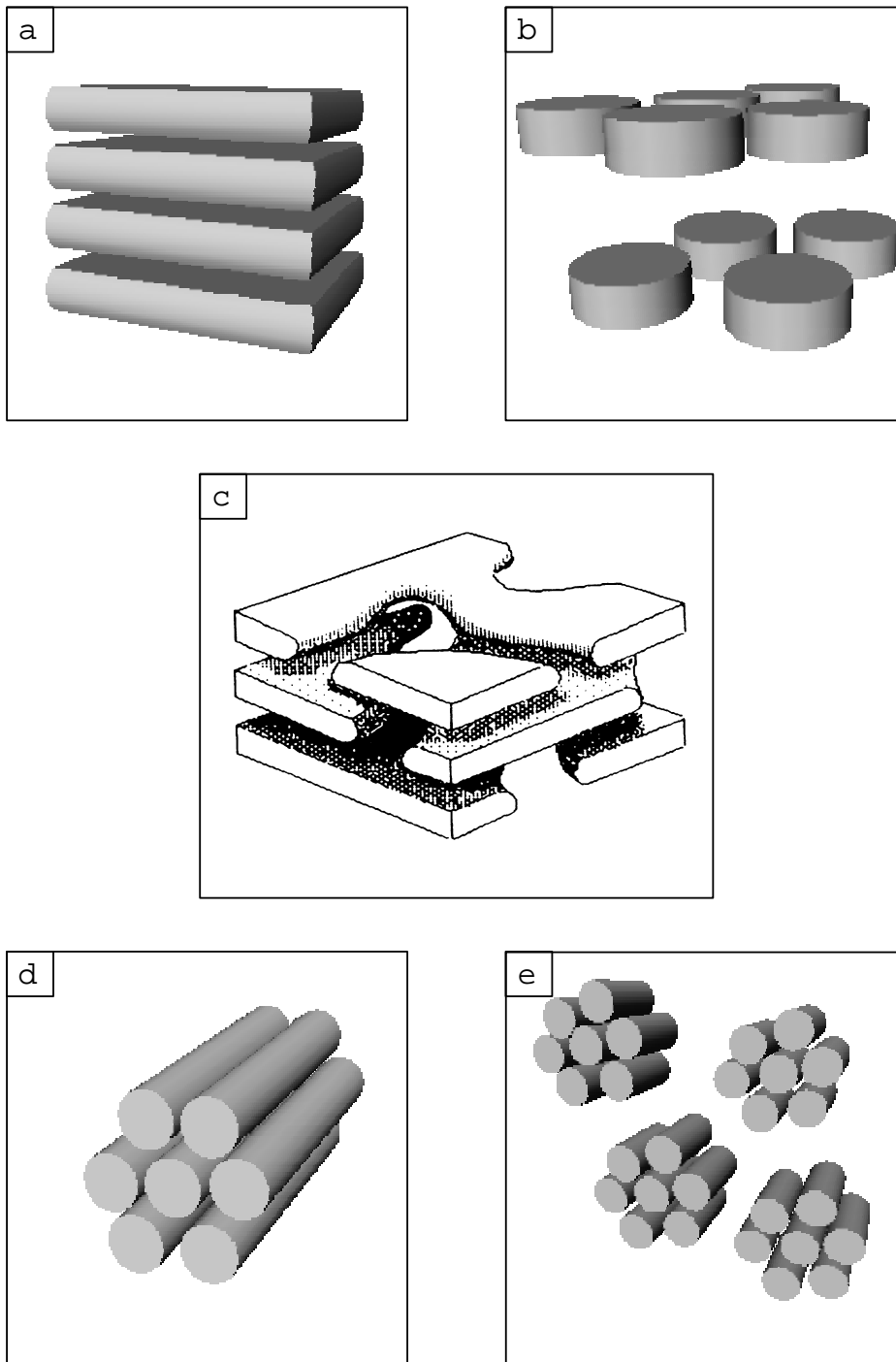


Abbildung 1.2: Strukturmodelle hochgeordneter lyotroper flüssigkristalliner Phasen (Skizze 1.2e aus [8] entnommen).

der jeweiligen Phasenbausteine aus. Die Struktur der lamellaren Phase wird für viele Systeme als eine periodische Anordnung von Tensiddoppelschichten beschrieben (siehe Abbildung 1.2a). In neuerer Literatur werden jedoch auch andere Strukturen diskutiert. Dabei steht das zweikomponentige System aus Cäsiumperfluorooctanoat (CsPFO) und Wasser im Mittelpunkt der Diskussion [7, 8, 12]. Es wird einerseits in Betracht gezogen, daß die lamellare Phase eine Defektstruktur besitzt, wie sie in Abbildung 1.2c zu sehen ist. Andererseits sprechen die Röntgenstruktur- [7] bzw. NMR-Daten [12] für in Schichten angeordnete diskrete Scheibchenmizellen (Abbildung 1.2b).

Die ideale hexagonale Phase, wie sie seit langem in der Literatur beschrieben wurde, besteht aus einer hexagonalen Anordnung von stäbchenförmigen Mizellen, welche sehr lang im Vergleich zum Durchmesser sind [13] (Abbildung 1.2d). Ähnlich der lamellaren Phase werden in der Literatur der neunziger Jahre auch andere Strukturmodelle diskutiert. Insbesondere Amaral et al. [14] postulieren kleine stäbchenförmige Aggregate mit einer hexagonalen Fernordnung (Abbildung 1.2e).

Einen in der Regel sehr begrenzten Stabilitätsbereich weisen die nematischen Pha-

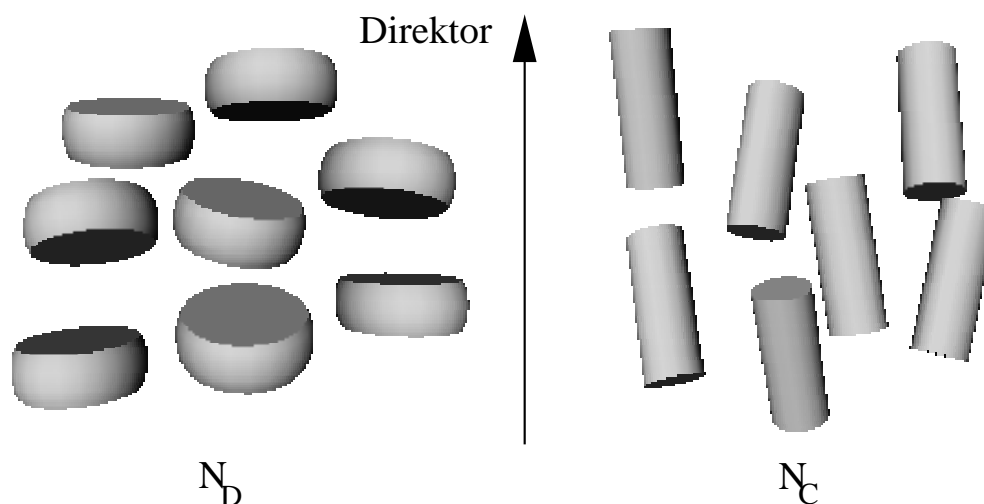


Abbildung 1.3: Strukturmodell einer nematischen Phase mit scheibchen- bzw. stäbchenförmigen Mizellen als Phasenbausteine.

sen auf. Häufig können diese nur durch die Zugabe von Cotensiden erhalten werden. Eine wichtige Ausnahme spielt auch hier das CsPFO/Wasser-System, welches als zweikomponentiges System eine über einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich stabile nematische Phase besitzt.

Strukturell werden die lyotropen nematischen Phasen analog den thermotropen nematischen Phasen behandelt. Wichtigstes Merkmal ist die Abwesenheit von Positionsfernordnung bei existenter Orientierungsfernordnung (d.h. die Vorzugsachsen der Strukturbausteine sind parallel zueinander ausgerichtet - die mittlere Orientierung wird als Direktor \vec{n} bezeichnet). Dieser Aufbau der nematischen Phase wird in erster Linie aus der nematischen Schlierentextur und der Ausrichtbarkeit im Magnetfeld geschlossen. Am häufigsten werden in der Literatur die nematischen Phasen mit scheibchen- und stäbchenförmigen Molekülaggregaten beschrieben (Abbildung 1.3). Jedoch sind auch nematische Phasen mit biaxialen Phasenbausteinen bekannt [15].

Auch bei den nematischen Phasen gibt es Hinweise darauf, daß die mikroskopische Struktur durch das oben beschriebene einfache Modell nicht vollständig erfaßt wird. Eine ausführliche Analyse dieser Möglichkeit wird in [16] gegeben.

Wie erwähnt, können sich die Strukturbausteine der nematischen Phasen aufgrund ihrer anisotropen diamagnetischen Suszeptibilität in einem angelegten Magnetfeld ausrichten. Dabei besteht die Möglichkeit, daß sie sich mit ihrem Direktor entlang oder senkrecht zu den Magnetfeldlinien orientieren [3]. Gemäß der Form des Phasenbausteines und seiner Ausrichtbarkeit ergeben sich somit vier unterscheidbare nematische Phasen: N_D^+ , N_D^- , N_C^+ und N_C^- ¹.

1.2.3 Induktion helicaler Überstrukturen

Besitzt eine nematische Phase mit diskotischen Strukturelementen eine chirale Komponente, so können mit Hilfe des Polarisationsmikroskops streifenförmige Muster beobachtet werden (Abbildung 1.4). Die chirale Komponente kann das Tensid selbst sein (intrinsische Chiralität), aber auch ein chirales Gegenion bei ionischen Tensiden, ein chirales Lösungsmittel, ein chirales Cotensid oder aber ein chiraler Dotierstoff (induzierte Chiralität). Ein Schwerpunkt der Untersuchungen seit der erstmaligen Erwähnung von chiralen mizellaren nematischen Phasen durch Radley und Saupe [17] liegt eindeutig bei den induziert chiral nematischen Phasen. Dies liegt einerseits in der beträchtlichen Wirksamkeit (kleine Ganghöhen), andererseits in der verfügbaren großen strukturellen Variabilität von chiralen Dotierstoffen begründet. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich chiral dotierte mizellare Systeme behandelt.

Die auftretende Chiralität wird analog den thermotropen cholesterischen Mesophasen als eine Verdrillung des Direktorfeldes interpretiert (Abbildung 1.5). Die durch

¹ „D“ bzw. „C“ stehen als Abkürzung für diskotisch bzw. calamitisch; „+“ bzw. „-“ entsprechen dem Vorzeichen der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität

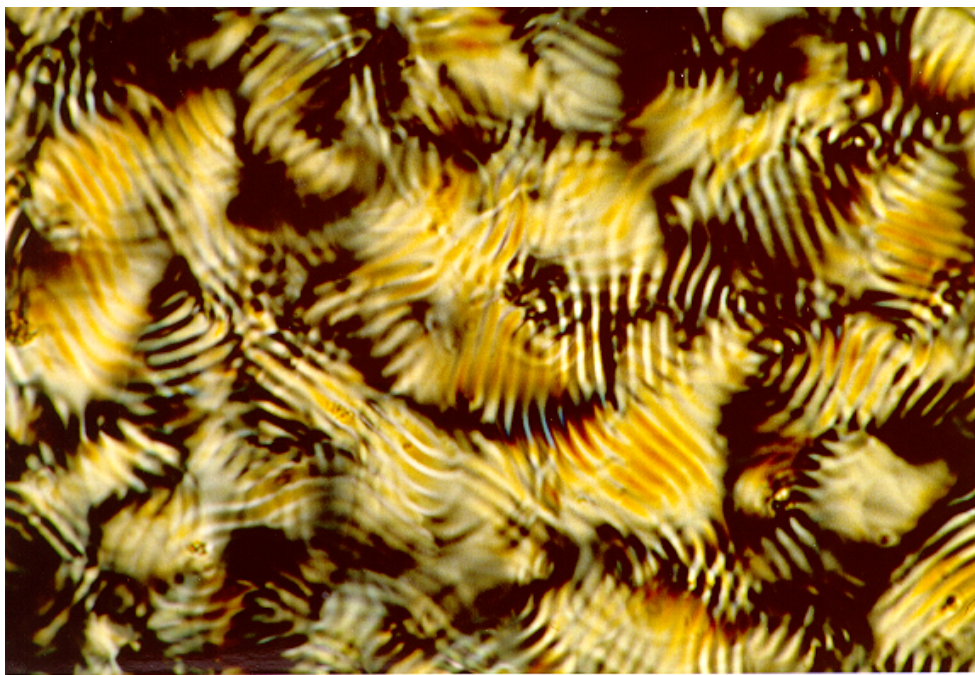


Abbildung 1.4: Typische Fingerprinttextur einer chiral-nematischen Phase ($w_{CsPFO} = 50\%$ mit $x_{Tomatin} = 0,17\%$).

die Verdrillung entstehende Helix wird durch zwei Parameter beschrieben: Durch den Drehsinn und durch die Ganghöhe (Pitch). Als Ganghöhe wird dabei die Länge definiert, die benötigt wird, um den lokalen Direktor um 360° zu drehen. Ein zentraler Punkt zum Verständnis der chiralen nematischen Phasen ist die offene Frage nach den Wechselwirkungskräften zwischen den Mizellen, die für die Verdrillung der Aggregate gegeneinander verantwortlich sind. Von Radley und Saupe [17] wurden zwei mögliche Wirkmechanismen vorgeschlagen:

1. Durch paarweise *Dispersionswechselwirkungen* zwischen Dotierstoffmolekülen benachbarter Mizellen entsteht eine chirale Überstruktur der Phase (im weiteren Verlauf der Arbeit als „dispersiver Mechanismus“ bezeichnet).
2. Durch den Einbau chiraler Moleküle in das Innere eines Tensidaggregates erhält die Mizelle eine chirale Form. Die chirale Information wird durch *sterische Wechselwirkungen* innerhalb der Phase transportiert (im weiteren Verlauf der Arbeit als „sterischer Mechanismus“ bezeichnet).

Diese sehr allgemeinen Vorstellungen vom intermizellaren Chiralitätstransfer stellen bis heute die Grundlage aller weitergehenden Betrachtungen dar [18], [20]. In einer

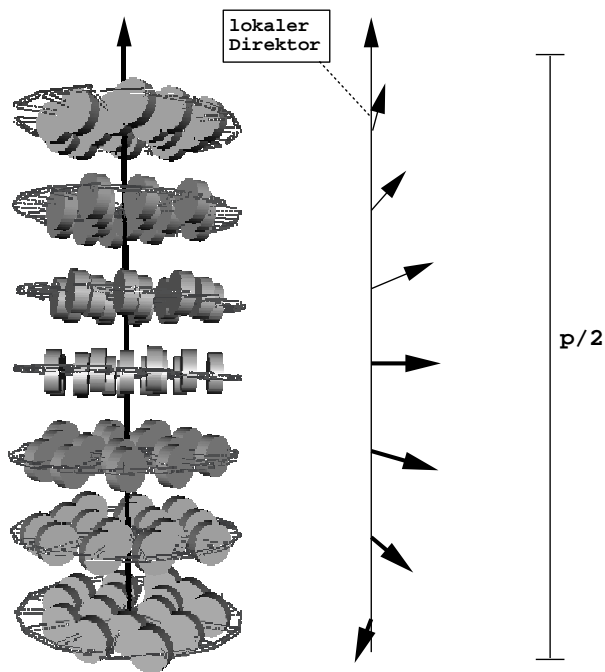


Abbildung 1.5: Modell einer chiral nematischen Phase mit diskotischen Mizellen als Strukturbausteinen.

Theorie von M.A. Osipov [18] werden die beiden Mechanismen aufgegriffen, und Osipov postuliert, daß sie nebeneinander wirksam werden. Aus der üblichen Minimierung der elastischen Energie ergibt sich folgender Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe:

$$p = \text{const.} \frac{K_{22}^D + kT K_{22}^S}{\lambda_D - kT \lambda_S} \quad (1.2)$$

K_{22}^D = Dispersionsanteil der Twistelastizitätskonstanten

K_{22}^S = sterischer Anteil der Twistelastizitätskonstanten

λ_D = Chiralitätsparameter² für Dispersionswechselwirkungen

λ_S = Chiralitätsparameter² für sterische Wechselwirkungen

Anhand der Gleichung 1.2 sollte aus der jeweils gemessenen Temperaturabhängigkeit eine Zuordnung des vorliegenden Mechanismus möglich sein: Wenn der Dispersionsanteil wesentlich größer als der sterische Anteil ist, ist der zweite Nennerterm zu ver-

²Der Begriff „Chiralitätsparameter“ hat eine andere Bedeutung als „Chiralitätsmaß“: Nach Kuball [19] beschreibt ein Chiralitätsparameter den Effekt von Chiralität in Funktionen und molekularen Theorien, während ein Chiralitätsmaß eine Quantifizierung der molekularen Chiralität von Molekülen darstellt!

nachlässigen und es ergibt sich eine lineare Temperaturabhängigkeit. Dieses wurde für mehrere Beispiele gefunden [20, 21]. Hingegen wurde von Hiltrop et al. ein von der Linearität stark abweichender Temperaturverlauf nur für einen Dotierstoff (Hexahydro-mandelsäure) festgestellt [81]. Aus dieser Ausgangslage heraus ergeben sich zwei Fragestellungen:

1. Sind neben den genannten beiden Transfermechanismen weitere Mechanismen denkbar und können sie eine Rolle spielen?
2. Welche molekularen Eigenschaften des chiralen Dotierstoffes sind für die Art des wirkenden Mechanismus verantwortlich?

Der erste Punkt wird im Kapitel 5 behandelt. Der zweite Aspekt ist ein sehr vielschichtiges Problem und wird im nächsten Abschnitt differenziert behandelt. Darüber hinaus ist es zum vollständigen Verständnis der chiralen Induktion notwendig, nicht nur den *intermizellaren*, sondern auch den *intramizellaren* Chiralitätstransfer aufzuklären. Insbesondere unter Annahme eines sterischen Mechanismus muß die Frage nach der Übertragung der Chiralität vom Dotierstoff auf die Mizelle beantwortet werden.

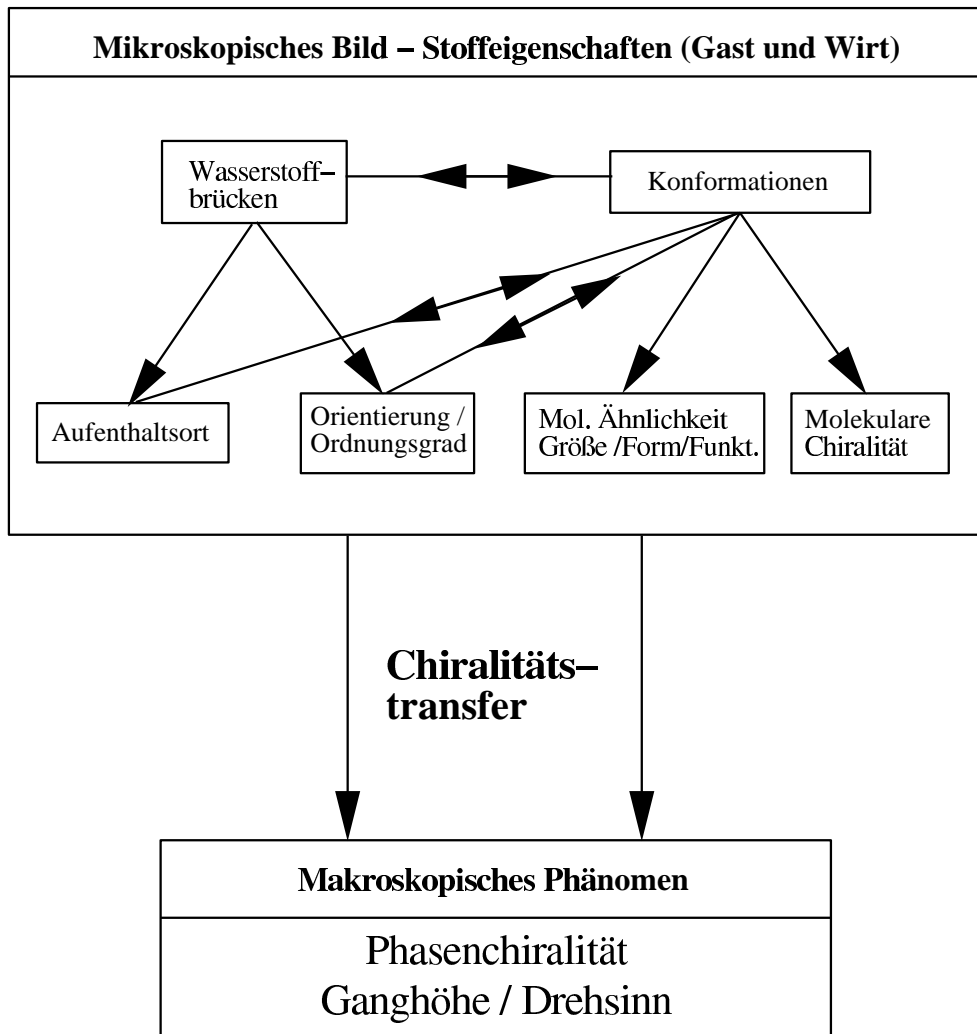


Abbildung 1.6: Aspekte des Chiralitätstransfers vom Dotierstoff zur nematischen Phase.

1.3 Chiralitätstransfer: Dotierstoff → nematische Phase

Die Übertragung von Chiralität von einem Dotierstoffmolekül auf eine nematische Phase wird durch zahlreiche Einflußgrößen und Wechselwirkungen zwischen dem Dotierstoff und der Wirtsphase bestimmt, die sich zusätzlich auch untereinander wechselseitig beeinflussen. Einen Überblick über diese Einflüsse und deren Wechselspiel gibt Abbildung 1.6. In den nachfolgenden Abschnitten werden die einzelnen Punkte weitergehend erläutert.

1.3.1 Aufenthaltsort der Dotierstoffmoleküle

Der Ort der Solubilisation ist von entscheidender Bedeutung für den Mechanismus der Chiralitätsübertragung innerhalb der mizellaren Mesophase. Radley und Saupe [17] postulierten, daß dissoziiertes Brucinsulfat sich mit seinem polaren Teil in der elektrischen Doppelschicht einer ionischen Mizelle aufhält. Im Gegensatz dazu soll sich Cholesterol tief im Innern der Mizelle befinden und damit bei dem geforderten dispersiven Chiralitätstransfer eine geringere Wirksamkeit besitzen, wie es experimentell auch gefunden wurde. Es muß unterstrichen werden, daß diese Diskussion nur anhand zweier Beispiele und unter hypothetischer Annahme des wirkenden Mechanismus geführt wurde.

Die gleiche Argumentation wie in [17] griffen Neto et al. auf [22]. Sie betonten, daß sich sowohl das undissoziierte, als auch das dissoziierte Brucinmolekül bevorzugt in der elektrischen Doppelschicht aufhalten. Als zusätzliche Begründung wurden die Dimensionen des Dotierstoffmoleküls und der Mizelle miteinander verglichen und behauptet, daß ein Eindringen des Brucinmoleküls in die Mizelle aufgrund seiner Größe sehr unwahrscheinlich ist.

Darüber hinaus beschäftigten sich Alcantara et al. mit dem Aspekt des Aufenthaltsortes. Sie diskutierten in [23] die Solubilisation von verschiedenen Zuckern und wiesen darauf hin, daß aufgrund des stark hydrophilen Charakters der Zuckermoleküle diese nur zu einem sehr geringen Teil in die Mizelle eindringen und daraus auch die schlechte chirale Wirksamkeit resultiert [23, 24]. In [24] wird zudem auf eine Korrelation zwischen dem Drehsinn der Helix in verschiedenen Wirtsphasen und dem Solubilisationsort hingewiesen. Die Autoren postulierten in dieser Arbeit weiterhin, daß nur dann ein Vorzeichenwechsel des Drehsinns von einer Wirtsphase zu einer anderen stattfinden kann, wenn die chiralen Moleküle in der elektrischen Doppelschicht solubilisiert sind. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Diskussion in der Literatur über den Ort der Solubilisation von chiralen Gastmolekülen ausschließlich qualitativ ist. Es werden zur Vereinfachung der Zusammenhänge hinsichtlich der Plausibilität von Transfermechanismen nur drei Orte diskutiert: Der Wasserbereich außerhalb der Mizellen, die elektrische Doppelschicht und der hydrophobe innere Bereich der Aggregate. Ebenso bleibt unklar, über welchen Mechanismus Zuckermoleküle, welche fast ausschließlich im Wasserbereich gelöst vorliegen sollen, in der Lage sind, Chiralität zu induzieren.

1.3.2 Orientierung der Dotierstoffmoleküle

Für thermotrope chirale Mesophasen wurden in der Vergangenheit insbesondere von Gottarelli, Solladié und anderen Autoren mikroskopische Modelle zum Verständnis des Chiralitätstransfers zwischen achiralem Wirt und chiralem Gast formuliert. Die Autoren leiteten die Orientierung aus der Vermessung des Lineardichroismus ab und die daraus resultierende Erfahrung war, daß die Kenntnis der Orientierung des Dotierstoffes relativ zum Direktor eine wesentliche Einflußgröße ist [41, 33, 34].

Ein solch elementarer Einfluß der Orientierung auf den Chiralitätstransfer ist ebenfalls für lyotrope Systeme zu vermuten, wurde jedoch bisher in der Literatur nicht diskutiert.

Im Gegensatz zu thermotropen Systemen muß zwischen der Orientierung des Dotierstoffes relativ zum Direktorfeld und zu den Tensidmolekülen der Aggregate unterschieden werden. Je nach zugrunde liegendem Modell können folgende Überlegungen angestellt werden:

- Dispersiver Mechanismus: Bei Annahme eines dispersiven Mechanismus ist zu erwarten, daß die Orientierung der Gastmoleküle relativ zum Direktorfeld und somit zur relativen Lage der umgebenden Mizellen entscheidend ist.
- Sterischer Mechanismus: Bei einem sterischen Mechanismus unter Annahme von chiral verformten Mizellen sollte nur die Orientierung relativ zu den umgebenden Tensidmolekülen innerhalb der Mizelle wichtig sein. Dies erklärt sich aus der Analogie zwischen der Ordnung in nematischen bzw. smektischen thermotropen Flüssigkristallen und der im Mittel parallelen Anordnung von Tensidmolekülen in diskotischen Mizellen.

Wie auch bei allen anderen Einflußgrößen kann die Orientierung sowohl auf die Ganghöhe als auch auf den Drehsinn der induzierten Helixstruktur einwirken. Die Diskussion über die Art und Weise der Abhängigkeit dieser beiden Größen von der Orientierung kann im Rahmen dieser Arbeit nur sehr allgemein und anhand von Analogien zu thermotropen Systemen erfolgen, da keine eindeutigen experimentellen Ergebnisse hierzu existieren. Dieses Thema wird im Kapitel „Solubilisation und Aufenthaltsorte“ näher erörtert. Eine plausible Annahme über die Orientierung kann jedoch bei denjenigen Dotierstoffmolekülen gemacht werden, die selbst einen gewissen amphiphilen Charakter aufweisen und somit eine Vorzugsrichtung in ihrer anisotropen Umgebung innerhalb einer Mizelle besitzen.

1.3.3 Konformationen der Dotierstoffmoleküle

In der Literatur der letzten Jahre wurde sehr intensiv anhand experimenteller Beobachtungen und theoretischer Betrachtungen der Einfluß verschiedener Konformationen auf Ganghöhe und Helixdreh Sinn diskutiert. Es werden sowohl für thermotrope [30, 31, 32], als auch für lyotrope Systeme [26, 27, 28, 29] Beispiele von Konformationseinflüssen auf die Verdrillung beschrieben.

In lyotropen chiral nematischen Systemen mit Aminosäuren als Dotierstoffen wurde von Radley et al. eine Korrelation zwischen dem Verhältnis von Rotationsisomeren der Aminosäuren und der Helixganghöhe sowie dem Helixdreh Sinn gefunden [26, 29]. Der Gesamtwist setzt sich demnach als Summe der Einzeltwists der Konformationsisomeren zusammen [29].

Das Konformerenverhältnis ist in den untersuchten Systemen abhängig von der Konzentration des Dotierstoffes und der Temperatur. Beide Abhängigkeiten wurden anhand von NMR-Experimenten nachgewiesen und mit der Ganghöhenänderung und der Helixinversion korreliert.

Auch theoretische Betrachtungen unterstützen die Vorstellung von einem starken Einfluß der bevorzugten Konformere auf die Wirksamkeit der chiralen Induktion. Von Ferrarini et al. [36] wurde anhand des Torsionswinkels zwischen den Naphthylringen im Binaphthylmolekül der Einfluß der Konformationen auf die jeweilige Verdrillungsfähigkeit diskutiert.

1.3.4 Molekulare Chiralität des Dotierstoffmoleküls

Zunächst ist „Chiralität“ eine qualitative Eigenschaft: Ein Molekül ist entweder chiral oder achiral. Zur Erklärung der Quantität von physikalischen Eigenschaften, die auf der Chiralität von Einzelmolekülen beruhen, reicht die Klassifizierung in chiral/achiral jedoch nicht mehr aus. Zu diesen physikalischen Eigenschaften gehört die Verdrillung in flüssigkristallinen Systemen. In den letzten Jahren sind mehrere Chiralitätsmaße entwickelt worden (z.B. [37, 38]), die an dieser Stelle nicht im Einzelnen erörtert werden können. Eine ausführlichere Beschreibung von Möglichkeiten zur Quantifizierung von Chiralität wird im Abschnitt 4.1.1 gegeben.

Die Anwendung der Überlegung, daß jedes Dotierstoffmolekül eine definierte Menge an Chiralität auf eine flüssigkristalline Wirtsphase übertragen kann, wird in der Literatur kaum beschrieben. Eine Rückführung von Phasen Chiralität in thermotropen Systemen auf molekulare Chiralität wird ausschließlich in [36] erwähnt.

Ein grundsätzliches Problem ist die Abhängigkeit des Chiralitätswertes von der Form des Moleküls und somit von dessen Konformationen. Aus experimentellen Daten stehen in der Regel nur sehr wenige Informationen zur Verfügung und die Anzahl von Dotierstoffen mit starren Ringsystemen mit nur einer möglichen Konformation ist sehr begrenzt. Aus diesem Grunde ist das Auffinden von Korrelationen zwischen der molekularen Chiralität und der Phasenchiralität ein schwieriges Unterfangen.

1.3.5 Molekulare Ähnlichkeit Dotierstoff \leftrightarrow Tensid

Der chirale Dotierstoff und der achirale Wechselwirkungspartner sollten für einen effektiven Chiralitätstransfer ähnliche sterische Dimensionen besitzen und gleichzeitig sich nicht erheblich in ihrer Form voneinander unterscheiden.

Der Aspekt der gleichen sterischen Größenordnung kann anhand eines trivialen Beispiels verdeutlicht werden: Ein makroskopisches chirales Objekt, wie z.B. eine Hand, besitzt im Vergleich zu einem beliebigen chiralen Molekül einen ähnlichen Chiralitätswert³. Trotzdem ist die Hand nicht in der Lage, in einem mizellaren System Chiralität zu induzieren, da ein Objekt von der Größenordnung eines Moleküls von der Chiralität der Hand nichts spürt. Die gleiche Argumentation kann man für ein atomares oder subatomares Gebilde aufgreifen, welches hypothetisch ebenso chiral sein kann, ohne Chiralität in molekularen Systemen induzieren zu können. Daraus läßt sich schließen, daß die Effektivität des Chiralitätstransfers bei einer ähnlichen Größenordnung zwischen den wechselwirkenden Objekten ein Maximum durchläuft.

Warum darüber hinaus der Dotierstoff und die Wirtsphasenmoleküle eine ähnliche Gestalt haben sollten, ist nicht so leicht erkennbar. Solladié und Zimmermann diskutierten diesen Aspekt ausführlich [41]: In verschiedenen Systemen aus achiraler Wirtsphase und chiralem Dotierstoff fanden die Autoren eine qualitative Korrelation zwischen der chiralen Wirksamkeit und der Ähnlichkeit zum Wirtsphasenmolekül. Sie erklärten diese Korrelation mit einem effektiveren Chiralitätstransfer durch stärkere „dynamische Wechselwirkungen“ des Wirtes mit dem chiralen Gast, was einhergeht mit einer günstigeren Orientierung der beiden Partner zueinander. Daß diese Voraussetzung auch in mizellaren Systemen nötig ist, zeigt das Beispiel der Zuckermoleküle, die nur deswegen eine schlechte Wirksamkeit besitzen, weil sie nicht in die Mizelle eindringen (s.o.). Diese fehlende Solubilisation ist auf die große Unterschiedlichkeit zwischen den Tensid- und den Zuckermolekülen zurückzuführen. In diesem Fall ist die große *chemische Unähn-*

³Dies hängt mit der sogenannten „Ähnlichkeitsinvarianz“ zusammen und wird im Kapitel 4.1 näher erläutert.

lichkeit (hydrophobe/hydrophile Eigenschaften) zwischen Wirt und Gast entscheidend, während bei den Dotierstoffen von Gottarelli et al. die Form als wichtiger Aspekt betont wird. Somit ist es bedeutend, welche Moleküleigenschaften für einen Vergleich herangezogen werden⁴.

1.3.6 Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken

Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken können in flüssigkristallinen Systemen eine entscheidende Rolle spielen. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Beispiele thermotroper und lyotroper Systeme beschrieben, bei denen erst die Ausbildung von Wasserstoffbrücken flüssigkristalline Phasen ermöglichen [42, 43].

Bei dem Transfer von Chiralität von chiralen Dotierstoffmolekülen auf mizellare Mesophasen haben spezifische Wechselwirkungen, wie die Wasserstoffbrücken, in mehrfacher Hinsicht eine indirekte Wirkung: Bei der Betrachtung von *inter*molekularen H-Brücken ist die Wechselwirkung mit den Kopfgruppen der amphiphilen Moleküle ein wichtiger Punkt. Wenn das Dotierstoffmolekül aufgrund seiner Funktionalität mit der Kopfgruppe des Tensidmoleküls ein Wasserstoffbrückenpaar bilden kann, dann wird dadurch der Ort, die Orientierung und der Ordnungsgrad des Dotierstoffes wesentlich beeinflusst und damit wird entsprechend den obigen Ausführungen der Chiralitätstransfer berührt⁵.

Ein weiterer wichtiger Aspekt von Dotierstoffmolekülen mit wasserstoffbrückenbildenden Funktionalitäten ist die Möglichkeit zur Dimerisierung. Das gebildete Dimer wird hinsichtlich des Chiralitätstransfers andere Eigenschaften haben, als das Monomer.

Auch *intra*molekulare H-Brücken können mittels des Ortes und der Orientierung auf den Chiralitätstransfer Einfluß nehmen. Dieser Aussage liegt als Annahme zugrunde, daß intramolekulare Wasserstoffbrücken bestimmte Konformationen begünstigen, die bei ausnahmslos sterischen Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls energetisch ungünstig sein können. Zusätzlich zum Einfluß auf Ort und Orientierung haben intramolekulare Wasserstoffbrücken über den Einfluß auf die Gestalt des Moleküls auch Auswirkungen auf die molekulare Chiralität. Wie erheblich die Auswirkungen von intramolekularen Wasserstoffbrücken auf die Chiralität in flüssigkristallinen Systemen sein können, wird auch in [44] beschrieben. Kondo et al. postulierten dort, daß die Fähigkeit zur intramolekularen Wasserstoffbrückenbildung bei Zellulosederivaten direkt

⁴Die Komplexität der Fragestellung nach der Ähnlichkeit zwischen Molekülen spiegelt sich sehr deutlich in der pharmazeutischen Forschung wider, in der die molekulare Ähnlichkeit zur Auffindung von biologisch aktiven Substanzen von zentraler Bedeutung ist (siehe auch [39]).

⁵Ein Beispiel für den Einfluß einer Wasserstoffbrücke auf die Orientierung relativ zum Direktor des thermotropen Flüssigkristalls und damit auf Ganghöhe und Drehsinn der Helix findet sich in [35].

korreliert mit dem Drehsinn der induzierten Helixstruktur. Neben den beschriebenen Punkten ist weiterhin denkbar, daß Wasserstoffbrücken in einem dritten Mechanismus des Chiralitätstransfers neben den von Radley und Saupe [17] beschriebenen eine entscheidene Rolle spielen. Dieser Punkt wird im fünften Kapitel („Mechanismen des Chiralitätstransfers“) näher erläutert.

1.4 Zielsetzung

Wie bereits die vorangegangenen Abschnitte ausführlich verdeutlichen, berücksichtigten die Autoren von Publikationen über die chirale Induktion in flüssigkristallinen mizellaren Systemen in der Regel nur isolierte Aspekte des Chiralitätstransfers. Daraus leitet sich die erste Aufgabenstellung dieser Arbeit ab, die in der Diskussion der wechselseitigen Beziehungen zwischen verschiedenen Systemparametern besteht. Grundlage dieser Erörterung ist das in Abbildung 1.6 dargestellte Diagramm. Es wird der Versuch unternommen, die Erkenntnisse aus der Interpretation der experimentellen Daten in dieses Netz aus Zusammenhängen einzuordnen.

Gegenstand dieser Arbeit waren hinsichtlich der experimentellen Untersuchung der Induktion von Chiralität mit chiralen Dotierstoffen zwei Teilaspekte der Gesamtthematik:

1. Die Solubilisation und die Aufenthaltsorte der Dotierstoffe.

Dieser Punkt soll in dieser Arbeit mit Hilfe UV-spektroskopischer Untersuchungen an aromatischen Dotierstoffen näher untersucht werden. Im Mittelpunkt dieser Experimente standen aromatische α -Hydroxycarbonsäuren, deren lösungsmittelabhängige aromatische 1L_b -Bande ausgenutzt wurde, um etwas über die mikroskopische Umgebung in einem mizellaren System zu lernen. Darüber hinaus sollte versucht werden, Korrelationen zwischen den HTP-Werten und dem Aufenthaltsort zu finden.

2. Einführung eines Chiralitätsmaßes für die Dotierstoffe.

Ziel dieser Betrachtung soll es sein, mit Hilfe des Hausdorff-Maßes die qualitative Größe „Chiralität“ zu quantifizieren, um anschließend Korrelationen dieses Parameters mit dem Verdrillungsvermögen von Dotierstoffen aufzufinden. Dazu gehört das Aufzeigen von Wegen, um offensichtlichen Schwierigkeiten (z.B. Konformationsabhängigkeit, Berücksichtigung von physikalischen Eigenschaften der Moleküle) bei der Anwendung von Maßzahlen der molekularen Chiralität auf flüssigkristalline Systeme zu überwinden. Gleichzeitig sollten diese Untersuchun-

gen Aufschluß darüber geben, inwieweit eine Anwendung grundsätzlich sinnvoll ist.

Das zweite Ziel der Arbeit besteht darin, mit Hilfe der gesammelten Erkenntnisse (Literatur und eigene Experimente/Berechnungen) verfeinerte Modellvorschläge zum Mechanismus des Chiralitätstransfers zu machen. Dabei sollen der inter- und der intramolekulare Transfer getrennt voneinander behandelt und anschließend zu einem möglichst geschlossenem Bild zusammengefügt werden.

Bei der Behandlung des intermolekularen Chiralitätstransfers soll ein Schwerpunkt auf der Diskussion eines möglichen Übertragungsmechanismus über Wasserstoffbrücken liegen, da, wie im Abschnitt 1.2.3 erläutert, dieser Aspekt in der Literatur bisher nicht aufgegriffen wurde.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Flüssigkristalline Systeme - Wirtsphasen

2.1.1 CsPFO/Wasser - System

Die hervorstechende Eigenschaft des mizellaren flüssigkristallinen Systems aus Cäsiumperfluorooctanoat (CsPFO) und Wasser ist der hinsichtlich Temperatur und Konzentration große Stabilitätsbereich der diskotischen nematischen Phase, die ohne die Zugabe von Cotensid gebildet wird. Aufgrund dieser für mizellare lyotrope Systeme ungewöhnlichen Eigenschaft wurden in der Vergangenheit zahlreiche Publikationen darüber veröffentlicht (z.B. [7, 8, 12]). Diese genaue Charakterisierung des Systems macht es ebenfalls interessant für die Aufklärung der Rätsel bei der chiralen Induktion in lyotropen Flüssigkristallen. Soweit nicht anders vermerkt, wurde durchgängig

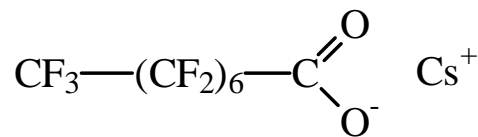


Abbildung 2.1: Das Tensid Cäsiumperfluorooctanoat.

mit Mischungen CsPFO/Wasser mit einem Tensidanteil von 50 % (bezogen auf die Gesamtmasse) gearbeitet. Der Klärpunkt dieser Mischung liegt bei 41 °C ($\pm 0,2$ °C) und die nematische Phase hat unterhalb des Klärpunkts einen Existenzbereich von 5,5 °C ($\pm 0,2$ °C). Um zu gewährleisten, daß die Mischung eine ausreichende Homogenität besitzt, wurde sie bei ca. 50 °C zwei Tage in einem Trockenschrank rotierend aufbe-

wahrt.

Hergestellt wurde das Tensid durch Umsetzung von Perfluorooctansäure mit Cäsiumhydroxid und anschließender Reinigung durch mehrfache Umkristallisation in Ethanol. Die Vermessung des Klärpunktes war Anhaltspunkt für die Reinheit der oben beschriebenen Mischung.

Wie auch bei allen anderen Lösungen wurde hochreines bidestilliertes Wasser benutzt, das zusätzlich durch Aktivkohle und Ionenaustausch von letzten Verunreinigungen befreit wurde.

2.1.2 CDEA-Br/Dekanol/Wasser - System

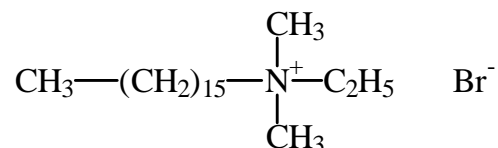


Abbildung 2.2: Das Tensid Cetyldimethylethylammoniumbromid.

Das ternäre mizellar-flüssigkristalline System aus Cetyldimethylethylammoniumbromid (CDEA-Br), Dekanol und Wasser wurde für die Untersuchungen ausgewählt, da in unserem Arbeitskreis zahlreiche Untersuchungen hinsichtlich der chiralen Induktion im Vorfeld durchgeführt worden waren [20, 72, 81].

Für alle Messungen wurde folgende Wirtsphasenzusammensetzung gewählt:

28,3 % CDEA-Br

4,3 % n-Dekanol

67,4 % Wasser

Der Stabilitätsbereich der nematischen Phase erstreckt sich von 11 - 32,3 °C ($\pm 0,2$ °C). Zur Homogenisierung der Mischungen wurden sie in Meßkolben eingewogen und entweder im Wasserbad bei etwa 50 °C mit einem Magnetrührer vermischt oder (bei kleineren Mengen) in einem Staudingerrad rotierend im Trockenschrank gelagert. Das CDEA-Br wurde von der Firma *Fluka* bezogen und bei einer Reinheit von mehr als 98 % ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Firma *Janssen* lieferte das verwendete n-Dekanol,

Tabelle 2.1: Auflistung der verwendeten kommerziellen Dotierstoffe mit den Akronymen, Herstellern und Reinheitsgraden.

Dotierstoff	Akronym	Hersteller	Reinheitsgrad
Mandelsäure	MA	Fluka	> 99 %
Phenylmilchsäure	PLA	Fluka	> 99 %
2-Hydroxyl-4-phenylbutansäure	HPBA	Aldrich	99 %
Methoxyphenylmilchsäure	MPA	Fluka	> 99 %
Phenylglycin	PG	Aldrich	99 %
Phenylalanin	PAL	Aldrich	99 %
2-Amino-4-phenylbutansäure	HPAL	Aldrich	98 %
N,N-Dimethoxyphenylalanin	DPA	Aldrich	99 %

welches mit einer Reiheit von 99 % angegeben wird. Wie beim CsPFO/Wasser-System wurde die Güte der Proben durch die polarisationsmikroskopische Vermessung des Klärpunktes überprüft.

2.2 Dotierstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Gruppen von chiralen Dotierstoffen untersucht: Zum einen α -Hydroxycarbonsäuren und zum anderen dazu homologe Aminosäuren. Die Molekülstrukturen und die im weiteren Verlauf verwendeten Akronyme sind in Abbildung 2.3 wiedergegeben. Bis auf HPPA wurden alle Dotierstoffe von kommerziellen Anbietern erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Hersteller und die von ihnen angegebenen Reinheitsgrade. Die Substanz HPPA wurde von Mitarbeitern der Fachrichtung Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn synthetisiert. Die Reiheit dieser Verbindung wurde mittels der Dünnschichtchromatographie ermittelt und auf über 98 % geschätzt. Zur Herstellung der dotierten flüssigkristallinen Phasen wurden 1 – 2 g der Wirtsphase mit der benötigten Dotierstoffmenge in verschließbaren Probengläsern präpariert, 15 min mit Ultraschall behandelt und mindestens 48 Stunden bei etwa 50 °C gelagert. Während dieser Zeit rotierten die Proben in einem Staudingerrad. Zur vollständigen Auflösung einiger Dotierstoffe (insb. der Aminosäuren) war es nötig, die Proben mehrfach Ultraschall auszusetzen und weit mehr als 48 Stunden bei erhöhter Temperatur

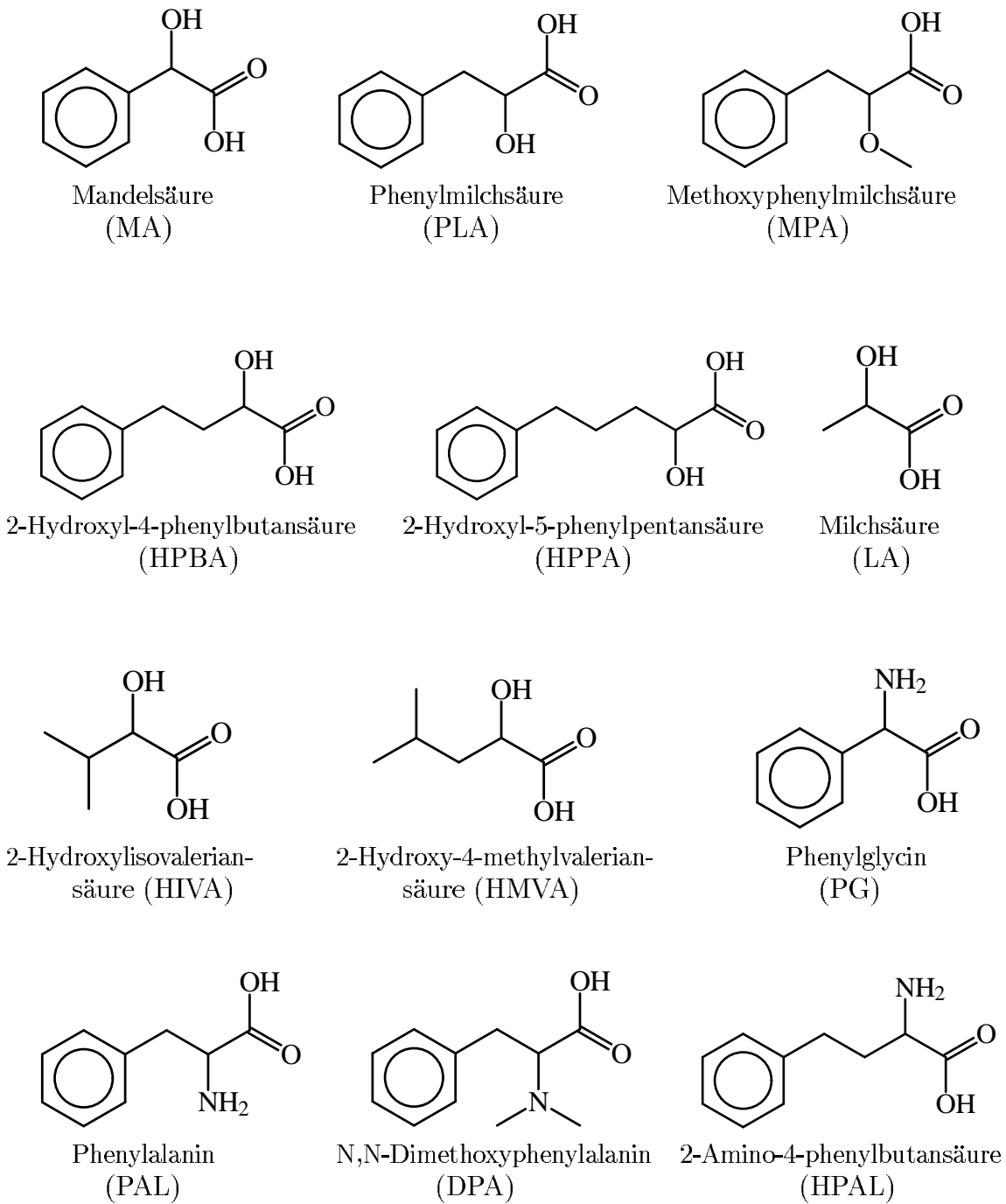


Abbildung 2.3: Molekülstrukturen der verwendeten Dotierstoffe.

zu lagern.

Der Dotierstoffgehalt in den jeweiligen flüssigkristallinen Wirtsphasen ist definiert als der prozentuale Stoffmengenanteil des Dotierstoffes an der aggregierenden Substanz:

$$x = \frac{n_D}{n_T + n_C + n_D} \cdot 100 \quad (2.1)$$

n = Molzahl (mit D = Dotierstoff, T = Tensid, C = Cotensid)

2.3 Polarisationsmikroskopie

2.3.1 Phasenbestimmung und Temperierung

Flüssige Kristalle zeigen unter dem Polarisationsmikroskop Texturen, die die Bestimmung der jeweiligen Phasen ermöglichen. Im Gegensatz zu thermotropen Flüssigkristallen sind die Übergänge bei lyotropen Systemen zum Teil sehr unscharf. Dies hat zur Folge, daß allgemein in diesen Systemen Phasenübergänge und speziell Übergänge in Zweiphasengebiete nur mit sehr viel experimenteller Erfahrung erkannt werden können. Die Eindeutigkeit der Zuordnung hängt zusätzlich von der Probenpräparation ab: Bei Proben, die auf einen Objektträger aufgebracht und durch ein Deckgläschen abgedeckt werden, sind die Texturen durch die kleinen Schichtdicken und den somit starken Randeffekten schärfer als bei solchen, die in Kapillaren mit größeren Schichtdicken (0,1 - 0,4 mm) präpariert sind.

Da bereits sehr viel Erfahrung mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten lyotropen Systemen vorhanden war, konnte weitgehend auf eine Deckgläschenpräparation zur Phasenbestimmung verzichtet werden. In der Regel wurden die Proben in 0,4 mm Microslides der Firma *Camlab* eingezogen (siehe Abbildung 2.4). Zum Schutz gegen Wasserverlust, wurden diese mit Parafilm abgedichtet.

Alle mikroskopischen Untersuchungen wurden auf einem Peltierelementheiztisch durchgeführt (Eigenbau von Dipl. Ing. Oesterhaus; Elektronikwerkstatt des Fachbereiches Chemie), dessen Genauigkeit größer als $\pm 0,2$ °C ist. Der Hauptanteil dieses Fehlers ist auf Umgebungseinflüsse, wie zum Beispiel Luftzug, zurückzuführen. Die Zeitdauer zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes ist bei lyotropen Flüssigkristallen stark abhängig vom System. Während beim CsPFO/Wasser-System wenige Minuten bis zu maximal einer Stunde ausreichen, werden beim CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System mehrere Stunden bis zu zwei Tage benötigt. Zur mikroskopischen Untersuchung der Phasenübergänge stand ein Mikroskop des Typs Orthoplan von der Firma *Leitz/Wetzlar* zur Verfügung. Zusätzlich konnte das Mikroskop mit dem Fotoaufsatz

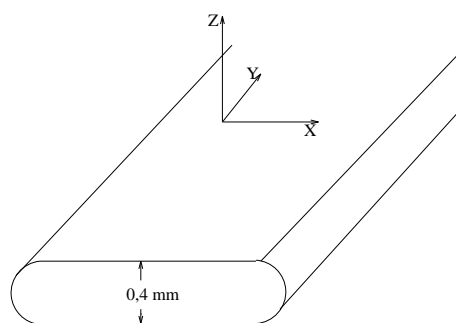


Abbildung 2.4: Darstellung eines Mikroslides und Definition der Koordinatenachsen.

Vario Orthomat und zur Vermessung von Fingerprint-Texturen mit einem Okularmikrometer vom Typ *Leitz RZD-DO* ausgestattet werden.

2.4 UV/Vis-Messungen

Alle UV-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem *Lambda15*-Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Der Hersteller gibt die Wellenlängenreproduzierbarkeit mit $\pm 0,1$ nm an. Eigene Messungen ergaben, daß die Genauigkeit des Gerätes größer als 0,3 nm ist.

Temperiert wurden die Küvetten mit einem Thermostaten, dessen Genauigkeit bei ± 1 °C lag. Zusätzlich wurde die Temperatur im Probenraum des Spektrometers mit einem *PT100* überprüft, so daß die Temperatur mit einer maximalen Unsicherheit von 0,3 °C eingestellt werden konnte.

Die eingesetzten Küvetten (1 und 10 mm) von der Firma *Hellma* bestanden aus dem Quarzglas *Suprasil* und besitzen nach den Angaben des Herstellers bis mindestens 200 nm eine Durchlässigkeit von mehr als 80 %. Alle eingesetzten Lösemittel besaßen p.a.-Qualität.

2.5 Molecular Modeling

2.5.1 Vorbemerkungen

Die Methoden des Molecular Modelings eignen sich, um ein Bild von der Geometrie und den physikalischen Eigenschaften von Molekülen und Molekülaggregaten zu bekommen. Es ist es möglich geworden, mit vertretbarem zeitlichen und materiellen Aufwand ein mikroskopisches Bild von relevanten molekularen Systemen zu erhalten. Darüber hin-

Tabelle 2.2: Benutzte Methoden und dazu eingesetzte Soft- und Hardware.

Methode	Software	Hardware
Berechnung von $H(Q)$, $H_{CDEA}(Q)$, $H_{MBBA}(Q)$	<i>Match3d</i>	<i>Indy</i> TM <i>Indigo</i> TM
ab initio Berechnungen	<i>Gaussian94</i> TM	<i>Origin</i> TM
Kraftfeldberechnungen, Moleküldynamikberechnungen	<i>InsightII</i> TM Module: <i>Viewer</i> TM <i>Builder</i> TM <i>Discover3</i> TM <i>Analysis</i> TM	<i>Indy</i> TM

aus werden mittlerweile zahlreiche kommerzielle Softwarepakete angeboten, in denen physikalische Modelle zur Simulation implementiert sind. In der Tabelle 2.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Methoden, Programme und Computer aufgelistet. Die Exaktheit des Modells hängt dabei stark von der verwendeten theoretischen Näherung ab. Die eingesetzten Methoden unterteilen sich in mechanistische (Kraftfeldmethoden) und quantenmechanische Modelle. Letztere lassen sich in semiempirische und ab initio Methoden aufteilen¹. Die Prinzipien und die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Ansätze werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

2.5.2 Kraftfeldmethoden

Der Ansatz der Kraftfeldmethoden geht davon aus, daß die Atome eines Moleküls und die Bindungen zwischen ihnen durch Gesetze der klassischen Mechanik beschrieben werden können. Weiterhin besteht die Annahme, daß alle Bindungslängen und Bindungswinkel „natürliche“ Werte besitzen und das Molekül bestrebt ist, diese Längen und Winkel einzunehmen. Alle Abweichungen davon führen zu einer Energieerhöhung [45]. Die Gesamtenergie U_{Gesamt} des Moleküls ist somit gegeben durch [46]:

$$U_{\text{Gesamt}} = \sum_{\text{Molekül}} (E_b + E_\theta + E_\phi + E_{nb}) \quad (2.2)$$

¹Darüber hinaus bietet die Dichtefunktionaltheorie eine Möglichkeit, molekulare Systeme auf quantenmechanischem Niveau zu berechnen. Da diese Methode aber im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt wurde, soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

mit der Energie aus der Deformation der Bindungslänge ($\sum E_b$), der Bindungswinkel ($\sum E_\theta$), der Dihedralwinkel ($\sum E_\phi$) und der Summe aller nichtbindenden Wechselwirkungen ($\sum E_{nb}$). Berechnen lassen sich die einzelnen Terme mit Hilfe der Formeln der klassischen Mechanik, wie zum Beispiel des Hook'schen Gesetzes. Verschiedene Kraftfelder unterscheiden sich folglich dadurch, daß unterschiedliche Ansätze die Anteile an der Gesamtenergie beschreiben.

Der wesentliche Vorteil der Kraftfeldmethode liegt in der im Vergleich zu quantenmechanischen Methoden kurzen Rechenzeit. Damit ist es möglich, auch große Objekte, wie zum Beispiel Proteine und Lipidmembranen, zu berechnen. Im Gegensatz zu ab initio Methoden steigt die Rechenzeit nur quadratisch mit der Anzahl der Atome an. Bei ab initio Berechnungen hingegen wächst die Rechendauer mit der vierten Potenz zur Anzahl der Basisfunktionen. Eine weitere Stärke ist die Genauigkeit der Berechnung von Bindungslängen und Bindungswinkeln im Vergleich zur semiempirischen Methode. Die nicht mögliche Berechnung von chemischen Reaktionen ist neben der fehlenden theoretischen Berechenbarkeit von Parametern als Hauptnachteil anzusehen.

Zur Modellierung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurde das im Softwarepaket *InsightII* enthaltene „consistent-valence“-Kraftfeld (*cvff91*) eingesetzt. Insbesondere zur Beschreibung von molekularen Systemen mit Gruppen, die eine große Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken besitzen, wie auch die α -Hydroxycarbonsäuren (siehe Kapitel 3), liefern consistent-valence-Kraftfelder sehr gute Ergebnisse [50, 51].

Eng verknüpft mit dem Kraftfeldmodell sind die *molekulardynamischen Simulationen*. Bei dieser Art von Berechnungen werden die zeitabhängigen Bewegungen von Atomen und Molekülen durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen beschrieben [46].

2.5.3 Quantenchemische Methoden

Durch eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung könnten prinzipiell beliebige atomare und molekulare System exakt berechnet werden. Da jedoch nur für Einteilchensysteme analytische Lösungen existieren, wurden zur Berechnung von größeren Atomverbänden numerische Verfahren unter Berücksichtigung einiger Vereinfachungen entwickelt. Die unterschiedlichen Ansätze unterscheiden sich im Grad der Näherung. Gemeinsam sind diesen Methoden die Voraussetzung der Born-Oppenheimer-Näherung, die Vernachlässigung von relativistischen Effekten und in den meisten Fällen die Verwendung des Hartree-Fock(HF)-Formalismus.

Ab initio Methoden

Die sogenannten *ab initio* Verfahren benutzen zur Approximation der elektronischen Wellenfunktion ausschließlich die sogenannten *Basisfunktionen*. Als Faustregel gilt, daß die Güte des Ergebnisses mit der Anzahl an Basissätzen pro Elektron steigt, aber auch gleichzeitig die Rechenzeit (s.o.).

Neben den reinen HF-Methoden werden zur Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Korrelationseffekten Post-HF-Verfahren verwendet. Insbesondere zur exakten Berechnung von Wasserstoffbrücken hat sich die Møller-Plesset-Störungsrechnung als Post-HF-Methode bewährt [47].

Der wesentliche Nachteil von ab initio Programmen ist der bei Zunahme der Anzahl von Atomen und Basissätzen stark ansteigende Bedarf an Rechenzeit und Speicher.

Semiempirische Methoden

Zur Kompensation des genannten Nachteiles von ab initio Modellen wurden die *semiempirischen* Methoden entwickelt. Ein Hauptunterschied zu den ab initio Programmen ist, daß in der Regel nur die Valenzelektronen berücksichtigt werden. Ein weiterer Aspekt ist, daß zwar ebenfalls der HF-Formalismus benutzt wird, aber ein Teil der darin vorkommenden Integrale vereinfacht bzw. ersetzt wird [45]. Wie bereits erwähnt, ist als Vorteil der sparsame Umgang mit Computerressourcen zu sehen. Nachteilig wirken sich die ungenauere Berechnung von Molekülgeometrien und elektronischen Eigenschaften gegenüber den ab initio Modellen aus. Obwohl z.B. bei der AM1-Methode gegenüber älteren Modellen (z.B. MNDO) zusätzliche Parameter eingeführt wurden [48], liefern semiempirische Berechnungen von Systemen mit Wasserstoffbrücken immer noch unbefriedigende Ergebnisse.

2.5.4 Konformationsanalyse

Ein zentrales Problem der Modellierung von Molekülen ist die Auffindung der energetisch günstigsten Konformationen. Dazu ist es nötig, die durch Energie und Struktur aufgespannte *Energiehyperfläche* nach Minima zu durchsuchen. Da es für die Suche nach dem globalen Minimum keine numerische oder analytische Methode gibt, benutzen Modelingprogramme entweder stochastische oder systematische Suchalgorithmen. Die systematische Suche ist jedoch beschränkt auf kleine Moleküle mit maximal zehn drehbaren Bindungen (in Abschnitt 4.1.3 findet sich ein Beispiel für die Vielfalt der verschiedenen Konformationen der Mandelsäure) und wurde in dieser Arbeit auf die in

[33] beschriebenen Oxirane angewendet (siehe Abschnitte 4.1.4 und 4.2).

Suchmethoden, die auf der zufälligen Generierung von Konformationen aufbauen, können in zwei Kategorien aufgeteilt werden [49]:

1. Verfahren, die mit Hilfe von Monte-Carlo-Methoden Konformationen erzeugen.
2. Methoden, die die Moleküldynamik anwenden.

Zur Simulation der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurde die zweite Methode verwendet: Um Energiebarrieren zwischen verschiedenen Konformationen zu überwinden, wurde eine Temperatur von 1000 K simuliert. Die Simulationsdauer betrug eine Pikosekunde bei einem Zeitschritt von einer Femtosekunde. Anschließend wurde die erhaltene Konformation hinsichtlich der Energie minimiert, die optimierte Struktur abgespeichert und das Molekül erneut erhitzt. Um den Konformationsraum statistisch zu erfassen, wurden bei den α -Hydroxycarbonsäuren 500 Konformationen mit dieser Methode erzeugt.

Zur Optimierung der Strukturen wurde nacheinander folgende Verfahren angewendet:

1. Steepest Descent
2. Conjugate Gradient
3. Quasi-Newton (BFGS)

Kapitel 3

Solubilisation, UV/Vis-Messungen

Die Solubilisation und Aufenthaltsorte der Dotierstoffmoleküle sind wichtige Faktoren beim Chiralitätstransfer vom Dotierstoff auf die nematische mizellare Phase. Wie in 1.3.1 geschildert, sind die in der Literatur angestellten Betrachtungen zu diesem Themenkomplex ausschließlich qualitativer Natur ohne experimentellen Hintergrund. In diesem Kapitel wird versucht, mit Hilfe der UV-Spektroskopie an aromatischen Dotierstoffen fundierte Erkenntnisse über den Einfluß des Aufenthaltsortes auf die chirale Wirksamkeit zu erlangen. Dazu wird die Lösemittelabhängigkeit der benzoiden 1L_b -Bande ausgenutzt und gemäß Mukerjee und Cardinal ausgewertet [52, 53]. Darüber hinaus werden die Wellenlängenverschiebungen der 1L_b -Bande einer homologen Reihe von aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren diskutiert.

3.1 Auswertung von Intensitäten

3.1.1 Methode

Das UV-Spektrum von Benzol besteht aus drei Banden, die nach der gruppentheoretischen Einordnung als 1B , 1L_b und 1L_a bezeichnet werden (siehe Abbildung 3.1). Die 1L_b -Bande ist stark strukturiert und genauso wie die 1L_a -Bande symmetrieverboten. Durch die Einführung von Substituenten geht ein Teil der Feinstruktur des 1L_b -Überganges verloren, jedoch steigt die Intensität durch die Erniedrigung der Symmetrie. Das wichtigste Merkmal hinsichtlich der UV-spektroskopischen Untersuchung von benzoiden Aromaten in mizellaren Systemen ist jedoch die Abhängigkeit der 1L_b -Bande von der Lösemittelpolarität. Diesen Effekt nutzen Mukerjee und Cardinal zur Bestimmung

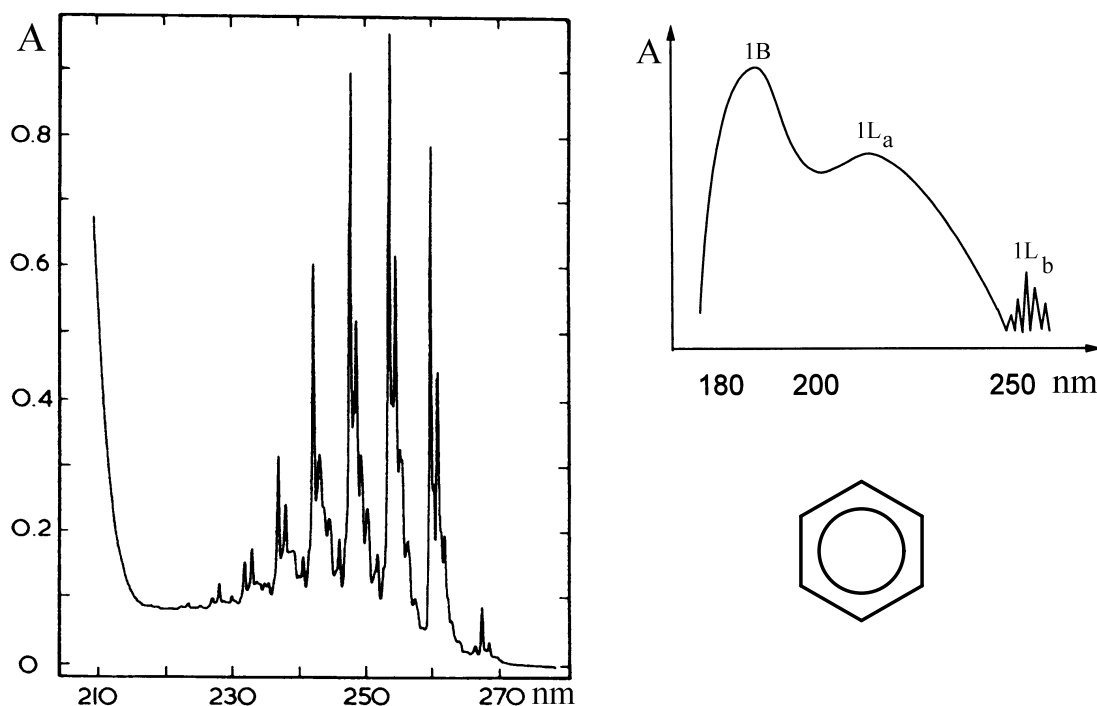


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des UV-Absorptionsspektrum von Benzol (rechts) [55] und Schwingungsfeinstruktur der 1L_b -Bande (links) [55].

der effektiven Polarität von Aromaten in mizellaren Lösungen [53]: Die Autoren definieren Spektrenparameter, die sich kontinuierlich mit der Lösungsmittelpolarität ändern und erhalten durch Messung dieser Parameter in verschiedenen polaren Lösungsmitteln eine Eichfunktion. Durch die Bestimmung der Parameter in mizellaren Systemen und anschließendem Vergleich mit der Eichfunktion erhalten sie eine effektive Polarität bzw. eine effektive Dielektrizitätskonstante (ϵ_{eff}). ϵ_{eff} wiederum kann als Maß für den Aufenthaltsort eines solubilisierten Moleküls in einer mizellaren Lösung angesehen werden, da das Innere einer Mizelle eine hydrophobe und damit apolare Umgebung darstellt und außerhalb der Mizelle ein stark polares Milieu herrscht. Näherungsweise wird der Verlauf der „Polarität“¹ zwischen diesen beiden Extremen als kontinuierlich angesehen.

¹An dieser Stelle muß auf eine Ungenauigkeit im allgemeinen Sprachgebrauch hingewiesen werden: Mit dem Begriff „polares Lösungsmittel“ wird impliziert, daß die Polarität eine makroskopische Eigenschaft ist. Jedoch ist nicht das Lösungsmittel an sich polar, sondern im mikroskopischen Bereich die einzelnen Moleküle, die die Flüssigkeit bilden. Im Zusammenhang mit der mikroskopischen

In einer vorangegangenen Publikation [52] analysieren die selben Autoren die Lösemittelabhängigkeit des Benzolspektrums hinsichtlich der Wellenlängenverschiebung der einzelnen Peaks der 1L_b -Bande, der Peakbreite und den Verhältnissen der Intensitäten von Maxima zu benachbarten Minima. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Verschiebung des 1L_b -Überganges und die Breite der einzelnen Peaks als Funktion der Lösemittelpolarität keinen brauchbaren Zusammenhang ergeben. Es besteht zwar ein qualitativer Trend (kürzere Wellenlängen und breitere Peaks bei größerer Lösungsmittelpolarität), aber keine quantitativ auswertbare Funktion. Stattdessen finden sie empirisch eine Korrelation zwischen der Dielektizitätskonstanten des Lösungsmittels und den Intensitätsverhältnissen R_{PV} und R_C . R_{PV} ist definiert als Quotient der Intensität des ersten Hauptmaximums der 1L_b -Bande und der Intensität des bei kürzeren Wellenlängen benachbarten Minimums (siehe auch Abbildung 3.1). R_C wird bestimmt durch das Verhältnis der Intensitäten bei festgesetzten Wellenlängen, die in der Nähe der für die R_{PV} -Bestimmung benutzten Maxima und Minima liegen. Wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden Parametern ist, daß R_C im Gegensatz zu R_{PV} abhängig von Wellenlängenverschiebungen der 1L_b -Bande ist. Die Abnahme beider Größen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird auf die Verbreiterung der zum Tal benachbarten Peaks und auf die Zunahme der Intensität der lösungsmittelinduzierten (verbotenen) Übergänge zurückgeführt [52].

3.1.2 Festlegung der Eichfunktionen

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit auf aromatische α -Hydroxycarbonsäuren und aromatische Aminosäuren angewendet. Dazu wurden die Substanzen in Wasser, Wasser/Methanol-Mischungen, Methanol und Ethanol UV-spektroskopisch vermessen (im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Lösemittel zur Unterscheidung von den tensidischen Lösungen als „reine“ Lösungsmittel bezeichnet). Es wurden ebenfalls Intensitätsverhältnisse ausgewertet, da wie bei den von Mukerjee und Cardinal vermessenen aromatischen Kohlenwasserstoffen die Auftragung der Wellenlänge der polaritätsabhängigen 1L_b -Bande keine brauchbaren Eichfunktionen lieferte. Darüber hinaus ergab die Vermessung der aromatischen Dotierstoffe in den mizellaren Systemen Werte für die Bande, die zum Teil weit außerhalb des lösemittelabhängigen Wertebereiches lagen (siehe Abschnitt 3.2).

Struktur von Mizellen werden in dieser Arbeit mikroskopische Bereiche, welche hauptsächlich aus Wassermolekülen aufgebaut werden, als „polar“ bezeichnet, hingegen das Innere einer Mizelle, das aus den hydrophoben Alkylketten besteht, als apolar.

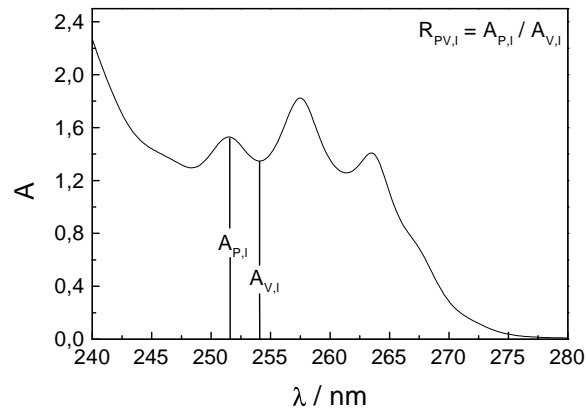
Durch die Substituenten verliert die 1L_b -Bande einen großen Teil der Feinstruktur (siehe Abbildung 3.2a). Dies hatte zur Folge, daß andere Maxima und Minima der Bande zur Bestimmung der polaritätsabhängigen Spektrenparameter herangezogen werden mußten, als Mukerjee und Cardinal es getan haben. Um einen Eindruck über die Zuverlässigkeit des Verfahrens zu erhalten, wurden zwei Verhältnisse ($R_{PV,l}$ und $R_{PV,r}$) ausgewertet. Die Definitionen dieser Parameter und die dazu ausgewerteten Intensitäten sind in den Abbildungen 3.2a und 3.3a wiedergegeben. Die Auftragungen der $R_{PV,l}$ - und $R_{PV,r}$ -Werte gegen die Dielektrizitätskonstante (ϵ) des Lösungsmittels sind in den Abbildungen 3.2b/c und 3.3b/c dargestellt. Man kann erkennen, daß keine linearen Zusammenhänge zwischen der Lösungmittelpolarität und den Intensitätsverhältnissen bestehen. Vielmehr konnten die Funktionen durch Polynome dritten Grades angenähert werden.

Ein Hindernis bei der Bestimmung der Eichfunktionen bestand darin, daß nicht bei allen Dotierstoffen in allen Lösungsmitteln die entsprechenden Peaks beobachtet wurden: Bei den Dotierstoffen HPBA und HPPA konnten keine $R_{PV,l}$ -Werte für Wasser und der Mischung 20 % Methanol/Wasser bestimmt werden. Darüber hinaus war es nicht möglich, für die Aminosäure PG $R_{PV,r}$ -Werte zu ermitteln und es konnten auch keine Spektren der Aminosäuren in Ethanol aufgenommen werden, da diese Substanzen darin unlöslich sind.

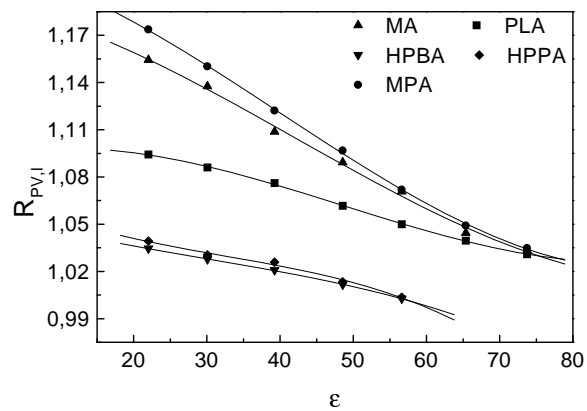
3.1.3 Fehlerbetrachtung

Die Auswertung der im vorherigen Abschnitt definierten Spektrenparameter auf die Bestimmung von effektiven Dielektrizitätskonstanten in mizellaren Systemen birgt einige Unwägbarkeiten, die bei der Interpretation der Ergebnisse beachtet werden müssen. Wie bereits erwähnt, wird die Änderung von Intensitätsverhältnissen innerhalb der 1L_b -Bande auf die Verbreiterung der Peaks und auf die Lösemittelabhängigkeit der Intensität der verbotenen Übergänge zurückgeführt. Die jeweilige Größe des Einflusses ist jedoch nicht genau zuzuordnen und es bleiben ebenso Unsicherheiten darüber, wie sich die mikroskopische Umgebung in einer mizellaren Lösung auf die Peakbreiten auswirkt. Bereits Mukerjee und Cardinal diskutierten die Wirkung der hohen Ionenkonzentration in der elektrischen Doppelschicht von Mizellen auf das Spektrum von Benzol. Durch Vergleich von Spektren, welche einerseits in 3-molarer Tetramethylammoniumchlorid-Lösung und andererseits in Wasser aufgenommen wurden, kamen sie zu dem Ergebnis, daß der Einfluß vernachlässigbar ist [53]. Dieser Vergleich ist jedoch nur bedingt aussagekräftig, da die Gegenionenkonzentration an der Oberfläche von Mizellen auf 12 mol/l

(a) Beispielspektrum zur Bestimmung von $R_{PV,l}$.



(b) $R_{PV,l}$ als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ für aromatische α -Hydroxycarbonsäuren.



(c) $R_{PV,l}$ als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ für aromatische Aminosäuren.

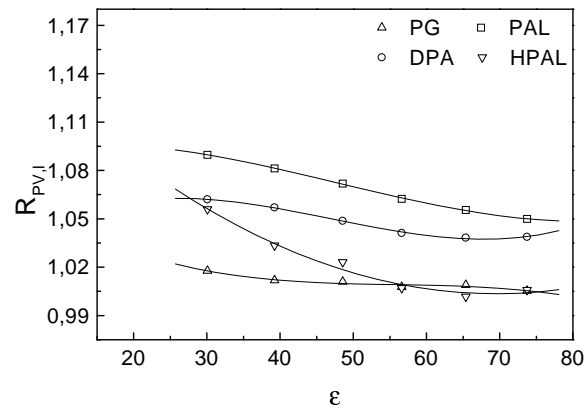
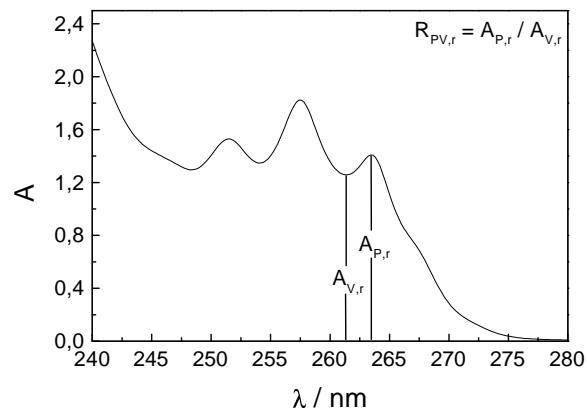
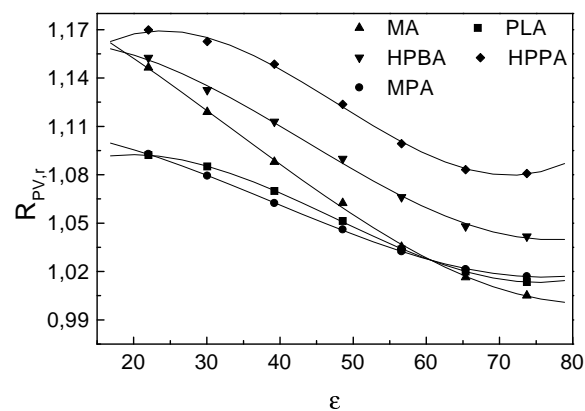


Abbildung 3.2: Bestimmung und Verlauf von $R_{PV,l}$ als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ .

(a) Beispielspektrum zur Bestimmung von $R_{PV,r}$



(b) $R_{PV,r}$ als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ für aromatische α -Hydroxycarbonsäuren.



(c) $R_{PV,r}$ als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ für aromatische Aminosäuren.

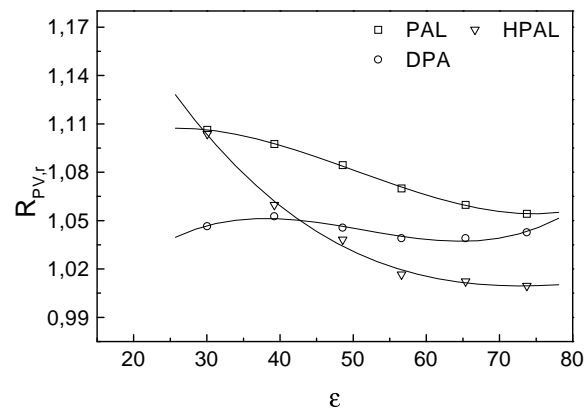


Abbildung 3.3: Bestimmung und Verlauf von $R_{PV,r}$ als Funktion der Dielektrizitätskonstanten ϵ .

geschätzt wird [57].

Die Fehlerdiskussion von Mukerjee und Cardinal bezieht sich ausschließlich auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Eine Substitution des Aromaten mit funktionellen Gruppen kann zusätzliche systematische Fehler verursachen, da das Aussehen und die Lage der aromatischen Banden von der elektronischen Wechselwirkung des aromatischen Kerns mit der funktionellen Gruppe abhängig ist. Wenn aber die elektronischen Verhältnisse der funktionellen Gruppe von der Umgebung in einem Lösungsmittel betroffen sind, dann wirkt sich dieses somit auch indirekt auf die Intensitätsverhältnisse der aromatischen Bande aus. Über die Größe des durch diesen Effekt hervorgerufenen Fehlers können keine Vorhersagen gemacht werden, da man insbesondere in mizellaren Systemen nur sehr wenig Informationen über die Solubilisation besitzt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Dotierstoffen kann dieser Zusammenhang nicht vernachlässigt werden, wie folgende Betrachtungen zeigen: Aminosäuren liegen in wässriger Lösung überwiegend zwitterionisch vor, d.h., daß die Aminogruppe protoniert ist, während die Säurefunktion als Carboxylat-Anion vorliegt. Es ist nicht auszuschließen, daß durch die Solubilisation in oder an der Oberfläche der Mizelle der Anteil der zwitterionischen Spezies verändert wird und sich somit auch die Ladungsverteilung des Moleküls erheblich ändert. Der Effekt auf die elektronischen Verhältnisse des aromatischen Restes dürfte umso größer sein, je näher die Aminofunktion sich diesem befindet. Ein weniger drastischer Einfluß ist ebenfalls bei den α -Hydroxycarbonsäuren denkbar: Einerseits kann die Säurefunktion je nach Lösungsmittel und mikroskopischer Umgebung protoniert oder deprotoniert vorliegen, andererseits sind beide funktionellen Gruppen befähigt, Wasserstoffbrücken zu bilden. Durch die Bindungsbildung ändern sich die Elektronendichten der betroffenen Atome und dies wird Auswirkungen auf die elektronenziehende Wirkung der Sauerstoffatome haben. Weiterhin ist denkbar, daß die funktionellen Gruppen intramolekular mit dem aromatischen Molekülteil wechselwirken können.

Eine weitere Fehlerquelle resultiert aus der relativen Lage der 1L_a - und der 1L_b -Bande zueinander: Beim Benzol sind beide soweit voneinander getrennt, daß keine Überlappung vorhanden ist. Bei den in dieser Arbeit vermessenen Aromaten hingegen wurde beobachtet, daß vor Erreichen der 1L_a -Bande von der langwelligen Seite, die Absorption nicht auf die Basislinie zurückkehrt. Somit werden die Intensitätsverhältnisse der 1L_b - durch die Überlagerung mit der 1L_a -Bande verändert und somit auch die Spektrparameter $R_{PV,l}$ und $R_{PV,r}$. Es ist zu vermuten, daß die Auswirkungen auf $R_{PV,l}$ größer sind als auf $R_{PV,r}$. Diese Asymmetrie der Einwirkungen könnten Ursache für

unterschiedliche Ergebnisse in der Auswertung der Spektrenparameter sein.

Mukerjee und Cardinal geben bei der Bestimmung von ϵ_{eff} für die untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe einen Fehler von ± 3 an. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten funktionell substituierten benzoiden Aromaten ist die Unsicherheit aufgrund der oben erörterten Punkte wesentlich größer. Einen Anhaltspunkt für das Fehlerintervall liefert der Vergleich der ϵ_{eff} -Werte aus den $R_{PV,l}$ - und $R_{PV,r}$ -Funktionen, wie er im nächsten Abschnitt angestellt wird.

3.1.4 Ergebnisse

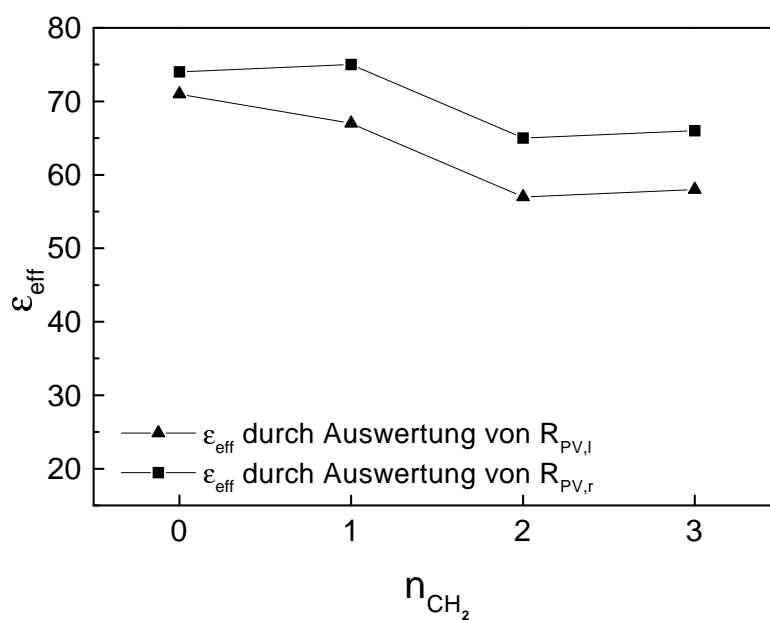


Abbildung 3.4: Effektive Dielektrizitätskonstante als Funktion der Spacerlänge aromatischer α -Hydroxycarbonsäuren im CsPFO/Wasser-System; im Vergleich die Ergebnisse der Auswertung von $R_{PV,l}$ - und $R_{PV,r}$.

Um Rückschlüsse auf den Einfluß des Aufenthaltsortes auf die chirale Wirksamkeit ziehen zu können, wurden Spektren bei Konzentrationen aufgenommen, die in der gleichen Größenordnung liegen, wie sie zur Bestimmung von HTP-Werten benutzt werden (1 - 10 % in CDEA-Br/Dekanol/Wasser und 1 - 7 % in CsPFO/Wasser). Die Auswertung der Spektren bei unterschiedlichen Dotierstoffgehalten ergab, daß sich die mikroskopische Umgebung in diesem Konzentrationsintervall nicht ändert. Die ϵ_{eff} -Werte

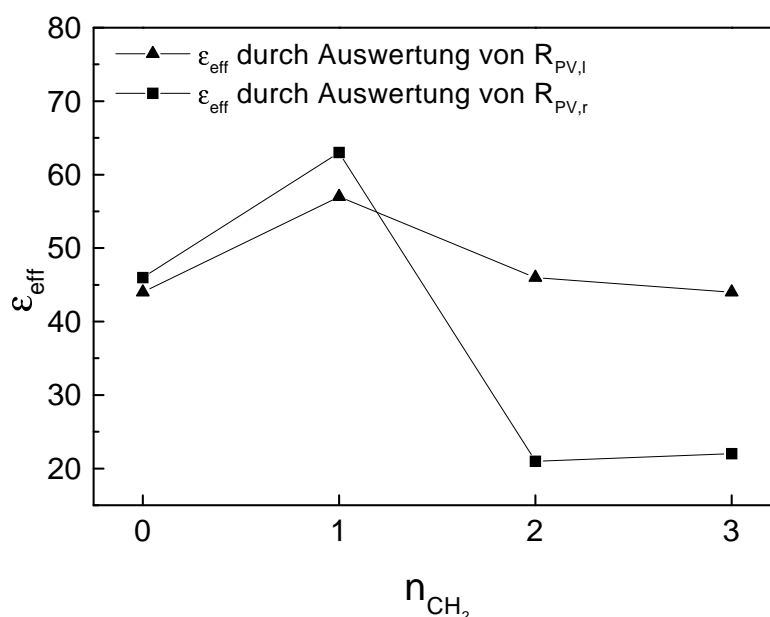


Abbildung 3.5: Effektive Dielektrizitätskonstante als Funktion der Spacerlänge aromatischer α -Hydroxycarbonsäuren im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System; im Vergleich die Ergebnisse der Auswertung von $R_{PV,l}$ und $R_{PV,r}$.

zeigten im Rahmen des Fehlers keine Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Dotierstoffes. Ebenso konnten keinerlei Wellenlängenverschiebungen oder andere konzentrationsabhängigen Beobachtungen gemacht werden. Darüber hinaus waren die Spektren völlig unempfindlich gegenüber Temperatureinflüssen. Die Vermessung von MA, PLA und HPBA in einem Intervall von 30 - 45 °C ergab für alle Temperaturen völlig identische Spektren. Alle weiteren Dotierstoffe wurden jeweils bei 32 °C und 38 °C vermessen und auch dabei traten keine Varianzen auf.

Somit kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß der Aufenthaltsort der verwendeten Dotierstoffe weder von deren Konzentration noch von der Temperatur abhängen. Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis! Weiterhin folgt daraus, daß die Solubilisation bei der Diskussion der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe bei den untersuchten Dotierstoffen unberücksichtigt bleiben kann.

Der dritte systematisch untersuchte Parameter ist die Anzahl der CH_2 -Gruppen zwischen dem Aromaten und dem chiralen C-Atom der α -Hydroxycarbonsäuren. Für eine Vermessung der entsprechenden Aminosäuren konnten nicht genügend viele ϵ_{eff} -Werte gesammelt werden, da einerseits nur drei Homologe (PG, PAL und HPAL) zur

Verfügung standen und andererseits die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Aufstellung der Eichfunktionen und die Unlöslichkeit des dritten Homologen (HPAL) in der lyotropen Wirtsphase aus CDEA-Br, Dekanol und Wasser die Anzahl an Meßwerten zusätzlich dezimierte. Somit beziehen sich die weiteren Ausführungen ausschließlich auf die Gruppe der α -Hydroxycarbonsäuren.

Aufgrund der oben genannten Unabhängigkeit der ϵ_{eff} -Werte von der Konzentration der Dotierstoffe war es möglich, ϵ_{eff} über alle Dotierstoffgehalte zu mitteln, ohne einen zusätzlichen Fehler zu verursachen. Abbildung 3.4 illustriert das Ergebnis der Auftragung von ϵ_{eff} als Funktion der Spacerlänge im tensidischen System aus CsPFO und Wasser. Man kann zwei Dinge erkennen:

1. Die Auswertungen der Parameter $R_{PV,l}$ - und $R_{PV,r}$ ergeben, außer bei MA ($n_{CH_2} = 0$), unterschiedliche ϵ_{eff} -Werte.
2. Trotz der Abweichungen zeichnet sich der Trend ab, daß HPBA und HPPA signifikant kleinere ϵ_{eff} -Werte im CsPFO/Wasser-System besitzen als MA und PLA.

Das erste Resultat bestätigt die in der Fehlerdiskussion angesprochenen Punkte, welche nahelegen, daß die Ergebnisse mit äußerster Vorsicht zu interpretieren sind. Das zweite Ergebnis hingegen entspricht der Erwartung, daß mit zunehmender Hydrophobizität (mit zunehmender Spacerlänge) der aromatische Ring weiter in die Mizelle eindringt und somit in eine Umgebung mit geringerer Polarität gelangt.

Neben den Messungen im mizellaren System mit CsPFO als Tensid wurden die Substanzen der homologen Reihe auch im flüssigkristallinen CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System UV-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse lassen sich aus Abbildung 3.5 ersehen. Dabei fällt ins Auge, daß die Abweichung zwischen den ϵ_{eff} -Werten aus den unterschiedlichen Spektrenparametern bei HPBA und HPPA erheblich sind. Dies hat zur Folge, daß kein einheitlicher Trend mehr zu erkennen ist, da im einen Falle das dritte und vierte Homologe wesentlich kleinere ϵ_{eff} -Werte als MA besitzen, im anderen Falle jedoch MA, HPBA und HPPA ein identisches Verhalten zeigen. Trotz der großen Unsicherheiten kann die herausragende Stellung von PLA erkannt werden, welches unabhängig von der Auswertemethode einen gegenüber den anderen Homologen erheblich größeren Wert der effektiven Dielektrizitätskonstanten aufweist. Besonders im Vergleich zur Mandelsäure ist dies ein überraschendes Ergebnis, da zu erwarten ist, daß der Aromat wegen der zusätzlichen CH_2 -Gruppe tiefer in die Mizelle eindringt. Die exponierte Stellung des PLA-Moleküls bei diesen Messungen kann im Zusammenhang mit weiteren Hinweisen zur Sonderrolle der Phenylmilchsäure zu betrachtet werden

(vgl. Abschnitt 3.2).

3.2 Auswertung von Wellenlängenverschiebungen

3.2.1 Ergebnisse der Vermessung in „reinen“ Lösungsmitteln

Wie in Abbildung 3.6 zu erkennen, zeigen alle homologen Substanzen der aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren eine Rotverschiebung bei dem Übergang von Wasser zu Ethanol als Lösungsmittel. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen, die in der Vergangenheit an Benzol durchgeführt wurden [52]. Ebenso entspricht dieses Ergebnis den theoretischen Studien von Bayliss und McRae, die einen Zusammenhang zwischen den Wellenlängenverschiebungen und den Brechungsindizes der Lösungsmittel ableiteten [58].

Das zweite aus Abbildung 3.6 ablesbare Ergebnis ist die Blauverschiebung des Hauptmaximums der 1L_b -Bande von PLA gegenüber der Mandelsäure. Dieses Resultat ist überraschend, da zu erwarten wäre, daß durch Einbau einer CH_2 -Gruppe der elektronenziehende Effekt der OH- und Säure-Funktionalität vermindert werden und somit ein bathochromer Effekt auftreten sollte [60]. Tendenziell erscheint eine solche Rotverschiebung ebenfalls für die höheren homologen Substanzen HPBA und HPPA.

3.2.2 Ergebnisse der Vermessung in tensidischen Systemen

Folgende Ergebnisse lassen sich aus der Vermessung der 1L_b -Bande in den tensidischen Systemen aus Abbildung 3.6 entnehmen:

1. Das Hauptmaximum der 1L_b -Bande ist bei den aromatischen Dotierstoffen MA, PLA und HPBA im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System um bis zu 2 nm rotverschoben².
2. MA, PLA und HPBA verhalten sich uneinheitlich hinsichtlich der Lage von λ_{max} im CsPFO/Wasser-System gegenüber den reinen Lösungsmitteln:
 - MA: λ_{max} im Bereich von λ_{max} (Wasser)
 - PLA: λ_{max} im Bereich von λ_{max} (Ethanol)
 - HPBA: λ_{max} um 0,7 nm blauverschoben gegenüber λ_{max} (Wasser)

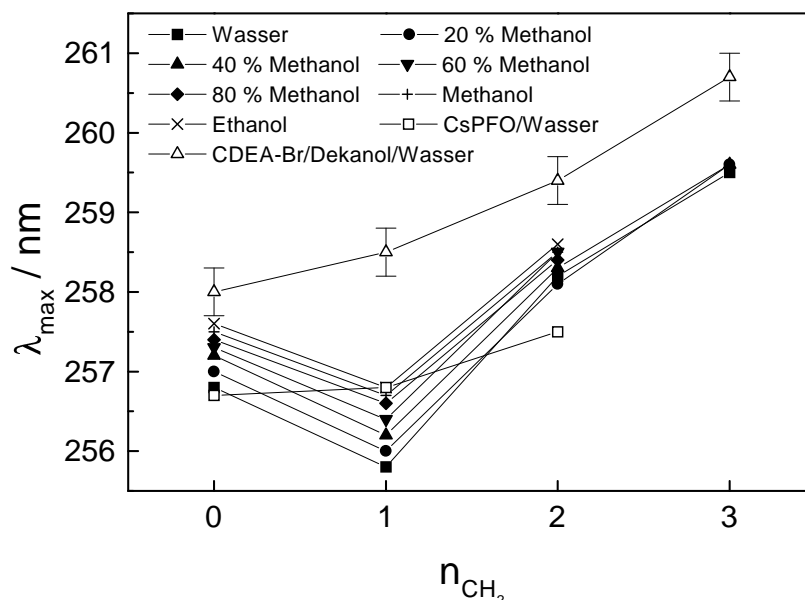


Abbildung 3.6: Lage des Hauptmaximums als Funktion der Spacerlänge aromatischer α -Hydroxycarbonsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln und tensidischen Systemen.

3. Im CDEA-Br/Dekanol/Wasser- und im CsPFO/Wasser-System nimmt die Wellenlänge des Hauptmaximums der 1L_b -Bande als Funktion der Spacerlänge gemäß des erwarteten Verlaufes zu (siehe 3.2.1).

Der erste Ansatz zur Erklärung dieser Ergebnisse liegt, wie bei den Resultaten des letzten Abschnittes, in der Lösemittelabhängigkeit der Bandenlage, welche nach der Theorie von Bayliss und McRae durch die Korrelation zwischen λ_{max}^{-1} und N (siehe Gleichung 3.1) des Lösungsmittels konkretisiert wird. Die Größe N hängt ausschließlich von der Brechzahl $(n_D)^3$ ab und wird durch folgende Gleichung definiert:

$$N = \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} \quad (3.1)$$

²Es muß an dieser Stelle bemerkt werden, daß es für HPPA in einigen Lösungsmitteln (Methanol/Wasser mit 60 % und 40 % Methanol, Methanol, Ethanol und CsPFO/Wasser) nicht möglich war, eine Wellenlänge des Hauptmaximums der 1L_b -Bande festzulegen, da anstatt eines Maximums nur ein Plateau zu erkennen war.

³Der Index D deutet an, daß bei allen benutzten Brechungsindizes die Natrium-D-Linie verwendet wurde; entnommen wurden die Werte aus [59].

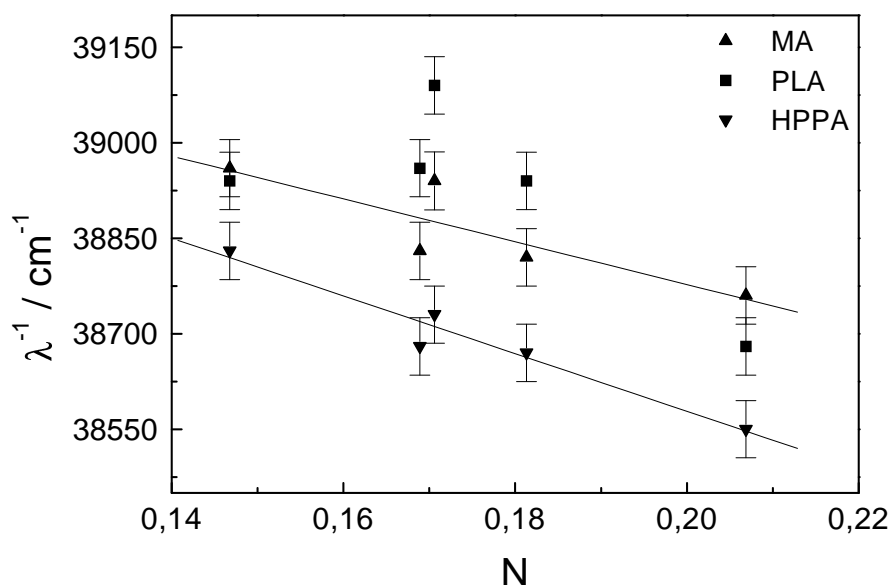


Abbildung 3.7: Lage des Hauptmaximums als Funktion der Größe N .

Abbildung 3.7 zeigt die Auftragung von λ_{max}^{-1} als Funktion von N . Dabei wurde die Annahme getroffen, daß die Lage von λ_{max} der solubilisierten Moleküle **ungefähr** durch den Brechungsindex von Hexadecan (im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System) und Perfluorooctan (im CsPFO/Wasser-System) bestimmt wird. Im Falle von HPBA zeigt sich trotz der groben Vereinfachung eine im Rahmen des Fehlers signifikante Linearität. Bei der Mandelsäure ist ebenfalls ein Trend zu erkennen, obwohl die Abweichungen von einer linearen Beziehung größer sind als beim HPBA. Gegenüber den Dotierstoffen MA und HPBA ist bei der Phenylmilchsäure keinerlei Korrelation von λ_{max} in Abhängigkeit vom Brechungsindex zu erkennen. Vielmehr erscheint es, daß PLA in den tensidischen Systemen einen zu großen bathochromen Effekt aufweist, um einen linearen Verlauf einzuhalten. Diese Ergebnisse erklären somit einen Teil der oben aufgeführten Resultate:

1. Die Verschiebungen von λ_{max} von MA, HPBA und HPPA im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System und von MA und HPBA im CsPFO/Wasser-System lassen sich auf die Änderungen des Brechungsindex des Lösemittels zurückführen. Dies kann man als „ideales“ Verhalten kennzeichnen.

2. Die annähernd lineare Funktion λ_{max} von der Spacerlänge in den tensidischen Systemen liegt in dem großen bathochromen Effekt von PLA gegenüber den reinen Lösungsmitteln begründet.
3. Punkt (2) ist auch die Ursache für das uneinheitliche Verhalten von MA, PLA und HPBA im CsPFO/Wasser-System.

Somit bleibt die Frage nach der Ursache des vergleichsweise starken bathochromen Effektes der Phenylmilchsäure in den tensidischen Systemen.

3.2.3 Diskussion der Wellenlängenverschiebungen

Hinsichtlich der chiralen Induktion in lyotropen Flüssigkristallen sind die aus der Interpretation der UV-Daten gefolgerten Unabhängigkeiten des Solubilisationsortes von der Dotierstoffkonzentration und der Temperatur wichtige Ergebnisse, da somit die Erklärung von Temperatur- und Konzentrationseffekten auf den Twist vereinfacht wird. Hinsichtlich des Konzentrationseffektes muß jedoch betont werden, daß diese Aussage nur in dem untersuchten Bereich (1 - 10 %) uneingeschränkt gültig ist; es ist zu erwarten, daß bei weiterer Steigerung der Konzentration eine Art „Sättigung“ der Mizellen eintritt. Diese Sättigung kann eine Ursache für die Nichtlinearität der Funktion des Twistes als Funktion der Dotierstoffkonzentration, wie z.B. Hiltrop und Partyka sie gefunden haben [20].

Neben diesem Ergebnis ergibt sich aus der Betrachtung der Abschnitte 3.1.4, 3.2.1 und 3.2.2 der Gesamteindruck, daß PLA in der homologen Reihe aus MA, PLA, HPBA und HPPA (0, 1, 2, 3 CH₂-Gruppen zwischen Phenylrest und asymmetrisch substituiertem Kohlenstoffatom) eine Sonderrolle einnimmt. Folgende Fakten können dafür zusammengefasst werden:

1. ϵ_{eff} ist im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System, unabhängig vom ausgewerteten Spektrenparameter, größer als die Werte für die anderen Substanzen.
2. λ_{max} von PLA, gelöst in den reinen Lösungsmitteln, ist gegenüber MA blauverschoben.
3. λ_{max} von PLA ist in den tensidischen Systemen ungewöhnlich stark rotverschoben.

Neben diesen eigenen Ergebnissen traten bei von M. Pape durchgeführten Messungen des Circular dichroismus an diesen Substanzen ebenfalls Effekte auf, die auf die besonderen Eigenschaften von PLA hinweisen [61].

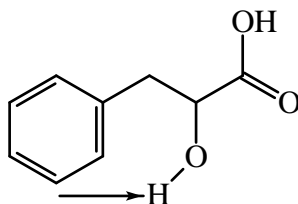
Nach dieser experimentellen Betrachtung der Dotierstoffe stellt sich nun die Frage nach den molekularen Ursachen für die beobachteten Phänomene. Ein Ansatz für die Erklärung der besonderen Eigenschaften von PLA im Vergleich zu den anderen homologen Dotierstoffen liefert die Konformationsanalyse mit Hilfe des Molecular Modelings. Wie im Abschnitt 2.5.4 erläutert, wurden alle Carbonsäuren hinsichtlich ihrer energetisch günstigsten Konformere analysiert. Auffälligstes Ergebnis dieser Berechnungen ist, daß bei der Mehrheit dieser Molekülgeometrien von PLA sich das Wasserstoffatom an der Hydroxylfunktion zu mindestens einem Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes auf weniger als 3 Å annähert. Wenn man nach Boltzmann die Häufigkeiten der wahrscheinlichsten Konformeren berechnet, ergibt sich für diese Gruppe ein Anteil von annähernd 70 % (bei $T = 25\text{ °C}$). Einen Überblick über die relativen Energien, die relativen Anteile nach Boltzmann und die kürzesten Abstände des OH-Protons zum nächsten Ringatom gibt Tabelle 3.1. Da die Summe der van der Waals-Radien von Kohlenstoff und Wasserstoff ungefähr 3,2 Å beträgt [62], kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß es bei den genannten 70 % der Konformationen zu einer elektronischen Wechselwirkung kommt. Diese Wechselwirkung ließe sich dann als intramolekulare Wasserstoffbrücke identifizieren, welche aufgrund der ungünstigen Geometrie (gewinkelt anstatt der günstigen gestreckten Anordnung) und der nicht sehr starken Akzeptoreigenschaften des π -Bindungssystems schwach sein sollte. Eine Visualisierung dieser intramolekularen Wechselwirkung im PLA-Molekül zeigt Abbildung 3.8C und 3.8D. In der Kalottendarstellung (3.8C) ist die Überlappung der van der Waals-Radien zu erkennen, während in der „Ball and Stick“-Zeichnung der kurze Abstand gekennzeichnet ist.

Die grundsätzliche Fähigkeit von aromatischen Ringsystemen als Protonenakzeptor zu wirken, wird durch Potentialberechnungen der Autoren Levitt und Perutz unterstützt [63]. Dabei berechneten sie Wechselwirkungsenergien zwischen einer NH_2 - und einer aromatischen Funktionalität. Gleichzeitig weisen sie auf Röntgenstrukturdaten hin, die die Existenz einer solchen Wasserstoffbrücke ebenfalls untermauern.

Eine Molekülgeometrie mit einer intramolekularen Wechselwirkung eines Protons mit dem aromatischen Rest kann die oben ausgeführten Resultate der UV-spektroskopischen Messungen auf folgende Weise erklären:

Da das Proton der Hydroxylgruppe als Elektronenakzeptor auftritt, verliert der aromatische Ring durch Wechselwirkung mit dem Proton Elektronendichte. Dieser Verlust geht einher mit einem hypsochromen Effekt der 1L_b -Bande. Dies wiederum ist dafür verantwortlich, daß die 1L_b -Bande der

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Konformationsanalyse von PLA.



Nr.	relative Energie [kJ / mol]	relative Besetzung [%]	l_{H-C} [Å]
1	0	21,9	4,10
2	0,450	18,3	2,44
3	0,590	17,2	2,63
4	1,200	13,5	2,65
5	1,651	11,2	2,43
6	2,817	7,0	2,42
7	4,163	4,1	3,46
8	4,279	3,9	4,06
9	6,102	1,9	3,33
10	7,436	1,0	2,34

l_{H-C} : Abstand zwischen markiertem Proton und nächstgelegenen Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes

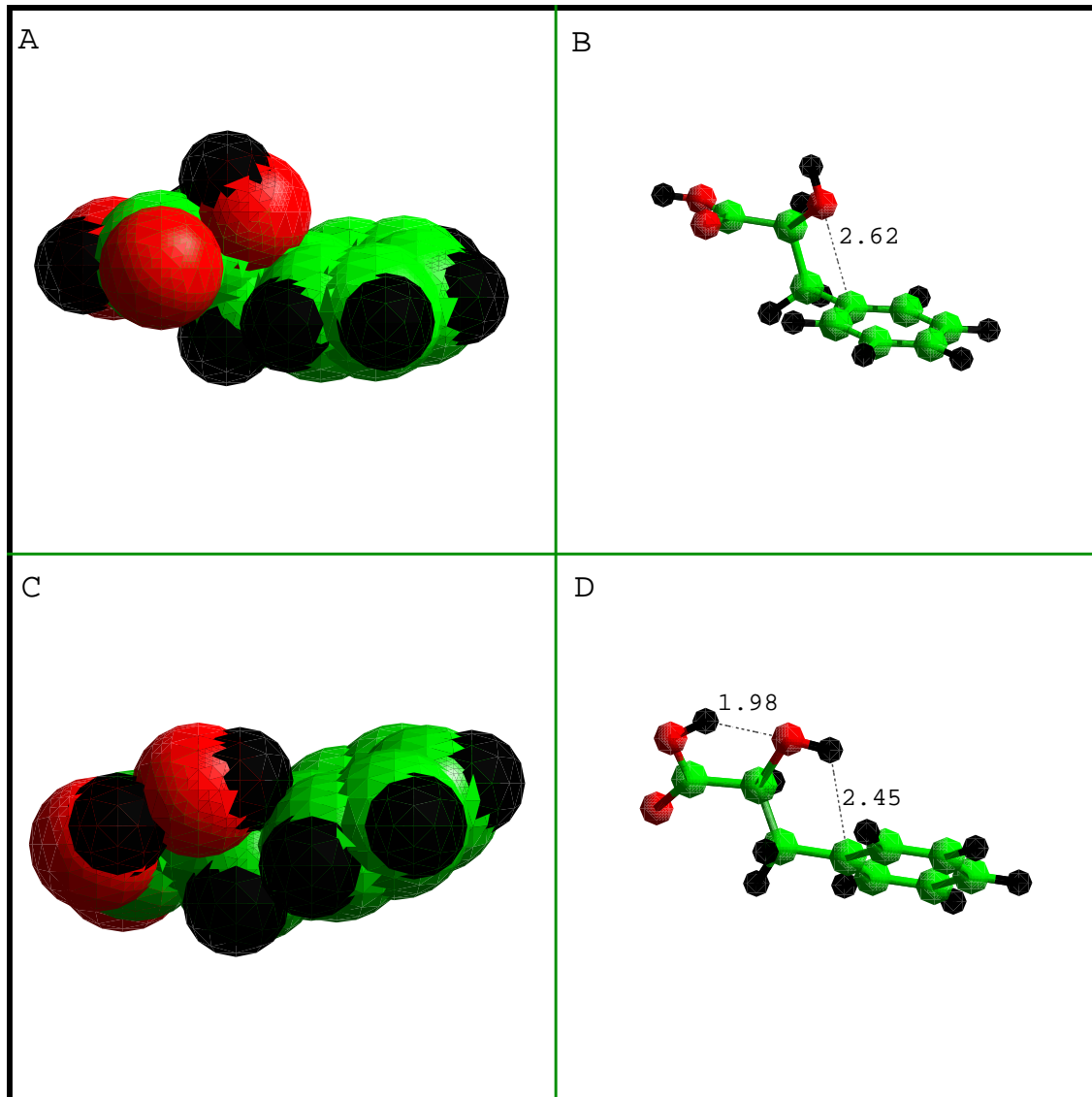


Abbildung 3.8: Kalotten- und „Ball and Stick“-Darstellung zweier Konformationen von PLA; die angegebenen Längen haben die Einheit Ångström (Erklärung: siehe Text).

Phenylmilchsäure trotz der zusätzlichen CH_2 -Gruppe gegenüber der Mandelsäure nicht rotverschoben ist, wie es bei den höheren homologen Substanzen der Fall ist. Dies erklärt somit das Verhalten von λ_{max} als Funktion der Spacerlänge bei den aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren.

Wird das Hydroxylproton des PLA für das ungewöhnliche Verhalten der Phenylmilchsäure verantwortlich gemacht, dann sollten die beschriebenen Effekte aufgehoben werden, wenn das Proton durch eine Methylgruppe, welche nicht zu einer Wasserstoffbrücke fähig ist, ersetzt wird. In Abbildung 3.9 ist λ_{max} als Funktion von N (siehe Gleichung 3.1) für PLA und MPA (Methoxy-Phenylmilchsäure) aufgetragen. Man erkennt wiederum, daß es für PLA keine Korrelation gibt, aber man sieht, daß bei MPA eine Linearität besteht. Diese Korrelation ist identisch zu denen von MA und HPBA (siehe Abbildung 3.7) und kann somit als starkes Indiz für die Glaubwürdigkeit des oben aufgestellten Erklärungsansatzes dienen.

Eine Überlegung, die gegen die Annahme einer intramolekularen Wechselwirkung im

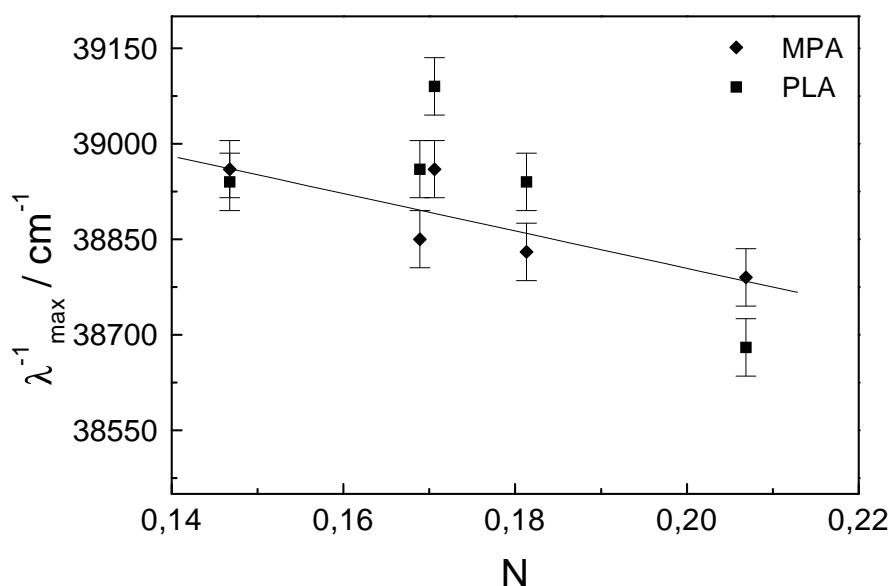


Abbildung 3.9: Lage des Hauptmaximums als Funktion der Größe N .

PLA-Molekül spricht, ist die Konkurrenz der intermolekularen Wasserstoffbrücken in den protischen polaren Lösungsmitteln. Insbesondere in Wasser kann dies dazu führen, daß sich die prozentualen Anteile der energetisch günstigen Molekülgeometrien erheblich zugunsten derjenigen Konformere verschieben, welche optimale Voraussetzungen

für intermolekulare Wechselwirkungen bieten. Wie stark sich dieses beim PLA auswirkt, kann jedoch an dieser Stelle nicht endgültig beantwortet werden.

Nun ist die Frage zu behandeln, ob das oben erläuterte Modell auch mit den Ergebnissen der Wellenlängenverschiebungen in den tensidischen Systemen in Einklang zu bringen ist. Dort zeigt λ_{max} als Funktion der Spacerlänge einen erwarteten Verlauf, d.h. auch die Sonderrolle von PLA verschwindet, was gemäß des obigen Modells das Auflösen der Wasserstoffbrücke zum Aromaten bedeuten würde. Dies erscheint realistisch, da die spezielle Mikroumgebung in einer Mizelle dazu führt, daß der amphiphile Charakter eines solubilisierten Moleküls „optimiert“ wird; amphiphile Moleküle können sich am besten in die entsprechende Umgebung einpassen. Wie in Abbildung 3.8C und D zu erkennen, „verdeckt“ das Proton der Hydroxylgruppe in „Wasserstoffbrückenstellung“ einen Teil des hydrophoben aromatischen Restes. Somit ist eine optimale Trennung von Hydrophilie und Hydrophobie erst durch eine Auflösung der Brücke gewährleistet.

Ein zusätzlicher Aspekt hinsichtlich der Auflösung der intramolekularen Wasserstoffbrücke beim PLA ergibt sich in Systemen mit Tensiden, deren Kopfgruppe ebenfalls zu einer Brückenbildung fähig ist. Dieses ist gegeben beim CsPFO, da die Carboxylatfunktion als Protonenakzeptor wirken kann. Eine Darstellung dieser Möglichkeit zeigt die Abbildung 3.10⁴. Durch die starke Konkurrenz der intermolekularen Wasserstoffbrücken wird die intramolekulare Wechselwirkung unwahrscheinlicher und somit verliert PLA ebenso seine Sonderrolle.

⁴Bei dieser Simulation handelt es sich um eine einfache Optimierung ohne vorangegangene Konformationsanalyse der gesamten Molekülgruppe. Die Lage der Teilchen wurde gemäß einer sinnvollen Orientierung in einer mizellaren Umgebung eingestellt.

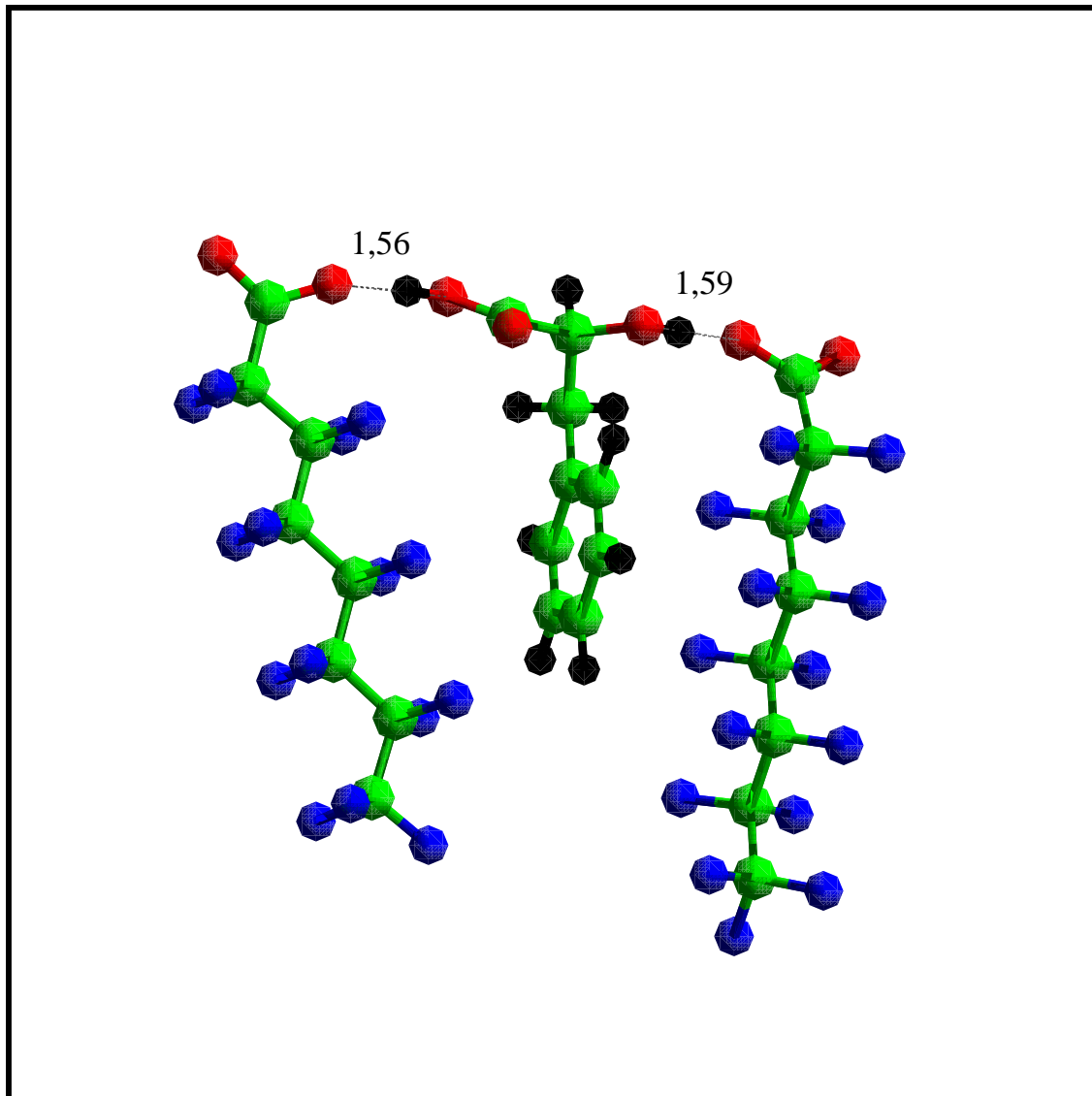


Abbildung 3.10: Visualisierung einer Simulation eines Phenylmilchsäuremoleküls mit zwei Perfluorooctanoatteilchen; die angegebenen Längen haben die Einheit Ångström (Erklärung: siehe Text).

3.3 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

3.3.1 Aufenthaltsort

Mit Hilfe der UV-spektroskopischen Vermessung von aromatischen Dotierstoffmolekülen und der Auswertung von lösemittelabhängigen Intensitätsverhältnissen sollte versucht werden, einen Zusammenhang zwischen dem Ort der Solubilisation und der Verdrillungsfähigkeit (eine Auflistung der HTP-Werte für die untersuchten Dotierstoffe findet sich in Tabelle 4.3 auf Seite 66) zu finden. Eine eindeutige Korrelation dieser beiden Parameter konnte jedoch nicht verifiziert werden. Zwei Ursachen waren dafür verantwortlich:

1. Die Unsicherheit der Methode läßt keine quantitativen Aussagen zu.
2. Die Anzahl der bestimmbar Substanzen war durch die Bedingung einer auswertbaren lösemittelabhängigen Bande stark eingeschränkt⁵.

Trotz dieser Einschränkungen fällt auf, daß ϵ_{eff} von PLA im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System im Vergleich zu den anderen Homologen einen erstaunlich hohen Wert besitzt (siehe Abschnitt 3.1.4) und gleichzeitig eine extrem geringe Verdrillung bewirkt. Diese Parallele ist ein Hinweis auf die in der theoretischen Einführung erläuterte Verknüpfung von Aufenthaltsort und chirale Wirksamkeit. Auf der anderen Seite kann jedoch nicht klar voneinander getrennt werden, ob wirklich der Ort der Solubilisation für den Chiralitätseffekt verantwortlich ist, oder die strukturelle Besonderheit der Phenylmilchsäure **gleichzeitig** auf den Ort und über einen anderen Systemparameter (Orientierung, molekulare Chiralität, molekulare Ähnlichkeit ...) auf den Chiralitätstransfer Einfluß nimmt.

An dieser Stelle muß deutlich auf eine Ungereimtheit zwischen den Ergebnissen der Intensitäts- und Wellenlängenauswertung hingewiesen werden: Die Interpretation der Wellenlängenverschiebungen ergab, daß PLA in den tensidischen Systemen keine Sonderrolle mehr einnimmt, während aus der Aufenthaltsortsbestimmung geschlossen wurde, daß im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System derselbe Dotierstoff sich sehr wohl ungewöhnlich verhält. Ebenso unterstützt das Verdrillungsverhalten von PLA im Vergleich zu den anderen homologen Verbindungen, daß die Struktur dieses Moleküls Besonderheiten aufweisen muß, die sich nicht auf die Lage der 1L_b -Bande auswirken. Diese Verständnislücke zu schließen, ist eine Aufgabe für die Zukunft.

⁵Die entsprechenden Übergänge der Carbonylfunktion konnten nicht herangezogen werden, da die tensidischen Proben in diesem Wellenlängenbereich eine zu starke Lichtstreuung aufweisen. Somit reduzierten sich die vermessbaren Dotierstoffe auf die Gruppe mit einem aromatischem Rest.

Insgesamt kann man zusammenfassen, daß die UV-Spektroskopie zur Untersuchung der Solubilisierung von Dotierstoffen in Mizellen wertvolle Informationen liefern kann. Jedoch muß man einschränken, daß die Aufenthaltsortsbestimmung mit der von Mukerjee und Cardinal vorgeschlagenen Methode nur eingeschränkte Aussagen erlauben. Aus diesem Grunde sollten für zukünftige Messungen mit der gleichen Fragestellung auch andere Methoden wie NMR-Untersuchungen in Betracht gezogen werden. NMR-Experimente haben zudem den Vorteil, daß nicht nur aromatische Substanzen zugänglich sind.

Weiterhin ist der direkte Beweis einer intramolekularen Wechselwirkung innerhalb des PLA-Moleküls eine Herausforderung für die Zukunft. Dabei stellt die hochaufgelöste NMR-Spektroskopie eine vielversprechende Möglichkeit dar.

3.3.2 Orientierung

Gemäß der Abbildung 1.6 und dem Abschnitt 1.3.2 ist die Orientierung und die Orientierungsordnung ein wichtiger Faktor beim Chiralitätstransfer in mizellaren Phasen. Weiterhin stützt die Erfahrung in unserem Arbeitskreis diese Überlegungen, daß die wirksamsten Dotierstoffe eine „eigene“ Amphiphilie besitzen, da man vermuten kann, daß diese Eigenschaft zu einer definierten Orientierung und einer sehr hohen Orientierungsordnung führt und dies ein Grund für die hohe Verdrillungskraft ist. Ausführliche Betrachtungen von Gottarelli, Solladie und anderen Autoren lieferten experimentelle Anhaltspunkte für diese Annahme: In thermotropen Systemen wiesen sie nach, daß unterschiedliche Orientierungen nicht nur verschiedene Absolutwerte der Verdrillung, sondern auch entgegengesetzte Vorzeichen verursachen können [41]. Somit kann man folgern, daß bei einer breiten Orientierungsverteilung sich positive und negative Beiträge herausmitteln können. Daraus resultiert, daß eine einheitliche Orientierung der Dotierstoffmoleküle für einen optimalen Chiralitätstransfer Bedingung ist.

In mizellaren Systemen können zwei Faktoren auf die relative Orientierung des Dotierstoffes zur Mizelle einwirken:

1. Die Verteilung von Hydrophilie und Hydrophobie innerhalb des Moleküls beeinflusst die Ausrichtung.
2. Spezifische Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrücken können die Orientierung festlegen und den Orientierungsgrad erhöhen.

Der zweite Aspekt bezieht sich auf mizellare Systeme mit Tensiden, deren Kopfgruppe in der Lage ist, als Protonendonator bzw. -akzeptor zu wirken, wie es beim CsPFO/-

Wasser-System gegeben ist. Dementsprechend erkennt man in Abbildung 3.10 die stark bevorzugte Orientierung von PLA in der Nähe von CsPFO.

Ein weiterer Punkt, der bisher noch nicht betrachtet worden ist, bezieht sich auf die Orientierung des Dotierstoffes relativ zum Direktorfeld der flüssigkristallinen Phase: Je nachdem ob das Molekül auf einer der beiden „flachen“ Seiten einer diskotischen Mizelle oder im toridalen Randbereich solubilisiert ist, ist es parallel oder senkrecht zum Direktor ausgerichtet. Aus diesen Alternativen könnten unterschiedliche Phasenchiralitäten resultieren. Es erscheint plausibel, daß es vom Platzbedarf bzw. vom Packungsparameter des Dotierstoffteilchens abhängt, in welchem Bereich des Aggregates der Aufenthalt wahrscheinlich ist. Da hierzu noch keine experimentellen Fakten existieren und auch die Überlegungen noch am Anfang stehen, soll darauf nicht weiter eingegangen werden. Es erscheint aber sinnvoll, es in zukünftige Betrachtungen miteinzubeziehen.

3.3.3 Einfluß von Wasserstoffbrücken auf die Solubilisation

Die starke Bedeutung von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken bei der Solubilisation von Dotierstoffen in mizellaren Systemen wird deutlich bei der Betrachtung des gesamten vorangegangenen Kapitels. Aus diesem Grunde ist an dieser Stelle keine ausführlich Diskussion mehr nötig. Man kann schlußfolgern, daß die Bedeutung erheblich ist und es somit naheliegt, bei nachfolgenden Untersuchungen einen besonderen Schwerpunkt auf den direkten Nachweis von Wasserstoffbrücken in mizellaren Systemen zu setzen. Dadurch sollte es möglich sein, Mechanismen des Chiralitätstransfers in lyotropen Flüssigkristallen besser zu verstehen.

Kapitel 4

„Form“ des Dotierstoffmoleküls

In diesem Kapitel soll die Form der chiralen Dotierstoffmoleküle analysiert und hinsichtlich des Einflusses auf die chirale Wirksamkeit interpretiert werden. Die Form von Molekülen wird einerseits geprägt durch die geometrische Anordnung der Atome und somit durch die Sterik, andererseits aber auch durch die Topologie weiterer physikalischen Eigenschaften (z.B. Partialladung der Atome, Verteilung von Hydrophobie/Hydrophilie usw.). Diese Topologie wird erzeugt durch die Verknüpfung verschiedener chemischer Elemente. Im folgenden wird ein Schwerpunkt auf die geometrische Form der Moleküle gelegt, die sich in der molekularen Chiralität und in der molekularen Ähnlichkeit widerspiegelt und sich auf diese Weise auf den Chiralitätstransfer gemäß Abschnitt 1.3 auswirkt.

4.1 Molekulare Chiralität

4.1.1 Vorbemerkungen

Wie bereits in der theoretischen Einführung beschrieben, sind in der Literatur der neunziger Jahre mehrere Versuche unternommen worden, auf molekularer Ebene Chiralität quantitativ zu erfassen. Die entstandenen Chiralitätsmaßzahlen lassen sich nach Ferrarini et al. [36] in zwei Gruppen einteilen: Einerseits Methoden, die physikalische Phänomene (z.B. optische Rotation, Chiralität in flüssigen Kristallen) als Grundlage benutzen, andererseits Definitionen, die ausschließlich die Geometrie des Moleküls einbeziehen. Eine weitere Einteilung nehmen Buda, Auf der Heyde und Mislow [37] hinsichtlich der benutzten Referenzobjekte vor: Danach kann grundsätzlich ein chirales Objekt mit einem achiralen Referenzobjekt oder aber mit seinem Spiegelbild verglichen

Tabelle 4.1: Einteilung von Chiralitätsmaßen und Beispiele (einen Überblick über zahlreiche Chiralitätsmaßzahlen mit kurzen Beschreibungen findet sich in [37]).

Geometrische Methoden		Physikalische Methoden
Vergleich Bild \leftrightarrow Spiegelbild	Achirales Referenzobjekt	
Hausdorff Chiralitätsmaß [64]	Methode v. Avnir et al. [65]	Chiralitätsindex v. Osipov et al. [38]
gemeinsames Volumen		Ordnungsparameter
Methode v. Kuzmin [66]	Methode v. Mezey et al. [67]	v. Ferrarini et al. [36]

werden. Eine Auflistung von vorgeschlagenen Chiralitätsmaßen und ihrer Einordnung in die oben beschriebenen Kategorien gibt Tabelle 4.1

Neben der Einteilung von Chiralitätsmaßen ist wichtig, daß eine vorgeschlagene Chiralitätsmaßzahl $f(Q)$ einer Punktmenge Q bestimmte Bedingungen erfüllt, damit eine allgemeine Anwendbarkeit gewährleistet ist. Nach Buda und Mislow [64] sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- $f(Q)$ sollte dann und nur dann null sein, wenn das Objekt achiral ist.
- $f(Q)$ sollte eine *kontinuierliche* Funktion der Molekülform sein, da man ein geometrisches Objekt kontinuierlich verändern kann.
- Damit $f(Q)$ universell einsetzbar ist, sollte die Funktion bei unterschiedlichen Dimensionen, aber gleicher Form, den gleichen Wert annehmen, d.h. sie sollte *ähnlichkeitsinvariant* sein¹.
- Zusätzlich sollte $f(Q)$ dimensionslos und auf einen Wertebereich zwischen 0 und 1 normiert sein.

Inwieweit diese Kriterien von den in Tabelle 4.1 aufgeführten Maßzahlen erfüllt werden, soll in dieser Arbeit nicht erörtert werden.

¹Hinsichtlich der Anwendbarkeit auf reale Systeme erscheint diese Bedingung fragwürdig, da Chiralität nur dann wirksam übertragen werden kann, wenn die wechselwirkenden Objekte eine ähnliche Größenordnung besitzen (siehe auch die Abschnitte 1.3.5 und 4.2.2).

4.1.2 Hausdorff-Chiralitätsmaß - $H(Q)$

Zur Auffindung von Zusammenhängen zwischen der molekularen Chiralität und der makroskopisch beobachtbaren Verdrillungswirksamkeit von chiralen Dotierstoffen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Hausdorff-Chiralitätsmaß ($H(Q)$) von Buda und Mislow [64] ausgewählt. Gegenüber anderen Maßzahlen für die Chiralität sprechen für $H(Q)$ folgende Vorteile:

1. $H(Q)$ erfüllt alle oben angeführten Kriterien.
2. $H(Q)$ ist als geometrisches Maß, welches nur die Raumkoordinaten der Atome berücksichtigt, nicht an bestimmte physikalische Größen gebunden.
3. Es ist prinzipiell möglich, durch Erweiterung auf mehr als drei Dimensionen physikalische Eigenschaften der Atome in $H(Q)$ zu berücksichtigen.

Die Punkte 2 und 3 sind augenscheinlich im Hinblick auf die Anwendung auf chirale lyotrope Systeme von besonderer Wichtigkeit, da bisher noch nicht nachgewiesen ist, welche physikalischen Eigenschaften der Atome bzw. des Moleküls entscheidend für den Chiralitätstransfer sind. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß Moleküle existieren können, die hinsichtlich ihrer Geometrie achiral sind und erst durch Unterscheidung in unterschiedliche chemische Elemente chiral werden. Ein Beispiel dafür ist Ethanol: 1-Deutero-Ethanol ist ebenso wie Ethanol hinsichtlich der Geometrie achiral (unter Annahme gleicher Bindungslängen von C-H und C-D). Betrachtet man jedoch die chemische Unterscheidbarkeit von Wasserstoff- und Deuteriumatomen, so ist 1-Deutero-Ethanol chiral.

Definition von $H(Q)$

Das Hausdorff-Chiralitätsmaß wird in [64] wie folgt definiert:

Der Hausdorff-Abstand $h(Q, Q')$ zweier im Raum liegender Mengen von Punkten Q und Q' ist definiert als:

$$h(Q, Q') = h(Q', Q) = \max\{\rho(Q, Q'), \rho(Q', Q)\} \quad (4.1)$$

mit

$$\rho(Q, Q') = \sup_{q \in Q} \left\{ \inf_{q' \in Q'} \{d(q, q')\} \right\}, \quad (4.2)$$

$$\rho(Q', Q) = \sup_{q' \in Q'} \left\{ \inf_{q \in Q} \{d(q', q)\} \right\} \quad (4.3)$$

mit $d(q, q')$ als Abstand zwischen zwei Punkten ($q \in Q$ und $q' \in Q'$).

Der Hausdorff-Abstand $h(Q, Q')$ zwischen den beiden Punktgruppen ist, neben der Abhängigkeit von den beiden Gruppen selbst, auch eine Funktion der relativen Position und der Orientierung von Q und Q' . Somit kann durch Translation und Rotation $h(Q, Q')$ minimiert werden und man erhält $h_{\min}(Q, Q')$. Wenn Q' der gespiegelten Punktmenge von Q entspricht, dann läßt sich daraus das Hausdorff-Chiralitätsmaß wie folgt definieren:

$$H(Q) = \frac{h_{\min}(Q, Q')}{d(Q)} \quad (4.4)$$

$d(Q)$ entspricht dem Durchmesser der Punktgruppe Q , d.h. dem längstmöglichen Abstand zwischen zwei Punkten innerhalb der Gruppe. Gleichung 4.4 gewährleistet die Normierung des Chiralitätsmaßes auf einen Wertebereich zwischen 0 und 1 und somit die Ähnlichkeitsinvarianz.

Um $H(Q)$ auf Moleküle anwenden zu können, muß angenommen werden, daß die Atome geometrischen Punkten entsprechen und die Koordinaten den Kernpositionen entsprechen. Die oben angeführte mathematische Formulierung von $H(Q)$ soll durch folgendes Beispiel veranschaulicht werden: In Abbildung 4.1 (oben) haben Bild und Spiegelbild eines chiralen Dreiecks² eine beliebige Lage zueinander. In diesem Fall beträgt der Hausdorff-Abstand als längster Abstand zwischen den beiden Punktgruppen $2,6 LE$ (LE - beliebige Längeneinheit). Werden die beiden Objekte gegeneinander translatiert und rotiert, so kann eine Verkleinerung von $h(Q, Q')$ bzw. $h(Q', Q)$ erreicht werden - Abbildung 4.1 (mitte). Dies kann bis zum Minimum von $h(Q, Q')$, wo jede Rotation bzw. Translation eine Vergrößerung der Abstände zur Folge hat, weitergeführt werden, was einer optimalen Überlagerung hinsichtlich des Hausdorff-Abstandes entspricht - Abbildung 4.1 (unten).

Numerische Bestimmung von $H(Q)$

Die Herausforderung bei der Bestimmung des Hausdorff-Chiralitätsparameters ist das Auffinden des globalen Minimums als Funktion der relativen Lage der Enantiomeren zueinander. In der Originalveröffentlichung schlagen Buda und Mislow [64] zur Lösung des Problems folgendes Verfahren vor:

Die multidimensionale Hyperfläche wird systematisch nach lokalen Minima durchsucht. „Systematisch“ bedeutet, daß ein Objekt ortsfest ist und

²In einer Ebene können Dreiecke ebenso chiral sein, wie Tetraeder im dreidimensionalen Raum.

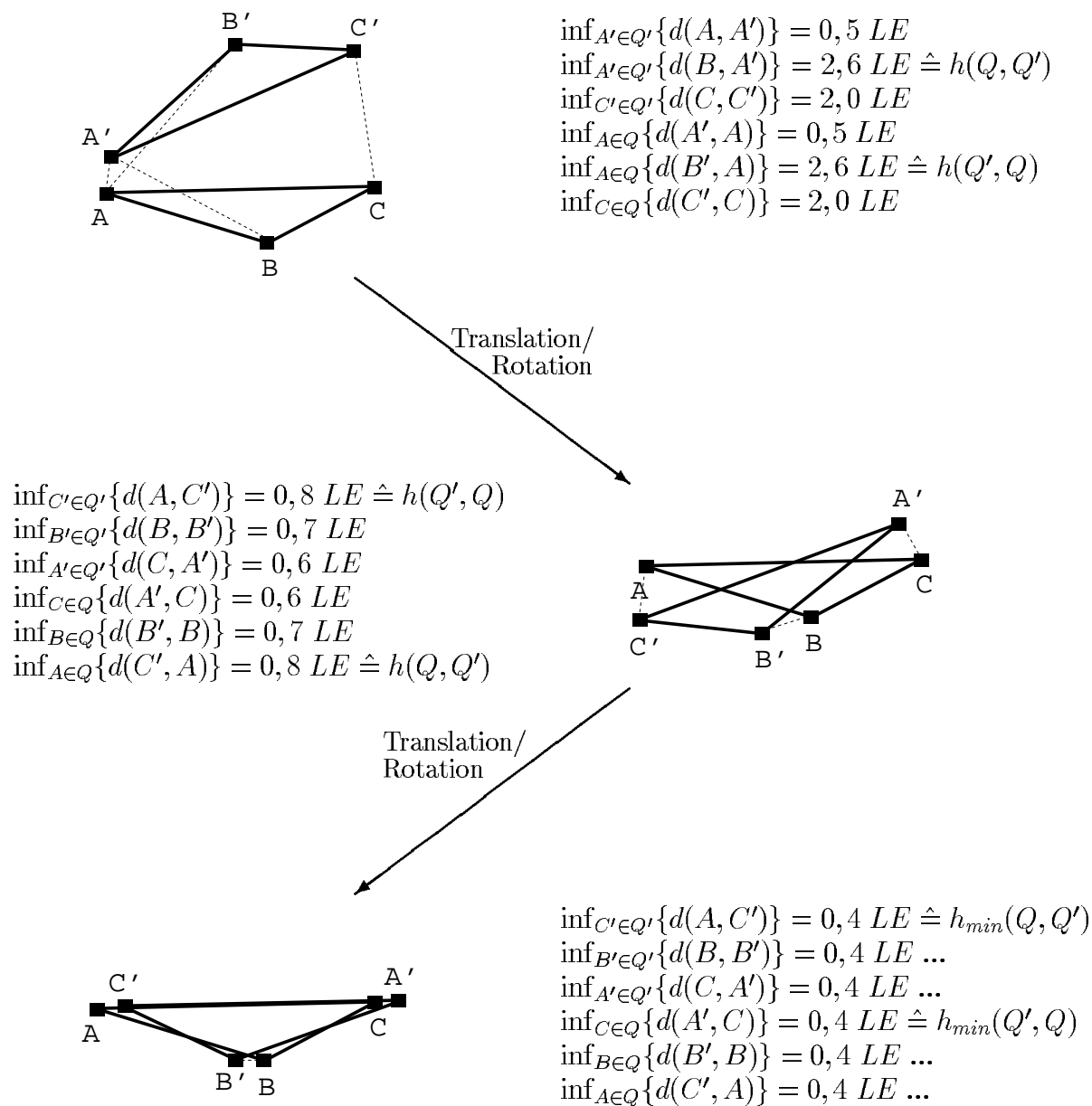


Abbildung 4.1: Hausdorff-Abstand und minimierter Hausdorff-Abstand ($h_{\min}(Q, Q')$) zweier enantiomorpher Dreiecke (Erklärung: siehe Text; LE - beliebige Längeneinheit).

das andere Objekt um bestimmte Winkelbeträge rotiert bzw. um definierte Werte translatiert wird. Anschließend werden die gefundenen lokalen Minima als Ausgangspunkt für eine Minimierung nach Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano (BFGS) eingesetzt, um somit den kleinsten minimierten Wert ausfindig machen zu können.

Dieses Verfahren hat zwei Nachteile:

1. Es gibt keinen Beweis dafür, daß ein gefundenes Minimum dem globalen Minimum entspricht.
2. Es ist nicht möglich, quantitative Aussagen über den Fehler zu erhalten.

Durch diese Nachteile wird die Anwendung auf reale Systeme erschwert und damit wird auch die Auffindung von Korrelationen zwischen der molekularen Chiralität und beobachtbaren physikalischen Größen, die auf dieser beruhen, zusätzlich behindert.

Alternativ zu der in [64] beschriebenen Methode entstand im Rahmen einer Kooperation mit dem Fachbereich Informatik der Universität-Gesamthochschule Paderborn ein neues Verfahren zur Bestimmung von $H(Q)$. Entwickelt wurde das Verfahren von B. Reike und implementiert in dem Programm „*Match3d*“ [68].

Das Verfahren ist eine Anwendung der sogenannten „Branch-and-Bound“-Methode, das in der Mathematik ein Standardverfahren zur Auffindung globaler Minima ist. Eine genaue formale Beschreibung der Methode findet sich in Anhang A. An dieser Stelle soll der Algorithmus nur qualitativ erläutert werden: Der Suchraum wird in immer kleinere Teilbereiche aufgeteilt (*Branch*), von denen nach bestimmten Kriterien ein großer Anteil anschliessend verworfen wird, da der gesuchte Wert in diesen nicht liegen kann. Gleichzeitig wird ein Intervall berechnet (*Bound*), innerhalb dessen das globale Minimum liegen muß. Es ist wichtig zu betonen, daß der Wert der unteren Grenze ein durch Randbedingungen abgeschätzter Wert ist, während die obere Grenze ein exakt berechneter Hausdorff-Abstand ist. Durch dieses Intervall³ ist es somit möglich, eine maximale Größe des Fehlers zu benennen. Außerdem wird durch das systematische Durchsuchen des gesamten Suchraumes gewährleistet, daß der gefundene Wert ohne Zweifel dem globalen Minimum entspricht. Hinsichtlich dieser beiden Vorteile ist diese

³Als Ausgabe liefert das Programm „*Match3d*“ von Reike und Hauenschild eine Datei im VRML-Format, in der Informationen über das errechnete Ergebnisintervall, die Eingangs- und Ausgangskordinaten und die Rechenzeit aufgeführt sind. Desweiteren kann die erstellte Datei mit herkömmlichen VRML-Darstellungsprogrammen zur Visualisierung der Überlagerung benutzt werden. Ein Beispiel einer solchen Datei mit Erläuterungen findet sich in Anhang B.

Methode der Minimierung dem in [64] vorgeschlagenem Verfahren vorzuziehen.

Einen deutlichen Hinweis auf die Güte des Verfahrens gibt ein Vergleich von Werten aus der Veröffentlichung von Buda und Mislow und eigenen Berechnungen (Tabelle 4.2): Für alle Tetraeder ergeben sich mit dem Branch-and-Bound-Verfahren kleinere $H(Q)$ -Werte als Buda und Mislow in [64] angeben, was beweist, daß letztere Werte noch nicht dem globalen Minimum entsprechen: Während die Werte des C_2 - und C_1 -Tetraeders noch in der gleichen Größenordnung liegen, weicht der berechnete Wert des Tetraeders mit D_2 -Symmetrie erheblich von dem von Buda und Mislow angegebenen ab.

Als Nachteile des Branch-and-Bound-Verfahrens sind der hohe Speicherbedarf durch die Partitionierung des Suchraumes (siehe Anhang A) und die vergleichsweise langen Rechenzeiten auf einer Workstation zu nennen. Sowohl der Speicherbedarf als auch die Rechenzeit hängen stark von dem Objekt ab. Während der Speicherbedarf unabhängig von der Anzahl der Punkte ist und nur von der Menge der Suchräume beeinflusst wird, steigt die Rechenzeit quadratisch mit der Punktmenge des Objektes an. Die Berechnung eines Objektes in der Größenordnung von Mandelsäure dauert auf einer Silicon Graphics Workstation mit einem *MIPS R5000*-Prozessor (180 MHz) und 256 MB Memory ungefähr vier Stunden.

Tabelle 4.2: Vergleich von $H(Q)$ -Werten für Tetraeder verschiedener Symmetrie, berechnet einerseits mit der BFGS-Methode und andererseits mit dem Branch- and Bound-Verfahren.

Symmetrie	$H(Q)$ (Literaturwert) [64]	$H(Q)$ berechnet mit „Branch and Bound“
D_2	0,221	0,186
C_2	0,252	0,251
C_1	0,255	0,248

Erweiterung von $H(Q)$ auf vier Dimensionen

Wie am Anfang dieses Abschnitts bereits erläutert, kann nicht nur die geometrische Form eines Moleküls für den Chiralitätstransfer entscheidend sein, sondern auch physikalische Größen wie die Polarisierbarkeit, die molare Masse oder auch die Partialladung der einzelnen Atome. Eine Berücksichtigung dieser Parameter kann durch Erweiterung

von $H(Q)$ auf mehr als drei Dimensionen erfolgen, d.h., daß jedem Punkt neben den drei Ortskoordinaten noch eine zusätzliche „Parameterkoordinate“ zugewiesen wird. Der Hausdorff-Abstand kann dann zwischen diesen Punkten mit je vier Koordinaten bestimmt und minimiert werden. In dem Programm von Hauenschild und Reike konnte diese exakte Lösung bisher nicht implementiert werden. Stattdessen kann zwar optional eine vierte Koordinate hinzugefügt und bei der Abstandsberechnung berücksichtigt werden, aber die Objekte werden weiterhin nur in drei Dimensionen bewegt. Somit findet auch keine Minimierung des Hausdorff-Abstandes in vier Dimensionen statt. Inwieweit dieses „pseudo“-vierdimensionale Hausdorff-Chiralitätsmaß in der Lage ist, den Einfluß von atomaren Eigenschaften auf die Chiralität richtig wiederzugeben, wird die Anwendung auf reale Systeme zeigen.

4.1.3 Anwendung von $H(Q)$ - Problemdiskussion

Soweit bekannt, wurden bisher in der Literatur keine Korrelationen zwischen der molekularen Chiralität von Dotierstoffen und der chiralen Wirksamkeit in mizellaren lyotropen Systeme beschrieben. Für thermotrop flüssigkristalline Systeme ist ebenfalls nur eine Literaturstelle [36] bekannt. In der Arbeit von Ferrarini et al. [36] wird ein Chiralitäts-Ordnungsparameter definiert, der der molekularen Chiralität entspricht. Eine Korrelation zu experimentellen HTP-Werten wird jedoch nur unter Berücksichtigung von zusätzlichen experimentellen Größen (Temperatur und Verankerungsstärke ϵ_{an}) gefunden. Für diese mangelhafte Berücksichtigung der molekularen Chiralität in der theoretischen Beschreibung von chiralen flüssigkristallinen Systemen sind mehrere Faktoren verantwortlich, die überwiegend in den Wechselwirkungen des Gastmoleküls mit der Wirtsphase begründet sind. Dazu gehören die Vorzeichenfestlegung der intramolekularen Chiralität, die Konformationsabhängigkeit und die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast, die über die reine Sterik hinausgehen.

Vorzeichenfestlegung

Die helicalen Überstrukturen in flüssigkristallinen Systemen können sowohl links- als auch rechtsgängig sein. Dies legt nahe, einem chiralem Dotierstoffmolekül neben einem Chiralitätswert auch ein Vorzeichen zu geben. In der Definition von $H(Q)$ ist eine solche Vorzeichenfestlegung nicht enthalten, da es sich um eine Größe handelt, die nur positive Werte annehmen kann. Osipov et al. weisen in [38] darauf hin, daß dieser Nachteil die Anwendbarkeit auf reale Systeme entscheidend erschwert. Es muß jedoch die Frage gestellt werden, ob eine Einbeziehung eines Vorzeichens in einem molekularen

Chiralitätsparameter überhaupt Sinn macht, da erst durch die Wechselwirkung mit einem achiralen Partner (oder auch mit elektromagnetischen Wellen bei der Drehung des Lichtes durch chirale Moleküle) der Drehsinn und somit das Vorzeichen festgelegt wird. Dies zeigt sich besonders deutlich im Drehsinn von Helices in flüssigkristallinen Systemen: Ein und derselbe Dotierstoff kann in unterschiedlichen achiralen Wirtsphasen links- und rechtsdrehende helicale Überstrukturen induzieren. Darüber hinaus können durch Temperatureffekte Helixinversionen erreicht werden. Wie in Kapitel 1 erläutert, führen Radley et al. solche Helixinversionen auf unterschiedlich wirksame Konformere zurück, d.h. verschiedene Konformere können sowohl einen positiven, als auch negativen Wert zur Verdrillung beitragen.

Aufgrund dieser prinzipiellen Bedenken gegen eine Vorzeichenfestlegung bei ausschließlicher Betrachtung des Dotierstoffmoleküls, wird auf die weitergehende Betrachtung dieses Aspektes im Zusammenhang mit $H(Q)$ verzichtet.

Konformationsabhängigkeit von $H(Q)$

Es liegt in der Natur einer jeden Chiralitätsmaßzahl, daß sie abhängig von der Form des betrachteten Objektes ist und somit von den Bindungs- und Dihedralwinkeln des betrachteten Moleküls beeinflußt wird. Nur eine geringe Anzahl von Dotierstoffmolekülen sind völlig konformationsinvariant oder besitzen nur eine geringe Anzahl an realisierbaren Konformationen. Die bei weitem größte Gruppe von interessanten Dotierstoffmolekülen kann demgegenüber eine sehr große Bandbreite an möglichen Molekülgeometrien einnehmen. Folgendes Beispiel kann diese Schwierigkeit verdeutlichen: In der Struktur eines Mandelsäuremoleküls können vier verschiedene Dihedralwinkel eingestellt werden. Wenn die Variation der Winkel jeweils z.B. 20° beträgt, ergeben sich damit 18^4 und somit 104 976 mögliche Winkelkombinationen und somit verschiedene Konformationen. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß eine Variation eines Dihedralwinkels von 20° schon erhebliche Änderungen der Energetik des Moleküls verursachen können und somit Konformationen übergangen werden, die energetisch günstig sind und folglich bevorzugt eingenommen werden.

Abbildung 4.2 zeigt die Größe des Konformationseinflusses für Mandelsäure, Biphenyl und Binaphthyl. Aus dem Verlauf von $H(Q)$ als Funktion von θ für Biphenyl und Binaphthyl kann abgelesen werden, daß diese Moleküle sowohl chirale als auch achirale

⁴Erläuterung: Ein Molekül, welches im herkömmlichen Sprachgebrauch als achiral bezeichnet wird, besitzt in der Regel eine Vielzahl *chiraler Konformationen*. Da sich die beiden gedachten Enantiomere durch konformelle Änderungen ineinander umwandeln können, mitteln sich jedoch die Beiträge zur Chiralität heraus, so daß keine resultierende Chiralität zum Vorschein kommt.

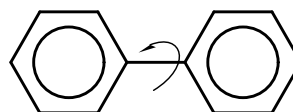
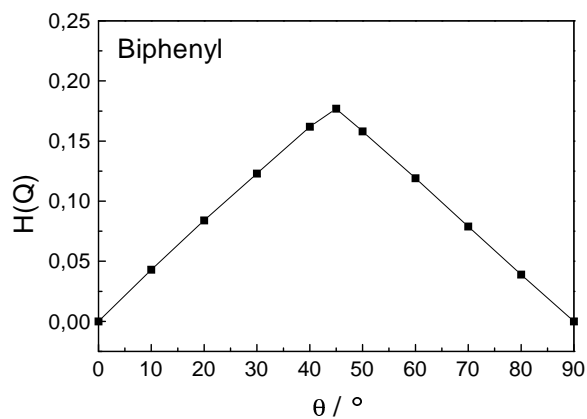
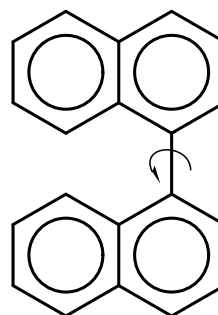
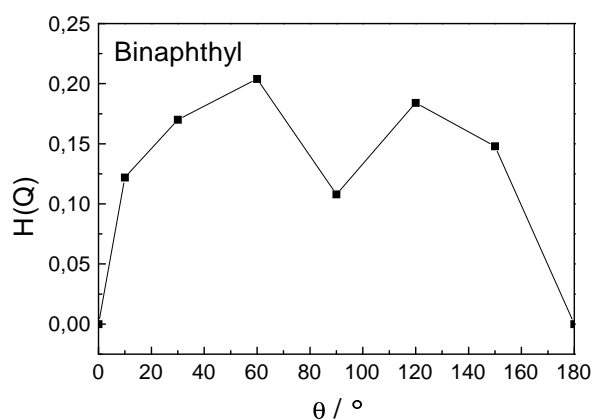
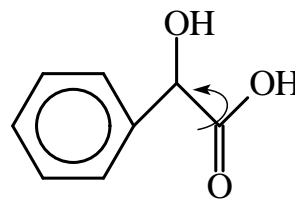
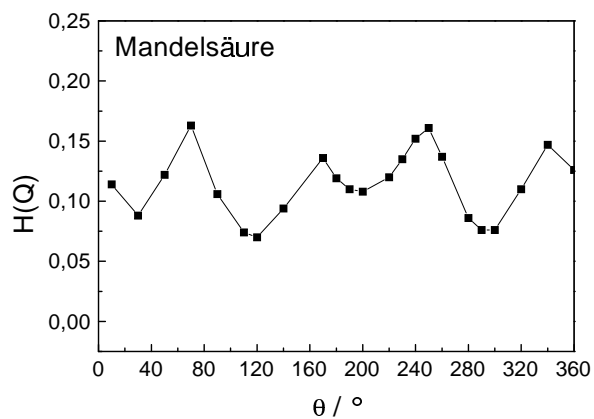


Abbildung 4.2: $H(Q)$ als Funktion des Dihedralwinkels θ für Mandelsäure, Binaphthyl und Biphenyl (die Linien dienen nur als Orientierung).

Konformationen besitzen können⁴. Anhand der Mandelsäure kann geschlossen werden, daß Moleküle mit einem chiralen Zentrum ebenfalls, in Abhängigkeit von der Konformation, eine große Bandbreite an Chiralitätswerten haben können. Jedoch kann $H(Q)$ durch Winkeländerungen allein nicht null werden, da es entsprechend der Definition von Chiralität keine Konformation gibt, die eine vollständige Deckungsgleichheit der beiden Enantiomeren zuläßt.

Diese Problematik der Konformationsabhängigkeit kann auf zwei verschiedenen Wegen angegangen werden:

1. Durch Vereinfachung der Molekülstruktur zu einem Gebilde, welches nur einen einzigen Chiralitätswert besitzt.
2. Durch vollständige Bestimmung der in der Wirtsphase vorliegenden Konformationen der Dotierstoffmoleküle.

Beide Ansätze werden im Abschnitt 4.1.4 näher erläutert und auf ihre Anwendbarkeit hin überprüft.

Chemische Natur der Wechselwirkungen

Die ursprüngliche Definition von $H(Q)$ berücksichtigt nur die geometrische Anordnung von Punkten, die in realen Molekülen den Atomen entsprechen. Eine physikalisch genaue Analyse der Chiralität sollte jedoch auch die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Atome enthalten, da in flüssigkristallinen Systemen nicht nur sterische Wechselwirkungen für den Chiralitätstransfer verantwortlich sind. Eine solche Betrachtung macht deutlich, daß es neben der geometrischen Chiralität auch eine Chiralität von molekularen Eigenschaften gibt, die sich zum Beispiel aus den Partialladungen unterschiedlicher Atome eines Moleküls ergibt und in diesem Fall als „elektrostatische Chiralität“ bezeichnet werden könnte. Wie auf diese Weise auch geometrisch achirale Moleküle chirale Eigenschaften haben können, zeigt das Beispiel von 1-Deutero-Ethanol aus Abschnitt 4.1.2.

In chiralen lyotropen flüssigkristallinen Systemen sind die unterschiedlichen Einflüsse von sterischen und dispersiven Wechselwirkungen noch unzureichend geklärt (siehe Abschnitt 1.2.3); mithin ist unklar, welche atomaren Eigenschaften in einem Chiralitätsparameter berücksichtigt werden müssen.

Mit dieser Problematik eng verknüpft ist die Vereinfachung von Atomen auf geometrische Punkte bei der Definition von $H(Q)$. Bei $H(Q)$ wird somit nur ein Gerüst betrachtet, während ein reales Molekül eine ausgedehnte Oberfläche hat, die die eigentliche

Kontaktfläche zu benachbarten Teilchen darstellt. Daraus resultiert als weitere wichtige Fragestellung, ob das atomare Skelett die molekulare geometrische Form ausreichend genau widerspiegelt.

4.1.4 Anwendung von $H(Q)$ - Lösungsansätze

Abstrahierte Molekülmodelle

Vielfach ist aufgrund der mehrfach erwähnten großen Bandbreite an Konformationen von Molekülen eine hinreichend genaue Bestimmung der in mizellaren Systemen vorliegenden Molekülgeometrien nicht möglich. Somit ist es wünschenswert, Moleküle soweit vereinfachend zu beschreiben, daß ein berechneter Chiralitätswert unabhängig von der Form ist (siehe Abschnitt 4.1.3).

Eine Möglichkeit dafür bietet die Reduktion eines Moleküls mit nur einem chiralen Kohlenstoffatom auf einen chiralen Tetraeder. Die Verzerrung des Tetraeders kann dann die Eigenschaften der chemischen Gruppen an dem betrachteten Atom widerspiegeln. Zwei Möglichkeiten einer solchen Abstraktion wurden näher untersucht:

1. Verzerrung des Tetraeders durch Verlängerung der Verbindungslinien zwischen Tetraederzentrum und Tetraederecken proportional zu den Eigenschaften (z.B. Volumen, Polarisierbarkeit) der vier Reste.
2. Verzerrung eines völlig symmetrischen Tetraeders durch Hinzufügen der Eigenschaften der vier Reste als jeweils vierte Koordinate.

Hiltrop und Partyka postulierten [20], daß bei den auch in dieser Arbeit untersuchten chiralen Carbonsäuren ein Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit des variierten Restes und des Verdrillungsvermögens besteht. Diese Vermutung legt nahe, die durch die Asymmetrie der Polarisierbarkeit des Moleküls erzeugte Chiralität zu untersuchen. Dazu wurden die Polarisierbarkeiten der vier Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom benutzt, um gemäß der beiden oben beschriebenen Ansätze repräsentative Tetraeder zu erhalten. Weiterhin wurde versucht, die erhaltenen $H(Q)$ -Werte mit den gemessenen Verdrillungsfähigkeiten zu korrelieren. Ein Zusammenhang wurde sowohl für das erste, wie auch für das zweite Modell nicht gefunden. Darüber hinaus wurden die gleichen Versuche mit den entsprechenden Volumina durchgeführt, was ebenfalls keine Korrelationen ergab.

Somit kann man zusammenfassen, daß die Abstraktion der Moleküle zu Tetraedern gemäß der oben beschriebenen Methoden entweder eine zu grobe Vereinfachung ist,

um damit reale Systeme beschreiben zu können, oder weder die Polarisierbarkeit noch das Volumen der vier Substituenten für den Chiralitätstransfer entscheidend sind.

Vollständige Konformationsanalyse

Um Zusammenhänge zwischen der molekularen Chiralität und den HTP-Werten in flüssigkristallinen Systemen aufzufinden, sollten im Idealfall alle stabilen Konformationen und deren Anteile an der Menge der Dotierstoffmoleküle bekannt sein. Jedoch muß beachtet werden, daß unterschiedliche Konformere nicht nur verschiedene Beträge, sondern auch entgegengesetzte Vorzeichen der Chiralität besitzen können. Da jedoch das Hausdorff-Chiralitätsmaß nur Beträge liefert und über das Vorzeichen nichts bekannt ist, stellt sich die Frage, ob ein gewichteter Mittelwert aller möglichen Konformationen oder der $H(Q)$ -Wert der energetisch niedrigsten Molekülgeometrie eine bessere Beschreibung der realen Verhältnisse wiedergibt. Im Abschnitt 4.1.5 werden beide Möglichkeiten miteinander verglichen.

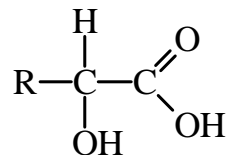
Eine experimentelle Konformationsanalyse beschreiben Kimura et al. [69] für das Molekül Lasalocid A im CsPFO/Wasser-System. Durch die Auswertung von NMR-Daten erhalten sie die dominierende Konformation des Moleküls in der flüssigkristallinen Phase. Eine entsprechende Vermessung der in dieser Arbeit eingesetzten Dotierstoffe konnte aufgrund des hohen experimentellen Aufwandes des Verfahrens nicht durchgeführt werden. Zudem erscheint es mehr als fraglich, ob eine einzelne Molekülgeometrie die molekulare Form von Dotierstoffmolekülen in Lösung ausreichend repräsentiert.

Anstelle von experimentellen Daten wurden die wahrscheinlichsten Strukturen der untersuchten Moleküle mit Molecular-Modeling-Methoden gemäß Abschnitt 2.5.4 berechnet und aus den Energiedifferenzen nach Boltzmann die prozentuale Verteilung der Konformationen ermittelt. Für diejenigen Konformationen, die mindestens einen Anteil von 1 % an der Gesamtheit aller vorliegenden Konformere haben, sind die $H(Q)$ -Werte berechnet worden. Daraus wurden dann die gewichteten Mittelwerte ($\overline{H(Q)}$) für die Moleküle bestimmt. Es muß aber beachtet werden, daß die Simulationen keine Wechselwirkungen mit benachbarten Teilchen berücksichtigen, wie sie in Lösung vorhanden sind. Daß die Anwesenheit von Lösemittelmolekülen sich auf die Konformationsverteilung auswirkt, beschreibt Jorgensen in [70].

4.1.5 Korrelation des Hausdorff-Parameters mit HTP-Werten

Zur Überprüfung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Lösungsansätze hinsichtlich der Anwendbarkeit von $H(Q)$ auf chirale Systeme wurde nach Korrelationen zwi-

Tabelle 4.3: HTP-Werte von α -Hydroxycarbonsäuren in CDEA-Br/Dekanol/Wasser mit den berechneten $H(Q)$ -, $\overline{H(Q)}$ - und $\overline{H_{CDEA}(Q)}$ -Werten.



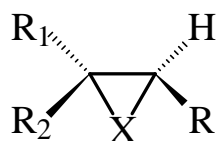
Akronym	R	Absolutwert der HTP / mm^{-1}	$H(Q)$	$\overline{H(Q)}$	$\overline{H_{CDEA}(Q)}$
HHMA	Cyc.-hex.	410	0,119	0,121	0,338
MA	Ph	330	0,118	0,121	0,345
PLA	CH_2Ph	≈ 0	0,133	0,131	0,321
HPBA	$(CH_2)_2Ph$	230	0,148	0,127	0,306
HPPA	$(CH_2)_3Ph$	≈ 0	0,108	0,104	0,273
HIVA	CH_2CH_3	89	0,150	0,149	0,369
HMVA	$CH(CH_3)_2$	90	0,182	0,159	0,350
LA	CH_3	27	0,163	0,155	0,391

Cyc.-hex. = Cyclohexyl Ph = Phenyl

schen den Verdrillungsstärken verschiedener α -Hydroxycarbonsäuren [71] im ternären System CDEA-Br/Dekanol/Wasser und den nach verschiedenen Ansätzen berechneten Chiralitätswerten gesucht. Darüber hinaus wurden Berechnungen mit Verbindungen angestellt, deren Verdrillungsvermögen in thermotropen Systemen Gottarelli et al. in [33] angeben (siehe Tabelle 4.4). Da die Anzahl der Einflußgrößen in thermotropen Systemen geringer ist, erscheint es dort einfacher, mögliche Korrelationen zu finden, die in lyotropen Systemen durch andere Effekte verdeckt sein könnten.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind die Abhängigkeiten von $H(Q)$ und $\overline{H(Q)}$ dargestellt. Man kann erkennen, daß die $H(Q)$ -Werte von den $\overline{H(Q)}$ -Werten erheblich abweichen können. Trotzdem läßt sich aus beiden Auftragungen ablesen, daß die Verdrillungsfähigkeit von chiralen Carbonsäuren in der lyotropen Wirtsphase mit zunehmendem Chiralitätsmaß $H(Q)$ abnimmt. Die gefundene Korrelation ist mit einer nicht zu vernachlässigenden Streuung verbunden, die aber aufgrund der oben geschilderten Unsicherheiten bei der Konformationsanalyse nicht überrascht. Die Substanzen PLA und HP-

Tabelle 4.4: HTP-Werte von Oxiranen und Thiiranen in MBBA [33] mit den berechneten $\overline{H(Q)}$ - und $\overline{H_{MBBA}(Q)}$ -Werten.



Nr.	R	R ¹	R ²	x	Absolutwert der HTP / μm^{-1}	$H(Q)$	$\overline{H_{MBBA}(Q)}$
1	Ph	Ph	H	O	35	0,084	0,128
2	4-Py	4-Py	H	O	42	0,094	0,128
3	Ph	Ph	H	S	26	0,082	0,127
4	Ph	CH ₃	H	O	8,5	0,104	0,146
5	Ph	PhCO	H	O	14	0,101	0,104
6	p-ClPh	PhCO	H	O	13,5	0,096	0,099
7	Ph	2-ThCO	H	O	11,5	0,100 ^a	0,096
8	Ph	3-ThCO	H	O	9,5	0,101 ^a	0,095
9	Ph	H	H	O	1,2	0,124	0,189
10	Ph	H	CH ₃	O	0,9	0,104	0,146
11	CH ₃	CH ₃	H	O	0,5	0,162	0,261
12	CH ₃	CH ₃	H	S	0,5	0,146	0,254

Ph = Phenyl Py = Pyridyl Th = Thienyl

^aNur bei diesen Molekülen waren signifikante Abweichungen zwischen $H(Q)$ und $\overline{H(Q)}$ zu beobachten, die jedoch den Funktionsverlauf nicht nennenswert beeinflussen ($\overline{H(Q)}_7 = 0,097$ und $\overline{H(Q)}_8 = 0,104$).

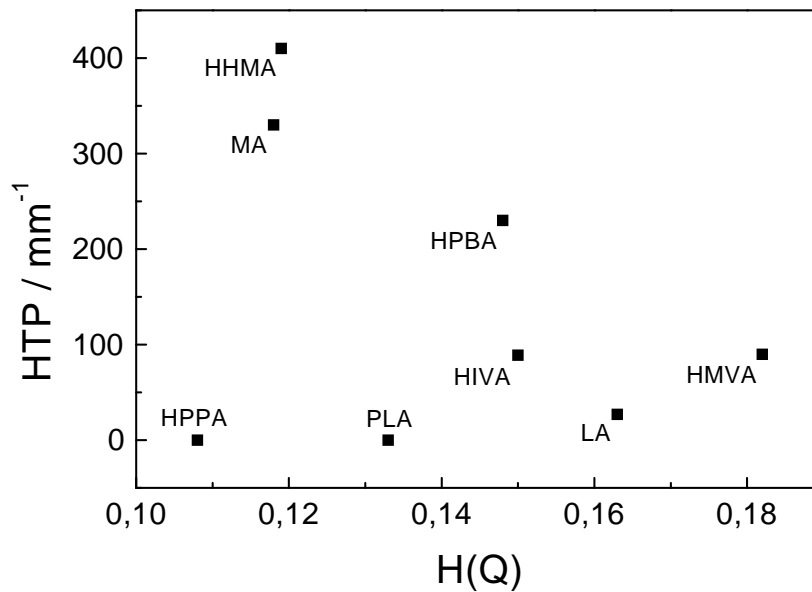


Abbildung 4.3: Absolute Verdrillungsstärken in CDEA-Br/Dekanol/ Wasser als Funktion von $H(Q)$ für verschieden substituierte α -Hydroxycarbonsäuren.

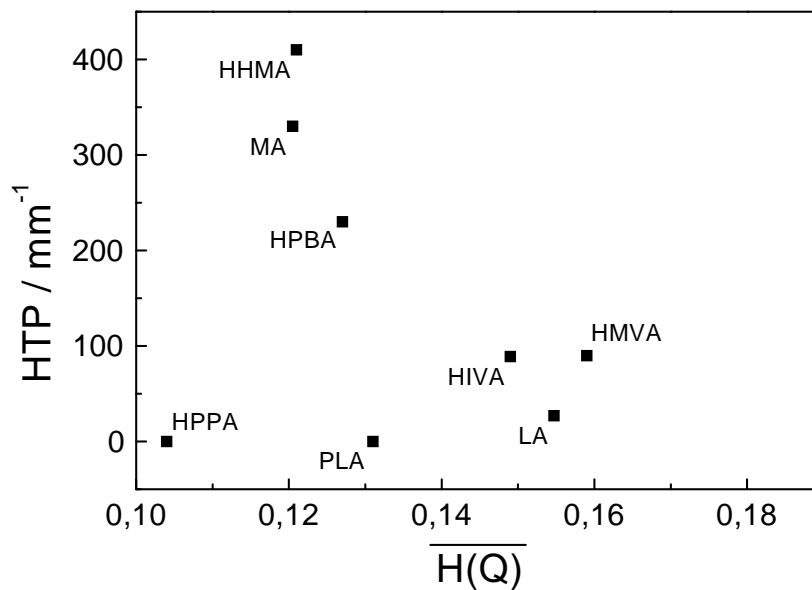


Abbildung 4.4: Absolute Verdrillungsstärken in CDEA-Br/Dekanol/ Wasser als Funktion von $\overline{H(Q)}$ für verschieden substituierte α -Hydroxycarbonsäuren.

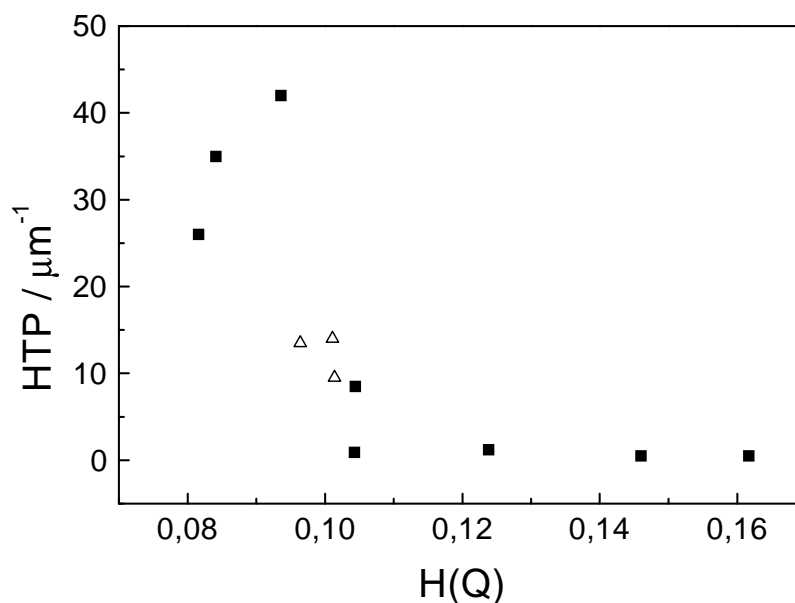


Abbildung 4.5: Absolute Verdrillungsstärken verschiedener substituierter Oxirane [33] in der thermotropen Wirtsphase MBBA als Funktion von $H(Q)$.

PA passen nicht in den gefundenen Trend. Die Abweichung des PLA's kann dabei aufgrund der Ausführungen in Kapitel 3 mit seiner konstitutionell bedingten Sonderrolle in Zusammenhang gebracht werden. Die gemäß der oben beschriebenen Korrelation ungewöhnlich niedrige HTP des HPPA läßt sich jedoch nicht auf diese Weise verstehen: Nach den UV/Vis-Messungen sollte es sich ähnlich wie HPBA verhalten (siehe 3). Der naheliegende Ansatz zum Verständnis des Verhaltens des HPPA's liegt in der im Vergleich zu den kleineren Homologen sehr flachen Energiehyperfläche des Konformationsraumes. Das heißt, daß weit mehr Konformationen aufgrund der kleinen Energiebarrieren einen Beitrag zur effektiven Chiralität beisteuern. Zudem sollte der Einfluß der Wirtsphasenumgebung auf die bevorzugte Molekülgeometrie bei kleineren Energieschwellen zunehmen. Somit wird die ohnehin sehr grobe Näherung der Konformationsanalyse eine zu starke Vereinfachung, um Korrelationen erwarten zu können.

Eine ebenfalls abnehmende HTP (HTP-Werte aus [33]) mit zunehmender molekularer Chiralität findet sich bei verschiedenen substituierten Oxiranen als Dotierstoffe in MBBA (Abbildung 4.5). Wie zu erkennen ist, streuen die Werte ebenfalls sehr stark um den generellen Trend. Die Ursachen hierfür sind nicht offensichtlich, da diese Grup-

pe von Molekülen nur eine geringe Konformationsbandbreite haben, die vollständig gelöst werden kann. Auf der anderen Seite ist der Tabelle 4.4 zu entnehmen, daß die Unterschiede zwischen $H(Q)$ und dem gewichteten Mittelwert sehr gering sind, so daß dies ebenfalls nicht für die Streuung verantwortlich gemacht werden kann. Auf diesen Aspekt wird in Abschnitt 4.3 noch näher eingegangen.

4.2 Molekulare Ähnlichkeit

4.2.1 Vorbemerkungen

Wie bereits im Abschnitt 1.3.5 kurz diskutiert, spielt die *Ähnlichkeit* zwischen chiralem Dotierstoff- und achiralem Wirtsphasenmolekül bei thermotropen Flüssigkristallen eine wichtige Rolle bei der Effektivität des Chiralitätstransfers. Dabei nehmen sowohl die Ähnlichkeit der Größe, Form und der Funktionalitäten Einfluß auf die Übertragung der chiralen Information. Um die sehr allgemeine Diskussion der Konsequenzen dieser drei Stufen der Ähnlichkeit zu spezifizieren, sollte es das Ziel sein, Maßzahlen dafür zu definieren. An dieser Stelle soll der Vorschlag von Buda und Mislow [64] aufgegriffen werden, ebenfalls mit dem minimierten Hausdorffabstand die Ähnlichkeit zweier beliebiger Objekte miteinander festzustellen. Diese Möglichkeit liegt nahe, wenn man den in Abschnitt 4.1.2 praktizierten Vergleich von Bild und Spiegelbild als Spezialfall der Ähnlichkeitsanalyse zwischen zwei willkürlichen Objekten ansehen kann. Somit ist die durchgeführte Untersuchung auch ein erster Test für die Tauglichkeit der Hausdorffmaßzahl als Ähnlichkeitsparameter. Eine Aufgabe für die Zukunft ist die Anwendung von anderen Methoden [73] zur Quantifizierung von chemischer Ähnlichkeit auf die Thematik der chiralen Wirksamkeit von Dotierstoffen in Flüssigkristallen und der Vergleich mit der Hausdorff-Methode.

In Zusammenarbeit mit Reike und Hauenschild konnte die Option der Eingabe zweier beliebiger Punktmengen im Programm *Match3d* implementiert werden.

In den folgenden Abschnitten werden Ansätze zu einer möglichen Erweiterung über den ausschließlich geometrischen Ansatz hinaus diskutiert. Desweiteren werden die Ergebnisse der Anwendung des *Hausdorff-Ähnlichkeitsmaßes* $H_X(Q)$ ⁵ auf Dotierstoffe im Vergleich mit den Wirtsstoffen vorgestellt und erörtert. Mit welchem Objekt das betrachtete Molekül überlagert wurde, ist als Index zu $H(Q)$ angeführt.

⁵Es muß beachtet werden, daß mit größer werdendem $H_X(Q)$ die Ähnlichkeit abnimmt. Somit müßte $H_X(Q)$ korrekterweise als „Unähnlichkeitsmaß“ bezeichnet werden. Im folgenden wird, der Einfachheit wegen, jedoch nur von „Ähnlichkeiten“ gesprochen.

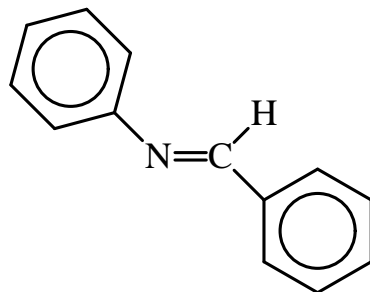


Abbildung 4.6: Aromatischer Kern von MBBA (4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin).

4.2.2 Vergleich der Größe und Form Dotierstoff ↔ Tensid

Um die notwendige Bedingung einer gleichen sterischen Größenordnung zwischen Wirt und Gast bei der Auffindung von Gesetzmäßigkeiten zwischen der Wirksamkeit und der Form des chiralen Gastes zu berücksichtigen, sind unter anderem folgende Möglichkeiten denkbar:

1. Einführung eines Korrekturfaktors in das Chiralitätsmaß, welcher einen Größenkoeffizienten aus der Länge des Dotierstoffmoleküls und des Wirtes enthält.
2. Definition eines Ähnlichkeitsmaßes, welches sowohl die Form, als auch die Dimension berücksichtigt.

Ein Korrekturfaktor gemäß des ersten Vorschlages sollte berücksichtigen, daß die Effektivität des Chiralitätstransfers bei gleicher Größe von Gast und Wirt ein Maximum durchläuft (siehe Abschnitt 1.3.5).

Die zweite Alternative, die in dieser Arbeit verfolgt wurde, ist in $H_X(Q)$ realisiert. Um die von Solladie und Zimmermann [41] diskutierte Wechselwirkung zwischen strukturellen Analogien (Wirt ↔ Gast) und Verdrillungsfähigkeit von den aus [33] entnommenen Dotierstoffen (siehe Tabelle 4.4) zu überprüfen, wurden gemäß der Definition des minimierten Hausdorff-Abstandes diese Moleküle mit dem aromatischen Kern von MBBA (Abbildung 4.6) überlagert und somit $H_{MBBA}(Q)$ bestimmt. Es wurden die $H_X(Q)$ -Werte der energetisch günstigsten Konformationen berechnet und anschließend ein nach der Boltzmann-Verteilung gewichteter Mittelwert $\overline{H_X(Q)}$ errechnet.

Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis der Auftragung der HTP gegen $\overline{H_{MBBA}(Q)}$. Demnach können die Dotierstoffe in zwei Gruppen eingeteilt werden: Eine (■), die den qualitativ vorhergesagten Trend (zunehmende HTP mit zunehmender Ähnlichkeit) erfüllt und

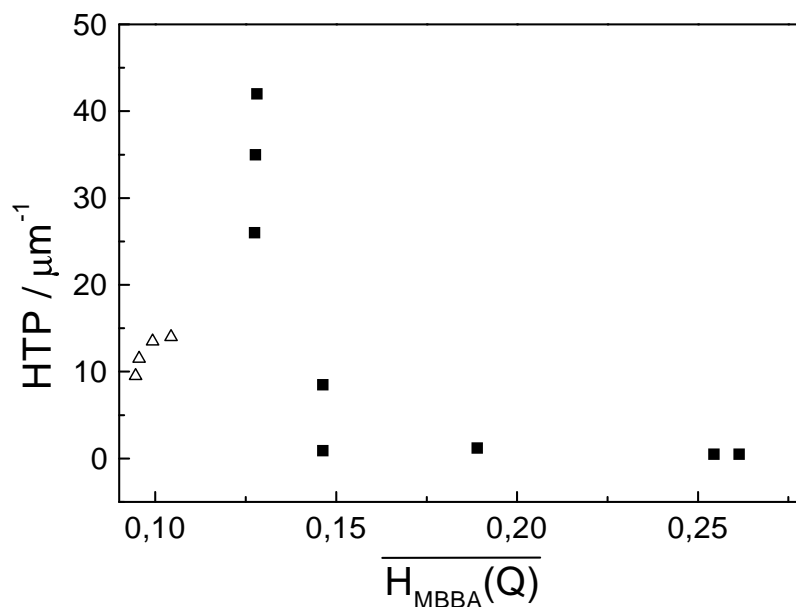


Abbildung 4.7: Absolute Verdrillungsstärken [33] als Funktion von $\overline{H_{MBBA}(Q)}$ für verschieden substituierte Oxirane.

gleichzeitig eine andere Gruppe (Δ), welche weitab von der eingezeichneten Funktion liegt. Es erscheint so, daß dies durch die funktionellen Gemeinsamkeiten der gruppenzugehörigen Moleküle verursacht wird: Alle Mitglieder der korrelierenden Dotierstoffe besitzen ausschließlich Kohlenwasserstoffe als Substituenten, während die restlichen eine Carbonylfunktion an mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom tragen. Dieser Aspekt ist ein Hinweis auf den Einfluß von „chemischer Unähnlichkeit“ und wird in Abschnitt 4.2.3 besprochen. Ebenfalls ist zu erkennen, daß die Funktion bei großen $\overline{H_{MBBA}(Q)}$ -Werten gegen null strebt.

Aufgrund der Resultate für das thermotrope System wurde versucht, einen ähnlichen Zusammenhang für die in Tabelle 4.3 aufgeführten Carbonsäuren in der lyotropen Wirtsphase CDEA-Br/Dekanol/Wasser zu finden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Ähnlichkeit zum Wirtsphasenmolekül und der HTP wurde in diesem Fall nicht erhalten. Wie aber die eingezeichnete Fitfunktion erkennen läßt, erfüllt ein Teil der Dotierstoffe den vorhergesagten Trend. Daß dieser Zusammenhang nicht zufällig ist, wird durch zwei Fakten unterstützt:

1. Alle Moleküle, die auf der Kurve liegen, haben gemeinsam, daß sie keine CH_2 -Gruppe zwischen der Carbonsäurefunktion und dem Rest besitzen. Somit ist die

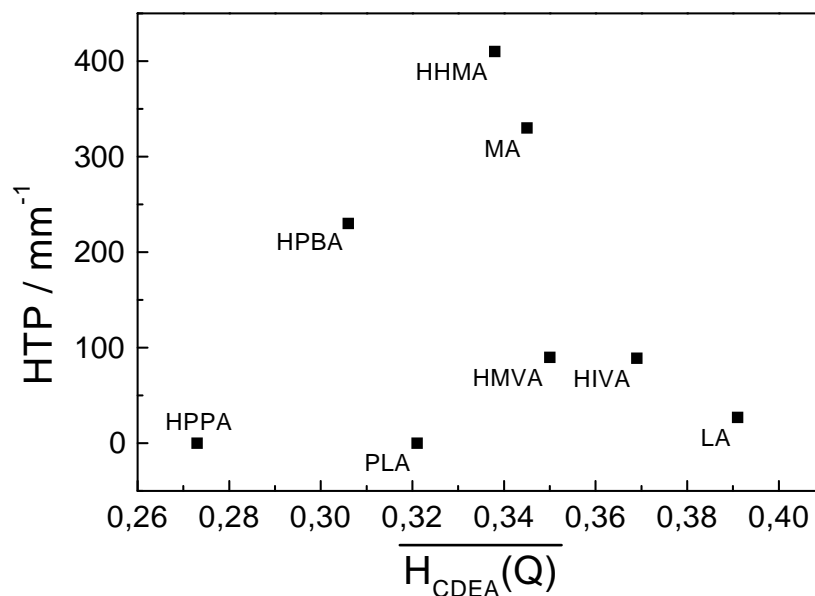


Abbildung 4.8: Absolute Verdrillungsstärken als Funktion von $\overline{H_{CDEA}}(Q)$ für verschieden substituierte α -Hydroxycarbonsäuren.

konformelle Vielfalt von vornherein stark eingeschränkt und die berücksichtigten Konformationen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die real in Lösung vorliegenden. Zusätzlich fällt auf, daß mit zunehmender Kettenlänge die Abweichung immer größer wird. Insbesondere HPBA und HPPA liegen weitab von den übrigen Dotierstoffen.

2. Wie bei den Oxirananen in der thermotropen Wirtsphase MBBA, strebt die eingezeichnete Funktion bei großer Unähnlichkeit gegen Null.

4.2.3 Chemische Ähnlichkeit Dotierstoff \leftrightarrow Tensid

Ein Beispiel für die Notwendigkeit einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Wirtsphasenmolekül und der chiralen Komponente wurde bereits im Abschnitt 1.3.5 erläutert. Zusätzlich können als Unterstützung für diese Überlegung die in Tabelle 4.4 aufgelisteten Dotierstoffe dienen. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen, haben die Moleküle mit einer Carbonylfunktion eine außerordentlich niedrige Verdrillung trotz großer **sterischer** Ähnlichkeit zu MBBA. Darüber hinaus wurden in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls solche Erfahrungen gemacht:

- Die größten erreichten Twists wurden mit Molekülen erhalten, die selbst eine ausgeprägte Amphiphilie besitzen (Zuckertenside, Steroide mit Zuckersubstituenten) [72].
- Die Verdrillungen im CsPFO/Wasser-System sind ebenfalls bei den Zuckertensiden wesentlich größer als im CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System, was auf die größere chemische Ähnlichkeit der sauerstoffhaltigen Zuckerreste zu der Carboxylatfunktion des CsPFO-Molekül zurückgeführt werden kann (siehe auch Kapitel 5) [72].

Eine Möglichkeit, atomare Parameter in $H_X(Q)$ zu integrieren, stellt wie bei $H(Q)$ das Hinzufügen einer vierten Koordinate dar. Alternativ ist denkbar, ein zweidimensionales Molekülgerüst (äquivalent zu einer zweidimensionalen gezeichneten Molekülstruktur) zu verwenden und die physikalischen Eigenschaften der Atome als dritte Dimension zu berücksichtigen. Bei dieser Alternative hätten die atomaren Parameter ein größeres Gewicht als bei dem zuerst genannten Weg. Beide Alternativen haben jedoch gemeinsam, daß die chemische Ähnlichkeit eng an die sterische/geometrische Ähnlichkeit geknüpft ist. Dies erscheint an dieser Stelle auch sinnvoll, da z.B. zur Festlegung des Ortes der Solubilisation nicht nur die Größe der Hydrophobie, sondern auch die Verteilung dieser Moleküleigenschaft von Interesse ist und somit in einen Vergleich verschiedener Dotierstoffe eingehen sollte.

Inwieweit die oben gemachten Vorschläge dazu geeignet sind, chemische Ähnlichkeit sinnvoll zu quantifizieren, werden zukünftige Untersuchungen zeigen müssen.

4.3 Zusammenfassende Diskussion

Aus den Untersuchungen, welche in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurden, können folgende Ergebnisse zusammengefaßt werden:

1. Die HTP nimmt mit zunehmender Chiralität des chiralen Gastes innerhalb des $H(Q)$ -Bereiches der untersuchten Moleküle ab.
2. Die HTP nimmt mit wachsender molekularer geometrischer Ähnlichkeit von Wirt und Gast zu.
3. Die HTP strebt bei großer Unterschiedlichkeit zwischen Wirt und Gast gegen null.

4. Eine molekulare chemische Ähnlichkeit erscheint als zusätzliche Bedingung für ein hohes Verdrillungsvermögen notwendig.

Das erste Resultat erscheint sehr überraschend, da die naive Vorstellung den gegenläufigen Effekt erwartet: *Steigende Verdrillungsfähigkeit mit zunehmender molekularer Chiralität*. Begründen kann man diese Erwartung mit einer Grenzwertbetrachtung: Wird die gefundene Korrelation gegen $H(Q) = 0$ extrapoliert, ergibt sich eine divergierende HTP. Dies ist ausgeschlossen, da zu einer Chiralitätsinduktion in einem System unbedingt chirale Information notwendig ist.

Der Schlüssel zum Verständnis dieses offensichtlichen Widerspruches liegt in dem zweiten ermittelten Ergebnis: Bei den untersuchten Dotierstoffen ist die Ähnlichkeit zwischen Wirts- und Gastmolekül die bestimmende Größe. Da jedoch die molekulare Chiralität mit abnehmender Ähnlichkeit zum achiralen Referenzobjekt ansteigt, (Abbildungen 4.9 und 4.10) wird somit auch der gefundene Chiralität/HTP-Zusammenhang verständlich. Es ist anzunehmen, daß mit weiter abnehmender molekularer Chiralität diese Größe die Ähnlichkeit als entscheidenden Faktor ablöst und somit die in den Abbildungen 4.4 und 4.5 gezeigten Funktionen über ein Maximum laufen. Vielleicht ist auch dies der Grund, daß HPPA trotz relativ großer Ähnlichkeit zu CDEA, aber einem sehr kleinem $H(Q)$ -Wert, eine so geringe HTP aufweist. Der erwähnte Zusammenhang zwischen $H(Q)$ und $H_X(Q)$, wie er in den Abbildungen 4.9 und 4.10 aufgetragen ist, ist nur als grober Trend zu erkennen. Sowohl bei den Säuren, als auch bei den Oxiranen/Thiirane schwanen die Werte sehr stark. Aufgrund der Willkürlichkeit der Referenzobjekte ist ohnehin keine eindeutige Korrelation zu erwarten.

Warum ist die Ähnlichkeit ein wichtiger Faktor der Effektivität des Chiralitätstransfers? Als Antwort auf diese Frage sehen Solladie et al. [40, 41] die „günstigere“ Anordnung der Gastmoleküle in der Wirtsmatrix. Etwas genauer gehen Gottarelli et al. [33] auf den zugrundeliegenden Mechanismus ein: Durch eine starke Wechselwirkung (bedingt durch große Ähnlichkeit) wird in das Wirtsmolekül (MBBA) eine chirale Konformation induziert (siehe Abschnitt 5.2). Diese sehr speziell auf das MBBA-System bezogene Aussage sollte sich auf zweierlei Weise verallgemeinern lassen:

1. Überall dort, wo chirale Konformationen des Wirtsmoleküls eine Rolle spielen, sollte die geometrische Ähnlichkeit eine wichtige Einflußgröße sein.
2. Bei jeder Übertragung von Chiralität sollte gemäß dem Mechanismus eine „bestimmte“ Ähnlichkeit zwischen chiralem Induktor und Chiralitätsakzeptor für einen effektiven Transfer vorhanden sein.

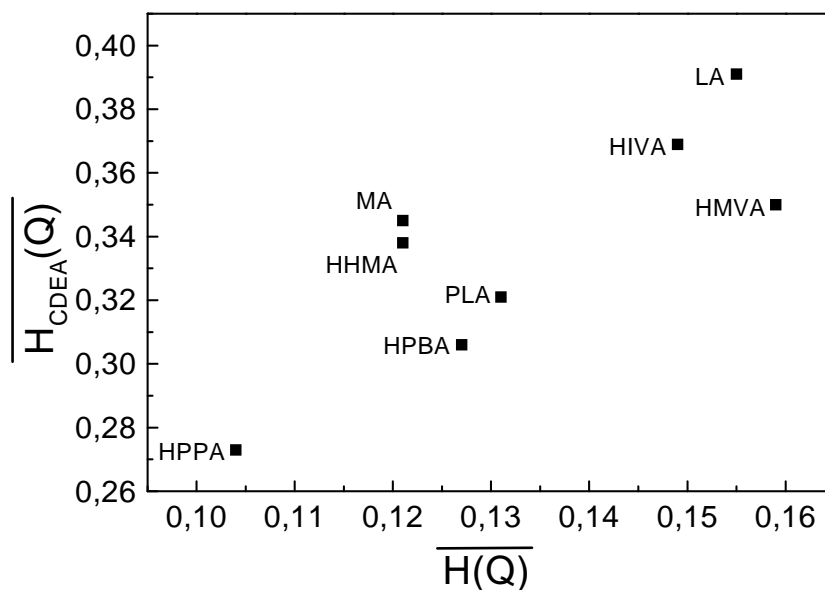


Abbildung 4.9: Zusammenhang zwischen $\overline{H(Q)}$ und $\overline{H_{CDEA}(Q)}$ für verschieden substituierte α -Hydroxycarbonsäuren.

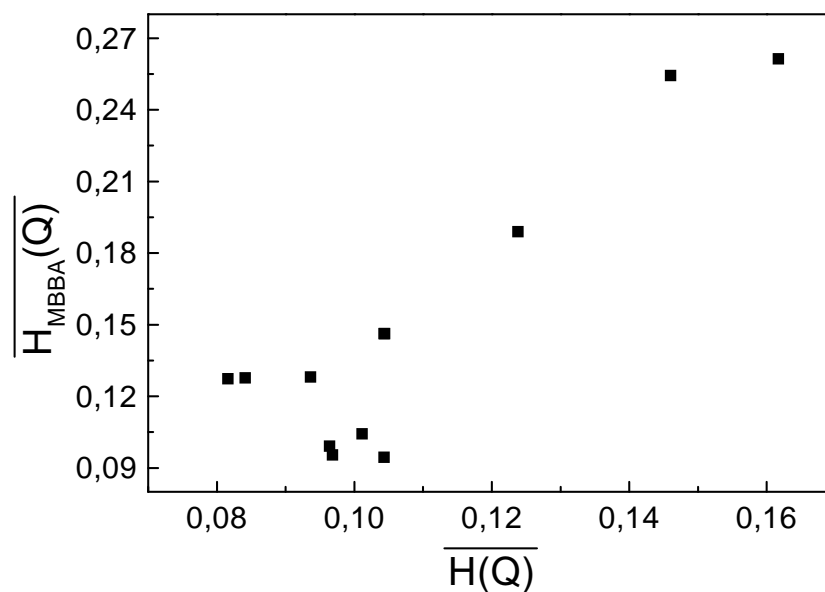


Abbildung 4.10: Zusammenhang zwischen $\overline{H(Q)}$ und $\overline{H_{CDEA}(Q)}$ für verschieden substituierte Oxirane.

Der erste Punkt hat direkte Konsequenzen für die Diskussion des Mechanismus der Chiralitätsübertragung der α -Hydroxycarbonsäuren im lyotropen CDEA-Br/Dekanol/Wasser-System, wo nach Abschnitt 4.2.2 ein zum MBBA-System analoges Ergebnis gefunden wurde. Es liegt nahe, auch in der lyotropen Phase chirale Konformationen zu vermuten. Dieser Gedanke wird durch weitere Ergebnisse und eine tiefergehende Diskussion in Kapitel 5 konkretisiert.

Für das zweite Postulat gibt es zwar noch keinen konkreten experimentellen Hintergrund, aber es erscheint konsequent. Zur Veranschaulichung dieser Forderung ist folgender Vergleich möglich:

Chiralität ist eine Information, die der Sender (chiraler Dotierstoff) einem Empfänger (achiraler Wirt) übermittelt. Die Übermittlung der Information gelingt nur dann, wenn sich Sender und Empfänger hinsichtlich der benutzten Sprache (Übertragungsmechanismus) hinreichend ähnlich sind.

Beim MBBA-System gelingt die Übertragung der Information Chiralität über chirale Konformationen, also über geometrische Chiralität, also muß ein effektiver Dotierstoff geometrische Ähnlichkeit besitzen. Andererseits, bei einem hypothetischen Mechanismus, bei dem die Chiralität über Wasserstoffbrücken auf das gesamte System übertragen wird, sollten (natürlich) der Wirt und der Gast in der Lage sein, Wasserstoffbrücken auszubilden (siehe Abschnitt 4.2.3 und Kapitel 5). Somit entscheidet die Art des Mechanismus, welche Ähnlichkeit für den Chiralitätstransfer von Bedeutung ist.

Die oben gemachten Ausführungen können den grundsätzlichen Zusammenhang zwischen der strukturellen Analogie und der HTP erklären, jedoch bedarf die in Abbildung 4.7 eingetragene Funktion einer genaueren Diskussion: Es ist schlüssig, daß die Funktion bei großer Unterschiedlichkeit zwischen Gast und Wirt gegen eine HTP von null läuft; bei unendlicher Unterschiedlichkeit wird keine Chiralität mehr übertragen. Auf der anderen Seite ist es nicht so offensichtlich zu verstehen, warum bei kleinen $\overline{H_{MBBA}(Q)}$ -Werten die HTP so überproportional zunimmt.

Die Ergebnisse zur Verdeutlichung der Wechselwirkung zwischen chemischer Ähnlichkeit und Chiralitätstransfer lassen die Vermutung zu, daß in den untersuchten tensidischen Systemen Wasserstoffbrücken zwischen Wirt und Gast eine wichtige Rolle spielen. Der Einfluß von H-Brücken gemäß Abbildung 1.6 und Abschnitt 1.3.6 eine vielschichtige Thematik. Sie kann in zwei Bereiche unterteilt werden:

1. „Indirekte“ Wirkung auf den Chiralitätsübertragung durch Auswirkungen auf die Solubilisation (Kapitel 3).

2. „Direkte“ Teilnahme am intermizellaren Chiralitätstransfer (Abschnitt 5.1).

Beide Aspekte werden in den entsprechenden Kapiteln bzw. Abschnitten ausführlich diskutiert.

Kapitel 5

Mechanismen des Chiralitätstransfers

5.1 *Intermizellarer Chiralitätstransfer*

Alle Wechselwirkungskräfte zwischen Mizellen sollten hinsichtlich der Übertragung von Chiralität diskutiert werden. Die folgenden drei Wechselwirkungen sind denkbar:

1. dispersive Wechselwirkungen
2. sterische Wechselwirkungen
3. spezifische Wechselwirkungen - z.B. Wasserstoffbrücken

Die beiden ersten Möglichkeiten wurden in der Literatur bereits eingehend diskutiert. Ein „Wasserstoffbrückenmechanismus“ ist dagegen bisher, soweit bekannt, in keiner Publikation erörtert worden. Jedoch weisen die Erfahrungen unserer Arbeitsgruppe mit zahlreichen Dotierstoffen darauf hin, daß Wasserstoffbrücken beim intramizellaren Chiralitätstransfer von elementarer Bedeutung sind. Aus diesem Grunde soll die folgende Diskussion die Rolle von Wasserstoffbrücken näher beleuchten.

Während die beiden ersten Alternativen universelle Kräfte sind, die keine speziellen Anforderungen an die chemische Natur der Tenside stellen, ist die Voraussetzung für die dritte Möglichkeit das Vorhandensein von Donor- bzw. Akzeptorgruppen für Protonen sowohl beim Wirt als auch beim chiralen Gast. Diese Bedingung wird im CsPFO/Wasser-System erfüllt, wenn zum Beispiel Zuckertenside bzw. Moleküle wie Tomatin (Steroid mit mehreren Zuckersubstituenten - siehe Abbildung 5.1) als Dotierstoffe verwendet werden. Solche Mischungen zeigen eine starke Verdrillung. Ebenso

zeigt Tomatin in der mizellaren nematischen Phase mit Natriumdodecylsulfat als Tensid eine große HTP [74]. Auf der anderen Seite fehlt im System mit CDEA-Br die Brückenfähigkeit auf Seiten des Wirtes und es wurden für die meisten Dotierstoffe der oben beschriebenen Art nur kleine HTP-Werte gemessen [72]. Diese Ergebnisse weisen auf die Bedeutung von Wasserstoffbrücken hin.

Zu einem Verständnis auf molekularer Ebene ist es nötig, eine genaue Vorstellung von der Art der Solubilisation der Dotierstoffe durch die Mizellen zu besitzen. Bei den in Abbildung 5.1 skizzierten Molekülen ist aufgrund der klaren Trennung zwischen einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil offensichtlich, daß sich dementsprechend das Steroidgerüst bzw. die Alkylkette in der Mizelle verankert, während die Zuckerringe sich in den Wasserbereich erstrecken.

Mit dieser Grundlage sind zwei unterschiedliche Mechanismen unter Einbeziehung von H-Brücken denkbar: Erstens könnten große Zuckerreste eine direkte Verbindung zweier benachbarter Mizellen herstellen und zweitens muß die Möglichkeit diskutiert werden, daß Chiralität in die Clusterstruktur des Wassers induziert und auf diese Weise bis zum nächsten Aggregat transportiert wird.

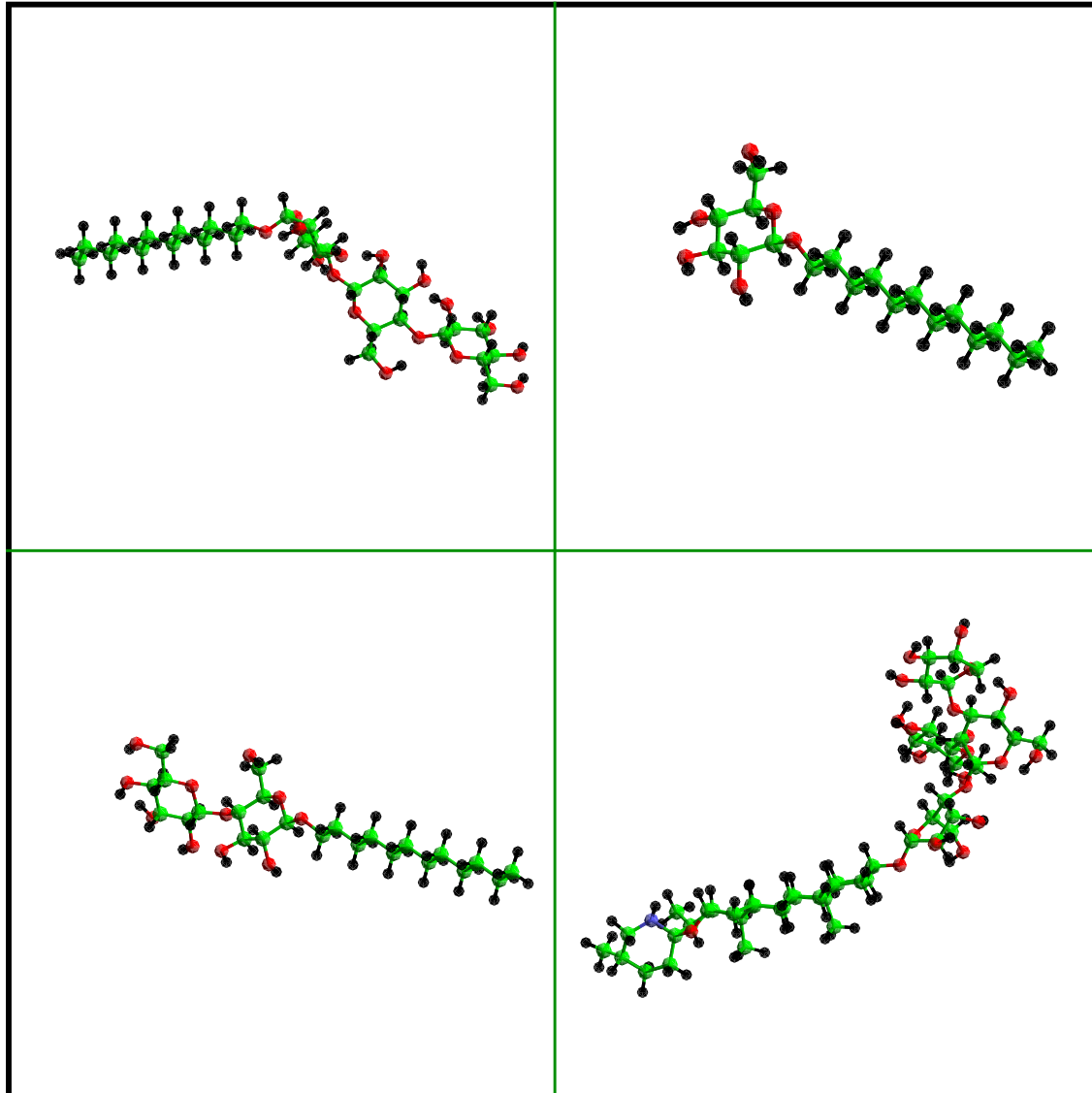
Die erste Idee beschreiben Yarovoy und Labes [75] für das nichtionische Polymer Hydroxypropyl-cellulose (HPC). Sie postulieren, daß durch starke Wechselwirkungen der Mizellen mit der Polymerkette sogenannte „Necklace-Aggregate“ gebildet werden. Das heißt, daß sich die Mizellen bevorzugt entlang der Kette anordnen und somit über die chirale Kette des Polymers die Chiralität zwischen den Mizellen vermittelt wird. Dieses Modell erscheint jedoch nicht auf die von uns verwendeten Dotierstoffe übertragbar, da z.B. beim Tomatin die maximale Länge des hydrophilen Molekülteils bei ungefähr 1,5 Å liegt, während der kürzeste (mittlere) intermizellare Abstand ca. 4,5 Å beträgt [8]. Ebenso weist dieser Längenvergleich darauf hin, daß auch eine direkte Verbindung von zwei benachbarten Mizellen durch die in Abbildung 5.1 gezeigten Moleküle unwahrscheinlich ist.

Die chirale Information könnte den Abstand zwischen zwei Mizellen mithilfe der Clusterstruktur des Wasser überbrücken. Damit ein solcher Übertragungsmechanismus wirksam werden kann, muß gewährleistet sein, daß im Wasser zwischen den Mizellen eine „gewisse“ Ordnung existiert. Ob dies der Fall ist, kann bei dem bisherigen Wissensstand nicht endgültig geklärt werden. Aber es gibt Argumente, die die Beteiligung chiraler Wasserstrukturen an einem intermizellaren Transfer möglich erscheinen lassen:

- In der Gasphase wurden **chirale** Trimere aus Wassermolekülen nachgewiesen und charakterisiert [76, 77, 78]. Aufgrund dieser Untersuchungen wurde spekuliert,

Maltotriosid

Glucopyranosid



Maltosid

Tomatin

Abbildung 5.1: Molekülstrukturen von Tomatin und den Zuckertensiden Glucopyranosid, Maltosid und Maltotriosid.

daß auch größere Wasseraggregate chirale Strukturen besitzen [76].

- Moleküldynamiksimulationen wiesen darauf hin, daß H-Brücken in flüssigem Wasser ausreichend lange Lebensdauern besitzen, um ein stabiles Netzwerk zu bilden [79].
- Förster und Brezesinski [80] bestimmten durch die Kombination von DSC und Röntgenmessungen den Gehalt an gebundenem Wasser in Lipid/Wasser-Systemen. Dabei wurde festgestellt, daß pro Phospholipidmolekül zwischen 5 und 23 Wassermoleküle gebunden sind.

Der letzte Punkt läßt sich auf die von uns benutzten Tensidsysteme übertragen: Geht man von 10 gebundenen Wassermolekülen pro CsPFO-Molekül aus (ein mittlerer Wert nach Förster und Brezesinski), dann ist in einer CsPFO/Wasser-Mischung mit 50 Massenprozent CsPFO ungefähr jedes dritte Wassermolekül gebunden. Somit hat ein nicht unbeträchtlicher Teil des Wassers seine freie Beweglichkeit verloren und hat damit auch eine höhere Ordnung angenommen. Diese Betrachtung bezieht sich auf den tensidischen Anteil in einer chiralen mizellaren Phase. Es ist aber schlüssig anzunehmen, daß die in der Nähe der zuckerhaltigen Tenside befindlichen Wasserteilchen ebenfalls gebunden sind. Unter diesen Umständen ist es nicht ausgeschlossen, daß zumindest in der Einflußsphäre der Dotierstoffe chirale Clusterstrukturen mit einer bevorzugten Händigkeit existieren und vielleicht bis zu einer benachbarten Mizelle vordringen.

5.2 Intramizellarer Chiralitätstransfer

5.2.1 Modellbeschreibung

Radley und Saupe betrachteten in ihrer Mechanismendiskussion ausschließlich den *inter*mizellaren Chiralitätstransfer [17]. Obwohl diese beiden Autoren bereits 1978 die Existenz einer Mizelle mit einer chiralen Form diskutierten, wurde, soweit bekannt, bis in neuester Zeit weder das mikroskopische Bild noch das Zustandekommen einer *chiralen Mizelle* in der Literatur weitergehend behandelt. Das erste konkrete Modell eines chiral verformten Aggregates schlugen Hiltrop et al. vor [81]: Demnach besitzen amphiphile Moleküle in einer Mizelle eine lokale Orientierungsordnung, ähnlich wie in einem Flüssigkristall. Ein chirales Gastmolekül kann dann analog zu thermotropen cholesterischen Flüssigkristallen in einer solchen Ordnung Chiralität induzieren. Es resultiert eine chirale Mizelle mit „double-twist-Struktur“ (Abbildung 5.2). Unklar ist jedoch,

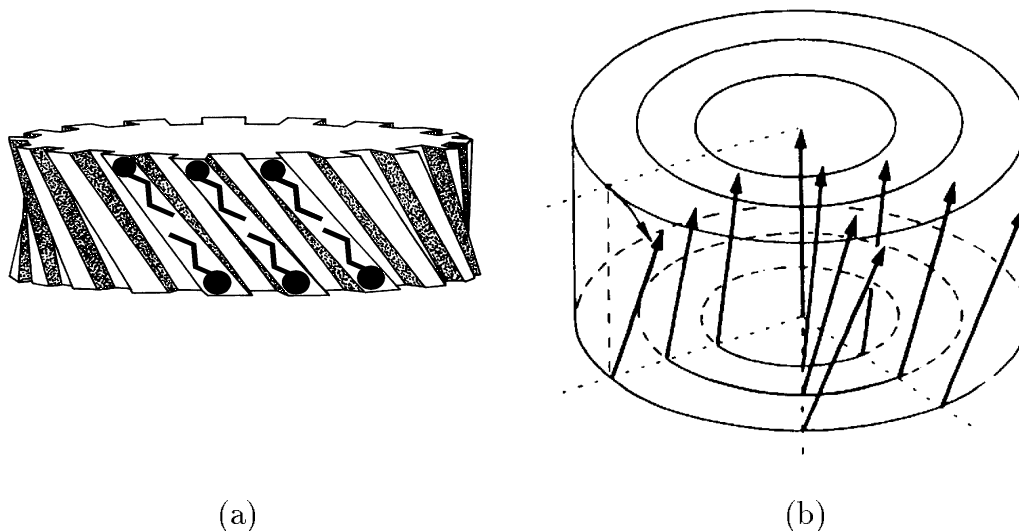


Abbildung 5.2: Modell einer chiral verformten Mizelle (a) (nach [81]) und Aussehen eines Double-Twist-Zylinders eines thermotropen Flüssigkristalls (b) [82].

wie es zu diesem Twist innerhalb der Mizelle kommt. Folgende Vorstellung erscheint sinnvoll:

In der Umgebung des solubilisierten chiralen Dotierstoffmoleküls nehmen die hydrophoben Ketten der Wirtsphasenmoleküle eine chirale Konformation unter Bevorzugung eines Enantiomers an. Dies führt zu einer Kettenreaktion, die zu einem Überschuss an chiralen Konformeren eines Enantiomers innerhalb der Mizelle führt. Eine energetisch günstige Packung der chiralen Bausteine resultiert dann in einer verdrillten Struktur.

Diesem Mechanismus liegt die Tatsache zugrunde, daß die mizellbildenden Moleküle chirale Konformationen besitzen. Eine makroskopische Chiralität wird jedoch in nicht-intrinsisch chiralen Systemen nicht sichtbar, da ohne eine chirale Information beide Antipoden aller chiraler Konformationen gleichberechtigt sind und sich somit in ihrer Wirkung herausmitteln. Die Plausibilität dieser Modellvorstellung läßt sich anhand von Analogien zu thermotropen und polymeren lyotropen Flüssigkristallsystemen belegen. Die Ausbreitung von Chiralität über chirale Konformationen der achiralen Wirtsphasenmoleküle wird in [33] zum ersten Mal postuliert und dann von Solladié und Zimmermann für thermotrope Mesophasen mit substituierten Biphenylen als Phasenbausteine aufgegriffen [41]. Ebenso wird von Green et al. das ungewöhnliche Verhalten von Polyisocyanaten hinsichtlich ihrer chiralen Eigenschaften durch eine konformell

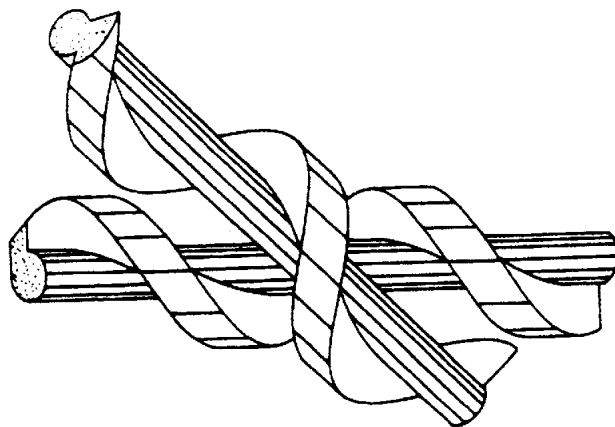


Abbildung 5.3: Modell einer Überlagerung zweier Helices [84].

bedingte chirale Überstruktur der Polymerkette erklärt [83]. Die Autoren zeichnen ein Bild von der Struktur der chiralen lyotropen flüssigkristallinen Phasen als Überlagerung der verdrehten Polymerketten und berufen sich dabei auf ein von Strayley 1976 aufgestelltes Modell zur optimalen Packung von Helices mit gleichem Drehsinn [84]. Dieser Ansatz von Strayley bildet einen weiteren Stein des Mosaiks. Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen, resultiert aus der Minimierung des Packungsvolumens bei der Überlagerung zweier Helices ein Twist zwischen ihnen und damit ergibt sich der Grundbaustein einer Mizelle mit einer Double-Twist-Struktur. Zu beantworten bleibt, wie chirale Konformere bei Amphiphilen wie z.B. CsPFO oder CDEA-Br aussehen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß durch gleichsinnige Drehung der C-C-Bindungen der Kohlenstoffkette eine Helix aufgebaut wird. Dabei sind zwei prinzipiell unterschiedliche Möglichkeiten denkbar:

1. Gleichsinnige Drehung der C-C-Bindungen um nur wenige Grad aus der Trans-stellung heraus.
2. Bildung einer Helix durch Aneinanderreihung von Cis-Stellungen mit gleichem Drehsinn.

Die erste Alternative wird von Untersuchungen gestützt, die Helices des ersten Typs in polymeren Perfluoroalkanen belegen [86]. Jedoch wird in einer neueren Arbeit durch Kraftfeldberechnungen und Röntgenuntersuchungen belegt, daß bei kurzen perfluorierten Ketten, wenn sie in periodische Strukturen gepackt sind, die helicale Struktur unterdrückt wird [87]. Über solche periodische Strukturen in einer Mizelle kann jedoch

nur spekuliert werden, so daß zum jetzigen Stand keine endgültigen Aussagen über getwistete Strukturen im Perfluorooctanoat in einer Mizelle gemacht werden können. Weiterhin ist unklar, warum perfluorierte Alkylketten eine Tendenz zur helicalen Form haben, da ebenfalls eigene ab initio-Berechnungen¹ eines isolierten Perfluorobutanmoleküls einen Dihedralwinkel von 180° als stabilste Geometrie ergaben. Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit einige moleküldynamische Simulationen angestellt, um einen Eindruck vom Verhalten mehrerer Perfluorooctansäuremoleküle mit einem Dotierstoff zu bekommen. Die Simulation ist nur ein sehr grobes Bild einer Mizelle, da keine Tensiddoppelschicht, keine Wassermoleküle und nur wenige Teilchen (9 Tensidmoleküle und ein Dotierstoffteilchen) berücksichtigt wurden. Die Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis der Berechnung: Man kann erkennen, daß ein Teil der perfluorierten Ketten helicale Strukturen annehmen und somit das erste Modell für perfluorierte Tenside unterstützt wird. Unter Berücksichtigung der oben angestellten Betrachtungen kann man vermuten, daß die Wechselwirkungen mehrerer perfluorierter Ketten zu einer helicalen Gestalt führen können.

Solch klare Hinweise auf schraubenförmige Kohlenstoffketten wie im perfluorierten Fall konnten für die Kohlenwasserstoffketten nicht gefunden werden. Ebenso konnten keine Fakten zur Unterstützung des zweiten helicalen Strukturmodells ermittelt werden. Aus diesen Gründen muß an dieser Stelle auf eine eingehendere Diskussion verzichtet werden. Es bleibt aber abschließend festzuhalten, daß ein exaktes mikroskopisches Bild für die Gültigkeit des beschriebenen Mechanismus keine zwingende Voraussetzung ist, da eine Alkylkette (wie die meisten anderen Moleküle auch) ohne Zweifel chirale Konformationen besitzt. Es reicht schon, eine einzelne C-C-Bindung aus der Trans- in die Cis-Stellung zu bringen, um eine chirale Konformation zu erhalten!

5.2.2 Folgerungen

Das oben beschriebene Modell zur Induktion von Chiralität auf die Mizelle bildet einen Ansatzpunkt zum detaillierteren Verständnis sowohl für intermizellare Transfermechanismen, als auch für verschiedene Beobachtungen:

- Eine chiral verformte Mizelle ist elementar für einen sterischen Mechanismus nach Radley und Saupe [17].

¹Diesen Berechnungen liegt die HF-Näherung zugrunde. Es wurde der $6-31G(d)$ -Basissatz benutzt und eine Geometrieoptimierung durchgeführt.

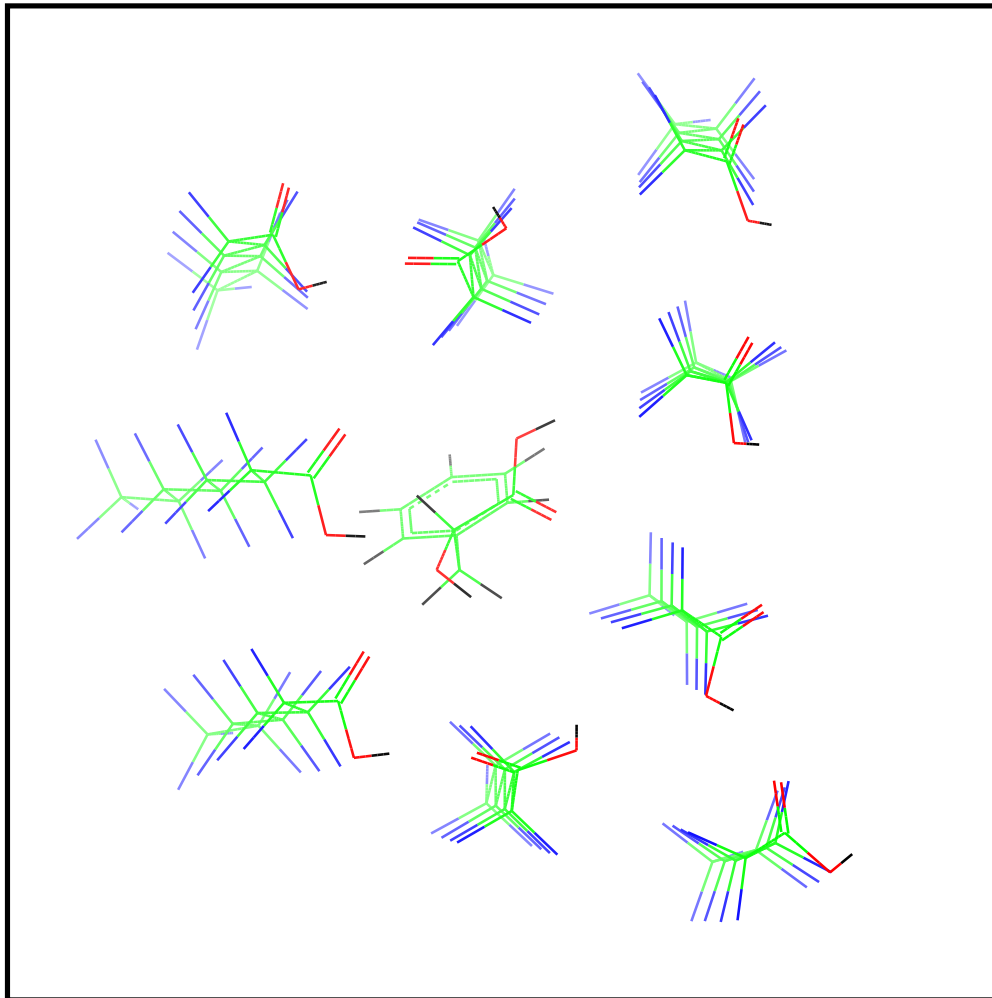


Abbildung 5.4: Ergebnis einer MD-Simulation eines Aggregates mit 9 Perfluorooctansäuremolekülen mit einem PLA-Teilchen mit anschließender Optimierung (Simulationszeit: 1 ps; Simulationstemperatur: 300 K).

- Chirale Wirtsphasenkonformere verstärken bzw. ermöglichen einen dispersiven Mechanismus, da dadurch zahlreiche chirale Moleküle in benachbarten Mizellen chiral dispersiv miteinander in Wechselwirkung treten können.
- Es wird plausibel, warum auch weniger als ein Dotierstoffmolekül pro Mizelle ausreicht, um die ganze Phase zu verdrillen: Dotierstoffe haben nur eine begrenzte Aufenthaltsdauer in einer Mizelle (siehe z.B. [85]). Wenn ein Dotierstoff eine Mizelle besetzt, kann der oben skizzierte Mechanismus greifen, und beim Verlassen des Aggregates bleibt eine „chirale Spur“ zurück, während der frei gewordene Dotierstoff in einer weiteren Mizelle Chiralität induzieren kann.
- Die Grundlage von chiralen Konformationen für eine Ausbreitung der Chiralität über die Mesophase könnte ein Ansatz zum Verständnis der beobachteten (und unverstandenen) Temperaturabhängigkeit des Twistes sein: Überwiegend wurde eine Abnahme des Twistes mit zunehmender Temperatur gemessen. Dies stünde im Einklang mit der Überlegung, daß mit steigender Temperatur auch induzierte chirale Konformationen in den Wirtsphasenmolekülen zunehmend wieder verschwinden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden UV-spektroskopische Untersuchungen an induziert chiral mizellaren flüssigkristallinen Systemen durchgeführt. Darüber hinaus wurde versucht, die molekulare Chiralität des Dotierstoffes und die Ähnlichkeit des Dotierstoffmoleküls zum Wirtsphasenmolekül mit Hilfe des Hausdorff-Maßes zu quantifizieren und in Beziehung zur beobachteten HTP zu setzen. Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

- Durch UV-spektroskopische Vermessung wurde festgestellt, daß die Solubilisation aromatischer α -Hydroxycarbonsäuren und deren Aufenthaltsort nicht von ihrer Konzentration und Temperatur abhängen.
- Die Auswertung der Intensitätsverhältnisse und der Wellenlängenverschiebungen ergaben, daß der Dotierstoff PLA innerhalb der homologen Reihe aus MA, PLA, HPBA und HPPA ($n(\text{CH}_2) = 0, 1, 2, 3$) eine Sonderrolle einnimmt.
- Ein mit Hilfe von Simulationsmethoden aufgestelltes molekulares Modell, das auf einer elektronischen Wechselwirkung zwischen dem hydroxylichen Proton und dem aromatischen Rest basiert, kann die besonderen Eigenschaften von PLA erklären.
- Durch eine Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Informatik der Universität-Gesamthochschule Paderborn konnte das in der Literatur beschriebene Hausdorff-Chiralitätsmaß in einer Software mit einem leistungsfähigen Algorithmus realisiert und hinsichtlich des Vergleiches zweier beliebiger Objekte erweitert werden („Hausdorff-Ähnlichkeitsmaß“).

- Die Anwendung des Hausdorff-Chiralitätsmaßes und des Hausdorff-Ähnlichkeitsmaß auf chirale Dotierstoffe ergab, daß die Ähnlichkeit zwischen Dotierstoff- und Wirtsphasenmolekül neben einer hinreichenden Chiralität der entscheidende Faktor beim Chiralitätstransfer zwischen Dotierstoff und Wirtsphase ist. Damit sind die für thermotrope Flüssigkristalle angestellten Überlegungen von Gottarelli et al. [34] und Solladié et al. [41] offenbar auf lyotrope Systeme übertragbar.
- Die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen als auch die experimentellen Resultate belegen die wichtige Rolle von Wasserstoffbrücken beim Chiralitätstransfer.
- Die Annahme eines weiteren Chiralitätstransfermechanismus via Wasserstoffbrücken erscheint plausibel.
- Das bestehende Modell von chiral verformten Mizellen wurde verfeinert durch die Annahme von chiralen Konformationen der Tensidmoleküle; eine lokale Verdrillung der Tensidmoleküle in einer Mizelle wird so unmittelbar verständlich.

Anhang A

Beschreibung der „Branch-and-Bound“-Methode

Die folgende Ausführung zur Berechnung des minimierten Hausdorff-Abstandes ist der Diplomarbeit von Burkhard Reike entnommen [68] und richtet sich an stärker mathematisch interessierte Leser.

Gegeben seien zwei endliche Punktmenge A und B im reellen dreidimensionalen Euklidischen Raum. Wie groß ist der kleinste mögliche Hausdorff-Abstand zwischen A und B , wenn man B beliebig drehen und/oder verschieben darf?

Man bezeichnet solche Transformationen, die sich jeweils als Verknüpfung einer Rotation und einer Translation darstellen lassen, als *starre Bewegungen*. Starre Bewegungen kann man durch sechs Variablen beschreiben (drei für die Rotation und drei weitere für die Translation). Es gibt also eine Menge X von reellen Tupeln der Form $x = (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6)$, so daß jede starre Bewegung durch ein Element aus X dargestellt wird. Für jedes Element x aus X sei $M(x)$ die zu x gehörende starre Bewegung, und $M(x)(B)$ sei die Punktmenge, die sich aus B ergibt, wenn man B mittels $M(x)$ transformiert. Die Bestimmung des kleinsten Hausdorff-Abstandes zwischen A und B unter starrer Bewegung läßt sich also als nicht-lineares Optimierungsproblem formulieren:

$$\text{minimiere } \underbrace{H(A, M(x)(B))}_{=:f(x)}, \text{ wobei } x \in X. \quad (\text{P})$$

Die Funktion f besitzt im allgemeinen mehrere lokale Minima. Deshalb basiert der im Rahmen dieses Projektes für die Lösung von (P) entwickelte Algorithmus auf einem globalen Optimierungsverfahren, dem sogenannten *Branch-and-Bound* Verfahren.

Branch-and-Bound approximiert das globale Minimum von f , indem es den Suchraum X in kleinere Teile zerlegt, die dann jeweils entweder weiter zerlegt werden, wenn man eine optimale Lösung in ihnen vermutet, oder aber verworfen werden, wenn sie definitiv keine optimale Lösung enthalten können. Dabei geht Branch-and-Bound so vor:

1. Es wird eine beschränkte und geschlossene Teilmenge S_0 des Suchraumes X gewählt, die garantiert eine optimale Lösung enthält. S_0 wird dann in eine endliche Zahl von kleineren Mengen S_i ($i \in I$) zerlegt, deren Vereinigung S_0 ergibt.
2. Für jede Menge S_i werden untere und obere Schranken des Minimums von f über S_i berechnet, d.h. reelle Zahlen $l(S_i)$ und $u(S_i)$, für die gilt:

$$l(S_i) \leq \min\{f(x) : x \in S_i\} \leq u(S_i).$$

Aus diesen Werten kann man dann eine untere Schranke l und eine obere Schranke u des globalen Minimums von f berechnen:

$$l := \min\{l(S_i) : i \in I\}, \text{ und} \\ u := \min\{u(S_i) : i \in I\}.$$

Es gilt dann:

$$l \leq \min\{f(x) : x \in X\} \leq u.$$

3. Es werden alle S_i entfernt, für die gilt: $l(S_i) \geq u$. Denn diese können keine optimale Lösung enthalten.
4. Falls die Differenz zwischen u und l einen bestimmten Wert unterschreitet, d.h. wenn eine bestimmte Genauigkeit erreicht worden ist, werden u und l ausgegeben. Sonst wird ein S_i gewählt, das dann wieder zerlegt wird, es werden wieder die oberen und unteren Schranken der neuen Teile berechnet usw.

Mit zunehmender Zahl der Iterationen konvergiert die Differenz $u - l$ gegen null, weil

- in regelmäßigen Abständen dasjenige S_i zur weiteren Verfeinerung gewählt wird, das die kleinste untere Schranke besitzt und
- die unteren und oberen Schranken der Teilmengen S_i so berechnet werden, daß die Differenzen $u(S_i) - l(S_i)$ bei fortschreitender Zerlegung der S_i jeweils gegen null konvergieren.

Durch die fortschreitende Zerlegung müssen mehr und mehr Teilmengen gespeichert werden. Um den Zuwachs an Teilmengen zu bremsen und damit Rechenzeit zu sparen, werden die Schranken der Teilmengen jeweils so eng wie möglich berechnet; denn dadurch ist es wahrscheinlicher, daß in Schritt 3 viele Teilmengen verworfen werden.

Für die Berechnung der oberen Schranken reicht es jeweils, ein Element x aus S_i zu wählen und den Funktionswert $f(x)$ der Variablen $u(S_i)$ zuzuweisen; denn für jedes x in S_i ist $f(x)$ größer oder gleich dem minimal möglichen Wert von f über S_i . Jede obere Schranke entspricht also einem tatsächlich berechneten Wert von f , folglich entspricht auch die globale obere Schranke u immer einem Wert von f über einem konkreten Element des Suchraumes.

Anhang B

Ausgabedatei des Programms

Match3d

Im ersten Teil der Ausgabedatei des Programms zur Berechnung des minimierten Hausdorff-Abstandes zwischen zwei Punktgruppen werden die zur Berechnung eingesetzten Koordinaten und die Ergebnisse der Berechnung genannt; dazu gehören die Rechenzeit, der minimierte nicht-normierte Hausdorff-Abstand, der Durchmesser der Punktgruppe, der normierte Hausdorff-Abstand („Chi-Value“), Angaben zur durchgeführten Rotation und Translation und die Koordinaten der überlagerten Objekte.

```
#VRML V1.0 ascii
# Real time: 5h 0m 0.01s Process time: 3h 33m 59.99s
#
# Let A be the initial pointset. Let BM be the reflection of A by the
# yz-plane, i.e. BM[i] := [ -A[i][x], A[i][y], A[i][z] ].
# Then B is achieved by first applying the Rotation R(axis,angle) to BM
# and translating the result by vector tv, where:
#
# axis = [0.00095873740501189, 0.00095873782801291, 0.99999908082176]
# angle = 2.6349955162303
# tv = [-0.00089845205717816, 0.0002218516023669, -0.00011010253482122]
#
# This yields a Hausdorff distance between A and B of: 0.25062566670725
#
# The diameter of A is: 1
#
```

```

# This yields a Chi-Value of: 0.25062566670725
# (= distance/diameter)
#
# The best achievable Chi-Value lies in the Interval:
# [ 0.247945216779, 0.25062566670725 ]
#
# The initial pointset A is:
#
# [-0.5, 0, 0]
# [0.5, 0, 0]
# [0.175, 0.176, 0.5]
# [-0.175, -0.176, 0.5]
#
#
# The pointset B is:
#
# [-0.43809791640321, 0.24282478832107, 0.00055583364709924]
# [0.43630101228886, -0.24238108511634, -0.00077603871674167]
# [0.06785685338532, -0.23791745101774, 0.50005325130182]
# [-0.067391517133817, 0.23969302758443, 0.49972309781354]
#

```

Im folgenden zweiten Teil der Ausgabedatei sind die für eine graphische Wiedergabe in einem entsprechendem Programm notwendigen Daten aufgeführt:

```

Separator{
    PerspectiveCamera{
        position 0 0 1.85
        focalDistance 1.6
    }
Separator{
    .
    .
    .
    .

```

Literaturverzeichnis

- [1] Reinitzer, F. *Monatsh. Chemie* **9** (1888) 421.
- [2] De Jeu, W.H. „Physical Properties of Liquid Crystalline Materials“, Gordon and Breach Science Publishers (1980).
- [3] Holmes, M.C., Boden, N. und Radley, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **100** (1983) 93.
- [4] Neumüller, O.-A., „Römpps Chemie-Lexikon“, Hrsg.: Falbe, J., Regitz, M., Stuttgart, Thieme (1991).
- [5] Connolly, M.L. *J. Appl. Crystallogr.* **16** (1983) 548.
- [6] Ghose, A., Crippen, G. *J. Comp. Chem.* **7** (1986) 565.
- [7] Boden, N. „Micellar Liquid Crystals“ in Gelbart, W.M., Ben-Shaul, A., Roux, D. „Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers“, New York, Springer (1994).
- [8] Holmes, M.C., Leaver, M.S., Smith, A.M. *Langmuir* **11** (1995) 356.
- [9] Tanford, C. „The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes“, New York, John Wiley & Sons (1980).
- [10] Frank, H.S., Evans, M.W. *J. Chem. Phys.* **13** (1945) 507.
- [11] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J. und Ninham, B.W. *J. Chem. Soc. (Faraday Trans. II)* **82** (1976) 1525.
- [12] Jóhannesson, H., Furó, I., Halle, B. *Phys. Rev. E* **53** (1996) 4904.
- [13] Tiddy, G.J.T. *Phys. Rep.* **57** (1980) 1.
- [14] Amaral, L.Q., Gulik, A., Itri, R. und Mariani, P. *Phys. Rev. A* **46** (1992) 3548.

- [15] Yu, L.J., Saupe, A. *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1000.
- [16] Berger, K. „Charakterisierung von Strukturumwandlungen der hexagonalen in die lamellare Phase lyotroper Flüssigkristalle“, *Dissertation*, Paderborn (1995) 94.
- [17] Radley, K. und Saupe, A. *Molec. Phys.* **3** (1978) 1405.
- [18] Osipov, M.A. *Il Nuovo Cimento* **10** (1988) 1249.
- [19] Kuball, H.-G. „27. Freiburger Arbeitstagung - Flüssige Kristalle“, *Tagungsband*, Freiburg (1998) 13.
- [20] Partyka, J., Hiltrop, K. *Liq. Cryst.* **20** (1996) 611.
- [21] Radley, K. *Liq. Cryst.* **11** (1992) 753.
- [22] Neto, A.M.F., Helene, M.E.M. *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1466.
- [23] Henriques do Aido, T.M., Alcantara, M.R., Felipe Jr., O., Pereira, A.M.G., Vanin, J.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **185** (1990) 61.
- [24] Henriques do Aido, T.M., Alcantara, M.R., Felipe Jr., O., Galvão Pereira, A.M., Vanin, J.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **195** (1991) 45.
- [25] Alcantara, M.R., Vanin, J.A. *Liq. Cryst.* **18** (1995) 207.
- [26] Radley, K., McLay, N. *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 3071.
- [27] Radley, K., Lilly, G.J., Patel, P.R., Cheema, H.K., Rais, Z.M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **268** (1995) 107.
- [28] Radley, K., McLay, N., Lilly, G.J. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 12414.
- [29] Radley, K., McLay, N., Gicquel, K. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7404.
- [30] Styring, P., Vuijk, J.D., Nishiyama, I., Slaney, A.J., Goodby, J.W. *J. Mater. Chem.* **3** (1993) 399.
- [31] Loubser, C., Wessels, P.L., Styring, P., Goodby, J.W. *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 71.
- [32] Dierking, I., Gießelmann, F., Zugenmaier, P., Mohr, K. Zschke, H., Kuczynski, W. *Z. Naturforsch.* **49a** (1994) 1081.

- [33] Gottarelli, G., Mariani, P., Spada, G.P., Samori, B., Forni, A., Solladié, G., Hibert, M. *Tetrahedron* **39** (1983) 1337.
- [34] Gottarelli, G., Hibert, M., Samori, B., Solladié, G., Spada, G.P., Zimmermann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7318.
- [35] Gottarelli, G., Samori, B., Stremmenos, C. *Chem. Phys. Lett.* **40** (1976) 308.
- [36] Ferrarini, A., Moro, G.J., Nordio, P.L. *Phys. Rev. E* **53** (1996) 681.
- [37] Buda, A.B., Auf der Heyde, T., Mislou, K. *Angew. Chem.* **104** (1992) 1012.
- [38] Osipov, M.A., Pickup, B.T., Dunmur, D.A. *Mol. Phys.* **84** (1995) 1193.
- [39] Kubinyi, H. „QSAR: Hansch analysis and related approaches“, Weinheim, VCH (1993).
- [40] Ruxer, J.M., Solladié, G. und Candau, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **41** (1978) 109.
- [41] Solladié, G., Zimmermann, R.G. *Angew. Chem.* **96** (1984) 335.
- [42] Palmans, A.R.A. „Supramolecular Structures Based on the Intramolecular H-bonding in the 3,3'-Di(acylamino)-2,2'-Bipyridine Unit“, *Dissertation*, Eindhoven NL (1997).
- [43] Kato, T. *Supramolec. Sci.* **3** (1996) 53.
- [44] Kondo, T., Miyamoto, T. *Polymer* **39** (1998) 1123.
- [45] Kunz, R.W., „Molecular Modelling für Anwender“, Stuttgart, Teubner (1991).
- [46] Comba, P., Hambley, T.W., „Molecular Modeling of Inorganic Compounds“, Weinheim, VCH (1995).
- [47] Foresman, J.B., Frisch, A., „Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods“, Second Edition, Pittsburgh, Gaussian, Inc, (1996) 126.
- [48] Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F., Stewart, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902.
- [49] Tropscha, A. und Fels, G. „Introduction to Molecular Modeling and Drug Design“, Seminar, Paderborn (1997).

- [50] Hagler, A.T., Dauber, P., Lifson, S. *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5122.
- [51] Hagler, A.T., Lifson, S., Dauber, P. *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5131.
- [52] Cardinal, J.R., Mukerjee, P. *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1614.
- [53] Mukerjee, P., Cardinal, J.R. *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1620.
- [54] Heindl, A., Strnad, J., Kohler, H.-H. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 742.
- [55] Threlfall, T.L. „Spectra-Structure correlation“ in Clarc, B.J., Frost, T., Russell, M.A. „UV Spectroscopy - Techniques, instrumentation, data handling“, London, Chapman & Hall (1993).
- [56] Perkampus, H.-H. „UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen“, Berlin Heidelberg, Springer Verlag (1986).
- [57] Israelachvili, J.N. „Intermolecular and Surface Forces“, London, Academic Press (1985).
- [58] Bayliss, N.S., McRae, E.G. *J. Phys. Chem.* **58** (1954) 1002.
- [59] Lechner, M.D. (Ed.) „Refractive Indices of Organic Liquids“, Landolt-Bernstein *New Series* **38B**, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag (1996).
- [60] Jaffe, H.H., Orchin, M. „Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy“, New York, John Wiley & Sons (1962).
- [61] Pape, M. *private Mitteilung*
- [62] Zeegers-Huyskens, T., Huyskens, P.L. in Huyskens, P.L., Luck, W.A.P., Zeegers-Huyskens, T. „Intermolecular Forces - An introduction to Modern Methods and Results“, Berlin, Springer-Verlag (1991) 3.
- [63] Levitt, M., Perutz, M.F. *J. Mol. Biol.* **201** (1988) 751.
- [64] Buda, A.B., Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6006.
- [65] Avnir, D., Meyer, A.Y. *Theochem* **226** (1991) 211.
- [66] Kuz'min, V.E., Stel'makh, I.B., Bekker, M.B., Pozigun, D.V. *J. Phys. Org. Chem.* **5** (1992) 295.

- [67] Mezey, P.G. in Mezey, P.G., „New Developments in Molecular Chirality“, Dordrecht, Kluwer Acad. Publ. (1991).
- [68] Reike, B. „Minimizing the Distance between Pointsets under Proper Motion in 3-Space“ *Diplomarbeit*, Betreuung durch Prof. Dr. Hauenschild, Paderborn (1998).
- [69] Kimura, A., Kano, T., Fujiwara, H. *J. Magn. Reson. B* **112** (1996) 44.
- [70] Jorgensen, W.L. *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 5304.
- [71] Hiltrop, K., Figgemeier, E., Pape, M., Partyka, J. in Kuczyński, W. „Selforganization in Chiral Liquid Crystals“, Poznań, Scientific Publishers OWN (1997).
- [72] Hiltrop et al. unveröffentlichte Ergebnisse.
- [73] Pepperrell, C. „Three-Dimensional Chemical Similarity Searching“, Taunton, Somerset, England, Research Studies Press Ltd. (1994).
- [74] Figgemeier, E. „Chirale Induktion in lyotropen flüssigkristallinen Systemen am Phasenübergang nematisch/lamellar“, *Diplomarbeit*, Paderborn (1996).
- [75] Yarovoy, Y.K., Labes, M.M. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 12109.
- [76] Pugliano, N., Saykally, R.J. *Science* **257** (1992) 1937.
- [77] Liu, K., Loeser, J.G., Elrod, M.J., Host, B.C., Rzepiela, J.A., Pugliano, N., Saykally, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3507.
- [78] Pinto, Y., Hel-or, H.Z., Avnir, D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996).
- [79] Sciortino, F., Fornili, S.L. *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 2786.
- [80] Förster, G., Brezesinski, G. *Liq. Cryst.* **5** (1989) 1659.
- [81] Pape, M., Hiltrop, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **307** (1997) 105.
- [82] Kuczyński, W. in Kuczyński, W. „Selforganization in Chiral Liquid Crystals“, Poznań, Scientific Publishers OWN (1997).
- [83] Green, M.M., Peterson, N.C., Sato, T., Teramoto, A., Cook, R., Lifson, S. *Science* **268** (1995) 1860.
- [84] Straley, J.P. *Phys. Rev. A* **14** (1976) 1835.

- [85] Almgren, M., Löfroth *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 2734.
- [86] Bunn, C.W., Howell, E.R. *Nature* **174** (1954).
- [87] Knochenhauer, G., Reiche, J., Brehmer, L., Barberka, T., Woolley, M., Tredgold, R., Hodge, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1619.