

*Über die Solubilisierung chiraler Gastmoleküle
und den Mechanismus der chiralen
Induktion in lyotropen flüssigkristallinen
Gast/Wirt-Systemen*

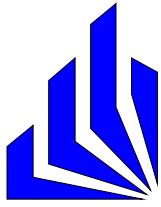
Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-Gesamthochschule Paderborn
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —
genehmigte

Dissertation

von
Diplom-Chemiker
Martin Pape
aus Unna

Paderborn 2000



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1996 bis November 1999 an der Universität–Gesamthochschule Paderborn im Fachgebiet Physikalische Chemie des Fachbereiches Chemie und Chemietechnik.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Stegemeyer
2. Gutachter: Prof. Dr. H. S. Kitzerow

Tag der Abgabe: 1. Dezember 1999

Tag der Prüfung: 28. Januar 2000

Danksagungen:

Herrn Prof. Dr. H. Stegemeyer danke ich für seine Betreuung und die finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. H. S. Kitzerow danke ich für die Übernahme des Korreferates und die gewährte finanzielle Unterstützung in der Endphase der Arbeit.

Bei Herrn Dr. K. Hiltrop möchte ich mich für die vielfältige Unterstützung und für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen bedanken, die die Durchführung der Arbeit sehr erleichtert haben.

Einen besonderen Dank möchte ich Frau G. Jünemann aussprechen, deren zahlreiche experimentellen Handreichungen die Bearbeitungszeit der vorliegenden Arbeit erheblich verkürzten.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Frau C. Stehr und Frau A. Lefarth-Risse danke ich für die Durchführung der NMR-Messungen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Zentel und seinem Arbeitskreis für die Überlassung wertvoller Messzeit an seinem CD-Spektrometer, sowie die gute Aufnahme und Betreuung in Mainz und Wuppertal.

Bei Herrn Dr. E. Figgemeier bedanke ich mich für den ständigen Gedankenaustausch während unserer gemeinsamen Zeit in der PC und die Anregungen, die ich aus seiner Arbeit gewinnen konnte.

Frau F. Denker danke ich für die Überlassung einiger Grafiken, wodurch die vorliegende Arbeit optisch gewonnen hat.

Wichtig für die Motivation war die Zusammenarbeit mit allen Kolleginnen und Kollegen der Physikalischen Chemie, den „Fachfremden“ und allen anderen Gästen in „Martin’s Inn“.

*„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,
man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das möglichste getan hat.“*

(J. W. Goethe, Italienische Reise, 16.03.1787)

*„Felix, qui potuit rerum
cognoscere causas!
Quis potuit?“*

Glücklich, wer es vermochte
der Dinge Grund zu durchschauen!
Wer vermochte dies je?

Vergil

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	ix
-----------------------------------	----

I Grundlagen	1
---------------------	----------

1 Flüssigkristalle	3
---------------------------	----------

1.1 Einführung	3
1.2 Lyotrope Flüssigkristalle	5
1.2.1 Bildung und Struktur einer Micelle	5
1.2.2 Lyotrope flüssigkristalline Phasen	9
1.2.2.1 Hexagonale, lamellare und kubische Phasen	9
1.2.2.2 Nematische Phasen	11
1.2.3 Chirale, lyotrope flüssigkristalline Phasen	14
1.3 Chiralitätstransfer	18
1.3.1 Aufenthaltsort	18
1.3.2 Orientierung	19
1.3.3 Konformation	20
1.3.4 Molekulare Chiralität	20
1.3.5 Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen	22
1.4 Motivation und Zielsetzung der Arbeit	22

2 Experimentelles	27
--------------------------	-----------

2.1 Flüssigkristalline Systeme – Wirtsphasen	27
2.1.1 N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromide	27
2.1.2 Perfluorierte Alkanoate	31
2.1.3 Weitere Wirtsphasen	32
2.2 Chirale Dotierstoffe	34

2.3	Probenpräparation	41
2.4	Polarisationsmikroskopie	41
2.5	Bestimmung der Helixganghöhe	43
2.6	CD-Spektroskopie	43
2.7	NMR-Spektroskopie	46
II	Ergebnisse und Diskussion	47
3	Solubilisation, CD- und NMR- Spektroskopie	49
3.1	Methode	49
3.2	Auswertung der Intensitäten von CD-Banden	51
3.2.1	Bestimmung der Eichfunktionen	51
3.2.2	Ergebnisse der Untersuchung micellarer Systeme	55
3.3	Auswertung der Wellenlängenverschiebungen von CD-Banden	60
3.3.1	Bestimmung der Eichfunktionen	60
3.3.2	Ergebnisse der Untersuchung micellarer Systeme	61
3.4	Dielektrizitätskonstanten-Profil	65
3.5	NMR-Spektroskopie	67
3.5.1	Methode	67
3.5.2	Ergebnisse	69
3.6	Polaritätsparameter $E_T(30)$	72
3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	75
4	Abhängigkeit der Verdrillung von Tensid- und Dotierstoffstruktur	79
4.1	Methode	79
4.2	Ergebnisse	81
4.3	Diskussion der Ergebnisse	90
4.3.1	α -Hydroxycarbonsäuren	90
4.3.1.1	Modell der intramicellaren Verdrillung	90
4.3.1.2	Helixdrehsinn	94
4.3.2	Zuckertenside und Steroidalkaloide	95
4.3.3	Hydroxypropylcellulose	103
5	Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe	105
5.1	Stand der Literatur	105

5.2	Temperaturabhängigkeit anderer physikalischer Größen	107
5.3	Ergebnisse	109
5.3.1	N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromide	109
5.3.2	Perfluorierte Alkanoate	116
5.4	Molekularstatistische Theorie nach OSIPOV	122
5.4.1	Grundlagen der Theorie	122
5.4.2	Ergebnisse	126
5.4.2.1	α -Hydroxycarbonsäuren und BNDHP	127
5.4.2.2	Zuckertenside und Steroidalkaloide	131
5.4.3	Auswertung p^{-1} gegen T	132
5.5	Theorie des Phasenüberganges nematisch/lamellar	135
5.5.1	Grundlagen der Theorie	135
5.5.2	Ergebnisse	137
5.5.3	Klassifizierung der Wirtsphasen	143
5.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	146
6	Zusammenfassung der Arbeit	147
A	Fitting-Parameter	151
A.1	Auswertung nach Intensitäten	151
A.2	Auswertung nach Wellenlängen	152
	Literaturverzeichnis	153

Abkürzungsverzeichnis

A-C8	Ammoniumpentadecafluorooctanoat
A-C9	Ammoniumheptadecafluorononanoat
BNDHP	R(-)-1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl-hydrogenphosphat
C14AO	Tetradecyldimethylaminoxid
C14C1	Tetradecyltrimethylammoniumbromid
C14C2	Tetradecylethyldimethylammoniumbromid
C16C1	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
C16C2	Hexadecylethyldimethylammoniumbromid
C16C3	Hexadecylpropyldimethylammoniumbromid
C18C2	Octadecylethyldimethylammoniumbromid
CD	Circulardichroismus
cmc	kritische Micellbildungskonzentration
Cs-C7	Cäsiumtridecafluoroheptanoat
Cs-C8	Cäsiumpentadecafluorooctanoat
Cs-C9	Cäsiumheptadecafluorononanoat
DACl	Decylammoniumchlorid
DK	Dielektrizitätskonstante
edl	elektrische Doppelschicht
Gal β OC12	Dodecyl- β -D-galactopyranosid
Glu β OC10	Decyl- β -D-glucopyranosid
Glu α OC12	Dodecyl- α -D-glucopyranosid
Glu β OC12	Dodecyl- β -D-glucopyranosid
Glu α OC1C6C8	(4-Octyl-cyclohexyl)-methyl- α -D-glucopyranosid
HHMA	R(-)-Hexahydromandelsäure
HPBA	R(-)-2-Hydroxy-4-phenylbutansäure
HPPA	S(-)-2-Hydroxy-5-phenylpentansäure
HTP	helical twisting power

MA	R(-)-Mandelsäure
Mal α OC12	Dodecyl- α -D-maltosid
Mal β OC12	Dodecyl- β -D-maltosid
Mal α OC14	Tetradecyl- β -D-maltosid
Maltri α OC12	Dodecyl- α -D-maltotriosid
Maltri β OC12	Dodecyl- β -D-maltotriosid
NMR	nuclear magnetic resonance
ORD	optische Rotationsdispersion
PLA	S(-)-Phenylmilchsäure
TMA-C9	Tetramethylammoniumheptadecafluorononanoat

Symbolverzeichnis

a_0	optimaler Platzbedarf der Tensid-Kopfgruppe	$[\text{nm}^2]$
c	Dotierstoffkonzentration	$[\text{mol l}^{-1}]$
C	molares Verhältnis Tensid/Dekanol	
d	Schichtdicke (Küvette)	$[\text{mm}]$
$F_d(r)$	Freie Energie eines chiral-nematischen Flüssigkristalles	
Δg	effektive anisotrope Gyration	
l	Abstand Probe – Schirm (Laserbeugung)	$[\text{mm}]$
K_{11}	Elastizitätskoeffizient der Spreizung (Splay)	
K_{22}	Elastizitätskoeffizient der Verdrillung (Twist)	
K_{22}^D	Dispersionsanteil des Elastizitätskoeffizienten K_{22}	
K_{22}^S	sterischer Anteil des Elastizitätskoeffizienten K_{22}	
K_{33}	Elastizitätskoeffizient der Biegung (Bend)	
k	Querschnittsfläche einer Alkylkette	$[\text{nm}^2]$
l_{max}	Länge der Kohlenwasserstoffkette-Kette in all-trans Konformation	$[\text{nm}]$
m_A	Molenbruch Rotationsisomer A	
m_B	Molenbruch Rotationsisomer B	
M_W	Molmasse	$[\text{g mol}^{-1}]$
n	Brechungsindex	
$\hat{n}$	Direktor	
$\tilde{n}$	Aggregationszahl (der Micellen)	
n_D	Stoffmenge Dotierstoff	$[\text{mol}]$
n_T	Stoffmenge Tensid	$[\text{mol}]$
n_C	Stoffmenge Cotensid	$[\text{mol}]$
p	Helixganghöhe (pitch)	$[\mu\text{m}]$
p_0	Helixganghöhe am Klärpunkt	$[\mu\text{m}]$
P_2	Legendre-Polynom 2. Grades	

r	Abstand Beugungsmaximum – Maximum nullter Ordnung (Laserbeugung)	[mm]
S	nematischer Ordnungsgrad (Skalar)	
t_A	Verdrillung Rotationsisomer A	[mm ⁻¹]
t_B	Verdrillung Rotationsisomer B	[mm ⁻¹]
t_T	Gesamtverdrillung	[mm ⁻¹]
T_{NI}	Phasenübergangstemperatur nematisch–isotrop (Klärpunkt)	[°C]
T_{NL}	Phasenübergangstemperatur nematisch–lamellar	[°C]
T_r	relative Temperatur	[°C]
v_m	Micellvolumen	[nm ³]
V	Volumen der Kohlenwasserstoffkette	[nm ³]
x	Dotierstoffgehalt	[mol%]
α	optische Rotation	[°]
$\Delta\alpha$	effektive Anisotropie der Polarisierbarkeit	
δ	helical twisting power (HTP)	[mm ⁻¹]
Δ	Chiralitätsparameter	
Δ_D	Chiralitätsparameter für Dispersionswechselwirkungen	
Δ_S	Chiralitätsparameter für sterische Wechselwirkungen	
ε	Dielektrizitätskonstante (DK)	
ε_{eff}	effektive Dielektrizitätskonstante	
ε_l	Extinktionskoeff. f. linkszircular polarisiertes Licht	[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
ε_r	Extinktionskoeff. f. rechtszircular polarisiertes Licht	[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
$\Delta\varepsilon$	Differenz der mol. dekad. Extinktionskoeff.	[l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
θ	Winkel zwischen Aggregatlängsachse und Direktor	[°]
$[\theta]$	molare Elliptizität	[° g cm ² mol ⁻²]
κ	chemische Verschiebung (NMR–Spektr.)	[ppm]
λ	Wellenlänge	[nm]
λ_L	Wellenlänge des Laserlichtes	[nm]
λ_{max}	Wellenlänge des Hauptmaximums	[nm]
ν	kritischer Exponent	
Π	Packungsparameter	
ρ_d	Teilchendichte der Dotierstoffmoleküle	[nm ⁻³]
ρ_m	Teilchendichte der Micellen	[nm ⁻³]
Φ	Parameter zur Charakterisierung d. Tensidmoleküle	[nm ⁻¹]

$\Delta\chi$	diamagnetische Suszeptibilität	
Ψ	Elliptizität	[°]
$[\Psi]$	spezifische Elliptizität	[° l mol ⁻¹ cm ⁻¹]

Teil I

Grundlagen

Kapitel 1

Flüssigkristalle

1.1 Einführung

Bereits Aristoteles unterschied im Altertum zwischen dem festen, flüssigen und gasförmigen Zustand der Materie und brachte diese mit den drei „Elementen“ Erde, Wasser und Luft in Beziehung. Er beschrieb schon damals, dass sich die physikalischen Eigenschaften am Phasenübergang sprunghaft ändern [1, 2].

Kristalle werden durch eine bestimmte Raumgruppe in ihrer Symmetrie charakterisiert, so dass die Anordnung der Kristallbausteine bezüglich ihrer Position im Kristallgitter, aber auch der Orientierung der Achsen, festgelegt ist. Der kristalline Zustand ist also durch eine *Positionsfernordnung*, bei anisotropen Phasenbausteinen auch durch eine *Orientierungsfernordnung*, gekennzeichnet, d. h. das Ordnungsprinzip der kristallinen Phase ist über makroskopische Bereiche realisiert. Als Resultat dieser Fernordnung verfügen Kristalle häufig über anisotrope Eigenschaften, wie z. B. optische Doppelbrechung oder anisotrope elektrische Leitfähigkeit. Die isotrope Flüssigkeit besitzt im Vergleich dazu eine geringere Ordnung. Molekulare Wechselwirkungen bewirken lediglich eine Nahordnung, also einen mittleren Abstand der Phasenbausteine, sowie eine definierte relative Anordnung zueinander nur über mikroskopische Bereiche hinweg. Diese Nahordnung unterscheidet die Flüssig- von der Gasphase, bei der die Ordnung minimal ist.

Im Allgemeinen gehen die beiden Fernordnungen beim Übergang von der kristallinen in die flüssige Phase simultan verloren. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen die Fernordnungen schrittweise aufgehoben werden. Bei einigen Substanzen verschwindet zunächst die Orientierungsfernordnung, d. h. die Phasenbausteine können auf ihren Gitter-

terplätzen Rotationsbewegungen ausführen, ihre Schwerpunkte sind dort aber fixiert. Erst bei einer höheren Temperatur kommt es zum Verlust der Positionsfernordnung. In einem solchen Fall spricht man von plastischen Kristallen oder „rotating phases“. Der entgegengesetzte Fall tritt bei Flüssigkristallen auf, die zusammen mit den plastischen Kristallen auch als Mesophasen bezeichnet werden. Hier geht am Schmelzpunkt die Positionsfernordnung ganz oder teilweise verloren. Erst am Klärpunkt, einer höheren Temperatur, findet unter Verlust der Orientierungsfernordnung die Umwandlung in die isotrope Phase statt. Ein solches Verhalten wurde erstmals 1888 von REINITZER nach Untersuchungen an einem Cholesteryl-derivat beschrieben [3]. Er beobachtete beim Erwärmen des Kristalls zunächst die Bildung einer trüben Flüssigkeit und erst nach weiterer Wärmezufuhr den Übergang in die klare, isotrope Phase. Später entdeckte LEHMANN, dass die trübe Flüssigkeit zwischen gekreuzten Polarisatoren Doppelbrechung zeigte. Dies war die Entdeckung der thermotropen Flüssigkristalle, die seitdem intensiv untersucht wurden und heute, z. B. in der Displaytechnologie, aus dem Alltag kaum noch wegzudenken sind.

Bereits 1850 wurde an einer wässrigen Myelin-Lösung¹ ebenfalls Doppelbrechung gefunden. Es wurde jedoch nicht erkannt, dass es sich hierbei ebenfalls um flüssigkristallines Verhalten handelte. Heute weiß man, dass diese Probe ein Beispiel für eine zweite Klasse von flüssigkristallinen Phasen war: den lyotropen² Flüssigkristallen (Abschnitt 1.2), die also schon vor den thermotropen entdeckt worden sind, auch wenn sie in der Anwendung bis heute eine viel geringere Rolle spielen [4]. Anwendung finden lyotrope Mesophasen heute hauptsächlich in der Pharmazie und Kosmetik als Transporthilfsmittel für Wirkstoffe, die erst innerhalb der Haut oder in einem zu therapierenden Organ freigesetzt werden sollen [5, 6].

Bereits bei den beiden aufgeführten Beispielen wird ein entscheidender Unterschied zwischen den beiden Klassen flüssigkristalliner Systeme deutlich: Thermotrope Flüssigkristalle existieren sowohl in Ein- als auch in Mehrkomponentensystemen. Phasenübergänge zwischen verschiedenen Phasen sind temperaturkontrolliert. Im Gegensatz dazu bestehen lyotrope flüssigkristalline Phasen aus mindestens zwei Komponenten, einem Aggregatbildner und einem Lösungsmittel, in den meisten Fällen Wasser. Die Pha-

¹Myelin (von griech.: myelos = Mark): Nervenfasern, die aus Lipid-Doppelschichten bestehen (70 % Lipid und Proteine) [2].

²lyotrop (von griech.: lyein = lösen, trepein = richten, wenden): Adjektiv, das eine irgendwie geartete Ausrichtung von Teilchen in einem Lösungsmittel ausdrückt [2].

senübergänge sind sehr häufig konzentrationskontrolliert, das heißt, die Phasensequenz wird in Abhängigkeit der Konzentration des Aggregatbildners durchschritten; es gibt aber auch Beispiele für Phasenübergänge, die durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden. Neben diesen beiden Klassen gibt es auch sogenannte amphotrope Flüssigkristalle. Hierzu gehören Substanzen, die sowohl thermotrope als auch lyotrope Phasen ausbilden können.

1.2 Lyotrope Flüssigkristalle

1.2.1 Bildung und Struktur einer Micelle

Moleküle, die sowohl einen gut wasserlöslichen, hydrophilen und polaren Molekülteil als auch einen hydrophoben, unpolaren Molekülteil haben, nennt man Amphiphile oder auch Tenside (Abbildung 1.1). Die Tensidkopfgruppe kann dabei nichtionisch,

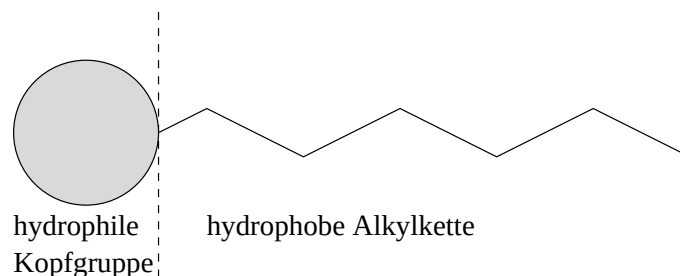


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines Tensidmoleküls

anionisch, kationisch oder auch ampholytisch („zwitterionisch“) sein, während der hydrophobe Molekülteil in vielen Fällen aus einer Kohlenwasserstoffkette besteht. Auch perfluorierte Ketten sind in der letzten Zeit von Interesse [7]. In Lösungen reichern sich Amphiphile bevorzugt an den Phasengrenzflächen an. Diese Eigenschaft wird als Grenzflächenaktivität bezeichnet, wobei die polare Gruppe in das polarere Lösungsmittel (häufig Wasser) und die unpolare Gruppe in das unpolarere Lösungsmittel oder in die Gasphase hineinragt. Die Grenzflächenaktivität der Tenside führt bei wässrigen Lösungen zu einer Absenkung der Oberflächenspannung und ist außerdem für die Reinigungswirkung von Tensiden, z. B. in Waschmitteln verantwortlich. Die maximale Löslichkeit eines Amphiphils als Monomer ist jedoch sehr gering und beträgt selten mehr als ein Millimol pro Liter [8]. Die gute Wasserlöslichkeit der meisten Tenside resultiert erst aus der Zusammenlagerung der monomeren Tensidmoleküle zu Micellen

und erfolgt ab einer tensidspezifischen Grenzkonzentration, der *kritischen Micellbildungskonzentration* cmc^3 . Bei dieser Konzentration wird ein Knick im Verlauf diverser physikalischer Größen als Funktion der Tensidkonzentration beobachtet [2, 9]. Dies ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.

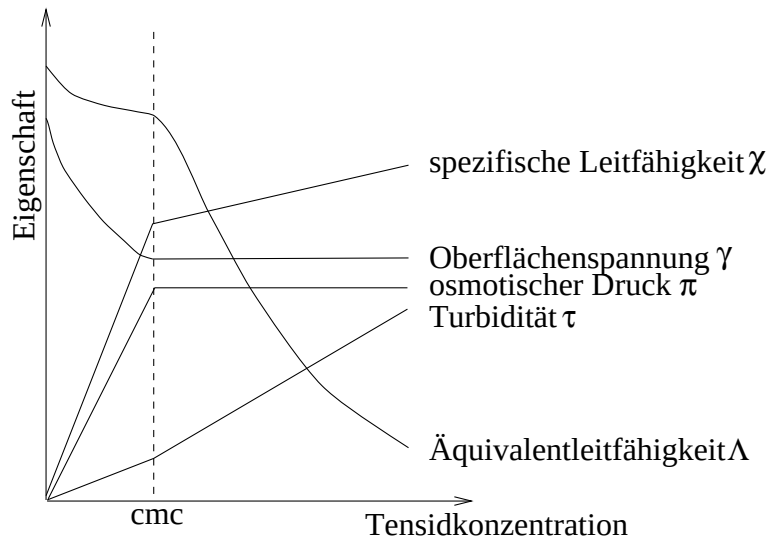


Abbildung 1.2: Schematische Auftragung verschiedener Kurven physikalischer Eigenschaften einer Tensidlösung als Funktion der Tensidkonzentration

Die wichtigste Grundlage zum Verständnis der thermodynamischen Zusammenhänge zur Bildung von Micellen ist der *hydrophobe Effekt* [10]. Die Theorie des hydrophoben Effektes erklärt die schlechte Löslichkeit der Kohlenwasserstoffketten 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. Für die Entropieabnahme eines nicht aggregierten Systemes werden zwei Mechanismen verantwortlich gemacht:

- In flüssigem Wasser ist noch in Teilen die tetraedrische Molekülanordnung des Eises erhalten, so dass der Wasserstoff lange und kurze Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Sauerstoffatomen ausbilden kann. Daher ist die Entropie von Wasser im flüssigen Aggregatzustand aufgrund dieser Restordnung besonders hoch. Zur Lösung von Kohlenwasserstoffen müssen Hohlräume gebildet werden,

³ $\text{cmc} = \text{critical micellation concentration}$

wozu Wasserstoffbrückenbindungen gelöst und auf neue Art und Weise wieder geknüpft werden müssen. Die Verzerrung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe eines gelösten unpolaren Kohlenwasserstoffmoleküls führt daher zu einer erhöhten Ordnung der Wasserstruktur.

- Gleichzeitig ist eine von strukturiertem Wasser umgebene Kohlenwasserstoffkette in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt, was ebenfalls zu einer Entropieabnahme führt.

Beide Effekte werden durch die Bildung von Micellen 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 im Micellinneren einen Teil ihrer Beweglichkeit zurück. Man stellt sich vor, dass das Micellinnere von „trockenen“ Kohlenwasserstoffketten gebildet wird, die einen flüssigen Kohlenwasserstofftropfen bilden [11]. Diese beiden Mechanismen kompensieren zusammen die erniedrigte Entropie durch die Assoziation zu Aggregaten, die eine höhere Ordnung besitzen als die statistisch in der Lösung verteilten Monomeren.

In einem einfachen, von ISRAELACHVILI [12, 13] aufgestellten Modell, werden ausschließlich geometrische Faktoren für die Form der gebildeten Micelle verantwortlich gemacht. Dabei wird das Verhältnis des Platzbedarfes der Kopfgruppe zur Länge der hydrophoben Kette, der sogenannte *Packungsparameter* Π , als entscheidender Punkt für die Micellform herangezogen:

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

Π = Packungsparameter

V = Volumen der Kohlenwasserstoffkette

a_0 = optimaler Platzbedarf der Kopfgruppe

$l_{\max}$ = Länge der Kohlenwasserstoffkette in all-trans Konformation

Das Volumen und die Länge der Kohlenwasserstoffkette sind ausschließlich durch die Sterik des Tensidmoleküls bestimmt, während der Platzbedarf der Kopfgruppe nicht nur durch den sterischen Anspruch, sondern im Falle ionischer Tenside auch durch Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst wird. Man muss berücksichtigen, dass bei ionischen Tensiden im Kopfgruppenbereich der Micelle sich die Ladungen der Kopfgruppen abstoßen und somit die Ladungen den Platzbedarf mitbestimmen. Aus geometrischen Überlegungen ergeben sich bei gegebenem Packungsparameter, d. h. gegebener

Molekülgeometrie, verschiedene Micellformen. Diese sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Kugelmicellen ($\Pi \leq 1/3$) bieten dem hydrophilen Kopf den größtmöglichen Platz und

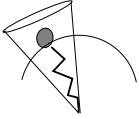
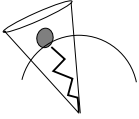
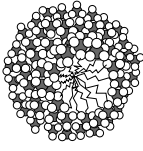
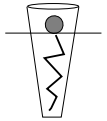
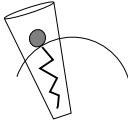
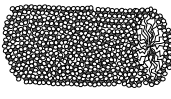
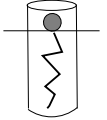
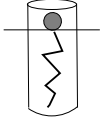
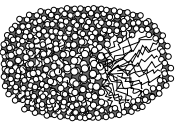
x	z	Micellform
		 Kugel
		 Stäbchen
		 Scheibchen

Abbildung 1.3: Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und der Oberflächenkrümmung der Micelle

werden daher bevorzugt von Tensiden mit großen hydrophilen Kopfgruppen, bzw. von ionischen Tensiden gebildet. Mit zunehmender Amphiphilkonzentration führt die größere Ionenstärke bei ionischen Tensiden zu einer geringeren Abstoßung der Kopfgruppen untereinander. Dadurch kann die Krümmung der Aggregatoberfläche abnehmen und die Micelle beginnt in eine Richtung zu wachsen, so dass eine Stäbchenmicelle ($1/3 < \Pi \leq 1/2$) entsteht. Wächst sie in zwei Richtungen, so entstehen Scheibchenmicellen ($1/2 < \Pi \leq 1$). Die Werte $\Pi = 1/2$ und $\Pi = 1$ entsprechen prinzipiell unendlich langen Stäbchenmicellen, bzw. unendlich ausgedehnten Tensiddoppelschichten. Für Tenside mit Packungsparametern $\Pi > 1$ werden inverse Micellen gebildet, bei denen sich die polaren Kopfgruppen im Inneren der Micelle befinden und die Alkylketten nach außen ragen. Auch hier gibt es die oben angeführten Variationsmöglichkeiten der Micellform.

Mit Hilfe des Packungsparameters kann auch verstanden werden, warum die Zugabe von sogenannten Cotensiden häufig zu einer Änderung der Micellform führt. So wird in einigen Wirtsphasen, die als binäres Wasser/Tensid-System stäbchenförmige Micellen

bilden, durch die Zugabe von langkettigen n-Alkoholen die Bildung von Scheibchenmicellen induziert (Abschnitt 2.1, S. 27). Die Cotenside bilden selbst keine Micellen, können aufgrund ihres amphiphilen Charakters aber gut in den Molekülverband aufgenommen werden. Durch ihre im Vergleich zum Tensid kleine Kopfgruppe bewirken sie eine effektive Verringerung des Platzbedarfes der Kopfgruppen und ermöglichen somit eine geringere Krümmung der Micelloberfläche. Tenside mit Kohlenwasserstoffketten bilden ohne Cotensid in der Regel kugelförmige Micellen. Im Gegensatz dazu dominieren bei perfluorierten Tensiden auch schon bei Konzentrationen knapp oberhalb der cmc scheibchenförmige Strukturen. Der Rand dieser Micellen ist wahrscheinlich, anders als in Abbildung 1.3 dargestellt, nicht halbtoridal geformt, da aufgrund der geringen Flexibilität der perfluorierten Ketten die notwendigen dichten Packungen in den Randbereichen nicht erreicht werden können.

Ist die Micellkonzentration in der Lösung so groß, dass sich die Rotationsvolumina der Micellen überlappen, kann eine Orientierungsfernordnung zwischen den Micellen entstehen, und es bilden sich flüssigkristalline Phasen aus.

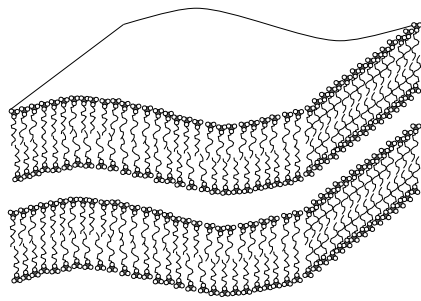
1.2.2 Lyotrope flüssigkristalline Phasen

In der Literatur werden zahlreiche micellare flüssigkristalline Phasen beschrieben. Die strukturelle Vielfalt resultiert aus der großen Variabilität der Micellform, die neben der Orientierungs- und/oder Positionsfernordnung entscheidend für die Struktur der Phase ist [14]. Daraus ergibt sich sofort, dass Analogieschlüsse zu den thermotropen flüssigkristallinen Phasen nur eine begrenzte Aussagekraft haben können.

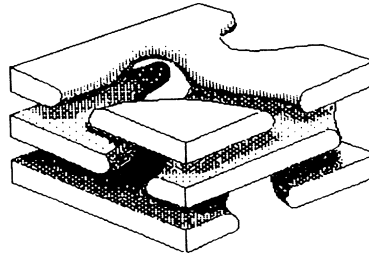
1.2.2.1 Hexagonale, lamellare und kubische Phasen

Die in Bezug auf Konzentrations- und Temperaturänderungen stabilsten lyotropen Mesophasen sind die hexagonale und die lamellare Phase. Beide Phasen sind durch ein hohes Maß an Positionsfernordnung der jeweiligen Phasenbausteine gekennzeichnet und zeigen aufgrund der Anisotropie ihrer Aggregate im Polarisationsmikroskop Doppelbrechung mit charakteristischen Texturen.

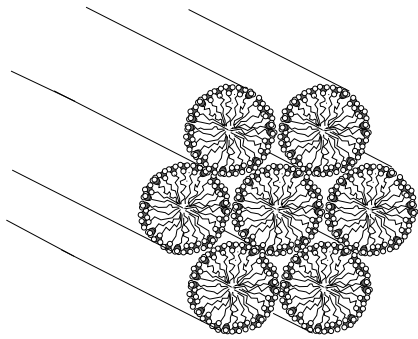
Die „klassische“ Struktur der lamellaren Phase (L_α) besitzt eine eindimensionale Positionsfernordnung und wird als periodische Anordnung von Tensiddoppelschichten und Wasser beschrieben (Abbildung 1.4(a)). Die Alkylketten innerhalb der Doppelschicht liegen in geschmolzenem Zustand vor und sind sehr beweglich, wodurch sie sich von der sonst strukturgleichen L_β -Phase unterscheidet. Letztere wird auch als Gelphase



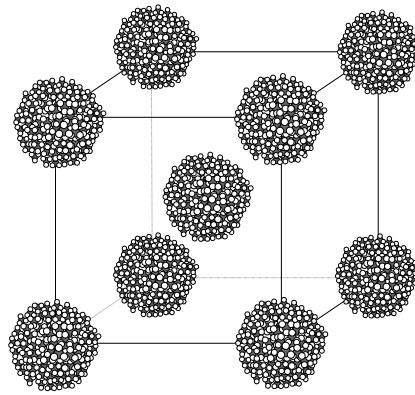
(a) Lamellare Phase (L_α)



(b) Lamellare Defektstruktur (L_α^H) (aus [21])



(c) Hexagonale Phase (H_1)



(d) Kubische Phase (I_1)

Abbildung 1.4: Strukturmodelle lyotroper flüssigkristalliner Phasen

bezeichnet. Lamellare Phasen weichen einer Scherung aus, indem die Doppelschichten aneinander abgleiten. Daher besitzen lamellare Phasen relativ geringe Viskositäten. Aufgrund ihrer Struktur werden lamellare Phasen als Modellsystem für Zellmembranen verwendet [15, 16]; auch Blutplasma zeigt unter bestimmten Bedingungen lamellare lyotrope Strukturen [17]. Daneben gibt es noch zahlreiche andere Beispiele für biologisch aktive Substanzen, die ebenfalls unter bestimmten Bedingungen lyotrope Phasen ausbilden können [18]. In der letzten Zeit werden auch alternative Strukturvorschläge diskutiert, wobei vor allem dem System Cäsiumpentadecafluorooctanoat/Wasser (Cs-C8) besondere Aufmerksamkeit zukommt. Zum einen wird in Betracht gezogen, dass die Tensiddoppelschichten aus diskreten Scheibchenmicellen bestehen [19, 20] und zum anderen, dass sie eine Defektstruktur aufweisen [21], d. h. von Wasserkanälen (L_α^H) durchzogen sind (Abbildung 1.4(b)). Den Strukturvorschlägen liegen hauptsächlich Röntgen-

untersuchungen zugrunde, wodurch sich die anscheinend widersprüchlichen Vorschläge verstehen lassen: Die beiden Strukturen verhalten sich komplementär zueinander, im Grunde sind Wasser und Tensidbereiche miteinander vertauscht und beide Modelle müssen dann bei Röntgenexperimenten ähnliche Resultate liefern⁴.

Die „klassische“ hexagonale Phase (H_1) weist eine zweidimensionale Positionsfernordnung auf (Abbildung 1.4(c)). Sie ist aus hexagonal angeordneten Stäbchenmicellen aufgebaut. Die Aggregate sind im Vergleich zur Gitterperiode sehr lang und durch ein kontinuierliches Wassergebiet voneinander getrennt [23]. Daneben gibt es noch die inverse H_2 -Phase, die nur in hochkonzentrierten Tensid-Wasser-Systemen gebildet wird. Die hexagonale Phase läßt sich am leichtesten scheren, indem die Zylinder längs ihrer Hauptachse verschoben werden. Da dies eine eindimensionale Bewegung ist, ist die Viskosität der hexagonalen Phase im Vergleich zur lamellaren Phase höher. Die hexagonale Phase ist ebenso wie die lamellare Phase über einen weiten Konzentrationsbereich stabil [24]. Auch bei dieser Phase werden in letzter Zeit Alternativstrukturen diskutiert. So wird beispielsweise postuliert, dass die Stäbchenaggregate deutlich kürzer seien, aber dennoch über eine hexagonale Fernordnung verfügen [25].

Kubische Phasen bestehen entweder aus sphärischen Micellen (I_1 , I_2) oder bikontinuierlichen Strukturen (V_1 , V_2), bei denen der Grenzfilm der Tensiddoppelschichten den Raum in zwei periodische Unterräume teilt [26]. Die I-Phasen haben aufgrund ihrer kugelförmigen Aggregate (Abbildung: 1.4(d)) mehr die Struktur von plastischen Kristallen als von Flüssigkristallen. Betrachtet man die Tensiddoppelschicht als eigentliches strukturbildendes Element, findet man in allen kubischen Phasen neben der Positionsfernordnung auch eine Orientierungsfernordnung, die die Einordnung als flüssigkristalline Phase rechtfertigt. Die kubischen Phasen verhalten sich in vielen Fällen wie isotrope Medien, sie zeigen keine Doppelbrechung. Aufgrund der dreidimensionalen Schwerpunktordnung sind kubische Phasen hochviskos und fließen nicht mehr unter dem Einfluß der Schwerkraft. Kubische Strukturen treten in vielen biologischen Lipidsystemen auf und spielen eine aktive Rolle bei wichtigen Zellfunktionen wie der Zellbildung und dem Fettstoffwechsel [27, 28].

1.2.2.2 Nematische Phasen

Neben den bislang beschriebenen Phasen gibt es, analog zu den thermotropen Flüssigkristallen, auch lyotrope nematische Phasen. Diese weisen in der Regel nur einen sehr

⁴Dies wird als Babinetsche Regel bezeichnet [22].

begrenzten Stabilitätsbereich auf und können häufig nur durch Zugabe von Coten-siden erzeugt werden. Eine Ausnahme bildet auch hier das bereits erwähnte System Cs-C8/Wasser, das als binäres System eine über einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich stabile nematische Scheibchenphase besitzt. Strukturell werden die lyotropen nematischen Phasen analog den thermotropen nematischen Phasen behandelt. Wichtigstes Merkmal ist die Abwesenheit einer Positionsfernordnung bei existenter Orientierungsfernordnung, d. h. die Vorzugsachsen der Strukturbausteine sind parallel zueinander ausgerichtet, die mittlere Orientierung wird als Direktor $\hat{n}$ bezeichnet. Das Maß der Orientierungsfernordnung wird durch den nematischen Ordnungsgrad S definiert [29, 30]:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.2)$$

- S = nematischer Ordnungsgrad (skalare Größe)
- P_2 = Legendre-Polynom 2. Grades
- θ = Winkel zwischen Vorzugsachse und Direktor

S gibt die Verteilung des Winkels wieder, der von Aggregatlängsachse und Direktor eingeschlossen wird (Abbildung 1.5). Die Orientierung ist nicht polar, die beiden Direktorrichtungen $\hat{n}$ und $-\hat{n}$ führen aufgrund des Terms $\cos^2 \theta$ zu demselben Wert von S . Eine solche Orientierung nennt man quadrupolar. Bei völliger Gleichverteilung der Längsorientierung über alle Raumrichtungen wird $S = 0$. Dieser Fall liegt in der isotropen Phase vor. Sind alle Micellen parallel zum Direktor ausgerichtet, so liegt der hypothetische Fall einer perfekten Ordnung vor und es wird $S = 1$. Der Ordnungsgrad verliert seinen skalaren Charakter, wenn der Direktor $\hat{n}$ nicht fixiert ist, sondern sich mit dem Ort ändert. Ein solcher Fall

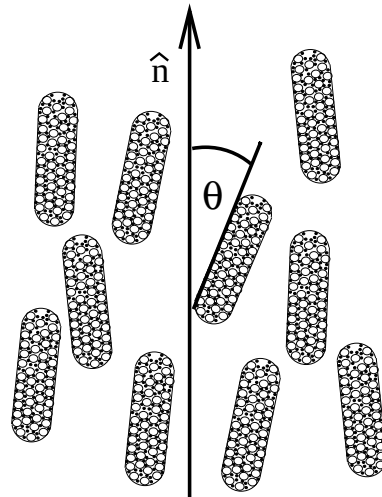


Abbildung 1.5: Definition des Ordnungsgrades S

tritt in den chiral-nematischen Phasen auf (Abschnitt 1.2.3), wo eine helicale Überstruktur vorhanden ist und der Direktor sich von einer quasi-nematischen Schicht zur nächsten um einen bestimmten Winkelbetrag ändert. Auf die Ausbildung einer der nematischen Phase wird in erster Linie aus der Schlierentextur im Polarisationsmikroskop

und der Orientierbarkeit im Magnetfeld geschlossen. Am häufigsten sind nematische Phasen mit scheibchen- (N_D) und stäbchenförmigen (N_C) Micellen⁵ (Abbildung 1.6), es sind aber auch biaxiale nematische Phasen (N_{BX}) bekannt [31]. Die Aggregate der

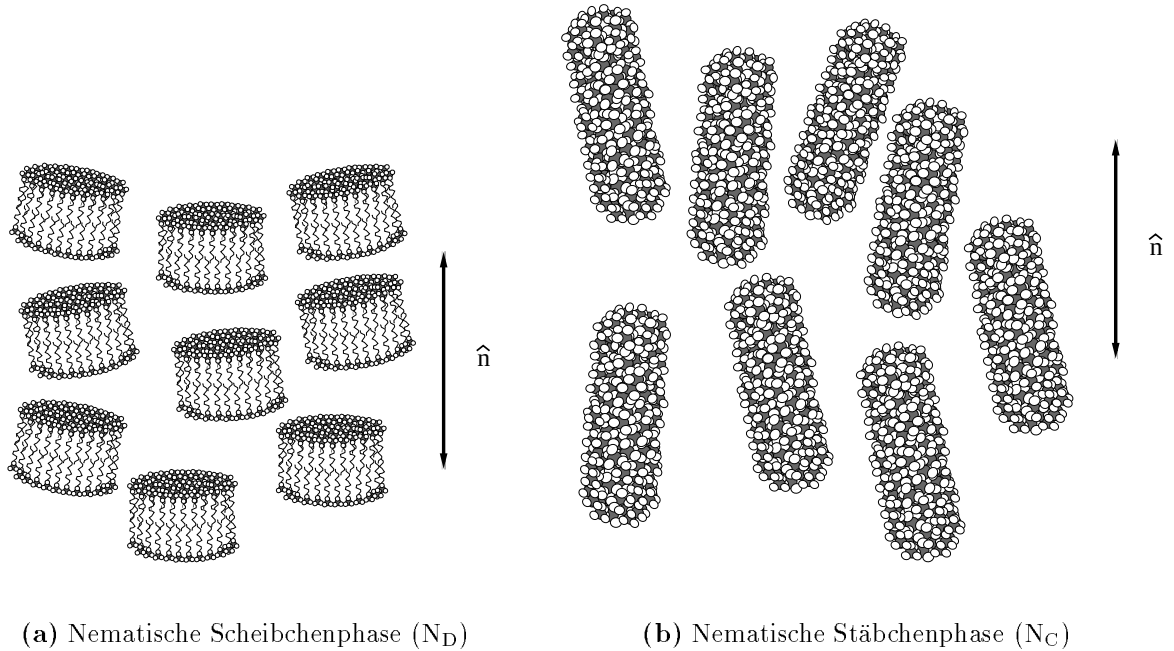


Abbildung 1.6: Strukturmodelle lyotroper nematischer Phasen

nematischen Phasen können sich aufgrund der Anisotropie ihrer diamagnetischen Suszeptibilität $\Delta\chi$ in einem Magnetfeld ausrichten. Dabei besteht die Möglichkeit, dass sie sich mit ihrem Direktor parallel oder senkrecht zu den Magnetfeldlinien orientieren [32]. Phasen, deren Direktor sich parallel zum angelegten Feld ausrichtet, werden als N^+ , solche in denen er sich senkrecht zum Magnetfeld einstellt, als N^- gekennzeichnet⁶. Wird $\Delta\chi$ als eine Moleküleigenschaft betrachtet, läßt sich leicht zeigen, dass ein Tensid, das eine N_C^+ -Phase bildet, nur eine N_D^- -Phase ausbilden kann. Es ergeben sich somit vier unterscheidbare nematische Phasen: N_D^+ , N_D^- , N_C^+ und N_C^- . Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen nematischen Stäbchen- und Scheibchenphasen bieten die unterschiedlichen Wechselwirkungen mit einer unbehandelten Glasoberfläche. Die freien Hydroxylgruppen der Glasoberfläche können Wasserstoffbrückenbindungen zu den polaren Kopfgruppen der Tensidmoleküle ausbilden. Die eigentliche Grenzfläche zwi-

⁵ „D“ und „C“ stehen als Abkürzung für *diskotisch* (scheibchenförmig) und *calamitsch* (stäbchenförmig).

⁶ „+“ bzw. „-“ entsprechen dem Vorzeichen der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität.

schen der Oberfläche und dem flüssigkristallinen System ist somit eine dichte Packung polarer Tensidkopfgruppen [33]. In unmittelbarer Nähe der Kopfgruppenschicht richten sich Scheibchenmicellen mit ihrem Direktor senkrecht zur Oberfläche aus, während sich Stäbchenmicellen parallel ausrichten. Bei genügend kleinen Schichtdicken wird die Textur ausschließlich von diesen Randeffekten bestimmt. Bei Scheibchennematen erhält man eine pseudoisotrope Textur, während die charakteristische Schlierentextur der Stäbchennematen erhalten bleibt [32, 34]. Auch bei den nematischen Phasen gibt es, ähnlich wie bei der hexagonalen und der lamellaren Phase, Hinweise, dass die Strukturen nicht in allen Fällen mit den angeführten Modellen beschrieben werden können, wie z. B. im System Natriumdodecylsulfat/n-Alkohol/Wasser [35]. Röntgen-Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass auch nematische Strukturen denkbar sind, die statt aus diskreten Scheibchenmicellen aus Tensiddoppelschichten bestehen, die von Wasserkanälen durchzogen sind und ähnlich wie die lamellare Defektstruktur in Abbildung 1.4(b) aufgebaut sind.

1.2.3 Chirale, lyotrope flüssigkristalline Phasen

In der lyotropen chiral⁷-nematische Phase liegt, analog der thermotropen cholesterischen Phase, eine Verdrillung des Direktorfeldes vor. Die stäbchen- oder scheibchenförmigen Micellen besitzen innerhalb quasi-nematischer Schichten eine Vorzugsorientierung. Die Orientierung der Aggregate ändert sich von Schicht zu Schicht um einen konstanten Winkelbetrag, so dass eine Helixstruktur entsteht (Abbildung 1.7). Die entstehende Helix wird durch zwei Parameter beschrieben: den Helixdrehsinn und die Helixganghöhe (*pitch*). Als Ganghöhe wird dabei die Länge definiert, die benötigt wird, um den lokalen Direktor um 360° zu drehen. Die chirale Komponente kann dabei sowohl ein chirales Tensid (intrinsische Chiralität), ein chirales Cotensid, ein chirales Gegenion (bei ionischen Tensiden), ein chirales Lösungsmittel oder ein chiraler Dotierstoff (induzierte Chiralität) sein. Der Schwerpunkt der Untersuchungen der micellaren chiral-nematischen Phasen, die erstmalig 1978 von RADLEY und SAUPE beschrieben wurden [36], liegt bei den induziert chiral-nematischen Phasen. Dies liegt einerseits an der hohen Wirksamkeit chiraler Dotierstoffe und andererseits in ihrer großen strukturellen Variabilität begründet. In dieser Arbeit werden ebenfalls ausschließlich chiral induzierte Systeme behandelt. Zu jedem Typ der nematischen Phasen gibt es eine ent-

⁷Chiralität (von griech.: cheir = Hand): Bezeichnung für die Eigenschaft eines Objektes, sich von seinem Spiegelbild zu unterscheiden [2].

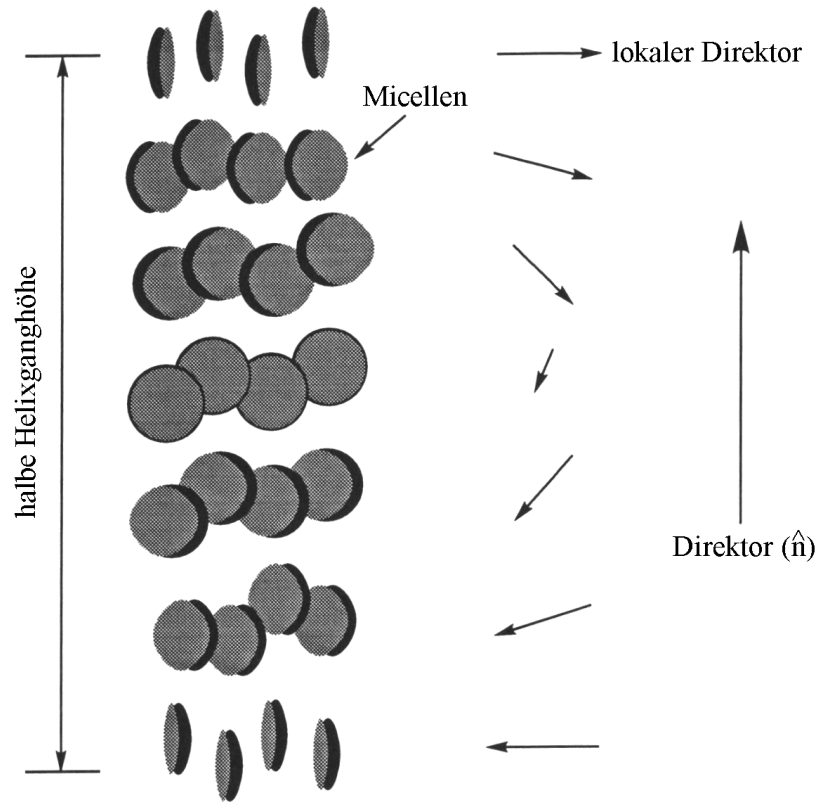


Abbildung 1.7: Modell einer chiral-nematischen Phase mit diskotischen Micellen (N_D^*) als Phasenbaustein (aus [4])

sprechende chiral-nematische Phase, so dass auch hier vier Typen zu unterscheiden sind: N_D^{-*} , N_D^{+*} , N_C^{-*} und N_C^{+*} ⁸. Die vier Typen können anhand ihrer Textur im Polarisationsmikroskop und ihrem Verhalten im Magnetfeld unterschieden werden.

Die diskotischen chiral-nematischen Phasen zeigen im Mikroskop statt der nematischen Schliertextur ein streifenförmiges Muster, das an Fingerabdrücke erinnert. Diese Textur wird daher auch als „Fingerprinttextur“ bezeichnet (Abbildung 1.8). Die hellen und dunklen Streifen entstehen dadurch, dass die Helixachse (und somit die optische Achse) an diesen Probenorten immer senkrecht zum eingestrahlten Licht verläuft. Beim Fortschreiten entlang der Helixachse ändert sich die Orientierung des lokalen Direktors zur Richtung des Lichtes periodisch. Verlaufen beide parallel, tritt keine Doppelbrechung auf und die Bereiche erscheinen dunkel. Alle anderen Orientierun-

⁸Das Symbol „*“ gibt an, dass es sich um eine chirale Phase handelt.

gen führen zu einer Phasenverschiebung zwischen ordentlichem und außerordentlichem Lichtstrahl. In diesen Bereichen der Probe ist das transmittierte Licht elliptisch polarisiert, woraus bei gekreuzten Polarisatoren Helligkeit resultiert (Abbildung 1.9) [37].

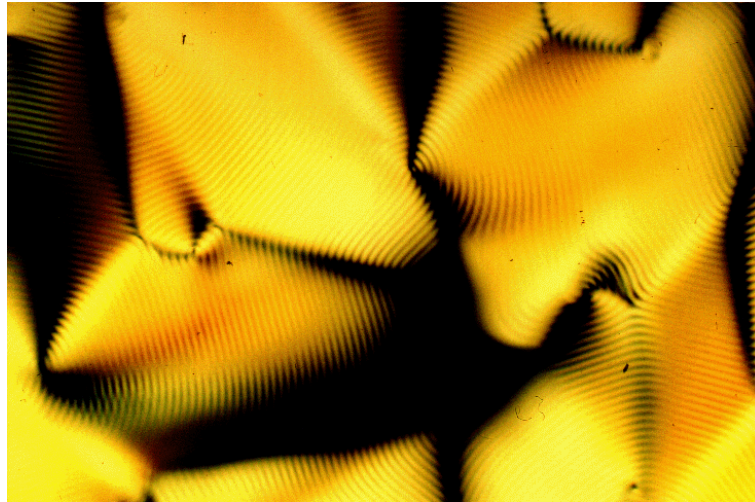


Abbildung 1.8: Fingerprinttextur einer chiral-nematischen Phase (N_D^*), (A-C8(50) + 2 % BNDHP, $T = 25\text{ °C}$)

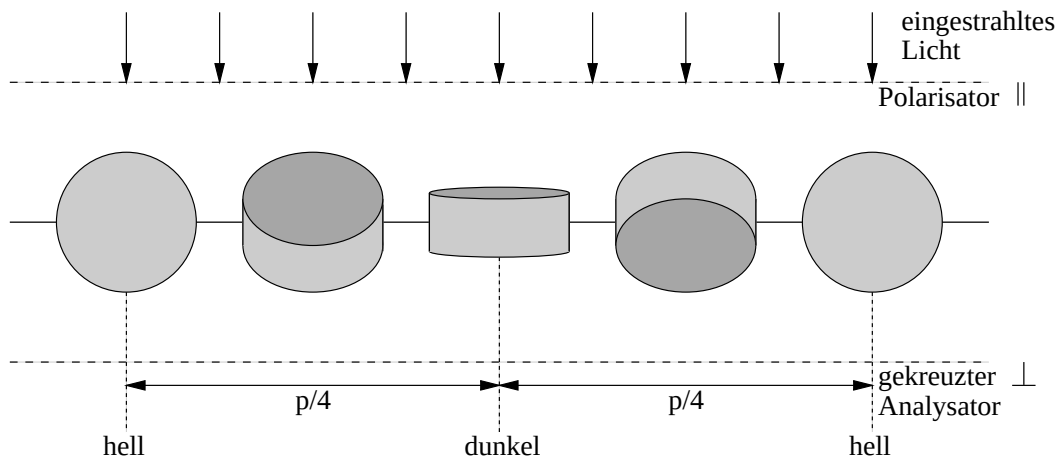


Abbildung 1.9: Entstehung der Fingerprinttextur zwischen gekreuzten Polarisatoren

Der Abstand zweier heller oder dunkler Streifen entspricht der halben Helixganhöhe, die bei diesen Systemen also äußerst einfach zu bestimmen ist. Ist die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität negativ, läßt sich die Fingerprinttextur durch ein Magnetfeld parallel zur Probenebene zu einer Streifentextur umorientieren, da sich die Micellen mit ihren kurzen Aggregatachsen senkrecht zum Magnetfeld orientieren. Ist

$\Delta\chi > 0$, richten sich die kurzen Achsen parallel zum Feld aus und es kommt zu einer Aufwindung der Helix und somit zu einer Zerstörung der Textur.

Die calamitischen chiral-nematischen Phasen bilden, da die Helixachsen aufgrund der Orientierung der Stäbchenmicellen auf einer Glasoberfläche parallel zum einestrahlten Licht orientiert sind, im Polarisationsmikroskop keine charakteristische Textur aus. Die N_C^{-*} -Phase läßt sich aber ebenfalls in einem Magnetfeld zu einer Streifentextur orientieren [38, 39]. Die Stäbchenmicellen richten sich mit ihrer langen Achse senkrecht zum Magnetfeld aus, so dass die Helix durch das Feld nicht gestört wird. Je nachdem, ob die Feldlinien senkrecht oder parallel zur Glasoberfläche verlaufen, ist dann eine Orientierung zur Grandjean- oder zur Streifentextur möglich. Die N_C^{+*} -Phase kann dagegen nicht ohne zusätzlichen apparativen Aufwand im Magnetfeld orientiert werden, da es auch hier zu einem Aufwinden der Helix kommt. Es ist aber möglich, das Aufwinden durch Drehung der Probe um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld zu verhindern [40].

Durch die Dotierung mit chiralen Gastmolekülen erhalten die nematischen Wirtsphasen, wie bereits beschrieben, eine helikale Überstruktur. Neben dem Drehsinn ist der zweite wichtige Parameter, durch den eine Helix gekennzeichnet ist, die Helixganghöhe p (*pitch*). Die physikalisch relevante Größe zur Beschreibung der Änderung der Helixganghöhe mit dem Dotierstoffgehalt ist in den meisten Fällen deren Kehrwert p^{-1} , der als *twist* bezeichnet wird. In zahlreichen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Abhängigkeit des Twists vom Dotierstoffgehalt für kleine Konzentrationen linear ist, für hohe Dotierstoffgehalte jedoch häufig Abweichungen von der Linearität auftreten [41, 42]. Diese Abweichungen sind nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass sich lyotrope Systeme aufgrund von Aggregatgrößenänderungen wie nicht-ideale Systeme verhalten. Zur Charakterisierung der Helix wird daher die Steigung der Funktion $p^{-1}(x)$ im Nullpunkt, also bei unendlicher Verdünnung, herangezogen. Dieser Grenzwert wird als *helical twisting power* (HTP) bezeichnet [43, 44]:

$$\delta := \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{p \cdot x} \right) \equiv \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x} \right)_{(x \rightarrow 0)} \quad (1.3)$$

Ein weiterer zentraler Punkt zum Verständnis der chiral-nematischen Phasen ist die Frage nach den Wechselwirkungskräften zwischen den Micellen, die für die Verdrillung der Aggregate gegeneinander verantwortlich sind. Von RADLEY und SAUPE [36] wurden zwei Mechanismen für die induzierte Chiralität vorgeschlagen:

- Durch paarweise *Dispersionswechselwirkungen* zwischen Dotierstoffmolekülen be-

nachbarter Micellen entsteht eine chirale Überstruktur der Phase („dispersiver Mechanismus“).

- Durch den Einbau chiraler Moleküle in das Innere einer Micelle bekommt diese eine chirale Form. Die chirale Information wird durch *sterische Wechselwirkungen* innerhalb der Phase transportiert („sterischer Mechanismus“).

Diese allgemeinen Vorstellungen vom intermicellaren Chiralitätstransfer stellen bis heute die Grundlage aller weiteren Untersuchungen im Bereich der chiralen lyotropen Flüssigkristalle dar.

1.3 Chiralitätstransfer

Die Übertragung der chiralen Information vom Dotierstoffmolekül auf die nematische Phase ist von zahlreichen Einflußgrößen und Wechselwirkungen abhängig, die im folgenden aufgeführt und erläutert werden sollen. Es ist dabei in vielen Fällen noch nicht bekannt, wie groß der jeweilige Einfluß ist und wie die Größen voneinander abhängen.

1.3.1 Aufenthaltsort

Der Ort der Solubilisierung⁹ der chiralen Dotierstoffmoleküle ist von entscheidender Bedeutung für den Mechanismus der Chiralitätsübertragung innerhalb der micellaren Mesophase. Es wurde postuliert [36], dass dissoziiertes Brucinsulfat¹⁰ sich mit seinem polaren Teil in der elektrischen Doppelschicht einer ionischen Micelle aufhält. Im Gegensatz dazu soll sich Cholesterol¹¹ tief im Inneren der Micelle befinden. Dies wurde gefordert, um die geringere Wirksamkeit von Cholesterol im Einklang mit dem dispersiven Mechanismus erklären zu können. Auch NETO et al. [45] argumentierten, dass sich Brucinsulfat bevorzugt in der elektrischen Doppelschicht aufhalten soll. Zusätzlich

⁹Solubilisierung: Löslichmachen eines in einer bestimmten Flüssigkeit unlöslichen Stoffes durch Zusatz von Lösungsvermittlern; im engeren Sinn versteht man unter Solubilisierung die Lösungsvermittlung mit Hilfe von Assoziationskolloiden, wobei die Solvation durch grenzflächenaktive Stoffe eine wichtige Rolle spielt [2].

¹⁰Brucinsulfat: Salz des Brucins (10,11-Dimethoxystrychnin): sehr giftiges Alkaloid aus der Brechnuss, wo es zusammen mit Strychnin vorkommt [2].

¹¹Cholesterol (5-Cholesten-3 β -ol, Cholesterin): Hauptvertreter der Zoosterine, ist in allen Organen verbreitet, der menschliche Körper enthält im Schnitt 0,32 % Cholesterol; Gewinnung aus gepulverten Gallensteinen und tierischem Rückenmark [2].

wurde noch angeführt, dass ein tiefes Eindringen aufgrund der Dotierstoffgröße nicht wahrscheinlich sei. Darüberhinaus wurde von ALCANTARA et al. der Aufenthaltsort von Zuckern diskutiert [46, 47]. Sie folgerten, dass die schlechte Wirksamkeit der Zucker als Dotierstoff daraus resultiert, dass diese aufgrund ihres stark hydrophilen Charakters nur zu einem sehr geringen Teil in die Micelle eindringen können. Es wurde außerdem auf eine Korrelation zwischen dem induzierten Drehsinn der Helix und dem Solubilisationsort hingewiesen; ein Vorzeichenwechsel des Drehsinns bei Wechsel der Wirtsphase kann demnach nur dann stattfinden, wenn die chiralen Moleküle in der elektrischen Doppelschicht solubilisiert sind. Die bisherige Diskussion über den Ort der Solubilisation von chiralen Dotierstoffmolekülen hat ausschließlich qualitativen Charakter. Erst in jüngster Zeit hat es in unserem Arbeitskreis durch FIGGEMEIER [48] den ersten Versuch gegeben, den Aufenthaltsort mittels UV/VIS-Spektroskopie auch quantitativ zu bestimmen (vgl. Kapitel 3).

1.3.2 Orientierung

Für thermotrope chirale Mesophasen sind in der Vergangenheit bereits mikroskopische Modelle zum Verständnis des Transfers der chiralen Information auf die achirale Wirtsphase formuliert worden [49, 50]. Die Orientierung der chiralen Gastmoleküle wurde dabei aus der Messung des Lineardichroismus¹² abgeleitet und es wurde gefunden, dass sie eine entscheidende Einflußgröße ist. Solch ein Einfluß ist auch für lyotrope Systeme zu erwarten, auch wenn er bislang noch nicht untersucht worden ist. Als zusätzliches Problem muss bei den lyotropen Systemen zwischen der Orientierung des Dotierstoffes relativ zum Direktorfeld und zu den Tensidmolekülen der Micellen unterschieden werden. Man kann erwarten, dass bei Annahme eines dispersiven Mechanismus die Orientierung der Gastmoleküle relativ zum Direktorfeld und somit zur relativen Lage der umgebenden Micellen entscheidend ist. Bei einem sterischen Mechanismus, bei dem chiral verformte Micellen angenommen werden, sollte die Orientierung der Dotierstoffmoleküle zu den umgebenden Tensidmolekülen innerhalb der Micelle einen entscheidenden Einfluß haben. Wie bei allen anderen Einflußgrößen auch, kann sich die Orientierung sowohl auf die Ganghöhe als auch auf den Drehsinn der Helix auswirken und es ist sehr schwer, die Art und Weise der Abhängigkeit dieser beiden Größen

¹²Lineardichroismus: die Erscheinung, dass bei doppelbrechenden Substanzen ordentlicher und außerordentlicher Strahl verschiedene Absorptionskurven ergeben, deren Maxima sich deutlich voneinander unterscheiden können [22].

von der Orientierung zu quantifizieren. Es ist aber möglich, für Dotierstoffe, die selbst einen amphiphilen Charakter aufweisen und somit innerhalb der Micelle ebenfalls eine Vorzugsrichtung besitzen, die sterisch günstigste Orientierung abzuschätzen.

1.3.3 Konformation

In der jüngeren Vergangenheit ist sowohl für thermotrope als auch für lyotrope Flüssigkristalle, hier vor allem von RADLEY, der Einfluß verschiedener Konformationen¹³ der Dotierstoffmoleküle auf Ganghöhe und Helixdrehsinn beschrieben worden [51, 52, 53, 54]. RADLEY fand in lyotropen nematischen Systemen mit Aminosäuren als Dotierstoff eine Korrelation zwischen dem Verhältnis von Rotationsisomeren der Aminosäuren und der Helixganghöhe sowie dem Helixdrehsinn. Die Gesamtverdrillung (o. Gesamttwist) setzt sich dabei aus der Summe der Einzelverdrillungen der Konformationsisomeren nach folgender Gleichung zusammen [55]:

$$t_T = t_A + m_B (t_B - t_A) = m_A t_A + m_B t_B \quad (1.4)$$

- t_T = Gesamtverdrillung
- t_A = Verdrillung Rotationsisomer A
- t_B = Verdrillung Rotationsisomer B
- m_A = Molenbruch Rotationsisomer A
- m_B = Molenbruch Rotationsisomer B

Das Konformerenverhältnis ist abhängig von der Dotierstoffkonzentration und der Temperatur. Beide Abhängigkeiten wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Es gibt auch theoretische Untersuchungen über den Einfluß bestimmter Konformationen auf die Wirksamkeit chiraler Dotierstoffe. FERRARINI et al. haben den Einfluß des Torsionswinkel zwischen den Naphtylingen im Binaphthyl auf die Verdrillungsfähigkeit diskutiert [56].

1.3.4 Molekulare Chiralität

Nach einer weitverbreiteten Definition der Stereochemie ist Chiralität eine qualitative Eigenschaft: Ein Objekt, z. B. ein Molekül, ist entweder chiral oder achiral. Zur

¹³Konformation: Begriff aus der Stereochemie; Bezeichnung für die räumliche Anordnung von Atomen definierter Konstitution und Konfiguration. Verschiedene Konformationen werden durch Rotation um Einfachbindungen erzeugt und lassen sich nicht zur Deckung bringen. Im Gegensatz dazu wird bei verschiedenen Konfigurationen die Atomanordnung **nicht** berücksichtigt. Zur Umwandlung verschiedener Konfigurationen müssen Atombindungen getrennt und wieder neu gebildet werden [2].

Erklärung der Verdrillung einer chiral-nematischen Phase reicht diese Klassifizierung aber nicht mehr aus [57]. Es sind in den letzten Jahren verschiedene Maße entwickelt worden, um Chiralität zu quantifizieren. Eines dieser Chiralitätsmaße ist der Hausdorff-Chiralitätsparameter. Zur Bestimmung dieses Maßes werden die Punktmengen, die aus den Atomkoordinaten bestehen, von Bild und Spiegelbild eines Moleküls miteinander verglichen und die Position gesucht, bei der die Abstände zwischen zwei Atompaares der beiden Punktmengen minimal sind. Von dieser Menge der kleinsten Abstände ist der größte dann das Chiralitätsmaß, das ausschließlich auf geometrischen Parametern beruht [58, 59]. Ein weiterer Ansatz nutzt sogenannte intrinsische Chiralitätsindices [60]. Die Gesamtchiralität setzt sich dabei zusammen aus einem isotropen Anteil, der die chirale Wirkung in isotropen Lösungsmitteln wiedergibt, also beispielsweise die Drehung der Schwingungsebene von polarisiertem Licht, und einem anisotropen Anteil, der durch die Molekülform bestimmt wird. Der anisotrope Anteil gibt den Grad der Chiralität in verschiedenen Raumrichtungen wieder und ist ein Maß für die molekulare Chiralität. Ein weiteres Modell ist das sogenannte Oberflächen-Chiralitäts-Modell [56, 61, 62]. Dieses Modell geht davon aus, dass die molekulare Form des Dotierstoffes seine Ausrichtung in der nematischen Umgebung bestimmt. Ist das Molekül verdreht, kann es ein Drehmoment auf den lokalen Direktor ausüben, und die daraus folgende schichtweise Verdrehung des Direktorfeldes über größere Bereiche der nematischen Phase weitergeben. Die Asymmetrie des Dotierstoffes wird über statistische Berechnungen ermittelt, in denen die Abweichungen der Orientierung der Dotierstoffmoleküle vom energetischen Idealfall, der parallelen Ausrichtung zum Direktor der nematischen Phase, über eine tensorielle Entwicklung der freien Energie des gesamten Systems bestimmt wird [63]. Beide Aspekte, die Ausrichtung und die molekulare Chiralität der Dotierstoffmoleküle, werden in einem Chiralitäts-Ordnungs-Parameter zusammengefasst, der der theoretischen HTP des Systems proportional ist. Daneben gibt es noch Ansätze, die Chiralität über pseudoskalare Kräfte zu quantifizieren, wobei die Verdrillung benachbarter Moleküle durch kurzreichweitige biaxiale Wechselwirkungen entsteht [64, 65] und Arbeiten, in denen einzelnen Molekülgruppen unterschiedliche Rotationswinkel zugewiesen werden, die zusätzlich von der Molekülkonformation abhängen, aus denen dann die optische Gesamtrotaion bestimmt werden kann und aus der letztendlich Aussagen über die molekulare Chiralität abgeleitet werden können [66].

Eine ausführliche Untersuchung über den Einfluß der molekularen Chiralität auf das Verdrillungsvermögen findet sich bei FIGGEMEIER [48]. Die Anwendung des Hausdorff-Chiralitätsmaßes [67] auf je eine Serie Dotierstoffe in einem lyotropen und einem ther-

motropen System ergab, dass die Haussdorfflänge allein nicht ausreicht, um das Verdrillungsvermögen eines Dotierstoffes vorherzusagen. Eine gewisse Chiralität des Dotierstoffes ist natürlich Voraussetzung, eine entscheidende Einflußgröße ist aber die Ähnlichkeit zwischen Dotierstoff- und Wirtsphasenmolekül, die möglichst groß sein muss.

1.3.5 Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

Inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken können in flüssigkristallinen Systemen eine wichtige Rolle spielen. So werden in der Literatur Systeme beschrieben, bei denen eine flüssigkristalline Ordnung erst durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ermöglicht wird [68, 69]. *Inter*molekulare H-Brücken können bei den Wechselwirkungen der Tensidkopfgruppen mit den Dotierstoffmolekülen eine Rolle spielen, da durch die Wasserstoff-Brücke Ort, Orientierung und Ordnungsgrad des Dotierstoffes beeinflusst werden kann und somit auch der Chiralitätstransfer. *Intra*molekulare H-Brücken können ebenfalls auf den Chiralitätstransfer Einfluß nehmen, wenn man unterstellt, dass durch sie bestimmte Konformationen der Dotierstoffmoleküle bevorzugt werden, wodurch sich auch die molekulare Chiralität ändern kann. Ein weiteres Indiz für die Relevanz von H-Brücken ist das Ergebnis von FIGGEMEIER [48], dass bei Verwendung von homologen α -Hydroxycarbonsäuren und Aminosäuren als chiraler Dotierstoff stets die Carbonsäure der wirksamere Dotierstoff ist, was durch die höhere Bindungsstärke von OH-Wasserstoffbrücken erklärt wird. Es ist außerdem vorstellbar, dass intermolekulare H-Brücken beim Transport der Chiralität zwischen Micellen eine Rolle spielen, hierauf wird in den Abschnitten 4.3.2 und 5.4.2 näher eingegangen.

1.4 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Die Übertragung von Chiralität von einem Dotierstoffmolekül auf die nematische Phase wird, wie in Abschnitt 1.3 dargelegt, durch zahlreiche Einflußgrößen und Wechselwirkungen zwischen Dotierstoff und Wirtsphase bestimmt. Einen zusammenfassenden Überblick über dieses Wechselspiel gibt Abbildung 1.10.

In den bisher erschienenen Publikationen über chirale Induktion in flüssigkristallinen Systemen werden in der Regel nur isolierte Aspekte des Chiralitätstransfers betrachtet. In dieser Arbeit soll versucht werden, die wechselseitigen Beziehungen zwi-

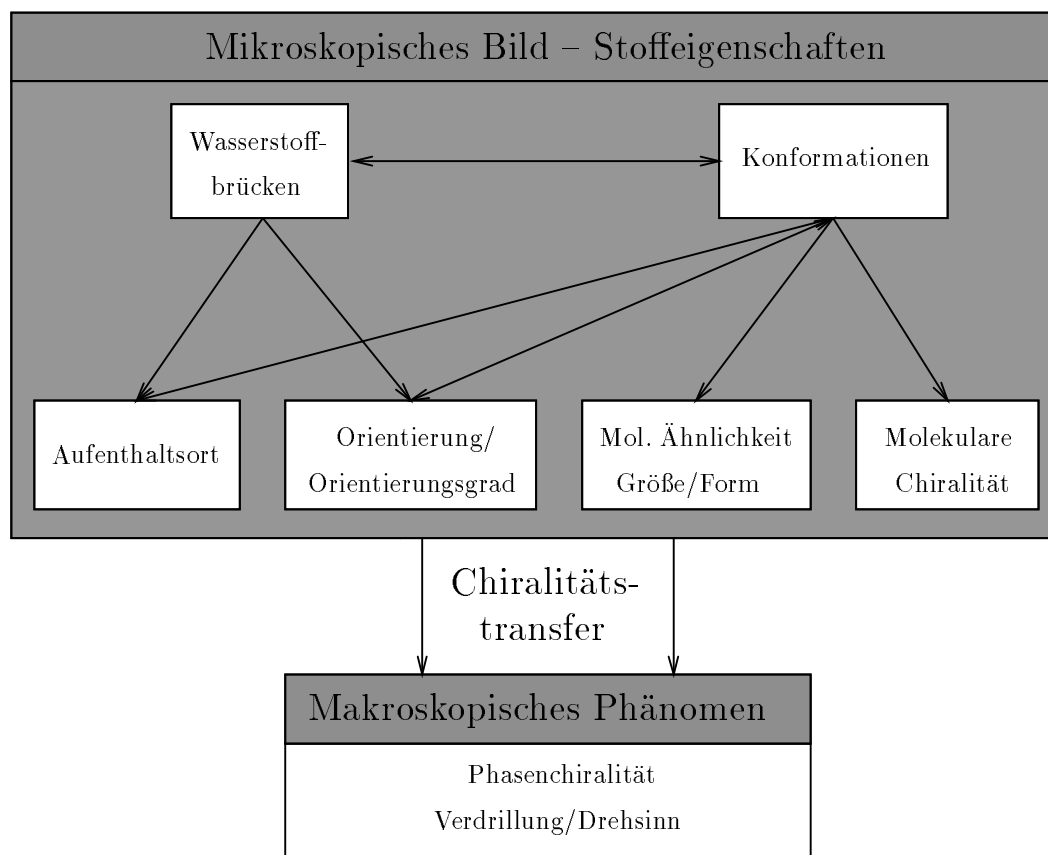


Abbildung 1.10: Aspekte des Chiralitätstransfers vom Dotierstoff auf die nematische Wirtsphase (aus [48])

schon einigen dieser Parameter zu diskutieren und die Erkenntnisse aus den gewonnenen experimentellen Daten mit diesem Schema in Beziehung zu setzen. Die experimentellen Untersuchungen konzentrieren sich dabei hauptsächlich auf die folgenden Teilaspekte:

1. Solubilisation und Aufenthaltort der Dotierstoffe

Die Eindringtiefe aromatischer Dotierstoffe in die Micelle wird mit Hilfe CD-spektroskopischer Untersuchungen bestimmt. Hierbei wird ausgenutzt, dass der Circular dichroismus von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Die Dotierstoffe werden zunächst in Lösungen bekannter Polarität untersucht und die Tensidproben anschließend mit diesen Ergebnissen verglichen. Als zweite analytische Methode wird die NMR-Spektroskopie verwendet. Hier lässt sich aus kleinen Änderungen der chemischen Verschiebungen Rückschlüsse abschätzen, bis zu welcher Position in der Alkylkette des Tensids Wechselwirkungen mit dem Dotierstoff stattfinden (Eindringtiefe).

2. Wirtsphasenabhängigkeit der Verdrillung

Ziel dieser Untersuchungen soll es sein, abzuschätzen, inwieweit das Verdrillungsvermögen eines chiral dotierten Systems von der gewählten Wirtsphase abhängig ist. Hierzu werden zum einen verschiedene Wirtsphasenklassen untersucht und zum anderen innerhalb einer Wirtsphasenklasse Veränderungen am Tensid vorgenommen. Es soll sich zeigen, ob bestimmte Dotierstoffe unabhängig von der Wirtsphase sehr gut verdrillen oder ob das Zusammenspiel zwischen beiden entscheidend ist.

3. Klassifizierung der Dotierstoffe

Es soll versucht werden, die untersuchten Dotierstoffe hinsichtlich der verschiedenen Mechanismen der Chiralitätsübertragung zu charakterisieren. Hierbei sollen neben den mechanistischen auch andere Eigenschaften berücksichtigt werden, z. B. stereochemische Gemeinsamkeiten oder ähnliche Aufenthaltsorte in den Micellen. Ein Fernziel ist es, ein Schema aufzustellen, mit dessen Hilfe es möglich ist, einige Eigenschaften neuer Dotierstoffe vorherzusagen, um die Untersuchungen bezüglich Verdrillungsvermögen oder Temperaturabhängigkeit dieser Systeme zu erleichtern.

4. Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe

Anhand der Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe soll versucht werden, Rückschlüsse auf den maßgeblichen Mechanismus des Chiralitätstransfers in den jeweiligen Systemen zu ziehen. Hierzu werden verschiedene theoretische Ansätze auf ihre Anwendbarkeit hin überprüft. Es sollen auch hier wiederum sowohl Wirtsphasen- als auch Dotierstoffeinflüsse untersucht werden.

Das oberste Ziel der Arbeit besteht darin, mit Hilfe der gesammelten Erkenntnisse verbesserte Modellvorschläge zum Mechanismus des Chiralitätstransfers zu machen. Dabei sollen inter- und intramicellarer Transfer getrennt voneinander behandelt und zu einem möglichst geschlossenen Bild zusammengefügt werden. Bei der Untersuchung des intermicellaren Transfers soll ein Schwerpunkt auf der Diskussion eines Übertragungsmechanismus über Wasserstoffbrücken liegen, da ein solcher Mechanismus bislang in der Literatur nicht diskutiert worden ist. Desweiteren soll untersucht werden, ob es sinnvoll ist, die Modellvorstellung des dispersiven Mechanismus zu modifizieren, da es im Grunde nur schwer erklärbar ist, wie die relativ schwache dispersive Wechselwirkung über den relativ großen Abstand zweier Micellen hinweg wirksam sein soll.

Zum Abschluß noch ein Zitat von PETER J. COLLINGS [4], das als eine zusätzliche Motivation zur Arbeit mit lyotropen Flüssigkristallen, und somit auch für diese Arbeit, angesehen werden kann:

... the importance of lyotropic liquid crystals has been completely overshadowed by thermotropic liquid crystals. Thermotropic liquid crystals caught the imagination of researchers at the right time and are tremendously successful in display devices ... Lyotropic liquid crystals, however, are connected with things that are taken for granted and not seen as technologically important. This is a pity because research into lyotropic liquid crystals still has much potential ... There will always be a need for better, more effective detergents ... Most importantly, life itself is based on lyotropic liquid crystal systems, and it seems certain that future biomedical research will include studies into the lyotropic liquid crystalline structure of life systems. Overall, lyotropic liquid crystals look to have a very significant future; after all, we all know how important life is.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Flüssigkristalline Systeme – Wirtsphasen

2.1.1 N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromide

Wie in Abschnitt 1.2.2 beschrieben, können in lyotropen nematischen Phasen durch Zusatz chiraler Dotierstoffe Helixstrukturen induziert werden. In dieser Arbeit werden ausschließlich Wirtsphasen untersucht, die nematische Scheibchenphasen ausbilden. Diese haben den Vorteil, dass sich die durch Dotierung gebildeten chiral-nematischen Phasen aufgrund der bereits beschriebenen Bildung der Fingerprinttexturen gut mit Hilfe handelsüblicher Polarisationsmikroskope untersuchen lassen. Die erste untersuchte Wirtsphasenklasse sind ternäre Gemische aus N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromiden, n-Dekanol und Wasser. Die Strukturformel der quaternären Ammoniumbromide ist in Abbildung 2.1 aufgeführt. In dieser Klasse sind bereits mehrere nematische Wirts-

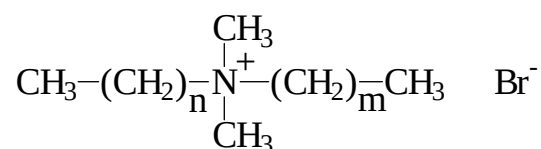


Abbildung 2.1: Strukturformel der N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromide

phasen literaturbekannt [70, 71, 32], die bestehende Liste konnte durch diese Arbeit aber noch erweitert werden. Die Phasendiagramme der untersuchten Systeme sind alle sehr ähnlich, eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 2.2. Neben der

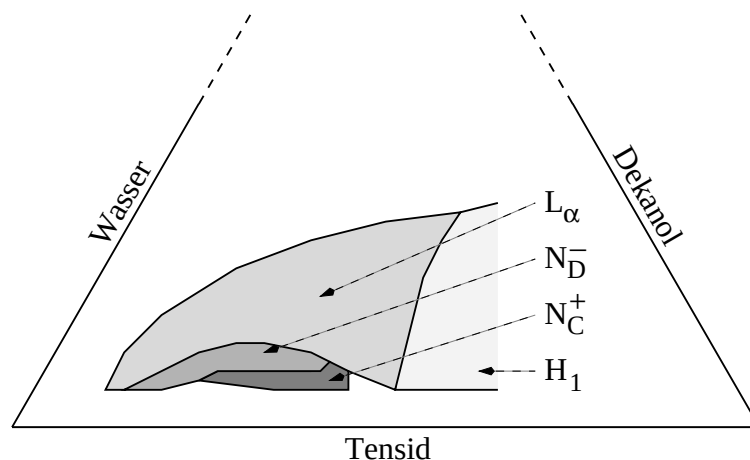


Abbildung 2.2: Schematisches Phasendiagramm der ternären Systeme aus N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromid/n-Dekanol/Wasser

gewünschten N_D^- -Phase findet man, bei geringeren Dekanolgehalten, auch eine N_C^+ -, sowie eine hexagonale und eine lamellare Phase. Der Stabilitätsbereich der N_D^- -Phase ist relativ klein (ca. 5 % Tensid und 1 % Dekanol), die gewählten Zusammensetzungen sind diejenigen, bei denen die N_D^- -Phase über den größten Temperaturbereich stabil ist. Die untere Phasenübergangstemperatur ist in allen Fällen $< 10^\circ\text{C}$ und wurde aus apparativen Gründen nicht bestimmt. Die genauen Zusammensetzungen der Wirtsphasen¹ finden sich in Tabelle 2.1. Die Tenside wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Das n-Dekanol ($M = 158,28\text{ g/mol}$) stammt von der Firma Janssen (Reinheit 99 %). Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet (HERAEUS BI 18). Zur Homogenisierung der Mischungen wurden die Substanzen in Messkolben eingewogen und entweder im Wasserbad bei ca. 50°C mit einem Magnetrührer gerührt oder in einem Staudingerrad rotierend im entsprechend temperierten Trockenschrank für jeweils mindestens 24 Stunden homogenisiert. Ob tatsächlich eine nematische Scheibchenphase vorliegt, zeigen folgende Tests: Ein Tropfen der Wirtsphase wird auf einen Objektträger gegeben und abgedeckt. Handelt es sich um eine Scheibchenphase, bilden sich an den Rändern der Probe nach einigen Minuten üblicherweise typisch lamellare Strukturen (oily streaks) aus, da durch Wasserverdunstung die Tensidkonzentration steigt und dort, wie im Phasendiagramm zu erkennen, eine lamellare Phase liegt. Bei einer

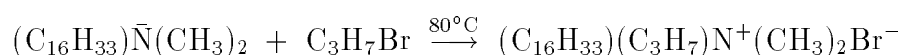
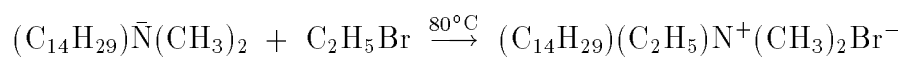
¹In diesem Abschnitt beziehen sich die Abkürzungen nur auf das Tensid, im weiteren Verlauf jedoch auf die kompletten Wirtsphasen.

Stäbchenphase findet man dagegen in der Regel typische hexagonale Strukturen. Eine zweite Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Stäbchen- und Scheibchennematen ergibt sich aus ihrem unterschiedlichen Strömungsverhalten beim Einsaugen in dünne Glaskapillaren (Microslides, Fa. CAMLAB). Stäbchenmicellen richten sich beim Einsaugen mit ihrer langen Aggregatachse parallel zur Längsachse der Micellen (y-Achse) aus (siehe Abbildung 2.3, S. 30). Diese Orientierung bleibt einige Zeit erhalten und man findet im Polarisationsmikroskop bei Drehung um die z-Achse eine winkelabhängige Doppelbrechung, während Scheibchenmicellen diesen Effekt nicht zeigen.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung der untersuchten ternären Wirtsphasen

Wirtsphase	C14C1	C14C2	C16C1	C16C2	C16C3
n (s. Abb. 2.1)	13	13	15	15	15
m	0	1	0	1	2
Tensid [%]	30,2	36,2	23,1	28,3	31,5
n-Dekanol [%]	4,9	6,0	3,6	4,3	4,3
Wasser [%]	64,9	57,8	73,3	67,4	64,2
M _W [g/mol]	336,41	350,44	364,46	378,48	392,52
C	2,9	2,7	2,8	2,7	3,0
$\Delta\chi$	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0
Quelle	Fluka	eig. Synth.	Fluka	Merck	eig. Synth.
Reinheit	> 98 %	> 90 %	98 %	> 98 %	> 90 %
T _{NI} [°C]	20,6	18,3	38,1	32,1	25,2
T _{NL} [°C]	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

Die nicht kommerziell erhältlichen Tenside wurden selbst synthetisiert. Die Reaktion ist eine Quaternisierung zwischen einem tertiären Amin² und dem entsprechenden Alkylhalogenid [71, 72]. Die Reaktionsgleichungen für C14C2 und C16C3 lauten:



²Die für die Synthesen benötigten Alkyldimethylamine wurden freundlicherweise von der Firma Hoechst (Gendorf) zur Verfügung gestellt.

0,2 mol Alkyldimethylamin und 0,22 mol Alkylbromid werden in einem Dreihalskolben langsam bei Raumtemperatur zu 200 ml Acetonitril gegeben und das zweiphasige Reaktionsgemisch unter Rückfluß möglichst langsam (mind. 30 min) auf 80 °C erwärmt. Es wird solange bei 80 °C gerührt, bis eine einphasige, leicht gelbliche Lösung entsteht (10 - 30 min). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt anschließend dreimal aus einem Gemisch aus Ethylacetat und wenig Ethanol (ca. 10 %) umkristallisiert. Das Produkt wird dann im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält feine Nadeln. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 % und 70 %. Reinheitskriterium für die Tenside sind die Klärpunkte der nematischen Phasen, deren Werte aus zahlreichen Untersuchungen bekannt sind.

Die nematische Scheibchenphase im System C14C2/Dekanol/Wasser ist bislang noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Dies liegt an ihrer niedrigen Klärtemperatur, was dazu führt, dass die Phase mit vielen handelsüblichen Heiztischen ohne Kühlmöglichkeit nicht zu erkennen ist und sie somit in früheren Untersuchungen wahrscheinlich übersehen wurde.

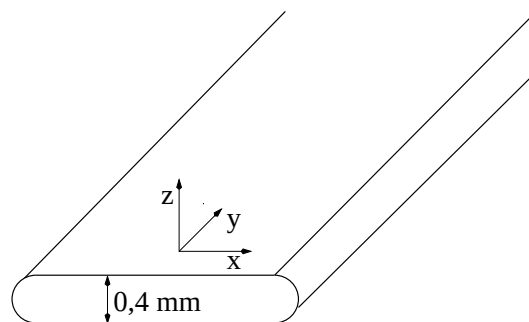


Abbildung 2.3: Darstellung der Koordinaten eines Microslides

Neben den beiden oben genannten Tensiden ist noch ein weiterer Vertreter dieser Klasse synthetisiert worden: N-Octadecyl-N-ethyl-N,N-dimethyl-ammoniumbromid (C18C2). Die Synthese und Aufarbeitung entsprach der oben angeführten Vorschrift. In diesem System ist ebenfalls eine nematische Stäbchenphase bekannt (22,5 % Tensid) [71] und daher ist auch hier versucht worden, durch Dekanolzusatz eine Scheibchenphase zu induzieren, was aber nicht gelungen ist. Bis zu einem Dekanolgehalt von 2,5 % erhält man klare und hochviskose Lösungen, die im Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung zeigen. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um kubische Phasen. Bei höheren Dekanolgehalten werden die Lösungen deutlich weniger viskos, dafür aber doppelbrechend. Die Texturen zeigen breite oily streaks und Netzwerkstrukturen, was auf lamellare Phasen hindeutet. Eine mögliche Erklärung für dieses Phasenverhalten kann aus Neutronen-Streu-Experimenten abgeleitet werden [73]. Diese Untersuchungen zeigten, dass sich Cotenside nicht, wie man aus Entropiegründen erwarten würde, statistisch in den Micellen verteilen, sondern sich be-

vorzugt an den Bereichen geringster Oberflächenkrümmung anreichern, die daher nicht stufenlos variiert werden kann [73]. Es ist außerdem gezeigt worden, dass die Bildung nematischer Scheibchen- aus Stäbchenphasen am besten gelingt, wenn sich Tensid und Cotensid nicht zu stark in Kettenlänge und Kopfgruppenplatzbedarf unterscheiden [71, 74]. Je mehr sich die Kopfgruppen in ihrer Größe voneinander unterscheiden, desto wahrscheinlicher wird es, dass durch geringe Fluktuationen des Verhältnisses von Tensid zu Cotensid in den Micellen die nematische Phase instabil wird und sich eine lamellare Phase bildet, die diese Fluktuationen der Cotensid-Konzentration durch Deformationen der Lamellen ausgleichen kann, wie dies in Abbildung 1.4(a) (S. 10) angedeutet ist.

2.1.2 Perfluorierte Alkanoate

Die zweite Wirtsphasenklasse, die intensiv untersucht wurde, sind binäre Mischungen aus perfluorierten Alkanoaten (Carbonsäuresalzen, Abbildung 2.4) und Wasser, zu denen auch das bereits erwähnte Cäsiumpentadecafluorooctanoat (Cs-C8)³. Auch in

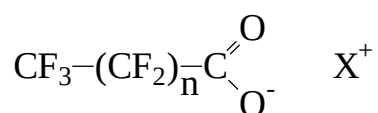


Abbildung 2.4: Strukturformel der perfluorierten Alkanoate

dieser Klasse gibt es mehrere, in der Literatur gut charakterisierte Systeme, die alle eine nematische Scheibchenphase (N_D^+) ausbilden, die sich sowohl in der Kettenlänge als auch im Gegenion unterscheiden [7, 75, 76, 77, 78]. Die hervorstechende Eigenschaft dieser Systeme ist der hinsichtlich Konzentration (Δc bis zu 30 %) und Temperatur (ΔT bis zu 6 °C) große Stabilitätsbereich der diskotischen nematischen Phase, die außerdem ohne Zusatz eines Cotensids gebildet wird. Die Phasendiagramme dieser Systeme haben alle einen ganz ähnlichen Aufbau, als Beispiel ist in Abbildung 2.5 das von Cs-C8/Wasser dargestellt. Die Phasendiagramme sind sogar so ähnlich, dass es möglich ist,

³In diesem Abschnitt werden durch die Abkürzungen die Tenside bezeichnet, in den späteren Kapiteln dagegen die Wirtsphasen.

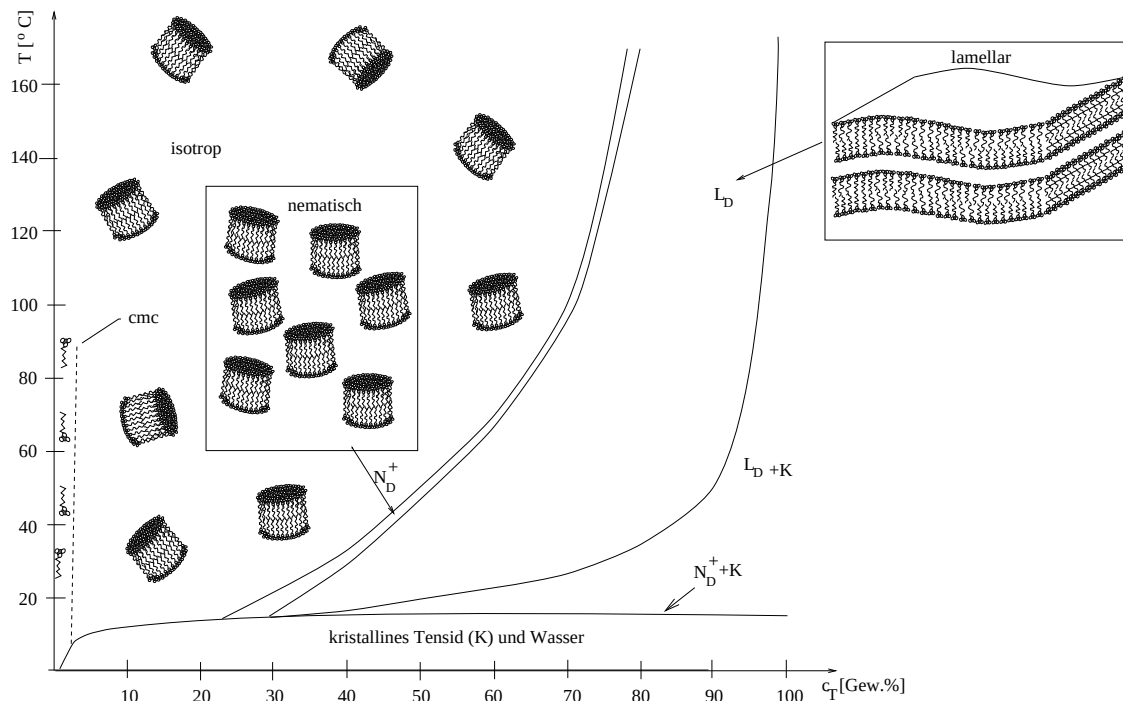


Abbildung 2.5: Phasendiagramm des Systems Cs-C8/Wasser

für mehrere Cäsiumperfluoroalkanoate unterschiedlicher Kettenlänge ein „universelles Phasendiagramm“ zu erstellen [75], in dem statt absoluter Werte nur Konzentrations- und Temperaturverhältnisse angegeben sind. Die Zusammensetzungen der untersuchten Wirtsphasen finden sich in Tabelle 2.2. Auch hier wird ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet und die Mischungen werden entweder auf einem Magnetrührer oder in einem Staudingerrad im Trockenschrank bei ca. 50 $^{\circ}\text{C}$ homogenisiert. Die Synthese der Tenside ist eine Ionenaustauschreaktion. Die gewünschte Perfluoroalkansäure wird mit dem entsprechenden Hydroxid umgesetzt. Das Rohprodukt wird anschließend mehrfach in einer 1:1-Mischung aus iso-Propanol und n-Hexan umkristallisiert. Reinheitskriterium ist auch hier wiederum der Klärpunkt der Wirtsphase.

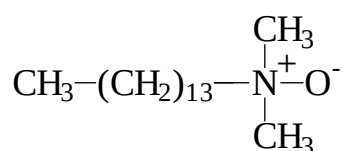
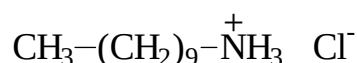
2.1.3 Weitere Wirtsphasen

Neben den bisher genannten Wirtsphasen, mit denen der Großteil der Untersuchungen durchgeführt wurde, kamen bei einigen Messungen noch zwei weitere Wirtsphasen zum Einsatz. Hierbei handelt es sich, wie bei den Dialkyldimethylammoniumbromiden, um

Tabelle 2.2: Zusammensetzung der untersuchten binären Wirtsphasen

Wirtsphase	Cs-C7	Cs-C8			Cs-C9	A-C8		A-C9	TMA-C9
n (s. Abb. 2.4)	5	6			7	6		7	7
X ⁺	Cs ⁺	Cs ⁺			Cs ⁺	NH ₄ ⁺		NH ₄ ⁺	N(CH ₃) ₄ ⁺
Tensid [%]	60	40	50	60	40	40	50	40	35
Wasser [%]	40	60	50	40	60	60	50	60	65
M _W [g/mol]	495,97	545,97			595,97	431,10		481,11	537,0
Δχ	> 0	> 0			> 0	> 0		> 0	> 0
Quelle	Synthese	Synthese			Synthese	Fluka		Synthese	Synthese
Reinheit	> 90 %	> 90 %			> 90 %	> 98 %		> 90 %	> 90 %
T _{NI} [°C]	20,0	27,0	41,2	70,4	72,0	9,8	28,7	59,5	39,0
T _{NL} [°C]	14,5	20,6	35,6	66,1	66,2	–	21,9	53,2	35,0

ternäre Mischungen: Tetradecyldimethylaminoxid⁴ (24,0 % C14AO, 3,0 % n-Dekanol, 73,0 % Wasser) [79, 80] und Decylammoniumchlorid (46,0 % DACl, 4,6 % NH₄Cl, 49,4 % Wasser) [81]. C14AO wurde als wässrige, ca. 30%-ige Lösung geliefert. Das

**(a)** Tetradecyldimethylamin-oxid**(b)** Decylammoniumchlorid**Abbildung 2.6:** Strukturformeln der weiteren verwendeten Wirtsphasen

Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und das Tensid dann unter Vakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Zusammensetzung der Wirtsphase ist ausgehend von Literaturangaben hinsichtlich des Stabilitätsbereiches der nematischen Scheibchenphase optimiert worden. Decylammoniumchlorid wurde aus der Umsetzung von Decylamin mit Salzsäure erhalten. Ammoniumchlorid wird

⁴Das Tensid wurde freundlicherweise von Hoechst (Gendorf) zur Verfügung gestellt.

im System mit DACl als Elektrolyt verwendet und soll die Ladungsdichte der Micellhülle erhöhen und hat somit einen ähnlichen Effekt wie die langkettigen Alkohole als Cotensid in den ternären Ammoniumbromidsystemen. Die Strukturen der beiden Tenside sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

Die Wirtsphasen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, werden zum überwiegenden Teil aus ionischen Tensiden gebildet. Neben der anionischen und der kationischen Wirtsphasenklasse wird mit C14AO ein ampholytisches Tensid untersucht. In der Reihe der Aminoxide gibt es noch weitere Systeme, die ebenfalls eine nematische Scheibchenphase ausbilden [79], die in dieser Arbeit aber nicht näher untersucht worden sind. Ionische Tenside sind dadurch gekennzeichnet, dass sich im äußeren Bereich der Micellen eine geladene Doppelschicht (edl)⁵ befindet. Um abschätzen zu können, wie groß die Rolle dieser Doppelschicht bei dem Chiralitätstransfer ist, ist es nötig, auch nichtionische Wirtssysteme zu untersuchen. Hier ergeben sich jedoch einige Schwierigkeiten. In der Literatur ist bislang nur ein nichtionisches Tensid bekannt, das eine N_D-Phase ausbildet [82]. Dieses ist nicht kommerziell erhältlich und die Synthesevorschrift ist in der Literatur nicht näher spezifiziert. Es ist außerdem fraglich, inwieweit Schlüsse, die aus der Untersuchung eines einzigen Systems resultieren, allgemein anwendbar sind.

2.2 Chirale Dotierstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene Gruppen chiraler Dotierstoffe untersucht. Die Strukturformeln finden sich in den Abbildungen 2.7 bis 2.10, die dazugehörigen Daten in der Tabelle 2.3.

1. α -Hydroxycarbonsäuren (Abbildungen 2.7(a) bis 2.7(e)):

eine homologe Reihe von vier aromatischen Säuren (MA, PLA, HPBA, HPPA) sowie ein aliphatischer Vertreter (HHMA), der statt des Phenylringes einen Cyclohexylrest trägt; diese Dotierstoffe verfügen nur über ein chirales Zentrum.

2. Binaphthalindiylhydrogenphosphat (BNDHP, Abbildung 2.7(f)):

ein verbrücktes, inhärent dissymmetrisches Molekül, das über kein chirales Kohlenstoffatom verfügt. BNDHP ist ein Vertreter aus einer Klasse gut untersuchter,

⁵edl = *electric double layer*

verbrückter Binaphthalinderivate, die sowohl in lyotropen als auch in thermotropen Systemen Verwendung finden [83, 84].

3. aliphatische Zuckertenside (Abbildung 2.8):

eine homologe Reihe mit drei Molekülen konstanter Alkylkettenlänge (C12), sowie einem (Glu β OC12), zwei (Mal β OC12) und drei (Malt β OC12) Zuckerringen; außerdem ein Vertreter mit kürzerer Alkylkette (Glu β OC10); die chiralen Zentren befinden sich an den Zuckerringen. Im Unterschied zu den anderen Dotierstoffen bilden die Zuckertenside selbst ebenfalls thermotrope und lyotrope flüssigkristalline Phasen [85, 86]. Sie finden auch als umweltverträgliche Wasch- und Reinigungsmittel Verwendung [87].

4. Steroid-Alkaloide (Abbildungen 2.9 und 2.10):

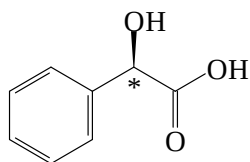
drei Naturstoffe aus der Gruppe der Solanum-Alkaloide (Nachtschattengewächse): Tomatin (aus der Tomate), Solanin und Chaconin (aus Tomate u. Kartoffel); sowie ein Digitalis-Glykosid: Digitoxin (aus Fingerhut); an die Steroid-Gerüste sind mehrere Zuckerringe gebunden; chirale Zentren befinden sich in beiden Molekülteilen. Auch die Steroide ohne die Zuckerringe sind effektive Dotierstoffe: Tomatidin, Solanidin und Digitoxigenin.

5. Hydroxypropylcellulose (Abbildung 2.7(g)):

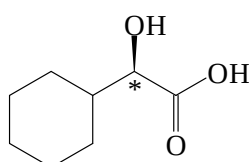
ein polymerer Dotierstoff mit drei unterschiedlichen Polymerisationsgraden und somit unterschiedlichen Molmassen:

Cel80 ($M = 80000 \text{ g/mol}$), Cel100 ($M = 100000 \text{ g/mol}$) und Cel370 ($M = 370000 \text{ g/mol}$), die chiralen Zentren befinden sich an dem Zuckergerüst. Ähnlich wie bei den Zuckertensiden, gibt es auch Cellulosederivate, die selbst über flüssigkristalline Eigenschaften verfügen [88, 89].

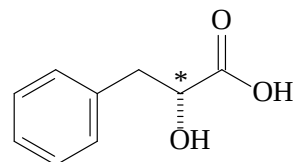
Neben diesen Dotierstoffen sind in einigen Fällen noch die Ergebnisse von weiteren Dotierstoffen, insbesondere weiterer Zuckertenside und Steroidderivate, die ebenfalls im Arbeitskreis Physikalische Chemie untersucht wurden, hinzugezogen worden. Diese werden dann an den entsprechenden Stellen extra eingeführt und vorgestellt.



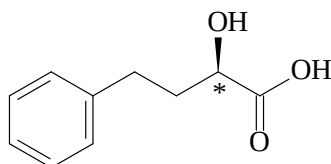
(a) R(-)-Mandelsäure
(MA)



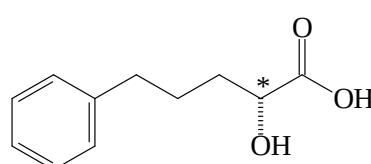
(b) R(-)-Hexahydro-
mandelsäure
(HHMA)



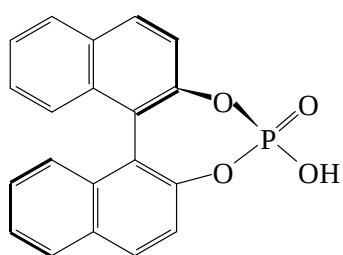
(c) S(-)-Phenylmilchsäure
(PLA)



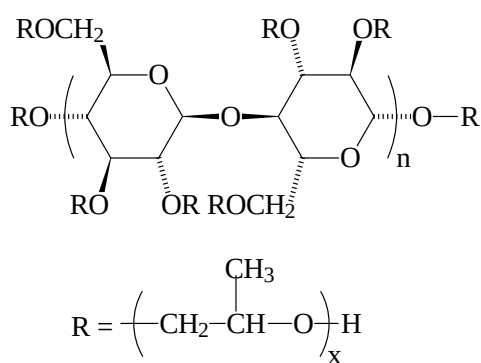
(d) R(-)-2-Hydroxyl-4-phenyl-
butansäure (HPBA)



(e) S(-)-2-Hydroxyl-5-phenyl-
pentansäure (HPPA)

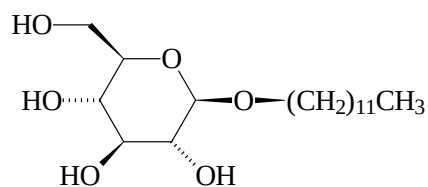


(f) R(-)-1,1'-Binaphthalin-
2,2'-diyl-hydrogenphosphat
(BNDHP)

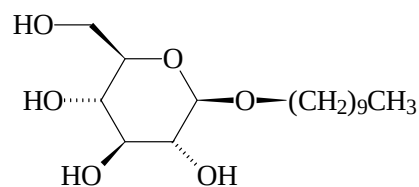


(g) Hydroxypropylcellulose
(Cel80, Cel100, Cel370)

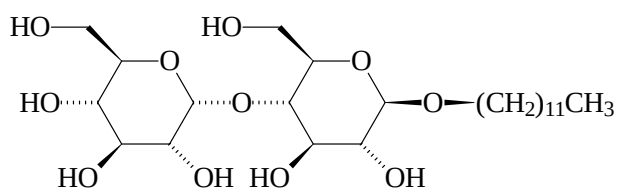
Abbildung 2.7: Molekülstrukturen der verwendeten Dotierstoffe



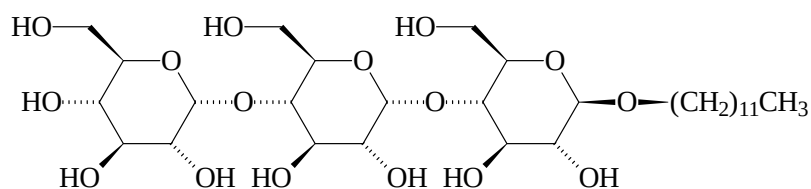
(a) n-Decyl- β -D-glucopyranosid
(Glu β OC10)



(b) n-Dodecyl- β -D-glucopyranosid
(Glu β OC12)

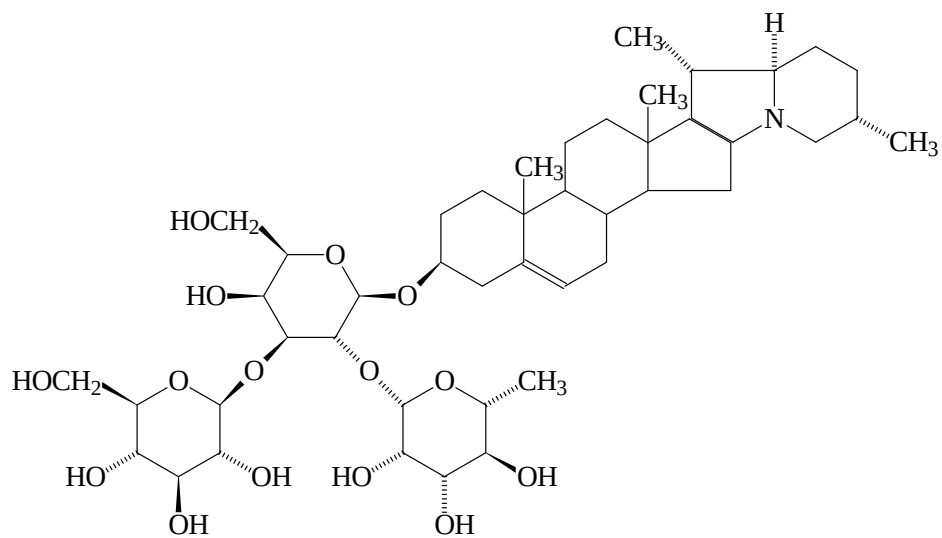


(c) n-Dodecyl- β -D-maltosid $\hat{=}$ n-Dodecyl-O⁴- α -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranosid (Mal β OC12)

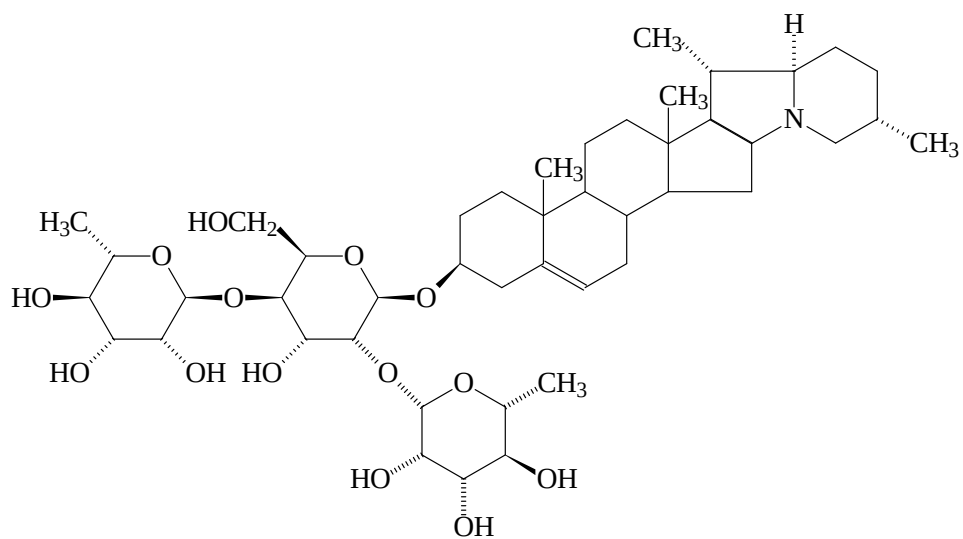


(d) n-Dodecyl- β -D-maltotriosid (Maltri β OC12)

Abbildung 2.8: Molekülstrukturen der verwendeten Dotierstoffe



(a) α -Solanin (Solatunin)



(b) α -Chaconin

Abbildung 2.9: Molekülstrukturen der verwendeten Dotierstoffe

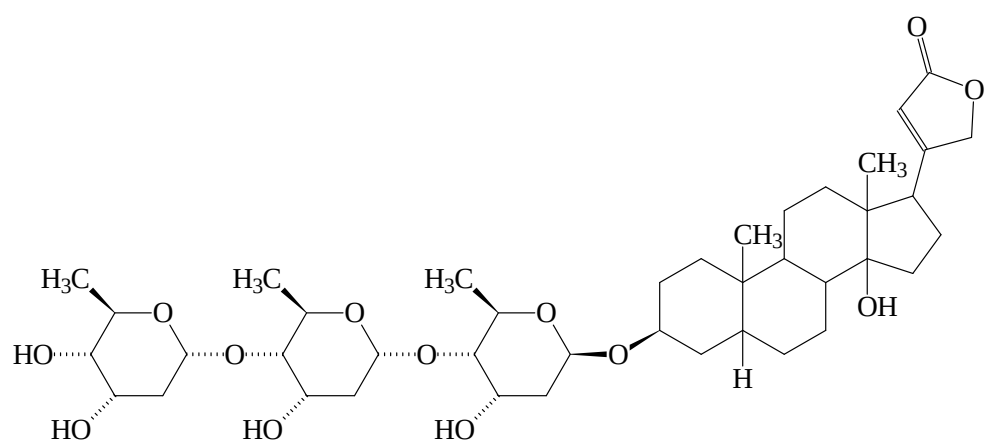
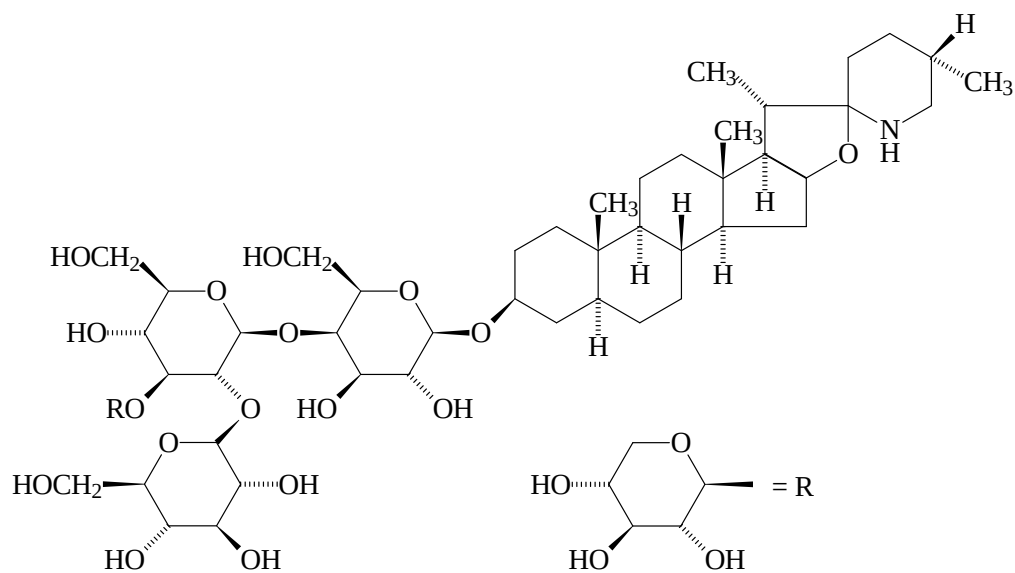


Abbildung 2.10: Molekülstrukturen der verwendeten Dotierstoffe

Tabelle 2.3: Abkürzungen und Spezifikationen der verwendeten Dotierstoffe

Abkürzung	Hersteller	Reinheit	Molmasse [g/mol]	CAS-Nr. ⁶
MA	Merck	> 99 %	152,15	[611-71-2]
HHMA	Fluka	99 %	158,20	[53585-93-6]
PLA	Fluka	> 99 %	166,18	[20312-36-1]
HPBA	Aldrich	99 %	180,20	[29678-81-7]
HPPA	Synthese ⁷	> 98 %	194,22	
BNDHP	Fluka	> 98 %	348,30	[39648-67-4]
Glu β OC10	Sigma	98 %	320,40	[58846-77-8]
Glu β OC12	Sigma	98 %	348,50	[59122-55-3]
Mal β OC12	Sigma	98 %	510,60	[69227-93-6]
Maltri β OC12	Synthese ⁸	?	672,70	
Tomatin	Fluka	99 %	1034,22	[17406-45-0]
Tomatidin	Sigma	$\approx$ 90 %	415,66	[77-59-8]
Chaconin	Fluka	> 99 %	852,07	[20562-03-2]
Solanin	Fluka	> 99 %	868,04	[20562-02-1]
Solanidin	Sigma	98 %	397,64	[80-78-4]
Digitoxin	Aldrich	97 %	764,95	[71-63-6]
Digitoxigenin	Aldrich	98 %	374,52	[143-62-4]
Cel80	Aldrich	> 99 %	80000	[9004-64-2]
Cel100	Aldrich	> 99 %	100000	
Cel370	Aldrich	> 99 %	370000	

⁶CAS-Nummer: Chemical Abstracts Service Registry Number; Bezeichnung für eine Nummer, die vom Chemical Abstracts Service seit 1965 zur eindeutigen Kennzeichnung von chemischen Stoffen verwendet wird [2].

⁷Synthetisiert von S. Bernhard, M. John u. J. Küpke (Organische Chemie, Universität-GH Paderborn). Die absolute Konformation ist mit Hilfe der Oktantenregel aus CD-Spektren bestimmt worden [90]. Die Oktantenregel ist eine halbempirische Regel, die einen Zusammenhang zwischen der Molekülgeometrie und dem Vorzeichen des Cotton-Effektes (siehe Abschnitt 2.6, Seite 43) herstellt.

⁸Synthetisiert von dem Arbeitskreis PD Dr. V. Vill, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg.

2.3 Probenpräparation

Zur Dotierung der flüssigkristallinen Proben wurden ein bis zwei Gramm der Wirtsphase mit der entsprechenden Dotierstoffmenge in verschließbare Probengläschen (Fa. Neolab) eingewogen und mindestens 48 Stunden an einem Staudingerrad bei ca. 40 °C im Trockenschrank rotierend homogenisiert. Schwerlösliche Proben wurden vorher zusätzlich noch ca. 15 Minuten mit Ultraschall behandelt. Der Dotierstoffgehalt x in den jeweiligen Proben ist definiert als der prozentuale Stoffmengenanteil des Dotierstoffes an den aggregierenden Substanzen:

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

- x = Dotierstoffgehalt
- n = Stoffmenge
- D = Dotierstoff
- T = Tensid
- C = Cotensid

Bei den Proben, die mit Hydroxypropylcellulose dotiert sind, wird der Dotierstoffgehalt in Gew.-% an der Gesamtmasse der Probe angegeben, um die Vergleichbarkeit mit Literaturdaten zu wahren [91], da eine Angabe gemäß der obigen Formel hier nicht sinnvoll ist.

Die gelösten Proben werden zur mikroskopischen Untersuchung in Microslides eingezogen und diese an beiden Seiten mit Parafilm[®] verschlossen. Diese Methode hat sich für alle Proben, die nicht längere Zeit über 40 °C temperiert werden müssen, bewährt. Bei höheren Temperaturen ist der Parafilm[®] nicht mehr stabil und wird undicht. Diese Proben werden ebenfalls mit einer möglichst dünnen Schicht Parafilm[®] verschlossen und beide Enden des Microslide dann mit einem schnellaushärtenden Epoxy-Kleber (UHU plus[®]) auf einen Objektträger geklebt. Diese Präparate können auf Temperaturen von 70 °C ohne größere Wasserverluste erwärmt werden.

2.4 Polarisationsmikroskopie

Lyotrope Flüssigkristalle zeigen unter dem Polarisationsmikroskop Texturen, die die Bestimmung der jeweiligen Phasen ermöglichen. Im Gegensatz zu thermotropen Flüssigkristallen sind die Übergänge in lyotropen Systemen zum Teil sehr unscharf, d. h. die

Übergangstemperaturen sind nicht so genau zu bestimmen. Dies hat zur Folge, dass in diesen Systemen Phasenübergänge und besonders Übergänge in Zweiphasengebiete nicht ohne weiteres erkannt werden können. Hierzu bedarf es einer genügend großen experimentellen Erfahrung. Die Eindeutigkeit der Zuordnung hängt zusätzlich von der Probenpräparation ab. Proben, die zwischen Objektträger und Deckgläschen aufgebracht werden, zeigen aufgrund der geringen Schichtdicke und den damit einhergehenden stärkeren Randeffekten deutlichere Texturen als Proben, die in Kapillaren präpariert werden. Der Nachteil der ersten Präparationsart ist der große Wasserverlust bei hohen Messtemperaturen und damit eine Verfälschung der Messergebnisse. Daher wurde weitestgehend auf die Deckgläschenpräparation verzichtet. In der Regel wurden die Proben in 0,4 mm dicke Microslides (Fa. Camlab) eingezogen (siehe Abbildung 2.3, S. 30).

Zur mikroskopischen Untersuchung der Phasenübergänge und Bestimmung der Helixganghöhen durch Messen der Fingerprint-Abstände standen ein Mikroskop des Typs Orthoplan der Firma Leitz mit einem Okularmikrometer (LEITZ RZD-DO) und ein Mikroskop vom Typ Laborlux 12 Pol (Leitz) mit einem Messfadenkreuz (KAPPA MFK1) und CCD⁹-Videokamera (KAPPA CF11/3) zur Verfügung, sowie für beide Mikroskope zusätzlich noch ein Fotoaufsatz (Vario Orthomat, Leitz). Die Temperierung wurde auf einem Heiztisch mit Peltierelementen¹⁰ durchgeführt. Diese Heiztische haben den großen Vorteil, dass sie auf Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur gekühlt werden können. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Der Hauptanteil des Fehlers ist auf Umgebungseinflüsse, wie Luftzug, zurückzuführen. Die Zeitdauer zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes ist bei lyotropen Flüssigkristallen stark von dem jeweiligen System, d. h. sowohl von der Wirtsphase als auch vom Dotierstoff, abhängig. Sie reicht von wenigen Minuten bis einer Stunde bei den perfluorierten Alkanoaten bis zu mehreren Stunden bis zwei Tagen bei den Dialkyldimethylammoniumbromiden.

⁹CCD = Charge Coupled Device: Umschreibung für eine bestimmte Art von lichtempfindlichen Halbleiter-Elementen, die eine interne Umsetzung (analog/digital) von durch Belichtung erzeugten elektrischen Ladungen im Chip von 0 bis 255 (0 ist am dunkelsten und 255 am hellsten) vornimmt.

¹⁰Eigenbau von Dipl.-Ing. R. Oesterhaus im FB Chemie, Universität-GH Paderborn.

2.5 Bestimmung der Helixganghöhe

Die einfachste Methode zur Bestimmung der Helixganghöhe lyotroper nematischer Scheibchensysteme ist das direkte Ausmessen der Fingerprinttexturen zwischen gekreuzten Polarisatoren. Diese Methode kann für Ganghöhen zwischen ca. 10 und 250 μm angewendet werden. Bei kleineren Ganghöhen sind die Fingerprints bereits so fein, dass ein Ausmessen nicht mehr möglich ist. Bei diesen Proben bietet sich die Bestimmung der Ganghöhe durch Laserbeugung an. Da die Helixachse in den Microslides senkrecht zum einfallenden Licht orientiert ist, verhalten sich die Proben wie Beugungsgitter. Aus dem Abstand der Beugungsmaxima erster Ordnung vom Maximum nullter Ordnung kann die Ganghöhe aus folgender Formel bestimmt werden:

$$p = \frac{2 \lambda_L}{\sin[\arctan(r/l)]} \quad (2.2)$$

- p = Helixganghöhe
- λ_L = Wellenlänge des Laserlichtes: 543,5 nm
- r = Abstand Beugungsmaximum – Maximum nullter Ordnung
- l = Abstand Probe – Schirm

Mit der Laserbeugungsmethode lassen sich Helixganghöhen bis zu ca. 50 μm bestimmen [92]. Da die Helixganghöhen von chiral-nematischen lyotropen Phasen in der Regel um ein bis zwei Größenordnungen größer sind als die Wellenlängen von sichtbarem Licht, ist in der Regel keine Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht gemäß der de Vries-Beziehung [93] zu erwarten. Die Bestimmung der Helixganghöhe über die Messung des Circular dichroismus, wie sie bei thermotropen Flüssigkristallen häufig durchgeführt wird, ist bei lyotropen Systemen nur in Ausnahmefällen möglich.

2.6 CD-Spektroskopie

Der Circular dichroismus (CD) ist die Differenz der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r$. Im Bereich einer Absorptionsbande tritt eine anomale ORD-Kurve (optische Rotationsdispersion) auf, deren Verlauf dem des Brechungsindizes n von nicht polarisiertem Licht entspricht. Da sich die Brechungsindizes von rechts- und linkszirkular polarisiertem Licht geringfügig unterscheiden, ist die Rotationsdispersion der Differenz der Brechungsindizes proportional. Außerdem ist das Absorptionsvermögen für rechts- und linkszirkular polarisiertes

Licht unterschiedlich, d. h. $\varepsilon_l \neq \varepsilon_r$. Die beiden Effekte, anomale optische Rotationsdispersion und Circular dichroismus, die immer miteinander gekoppelt sind, fasst man unter dem Namen *Cotton-Effekt* zusammen [22]. Das Maximum der CD-Kurve fällt mit dem Absorptionsmaximum und ungefähr mit dem Wendepunkt der ORD-Kurve zusammen. Aufgrund der unterschiedlichen Absorption von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht ist das ursprünglich linear polarisierte Licht nach dem Proben-durchgang elliptisch polarisiert (Abbildung 2.11): Die Addition der Feldvektoren der beiden circular polarisierten Anteile ergibt einen Vektor, der eine Ellipse beschreibt. Der Winkel Ψ der Ellipse ist das Maß für die Elliptizität. Je größer Ψ , desto größer ist die Abweichung von der linearen Polarisation und desto stärker ist die Wirkung des chiralen Stoffes. Die Größenordnung von Ψ liegt im Bereich bis $0,2^\circ$. Der Winkel α entspricht der optischen Rotation [94, 95, 96, 97]. Die Elliptizität Ψ läßt sich mit ei-

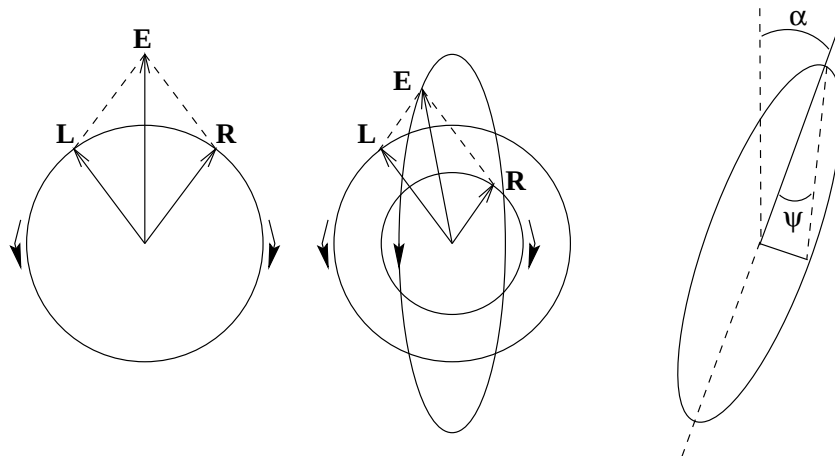


Abbildung 2.11: Entstehung von elliptisch polarisiertem Licht und Definition von Ψ

nem Ellipsometer¹¹ direkt messen. Analog der spezifischen Drehung definiert man eine spezifische Elliptizität $[\Psi]$, die unabhängig von der Konzentration und Schichtdicke der untersuchten Probe ist und bei der häufig der Winkel in rad umgerechnet wird. Häufig wird auch die molare Elliptizität $[\theta]$ benutzt, die zusätzlich noch auf die Molmasse des gelösten Stoffes bezogen ist:

$$[\Psi] = \frac{\Psi}{c \cdot d} \quad (2.3)$$

¹¹RAE-Ellipsometer (*rotating analyzer*): Der Polarisationszustand des Lichtes nach der Probe wird durch ein rotierendes Polarisationsprisma analysiert und so in winkelabhängige Intensitäten umgewandelt, die dann vom eigentlichen Detektor registriert werden[98].

$$[\theta] = \frac{[\Psi] \cdot M_W}{100} = \frac{\Psi \cdot M_W}{100 \cdot c \cdot d} \quad (2.4)$$

$[\Psi]$	=	spezifische Elliptizität
Ψ	=	Elliptizität
c	=	Konzentration
d	=	Schichtdicke der Küvette
M_W	=	Molmasse
$[\theta]$	=	molare Elliptizität

Sowohl für $[\Psi]$ als auch für $[\theta]$ gibt es in der Literatur mehrere gebräuchliche Einheiten, die z. T. zwar nicht mehr den SI-Empfehlungen entsprechen, aber aus historischen Gründen weiter verwendet werden.

Alle CD-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem J-500-Spektrometer der Firma Jasco durchgeführt¹². Der schematische Aufbau des CD-Spektrometers ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Der Verstärker misst die Intensität der Lichtes vor der

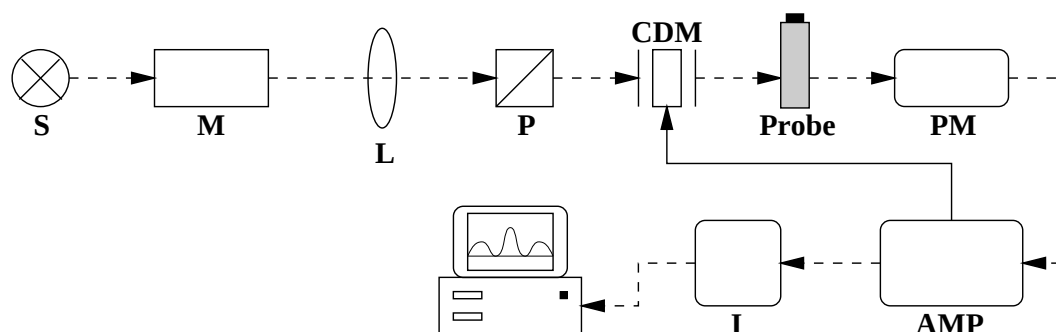


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines CD-Spektrometers (S: Lichtquelle, M: Monochromator, L: Linse, P: Polarisator, CDM: CD Modulator, PM: Photomultiplier, AMP: Verstärker, I: Interface)

Probe und verstärkt das Signal wieder auf die Ausgangsintensität. Die Proben dürfen daher nicht zu konzentriert sein, damit nicht zuviel Licht von der Probe absorbiert wird, da die Spektren mit zunehmender Verstärkerleistung immer stärker verrauschen. Das Spektrometer ist mit einem Computer verbunden, an dem die Rohspektren mit einer speziellen Software (J-700 for Windows® Standard Analysis) der Firma Jasco bearbeitet werden können. Mit der Software ist es möglich, die gemessenen Winkel Ψ sofort in spezifische Elliptizitäten $[\Psi]$ umzurechnen, sowie die Spektren zu „entrauschen“. Das

¹²Die Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Zentel in Mainz bzw. Wuppertal durchgeführt.

Verfahren, das dieser Prozedur zugrunde liegt, beruht auf einer der Fourier-Analyse ähnlichen Methode. Die Wellenlängenreproduzierbarkeit des Spektrometers liegt bei $\pm 0,1$ nm.

Die eingesetzten Küvetten (Schichtdicken 1 mm und 10 mm) von der Firma Hellma bestehen aus Quarzglas Suprasil (Hellma QS) und besitzen nach Herstellerangaben bis zu einer Wellenlänge von 200 nm eine Durchlässigkeit von mehr als 80 %. Die eingesetzten Lösemittel besaßen p. a.-Qualität.

2.7 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem AMX 300-Spektrometer der Firma BRUKER unter Anwendung der Fourier-Transformationstechnik aufgenommen. Als interne Locksubstanz für die ^{13}C -NMR-Messungen diente Deuteriumoxid (D_2O). Die chemischen Verschiebungen wurden auf Tetramethylsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) bezogen ($\kappa = 0$ ppm). Verschiebungen zu tieferem Feld erhalten dabei definitionsgemäß ein positives Vorzeichen. Die sonstigen Aufnahmebedingungen für die NMR-Spektren waren: Feldstärke: 7,05 Tesla; Messfrequenz: 75,476 MHz.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 3

Solubilisierung, CD- und NMR-Spektroskopie

3.1 Methode

Die Solubilisierung und die Aufenthaltsorte der Dotierstoffmoleküle sind wichtige Faktoren beim Chiralitätstransfer vom Dotierstoff auf die nematische Wirtsphase. Wie in Abschnitt 1.3 geschildert, sind die bislang in der Literatur angestellten Betrachtungen fast ausschließlich qualitativer Natur und ohne experimentellen Hintergrund. In diesem Kapitel wird versucht, mit Hilfe der CD-Spektroskopie an aromatischen Dotierstoffen (α -Hydroxycarbonsäuren und BNDHP) Erkenntnisse über den Aufenthaltsort und den daraus resultierenden Einfluß auf die chirale Wirksamkeit zu erlangen. Die aromatischen CD-Banden werden sowohl nach Intensitäten als auch nach Wellenlängenverschiebungen ausgewertet und diskutiert. Da nur Dotierstoffe mit Gruppen, welche charakteristische Banden ergeben, mit der CD-Spektroskopie untersucht werden können, wird daneben mit Hilfe der NMR-Spektroskopie (Abschnitt 3.5, S. 67) versucht, die Ergebnisse erstens zu bestätigen und zweitens auch auf nicht-aromatische Dotierstoffe, wie die Zuckertenside, auszudehnen.

Die Banden der CD-Spektren der aromatischen Dotierstoffe finden sich bei den gleichen Wellenlängen wie bei den entsprechenden UV-Spektren (siehe Abbildung 3.1) [99, 100, 101, 102]. Das den Spektren zugrunde liegende Benzolspektrum zeigt drei Absorptionsbanden bei 184, 204 und 254 nm. Alle drei Banden resultieren aus $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen, aber nur die 1L_b -Bande bei 254 nm zeigt eine Schwingungsfeinstruktur.

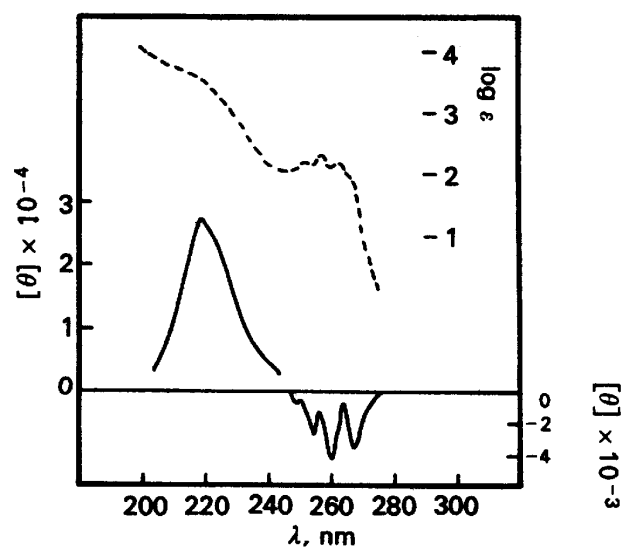


Abbildung 3.1: CD- (durchgezogene Linie) und UV-Spektrum (gestrichelte Linie) von S(+)-Mandelsäure in Wasser (aus [99])

Wird der Ring mit einer chiralen Gruppe substituiert, ist zu erwarten, dass sich die Absorptionsbanden sowohl in Wellenlänge als auch Intensität verschieben, aber dass die grundsätzliche Bandenstruktur erhalten bleibt. Die Übergänge werden aber zusätzlich optisch aktiv und somit für die CD-Spektroskopie zugänglich [103]. Die 1L_b -Bande der α -Hydroxycarbonsäuren spaltet, wie bei Benzol, in drei Signale auf, während sich bei BNDHP, aufgrund der sterisch stark gehinderten Molekülstruktur, nur noch zwei Peaks finden. Die 1L_b -Bande hängt, sowohl bei UV- als auch bei CD-spektroskopischen Untersuchungen [104, 105, 106], von der Lösungsmittelpolarität ab. Diese Eigenschaft ist von FIGGEMEIER genutzt worden, um mittels der UV-Spektroskopie Aussagen über die effektive Polarität der lokalen Umgebung von aromatischen Dotierstoffen in micellaren Lösungen und daraus über den Aufenthaltsort zu treffen [48]. Hier sollen analoge Aussagen mit Hilfe der CD-Spektroskopie getroffen werden. Es werden Spektrenparameter herangezogen, die sich kontinuierlich mit der Lösungsmittelpolarität ändern. Diese Parameter werden dann in Lösungsmitteln bekannter Polarität bestimmt und so Eichfunktionen erstellt. Durch die Bestimmung der Parameter in micellaren Systemen und anschließendem Vergleich mit der Eichfunktion erhalten die Dotierstoffmoleküle eine effektive Polarität, bzw. eine effektive Dielektrizitätskonstante (ϵ_{eff}). Diese kann als Maß für den Aufenthaltsort des solubilisierten Moleküls in der micellaren Lösung

angesehen werden, da das Innere der Micelle eine hydrophobe und damit apolare Umgebung darstellt, während außerhalb der Micelle ein stark polares Milieu herrscht. Der Verlauf zwischen diesen beiden Extremen wird dabei näherungsweise als kontinuierlich und monoton angesehen.

3.2 Auswertung der Intensitäten von CD-Banden

3.2.1 Bestimmung der Eichfunktionen

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren und BNDHP angewendet. Dazu wurden die CD-Spektren der Substanzen in Wasser, Wasser/Methanol-Mischungen, Methanol und Ethanol gemessen und die spezifischen Elliptizitäten des mittleren (und intensivsten) Maximums der 1L_b -Bande bestimmt. Letzteres ist zweckmäßig, da vor allem HPPA und PLA nur einen sehr geringen CD-Effekt zeigen und es sonst zu zusätzlichen Messfehlern käme. Es ist ebenfalls versucht worden, die 1L_a -Bande bei ca. 220 nm nach der gleichen Methode auszuwerten. Man erhält für die Lösungsmittel auch auswertbare Spektrenserien, aber in den tensidischen Systemen ist keine Auswertung möglich, da die Spektren nicht vollständig aufgenommen und die Wellenlängen der Peakmaxima nicht ermittelt werden können. Auf diesen Umstand wird auf Seite 58 noch näher eingegangen. Bei BNDHP gibt es dagegen ein zweites auswertbares Signal. Bei ca. 330 nm befindet sich eine schmale, leicht unsymmetrische Bande, die von der P=O-Doppelbindung herrührt. Die Auswertung dieses Signals hat den zusätzlichen Vorteil, dass man Informationen über die Position zweier Molekülteile erhält. Die Spektrenserie von R(-)-Mandelsäure (MA) findet sich als Beispiel in Abbildung 3.2. Um vergleichbare Dielektrizitätskonstanten der Lösungen zu gewährleisten, wurden alle Messungen bei einer konstanten Temperatur von 35 °C durchgeführt. Diese Messtemperatur wurde gewählt, da die untersuchten micellaren Systeme sich dann bereits in der isotropen Phase befinden und keine Störungen durch die anisotropen, flüssigkristallinen Phasen mehr zu erwarten sind. Messungen bei höheren Temperaturen zeigten, dass die Spektren unempfindlich gegenüber Temperatureinflüssen sind. Die DKs der untersuchten Lösungsmittel finden sich in Tabelle 3.1. Ein weiterer Punkt, der zu beachten ist, sind die Konzentrationen mit denen die chiralen Stoffe den Lösungen

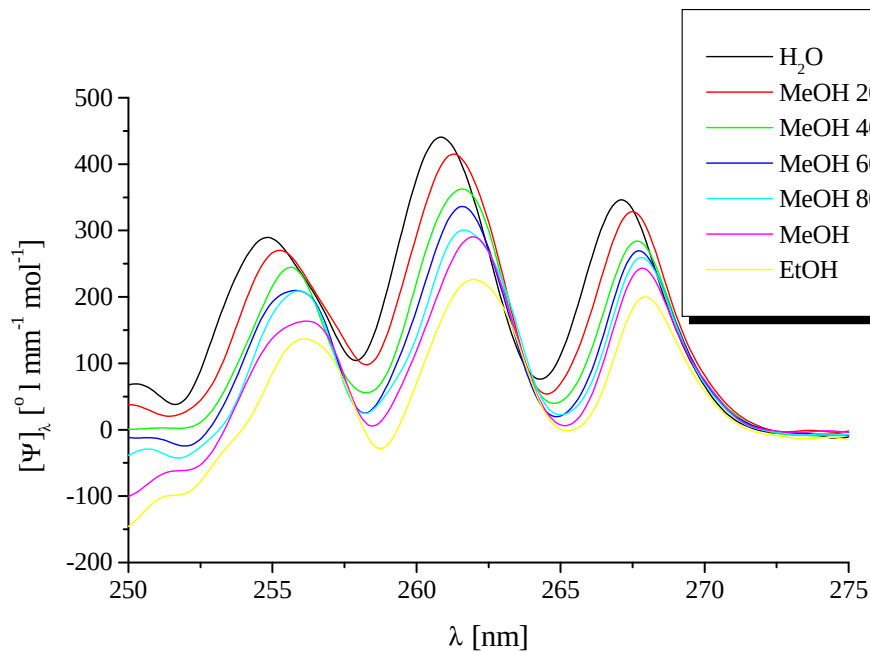


Abbildung 3.2: Serie der CD-Spektren von MA in den verschiedenen Lösungsmitteln zur Bestimmung der Eichfunktion

zugesetzt werden. Es wäre wünschenswert, bei Konzentrationen zu messen, die in der Größenordnung der Dotierstoffkonzentrationen bei den polarisationsmikroskopischen Untersuchungen liegen, um zu gewährleisten, dass in den Micellen bei beiden Untersuchungsmethoden vergleichbare Bedingungen vorliegen. Diese Proben hätten aber ein viel zu hohes Absorptionsvermögen, so dass keine auswertbaren CD-Spektren mehr möglich wären. Eine weitere Begrenzung bei der Wahl der Dotierstoffkonzentration liegt in der Löslichkeit der Dotierstoffe in den Lösungsmitteln. Auch hier sind, vor allem bei BNDHP, schnell die Löslichkeitsgrenzen erreicht. Als günstigste Konzentrationen haben sich herausgestellt: $c = 10^{-2}$ mol/l für die α -Hydroxycarbonsäuren und $c = 5 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-3}$ mol/l für BNDHP. Dies entspricht Dotierstoffgehalten von unter

Tabelle 3.1: Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Lösungsmittel [107]

T =	H ₂ O	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	EtOH
35 °C		20 %	40 %	60 %	80 %		
ϵ	78,48	69,99	60,94	51,67	42,60	32,66	24,70

einem Prozent, d. h. bei Aggregationszahlen $\tilde{n} \approx 100$ befindet sich in jeder Micelle ein Dotierstoffmolekül, bei einigen Dotierstoffen entstehen aber auch bei diesen kleinen Konzentrationen bereits Fingerprinttexturen. Die Auswertung von Spektren bei verschiedenen Dotierstoffgehalten ergab, dass sich die mikroskopische Umgebung in den untersuchten Konzentrationsintervallen nicht ändert. Die ε_{eff} -Werte zeigten im Rahmen der Messgenauigkeit also keine Abhängigkeit von der Konzentration der Dotierstoffe.

Die Spektren zeichnen sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit, sowohl der Elliptizitäten als auch der Wellenlängen, und kleine Messfehler aus ($< 1\%$). Als Beispiel ist in Abbildung 3.3 das Spektrum von Mandelsäure in Wasser mit eigenen Mess- und Literaturwerten dargestellt (Literaturwerte aus [99]). Man erkennt außerdem die glättende Wirkung der Rauschunterdrückungsfunktion des Jasco-Auswerteprogrammes. Die er-

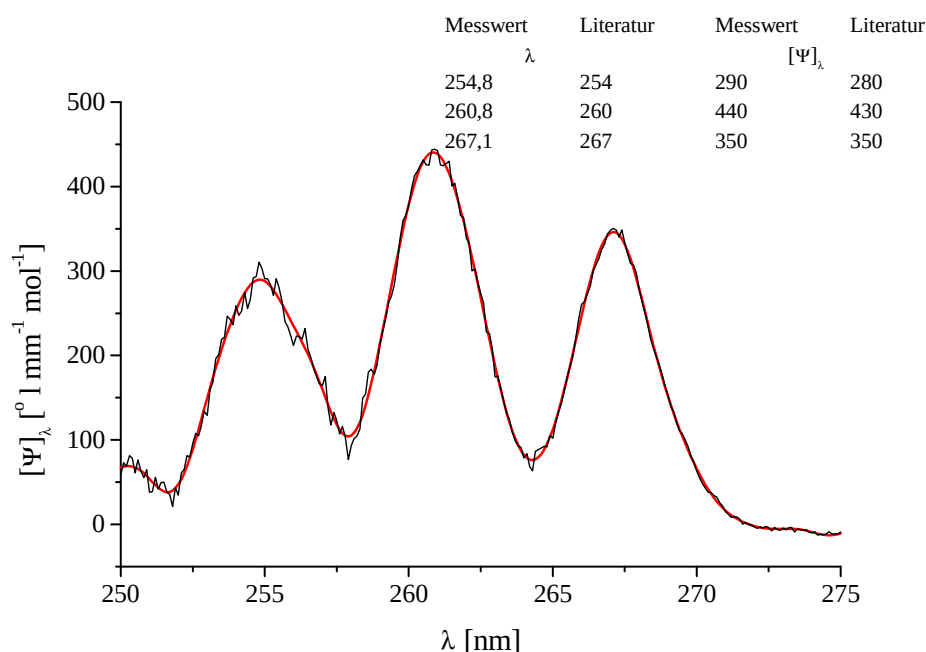


Abbildung 3.3: Vergleich zwischen Mess- und Literaturwerten für R(-)-MA in Wasser

haltenen Eichfunktionen sind in den Abbildungen 3.4 und 3.5 dargestellt. Sie können in allen Fällen näherungsweise durch Geraden beschrieben werden. Aus den resultierenden Geradengleichungen und den experimentell bestimmten spezifischen Elliptizitäten der Dotierstoffe in den micellaren Lösungen können jetzt die effektiven Dielektrizitätskonstanten bestimmt werden.

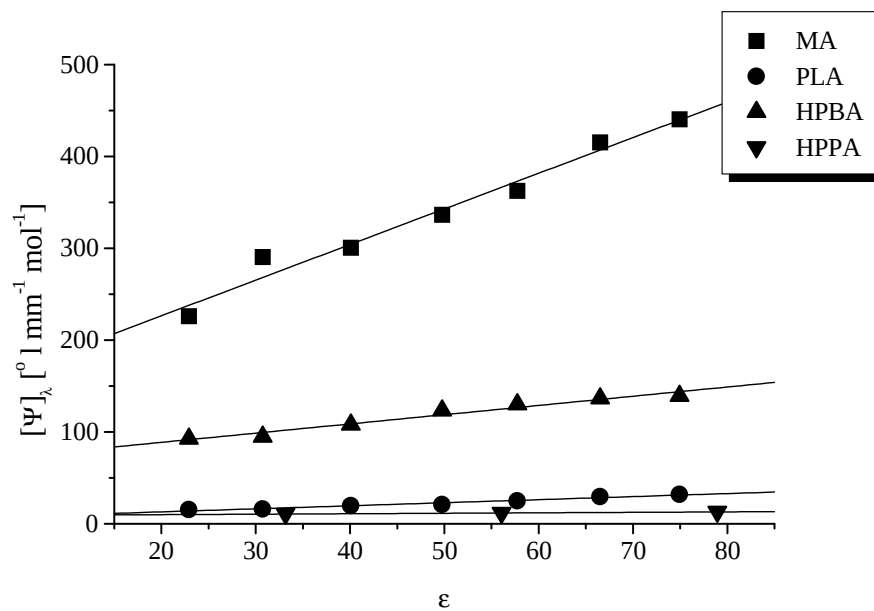


Abbildung 3.4: Intensitäts-Eichfunktionen der α -Hydroxycarbonsäuren

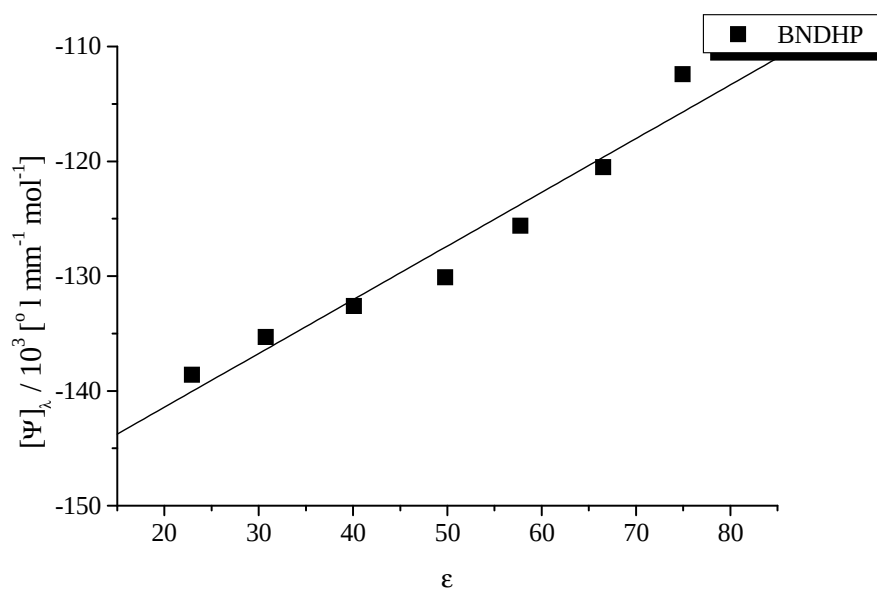


Abbildung 3.5: Intensitäts-Eichfunktion von BNDHP

3.2.2 Ergebnisse der Untersuchung micellarer Systeme

Die Zusammensetzungen der micellaren Systeme entsprachen den in Abschnitt 2.1 aufgeführten Konzentrationen. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, dass dieser Parameter ebenfalls nicht von entscheidender Bedeutung ist: Solange sichergestellt ist, dass die Konzentrationen oberhalb der cmc liegen, in der Lösung also bereits Scheibchen-Micellen vorhanden sind, sind die Spektren unabhängig von den Tensidkonzentrationen.

Ein erstes wichtiges Resultat, das sich aus den im letzten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen ergibt, ist, dass der Aufenthaltsort der Dotierstoffe weder von deren Konzentration noch von der Temperatur abhängt. Dieses Ergebnis ergibt sich ebenfalls aus den bereits zitierten UV-spektroskopischen Untersuchungen [48]. Dies vereinfacht die Diskussion der in den späteren Kapiteln zu behandelnden Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe. Aus dem Ergebnis, dass sich die effektiven Dielektrizitätskonstanten auch nicht mit der Tensidkonzentration ändern, kann man schließen, dass sich die Micellform innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches nicht drastisch verändert. Dies muß nicht bedeuten, dass beispielsweise die Aggregationszahl der Micellen ebenfalls konstant bleibt [108], aber man kann annehmen, dass die Micellen zueinander ähnlich sind und sich Parameter wie die Oberflächenkrümmung nur wenig ändern, da sonst ein deutlicherer Einfluß auf die effektiven Dielektrizitätskonstanten erkennbar sein sollte.

Ein weiterer systematisch untersuchter Parameter ist die Anzahl der CH₂-Gruppen zwischen Phenylring und chiralem C-Atom der vier α -Hydroxycarbonsäuren. Abbildung 3.6 zeigt die Auftragung von ϵ_{eff} für die homologe Reihe und BNDHP für die untersuchten Wirtsphasen. Die Ergebnisse sind außerdem in Tabelle 3.2 numerisch dargestellt.

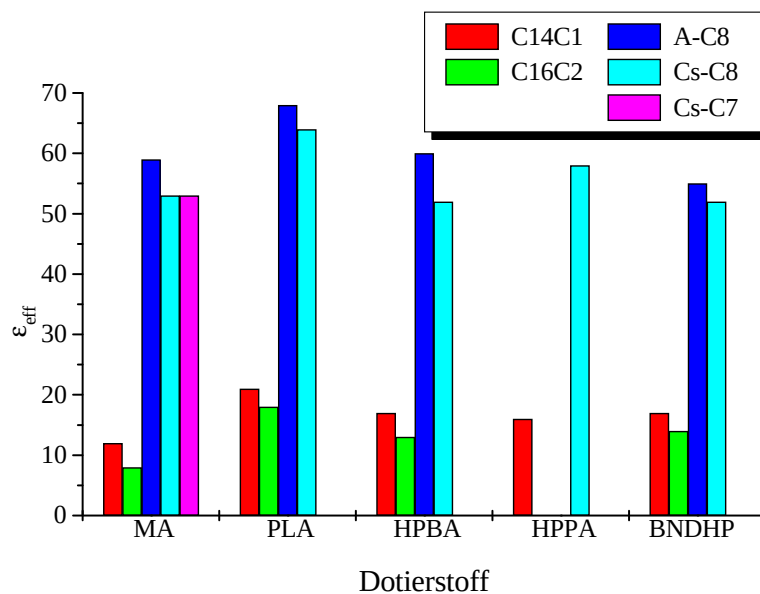


Abbildung 3.6: Effektive Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Dotierstoffe nach der Intensitätsauswertung

Tabelle 3.2: Effektive Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Dotierstoffe nach der Intensitätsauswertung

DK	ϵ_{eff}				
Wirtsphase	A-C8	Cs-C8	Cs-C7	C14C1	C16C2
MA	59	53	53	12	8
PLA	68	64	—	21	18
HPBA	60	52	—	17	13
HPPA	—	58	—	17	—
BNDHP	55	52	—	17	14

Folgende Ergebnisse kann man aus den Darstellungen ableiten:

- Die ε_{eff} -Werte der Dotierstoffe in den Dialkyldimethylammoniumbromiden sind deutlich kleiner als die in den perfluorierten Alkanoaten. Beide Bereiche sind deutlich voneinander getrennt.
- PLA hat in allen micellaren Systemen einen höheren ε_{eff} -Wert als die anderen homologen α -Hydroxycarbonsäuren.
- Die ε_{eff} -Werte von HPBA und HPPA liegen zwischen den Werten von MA und PLA.
- Die Werte für BNDHP liegen in dem gleichen Bereich wie die der α -Hydroxycarbonsäuren.
- C14C1 liefert bei jedem Dotierstoff einen höheren ε_{eff} -Wert als C16C2.
- A-C8 liefert bei jedem Dotierstoff einen höheren ε_{eff} -Wert als Cs-C8 bzw. Cs-C7.
- Die beiden letzten Punkte lassen sich zu einem Kettenlängen- und Kopfgruppeneinfluß zusammenfassen: Je kürzer die Alkylkettenlänge und je kleiner die Tensidkopfgruppe, desto höher der gefundene ε_{eff} -Wert.

Die Rolle von PLA in der Reihe der α -Hydroxycarbonsäuren ist „herausragend“, da PLA gegenüber den anderen Homologen einen größeren Wert der effektiven Dielektrizitätskonstanten aufweist. Besonders im Vergleich zu Mandelsäure ist dies ein überraschendes Ergebnis, da zu erwarten wäre, dass der Aromat wegen der zusätzlichen CH_2 -Gruppe tiefer in die Micelle eindringt. Dieses Ergebnis gilt, in abgeschwächter Form, auch für die beiden anderen Vertreter der homologen Reihe. Die exponierte Stellung des PLA-Moleküls bei diesen Messungen kann im Zusammenhang mit weiteren Hinweisen zur Sonderrolle der Phenylmilchsäure betrachtet werden. Der Unterschied der ε_{eff} -Werte der beiden Wirtsphasengruppen ist sehr deutlich. Die effektiven DKs in den Ammoniumbromiden liegen in der Größenordnung von Alkanen, während in den perfluorierten Alkanoaten deutlich höhere Werte erreicht werden, die auf eine Umgebung hinweisen, in der bereits Wechselwirkungen mit den ionischen Tensidkopfgruppen und/oder Wasser stattfinden.

Die effektiven Dielektrizitätskonstanten der beiden CD-aktiven BNDHP-Banden finden sich in Abbildung 3.7 und Tabelle 3.3. Die Werte für den aromatischen Molekülteil entsprechen denen der α -Hydroxycarbonsäuren (siehe Abbildung 3.6), auch

die anderen gefundenen Trends bestätigen sich. BNDHP liegt demnach in der Eindringtiefe zwischen den ϵ_{eff} -Werten von MA und HPBA. Die Auswertung der P=O-Bande liefert deutlich höhere effektive Dielektrizitätskonstanten. Dies ist keine Überraschung, da man davon ausgeht, dass die unpolaren Naphthalin-Ringe in die Micelle eindringen und die polareren Molekülteile sich mehr zum Micellrand hin orientieren. Da die ϵ_{eff} -Werte für die P=O-Bande in den perfluorierten Alkanoaten sogar über dem Wert für Wasser bei der gewählten Messtemperatur liegen, kann man vermuten, dass der Molekülteil sich in oder in der Nähe der hochpolaren edl-Schicht aufhält, da derartige Werte in den Systemen sonst nicht zu erreichen sind.

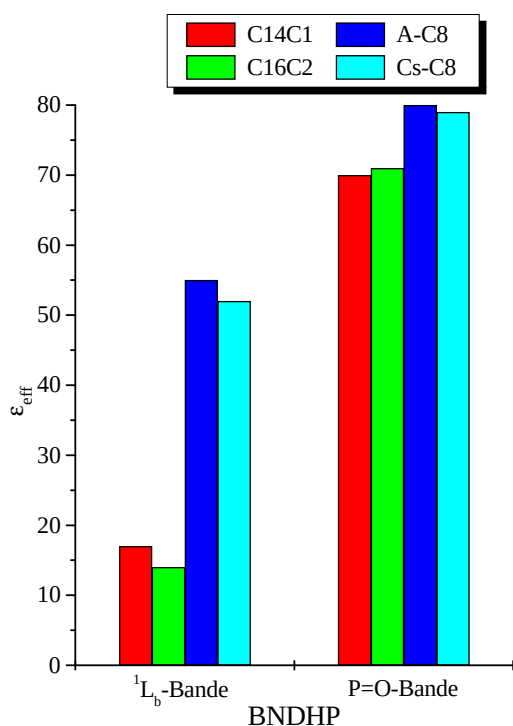


Tabelle 3.3: ϵ_{eff} -Werte von BNDHP

DK	ϵ_{eff}	
Wirtsphase	1L_b	P=O
A-C8	55	80
Cs-C8	52	79
C14C1	17	70
C16C2	14	71

Abbildung 3.7: ϵ_{eff} -Werte von BNDHP

Wie bereits erwähnt, ist auch versucht worden, die 1L_a -Bande nach der gleichen Methode auszuwerten. Dies ist jedoch nicht möglich, da bei der Aufnahme der Spektren der micellaren Systeme das Peakmaximum nicht erreicht wird. Die Spektren werden von hohen zu tiefen Wellenlängen aufgenommen und ab einer bestimmten Wellenlänge ist kein Messsignal mehr detektierbar, obwohl der Photomultiplier mit maximaler Leistung

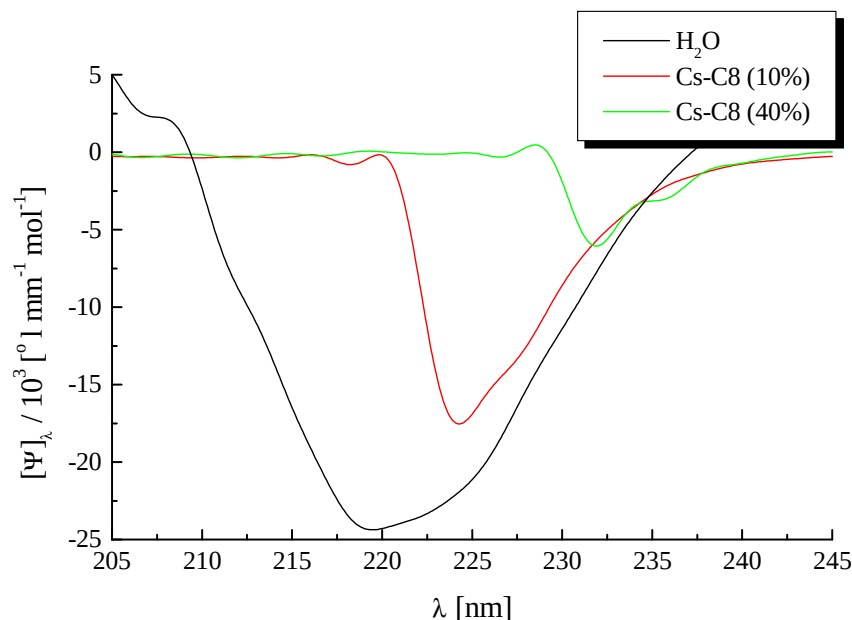


Abbildung 3.8: CD-Spektren der 1L_a -Bande von Mandelsäure in Wasser und Cs-C8 bei zwei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen

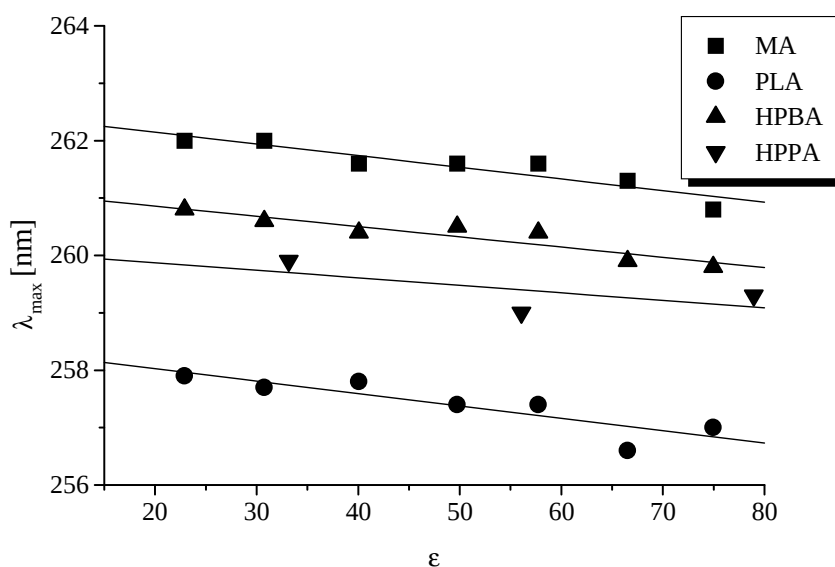
arbeitet. Wird die Tensidkonzentration auf 10 % reduziert, erreicht man eine Verschiebung der Abbruchwellenlänge um ca. 5 nm zu kürzeren Wellenlängen, ohne jedoch das Bandenmaximum zu überschreiten (Abbildung 3.8). Eine mögliche Interpretation dieses Effektes liegt in Streueffekten begründet. Es ist vorstellbar, dass das eingestrahlte Licht bei genügend kleinen Wellenlängen an den Micellen gestreut wird und so nur noch ein sehr geringer Anteil der Intensität den Photomultiplier erreicht. Erste Lichtstreuuntersuchungen¹ an lyotropen Systemen deuten ebenfalls auf diese Möglichkeit hin [109]. Bei diesen Voruntersuchungen konnten durch dynamische Lichtstreuuntersuchungen drei unterschiedliche Moden und somit drei verschiedene Teilchenspezies identifiziert werden, denen durch die statische Lichtstreuung unterschiedliche Molekulargewichte zugeordnet werden können. Die schnellste Mode kann dabei den einzelnen Tensidmolekülen, die mittlere Mode wahrscheinlich den Micellen und die langsamste Mode größeren Assoziaten von Micellen zugeordnet werden. Ob diese „Cluster“ aus Micell-Überstrukturen oder „Supermicellen“ bestehen, konnte bislang noch nicht ermittelt werden, hierzu sind noch weitergehende Untersuchungen notwendig.

¹Die Lichtstreuuntersuchungen wurden von R. Schweins (Physikalische Chemie, Universität Paderborn) durchgeführt.

3.3 Auswertung der Wellenlängenverschiebungen von CD-Banden

3.3.1 Bestimmung der Eichfunktionen

Die Auswertung der Wellenlängenverschiebungen erfolgt grundsätzlich auf die gleiche Art und Weise wie für die spezifischen Elliptizitäten beschrieben. Zur Erstellung der Eichfunktionen werden die Wellenlängen des mittleren Maximums der 1L_b -Bande der α -Hydroxycarbonsäuren gegen die bekannten Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel aufgetragen (Abbildung 3.9). Man erhält in allen Fällen Verläufe, die sich durch Geraden approximieren lassen. Beim Übergang von Wasser zu Ethanol findet man



der Auswertung nach Wellenlängen ist wesentlich höher als bei der Auswertung nach Intensitäten. Die gemessenen Wellenlängendifferenzen betragen ungefähr ein Nanometer bei einer maximalen Differenz zwischen den Dielektrizitätskonstanten von ca. 70; ein $\Delta\lambda = \pm 0,1 \text{ nm}$, was der Schrittweite des Spektrometers bei der Messung entspricht, führt also bereits zu einem $\Delta\epsilon = \pm 7$. Es ist aber davon auszugehen, dass der tatsächliche Messfehler noch höher liegt. Aus dieser Abschätzung folgt, dass bei dieser Auswertemethode keine so genauen Unterscheidungen wie bei der Auswertung nach Intensitäten getroffen werden können, wo die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messwerte deutlich höher ist.

3.3.2 Ergebnisse der Untersuchung micellarer Systeme

Als wichtigste Ergebnisse erhält man aus Abbildung 3.10 und Tabelle 3.4, dass auch hier die ϵ_{eff} -Werte in den Ammoniumbromiden deutlich kleiner sind als in den perfluorierten Alkanoaten und dass, bis auf den Wert von PLA in A-C8, der deutlich von den anderen Werten abweicht, alle Ergebnisse in der gleichen Größenordnung wie bei der Auswertung nach Intensitäten liegen. Die Streuung ist allerdings größer und die Werte liegen tendenziell etwas höher. Die ϵ_{eff} -Werte der beiden Wirtsphasenklassen liegen aber ebenfalls jeweils in schmalen Intervallen, die deutlich voneinander getrennt sind.

Tabelle 3.4: Effektive Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Dotierstoffe nach der Wellenlängenmethode

DK	ϵ_{eff}			
Wirtsphase	A-C8	Cs-C8	C14C1	C16C2
MA	72	64	22	26
PLA	35	60	13	20
HPBA	75	85	27	30
HPPA	—	86	18	—

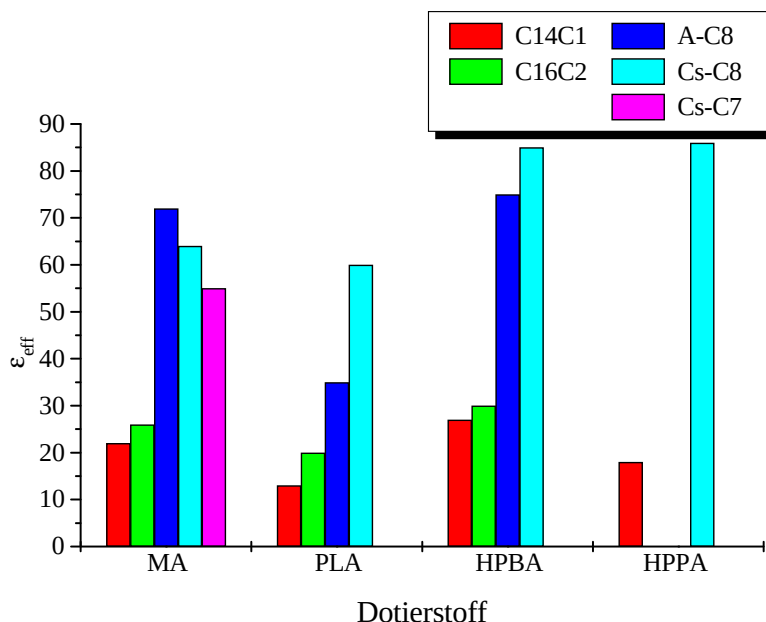
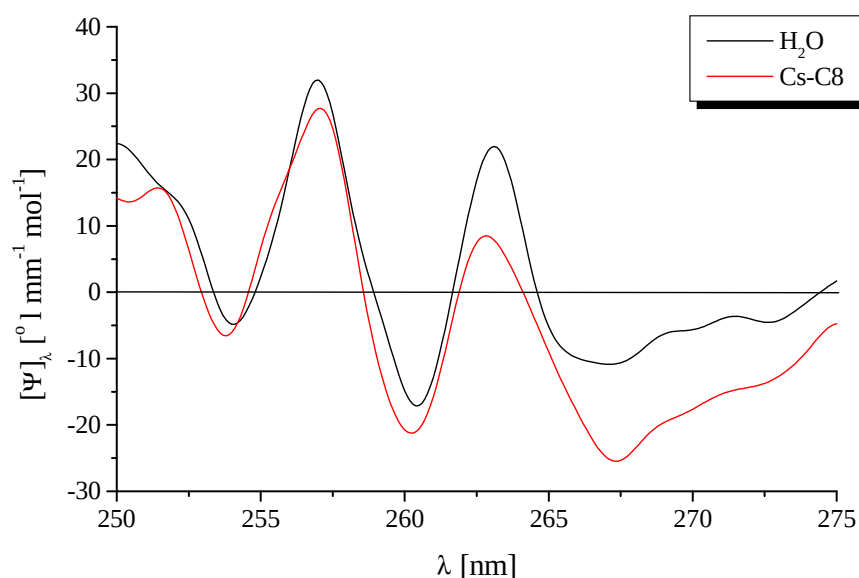
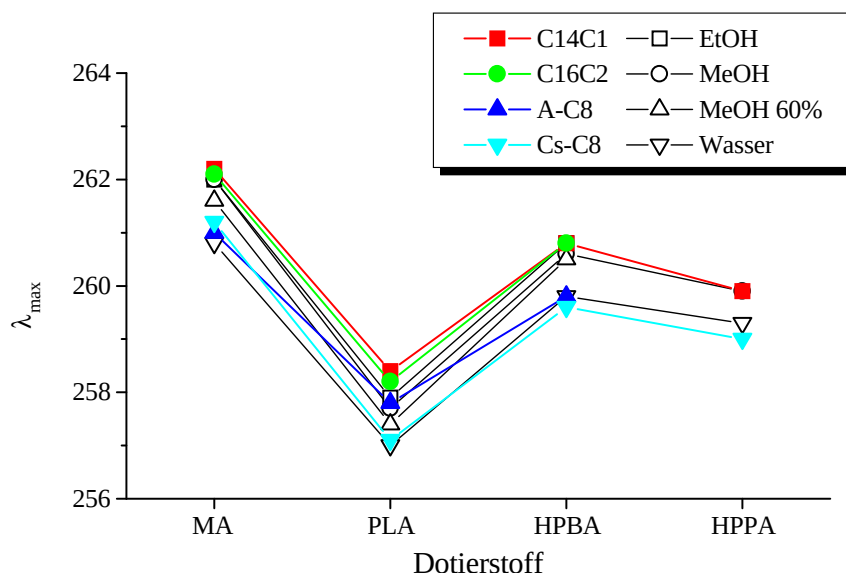


Abbildung 3.10: Effektive Dielektrizitätskonstanten der $\alpha</$

bleibt [95]. In den PLA-Spektren (Abbildung 3.11) zeigt sich zwischen dem erwarteten positiven Bandentriplett mindestens eine negative Bande bei ca. 260 nm, je nach Sichtweise auch ein zweites Triplett. Diese Erscheinung wird *CD-Couplet* genannt. Ein



ebenfalls als Erklärungsansatz für die zweite Besonderheit der PLA-Spektren herangezogen werden.



eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich zu machen, da durch die Nähe der Carboxylgruppe zum aromatischen System der elektronenziehende Effekt verstärkt wird.

3.4 Dielektrizitätskonstanten–Profil

Die Untersuchungen der vorangehenden Abschnitte liefern als Resultat effektive Dielektrizitätskonstanten, die die Polarität in der Umgebung der chiralen Dotierstoffe widerspiegeln. Aus diesen Polaritäten können aber nicht unmittelbar Aussagen über die tatsächlichen Eindringtiefen der Gastmoleküle in die Micellen getroffen werden. In diesem Abschnitt soll versucht werden, einen möglichen Verlauf der DK innerhalb der Micellen zu konstruieren, um so ein plastischeres Bild der Positionen der Dotierstoffmoleküle zu erhalten. Das Innere der Micellen wird in der Literatur als Kohlenwasserstofftropfen beschrieben. Es wird daher angenommen, dass die Dielektrizitätskonstante im Zentrum der Ammoniumbromid–Micellen die Größenordnung von n-Alkanen besitzt und im Fall der perfluorierten Alkanoate entsprechend die von Perfluoroalkanen. Im Bereich der Tensidkopfgruppen sollte die DK in der Größenordnung von hochkonzentrierten Salzlösungen liegen und sich außerhalb der Kopfgruppen dem Wert von reinem Wasser annähern. Das Micellinnere wird zwar als wasserfrei betrachtet, aber man muss davon ausgehen, dass

Tabelle 3.5: Dielektrizitätskonstanten einiger Alkane und wässriger Salzlösungen

Substanz	Temp. [°C]	Konz. [mol/l]	ϵ
Wasser	25		78,3
n-Hexan	25		1,883
n-Decan	30		1,979
n-Tetradecan	20		2,051
n-Hexadecafluoroheptan	16		1,847
	38		1,812
Natriumchlorid/Wasser	25	10	82
	18	0,001	87
Kaliumchlorid/Wasser	25	0,05	86
Harnstoff/Wasser	20	0,	

gewinnt. Da die DKs im Micellinneren in der gleichen Größenordnung liegen und das DK–Profil ohnehin nur eine qualitative Abschätzung darstellt, kann für beide Wirtsphasenklassen ein gemeinsames Profil konstruiert werden. Ein konsistenter Verlauf der Dielektrizitätskonstante innerhalb der Micelle findet sich in Abbildung 3.13. Die Fixpunkte, durch die das Profil gelegt wurde, sind als • in der Abbildung eingetragen. Die roten Pfeile markieren die Eindringtiefen, die man dann aus dem DK–Profil erhält. Die DK–Werte, die zur Bestimmung der Solubilisierungstiefe verwendet werden, sind die Durchschnittswerte, die sich aus der Intensitätsauswertung der CD–Banden ergeben haben, da diese Dielektrizitätskonstanten, wie oben erläutert, einen geringeren Messfehler aufweisen. Aus der Abbildung ergibt sich, dass die Dotierstoffmoleküle in den N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromiden ungefähr bis zum sechsten und in den perfluorierten Alkanoaten bis zum dritten C–Atom der Alkylketten der Tensidmoleküle reichen². Das bedeutet, dass die kleinen Moleküle der α –Hydroxycarbonsäuren, aber auch BNDHP, in den Ammoniumbromiden nahezu vollständig in den Micellen solubilisiert sind, während in den perfluorierten Alkanoaten sich nur die Phenylringe zwischen den Alkylketten aufhalten, die polaren Molekülteile und somit auch die P=O–Gruppe von BNDHP sich dagegen auf Höhe der Tensidkopfgruppen befinden.

3.5 NMR–Spektroskopie

3.5.1 Methode

Ein Nachteil der CD– und auch der UV–Spektroskopie ist die Beschränkung auf Moleküle mit Gruppen, die charakteristische Banden liefern. Diese Einschränkung entfällt bei der NMR–Spektroskopie, so dass auch Dotierstoffe wie HHMA und die Zuckertenside einer Untersuchung zugänglich werden. In diesem Abschnitt sollen aus NMR–Spektren ebenfalls Aussagen über die Eindringtiefe der Dotierstoffe in die Micellen getroffen werden.

In der Literatur wird dazu eine einfache Methode beschrieben [116, 117, 118]. Den Wirtsphasen werden Gastsubstanzen unterschiedlicher Konzentration zugesetzt und dann die Änderungen der chemischen Verschiebungen der NMR–Signale bestimmt. Voraussetzung ist, dass sich die einzelnen Kohlenstoffatome der Tensidmoleküle im ¹³C–NMR–Spektrum identifizieren lassen. In der Literatur sind Lösungen von n-Alkoholen

²Die C–Atome sind von der Kopfgruppe aus durchnummeriert.

in Natriumdecylsulfat untersucht worden [118]. Es zeigt sich, dass sich die Verschiebung der C-Atome, die nicht direkt vom Dotierstoffmolekül beeinflusst werden, mit steigender Dotierstoffkonzentration nicht, oder nur linear ändert, während der Verlauf für C-Atome, die mit dem Dotierstoff wechselwirken, kompliziertere Verläufe annimmt. Aus diesen Ergebnissen wird dann gefolgert, bis zu welchem C-Atom in der Kette das Dotierstoffmolekül mit den umliegenden Tensidmolekülen wechselwirkt und daraus direkt auf die Eindringtiefe geschlossen. Eine theoretische Erklärung für diesen Effekt wird in der Literatur nicht gegeben. Man kann aber annehmen, dass er mit der Struktur der Micellen zusammenhängt. Die Alkylketten der Tensidmoleküle bilden in der Micelle einen kleinen Flüssigkeitstropfen, der über eine gewisse Ordnung, d. h. eine gewisse Anisotropie verfügt, da die Ketten im Mittel mehr oder weniger parallel zueinander angeordnet sind. Der Dotierstoff stört diese Ordnung und sorgt durch seine Nähe zu den Alkylketten dafür, dass sich deren chemische Umgebung ein wenig – aber gleichmäßig – ändert, wodurch die kleinen Shifts entstehen. In Abbildung 3.14 ist ein

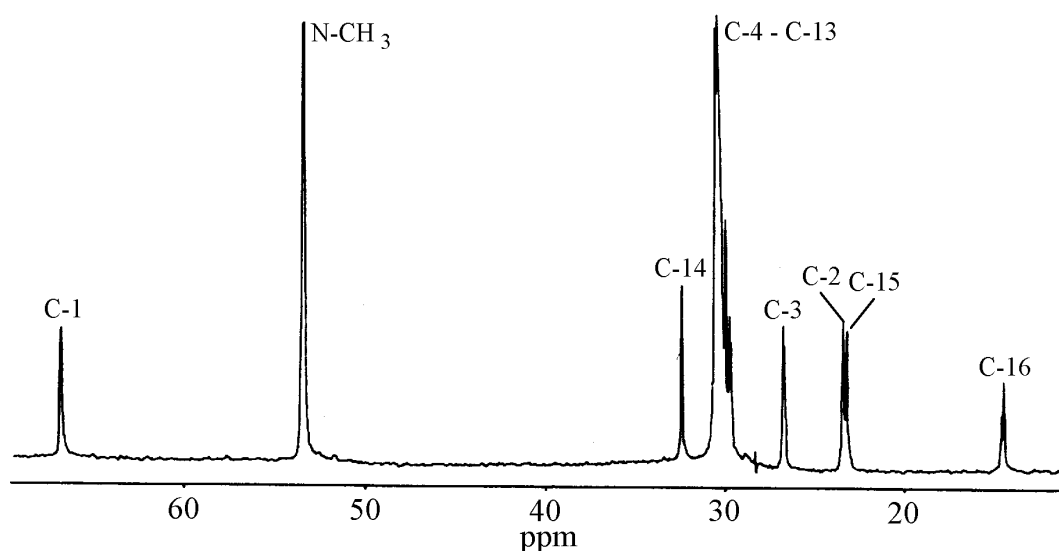


Abbildung 3.14: ^{13}C -NMR-Spektrum von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C_{16}C_1 , $c = 0,3 \text{ mol/l}$) in D_2O ; C-1 entspricht dem α -C-Atom (aus [116])

Beispielspektrum gezeigt, das auch einen Nachteil dieser Methode, zumindest bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen, hervorhebt. Man findet einige charakteristische Signale, die leicht zuzuordnen sind, aber eine große Signalgruppe liegt in einem schmalen Bereich des Spektrums. Die charakteristischen Einzel-Peaks stammen im

wesentlichen von den endständigen C-Atomen, während die für die Auswertung interessanteren mittleren C-Atome dicht gedrängt liegen. Die gefundenen Änderungen der chemischen Verschiebung sind außerdem sehr gering, so dass schnell Ungenauigkeiten auftreten können.

Die untersuchten Tensid-Lösungen hatten Konzentrationen von $c = 0,1$ mol/l für C16C2 und C14C1 bzw. $c = 0,3$ mol/l für Cs-C8. Den Ammoniumbromid-Lösungen wurde zusätzlich n-Dekanol zugefügt, damit sich Scheibchenmicellen ausbilden. Die Dekanolkonzentrationen wurden gemäß den molaren Verhältnissen aus Tabelle 2.1 (Seite 29) bestimmt. Die Tensidkonzentrationen wurden möglichst gering gehalten, um niedrige Viskositäten und damit kürzere Messzeiten zu erzielen. Die Cs-C8-Proben müssen bei höheren Konzentrationen untersucht werden, da die Spektren sonst ein zu hohes Rauschen aufweisen. Dies liegt an der starken Abschirmung der Kohlenstoffatome durch die elektronenreichen Fluoratomatome. Die Spektren der Dotierstoffe sind bei drei oder vier verschiedenen Konzentrationen zwischen $c = 0,005$ mol/l und $c = 0,03$ mol/l, je nach Löslichkeit der Gaststoffe, gemessen worden. Die Dotierstoffkonzentrationen sind noch niedrig genug, damit sie selbst in den NMR-Spektren keine oder nur sehr kleine Signale ergeben und somit bei der Auswertung nicht stören. Die Messzeiten der einzelnen Proben betrug zwischen zwei und zwölf Stunden, wobei die sehr langen Messzeiten, aus den genannten Gründen, nur bei den perfluorierten Systemen notwendig waren. Daher wurde aus dieser Wirtsphasenklasse nur ein Vertreter untersucht.

3.5.2 Ergebnisse

Als Ergebnis der Auswertung der Spektren erhält man für jedes Kohlenstoffatom des Tensids eine Funktion, die die chemische Verschiebung in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration zeigt. Aus dem Verlauf der Funktionen kann jetzt direkt auf die Eindringtiefe der Dotierstoffe geschlossen werden. In Abbildung 3.15 ist eine solche Auswertung schematisch dargestellt³. In dem dargestellten Beispiel würde der Dotierstoff demnach bis zum vierten Kohlenstoffatom der Kette mit dem Tensidmolekül wechselwirken. Es ergeben sich die in Tabelle 3.6 aufgeführten Eindringtiefen⁴ für die

³Die chemischen Verschiebungen liegen in einem so großen Intervall, dass es nicht möglich ist, die tatsächlichen Verschiebungen aller C-Atome in einem Diagramm darzustellen, da man sonst wegen der kleinen Änderungen dem Anschein nach nur Geraden erhält. Die Auswertungen sehen für alle untersuchten Systeme ähnlich wie in der Abbildung aus, so dass auf eine detailliertere Darstellung verzichtet wird.

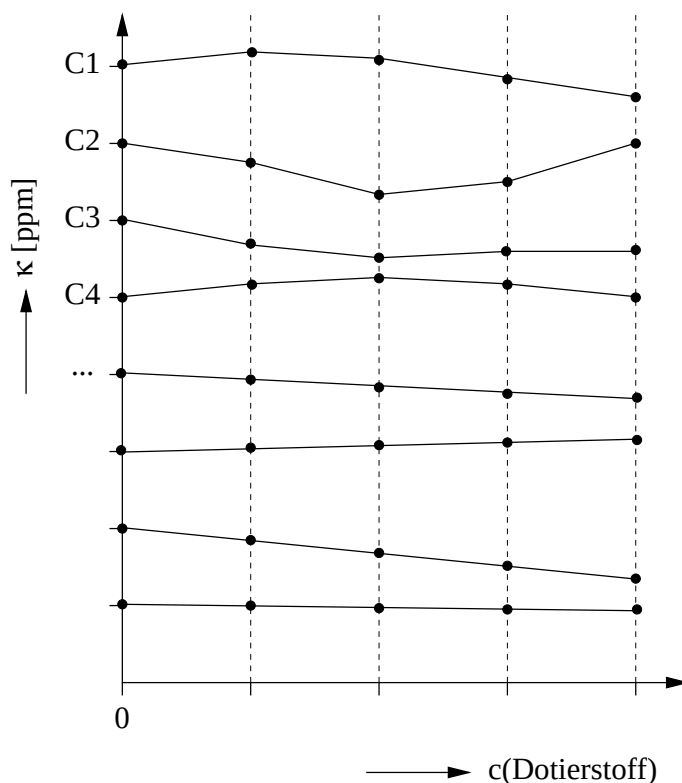


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Auswertung der NMR-Spektren

untersuchten Dotierstoffe. Neben den Dotierstoffen ist auch n-Dekanol in den Dialkyl-dimethylammoniumbromiden, sozusagen als „Eichsubstanz“, untersucht worden. Die Modellvorstellung für die Einlagerung des Cotensids geht davon aus, dass sich die Alkylkette des n-Alkohols komplett innerhalb der Micelle befindet. Somit ist zu erwarten, dass die Wechselwirkung ungefähr bis zum zehnten C-Atom des Tensids reicht. Dies ist aber keine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode, diese Untersuchung gibt aber erste Hinweise, ob sie zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

Man erkennt, dass die Dotierstoffe in den N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromiden deutlich tiefer in die Micellen eindringen, als in Cs-C8. Die Ergebnisse der perfluorierten Systeme sind mit einer höheren Unsicherheit behaftet. Neben dem bereits erwähnten Problem des hohen Grundrauschens aufgrund der starken Abschirmung der Kohlenstoffatome erschwert zusätzlich die Kopplung der Kohlenstoff- mit den Fluoratomten die Auswertung, so dass die angegebenen Werte mit einer Unsicherheit von mind. ± 1 C-Atom behaftet sind. Die Ammoniumbromide lassen sich dagegen ohne

⁴Die C-Atome sind von der Kopfgruppe aus durchnummeriert.

Tabelle 3.6: Eindringtiefen der Dotierstoffe aus der NMR-Auswertung

Dotierstoff	Wirtsphase		
	C16C2	C14C1	Cs-C8
Dekanol	C9	C9	—
MA	C6	C6	C3
HHMA	C6	C6	C3
PLA	C5	C5	C3
HPBA	C6	C6	—
HPPA	C7	C7	—
BNDHP	C8	C7	C4
Glu β OC10	C9	C9	—
Glu β OC12	C11	C11	C6

diese zusätzliche Schwierigkeit auswerten. Ein erstes Resultat ist, dass die Eindringtiefe von Dekanol der Erwartung entspricht, so dass man annehmen kann, dass diese Methode korrekte Ergebnisse liefert. Die Eindringtiefen der α -Hydroxycarbonsäuren und BNDHP stehen mit den Ergebnissen der CD-Spektroskopie in Einklang. Die dort gefundenen kleinen Umgebungs-Dielektrizitätskonstanten sprechen ebenfalls für eine Solubilisation im Inneren der Micellen. Auch hier ist die Sonderrolle von PLA erkennbar, es dringt weniger tief in die Micelle ein als MA, während sich die anderen Homologe wie erwartet verhalten. BNDHP verhält sich auch hier ähnlich wie die Carbonsäuren. HHMA zeigt eine Eindringtiefe, die der von MA entspricht. Die beiden Zuckertenside dringen mit ihren Alkylketten mehr oder weniger vollständig in die Micelle ein. In der Abbildung 3.16(a) sind schematisch die Eindringtiefen der untersuchten Dotierstoffe im Vergleich zu C16C2-Molekülen dargestellt, in Abbildung 3.16(b) die entsprechenden Ergebnisse für Cs-C8⁵. Die kleinen Dotierstoffmoleküle wie die α -Hydroxycarbonsäuren und BNDHP sind in C16C2 mehr oder weniger vollständig in der Micelle solubilisiert.

Die Eindringtiefen, die sich für Cs-C8 ergeben, stellen ebenfalls eine Bestätigung der CD-Ergebnisse dar, nach denen die Dotierstoffmoleküle deutlich weniger tief in den Micellen solubilisiert sind. MA, PLA, BNDHP und auch HHMA verhalten sich ähnlich, während Dodecylglucopyranosid deutlich tiefer in die Micellen eindringt. Auch die These, dass die P=O-Gruppe in der edl-Schicht lokalisiert ist, wird durch die NMR-

⁵Die eingezeichneten senkrechten Linien markieren jeweils das erste Kohlenstoffatom in der Tensidalkylkette.

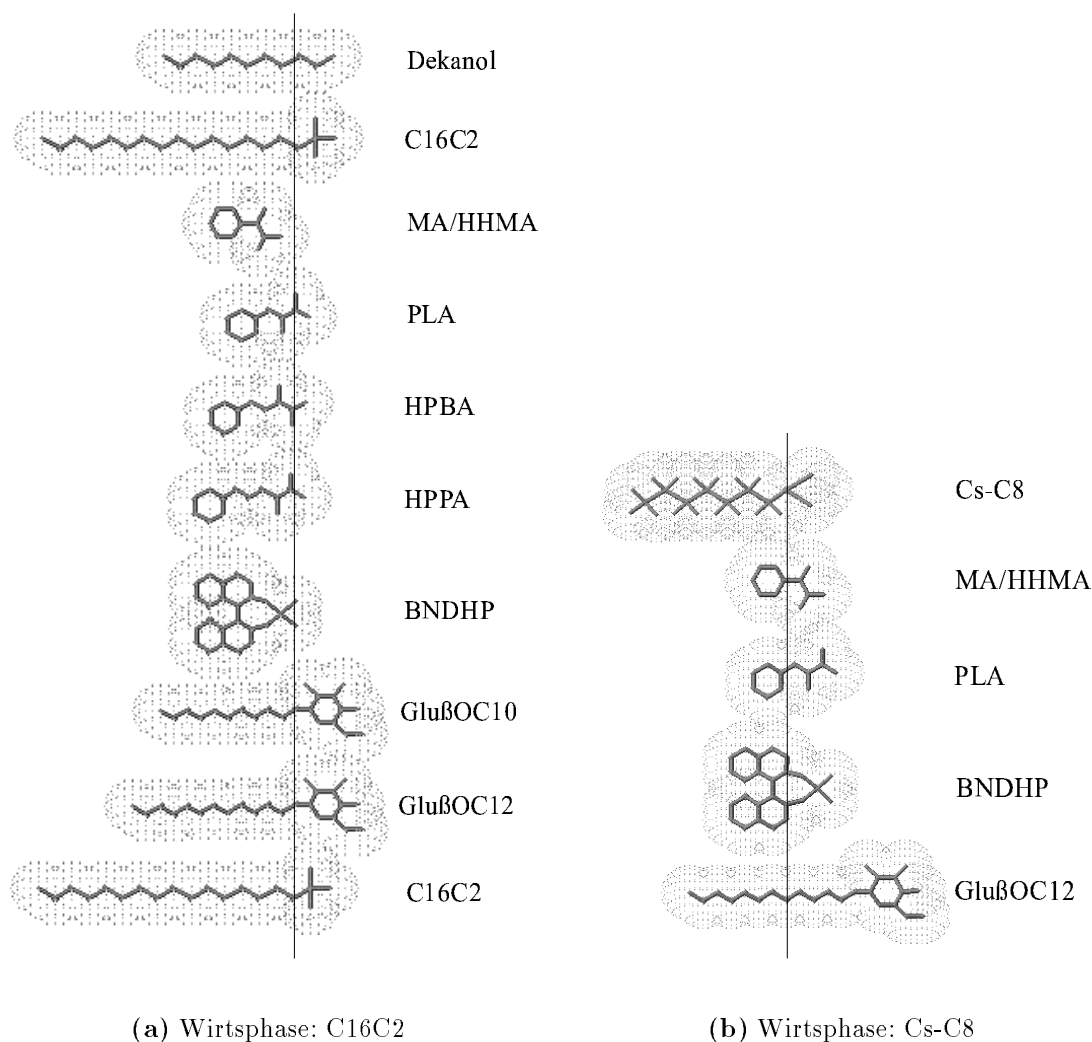


Abbildung 3.16: Darstellung der Positionen der Dotierstoffmoleküle relativ zu den Wirtphasenmolekülen

Ergebnisse gestützt.

3.6 Polaritätsparameter $E_T(30)$

Neben diesen beiden Methoden ist noch ein weiteres Verfahren zum Einsatz gekommen, um auf andere Art und Weise Informationen über die Polaritäten zu gewinnen, die im Inneren der Micellen herrschen und auch um die gewonnenen Resultate zu überprüfen. Die Messungen legen eine von REICHARDT entwickelte, universelle Polaritätsskala zugrunde [113, 119, 120]. Basis dieser Skala ist ein stark solvatochromer

Betain-Farbstoff⁶, der aus historischen Gründen bis heute die Bezeichnung $E_T(30)$ trägt und über einen hoch polaritäts-sensiblen intramolekularen Charge-Transfer-Übergang verfügt. Die Struktur des Basis-Farbstoffes ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Die Vor-

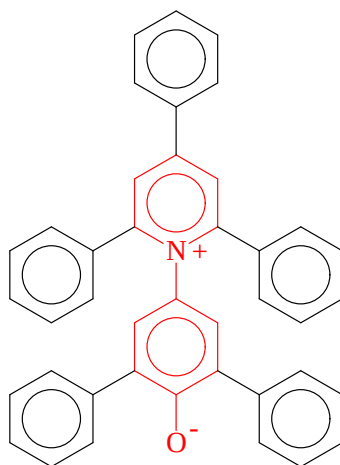


Abbildung 3.17: Strukturformel von $E_T(30)$

teile dieses Farbstoffes und der daraus resultierenden Polaritätsskala sind:

- Er kann in nahezu allen Lösungsmitteln vermessen werden. Ist er schlecht löslich, kann die Löslichkeit des Basis-Moleküls durch Anbau entsprechender Gruppen variiert werden. In unpolaren Lösungsmitteln werden an die Phenylreste tertiär-Butylgruppen, bei polaren Lösungsmitteln an den Phenylrest in para-Position zum Stickstoff eine Natriumcarboxylat-Gruppe angebaut. Die Resultate, die mit den Derivaten erzielt werden, hängen linear mit der Ursprungsskala des unsubstituierten Derivates zusammen.
- Der Charge-Transfer-Übergang liegt für alle Lösungsmittel im sichtbaren Bereich und ist daher besonders leicht mittels UV/VIS-Spektroskopie zu untersuchen.
- Zur Berechnung des $E_T(30)$ -Wertes, des eigentlichen Polaritätsparameters, benötigt man nur die Wellenlänge des Charge-Transfer-Überganges, die Energie des Überganges in [kcal/mol] entspricht direkt dem $E_T(30)$ -Wert.
- $E_T(30)$ -Werte sind für mehrere hundert Lösungsmittel (bei 25 °C und 1 bar) tabelliert.

⁶Benennung nach IUPAC: 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenoxid

Die Referenzpunkte der Skala sind Wasser als polarstes und Tetramethylsilan (TMS) als unpolarstes Lösungsmittel. Auf diese beiden Extremwerte wird die Skala normiert und man erhält die einheitenlose $E_T^N(30)$ -Skala. Für Wasser ergibt sich $E_T^N(30) = 1$ und für TMS $E_T^N(30) = 0$. Die bekannten $E_T^N(30)$ -Werte für die bei den CD-Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel (Tabelle 3.7) können jetzt mit den Ergebnissen der lyotropen Wirtsphasen verglichen werden. Zum besseren Vergleich sind auch die entsprechenden DKs noch einmal mit angegeben.

Tabelle 3.7: $E_T^N(30)$ -Werte der verwendeten Lösungsmittel [121]

	H ₂ O	MeOH 20 %	MeOH 40 %	MeOH 60 %	MeOH 80 %	MeOH	EtOH
$E_T^N(30)$	1,00	0,88	0,82	0,80	0,78	0,77	0,66
ϵ	78,48	69,99	60,94	51, 67	42,60	32,66	24,70

Tabelle 3.8: $E_T^N(30)$ -Werte der untersuchten lyotropen Systeme

Wirtsphase	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_T(30)$ [kcal/mol]	$E_T^N(30)$	ϵ_{eff}
C16C2	556	51,423	0,639	23,0
Cs-C8	492	58,112	0,846	64,6

Für die beiden mit diesem Farbstoff untersuchten nematischen Wirtsphasen werden die in Tabelle 3.8 aufgeführten Ergebnisse erhalten. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der CD-Spektroskopie. Vergleicht man die $E_T^N(30)$ -Werte der Tensidlösungen mit den Lösungsmittelgemischen aus Tabelle 3.7, liegen die gefundenen Werte genau bei den Mischungen, deren Dielektrizitätskonstanten den Resultaten der CD-Messungen am nächsten kommen. Berücksichtigt man zusätzlich, dass NMR-Untersuchungen gezeigt haben, dass $E_T(30)$ mit dem Phenylring in para-Position zum Pyridin-Stickstoff in die Micellen eindringt [122], kann dies, da man bei beiden Untersuchungsmethoden einen Phenylring als Chromophor hat, als Bestätigung der bislang beschriebenen Ergebnisse angesehen werden. Daneben gibt es in der Literatur einige weitere Untersuchungen [123, 124, 125], die mit Hilfe von $E_T(30)$ die effektiven Dielektrizitätskonstanten innerhalb von Micellen bestimmen. Auch deren Ergebnisse können als Anhaltspunkte für die Stimmigkeit der eigenen Untersuchungen

verwendet werden. Die in den genannten Arbeiten publizierten ε_{eff} -Werte für verschiedene N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromide liegen alle im Bereich von $\varepsilon = 20$ bis $\varepsilon = 30$, also ebenfalls im Bereich der hier ermittelten Werte.

3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten sind zwei Methoden zur Bestimmung des Aufenthaltsortes von Dotierstoffmolekülen beschrieben worden. Die CD-Spektroskopie liefert Aussagen über die Polarität der Umgebung der Gastmoleküle, aus denen indirekt, mit Hilfe eines postulierten DK-Profiles, auf die Position des Chromophors in der Micelle geschlossen werden kann, während aus der NMR-Spektroskopie direkte Aussagen über die Solubilisierungstiefe getroffen werden können. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt:

- Die Dotierstoffe sind in den N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromiden deutlich tiefer solubilisiert als in den perfluorierten Alkanoaten, die kleinen Dotierstoffe befinden sich in der ersten Wirtsphasenklasse fast vollständig in den Micellen. Dies folgt sowohl aus den kleinen Dielektrizitätskonstanten, die sich aus den CD-Messungen ergeben, als auch aus den NMR-Messungen. Die Untersuchungen mit $E_T(30)$ in den beiden Wirtsphasenklassen bestätigen die gefundenen Umgebungspolaritäten. Die polare P=O-Gruppe von BNDHP zeigt in den perfluorierten Alkanoaten ε_{eff} -Werte, die oberhalb von Wasser liegen. Dies deutet auf eine Lage dieser Gruppe innerhalb der edl-Schicht hin. Dieses Resultat wird durch die NMR-Messungen bestätigt.
- PLA nimmt eine Sonderstellung ein. Die DKs für diesen Dotierstoff sind größer als die der anderen α -Hydroxycarbonsäuren, was auf ein weniger tiefes Eindringen schließen läßt. Die Ergebnisse der Wellenlängenverschiebungen werden hierbei, wegen der großen Messfehler, nicht berücksichtigt. Auch die Eindringtiefe, die aus den NMR-Messungen folgt, ist geringer als die der anderen Homologen. PLA zeigt außerdem einen starken Wellenlängenshift, sowie ein CD-Coupling. Diese beiden Befunde sind Indizien für eine intramolekulare Wechselwirkung im PLA-Molekül. Die beiden anderen homologen Carbonsäuren HPBA und HPPA sowie BNDHP haben eine ähnliche Position in den Micellen wie MA. Die Solubilisierungstiefe der Zuckertenside entspricht der Modellvorstellung, dass sie mit ihren Alkylketten in

die Micellen eindringen und die Zuckerringe sich in der wässrigen Phase zwischen den Micellen aufhalten.

- Aus den effektiven Dielektrizitätskonstanten, die sich aus den CD-Spektren ergeben, können mit Hilfe eines qualitativen DK-Profiles ebenfalls die Eindringtiefen der Dotierstoffe abgeschätzt werden. Die Resultate, die aus den beiden unterschiedlichen Methoden gewonnen werden, stehen in Einklang zueinander.
- Die gefundenen Ergebnisse und Trends decken sich weitgehend mit den von FIGGEMEIER gefundenen Resultaten aus der UV-Spektroskopie [48]. Die effektiven Dielektrizitätskonstanten liegen in ähnlichen Bereichen und auch die Sonderrolle von PLA findet sich wieder. Differenzen können durch die unterschiedlichen Auswertungsmethoden entstehen. Es zeigt sich, dass die CD-Spektroskopie bei der Bestimmung der Umgebungspolaritäten gegenüber der UV-Spektroskopie einige Vorteile aufweist. Die UV-Spektren sind nicht nach Intensitäten, sondern nach Verhältnissen aus den Absorptionen eines Maximums und des benachbarten Minimums ausgewertet worden. Diese Größe ist aber, besonders bei micellaren Lösungen, nicht immer eindeutig bestimmbar, da die Banden durch Verbreiterung z. T. miteinander verschmelzen und die Minima nicht mehr zu erkennen sind. Es gibt Dotierstoffe, z. B. HPBA und HPBA, die mit der UV-Auswertung überhaupt nicht untersucht werden können. Das Hauptmaximum der CD-Spektren ist dagegen immer eindeutig und mit hoher Reproduzierbarkeit bestimmbar. Die CD-Spektroskopie schließt außerdem aus, dass die Banden durch Lösungsmittelabsorptionen gestört werden, da achirale Substanzen keine Signale liefern können.

In der folgenden Tabelle sind für die beiden Wirtsphasen C14C1 und Cs-C8 die gefundenen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Tabellarische Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

	CD-Spektroskopie (Intensitäten)				NMR-Spektroskopie	
	C14C1		Cs-C8		C14C1	Cs-C8
Dotierstoff	ε_{eff} ($^1\text{L}_b$)	EinTiefe	ε_{eff} ($^1\text{L}_b$)	EinTiefe	Eindringtiefe	
MA	12	C5–C6	53	C2–C3	C6	C3
PLA	21	C5–C6	64	C2–C3	C5	C3
HPBA	17	C5–C6	52	C2–C3	C6	—
HPPA	17	C5–C6	58	C2–C3	C7	—
BNDHP	17	C5–C6	52	C2–C3	C7	C4
HHMA	—	—	—	—	C6	C3
Glu β OC10	—	—	—	—	C9	—
Glu β OC12	—	—	—	—	C11	C6

Kapitel 4

Abhängigkeit der Verdrillung von Tensid- und Dotierstoffstruktur

4.1 Methode

Die charakteristische Größe zur Beschreibung der Verdrillung eines chiral-nematischen Systems ist die in Abschnitt 1.2.3 eingeführte HTP. Die HTP gibt die Steigung der Funktion $p^{-1}(x)$ im Nullpunkt, also bei unendlicher Verdünnung, an. Die Auftragung ergibt nur in seltenen Fällen über den gesamten Messbereich Geraden. In der vorliegenden Arbeit haben sich in den meisten Fällen ebenfalls Abweichungen von der Linearität für hohe Dotierstoffgehalte ergeben. Meistens sind die Abweichungen negativ, d. h. die Funktionen weisen eine Rechtskrümmung auf, es gibt aber auch Beispiele für positive Abweichungen, die durch eine linksgekrümmte Funktion gekennzeichnet sind. Die Messwerte für p^{-1} können, bis auf wenige Ausnahmen, durch Polynome ersten oder zweiten Grades angenähert werden, aus deren erster Ableitung dann die HTP bestimmt werden kann.

Diese Abweichungen treten bei lyotropen Systemen wesentlich häufiger auf als bei thermotropen Systemen. Folgende Überlegungen liefern hierfür eine erste qualitative Erklärung [41]: Der Twist der chiralen Phase hängt ab vom Quadrat der Anzahlldichte der chiralen Micellen ρ_m , da die Wechselwirkungen immer zwischen einem Micellpaar auftreten, sowie linear von der Chiralität Δ der Micellen. Es gilt also näherungsweise:

$$p^{-1} \propto \rho_m^2 \Delta \quad (4.1)$$

Für induziert chiral-nematische Phasen hängt der Chiralitätsparameter Δ linear von der Anzahlldichte der Dotierstoffmoleküle ρ_d und somit vom Dotierstoffgehalt x und

für kleine Micellen auch vom Micellvolumen v_m ab:

$$\Delta \propto \rho_d v_m \propto x v_m \implies p^{-1} \propto \rho_m^2 x v_m \quad (4.2)$$

Für eine konstante Tensidkonzentration ergibt sich:

$$\rho_m \propto \frac{1}{v_m} \implies p^{-1} \propto \frac{x}{v_m} \quad (4.3)$$

Aus dieser Abschätzung folgt also, dass die Rechtskrümmung der $p^{-1} \rightarrow x$ -Kurven mit einer Zunahme des Micellvolumens zu begründen ist. Es läßt sich allerdings leicht zeigen, dass es noch andere Parameter geben muss, die die Kurvenverläufe ebenfalls stark beeinflussen. Hexahydromandelsäure liefert beispielsweise negative Abweichungen von der Linearität, während die gleich große Mandelsäure, die auch an ähnlicher Stelle solubilisiert ist (siehe Kapitel 3), einen nahezu linearen, z. T. leicht linksgekrümmten Verlauf ergibt. Vor dem Hintergrund dieser Abschätzung ist ebenfalls überraschend, dass die voluminösen Steroid-Alkaloide ebenfalls lineare Kurvenverläufe ergeben, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass diese Dotierstoffe eine wesentlich geringere Löslichkeit aufweisen, so dass nur niedrige Dotierstoffgehalte verwirklicht werden können. Die mit den Steroidalkaloiden maximal erreichbaren Dotierstoffgehalte betragen $x \approx 1$ mol-%, d. h. bei Aggregationszahlen der Micellen von $\tilde{n} = 100 \dots 200$ befindet sich höchstens ein Dotierstoffmolekül pro Micelle. Im Gegensatz dazu können mit den α -Hydroxycarbonsäuren Dotierstoffgehalte bis $x = 20$ mol-% erreicht werden, was bedeutet, dass sich mehr als zehn Dotierstoffmoleküle in einer Micelle befinden. Auf diese Umstände wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher eingegangen. Weitere charakteristische Größen, die sich durch die Dotierung ändern, sind der Klärpunkt und die Phasenübergangstemperatur der nematischen in die lamellare Phase. Auch hier gibt es einfache Modellvorstellungen, die die gefundenen Resultate aber nicht immer vollständig beschreiben [41, 126]. Diese Modelle gehen davon aus, dass eine Klärpunkterhöhung durch eine Zunahme der Anisotropie der dotierten Micellen ausgelöst wird, was der Fall sein soll, wenn die Dotierstoffmoleküle sich hauptsächlich im Inneren der Micelle aufhalten. Auch die Allgemeingültigkeit dieser Modellvorstellung kann durch das Dotierstoffpaar MA und HHMA außer Kraft gesetzt werden. Eine Dotierung der Wirtsphase mit MA führt zu einer Absenkung des Klärpunktes, während HHMA die Klärtemperaturen erhöht, obwohl beide Gastmoleküle überwiegend im Micellinneren solubilisiert sind (vgl. Kapitel 3). Im weiteren Verlauf der Arbeit wird gezeigt werden, dass das Temperaturverhalten der lyotropen Systeme in hohem Maße von den Wech-

selwirkungen zwischen den Dotierstoff- und den Tensidmolekülen abhängt und dass diese sich in dem genannten Beispiel deutlich voneinander unterscheiden.

Die Temperatur, bei der die Helixganghöhen zur Bestimmung der HTPs gemessen wurden, lag, wenn nicht explizit erwähnt, 3 °C unterhalb des Klärpunktes. Zur Abschätzung des Messfehlers der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen ist jede Ganghöhe zehnmal an unterschiedlichen Stellen der Probe bestimmt worden und anschließend wurde der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Als Fehlerintervall wurde das 3σ -Intervall für 99,5%-ige Sicherheit verwendet. Für die Ganghöhenbestimmung durch Laserbeugung kann der Messfehler aus der Breite der Beugungsringe abgeschätzt werden, er liegt in allen untersuchten Fällen unter 5% und ist nicht mit in die Diagramme eingezeichnet worden.

4.2 Ergebnisse

In den folgenden Tabellen und Abbildungen sind die gemessenen HTP-Werte der unterschiedlichen Dotierstoffe in den verschiedenen Wirtsphasen dargestellt. Im Anschluss werden die Resultate und Abhängigkeiten, die sich aus den Daten ergeben, aufgeführt und diskutiert.

Tabelle 4.1: HTPs der α -Hydroxycarbonsäuren und BNDHP

Wirtsphase	MA	HHMA	PLA	HPBA	HPPA	BNDHP
	HTP [mm^{-1}]					
C14C1	- 510	- 580	—	—	—	- 2500
C14C2	- 490	- 580	—	—	—	- 2200
C16C1	- 380	- 390	—	—	—	- 2100
C16C2	- 330	- 400	≈ 0	- 230	≈ 0	- 2000
C16C3	- 300	- 220	—	—	—	- 900
Cs-C8(50)	- 65	- 130	- 430	- 480	- 130	- 7000
A-C8(50)	- 70	- 310	—	—	—	- 8800
A-C9(40)	—	—	—	—	—	- 3500
TMA-C9(35)	—	—	—	—	—	- 1700
C14AO	≈ 0	≈ 0	≈ 0	—	—	- 2800

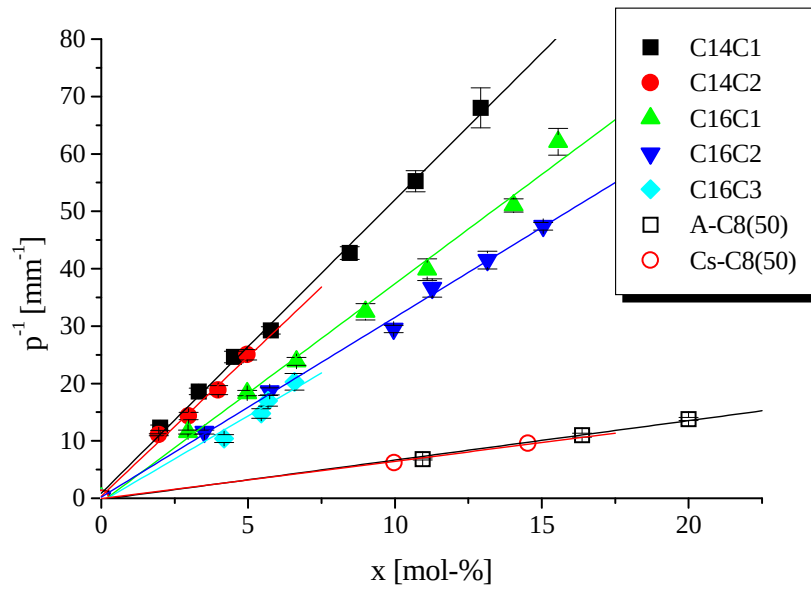


Abbildung 4.1: Reziproke Ganghöhe als Funktion des Dotierstoffgehaltes von MA

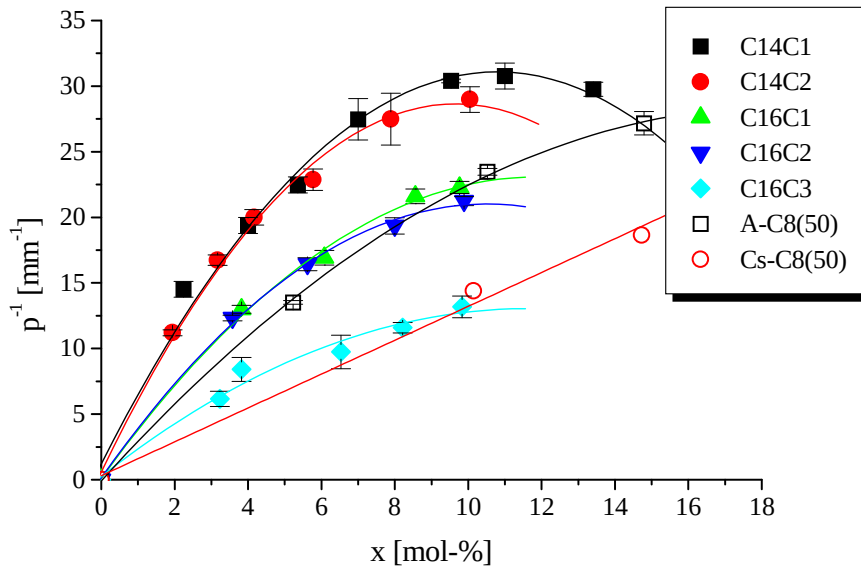


Abbildung 4.2: Reziproke Ganghöhe als Funktion des Dotierstoffgehaltes von HHMA

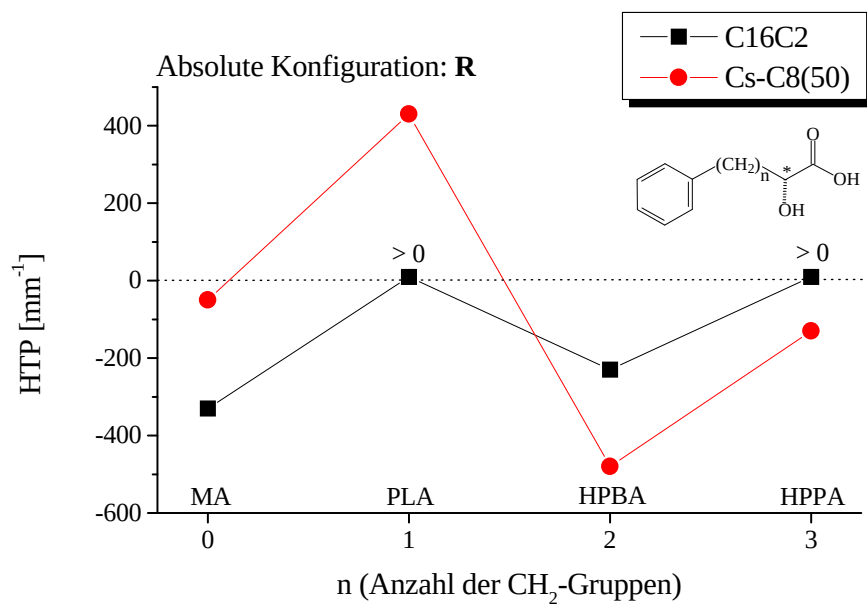
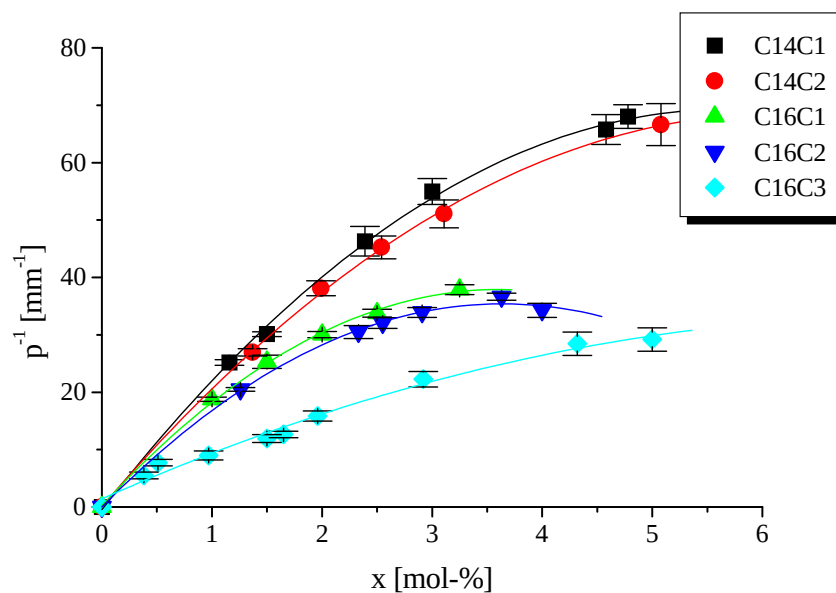
Abbildung 4.3: HTPs der R-Enantiomere der α -Hydroxycarbonsäuren

Abbildung 4.4: Reziproke Ganghöhe als Funktion des Dotierstoffgehaltes von BNDHP (Die perfluorierten Systeme sind aus Maßstabsgründen nicht mit aufgeführt.)

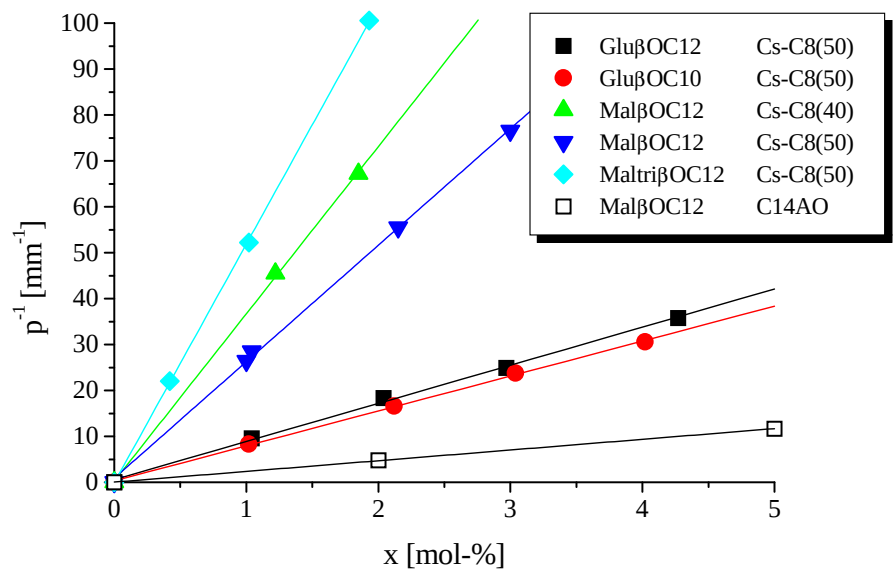


Abbildung 4.5: Reziproke Ganghöhe als Funktion des Dotierstoffgehaltes für verschiedene Zuckertenside

Tabelle 4.2: HTPs der Zuckertenside

Wirtsphase	GluβOC10	GluβOC12	MalβOC12	MaltriβOC12
	HTP [mm ⁻¹]			
C16C2	—	+ 60	+ 130	< +300
Cs-C8(40)	—	—	+ 3640	—
Cs-C8(50)	+ 760	+ 830	+ 2740	+ 5200
C14AO	—	—	+ 230	—

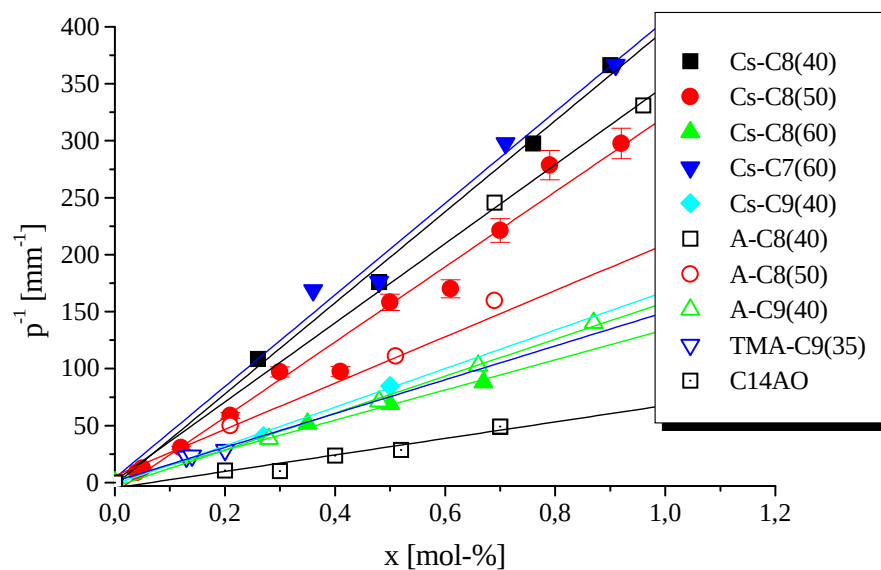


Abbildung 4.6: Reziproke Ganghöhe als Funktion des Dotierstoffgehaltes von Tomatin

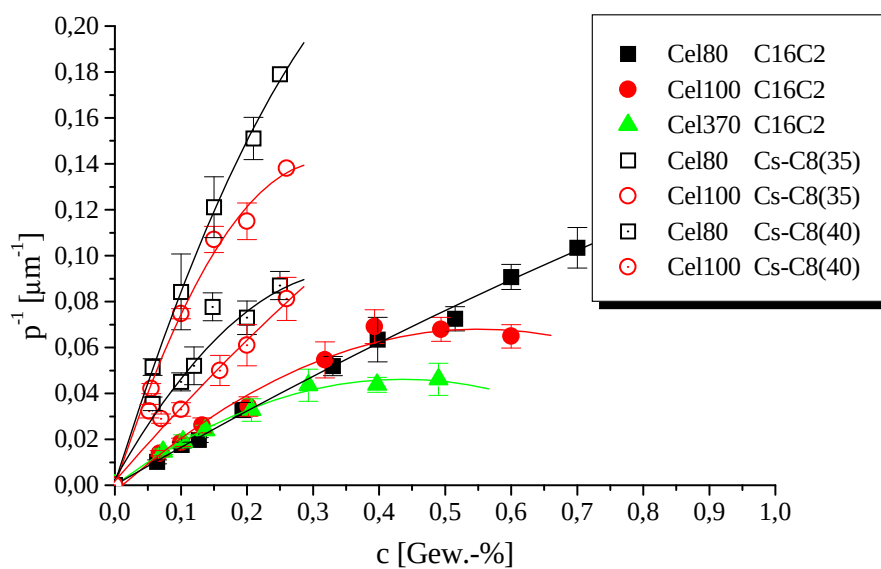


Abbildung 4.7: Reziproke Ganghöhe als Funktion des Dotierstoffgehaltes für verschiedene Hydroxypropylcellulose-Derivate

Tabelle 4.3: HTPs der Steroidderivate

Wirtsphase	Tomatin	Solanin
	HTP [mm^{-1}]	
C14C1	—	- 4100
C16C2	? ¹	- 3300
Cs-C8(40)	- 40000	- 49000
Cs-C8(50)	- 33000	- 43100
Cs-C8(60)	- 13200	- 22800
Cs-C7(60)	- 40200	—
Cs-C9(40)	- 16900	—
A-C8(40)	- 34700	—
A-C8(50)	- 20300	- 35000
A-C9(40)	- 16200	—
TMA-C9(35)	- 14800	—
C14AO	- 7240	- 2860

(a) HTPs von Tomatin u. Solanin in den verschiedenen Wirtsphasen

Dotierstoff	Cs-C8(50)
	HTP [mm^{-1}]
Tomatin	- 33000
Tomatidin	- 13500
Chaconin	- 28700
Solanin	- 43100
Solanidin	- 6300
Digitoxin	+ 9700
Digitoxigenin	+ 5600

(b) HTPs der Steroidderivate in Cs-C8(50)

Tabelle 4.4: HTPs von Hydroxypropylcellulose

Wirtsphase	Cel80	Cel100	Cel370	Vergleichswerte		
	HTP [mm^{-1}] ²			MA	BNDHP	Tomatin
C14C1	—	—	—	- 2,8	—	—
C16C2	+ 16,6	+ 25,7	+ 21,2	- 2,0	- 5,5	—
Cs-C8(35)	+ 92	+ 89	—	—	—	—
Cs-C8(40)	+ 51	+ 33	—	—	—	- 53
Cs-C8(50)	+ 11	+ 10	—	—	- 13,7	- 35

¹Tomatin induziert in C16C2 keine chiral-nematische Scheibchen-Phase. Es kommt nicht zur Ausbildung einer Fingerprinttextur. Es wird vermutet, dass die Scheibchenmicellen zerstört werden und stattdessen eine Phase entsteht, die aus stäbchenförmigen Aggregaten besteht, was aus der Textur geschlossen werden kann, die im Polarisationsmikroskop beobachtet wird.

Für die Wirtsphasenabhängigkeiten der HTP sowie der inversen Ganghöhen bei von null verschiedenen Dotierstoffgehalten ergeben sich aus den Messergebnissen dieser und früherer Arbeiten folgende Abhängigkeiten [42, 126]:

- Die HTP nimmt mit steigender Tensidkettenlänge ab. Dieses Ergebnis ergibt sich in beiden Wirtsphasenklassen (Alkylammoniumbromide und perfluorierte Alkanoate).
- Die HTP nimmt mit zunehmender Kopfgruppengröße ab. Dies wird vor allem bei den Hexadecylammoniumbromiden, wo aufgrund der Orientierung der Tensidmoleküle die kurze Alkylkette mit zur Kopfgruppe gerechnet wird, sowie bei Ammonium- und Tetramethylammoniumperfluorononanoat deutlich.
- Die beiden ersten Ergebnisse können für die Ammoniumbromide auf folgende Art und Weise zusammengefasst werden: Je größer die Volumina der beiden Alkylketten des Tensids, bzw. je größer die Anzahl der CH_2 -Gruppen der beiden Alkylketten, desto kleiner sind die inversen Ganghöhen bei einem konstanten Dotierstoffgehalt³.
- HHMA und BNDHP zeigen ein Maximum in den $p^{-1}(x)$ -Kurven, ab einem gewissen maximalen Dotierstoffgehalt nimmt die Verdrillung wieder ab.
- Die HTPs sind für alle Dotierstoffe bis auf MA und HHMA in den perfluorierten Wirtsphasen deutlich höher als in den Systemen mit Alkylketten.
- Die HTP nimmt bei den perfluorierten Alkanoaten mit steigender Tensidkonzentration ab (Abbildung 4.8).
- Das ampholytische Tensidsystem C14AO zeigt eine schlechtere Verdrillbarkeit als die strukturell ähnlichen Ammoniumbromide. C14AO hat im Außenbereich der Micelle keine frei bewegliche Ionenwolke. Die Ladungen sind an den Tensidmolekülen fixiert, es gibt keine ausgeprägte edl-Schicht und die positiven und

²Die HTP-Werte für Hydroxypropylcellulose haben, aufgrund der polymeren Molekülstruktur des Dotierstoffes, eine andere Einheit als die anderen Dotierstoffe. Die Dotierstoffkonzentrationen sind nicht in mol-%, bezogen auf aggregierte Substanz, sondern in Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Probe angegeben. Zum Vergleich sind in der rechten Tabellenhälfte einige umgerechnete HTP-Werte für „herkömmliche“ monomere Dotierstoffe angegeben.

³Diese „Faustregel“ gilt selbstverständlich auch für die HTPs, aber die Unterschiede sind im Allgemeinen bei von null verschiedenen Dotierstoffgehalten größer und somit besser erkennbar.

negativen Ladungen haben einen sehr geringen Abstand voneinander. Für die nichtionischen Dotierstoffe ist es anscheinend schwer, schon aufgrund ihres im Vergleich zu den Ionen deutlich höheren Volumens, diese dicht gepackte „Ionenmauer“ zu passieren und ähnlich tief wie in den Ammoniumbromiden in die Micellen einzudringen und dort die Positionen einzunehmen, die notwendig wären, um eine stärkere Verdrillung, zu erreichen. Dies wird vor allem bei den α -Hydroxycarbonsäuren deutlich, wo keine messbare Verdrillung erzeugt werden konnte, bei denen man sich vorstellen kann, dass die elektronenreichen Phenylringe der α -Hydroxycarbonsäuren von den negativ geladenen Tensidsauerstoffatomen abgestoßen werden.

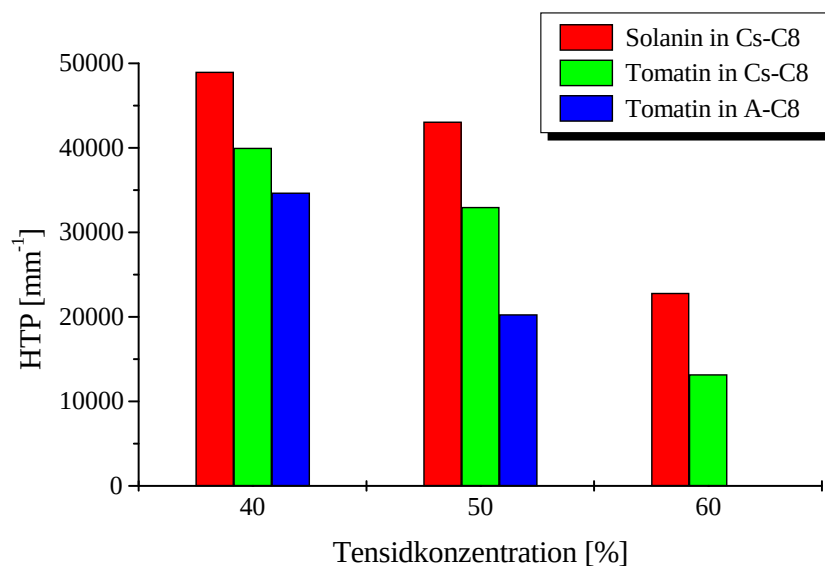


Abbildung 4.8: HTP in Abhängigkeit der Tensidkonzentration der perfluorierten Systeme

Aus den Messungen können auch bereits einige Erkenntnisse über die Wirksamkeit der chiralen Dotierstoffe gezogen werden:

- Die HTPs der α -Hydroxycarbonsäuren lassen erneut eine Sonderstellung von PLA erkennen, wie bereits an verschiedenen Stellen in Kapitel 3 herausgestellt worden ist. Während PLA in C16C2 keine Verdrillung der Wirtsphase bewirkt, ist die HTP in Cs-C8(50) deutlich von null verschieden. HPBA, das nächste Ho-

mologe, zeigt wiederum in beiden Wirtsphasen eine verdrillende Wirkung. Mehr zu den HTPs dieser Dotierstoffgruppe findet sich in Abschnitt 4.3.1.2.

- Bei den Zuckertensiden nimmt die HTP, bei gleichem Zuckerrest, mit wachsender Alkylkettenlänge des Dotierstoffes zu.
- Die HTP nimmt bei den Zuckertensiden mit zunehmender Anzahl der Zuckerringe, bei identischer Alkylkettelänge, zu (Abbildung 4.9). Der Anstieg scheint nicht linear, sondern leicht überproportional zu sein. Dieses Ergebnis gilt aber nur für identische Zuckerringe. Es kann nicht auf die Anzahl der OH-Gruppen im Gesamtmolekül oder auf Dotierstoffmoleküle mit mehreren unterschiedlichen Zuckerringen übertragen werden, da sich bereits kleine Änderungen der Molekülstruktur deutlich auf das Verdrillungsvermögen auswirken können. So unterscheiden sich beispielsweise die beiden Dotierstoffe Glu β OC12 und Gal β OC12 nur in der Stellung der endständigen OH-Gruppe in 4-Position (äquatorial bzw. axial), sie ergeben aber deutlich unterschiedliche HTPs [127].
- Die Steroide ohne angeknüpfte Zuckerringe sind ebenfalls effektive Dotierstoffe, sie verdrillen z. B. besser als die Zuckertenside ohne angebundene Steroidgrüste. Die Steroidzucker sind dagegen die wirksamsten aller untersuchten Dotierstoffe. Auffallend ist, dass Tomatidin das bestverdrillende Steroid ist, während das wirksamste Steroidalkaloid Solanin ist. Diese Unterschiede können durch die Strukturen und Konformationen der beiden Molekülteile erklärt werden (siehe Abschnitt 4.3.2, Seite 95).
- Die Steroidzucker ergeben bereits bei Dotierstoffgehalten unterhalb 0,1 mol-% eine messbare Verdrillung. Bei diesen Konzentrationen befindet sich im Durchschnitt weniger als ein Dotierstoffmolekül in jeder Micelle!
- Hydroxypropylcellulose ergibt vor allem in den perfluorierten Alkanoaten HTPs, die deutlich über denen der monomeren Dotierstoffe liegen, wenn der Twist auf die Dotierstoffkonzentration in Gew.-% der Gesamtprobenmasse bezogen wird. Mit steigender Tensidkonzentration nimmt die HTP und auch die Löslichkeit der Cellulose drastisch ab. In den Ammoniumbromiden scheint es ein Maximum der HTP in Abhängigkeit der Molmasse zu geben, während in Cs-C8 das kleinste Cellulose-Derivat die beste Verdrillung zeigt. Bei diesem Dotierstoff muss aber berücksichtigt werden, dass er seine chirale Information offensichtlich nach einem

anderen Mechanismus als die monomeren Vertreter weitergibt (siehe Abschnitt 4.3.3, Seite 103).

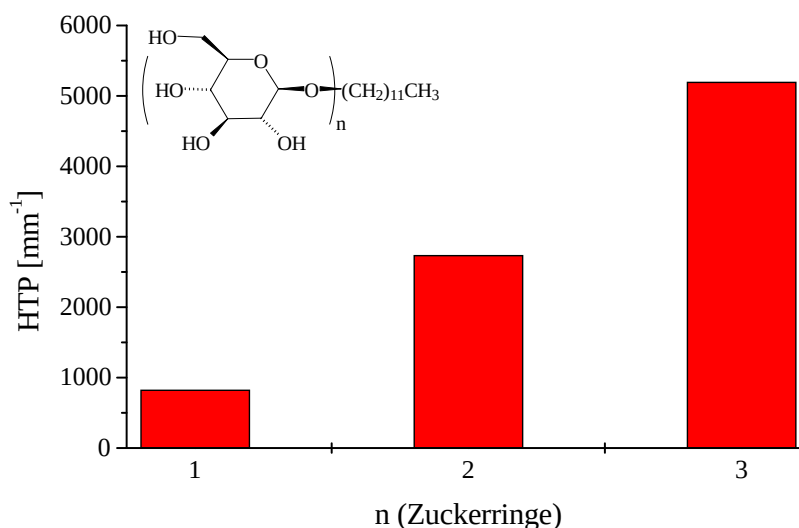


Abbildung 4.9: HTP in Abhängigkeit der Anzahl der Glucoseringe des Dotierstoffs in Cs-C8(50)

4.3 Diskussion der Ergebnisse

4.3.1 α -Hydroxycarbonsäuren

4.3.1.1 Modell der intramicellaren Verdrillung

Die dargestellten Abhängigkeiten der HTP von der Kettenlänge und Kopfgruppengröße der Tenside, sowie die auffallenden Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Wirtsphasenklassen können, zumindest qualitativ, in einem einfachen Modell erläutert werden [42]. Das Kernstück dieses Modelles sind verdrillte Micellen, wie in Abbildung 4.10 dargestellt, die die chirale Information durch die nematische Phase transportieren. Die Micellen wirken wie schräg geschnittene Zahnräder, die nur in einem bestimmten von null verschiedenen Winkel ihrer kurzen Achsen ineinander greifen können, wodurch die Verdrehung der Zahnräder zueinander und somit die Helix entsteht. Die geneigte

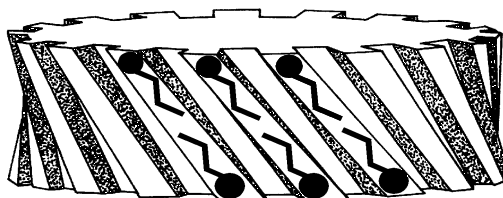


Abbildung 4.10: Modell einer Scheibchenmicelle mit bevorzugter geneigter Orientierung der Tensid-Moleküle

Orientierung am Micellrand ist eine Folge der Wirkung der chiralen Dotierstoffmoleküle innerhalb der Micelle. Die aggregierten Tensidmoleküle in der Micelle verfügen über eine lokale Orientierungsordnung, sie sind mehr oder weniger parallel zueinander angeordnet. Ein chirales Gastmolekül verhält sich in dieser geordneten Umgebung analog wie in einem thermotropen Flüssigkristall, es verdreht die bevorzugte Orientierung der benachbarten achiralen Tensidmoleküle. Die Alkylketten kippen aus ihrer im undotierten Zustand statistisch wahrscheinlichsten Anordnung parallel zu der kurzen Micellachse. Die Verdrillung der Alkylketten kann sich ungehindert in zwei Dimensionen bis zum Rand der Micelle ausbreiten (*double twist*) und so der gesamten Micelle eine intrinsische chirale Form geben, die an der Micelloberfläche sichtbar wird. Im Hinblick auf intermicellare Wechselwirkungen zur Fortpflanzung der chiralen Information kann man spekulieren, inwieweit auch die Ionen auf der Micelloberfläche durch die chirale Micellform ebenfalls eine chirale Formation annehmen können.

Je länger die Alkylkette des Tensids, desto schwerer ist es für das Dotierstoffmolekül, sie aus der Position parallel zur kurzen Helixachse zu kippen. Dieser Einfluss lässt sich durch die Anwendung des Hebelgesetzes verständlich machen. Die Alkylketten der Ammoniumbromide sind flexibel und Änderungen der Kettenkonformationen sind möglich, so dass sich die Ketten ineinander verhaken können. Die durch die Dotierstoffmoleküle geneigten Ketten können zusätzlich „abknicken“, so dass die intramicellare Verdrillung sich nicht über die kompletten Tensidmoleküle ausbreiten kann. Die Ordnung der Alkylketten nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, wie NMR-Messungen an Tensidsystemen mit partiell deuterierten Alkylketten gezeigt haben [128]. Wird die Kopfgruppe der Tenside vergrößert, d. h. bei den Ammoniumbromiden die kürzere der beiden Alkylketten verlängert, wird der Abstand zwischen den all-trans-Ketten innerhalb der Micelle erhöht, wodurch intermediär Löcher entstehen können. Diese Löcher

können aber schnell wieder gefüllt werden, indem die Alkylketten Kinken (gauche–anti–gauche–Konformationen) ausbilden. Dadurch wird der Ordnungsgrad der Ketten weiter reduziert und die Neigung der Moleküle, die am Micellrand erzeugt wird, wird kleiner. In den perfluorierten Alkanoaten kann die Kopfgruppe nur durch den Austausch des Gegenions variiert werden, was den Platzbedarf der Tensidkopfgruppe ebenfalls beeinflusst, wie der Vergleich zwischen A-C9 und TMA-C9 zeigt. Das Modell gibt ebenfalls eine qualitative Erklärung für den Befund, dass, vor allem mit den voluminösen Dotierstoffen, die HTP der perfluorierten Systeme deutlich größer ist als die der alkylierten Systeme. Zum einen sind die hier verwendeten perfluorierten Ketten um ca. 50% kürzer als die Kohlenwasserstoffketten der Alkylammoniumbromide und zum anderen, was der wesentliche Grund ist, sind sie sehr steif. Die perfluorierten Ketten besitzen die all-trans Konformation, da sich die van-der-Waals-Radien der Fluoratome überlappen, und können daher in den Micellen nicht „abknicken“ [129]. Somit ist es für die Dotierstoffe möglich, einen größeren intramicellaren Tilt zu induzieren. In Abbildung 4.11 findet sich eine schematische Darstellung der lokalen Orientierungsordnung in einer Scheibchenmicelle mit und ohne chiraalem Dotierstoff. Der intramicellare

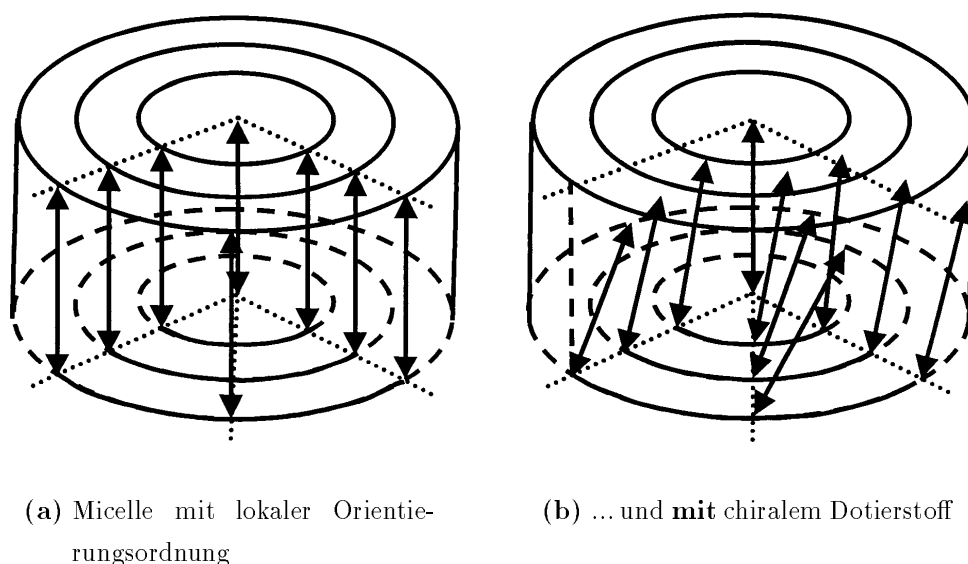


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Orientierungsordnung einer Micelle, mit und ohne chiraalem Dotierstoff

Neigungswinkel wird in diesem Modell größer, wenn die Dotierstoffmoleküle tiefer in der Micelle solubilisiert sind, da dann die intermolekularen chiralen Wechselwirkungen zwischen Dotierstoff- und Tensidmolekül ebenfalls größer werden. BNDHP ist von den

„kleinen“ Dotierstoffen der effektivste, da es erstens tief in die Micellen eindringt und zweitens aufgrund der voluminösen Naphthalinringe und seiner starren, verbrückten Struktur eine große Neigung der Tensidmoleküle erzwingen kann. Dieses Argument gilt, zumindest auf den ersten Blick, ebenfalls für die Steroid-Alkaloide. Auf diese Dotierstoffe und ihren möglichen Chiralitätsübertragungsmechanismus wird in Abschnitt 4.3.2 noch näher eingegangen. Eine weitere Größe, die die intramicellare Neigung beeinflusst, ist die Anisotropie der Polarisierbarkeit der Molekülteile, die sich innerhalb der Micelle aufhalten [41]. Sie ist, neben den unterschiedlichen effektiven Volumina der Ringe, ein Ansatzpunkt für die Erklärung der unterschiedlichen Ergebnisse bei MA und HHMA. Während bei MA die aromatischen und delokalisierten Elektronen des Phenylringes fast ausschließlich parallel zu der Ringebene verschiebbar sind, sind die aliphatischen Elektronen des Cyclohexylringes zwar nicht so beweglich, dafür aber sterisch anspruchsvoller angeordnet und haben so mehr Möglichkeiten, mit mehreren Tensidalkylketten gleichzeitig Wechselwirkungen einzugehen.

Dieses Modell liefert keine vollständige Beschreibung der gefundenen Ergebnisse. Folgende Punkte bleiben ungeklärt:

- Das Modell trifft keine Aussagen über den genauen Mechanismus der intramicellaren Übertragung der chiralen Information, d. h. wie die Dotierstoffmoleküle den Tilt der Tensidalkylketten erzwingen. Im folgenden Kapitel wird versucht, durch detaillierte Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe Aufschlüsse über die wirksamen Mechanismen zu erlangen.
- Die z. T. hohe Wirksamkeit der Zuckertenside, deren chirale Komponenten sich außerhalb der Micellen befinden, kann durch das Modell ebenfalls nicht ohne weiteres erklärt werden, genausowenig wie die sehr großen HTPs der Steroidzucker im Vergleich zu den Steroiden ohne Zuckerringe. Hier müssen andere Mechanismen als die in diesem Kapitel beschriebenen eine wichtige Rolle spielen. Mehr zu diesem Punkt findet sich in Abschnitt 4.3.2.
- Die Struktur der chiral-nematischen Phase bei Verwendung der polymeren Hydroxypropylcellulose als Dotierstoff kann ebenfalls nicht durch dieses Modell erklärt werden, da die Längenausdehnung der Dotierstoffmoleküle in diesem Fall deutlich größer als die der Micellen ist und das hier vorgestellte Penetrationsmodell somit keine Anwendung mehr finden kann. Ein mögliches Modell für diese Dotierstoffe wird in Abschnitt 4.3.3 vorgestellt.

4.3.1.2 Helixdrehsinn

Auf die zweite charakteristische Größe zur Beschreibung einer Helix, den Helixdrehsinn, ist bislang noch nicht eingegangen worden. Der Drehsinn kann leicht mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes bestimmt werden. Hierzu wird die unorientierte Probe, die die Fingerprinttextur zeigt, durch Drehen des Analysators auf maximalen Kontrast abgeglichen und der resultierende Winkel bestimmt. Analysatoreinstellungen $> 90^\circ$ bedeuten eine Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes und belegen eine Linkshelix (l-Helix), bei Linkssdrehung des polarisierten Lichtes liegt eine Rechtshelix (d-Helix) vor [93]. Mit dieser Methode kann allerdings nicht der absolute Drehwert bestimmt werden, da die Proben dazu perfekt orientiert sein müssten, d. h. die Helixachse müsste exakt parallel zur Strahlrichtung des Lichtes ausgerichtet sein.

Bei den Dotierstoffen mit mehreren chiralen Zentren ergibt sich erwartungsgemäß kein einheitliches Bild. Alle in dieser Arbeit untersuchten Zuckertenside induzieren eine Rechtshelix, ebenso Digitoxin und Digitoxigenin. Bei den Solanidin- und Tomatidin-Abkömmlingen findet man dagegen Linkshelices. Es gibt daneben aber ebenfalls Zuckertenside, die Linkshelices ausbilden. Auch frühere Arbeiten mit Kohlenhydrat- und Aminosäurederivaten als Dotierstoffe in mehreren nematischen Wirtsphasen haben keine allgemeinen Regeln bezüglich des Drehsinnes ergeben [39, 46]. Ein einfaches Bild, mit dem die Ausbildung entgegengesetzter Helices plausibel gemacht werden kann, beruht auf dem Modell der intramicellaren Verdrillung der Micellen und läßt sich daher am ehesten auf die α -Hydroxycarbonsäuren anwenden. Betrachtet man das Modell in Abbildung 4.10 (Seite 91) erkennt man, dass sich, je nach Neigungswinkel der angedeuteten Linien auf der Micelloberfläche, sowohl eine Rechts- als auch eine Linkshelix ausbilden kann. Diese Wirkung der unterschiedlichen Neigungen ist in Abbildung 4.12 skizziert.

Die α -Hydroxycarbonsäuren haben nur ein chirales Zentrum und lassen sich daher einfacher systematisch untersuchen. In dieser Arbeit ist jeweils das Enantiomer untersucht worden, das einen negativen Drehsinn aufweist, d. h. die absolute Konfiguration alterniert mit der Anzahl der CH_2 -Gruppen zwischen dem chiralen Zentrum und dem Phenylring. Alle untersuchten Systeme bilden eine Rechtshelix aus, bzw. die Proben, deren Ganghöhe zu groß ist, um mikroskopisch erfasst zu werden, zeigen zumindest eine Linksdrehung des polarisierten Lichtes. Werden die Ergebnisse stattdessen aber für jedes Homologe für das R-Enantiomer betrachtet, ergibt sich ein anderes interessantes Bild, das in Abbildung 4.3 (Seite 83) dargestellt ist. Die Messwerte sind Tabelle 4.1 entnommen. Man erhält sowohl für C16C2 als auch für Cs-C8 einen odd/even-Effekt, also

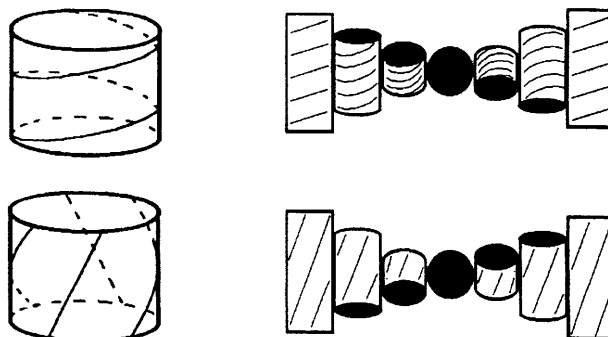


Abbildung 4.12: Ausbildung einer Rechts– (oben) bzw. einer Linkshelix (unten) in Abhängigkeit der Stärke der intramicellaren Verdrillung (aus [130])

einen Wechsel des Helixdrehsinnes mit zunehmender Zahl der CH_2 -Gruppen im Dotierstoffmolekül. Dieser Befund deckt sich mit Untersuchungen von homologen Dotierstoff-Reihen in thermotropen Flüssigkristallen, er ist für lyotrope flüssigkristalline Phasen bislang aber noch nicht in der Literatur beschrieben worden.

4.3.2 Zuckertenside und Steroidalkaloide

Die chirale Wirkung der Zuckertenside kann nicht mit dem im Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Modell erklärt werden, da aufgrund der NMR-Ergebnisse davon ausgegangen werden kann, dass sich nur die achiralen Alkylketten der Glucoside innerhalb der Micellen befinden und sich somit keine intramicellare Verdrillung ausbilden kann, so dass eine wichtige Voraussetzung für den Chiralitätstransfer entfällt. Die chiralen Molekülteile, die Zuckerringe, ragen deutlich aus der Micelle heraus, wie aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen folgt, und befinden sich zum Großteil in der wässrigen Phase zwischen den Micellen. Sie sind aber offensichtlich für die Ausbildung der Helixstruktur verantwortlich, obwohl frühere Untersuchungen mit reinen Zuckern ergeben haben, dass diese nicht in der Lage sind, eine Helixstruktur in der nematischen Phase zu induzieren [46, 47]. Die Interpretation der Abbildungen 4.5 und 4.9 liefert zwei Ergebnisse, die eine wichtige Rolle für die Wirksamkeit der Zuckertenside spielen.

- Die Dotierstoffmoleküle müssen ausreichend fest in der Micelle verankert sein. Eine längere Alkylkette führt zu einer stärkeren Verankerung aufgrund der größeren Eindringtiefe in die Micelle und somit zu einer höheren HTP. Dies gilt aber nur

bis zu einer bestimmten Kettenlänge. Ist die Alkylkette der Zuckertenside deutlich länger als die Tensid-Alkylkette (z. B. Octadecyl-Zuckertenside in Cs-C8), kehrt sich der Effekt um, da dann die Zuckerringe zu weit von der Micelloberfläche entfernt sind und die Ankerwirkung wieder abnimmt. Dennoch erreichen die Zuckertenside in den perfluorierten Systemen deutlich höhere HTPs als in den Ammoniumbromiden. Die Alkylketten sind zwischen den voluminösen und starren perfluorierten Ketten stärker fixiert und die Beweglichkeit der Dotierstoffmoleküle ist stärker eingeschränkt. Eine andere zusätzliche Fixierungsmöglichkeit ergibt sich aus der Möglichkeit der Zuckertenside, mit den OH-Gruppen des Zuckerringes, an den die Alkylkette gebunden ist, Wasserstoffbrückenbindungen zu den Carboxylatkopfgruppen der perfluorierten Tenside auszubilden; bei den Ammoniumbromiden ist diese zusätzliche Fixierung nicht möglich, da die Tensidkopfgruppe über keinen Protonendonator verfügt.

- Je weiter die Zuckerringe antennenartig aus den Micellen herausragen, desto besser ist der Chiralitätstransfer auf die Nachbarmicellen und desto höher die Verdrillung der gesamten Phase, solange eine ausreichende Fixierung des ersten Zuckerringes auf der Micelloberfläche gewährleistet ist. Hierbei ist aber auch die Orientierung der Zuckerringe zu beachten (mehr zu diesem Punkt findet sich am Ende dieses Abschnitts). Es sind mehrere Ansätze denkbar, um die Chiralitätsübertragung zu erklären. Es gibt die Möglichkeit, dass der entscheidende Kontakt entweder direkt zwischen den Zuckerringen und einer Nachbarmicelle stattfindet oder aber zwischen den Zuckerringen zweier benachbarter Micellen. Da davon ausgegangen werden kann, dass bei den Wechselwirkungen Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtige Rolle spielen, ist auf den ersten Blick der zweite Fall wahrscheinlicher, da die Ammoniumbromide, wie bereits erwähnt, selbst keine H-Brücken ausbilden können und somit trotz eines Kontaktes zwischen Zuckerringen und Nachbarmicelle eigentlich keine Verdrillung auftreten sollte. Ein wichtiges Argument, dass aber die Annahme des Kontaktes zwischen Zuckerringen und Nachbarmicellen als entscheidenden Kontakt unterstützt, ist die Konzentrationsabhängigkeit des Twistes. Bereits bei Dotierstoffgehalten von $x \ll 1$ mol-%, bei denen sich im Durchschnitt weniger als ein Dotierstoffmolekül in jeder Micelle befindet, sind in den perfluorierten Systemen Fingerprinttexturen zu beobachten. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass bei solch geringen Konzentrationen die Micellen in großen Bereichen der Proben so zueinander stehen,

dass die Zuckerring–Antennen benachbarter Micellen stets miteinander in Wechselwirkung treten können. Bei diesen Konzentrationen könnten außerdem prinzipiell nur Micellpaare, aber noch keine Ketten gebildet werden, die jedoch zur Ausbildung einer Helixstruktur nötig wären. Bei einem Kontakt zwischen Zuckerringen benachbarter Micellen als essentieller chiraler Wechselwirkung müsste man einen Grenzdotierstoffgehalt finden, der einer Konzentration von mindestens zwei Zuckermolekülen pro Micelle entspricht. Es ist daher wahrscheinlich, dass der entscheidende Kontakt der zwischen den Zuckerringen und der Nachbarmicelle ist, obwohl die Zuckertenside auch in den Ammoniumbromiden Helices induzieren. Dieser Widerspruch kann zum einen dadurch abgeschwächt werden, dass es nur wenige Zuckertenside gibt, die in dieser Wirtsphasenklasse HTPs erreichen, die in der Größenordnung der Werte in den perfluorierten Alkanoaten liegen. Zum anderen sind noch weitere Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Die Dotierstoffgehalte, die notwendig sind, um in den Ammoniumbromiden messbare Fingerprint-texturen zu erhalten, sind bei allen Derivaten sehr hoch und liegen in Bereichen, bei denen an jeder Micelle bereits mehrere Dotierstoffmoleküle verankert sind, so dass in den meisten Fällen mehrere Zuckerringe mit einer Nachbarmicelle in Wechselwirkung treten können. So ist auch ohne Wasserstoffbrückenbindungen, stattdessen z. B. durch Stöße, eine, wenn auch geringere, Verdrillung möglich. Daneben gibt es Untersuchungen, die vorschlagen, dass die Micellen mit einer Schicht aus gebundenem Wasser umgeben sein können [131], so dass über diese Schicht auch Micellen, die selbst keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, indirekt zu dieser Wechselwirkung mit den Zuckerringen befähigt werden.

Zur Erklärung der chiralen Wirksamkeit der Steroidalkaloide müssen zwei Aspekte berücksichtigt werden. Vergleicht man die HTPs der Steroide mit denen der Steroidzucker (Tabelle 4.4(b)), erkennt man, dass der Hauptanteil des Verdrillungsvermögens durch die Zuckerringe in das System eingebracht wird. Der wirksamste Dotierstoff ist Solanin, obwohl Tomatin einen Zuckerring mehr besitzt. Betrachtet man aber die dreidimensionalen Darstellungen der beiden Dotierstoffe in den Abbildungen 4.13(a) und 4.13(c), bzw. deren schematische Strukturen (Abbildungen 4.13(b) und 4.13(d)), kann man erkennen, dass die Zuckerringe von Solanin scherenartig aufgespannt sind, ähnlich wie die Naphthalinringe von BNDHP, während bei Tomatin drei Zucker linear angeordnet sind und nur einer von der Kette abzweigt. Die scherenartige Anordnung scheint

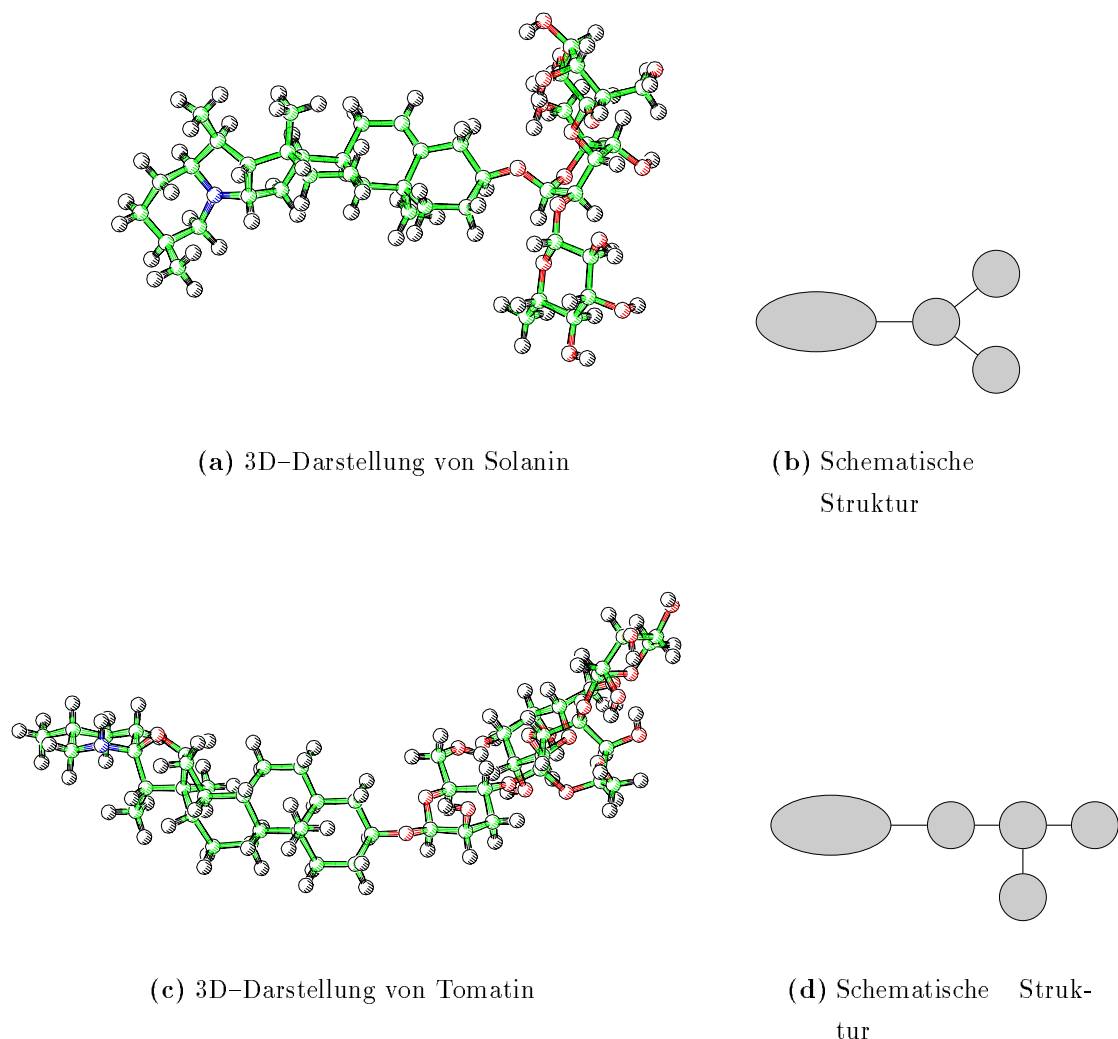


Abbildung 4.13: Dreidimensionale und schematische Darstellung von Solanin und Tomatin

demnach für eine gute Verdrillung besonders günstig zu sein. Man kann sich vorstellen, dass sich eine Nachbarmicelle bei Annäherung an die „Solaninschere“ um einen bestimmten Winkel drehen muss, damit sich die beiden Micellen möglichst nahe kommen können, bzw. damit die Kontaktfläche zwischen den Zuckerringen und der Nachbarmicelle maximal wird und sich so möglichst starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Die drei anderen Derivate zeigen diese stereochemische Besonderheit nicht. Digitoxin hat, im Vergleich zu den anderen Derivaten, eine vergleichsweise kleine HTP, obwohl es drei linear angeordnete Zuckerringe aufweist und somit eine große Reichweite besitzt. Die Digitoxose-Moleküle verfügen allerdings, bis auf den endständigen

Zucker, an dem sich zwei OH-Gruppen befinden, nur über eine OH-Gruppe. Chaconin und Tomatin fügen sich ebenfalls in die beschriebenen Trends ein, dass die Dotierstoffe möglichst weit aus den Micellen herausragen und dabei möglichst viele OH-Gruppen besitzen müssen. An dieser Stelle muss nochmals erwähnt werden, dass auch die Positionen der OH-Gruppen für die Verdrillung eine wichtige Rolle spielen können. Der zweite Aspekt, der bei diesen Dotierstoffen zum Tragen kommt, ist das Verdrillungsvermögen der Steroide. Da sie im Inneren der Micellen solubilisiert sind, kann das Modell der intramicellaren Verdrillung angewendet werden. Je tiefer die Steroidringe in die Micelle eindringen können, desto größer ist die Verdrillung, die sie induzieren können. Digitoxigenin hat das kleinste Gerüst und weist auch die kleinste HTP auf. Bei Solanidin und Tomatidin ist ein zusätzlicher Ring an das Gerüst kondensiert, wodurch eine höhere Eindringtiefe erreicht werden kann, da die endständigen Ringe im Vergleich zum Digitoxigenin auch über keine höhere Hydrophilie verfügen. Bei Betrachtung der Abbildungen 4.13(a) und 4.13(c) fällt zusätzlich auf, dass bei Tomatidin der letzte Ring fast senkrecht zum Rest des Steroidgerüsts steht (linker Molekülteil), was den Unterschied der HTPs von Tomatidin und Solanidin erklären kann, da durch die intramolekulare Verdrehung des Dotierstoffmoleküls ebenfalls ein größerer Twist in der Micelle induziert werden kann. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Anzahl der chiralen C-Atome des Steroidkernes und der HTP ist nicht gegeben, wie auch aus anderen Untersuchungen ersichtlich ist [132].

Bei den perfluorierten Alkanoaten ist grundsätzlich auch ein anderer Ansatz denkbar, wie die in diesem Abschnitt behandelten Dotierstoffmoleküle, und hier vor allem die Steroidderivate, in die Micellen eindringen. Die Micellen dieser Wirtsphasenklasse weisen vermutlich nicht die für „normale“ Tenside typische, geschlossene Kopfgruppenschicht um die gesamte Micelle auf. Da die perfluorierten Ketten besonders starr sind, können sie sich in den Randbereichen der Scheibchenaggregate nicht dicht genug zusammenlagern, so dass keine vollständige Abschirmung durch die Kopfgruppen erreicht werden kann. Um diesen Nachteil zu umgehen, und auch um die voluminösen Steroidgerüste besser solubilisieren zu können, ist vorstellbar, dass die Dotierstoffe sich zwischen den beiden Tensidschichten einlagern („Sandwichstruktur“) [127]. Diese Anordnung bringt den zusätzlichen Effekt, dass die Zuckerringe in Richtung der Helixachse orientiert sind und so stärkere Wechselwirkungen zwischen benachbarten Micellen innerhalb der helicalen Struktur möglich sind, als wenn die Zuckerringe mehr oder weniger parallel zum Direktor aus den Micellen ragen. Die Annahme dieser Posi-

tionierung der Dotierstoffmoleküle würde ein zusätzliches Argument für die Erklärung des Befundes liefern, dass die HTPs dieser Dotierstoffgruppen in den perfluorierten Systemen, im Vergleich zu den anderen Wirtsphasen, deutlich größere HTPs ergeben. Ein weiterer Punkt, der bei dieser Art der Solubilisierung erfüllt sein muss, ist die notwendige Fixierung des Dotierstoffmoleküls in der Micelle. Eine Wechselwirkung, die diese Einlagerung in den perfluorierten Alkanoaten zusätzlich stabilisieren kann, sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxyl-Protonen und Fluoratomen terminaler CF_3 -Gruppen [133, 134]. Diese Bindungen sind mit einer Stärke von ca. 10 kJ/mol zwar deutlich schwächer als herkömmliche Wasserstoffbrückenbindungen, deren Energie bis zu 50 kJ/mol betragen kann, aber stark genug, um eine merkbare Bindung zwischen den beiden Molekülen herzustellen, wie spektroskopische Untersuchungen an diversen Systemen gezeigt haben [134].

Zur Verdeutlichung der möglicherweise unterschiedlichen Orientierungen der Dotierstoffe in den beiden Wirtsphasenklassen werden neben den bereits in Abschnitt 2.2 eingeführten Zuckertensiden auch die Ergebnisse der entsprechenden α -Derivate herangezogen, die ebenfalls in unserem Arbeitskreis untersucht worden sind [127]. Die

Tabelle 4.5: HTPs einiger weiterer Zuckertenside

Dotierstoff	Cs-C8(50)	C16C2
	HTP [mm^{-1}]	
Glu α OC12	540	< 300
Glu β OC12	830	60
Mal α OC12	530	1600
Mal β OC12	2740	130
Maltri α OC12	1880	3280
Maltri β OC12	5200	< 300

HTPs sind in Tabelle 4.5 zu finden, das zugehörige Diagramm findet sich in Abbildung 4.14 und die Strukturformeln sind in Abbildung 2.8 (Seite 37) aufgeführt. Abbildung 4.15 zeigt am Beispiel der beiden Maltosid-Derivate die unterschiedliche Anbindung der Alkylkette an die Ringsysteme.

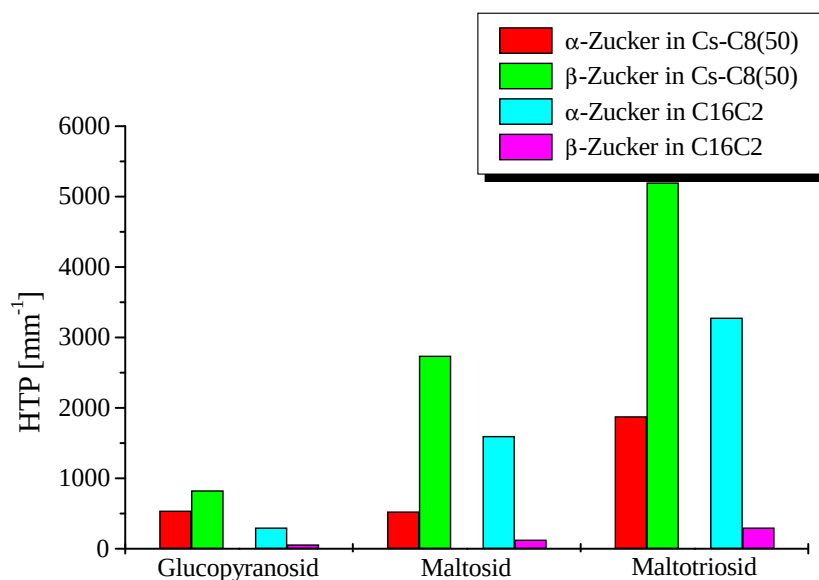


Abbildung 4.14: HTPs der α - und β -Derivate einiger Zuckertenside in Cs-C8(50) und C16C2

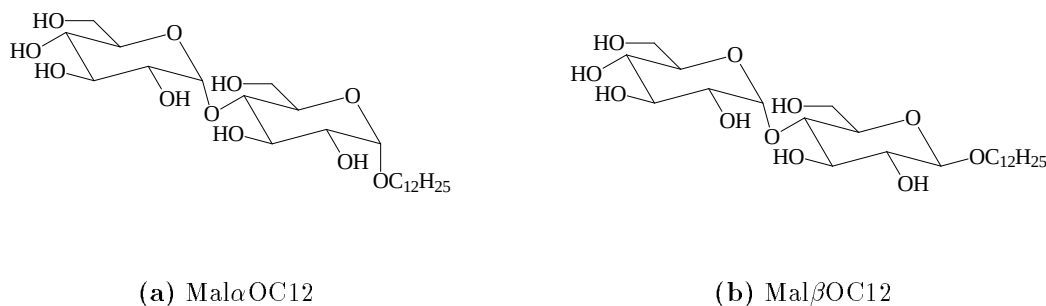


Abbildung 4.15: Strukturformeln von α - und β -Maltosid

Das wichtigste Ergebnis dieser Darstellungen ist, dass in C16C2 immer das α -Derivat die stärkere Verdrillung, d. h. die höhere HTP aufweist, während in Cs-C8 das β -Derivat der wirksamere Dotierstoff ist und die Differenz zwischen den HTPs der beiden Derivate mit steigender Anzahl der Zuckerringe ebenfalls wächst. Hieraus lassen sich weitere Rückschlüsse auf die Orientierung der Dotierstoffmoleküle innerhalb der Micelle ziehen. In den perfluorierten Systemen hat immer der gestreckte β -Zucker die höhere HTP, während in den alkylierten Wirtsphasen das geknickte α -Derivat die

stärkere Verdrillung aufweist. Dieses Resultat kann als Bestätigung der Hypothese dienen, dass die Zuckertenside auf unterschiedliche Art und Weise in den Micellen solubiliert sind. Ist die Alkylkette zwischen den beiden Tensidschichten eingelagert, hat der β -verknüpfte Dotierstoff die deutlich höhere Reichweite zu Nachbarmicellen und kann diese leichter beeinflussen. Ist die Dotierstoffalkylkette dagegen parallel zu den Tensidmolekülen orientiert, so ist die α -Konfiguration günstiger, da sie jetzt in Richtung der Helixachse zeigt. Die beiden unterschiedlichen Orientierungen sind in Abbildung 4.16 skizziert. Neben der Verknüpfung zwischen der Alkylkette und den Zuckerringen

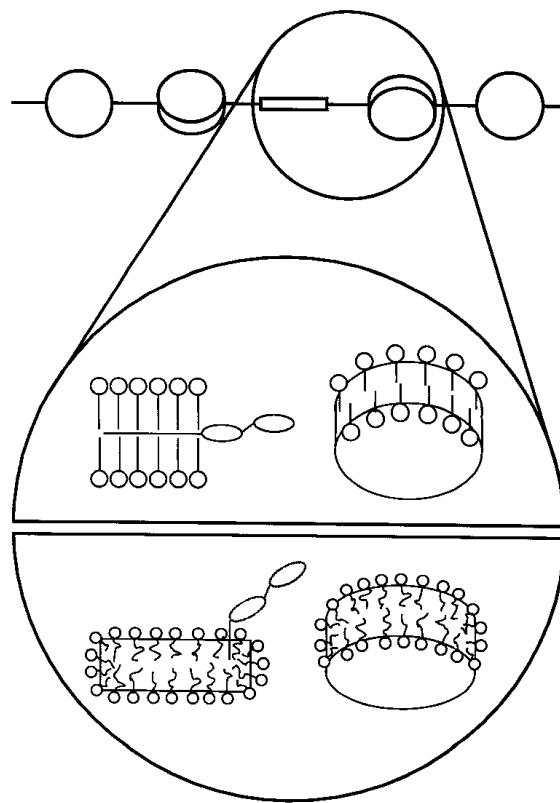


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der bevorzugten Orientierung der Zuckertenside in einer perfluorierten Micelle (oberer Teil) und einer alkylierten Micelle (unterer Teil)

kann auch die Bindung zwischen den Zuckerringen variiert werden, wodurch sich das Bild weiter verkompliziert, da dann auch die Anordnung der Zuckerringe nicht mehr einheitlich ist. Auf diesen Punkt soll hier aber nicht weiter eingegangen werden, da bei allen hier behandelten Zuckertensiden die Zuckerringe über eine $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Bindung verknüpft sind [127].

4.3.3 Hydroxypropylcellulose

Im Gegensatz zu den anderen Dotierstoffen handelt es sich bei Hydroxypropylcellulose nicht um monomere Moleküle, sondern um ein kettenförmiges Polymer. Die Hauptkette der Cellulose besteht aus Cellubiose-Einheiten, die wiederum aus zwei Molekülen Glucose zusammengesetzt sind, die über eine $\beta(1 \rightarrow 4)$ -Bindung miteinander verbunden sind (Abbildung 2.7(g), Seite 36). Die freie Rotation der Glucosereste ist durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den 3-Hydroxy-Gruppen und den Ringsauerstoffatomen benachbarter Glucosereste eingeschränkt, was zu einer linearen Versteifung des Makromoleküls und zu einer annähernd gleichen Anordnung der Glucoseringe in einer Fläche führt [2]. Diese intramolekulare H-Brücke ist eine Besonderheit der Cellulose und ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Zuckertensiden nicht vorhanden. Die übrigen OH-Gruppen der Glucoseeinheiten sind durch Hydroxypropylreste unterschiedlicher Länge substituiert. Je nach Molmasse sind ca. 700 bis 3000 Glucoseeinheiten miteinander verknüpft. Von LABES [91] sind diverse Cellulosederivate untersucht worden, aber nur die in dieser Arbeit verwendete Hydroxypropylcellulose induziert in nematischen lyotropen Phasen helicale Strukturen. Die Derivate mit kürzeren Resten sind anscheinend nicht in der Lage, mit den Micellen die notwendigen Wechselwirkungen aufzubauen. In der Literatur wird ein Mechanismus für die Chiralitätsübertragung vorgeschlagen, bei dem die langen Celluloseketten die eigentliche Helix bilden, an die sich dann die Micellen anlagern und durch die Hydroxypropylketten fixiert werden. Abbildung 4.17 zeigt ein verdrehtes Band als einfaches Modell einer chiral verformten Cellulosekette. Um die Celluloseketten entstehen so Be-

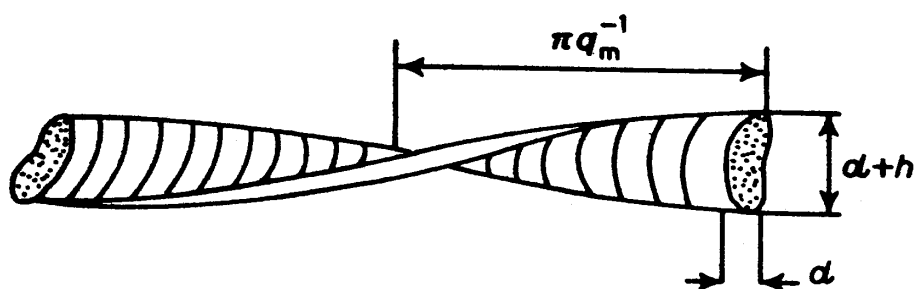


Abbildung 4.17: Modell einer chiral verformten Cellulosekette (aus [135])

reiche, in denen eine Übertragung der chiralen Information auf die Micellen über einige intermicellare Abstände hinweg stattfindet [91]. Je länger das Cellulosegerüst, desto

größer sollte der Bereich sein, über den die Chiralität störungsfrei übertragen werden kann. Dieses Modell kann durch die hier gezeigten Messergebnisse aber nicht komplett bestätigt werden. Cs-C8 zeigt vielmehr den umgekehrten Trend, die HTP nimmt mit zunehmender Cellulosemolmasse ab. Die Ammoniumbromide zeigen einen Anstieg der HTP von Cel80 zu Cel100, während zu Cel370 dann eine Abnahme folgt. Es scheint eine optimale Molekülgröße zu geben, die aber für die Wirtsphasenklassen unterschiedlich ist. Werden die Celluloseketten zu lang, ist denkbar, dass sie sich in der Lösung gegenseitig behindern, indem sie beispielsweise miteinander kollidieren oder sich ineinander verhaken, und so die Anlagerung der Micellen erschwert wird. Ein Punkt, der für diese Annahme spricht, ist die starke Konzentrationsabhängigkeit der HTP von Hydroxypropylcellulose in den perfluorierten Systemen. Es findet sich eine starke Abnahme der HTP mit zunehmender Tensidkonzentration und auch die Löslichkeit der Cellulose nimmt in dieser Richtung stark ab.

Kapitel 5

Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe

5.1 Stand der Literatur

Eine weitere wichtige Eigenschaft im Zusammenhang mit der Untersuchung lyotroper chiral-nematischer Phasen, ist die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe. Von thermotropen Flüssigkristallen sind mehrere Theorien bekannt, in denen aus der Änderung der Helixganghöhe innerhalb der cholestrische Phase Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen Gast- und Wirtsmolekülen, aber auch auf die Kräfte zwischen den mesogenen Molekülen gezogen werden. Bislang gibt es in der Literatur keine detaillierten Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit in lyotropen Systemen. Es finden sich einige publizierte Beispiele, aber meist nur für einzelne Dotierstoff/Wirtsphasenkombinationen.

- RADLEY findet für verschiedene α -Dodecanoyl-substituierte Aminosäuren in einer Wirtsphase, die aus dem chiralen Tensid Kaliumtetradecanoyl-L-alaninat sowie Dekanol und Wasser besteht, einen linearen Anstieg der Helixganghöhe mit steigender Temperatur [136]. Das gleiche Resultat ergibt sich auch für Systeme, deren Tenside chirale, langkettige Serin- und Alaninderivate sind [137] und für eine Wirtsphase aus S-1,2-N-Hexadecyl-N,N-dimethyl-propanylammoniumbromid, Dekanol und Wasser [138].
- LABES nennt ebenfalls Beispiele für lineare Temperaturabhängigkeiten der Ganghöhe: D-(2)-Octylammoniumchlorid in DACl [139], N-Dodecyl-N-methylphedriniumbromid in C14C1 und Cel100 in Natriumdecylsulfat/Dekanol/Wasser [91].

In dem System C14C1, dotiert mit Cel100, findet sich jedoch ein völlig anderer Verlauf. Hier fällt die Helixganghöhe mit steigender Temperatur, es ergibt sich aber kein linearer Abfall, sondern über den gesamten Temperaturbereich eine linksgekrümmte Kurve [91].

- ACIMIŞ untersucht ebenfalls den Verlauf der Helixganghöhe in DACl [81]. Er findet im Gegensatz zu LABES aber keinen linearen Anstieg der Helixganghöhe mit steigender Temperatur, sondern führt drei Dotierstoffe auf, die zu einem linksgekrümmten Abfall der Ganghöhe führen: Mandelsäure, Cholesteryl-2-ethoxyethoxyethylcarbonat und Serinhydrochloriddecylester.
- In unserem Arbeitskreis sind in der Vergangenheit ebenfalls Temperaturabhängigkeiten untersucht worden [41, 42] und auch bei diesen Messungen gab es keine einheitlichen Resultate. Es wurden sowohl linear ansteigende als auch linksgekrümmt fallende Verläufe gefunden, daneben aber auch, im System HHMA in C16C2, eine Kurvenform, die zwischen diesen beiden Beispielen liegt.

Diese Beispiele zeigen, dass es bemerkenswerte Unterschiede bei den Temperaturabhängigkeiten gibt, die nicht ohne weiteres erklärbar sind. So kann man in einer lyotropen Wirtsphase (z. B. DACl) bei Verwendung verschiedener Dotierstoffe unterschiedliche Kurvenverläufe erhalten, während andererseits strukturell stark voneinander differierende Dotierstoffe in verschiedenen Systemen zu der gleichen Abhängigkeit führen können. Die Beispiele zeigen außerdem, dass der Verlauf von $p(T)$ nicht nur eine Eigenschaft der Wirtsphase allein ist, sondern auch vom Dotierstoff abhängen kann.

Eine Erhöhung der Temperatur in einem lyotropen System führt zu einer Zunahme der thermischen Bewegungen der Micellen und der Tensidmonomere. Laut LABES vergrößert sich dadurch das Micellvolumen, wodurch die Ganghöhe auf zwei unterschiedliche Arten beeinflusst werden kann. Dies führt zu den verschiedenen Temperaturabhängigkeiten [91]. Es kann zu einer Zunahme des intermicellaren Abstandes längs der Helixachse kommen, was zu einer Abnahme der Verdrillung und somit zu einer positiven Steigung von $p(T)$ führt; oder der Winkel, um den zwei benachbarte Micellen gegeneinander verdreht sind, nimmt zu, was eine Zunahme der Verdrillung und demnach eine negative Steigung von $p(T)$ zur Folge hat. Beide Effekte können natürlich auch gleichzeitig auftreten. Als weitere Einflussgröße werden mögliche Änderungen der Aggregationszahl mit der Temperatur angeführt [91]. Dieser Ansatz ist jedoch rein qualitativ und berücksichtigt, im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit, weder die intramicellaren Wechselwirkungen zwischen Dotierstoff- und Tensidmolekül,

noch die intermicellaren Wechselwirkungen, die die Verdrillung der Micellen gegeneinander erst bewirken. Daher ist es nicht möglich, Voraussagen über das zu erwartende Verhalten bestimmter Systeme zu treffen, da systemspezifische Einflussgrößen in dieser Modellvorstellung nicht berücksichtigt werden. Es ist zudem zweifelhaft, wie mit diesem Ansatz die z. T. beträchtlichen Änderungen der Helixganghöhen (Faktor vier bis fünf) erklärt werden können, da die Micellen um mehrere Größenordnungen kleiner als die Ganghöhe sind. ACIMIS erklärt die Abnahme der Ganghöhe mit zunehmender Temperatur mit einer Abschwächung der intermicellaren Wechselwirkungen und ebenfalls mit einer Zunahme des Volumens der Micellen [81], ohne aber näher darauf einzugehen, wie diese beiden Effekte entstehen und welche Rolle die Dotierstoffmoleküle dabei spielen.

In diesem Kapitel sollen Theorien, die sich bei der Beschreibung thermotroper und lyotroper polymerer Systeme bewährt haben, auf ihre Anwendbarkeit in lyotropen micellaren Systemen überprüft werden. Ziel dieser Untersuchungen ist es, aus den Ergebnissen und den Rückschlüssen, die sich aus den Theorien ergeben, weitere Aussagen über die inter- und intramicellaren Wechselwirkungen zu gewinnen, um zu einem Verständnis der Übertragung der Chiralität vom Dotierstoffmolekül auf die nematische Phase zu gelangen. Neben den aufgezählten Mängeln der bisherigen Untersuchungen zeigt sich, dass vor allem zwei Fragestellungen bisher gänzlich unberücksichtigt geblieben sind.

- Wie ändert sich der Verlauf der Temperaturabhängigkeit bei Verwendung eines Dotierstoffes in verschiedenen Wirtsphasen? Hier sind sowohl strukturell stark unterschiedliche Tenside zu berücksichtigen, wie die beiden untersuchten Wirtsphasenklassen, als aber auch ähnliche Tenside, bei denen innerhalb einer Klasse die Kettenlänge oder die Kopfgruppengröße variiert wird.
- Wie ändert sich der Verlauf der Temperaturabhängigkeit einer chiral-nematischen Phase bei Variation des Dotierstoffgehaltes?

5.2 Temperaturabhängigkeit anderer physikalischer Größen

Neben der Helixganghöhe gibt es noch eine ganze Reihe anderer Einflussgrößen, die ebenfalls temperaturabhängig sind und somit letztendlich auch auf die Ganghöhe Ein-

fluss nehmen können. In diesem Abschnitt soll abgeschätzt werden, ob die entsprechenden Größen bei der Diskussion der bislang besprochenen Wechselwirkungen mit berücksichtigt werden müssen. Mögliche Einflussgrößen, die hier zu betrachten sind, sind die Löslichkeit der Dotierstoffe und ihre Verteilung in der Lösung, d. h. die Abhängigkeit des Aufenthaltsortes von der Temperatur. Daneben ist auch die Micellgröße von der Temperatur abhängig und auch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen und die stabilsten Dotierstoffkonformationen können sich ändern.

Bei den perfluorierten Alkanoaten können diese Einflüsse im Grunde vernachlässigt werden, da aufgrund des geringen Temperaturintervalls, das bei den Messungen durchschritten wird, angenommen werden kann, dass die genannten Einflussgrößen sich nicht so stark ändern, dass die Variationen der Helixganghöhe um den Faktor zwei bis drei erklärbar würden. Die chiral-nematische Phase der Ammoniumbromide umfasst dagegen häufig eine Temperaturspanne von mehr als 20 °C, so dass hier eine Einflussnahme nicht von vorneherein ausgeschlossen werden kann. Man kann aber auch für diese Systeme annehmen, dass die Verläufe $p(T)$ nicht allzu stark beeinflusst werden. Die maximale Löslichkeit der untersuchten Dotierstoffe liegt in allen untersuchten Systemen oberhalb der verwendeten Dotierstoffkonzentrationen und kann aufgrund der Klarheit der Lösungen direkt optisch detektiert werden. Die Verteilung der Dotierstoffmoleküle zwischen der wässrigen Phase und den Micellen, für die das Nernst'sche Verteilungsgesetz gilt, kann ebenfalls in den untersuchten Temperaturintervallen als konstant angesehen werden. Dies kann direkt aus den CD-spektroskopischen Untersuchungen aus Kapitel 3 gefolgert werden, wo nahezu keinerlei Veränderungen der Spektren mit wechselnder Temperatur gefunden wurden. Ebenfalls ausgeschlossen werden kann eine Änderung der bevorzugten Konformation der Cyclohexyl- und Zuckerringe bei HHMA und den Zuckertensiden bzw. Steroidalkaloiden. Die Rotationsbarriere zwischen der Sessel- und der Wannenform der Sechsringe beträgt für Cyclohexan ca. 46 kJ/mol [2] und dieser Energiebetrag kann bei den Messtemperaturen nicht aufgebracht werden, da C_6H_6 selbst in der Gasphase noch zum überwiegenden Teil in der Sesselform vorliegt. Bei den α -Hydroxycarbonsäuren sind die Rotationsbarrieren um die Einfachbindungen dagegen so gering, dass sich die Konformationen bereits bei den niedrigen Temperaturen problemlos ändern können, so dass auch hier durch Temperaturerhöhung keine drastischen Änderungen zu erwarten sind. Wasserstoffbrückenbindungen sind ebenfalls temperaturabhängig, doch auch hier sind die betrachteten Temperaturintervalle zu klein, um große Änderungen in der Bindungsstärke zu erzielen.

5.3 Ergebnisse

Auf den folgenden Seiten werden die gemessenen Temperaturabhängigkeiten einiger Dotierstoffe in den verschiedenen Wirtsphasen graphisch dargestellt. Im Anschluss an die Abbildungen, geordnet nach den Wirtsphasenklassen, finden sich Erläuterungen und die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse, die aus ihnen gewonnen werden können. Die Ganghöhen werden gegen relative Temperaturen aufgetragen, d. h. relativ zu einer Phasenübergangstemperatur. Positive T_r -Werte beziehen sich auf den Phasenübergang chiral-nematisch/lamellar ($T - T_{NL}$), negative auf den Übergang chiral-nematisch/isotrop ($T - T_{NI}$).

5.3.1 N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromide

In dieser Wirtsphasenklasse finden sich unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Das Temperaturverhalten ist sowohl vom Dotierstoff, als auch z. T. von dessen Konzentration abhängig und unterscheidet sich daher signifikant von den Ergebnissen in den perfluorierten Alkanoaten (siehe Abschnitt 5.3.2).

- Die untersuchten aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren (MA und HPBA) zeigen einen linearen Anstieg der Helixganghöhe mit steigender Temperatur (Abbildungen 5.1 und 5.5). Mit zunehmendem Dotierstoffgehalt nimmt die Steigung der Ausgleichgeraden ab. Bildet man jedoch den Quotienten aus der Steigung und der Ganghöhe bei einer definierten Temperatur, erhält man eine relative Steigung, die unabhängig von der Dotierstoffkonzentration ist. Dieser Quotient nimmt mit dem Dotierstoffgehalt zu. Als Bezugspunkt eignet sich entweder die Ganghöhe am Klärpunkt, die aber nicht direkt experimentell bestimmbar ist, oder die Ganghöhe 3 °C unterhalb des Klärpunktes, für die ohnehin Messpunkte aus der Bestimmung der HTP vorliegen. Daher ist zur Erstellung von Abbildung 5.2 die zweite Alternative verwendet worden. Werden die Geradensteigungen von C14C1 und C16C2 bei dem gleichen Dotierstoffgehalt verglichen, erkennt man, dass C16C2 stets die größere Steigung hat. Dies gilt ebenfalls für die relative Steigung. Die beiden Homologen PLA und HPPA sind nicht untersucht worden, da PLA keine ausreichende Verdrillung induziert und von HPPA nur sehr geringe Substanzmengen vorhanden waren.
- HHMA zeigt als nichtaromatische α -Hydroxycarbonsäure ein von den aromatischen Vertretern stark abweichendes Verhalten (Abbildungen 5.3 und 5.4). Bei

relativ geringen Dotierstoffgehalten findet man ebenfalls einen linearen Verlauf von $p(T)$, bei C14C1 bis zu einem Dotierstoffgehalt von $x = 4$ mol-% und bei C16C2 bis zu $x = 6$ mol-%. Bei höheren Dotierstoffgehalten ändert sich der Verlauf. Die Steigung bei niedrigen Temperaturen bleibt, unabhängig vom Dotierstoffgehalt, nahezu unverändert im Vergleich zu der der höchstdotierten Probe, die noch über den gesamten Temperaturbereich einen linearen Verlauf ergibt. Zu höheren Temperaturen flacht die Kurve dann zunächst ab, um in der Nähe des Klärpunktes wieder ungefähr die Anfangssteigung zu erreichen. Dieses Verhalten findet man ebenfalls nur bis zu einem bestimmten Grenzdotierstoffgehalt. Bei den höchsten untersuchten Dotierstoffgehalten (C16C2: $x = 8$ mol-%; C14C1: $x = 10$ mol-%) findet man zunächst sehr hohe Ganghöhen, die schnell abnehmen, dann eine gewisse Temperturspanne, in der sich die Ganghöhe nur wenig ändert, um dann in der Nähe des Klärpunktes wieder leicht anzusteigen. Der Kurvenverlauf ist jetzt über den gesamten Bereich linksgekrümmt. Die Dotierstoffgehalte, bei denen dieser Kurvenverlauf erstmalig auftritt, liegen in dem gleichen Bereich wie die Maxima in den $p^{-1}(x)$ -Kurven (Abbildung 4.2, Seite 82), hierauf wird in Abschnitt 5.4.2 noch näher eingegangen.

- BNDHP verhält sich bei allen untersuchten Dotierstoffgehalten ähnlich wie HHMA bei hohen x -Werten (Abbildung 5.6). Der wesentliche Unterschied ist, dass die Helixganghöhe über den gesamten Temperaturbereich der chiral-nematischen Phase hinweg mit der Temperatur abnimmt. Auch hier findet man bei einem bestimmten Dotierstoffgehalt eine dramatische Änderung im Kurvenverlauf, die ebenfalls mit dem Maximum der $p^{-1}(x)$ -Kurven korreliert (Abbildung 4.4, Seite 83). Die Kurvenform bleibt unverändert, aber der starke Anstieg der Helixganghöhe beginnt, wenn man den Kurvenverlauf von hohen zu tiefen Temperaturen betrachtet, bereits ca. 10 °C früher. Die Kurven zeigen somit einen Knick in ihrem Verlauf. Außerdem ist das Intervall der Ganghöhen, das beim Durchlauf durch die Phase durchschritten wird, bei diesen Proben wesentlich größer. Bei den kleinen Dotierstoffgehalten liegt zwischen den Ganghöhen in der Nähe des Klärpunktes und denen bei tiefen Temperaturen ein Faktor von zwei bis drei, bei den hohen Dotierstoffgehalten beträgt er dagegen ca. fünf bis sechs. Dieser Sprung bzw. Knick im Kurvenverlauf lässt sich nicht durch die Verschiebung der Übergangstemperatur in die lamellare Phase begründen. T_{NL} steigt zwar ebenfalls mit dem Dotierstoffgehalt, aber bei weitem nicht so stark.

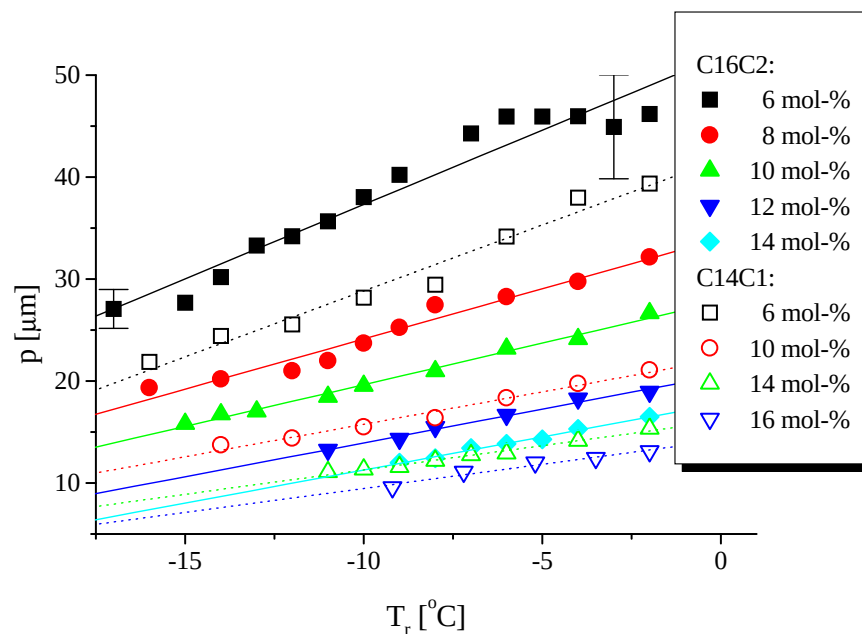


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit von MA in C14C1 und C16C2 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NI}$)

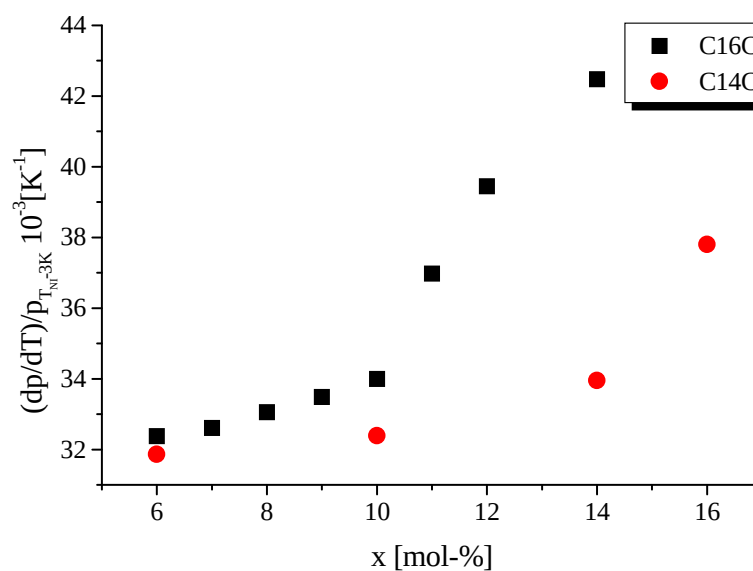


Abbildung 5.2: Auftragung der relativen Steigung der Temperaturabhängigkeit gegen den Dotierstoffgehalt für MA in C14C1 und C16C2

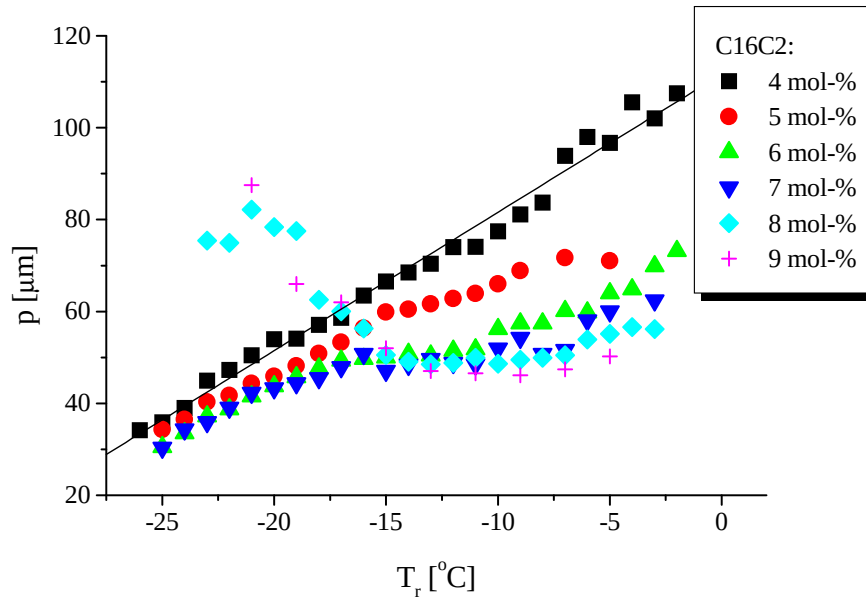


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit von HHMA in C16C2 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{\text{NI}}$)

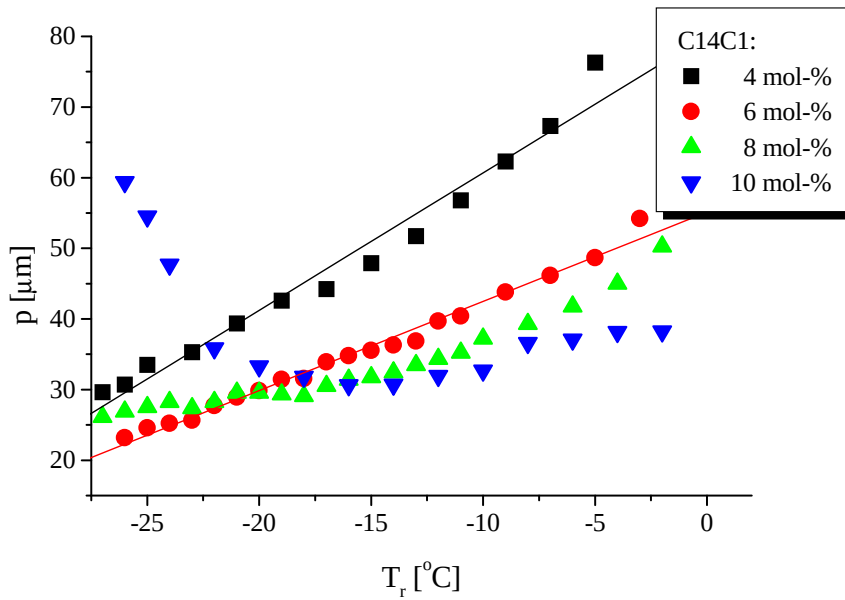


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit von HHMA in C14C1 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{\text{NI}}$)

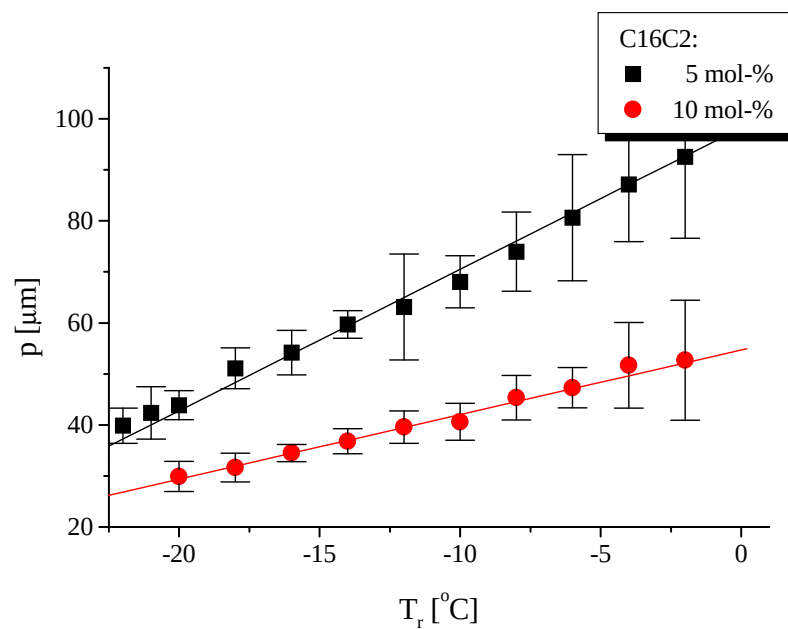


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit von HPBA in C16C2 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NI}$)

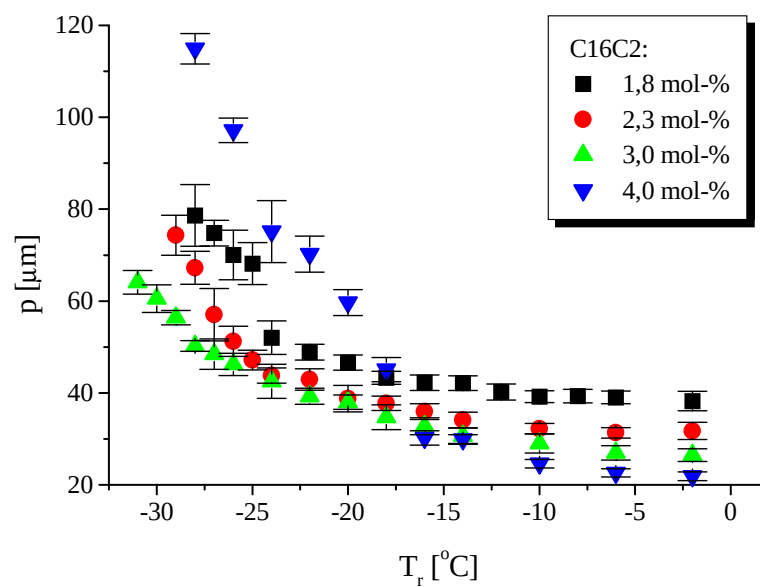


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit von BNDHP in C16C2 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NI}$)

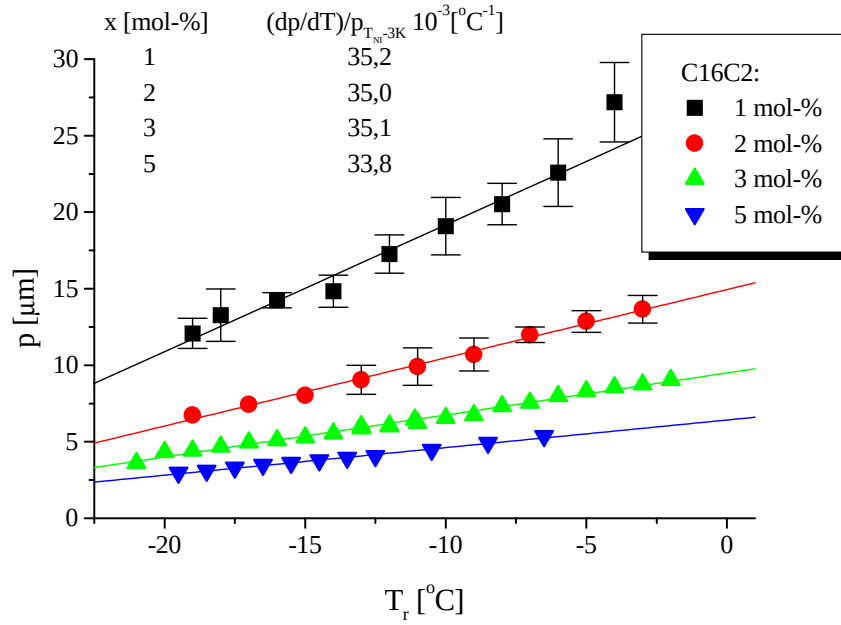


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit von Solanin in C16C2 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NI}$)

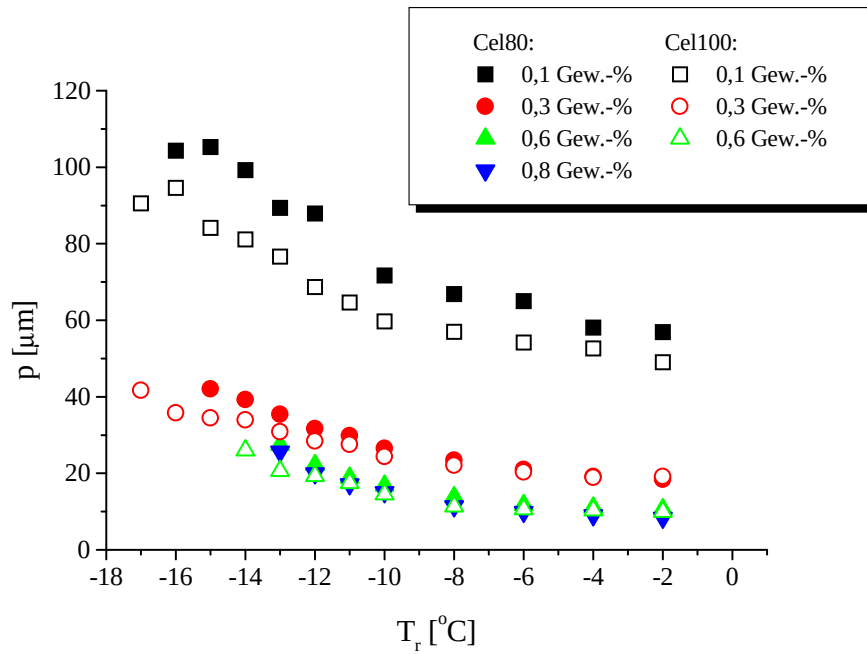


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit von Hydroxypropylcellulose in C16C2 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NI}$)

Es sind außerdem auch bei tieferen Temperaturen, die außerhalb des chiral-nematischen Messbereiches liegen, noch keine lamellaren Texturen erkennbar, die Textur bleibt weiterhin nematisch, es scheint zu einer Aufwindung der Helix zu kommen. Diese Aufwindung innerhalb der chiral-nematischen Phase kann nicht so ohne weiteres erklärt werden, es scheint sich um einen extrem starken Prätransformationseffekt der lamellaren Phase zu handeln, der bereits deutlich oberhalb der Übergangstemperatur wirksam ist. Eine Erklärung für diesen Effekt konnte bislang nicht gefunden werden.

- Solanin zeigt, ähnlich wie MA und die Zuckertenside, eine lineare Abhängigkeit der Ganghöhe von der Temperatur (Abbildung 5.7). Die Steigung von $p(T)$ nimmt ebenfalls mit zunehmendem Dotierstoffgehalt ab. Im Unterschied zu Mandelsäure findet sich aber kein Anstieg der relativen Steigung. Dividiert man auch hier die Steigung durch die Ganghöhe 3 °C unterhalb des Klärpunktes, ergibt sich, im Rahmen der Messgenauigkeit, ein konstanter Wert.
- Die in Abschnitt 2.2 vorgestellten Zuckertenside lassen sich, aufgrund ihrer geringen Verdrillung, nur sehr schwer bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe untersuchen. Die Gleichgewichtseinstellung dauert extrem lang und es treten sehr große Messfehler auf. Daher wurden zusätzlich drei andere Zuckertenside untersucht, die in C16C2 eine höhere HTP ergeben [127]. Diese Dotierstoffe sind Mal α OC12, Mal α OC14 und Glu α OC1C6C8 (siehe auch Abschnitt 4.3.2) und zeigen ausnahmslos einen linearen Anstieg der Helixganghöhe mit der Temperatur (Abbildung 5.9). Sowohl die Steigung von $p(T)$ als auch die relative Steigung liegen in einem schmalen Bereich.
- Hydroxypropylcellulose zeigt in C16C2 einen mit der Temperatur abfallenden Verlauf der Helixganghöhe (Abbildung 5.8). Der Abfall bei kleinen Messtemperaturen fällt geringer aus als z. B. bei BNDHP. Über ein Temperaturintervall von 25 bis 30 °C fällt die Ganghöhe ungefähr auf die Hälfte der ersten Messwerte ab.

Neben den oben aufgeführten Unterschieden gibt es auch Gemeinsamkeiten, die sich unabhängig vom verwendeten Dotierstoff anführen lassen. Läßt man das stark unterschiedliche Verhalten bei niedrigen Temperaturen außer Acht, findet man bei allen Dotierstoffen mit zunehmendem Dotierstoffgehalt eine Abnahme der Helixganghöhe, wenn man die Messwerte bei konstanter relativer Temperatur, d. h. konstantem Abstand vom Klärpunkt, betrachtet. Dieses Verhalten ergibt sich grundsätzlich bereits aus

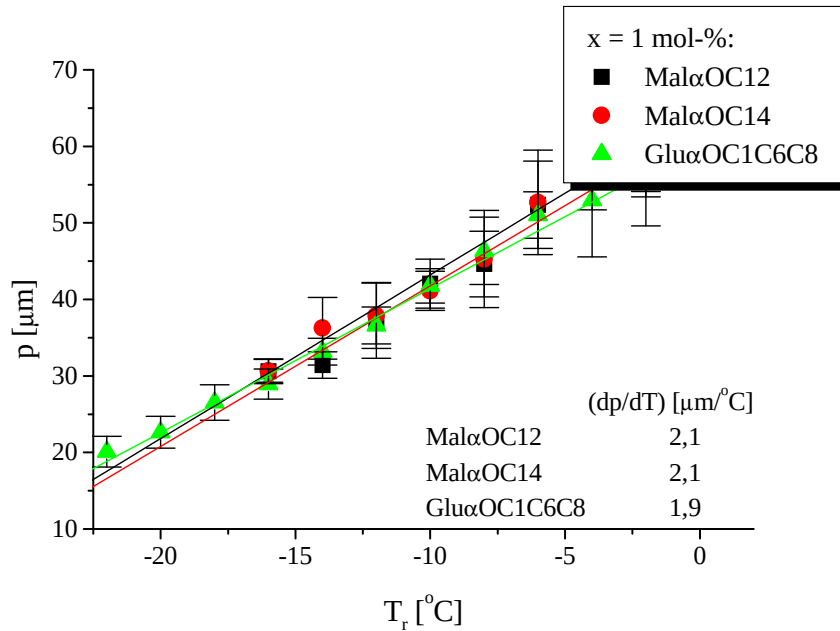


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Zuckertenside in C16C2 ($T_r = T - T_{NI}$)

den HTP–Untersuchungen in Kapitel 4. Daher gibt es in diesen Temperaturbereichen auch keine Überschneidungen der Messkurven, diese finden sich nur bei den Dotierstoffen, die bei niedrigen Temperaturen einen starken Anstieg der Helixganghöhe, wie HHMA und BNDHP, zeigen.

5.3.2 Perfluorierte Alkanoate

Die Ergebnisse der perfluorierten Alkanoate sind einheitlicher als bei den Ammoniumbromiden. Unabhängig vom verwendeten Dotierstoff und der eingesetzten Wirtsphase findet man immer den gleichen Kurvenverlauf (Abbildungen 5.10, 5.11 – 5.14, 5.15 und 5.16): wird der Verlauf von $p(T)$ von hohen zu tiefen Temperaturen betrachtet, hat man zunächst bis zu einer Temperatur von 3–4 °C unterhalb von T_{NI} einen sehr geringen Anstieg der Helixganghöhe, der sich anschließend bis zur Phasenübergangstemperatur nematisch–lamellar drastisch verstärkt, so dass die letzte messbare Helixganghöhe ein Mehrfaches des Hochtemperaturwertes beträgt. Auf den ersten Blick hat es den Anschein, dass die Helixganghöhe bei Annäherung an die Phasenübergangstemperatur divergiert. Dies kann experimentell jedoch nicht bestätigt werden, wie auch frühere Untersuchungen bereits gezeigt haben [140]. Die Streuung der Messwerte nimmt in der Nähe des Übergangs stark zu und die Fingerprinttextur löst sich langsam auf.

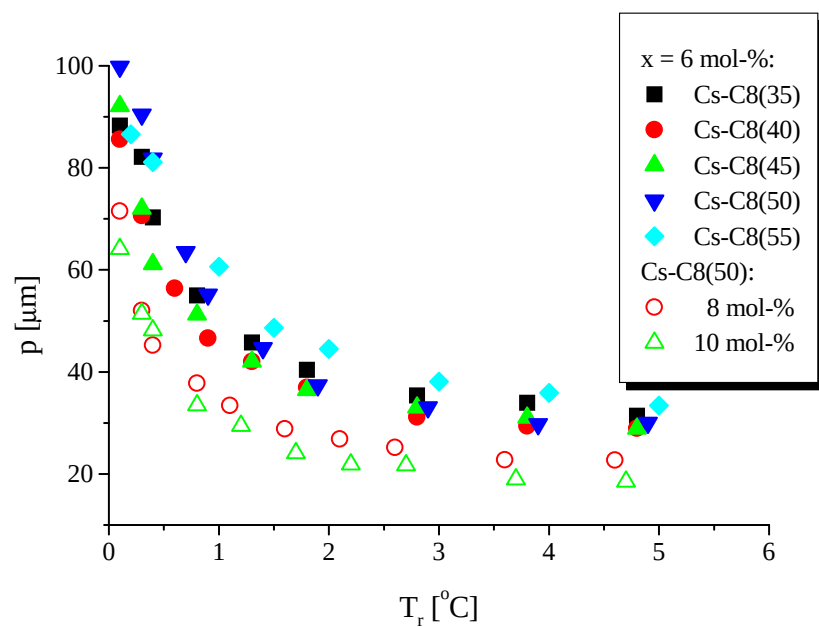


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit von PLA in Cs-C8 in Abhängigkeit der Dotierstoff- und der Tensidkonzentration ($T_r = T - T_{NL}$)

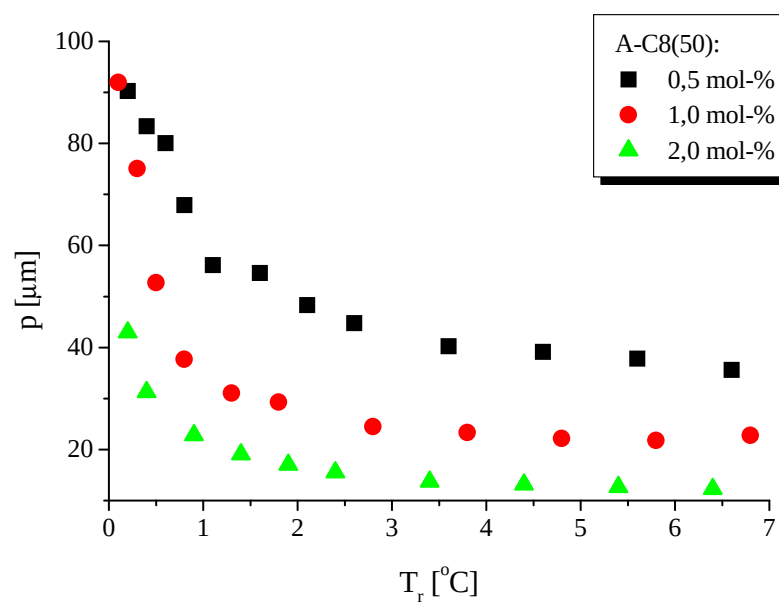


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit von BNDHP in A-C8(50) in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NL}$)

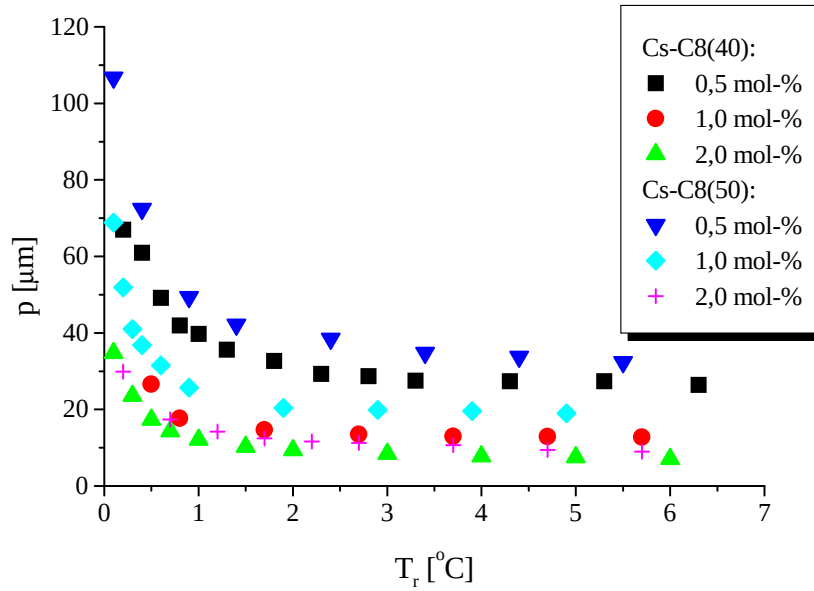


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit von BNDHP in Cs-C8(40) und Cs-C8(50) in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NL}$)

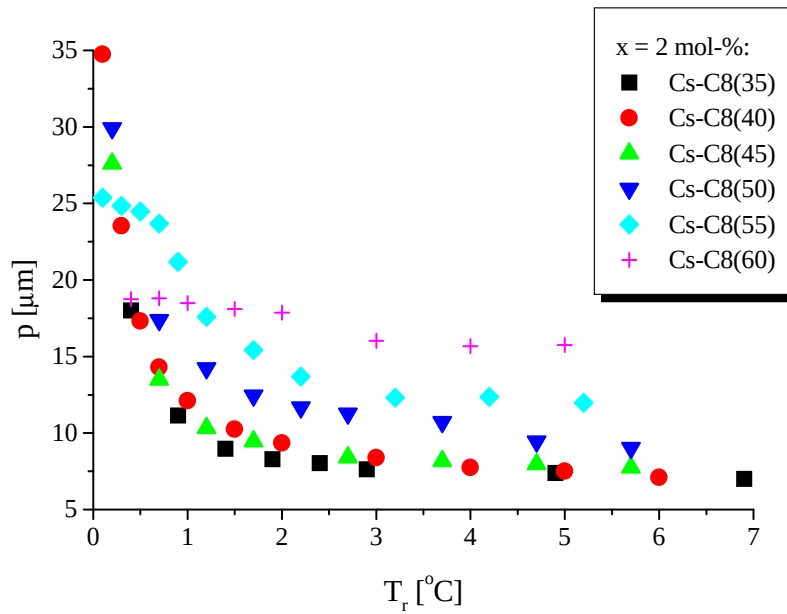


Abbildung 5.13: Temperaturabhängigkeit von BNDHP in Cs-C8 in Abhängigkeit der Tensidkonzentration bei konstantem x ($T_r = T - T_{NL}$)

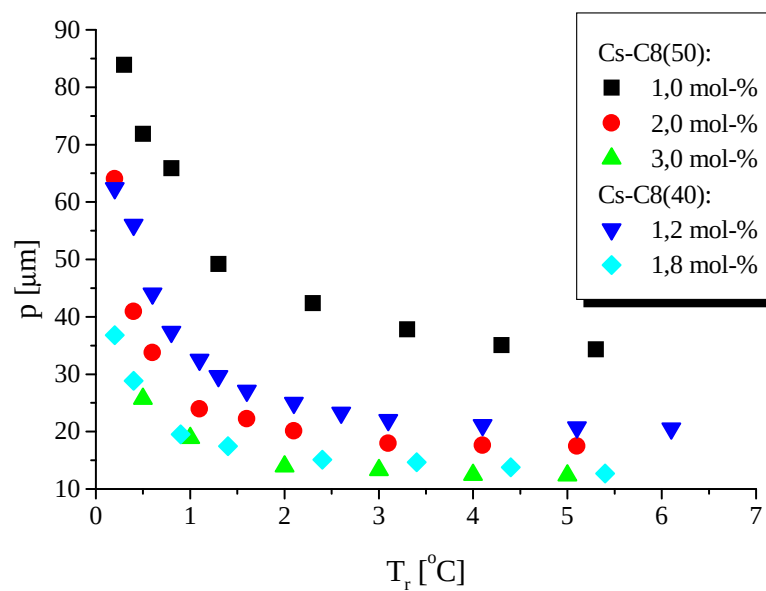


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit von MalβOC12 in Cs-C8 in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NL}$)

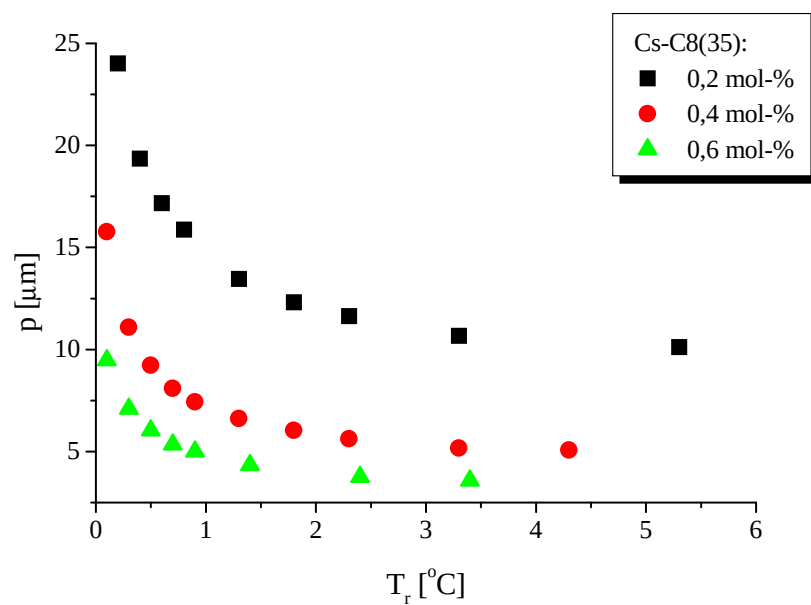


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit von Tomatin in Cs-C8(35) in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{NL}$)

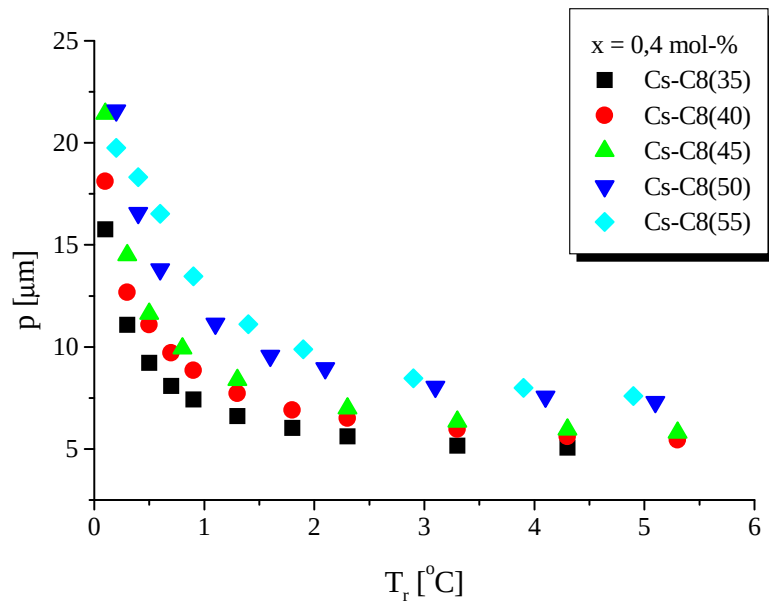


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit von Tomatin in Cs-C8 in Abhängigkeit der Tensidkonzentration bei konstantem x ($T_r = T - T_{\text{NL}}$)

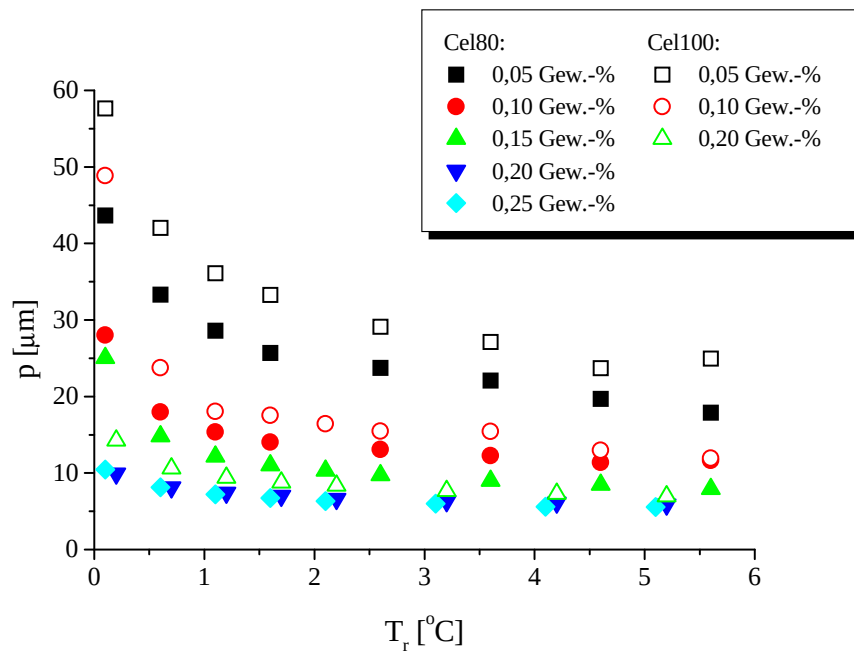


Abbildung 5.17: Temperaturabhängigkeit von Hydroxypropylcellulose in Cs-C8(35) in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ($T_r = T - T_{\text{NL}}$)

Die größten gemessenen Ganghöhen betragen ungefähr $150\ \mu\text{m}$, sind also noch weit von der Dicke der Microslides ($400\ \mu\text{m}$) entfernt, so dass eine Aufwindung der Helix durch Randeffekte ausgeschlossen werden kann. Es findet sich keine Korrelation zwischen der Abbruchganghöhe und der Schichtdicke der Probe. Auch mit Microslides, die nur $200\ \mu\text{m}$ dick sind, können noch Ganghöhen in der Größenordnung von $150\ \mu\text{m}$ gemessen werden. Dagegen besteht ein Zusammenhang zu dem Verdrillungsvermögen des Dotierstoffes. Je größer die HTP, desto kleiner ist die gemessene Abbruchganghöhe. Zur Erklärung des Phänomens des drastischen Anwachsens der Helixganghöhe, das sich, wie geschildert, auch bei einigen Dotierstoffen in den Ammoniumbromiden findet, gibt es zwei verschiedene Ansätze. Es wird entweder als Prätransformationserscheinung der lamellaren Phase gedeutet (auf die damit verbundenen theoretischen Vorstellungen und ihre Anwendung auf die vorliegenden Systeme wird in Abschnitt 5.5 eingegangen) oder aber als Hinweis auf das Vorliegen eines sterisch bestimmten Übertragungsmechanismus der Chiralität (siehe nächster Abschnitt). Die einzigen Ausnahmen von diesem Verhalten sind Systeme mit sehr hohen Tensidkonzentrationen (Cs-C8(55) und Cs-C8(60)), sowie die mit Hydroxypropylcellulose dotierten Proben (Abbildung 5.17). Ein Erklärungsansatz für das Verhalten bei hohen Tensidkonzentrationen liefern die Phasendiagramme der perfluorierten Systeme [75]. Sie zeigen bei hohen Tensidkonzentrationen ein Zweiphasengebiet zwischen der nematischen und der lamellaren Phase und zusätzlich findet in diesem Bereich auch ein Wechsel der Phasenübergangsordnung statt [7]. Im hohen Konzentrationsbereich liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor. Die Celluloseproben zeigen ein zu den Ammoniumbromiden analoges Verhalten. Der Abfall der Pitch ist zu Beginn nicht so stark ausgeprägt und die Ganghöhe halbiert sich ebenfalls während des Durchlaufs durch das allerdings viel schmalere Messintervall. Auch hier findet sich mit zunehmendem Dotierstoffgehalt eine Abnahme der Ganghöhe bei konstanter Temperatur. Zusätzlich kann bei den perfluorierten Systemen auch die Abhängigkeit von der Tensidkonzentration untersucht werden. Es ergibt sich, bei konstanter Temperatur, analog zu den HTPs, eine Zunahme der Ganghöhe mit der Tensidkonzentration. Es gibt eine Ausnahme von diesem Verhalten: PLA zeigt diese Abhängigkeit in Cs-C8 nicht. Im Bereich von 35% bis 50% Tensid findet man nahezu identische Kurven und somit keine Abhängigkeit der Ganghöhe von der Tensidkonzentration. Dies ist eine weitere Besonderheit von PLA, die wiederum auf besondere Wechselwirkungen zwischen den Dotierstoff- und den Tensidmolekülen hindeutet.

5.4 Molekularstatistische Theorie nach Osipov

5.4.1 Grundlagen der Theorie

In diesem Abschnitt wird eine Theorie beschrieben, die es ermöglicht, die unterschiedlichen Kurvenverläufe der Temperaturabhängigkeiten zu erklären, indem Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen den chiralen Gast- und den achiralen Wirtsphasenmolekülen getroffen werden. Die Theorie beschreibt ursprünglich die Wechselwirkungen zwischen polymeren, chiralen Molekülen in wässrigen Lösungen, die ebenfalls lyotrope flüssigkristalline Phasen ausbilden können, kann aber auch auf lyotrope micellare Systeme angewendet werden [142]. Auf diesen Transfer wird zu Beginn des nächsten Abschnittes noch näher eingegangen. Das Modell postuliert für die chiralen Polymermoleküle eine Struktur, die an einen Korkenzieher erinnert und eine molekulare Helix darstellt. Andere Arbeiten haben gezeigt, dass die günstigste Anordnung solcher „Korkenzieher-Moleküle“ eine Struktur ergibt, in der benachbarte Moleküle in einem bestimmten Winkel bezüglich ihrer langen Molekülachsen zueinander stehen, so dass die Ausbildung einer übergeordneten Helix bereits vorgegeben wird [143, 144]. Abbildung 5.18 zeigt das schematische Bild der Überlagerung zweier molekularer Helices. OSIPOV leitet einen Ausdruck für die Helixganghöhe ab, der von der Temperatur

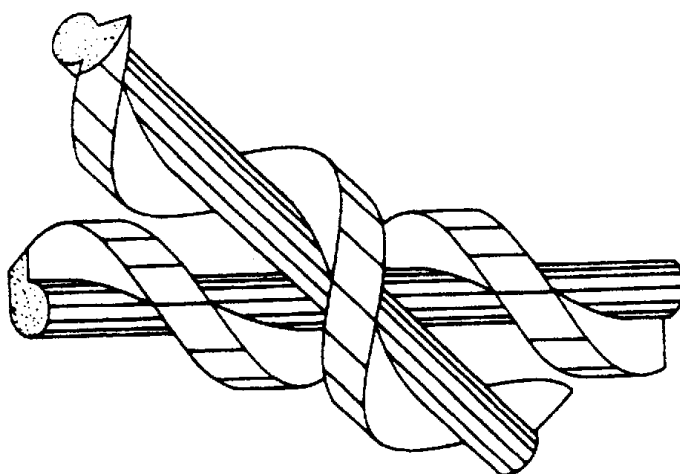


Abbildung 5.18: Modell der Überlagerung zweier Helices (aus [143])

abhängt und dispersive und sterische Wechselwirkungen zwischen den Wirts- und den Gastmolekülen berücksichtigt. Zur Herleitung dieser Gleichung wird zunächst die freie

elastische Energie für einen chiral–nematischen Flüssigkristall minimiert [146]:

$$F_d(r) = \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \Delta (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) \quad (5.1)$$

Für die Verdrillung des chiral–nematischen Systems ergibt sich dann:

$$p^{-1} \propto \frac{\Delta}{K_{22}} \quad (5.2)$$

- $F_d(r)$ = Freie Energie eines chiral–nematischen Flüssigkristalles
- K_{22} = Elastizitätskoeffizient der Verdrillung
- Δ = Chiralitätsparameter¹
- p^{-1} = Verdrillung (Twist)

Als Ursache der Elastizität und auch der helicoidalen Struktur der chiral–nematischen Phase werden dispersive und sterische Wechselwirkungen genannt, wobei die sterische Anteile jeweils temperaturabhängig sind, aber mit umgekehrten Vorzeichen in die Gleichung eingeht. Es ergibt sich folgender Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe:

$$p(T) \propto \frac{K_{22}^D + k T K_{22}^S}{\Delta_D - k T \Delta_S} \quad (5.3)$$

- K_{22}^D = Dispersionsanteil des Elastizitätskoeffizienten der Verdrillung
- K_{22}^S = sterischer Anteil des Elastizitätskoeffizienten der Verdrillung
- Δ_D = Chiralitätsparameter für Dispersionswechselwirkungen
- Δ_S = Chiralitätsparameter für sterische Wechselwirkungen

Aus Gleichung 5.3 lassen sich zwei gegenläufige Effekte ableiten. Der Term im Zähler stellt eine Größe dar, die der Verdrillung entgegenwirkt, während der Term im Nenner die Größe beschreibt, die die Verdrillung erzeugt. Die Dispersionswechselwirkungen, die durch Δ_D beschrieben werden, hängen von zwei Größen ab:

$$\Delta_D \propto \Delta\alpha \cdot \Delta g \quad (5.4)$$

- $\Delta\alpha$ = effektive anisotrope Polarisierbarkeit
- Δg = effektive anisotrope Gyration²

¹Der Chiralitätsparameter quantifiziert die molekulare Chiralität der Polymermoleküle und kann aus der Dichte–Funktionaltheorie abgeleitet werden [145].

²Gyration ist der Anteil der Polarisierung, der sich aus Rotationsbewegungen der Atome und Moleküle ergibt.

Die Größe Δg ergibt sich aus den in Abschnitt 1.3 bereits erwähnten intrinsischen Chiralitätsindices [60], während $\Delta\alpha$ eine Moleküleigenschaft ist. Aus der Gleichung ergeben sich zwei Grenzfälle für den Kurvenverlauf $p(T)$, je nachdem welche der beiden Wechselwirkungen überwiegt.

- Unter der Annahme, dass die sterischen Wechselwirkungen überwiegen, kann Δ_D vernachlässigt werden und es ergibt sich für $p(T)$ ein hyperbolischer Verlauf:

$$p(T) \propto -\frac{K_{22}^S}{\Delta_S} + \frac{K_{22}^D}{\Delta_S k} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.5)$$

- Sind dagegen die Dispersionswechselwirkungen dominierend, kann der Term mit Δ_S vernachlässigt werden, woraus eine lineare Temperaturabhängigkeit folgt:

$$p(T) \propto \frac{K_{22}^D}{\Delta_D} + \frac{K_{22}^S k}{\Delta_D} \cdot T \quad (5.6)$$

Der Verlauf der beiden Grenzfälle ist in Abbildung 5.19 schematisch dargestellt.

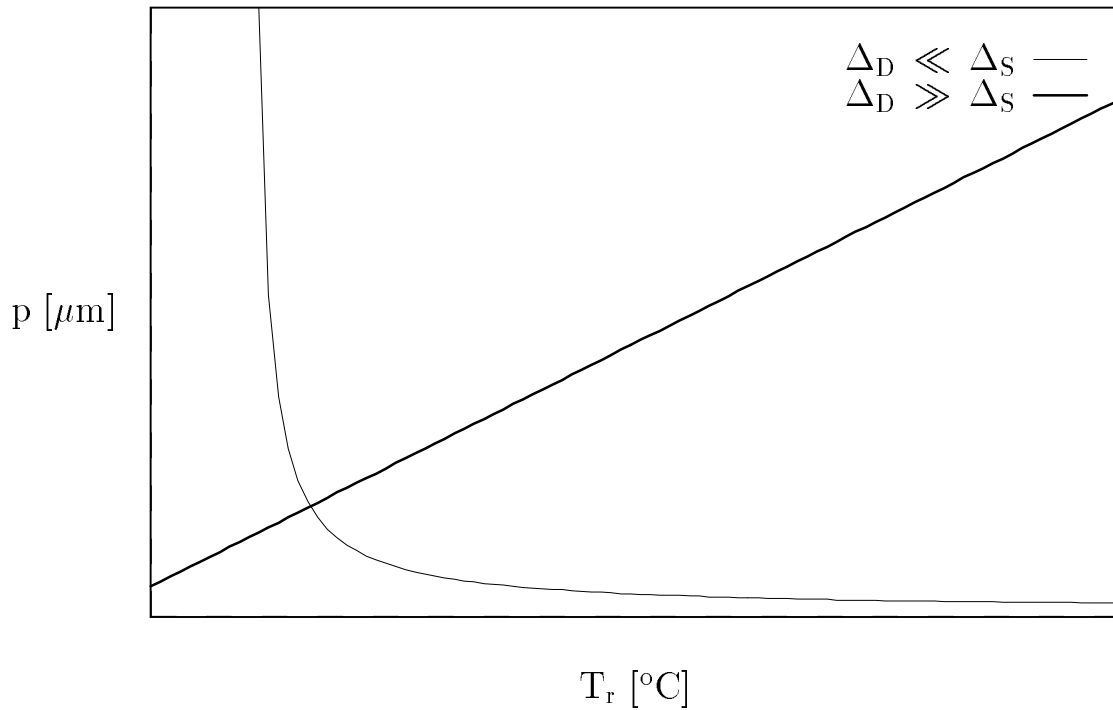


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung der beiden Grenz-Temperaturabhängigkeiten nach Gleichung 5.5 und 5.6

Es ist grundsätzlich auch eine andere Darstellung der Messergebnisse möglich, wenn anstatt der Helixganghöhe p der reziproke Wert p^{-1} gegen die Temperatur aufgetragen wird. Zur Auswertung muss dann von Gleichung 5.3 der Kehrwert gebildet werden und es ergibt sich:

$$p^{-1}(T) \propto \frac{\Delta_D - k T \Delta_S}{K_{22}^D + k T K_{22}^S} \quad (5.7)$$

Die Verläufe der beiden Grenzfälle werden bei dieser Darstellung vertauscht. Überwiegen die sterischen Wechselwirkungen die dispersiven, erhält man jetzt eine lineare Abhängigkeit $p^{-1}(T)$, dominieren dagegen die dispersiven Wechselwirkungen, ist ein hyperbolischer Verlauf zu erwarten. Auf den ersten Blick gewinnt man aus dieser Darstellung keine zusätzlichen Informationen, aber es ist leichter, die Qualität der Messungen zu beurteilen, bei denen die sterischen Wechselwirkungen überwiegen, da sich jetzt Geraden ergeben sollten. Es ist vor allem leichter möglich, aus den zu erwartenden Abweichungen von der Linearität in der Nähe des Phasenüberganges in die lamellare Phase zu beurteilen, inwieweit die gefundenen Kurvenverläufe von den bei thermotropen Systemen bekannten Divergenzerscheinungen abweichen. Aus diesem Grund werden am Ende dieses Kapitels einige Messreihen, hauptsächlich der perfluorierten Alkanoate, auch nach dieser Methode ausgewertet und diskutiert.

Neben der bisher beschriebenen Theorie gibt es von KIMURA eine theoretische Arbeit, die sich ebenfalls mit der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe in thermotropen chiral-nematischen Phasen beschäftigt [147] und auf der GOOSSENS-Theorie aufbaut [148, 149]. Im Gegensatz zur OSIPOV-Theorie werden dort disperse und sterische Wechselwirkungen zwischen chiralen monomeren Wirtsmolekülen betrachtet. KIMURA verwendet zur Bestimmung der intermolekularen Kräfte zwar einen anderen Ansatz für die freie Energie, berücksichtigt aber grundsätzlich die gleichen Wechselwirkungen. Auch er erhält schlussendlich einen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe, der im wesentlichen von Moleküleigenschaften wie Breite und Länge, sowie dem mittleren Abstand benachbarter Moleküle abhängt. Aus dem Ausdruck lassen sich wiederum verschiedene Grenzfälle ableiten, die qualitativ mit denen aus der OSIPOV-Theorie vergleichbar sind. Ein Nachteil dieser Theorie ist jedoch, dass sie nicht ohne weiteres auf lyotrope Systeme anwendbar ist, da KIMURA sie auf thermotropen Moleküleigenschaften aufbaut, die nicht auf Micellen übertragen werden können.

5.4.2 Ergebnisse

Der Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe gilt, wie oben bereits angeführt, ursprünglich für polymere lyotrope Flüssigkristalle. Es ist aber möglich, die gefundenen Gleichungen auch auf micellare lyotrope Systeme anzuwenden [142]. Es werden dann die Wechselwirkungen zwischen den Dotierstoffmolekülen und den sie umgebenden Tensidmolekülen innerhalb der Micelle betrachtet. Die Micelle wird als Ellipsoid angesehen, dessen Inneres mit einem flüssigen Dielektrikum gefüllt ist. Dieses weist eine gewisse Dielektrizitätskonstante und optische Aktivität auf, die proportional der Dotierstoffkonzentration ist. Somit können mit Hilfe von Gleichung 5.3 und den beiden aus ihr resultierenden Grenzfällen zumindest qualitative Aussagen über den vorherrschenden Transfermechanismus auch in den Systemen getroffen werden, in denen die Dotierstoffe und somit die chiralen Spezies innerhalb der Micellen lokalisiert sind, also vor allem für die mit BNDHP und den α -Hydroxycarbonsäuren dotierten Proben. Quantitative Aussagen auf der Basis dieser Theorie sind bislang nicht möglich, da die entsprechenden Konstanten für lyotrope micellare Systeme noch nicht bestimmt worden sind. Δg , notwendig zur Bestimmung von Δ_D , ist bislang nur für einzelne Moleküle, aber nicht für Micellen, berechnet worden; ähnliches gilt für Δ_S [60]. Auch die Elastizitätskoeffizienten K_{22} sind bislang, im Gegensatz zu den Splay- und Bendelastizitätskoeffizienten (K_{11} und K_{33}), nicht experimentell bestimmt worden³. Informationen über das elastische Verhalten lyotroper Systeme können aus Messungen der Rotationsviskosität gewonnen werden [150, 151]. Probleme ergeben sich zum einen durch starke Randeffekte der Proben und bei perfluorierten Systemen zum anderen zusätzlich aus der positiven Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität ($\Delta\chi > 0$), die eine Orientierung der Proben in einem Magnetfeld ohne Zerstörung der Helixstruktur unmöglich macht und so die Messung der Rotationsviskosität in der nematischen Phase erschwert. In Cs-C8(50) ist für die Temperaturabhängigkeit von K_{33} ein Verlauf gefunden worden, der qualitativ dem der Helixganghöhe entspricht, in der Nähe des Phasenüberganges in die lamellare Phase kommt es ebenfalls zu einem starken, divergenzähnlichen Anstieg [151]. Da auch K_{11} mit fallender Temperatur ansteigt (aber nicht divergiert), wird vermutet, dass dies auch für K_{22} der Fall sein sollte. Für diese Vermutung spricht, dass in thermotropen Systemen K_{22} und K_{33} mit dem gleichen Exponenten divergieren [146, 152].

³Die drei Elastizitätskonstanten entsprechen den verschiedenen Deformationsarten, die gemäß den „klassischen“ Elastizitätstheorien in nematischen Flüssigkristallen möglich sind [146].

5.4.2.1 α -Hydroxycarbonsäuren und BNDHP

Aus den gemessenen Temperaturabhängigkeiten ergeben sich bei Gültigkeit des Osipovschen Ansatzes folgende Ergebnisse bezüglich der Chiralitätsübertragung von den Dotierstoff- auf die Tensidmoleküle in den N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromiden:

- Die lineare Temperaturabhängigkeit der aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren in den Ammoniumbromiden deutet darauf hin, dass in diesen Systemen die dispersiven Wechselwirkungen überwiegen. Die Abnahme der Steigung von $p(T)$ mit zunehmendem Dotierstoffgehalt (siehe Abbildung 5.1, Seite 111) entspricht im Modell einer Zunahme von Δ_D nach Gleichung 5.6 und somit der Stärke der Wechselwirkungen. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich die Dotierstoffmoleküle in den Micellen mit zunehmender Anzahl „erkennen“, d. h. neben den Wechselwirkungen zwischen den Tensid- und den Dotierstoffmolekülen spielen jetzt auch Gast-Gast-Wechselwirkungen eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle. Die Dotierstoffmoleküle sind in den Micellen stärker orientiert, es findet eine zusätzliche Ausrichtung und somit eine höhere Ordnung statt. Man kann sich vorstellen, dass sich die Phenylringe mehr oder weniger parallel zueinander anordnen, ähnlich wie es Röntgenstrukturanalysen von Mandelsäure-Kristallen ergeben haben [153]. Zur Verdeutlichung: Ein Dotierstoffgehalt $x = 10$ mol-% bedeutet, dass bei einer Aggregationszahl $\tilde{n} = 200$ zwanzig Dotierstoffmoleküle in jeder Micelle solubilisiert sind und somit allein aus Platzgründen eine Orientierung der Gastmoleküle unausweichlich scheint.
- Hexahydromandelsäure zeigt als einziger Dotierstoff einen Wechsel der vorherrschenden Wechselwirkung. Zunächst sind ebenfalls die dispersiven Wechselwirkungen stärker als die sterischen, wie an der linearen Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe erkennbar ist. Bei hohen Dotierstoffgehalten haben sich die Verhältnisse aber umgekehrt und es ergibt sich ein hyperbolischer Verlauf, was durch einen offenbar starken Anstieg von Δ_S bedingt wird. Auch dieses Verhalten kann durch die steigende Anzahl der Gastmoleküle innerhalb der Micelle erklärt werden. Die HHMA-Moleküle orientieren sich ebenfalls möglichst raumsparend zueinander, die Wechselwirkungen sind aber aufgrund des größeren effektiven Volumens der Cyclohexylringe und der höheren Anisotropie der Polarisierbarkeit in der Ringebene stärker. Es ist denkbar, dass es bei einer genügend hohen Anzahl von Gastmolekülen in der Micelle zu direkten Wechselwirkungen zwischen den

HHMA-Molekülen kommen kann. Das Maximum der $p^{-1}(x)$ -Kurve, bei dem der Wechsel im Kurvenverlauf von $p(T)$ auftritt, könnte dann als Sättigungseffekt interpretiert werden, an dem die maximale Anzahl Dotierstoffmoleküle erreicht ist, die noch problemlos in der Micelle solubilisiert werden können, ohne dass sich beispielsweise die Micellform drastisch ändert.

- Bei BNDHP scheinen bereits bei geringen Dotierstoffgehalten die sterischen Wechselwirkungen zu überwiegen. Auch die voluminösen und starren Naphthalin-Ringe werden bestrebt sein, sich bei steigendem Dotierstoffgehalt möglichst platzsparend zueinander anzuordnen. Hier kann jedoch eine noch höhere Umordnung der Alkylketten durch die BNDHP-Moleküle erzwungen werden. Das liegt zum einen an der größeren Eindringtiefe der Naphthalinringe von BNDHP im Vergleich zu den Phenylringen der Carbonsäurederivate und zum anderen an der inhärenten Dissymmetrie der Dotierstoffmoleküle, die bewirkt, dass die Tensidal-alkylketten aus ihrer Position parallel zu der kurzen Micellachse verdrängt werden, ähnlich wie ein molekularer Rührer oder Quirl. BNDHP zeigt ebenfalls einen Sättigungseffekt in der $p^{-1}(x)$ -Kurve, der mit dem Dotierstoffgehalt der sprunghaften Änderung der Temperaturabhängigkeit konform ist, die auf eine Zunahme der K_{22} -Werte zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist, dass dieser Dotierstoffgehalt bei BNDHP ziemlich genau halb so groß ist wie der bei HHMA, d. h. es befinden sich in beiden Fällen die gleiche Anzahl an Ringsystemen in den Micellen. Zu diesem Punkt sollten aber noch weitere Untersuchungen mit anderen Dotierstoffen durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob es sich hierbei um ein zufälliges Ergebnis handelt oder ob die Anzahl der Ringsysteme, die innerhalb einer Micelle vorhanden sein müssen, damit Gast-Gast-Wechselwirkungen auftreten, tatsächlich eine nur von der Wirtsphase abhängige Größe darstellt.

Für die Übertragung der Chiralität in den perfluorierten Alkanoaten ist der wichtigste Schluss, der aus den Messergebnissen gezogen werden kann, dass unabhängig vom verwendeten Dotierstoff in dieser Wirtsphasenklasse die chiralen Anteile der sterischen Wechselwirkungen deutlich stärker als die dispersiven sind. Dies kann aus den hyperbolischen Kurvenverläufen, bzw. den $p^{-1}(T)$ -Darstellungen abgelesen werden (Abschnitt 5.4.3, Seite 132), die weitgehend lineare Verläufe ergeben, so dass hier nur die Einflüsse auf Gleichung 5.5 betrachtet werden müssen. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration führt zu einem höheren Wert von Δ_s , bis auf die Proben, die mit PLA dotiert

wurden, wo der Kurvenverlauf über weite Bereiche von der Tensidkonzentration unabhängig ist. Eine Steigerung der Dotierstoffkonzentration zieht dagegen ein Absinken von K_{22}^S nach sich. Die Unabhängigkeit der Kurvenverläufe vom verwendeten Dotierstoff legt den Gedanken nahe, dass die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe in den perfluorierten Systemen gewissermassen eine „immanente“ Eigenschaft der Wirtsphase ist. Erste Anhaltspunkte, die diese Idee unterstützen, sind die Möglichkeit der Carboxylatkopfgruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Dotierstoffmolekülen und die große Steifheit der kurzen perfluorierten Alkylketten. Auf diese Punkte wird in Abschnitt 5.5 noch weiter eingegangen werden.

Die vorangegangenen Ausführungen haben gezeigt, dass es bei der Chiralitätsübertragung vor allem zwei Fälle zu unterscheiden gibt. In den Ammoniumbromiden gibt es sowohl Beispiele für Dotierstoffe, die nach einem dispersiven, als auch solche, deren Wirkung auf einem sterischen Mechanismus beruhen. In den perfluorierten Wirtsphasen übertragen dagegen alle Dotierstoffe die Chiralität über einen sterischen Mechanismus. Beide Mechanismen führen aber im Endeffekt zu dem gleichen Ergebnis: Chiral verdrehte Micellen, die den eigentlichen Grundbaustein der chiral-nematischen Phase darstellen. Molecular Modeling-Simulationen geben einen Einblick, wie die Übertragung der Chiralität vom Dotierstoffmolekül auf die es umgebenden Tensidmoleküle aussehen kann. Die Alkylketten der Tensidmoleküle sind in der undotierten Micelle achiral. Durch Rotationen um Kohlenstoffbindungen können zwar chirale Konformationen entstehen, aber die möglichen Enantiomere, links und rechts verdrehte Alkylketten, entstehen im gleichen Verhältnis zueinander, so dass keine Chiralität innerhalb der Micelle resultiert. Wird in diese achirale Umgebung aber der chirale Dotierstoff gebracht, werden die chiralen Konformationen eines bestimmten Drehsinnes bevorzugt, d. h. die Alkylketten verdrehen sich zum Großteil nur in eine Richtung, wie Abbildung 5.20 zeigt. Die Tensidmoleküle können somit wie die in Abbildung 5.18 dargestellten molekularen Helices wirken. Der wesentliche Grund für den unterschiedlichen Verlauf der Temperaturabhängigkeiten der Helixganghöhe liegt demnach im Mechanismus der Übertragung der chiralen Information vom Dotierstoffmolekül auf die Tensidmoleküle in seiner unmittelbaren Umgebung innerhalb der Micelle. Bei den perfluorierten Alkanoaten liegt, wegen der kurzen und starren Tensidketten im Vergleich zu den alkylierten Kohlenwasserstoffketten der Ammoniumbromide, immer ein sterischer Mechanismus vor, der durch die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Dotierstoff- und den Kopfgruppen der Tensidmoleküle zusätzlich begünstigt wird. In

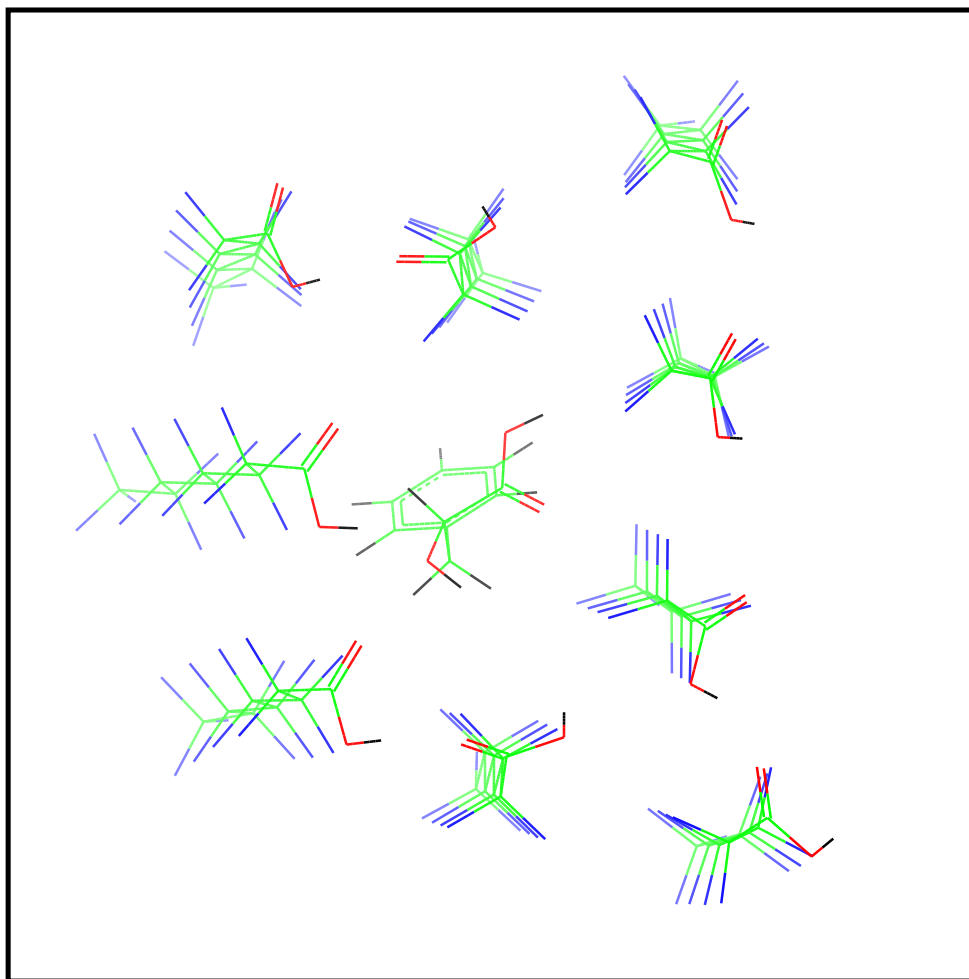


Abbildung 5.20: Resultat einer Molecular Modeling–Simulation eines Aggregates aus einem PLA– und neun Cs-C8–Molekülen mit anschließender Optimierung (aus [48])

den Ammoniumbromiden ist nur das starre und verbrückte BNDHP, sowie HHMA aufgrund des größeren effektiven Volumens und auch nur in hohen Dotierstoffkonzentrationen, in der Lage, die Chiralität über sterische Wechselwirkungen zu übertragen. Bei den aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren, die flexibler sind, aber eine hohe Anisotropie der Polarisierbarkeit aufweisen, ist nur der dispersive Mechanismus möglich, wozu auch die hohe Affinität der H-Atome der Tensidalkylketten zu den ebenfalls alkylierten Dotierstoffmolekülen einen Teil beiträgt.

5.4.2.2 Zuckertenside und Steroidalkaloide

Die bisherigen Ausführungen gelten nur für die Dotierstoffe, die größtenteils im Micellinneren solubilisiert sind. Die Theorie kann aber auch auf die Zuckertenside und Steroidalkaloide angewendet werden, deren chiral wirksame Molekülteile sich hauptsächlich außerhalb der Micellen befinden. Die Situation entspricht dann wieder dem ursprünglichen Fall der polymeren lyotropen Flüssigkristalle, wo die chiral verdrillten Polymerketten die Bausteine der eigentlichen Helix sind. Die Zuckerringe ragen aus den Micellen heraus und knüpfen Wechselwirkungen zu den Nachbarmicellen. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeiten, die mit diesen Dotierstoffen gemessen wurden, erkennt man, dass hier nur zwischen zwei Fällen unterschieden werden muss. In den Ammoniumbromiden findet man sowohl für die Zuckertenside als auch für Solanin eine lineare Zunahme der Helixganghöhe mit der Temperatur, während sich in den perfluorierten Alkanoaten, wie bei den anderen untersuchten Dotierstoffen auch, der übliche hyperbolische Abfall der Ganghöhe findet. Analog zu den in den letzten Abschnitten dargelegten Ausführungen bedeutet dies, dass in den Ammoniumbromiden die intermicellaren Wechselwirkungen zwischen den Zuckerringen und den Nachbarmicellen dispersiver Natur sind. Das ist auf den ersten Blick ein erstaunliches Ergebnis, da beide beteiligten Molekülararten gesättigte Verbindungen sind und daher im Grunde nicht für dispersive Wechselwirkungen prädestiniert sind. Solche Fälle sind aber auch von thermotropen Flüssigkristallen bekannt. In den perfluorierten Alkanoaten spielen dagegen sterische Wechselwirkungen die wesentliche Rolle. Dieser Unterschied zwischen den beiden Wirtsphasenklassen lässt sich hauptsächlich durch die Fähigkeit der Kopfgruppen der perfluorierten Tensidmoleküle zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den OH-Gruppen der Zuckerringe erklären. Es ist vorstellbar, dass durch diese Bindungen benachbarte Micellen über die Dotierstoffe miteinander verknüpft werden können. Ein weiterer Punkt, der die Annahme der intermicellaren Wechselwirkungen unterstützt, ist die Unabhängigkeit der relativen Steigung vom Dotierstoffgehalt, die bei Solanin im Gegensatz zu MA in C16C2 gefunden wurde. Dies deutet darauf hin, dass bei Solanin keine intramicellaren Wechselwirkungen auftreten, bei denen sich die Dotierstoffmoleküle aneinander ausrichten. Bedenkt man zusätzlich, dass Wasserstoffbrückenbindungen nach neuesten röntgenographischen Untersuchungen einen ca. 10%-igen kovalenten Charakter besitzen sollen, wird die Annahme der intermicellaren Bindungen und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse über den Übertragungsmechanismus noch plausibler [154]. In diesem Zusammenhang muss auch noch-

mals die Möglichkeit erwähnt werden, dass sich um die Micellen gebundenes Wasser anlagern kann [131]. Mit Hilfe von NMR-Untersuchungen ist außerdem gezeigt worden, dass dieses Wasser über eine gewisse Ordnung verfügt [155]. Die Wassermoleküle sind also zum einen fest an die Micellen gebunden, und zum anderen zumindest teilweise orientiert, was bei chiral verzerrten Micellen auch eine chirale Orientierung der Wassermoleküle nicht ausschließt. Beide Punkte erleichtern die Wechselwirkung mit den OH-Gruppen der Zuckermoleküle zur Ausbildung von wirksamen und orientierten H-Brücken. Daneben können auch chirale Wassertrimere und höhere Wassercluster bei der Chiralitätsübertragung von den Zuckerringen auf die Nachbarmicellen eine Rolle spielen [156, 157].

5.4.3 Auswertung p^{-1} gegen T

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit der inversen Ganghöhen beschrieben, bei der sich die zu erwartenden Kurvenverläufe gerade umkehren sollten. In den folgenden Abbildungen sind einige der Messreihen in der inversen Darstellung aufgeführt. Die Systeme, bei denen die dispersiven Wechselwirkungen überwiegen, sollten jetzt einen hyperbolischen Verlauf zeigen. Als Beispiel sind in Abbildung 5.21 die Ergebnisse für HPBA in C16C2 dargestellt.

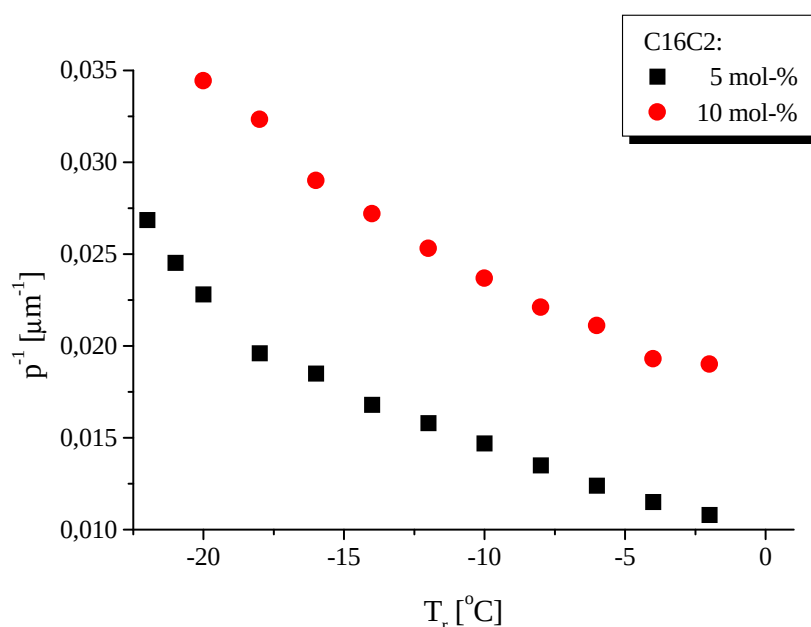


Abbildung 5.21: Abhängigkeit $p^{-1}(T)$ von HPBA in C16C2 ($T_r = T - T_{NI}$)

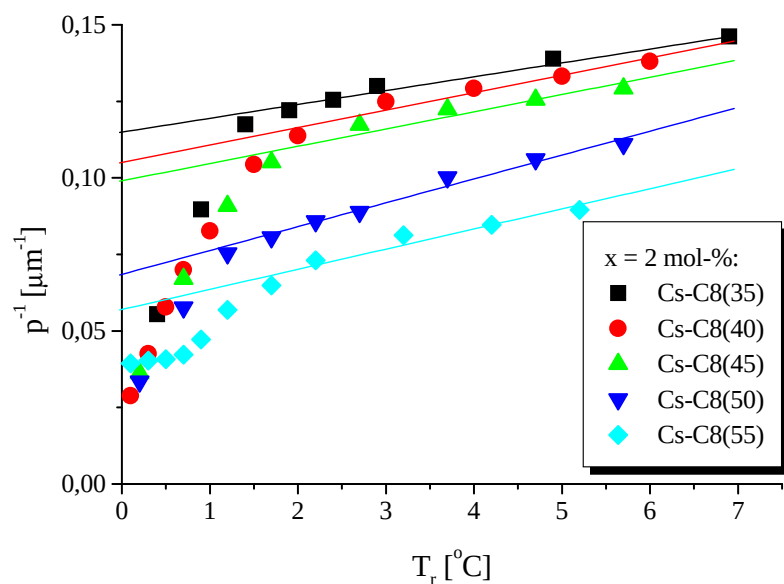


Abbildung 5.22: Abhängigkeit $p^{-1}(T)$ von BNDHP in Cs-C8 für verschiedene Tensidkonzentrationen bei konstantem x ($T_r = T - T_{NL}$)

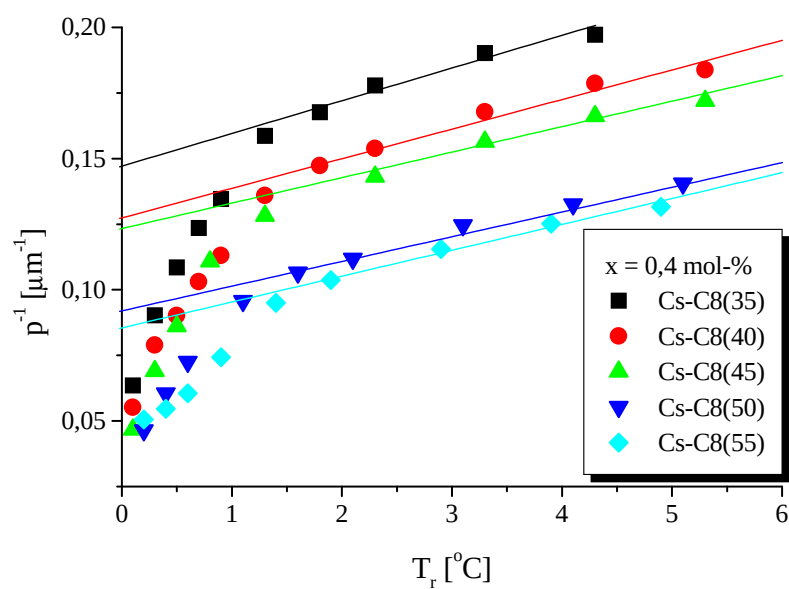


Abbildung 5.23: Abhängigkeit $p^{-1}(T)$ von Tomatin in Cs-C8 für verschiedene Tensidkonzentrationen bei konstantem x ($T_r = T - T_{NL}$)

Man erhält tatsächlich ansatzweise einen hyperbolischen Verlauf, allerdings keine Divergenz, wie sie eigentlich zu erwarten wäre. Dies läßt sich durch den Umstand erklären, dass die Messreihen in den Ammoniumbromiden nicht vollständig sind, da die Messungen bei 10 °C aus apparativen Gründen abgebrochen werden müssen und so die kleinsten Ganghöhen jeder Reihe, die die größten Twists liefern würden, fehlen. Bis auf diesen Punkt zeigt sich aber eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch vorhergesagten hyperbolischen Verlauf. In den Abbildungen 5.22 und 5.23 sind einige Messreihen von BNDHP und Tomatin in Cs-C8 in Abhängigkeit der Tensidkonzentration dargestellt. Für diese Systeme, bei denen die sterischen Wechselwirkungen überwiegen, sollten sich in der inversen Darstellung theoretisch Geraden ergeben. Die Abbildungen zeigen, dass die Vorhersage für Temperaturen $T_r > 1$ °C in guter Näherung erfüllt wird, sich in der Nähe des Phasenüberganges in die lamellare Phase aber starke Abweichungen ergeben. Dieses Resultat ist aber nicht sonderlich überraschend, da die lyotropen Systeme, wie an anderer Stelle bereits ausgeführt, im Gegensatz zu thermotropen Systemen keine Divergenz der Helixganghöhe zeigen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Steigungen der angenäherten Geraden relativ unabhängig von der Tensidkonzentration sind. Die Abweichungen von dem „idealen“ hyperbolischen Verlauf im $p(T)$ -Diagramm kommen in der inversen Darstellung deutlicher zum Vorschein.

Die Konstanz der absoluten Geradensteigungen legt einen Vergleich mit entsprechenden Untersuchungen an thermotropen Systemen nahe. Eine intrinsische Temperaturabhängigkeit von $p^{-1}(T)$ ist von VAN DER MEER folgendermaßen definiert worden [158]:

$$\frac{T^*}{p^{-1}} \cdot \left(\frac{dp^{-1}}{dT} \right)_{T^*} = T^* \cdot p \cdot \left(\frac{dp^{-1}}{dT} \right)_{T^*} \quad (5.8)$$

$$T^* = T_{NI} - 10 \text{ °C für thermotrope Systeme}$$

$$T^* = T_{NI} - 3 \text{ °C für lyotrope Systeme}$$

Für verschiedene thermotrope Systeme ergeben sich mit obiger Gleichung Werte im Bereich von 1,3 ... 2,3 [159]; für lyotrope Systeme erhält man für die oben dargestellten Messreihen mit BNDHP und Tomatin als chiralem Dotierstoff in Cs-C8 einen Wert, der um eine Größenordnung höher liegt: 14 ... 25. Es zeigt sich, dass der Vergleichbarkeit zwischen thermotropen und lyotropen Systemen hier offensichtlich Grenzen gesetzt sind. Der deutlich höhere Wert, der für die micellaren Systeme gefunden wird, kommt aber nicht völlig überraschend, da auch die Helixganghöhen dieser Systeme

um mindestens den Faktor zehn höher liegen als bei den zum Vergleich herangezogenen thermotropen Systemen. Als Ergebnis bleibt jedoch festzuhalten, dass die relative Steigung, die auf diese Art und Weise bestimmt wird, unabhängig vom verwendeten Dotierstoff zu sein scheint, was darauf hindeutet, dass das Temperaturverhalten der perfluorierten Systeme im wesentlichen nur von der Wirtsphase bestimmt wird. Auf diesen Punkt wird im folgenden Abschnitt weiter eingegangen werden.

5.5 Theorie des Phasenüberganges nematisch/ lamellar

5.5.1 Grundlagen der Theorie

In diesem Abschnitt soll die Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe der perfluorierten Alkanoate näher untersucht werden. Es hat sich gezeigt, dass der Verlauf von $p(T)$ dieser Wirtsphasenklasse unabhängig vom verwendeten Dotierstoff zu sein scheint. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass es sich um eine Wirtsphaseneigenschaft handelt. Der gefundene Kurvenverlauf mit dem starken Anstieg der Ganghöhe mit abnehmender Temperatur in der Nähe des Phasenüberganges in die lamellare Phase stellt ein Phänomen dar, das von thermotropen Flüssigkristallen schon lange bekannt ist und auch ausführlich beschrieben wurde. Bei thermotropen Flüssigkristallen findet sich dieser Verlauf bei dem Phasenübergang von der cholesterischen in die smektische A-Phase und wird dort als Prätransformationseffekt der smektischen Phase gedeutet [160, 161]. In einer ersten Theorie führt KEATING den gefundenen Verlauf auf Anharmonizitäten der Biege- ($\hat{=} K_{33}$) und Verdrillungs-Energien ($\hat{=} K_{22}$) zwischen benachbarten Molekülen zurück, wodurch die Interaggregatkräfte bei Temperaturen in der Nähe des Phasenüberganges der ausgebildeten Verdrillung entgegenwirken und so den Anstieg der Helixganghöhe bewirken [160]. Er gibt eine Funktion der Ganghöhe vom Kehrwert der Temperaturdifferenz zum Phasenübergang in die smektische Phase an, die die gemessenen Abhängigkeiten qualitativ beschreibt.

Das Aufwinden der Helix wird dadurch begünstigt, dass sich bereits in der cholesterischen Phase bei niedrigen Temperaturen kleine Bereiche, sogenannte Cluster, ausbilden, in denen eine smektische Ordnung vorliegt und die Direktoren der Phasenbausteine parallel zueinander angeordnet sind. Diese smektischen Inseln, in denen die Deformationen der nematischen Phase nicht mehr möglich sind, können mit den He-

lices koppeln und von diesen weitere Moleküle abspalten, die sich dann an die höher geordneten smektischen Bereiche anlagern. So werden die Helixstränge immer kürzer und die smektischen Inseln können wachsen, bis sie miteinander verschmelzen und die smektische Phase entsteht. Diese Prätransformationserscheinung bedingt einen starken Anstieg der Verdrillungs-Elastizitätskoeffizienten K_{22} , und dadurch auch der Helixganghöhe p , wobei aber gilt [161]:

$$\frac{K_{22}}{p} \approx \text{const.} \quad (5.9)$$

Die Verdrillungs-Elastizitätsenergie kann aus der klassischen Thermodynamik abgeleitet werden und wird durch mindestens zwei Effekte beeinflusst: der erste Term beschreibt letztendlich die Helixstruktur über die Oberflächenenergie der Aggregate und der zweite die Rotationsenergie zwischen benachbarten Molekülen über sterische und multipolare Wechselwirkungen:

$$F(\vartheta) = -\frac{1}{6} I A \vartheta^3 + \frac{1}{2} I \omega_0^2 \vartheta^2 + F_0 \quad (5.10)$$

Daneben müssen, je nach Steifheit der Moleküle, auch noch Verteilungen der lokalen, smektischen Schicht-Ordnung berücksichtigt werden, die die Bildung der smektischen Inseln in der cholesterischen Phase beeinflussen. Die Temperaturabhängigkeit solcher Systeme wird durch folgende empirische Formel⁴ beschrieben [141, 161, 162]:

$$p = p_0 + \frac{a}{(T - T_{\text{NL}})^{-\nu}} = p_0 + \frac{a}{(T_r)^{-\nu}} \quad (5.11)$$

p	=	Helixganghöhe
p_0	=	intrinsische Helixganghöhe $\hat{=}$ Ganghöhe am Klärpunkt [162]
a	=	Konstante
T	=	Temperatur
T_{NL}	=	Phasenübergangstemperatur nematisch/lamellar [141]
T_r	=	$T - T_{\text{NL}}$
ν	=	kritischer Exponent

Der kritische Exponent ν ist ein Maß für die Divergenz der smektischen Korrelationslänge und kann direkt aus der Zunahme der Helixganghöhe bestimmt werden. Er

⁴Neben diesem Ansatz gibt es noch weitere, die diesem aber ähnlich sind, z. T. ist die Anzahl der frei wählbaren Konstanten höher oder die Formel verwendet eine relative Temperatur, d. h. der Temperaturterm wird noch durch die Phasenübergangstemperatur dividiert.

ist zum ersten Mal von DE GENNES für thermotrope Flüssigkristalle theoretisch abgeschätzt worden, er gibt einen Wert von $\nu = 0,66$ an [163], der auch für einige Systeme experimentell gefunden wurde [162]. Aufbauend auf diesem Konzept gibt es weitere Abschätzungen des kritischen Exponenten, die den Ausdruck der Energie des verdrehten Systems variieren. Für den kritischen Exponenten werden dann Werte von $\nu = 0,33$ [164] und $\nu = 0,5$ [165] vorhergesagt. Auch für diese Werte gibt es Systeme, die die Vorhersagen erfüllen, in einigen Fällen ist zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe auch die der Rotationsviskosität untersucht worden, wobei dann der kritische Exponent für die Steigung von K_{22} bestimmt worden ist.

5.5.2 Ergebnisse

Für das undotierte lyotrope flüssigkristalline System Cs-C8(50) ist ν bereits über die Rotationsviskosität bestimmt worden [150], allerdings nicht für die nematische Phase, sondern für den Temperaturbereich bis 1 °C unterhalb von T_{NL} , wofür sich ein Wert von $\nu = 0,5$ ergeben hat. Im Gegensatz zu dieser Untersuchung soll ν hier über die Änderung der Helixganghöhe in der chiral-nematischen Phase bestimmt werden. Hierzu werden die Messwerte in einer doppelt-logarithmischen Darstellung aufgetragen, wobei sich ν aus der Steigung der erhaltenen Geraden ergibt:

$$\lg(p - p_0) = -\nu \cdot \lg\left(\frac{a}{T_r}\right) \quad (5.12)$$

In einem ersten Schritt muss zunächst p_0 bestimmt werden. Dies ist möglich, indem in der linearen Darstellung von $p(T)$ die Messwerte auf die Klärtemperatur extrapoliert werden. Da sich die Ganghöhe in der Nähe von T_K nur noch wenig ändert, genügt hier eine lineare Regression. Ist p_0 bestimmt worden, ist die Auswertung nach der oben angegebenen Gleichung möglich, so dass ν ermittelt werden kann. Da, wie im letzten Abschnitt gezeigt, für ν in thermotropen Systemen bereits verschiedene Werte gefunden wurden, soll es hier nicht darum gehen, bestimmte theoretische Ansätze auf ihre Gültigkeit in lyotropen Systemen zu verifizieren oder zu widerlegen. Es ist fraglich, ob eine Übereinstimmung von ν überhaupt den Schluss zuließe, die Systeme seien miteinander vergleichbar. In den genannten theoretischen Arbeiten werden diverse Annahmen und Bedingungen aufgeführt, die für lyotrope Systeme nicht oder zumindest nicht ohne weiteres übernommen werden können. Hauptziel ist daher die Überprüfung, inwieweit sich ein einheitlicher ν -Wert ergibt, um die Richtigkeit der Vermutung festzustellen, die gefundene Temperaturabhängigkeit sei unabhängig vom

Dotierstoff und eine Eigenschaft der Wirtsphasen. In den folgenden Abbildungen finden sich die doppelt-logarithmische Darstellungen der Messwerte. Die Geradensteigungen, die sich aus den Abbildungen ergeben, bzw. deren Intervalle, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Minimale und maximale ν -Werte (aus den Geradensteigungen) für die verschiedenen Dotierstoffe in den perfluorierten Wirtsphasen

Dotierstoff	Wirtsphase	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$
BNDHP	Cs-C8	0,38	0,43
Tomatin	Cs-C8	0,35	0,42
PLA	Cs-C8	0,32	0,38
Zuckertenside	Cs-C8	0,39	0,44
BNDHP	A-C8	0,33	0,34
Cel80	Cs-C8	0,18	0,26

Aus den Abbildungen und der Tabelle ergeben sich folgende Ergebnisse:

- Die ν -Werte, die sich in Cs-C8, unabhängig von der Tensid- und der eingesetzten Dotierstoffkonzentration, ergeben, liegen in einem schmalen Intervall mit einem Mittelwert von $\nu = 0,38$. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann dieser Wert für alle untersuchten Systeme, mit der Ausnahme von Cel80 als Dotierstoff, als konstant angesehen werden, da die Geradensteigung bereits empfindlich auf die Änderung einzelner Messpunkte reagiert. Der Wert ergibt sich sowohl für die im Micellinneren solubilisierten Dotierstoffe, als auch für die Zuckertenside und Steroidalkaloide und ist somit auch unabhängig von den diskutierten Chiralitätstransfermechanismen.
- Die ν -Werte für A-C8 liegen ebenfalls in demselben Bereich, so dass die Ergebnisse auch unabhängig von dem Gegenion der perfluorierten Tenside sind.
- Eine signifikante Abweichung von dem linearen Verhalten zeigen die Cs-C8(55)-Proben in der Nähe des Phasenüberganges nematisch/lamellar. In diesem Bereich findet man eine deutlich geringere Steigung. Dieser Befund kann mit dem bereits geschilderten Phänomen erklärt werden, dass bei den hohen Tensidkonzentrationen die Krümmung der $p(T)$ -Kurven abnimmt und auch keine teilweise Divergenz mehr zu beobachten ist. Dieser Umstand ist auf einen Wechsel der Ordnung des

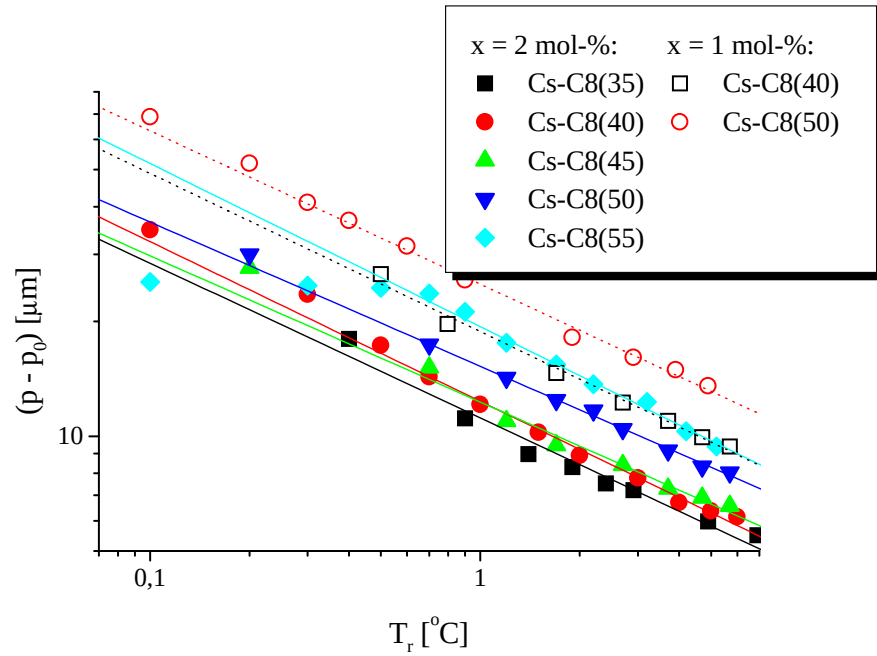


Abbildung 5.24: Doppelt-logarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von BNDHP in Cs-C8 ($T_r = T - T_{NL}$)

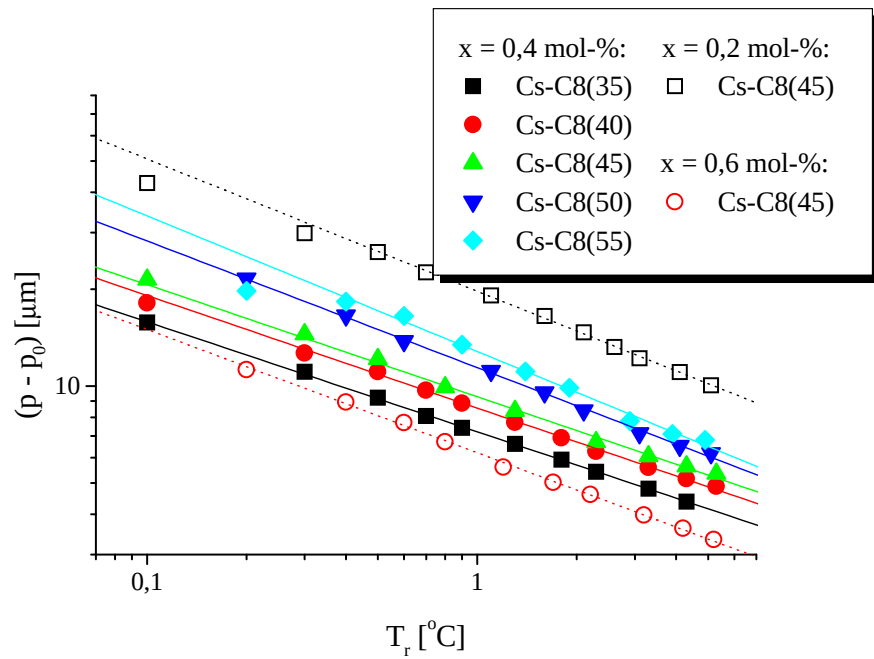


Abbildung 5.25: Doppelt-logarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von Tomatin in Cs-C8 ($T_r = T - T_{NL}$)

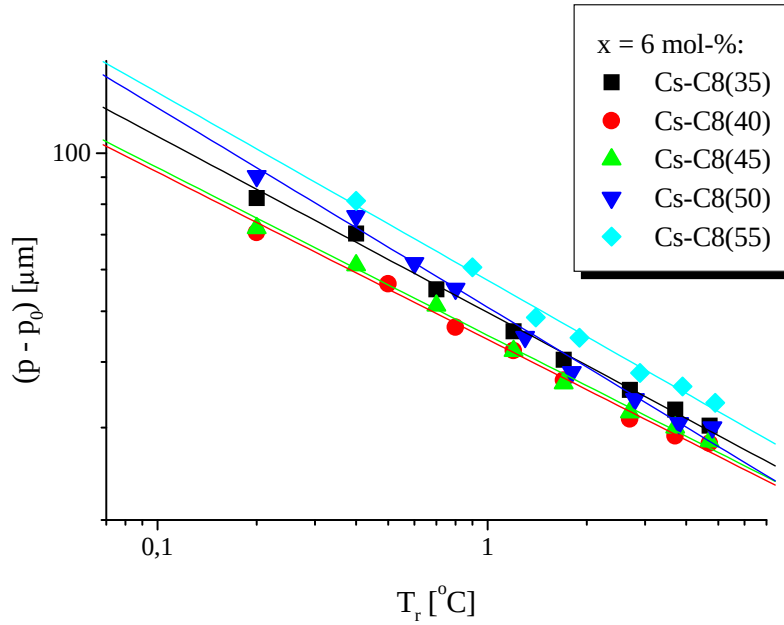


Abbildung 5.26: Doppelt-logarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von PLA in Cs-C8 ($T_r = T - T_{NL}$)

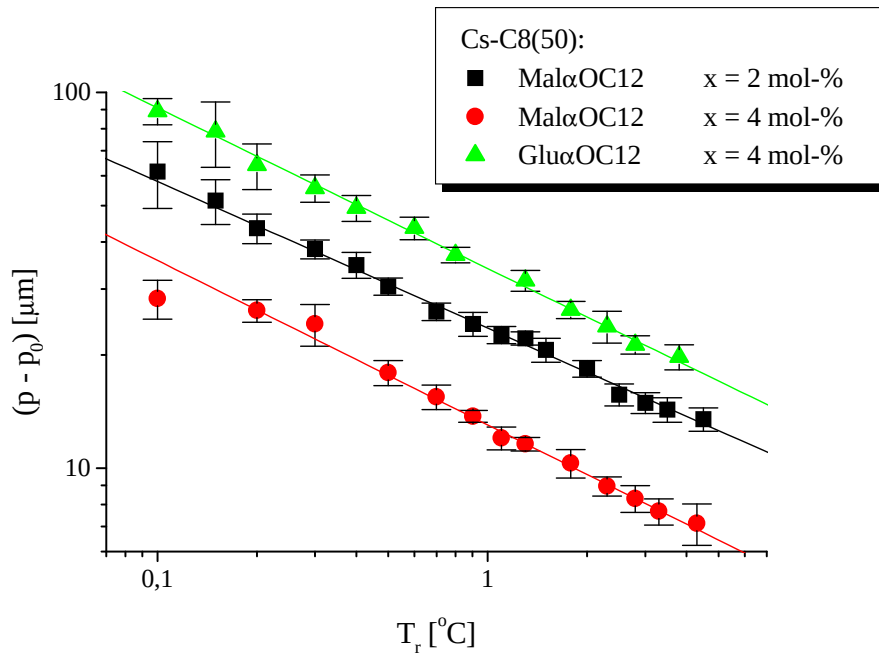


Abbildung 5.27: Doppelt-logarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit für verschiedene Zuckertenside in Cs-C8(50) ($T_r = T - T_{NL}$)

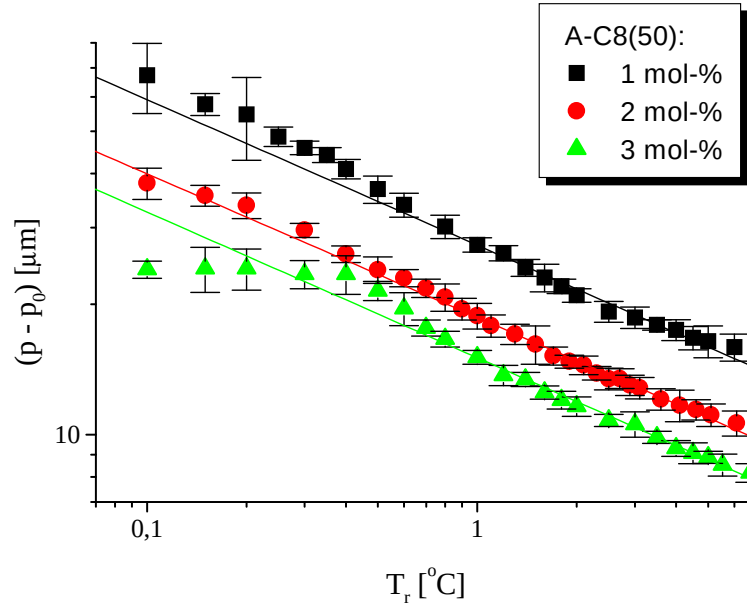


Abbildung 5.28: Doppelt-logarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von BNDHP in A-C8(50) ($T_r = T - T_{NL}$)

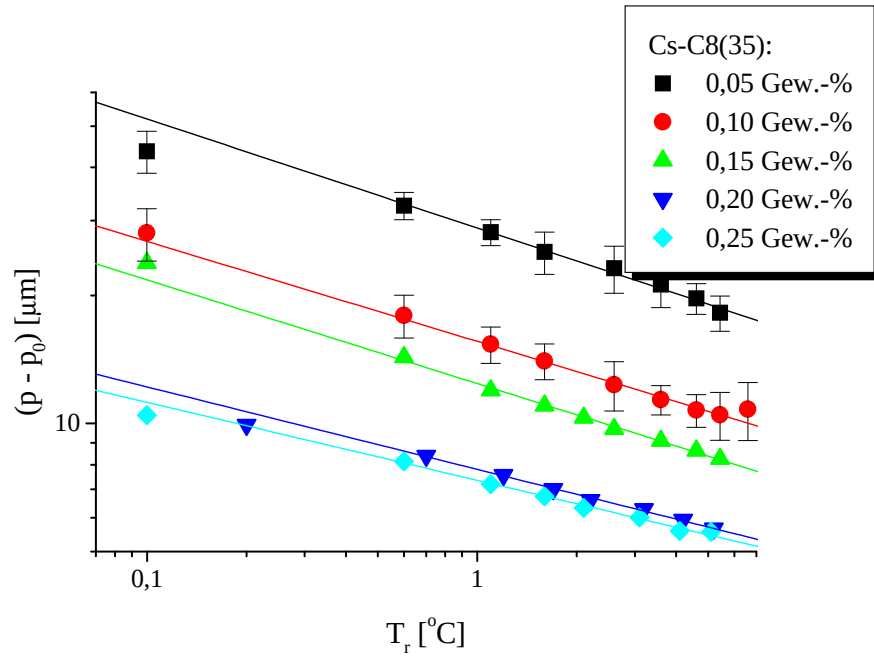


Abbildung 5.29: Doppelt-logarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von Cel80 in Cs-C8(35) ($T_r = T - T_{NL}$)

Phasenüberganges von zweiter zu erster Ordnung zurückgeführt worden [7], da bei einem Phasenübergang erster Ordnung keine Divergenz auftritt [141]. Bei den niedrigeren Tensidkonzentrationen ist dieser Effekt ebenfalls beobachtbar, allerdings in viel geringerem Maße, so dass die Messpunkte meistens noch innerhalb der Fehlertoleranz, aber unterhalb der Ausgleichgeraden, liegen. Diese Abweichungen ergeben sich aus dem Umstand, dass die $p(T)$ -Kurven keine „richtige“ Divergenz aufweisen. Das Aufwinden der Helix ist bereits bei Ganghöhen deutlich unterhalb der Schichtdicke der Probe beobachtbar.

- Die bislang aufgeführten Punkte stützen die Vermutung, die zu Beginn dieses Abschnittes aufgestellt wurde. Es ist tatsächlich so, dass das Temperaturverhalten der perfluorierten Systeme grundsätzlich durch die Wirtsphase bestimmt wird und somit eine Eigenschaft dieser Systeme darstellt. Dies gilt natürlich nicht für die Helixganghöhe, bzw. die HTP des Systems, aber für den Übertragungsmechanismus der chiralen Informationen. Die Dotierstoffe, die innerhalb der Micellen solubilisiert sind, übertragen die Chiralität über den „klassischen“ sterischen Mechanismus nach RADLEY und SAUPE auf die benachbarten, dicht gepackten und steifen perfluorierten Alkylketten, wodurch verdrehte Micellen gebildet werden. Die Zuckerringe und Steroidalkaloide knüpfen mit ihren Zuckerringen den Kontakt zu benachbarten Micellen, wobei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Carboxylatkopfgruppen eine wichtige Rolle spielen. Die gefundenen Kurvenverläufe (Abbildungen 5.14 bis 5.16) lassen den Schluss zu, dass hier ebenfalls ein sterischer Mechanismus vorliegt. Es muss jedoch betont werden, dass dieser nicht direkt mit dem intermicellaren Transfer verglichen werden kann. Die Wechselwirkungen zwischen den Zuckerringen und den benachbarten Micellen sind direkter Natur und können z. T. sogar einen bindungsähnlichen Charakter aufweisen.
- Aus der Konstanz der gefundenen ν -Werte und der Vergleichbarkeit mit Ergebnissen von thermotropen Flüssigkristallen kann gefolgert werden, dass man die perfluorierten lyotropen Systeme, was ihr Verhalten betrifft, mit thermotropen Systemen vergleichen kann. Die steifen und unflexiblen Micellen verhalten sich in weiten Teilen ähnlich wie die thermotropen molekularen Flüssigkristalle. Das Verhalten wird, wie bereits herausgestellt, weitestgehend von der Wirtsphase und nicht von den Dotierstoffen bestimmt.
- Die Proben, die mit Hydroxypropylcellulose dotiert sind, sind die einzigen, die

aus den bisherigen Ausführungen herausfallen. Es ergibt sich in der doppeltlogarithmischen Auftragung ebenfalls ein linearer Verlauf, aber mit einer nur halb so großen Steigung ($\nu = 0,22$). Dies ist ein weiterer Hinweis, der die in Abschnitt 4.3.3 dargelegten Ausführungen unterstützt, dass dieser Dotierstoff die chirale Information nach einem anderen Mechanismus weitergibt, bzw. dass der entscheidende Teil des Systems für den Chiralitätstransport hier nicht die Micellen, sondern das chirale Cellulosegerüst ist, an das sich die Micellen anlagern.

5.5.3 Klassifizierung der Wirtsphasen

Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeiten haben gezeigt, dass es zwischen den beiden in dieser Arbeit untersuchten Wirtsphasenklassen signifikante Unterschiede bezüglich ihres Verhalten bei chiraler Dotierung gibt. Die perfluorierten Systeme sind in ihrem Temperaturverhalten unabhängig vom eingesetzten Dotierstoff und die Übertragung der intramicellaren Chiralität findet immer über einen sterischen Mechanismus statt. Im Gegensatz dazu ist bei den Ammoniumbromiden der Verlauf von $p(T)$ vom Gastmolekül und z. T. auch von dessen Konzentration abhängig und es finden sich sowohl sterische als auch dispersive Übertragungsmechanismen. Das Verhalten der perfluorierten Alkanoate ist zum einen auf die Fähigkeit der Carboxylat-Kopfgruppe zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und zum anderen auf die steife und kurze Tensidkette zurückgeführt worden, die sich deutlich von den alkylierten Ketten der anderen verwendeten Tenside unterscheidet, wie bereits in der folgenden Abbildung zu erkennen ist. Ausgehend von den geometrischen Unterschieden sollte es möglich sein,

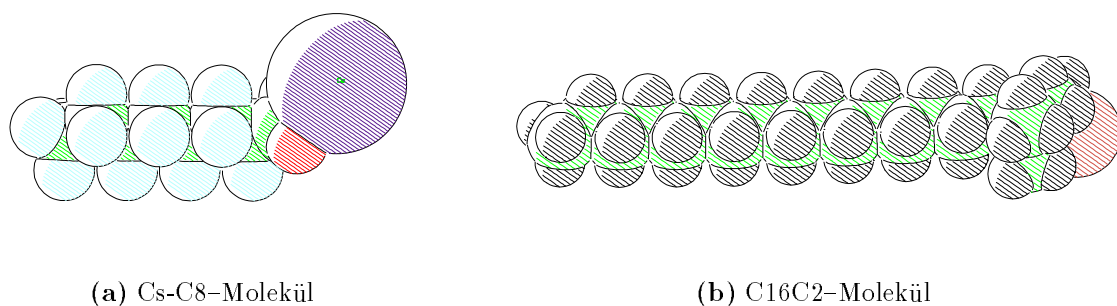


Abbildung 5.30: Vergleich zwischen den Molekülen Cs-C8 und C16C2

einen Parameter zu konstruieren, der ähnlich wie der Packungsparameter Π das Tensidmolekül charakterisiert und es ermöglicht, beispielsweise das zu erwartene Tempera-

turverhalten vorherzusagen. Im weiteren soll versucht werden, einen solchen Parameter zu entwickeln, der mit Φ bezeichnet wird. Es wird festgelegt, dass der gesuchte Parameter für Wirtsphasen, bei denen ein sterischer Übertragungsmechanismus wahrscheinlich ist, seine maximalen Werte annehmen soll, also hier für die perfluorierten Systeme. Eine Wirtsphase, die einen weiteren Anhaltspunkt liefert ist DACl. MA ergibt in DACl eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie in Cs-C8 [81], im Gegensatz zum linearen Verlauf in C16C2. DACl sollte demnach zwischen den beiden genannten „Eckpunkten“ liegen. Es lassen sich folgende qualitative Bedingungen aufstellen, die Φ erfüllen muss:

- Je kürzer die Kettenlänge des Tensid ($l_{\max}$), desto größer wird Φ .
- Je größer der Querschnitt der Tensidkette (k), desto größer wird Φ .
- Je kleiner der Platzbedarf der Tensidkopfgruppe (a_0), desto größer wird Φ .

Grundsätzlich sind diese drei Parameter ausreichend, um das Tensidmolekül zu beschreiben. Betrachtet man aber das Modell der intramicellaren Verdrillung, sollte die Verdrillung der Micelle, die durch die Dotierstoffmoleküle induziert wird, dann maximal werden, wenn Kettenquerschnitt und Kopfgruppenplatzbedarf annähernd die gleiche Größe haben, das Tensidmolekül also nach Möglichkeit wie ein Stab aussieht. Dieser Punkt hat einen größeren Einfluss auf das Verhalten des Wirtssystems als die Kettenlänge des Tensides, wie das analoge Verhalten innerhalb einer Wirtsphasenklasse zeigt. Daher geht der Quotient k/a_0 zur zusätzlichen Gewichtung quadratisch in den zu bildenden Ausdruck ein. Dieser Quotient entspricht genau dem Packungsparameter Π , wie folgende Umformung zeigt:

$$\Pi = \frac{V}{a_0 \cdot l_{\max}} = \frac{k \cdot l_{\max}}{a_0 \cdot l_{\max}} = \frac{k}{a_0} \quad (5.13)$$

Werte $\Pi > 1$ sind aber nicht möglich, da sich sonst keine Scheibchenmicellen mehr bilden würden (siehe Abschnitt 1.2.1). Fasst man diese Bedingungen zusammen ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\Phi = \frac{k}{l_{\max} \cdot a_0} \cdot \Pi = \frac{k^2}{l_{\max} \cdot a_0^2} \left(= \frac{\Pi^2}{l_{\max}} \right) \quad (5.14)$$

Diese Definition erfüllt die genannten Bedingungen und ist für die drei genannten Wirtsphasen stimmig. Die folgende Tabelle zeigt die ungefähren Werte, die sich für die drei Wirtsphasen aus den entsprechenden geometrischen Größen ergeben [12, 77, 126, 166]. DACl hat eine kleinere Kopfgruppe und eine kürzere Alkylkette als C16C2

Tabelle 5.2: Abschätzung von Φ für die drei betrachteten Wirtsphasen

Tensid	$l_{\max}$ [nm]	k [nm ²]	a_0 [nm ²]	Φ [nm ⁻¹]
Cs-C8	0,97	0,33	0,41	0,66
C16C2	2,12	0,17	0,48	0,06
DACl	1,34	0,17	0,38	0,15

und ergibt somit einen Wert für Φ , der zwischen den beiden der anderen Wirtsphasen liegt, was mit dem beobachteten Temperaturverhalten von MA in Einklang steht. C16C2 ergibt bereits einen sehr kleinen Wert für Φ . Es stellt sich die Frage, ob es für Φ ein absolutes Minimum gibt. Um Φ weiter zu verkleinern, müsste man Tenside mit kleinerer Kopfgruppe und/oder längerer Alkylkette verwenden. In der Wirtsphasenklasse der Alkylammoniumbromide sind auch Octadecyl-Tenside bekannt, die aber keine Scheibchenmicellen mehr ausbilden. Es scheint demnach, als läge C16C2 tatsächlich am unteren Ende einer hypothetischen Φ -Skala, was durch den kleinen gefundenen Φ -Wert auch angedeutet wird. Ein Nachteil des Ausdrucks ist allerdings, dass er im Gegensatz zum Packungsparameter Π , noch eine Einheit besitzt. Es handelt sich aber um einen ersten Vorschlag, der unter Umständen noch modifiziert werden muss und auf jeden Fall weiterer Untersuchungen mit anderen Wirtsphasenmolekülen bedarf.

5.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der folgenden Tabelle wird versucht, die in diesem Kapitel gefundenen Ergebnisse bezüglich der bevorzugten Chiralitätsübertragungsmechanismen der Dotierstoffe in den beiden Wirtsphasenklassen zusammenzufassen.

Tabelle 5.3: Tabellarische Zusammenfassung der überwiegenden Wechselwirkungen

Dotierstoff	Ammoniumbromide	perfluorierte Alkanoate
	intramicellarer Chiralitätstransfer	
α -Hydroxycarbonsäuren	dispersiv & sterisch	sterisch
BNDHP	sterisch	sterisch
	intermicellarer Chiralitätstransfer	
Zuckertenside	dispersiv	sterisch
Steroid-Alkaloide	dispersiv	sterisch
Hydroxypropylcellulose	sterisch	sterisch

Kapitel 6

Zusammenfassung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit dem Mechanismus der chiralen Induktion in diskotischen lyotropen nematischen Flüssigkristallen. Die Schwerpunkte lagen auf der Bestimmung des Aufenthaltsortes der chiralen Dotierstoffe in den Micellen mittels CD- und NMR-Spektroskopie, der Untersuchung der Abhängigkeit der Verdrillung (helical twisting power, HTP) der chiral-nematischen Phase von Moleküleigenschaften und der intra- und intermicellaren Wechselwirkungen aus der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe sowie den HTPs.

- Durch CD-spektroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Solubilisation aromatischer α -Hydroxycarbonsäuren und des Binaphthalin-Derivats BNDHP und deren Aufenthaltsort in der Micelle unabhängig von ihrer Konzentration und der Messtemperatur sind. In den N,N-Dialkyl-N,N-dimethylammoniumbromiden sind die Dotierstoffe nahezu vollständig innerhalb der Micelle solubilisiert, während sie in den perfluorierten Alkanoaten deutlich weniger tief in die Micellen eindringen.
- Die Auswertung der CD-Banden ergab, dass Phenylmilchsäure innerhalb der homologen Reihe der aromatischen α -Hydroxycarbonsäuren eine Sonderrolle einnimmt.
- Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten ebenfalls die Aufenthaltsorte und Eindringtiefen chiraler Gastmoleküle bestimmt werden. Die Resultate stehen in Einklang mit denen der CD-spektroskopischen Untersuchungen.
- Die HTPs innerhalb einer Wirtsphasengruppe sind abhängig von der Kettenlänge und der Kopfgruppengröße des Tensids. Je länger die Alkylkette und je volu-

minöser die Kopfgruppe, desto kleiner ist die HTP desselben Dotierstoffes in der jeweiligen Wirtsphase. Die Chiralitätsübertragung der Dotierstoffe, die im Inneren der Micellen solubilisiert sind, kann mit dem Modell des intramicellaren Twistes erklärt werden. Die Dotierstoffe, deren chirale Komponenten außerhalb der Micellen lokalisiert sind, können die Chiralität über Wechselwirkungen zwischen den Dotierstoffmolekülen und den Nachbarmicellen übertragen.

- Aus der Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe können mit Hilfe einer molekularstatistischen Theorie Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen den Dotierstoff- und Tensidmolekülen getroffen werden. Die Dotierstoffe, die im Micellinneren solubilisiert sind, zeigen in den Ammoniumbromiden ein dotierstoffabhängiges Verhalten. Es werden sowohl Dotierstoffe gefunden, die die Chiralität dispersiv übertragen, als auch solche, die die Chiralität nach einem sterischen Mechanismus weitergeben. In den perfluorierten Alkanoaten findet sich dagegen ein dotierstoffunabhängiger Temperaturverlauf, der auf sterische Wechselwirkungen hinweist. Bei den Dotierstoffen, deren chirale Komponenten außerhalb der Micellen lokalisiert sind, muss nur zwischen den beiden Wirtsphasenklassen unterschieden werden. In den Ammoniumbromiden liegt ein überwiegend dispersiver und in den perfluorierten Alkanoaten ebenfalls ein überwiegend sterischer Mechanismus vor.
- Die Übertragung eines Modells aus dem Bereich der thermotropen Flüssigkristalle auf lyotrope Systeme zeigt, dass das Temperaturverhalten der perfluorierten Systeme nicht vom Dotierstoff abhängt, sondern eine Wirtsphaseneigenschaft ist.
- Es ist möglich für das Verhalten verschiedener Tensid- bzw. Wirtsphasenklassen einen geometrischen Parameter zu definieren, der eine ungefähre Vorhersage der Wirtsphaseneigenschaften ermöglicht.

Die vorliegende Arbeit liefert eine Reihe von Erkenntnissen, die zu einem besseren Verständnis der chiralen Induktion in lyotropen flüssigkristallinen Systemen führen. Es ist möglich, Aussagen über den Aufenthaltsort der Dotierstoffmoleküle und die Wechselwirkungen zwischen Gast- und Wirtsmolekül zu treffen. Vorhersagen über die Eignung eines chiralen Stoffes als Dotierstoff allein aus seiner Molekülstruktur sind dagegen, aufgrund der Vielzahl der Einflussgrößen, noch nicht möglich, auch wenn die ersten Schritte auf dem Weg dorthin getan sind. Dies wird vor allem bei der unter-

schiedlichen Effektivität der Zuckertenside bei Austausch einer einzelnen OH-Gruppe, sowie den Ergebnissen der α -Hydroxycarbonsäuren deutlich.

Anhang A

Fitting-Parameter der Eichfunktionen aus den Abschnitten 3.2 & 3.3

A.1 Auswertung nach Intensitäten

$$\text{Fitfunktion: } [\Psi]_{\lambda} = a + b \cdot \varepsilon$$

Tabelle A.1: Parameter zu den Abbildungen 3.4 und 3.5

Dotierstoff	a [° l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	b [° l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
MA	149,92	3,88
PLA	6,36	0,33
HPBA	68,60	1,01
HPPA	8,94	0,05
BNDHP	-150780	468

A.2 Auswertung nach Wellenlängen

Fitfunktion: $\lambda_{\max} = a + b \cdot \varepsilon$

Tabelle A.2: Parameter zu der Abbildung 3.9

Dotierstoff	a [nm]	b [nm]
MA	262,55	- 0,020
PLA	258,46	- 0,022
HPBA	261,22	- 0,018
HPPA	260,13	- 0,013

Literaturverzeichnis

- [1] Drösner, C., „Stimmt's? – Moderne Legenden im Test“, Hamburg, Rowohlt (1988).
- [2] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York, Thieme (1995).
- [3] Reinitzer, F., *Monatsh. Chemie* **9**, 548 (1888).
- [4] Collings, P. J., Hird, M., „Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics“, London, Taylor & Francis (1997).
- [5] Rades, T., Gerke, A., Schütze, W., Goymann, C. C., *Pharmazie* **52**, 44 (1997).
- [6] Busch, P., Hensen, H., Tesmann, H., *Tenside Surf. Det.* **30**, 117 (1993).
- [7] Boden N., „Micellar Liquid Crystals“ in Gelbart, W. W., Ben-Shaul, A., Roux, D., „Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers“, New York, Springer (1994).
- [8] Kosswig, K., Stache, H., „Die Tenside“, München, Hanser (1993).
- [9] Brezesinski, G., Mögel, H. J., „Grenzflächen und Kolloide“, Heidelberg/Berlin/Oxford, Spektrum Akad. Verlag (1993)
- [10] Tanford, C., „The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes“, New York, John Wiley & Sons (1980).
- [11] Chen, S., Dill, K. A., Koppel, D., Cantor, P., Dill, J., Bendedouch, D., *Nature* **309**, 42 (1984).
- [12] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W., *J. Chem. Soc. (Faraday Trans. II)* **82**, 1525 (1976).
- [13] Israelachvili, J. N., „Thermodynamic and Geometric Aspects of Amphiphile Aggregation into Micelles, Vesicles and Bilayers, and the Interactions between them“ in Degiorgio, V., Corti, M., „Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions“, Amsterdam, North-Holland (1985).

- [14] Kuzma, M. R., Saupe, A., „Structure and Phase Transitions of Amphiphilic Lyotropic Liquid Crystals“ in Collings, P. J., Patel, J. S., „Handbook of Liquid Crystal Research“, New York/Oxford, Oxford University Press (1997).
- [15] Brown, G. H., Wolken, J. J., „Liquid crystals and biological structures“, New York, Academic Press (1979).
- [16] Sackmann, E., „Biological Membranes – Architecture and Function“ in Lipowsky, R., Sackmann, E., „Handbook of Biological Physics (Vol. 1A): Structure and Dynamics of Membranes“, Amsterdam, Elsevier (1995).
- [17] Zaitsev, V. V., Zaitseva, N. B., Usol'tseva, N. V., *Coll. J.* **58**, 713 (1996).
- [18] Seddon, J. M., Templer, R. H., „Polymorphism of Lipid–Water Systems“ in Lipowsky, R., Sackmann, E., „Handbook of Biological Physics (Vol. 1A): Structure and Dynamics of Membranes“, Amsterdam, Elsevier (1995).
- [19] Boden, N., Corne, S. A., Holmes, M. C., Jackson, P. H., Parker, D. Jolley, K. W., *J. Physique* **47**, 2137 (1986).
- [20] Jóhannesson, H., Furó, I., Halle, B., *Phys. Rev. E* **53**, 4904 (1996).
- [21] Holmes, M. C., Leaver, M. S., Smith, A. M., *Langmuir* **11**, 356 (1995).
- [22] Perkampus, H. H., „Lexikon Spektroskopie“, Weinheim/New York, Verlag Chemie (1993).
- [23] Tiddy, G. J. T., *Phys. Reports* **57**, 1 (1980).
- [24] Hiltrop, K., „Lyotropic Liquid Crystals“ in Stegemeyer, H. (Ed.), „Liquid Crystals“, Darmstadt, Steinkopff (1994).
- [25] Amaral, L. Q., Gulik, A., Itri, R., Mariani, P., *Phys. Rev. A* **46**, 3548 (1992).
- [26] Fontell, K., *Colloid Polym. Sci* **268**, 264 (1990).
- [27] Seddon, J. M., *Ber. Buns. Ges. Phys. Chem.* **100**, 380 (1996).
- [28] Templer, R. H., *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **3**, 255 (1998).
- [29] Zvetkov W., *Acta Physicochim. USSR* **16**, 132 (1942).
- [30] Maier, W., Saupe A., *Z. Naturforsch.* **11a**, 882 (1959).
- [31] Yu, L. J., Saupe A., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [32] Holmes, M. C., Boden, N., Radley, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **100**, 93 (1983).

- [33] Rose, D. V., Kuzma, M. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters* **4**, 39 (1986).
- [34] Figueiredo Neto, A. M., Amaral, L. Q., *Acta Cryst A* **39**, 651 (1983).
- [35] Berger, K., „Charakterisierung von Strukturumwandlungen der hexagonalen in die lamellare Phase lyotroper Flüssigkristalle“, Paderborn, Dissertation (1995).
- [36] Radley, K., Saupe, A., *Molecular Physics* **3**, 1405 (1978).
- [37] Demus, D., Richter, L., „Textures of Liquid Crystals“, Weinheim, Verlag Chemie (1978).
- [38] Labes, M. M., Lee, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **84**, 137 (1982).
- [39] Labes, M. M., Lee, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **108**, 125 (1984).
- [40] Saupe, A., Yu, L. J., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4879 (1980).
- [41] Partyka, J., Hiltrop, K., *Liq. Cryst.* **20**, 611 (1996).
- [42] Pape, M., Hiltrop, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **307**, 155 (1997).
- [43] Stegemeyer, H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 860 (1974),
Finkelmann, H., Stegemeyer, H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 870 (1974).
- [44] Tracey, A., Radley, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **122**, 7 (1985).
- [45] Neto, A. M. F., Helene, M. E. M., *J. Phys. Chem.* **91**, 1466 (1987).
- [46] Henriques do Aido, T. M., Alcanatara, M. R., Felipe Jr., O., Pereira, A. M. G., Vanin, J. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **185**, 61 (1990).
- [47] Henriques do Aido, T. M., Alcanatara, M. R., Felipe Jr., O., Galvão Pereira, A. M., Vanin, J. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **195**, 45 (1991).
- [48] Figgemeier, E., „Induziert chiral nematische Flüssigkristalle: Solubilisation, Chiralitätsmaß und Ähnlichkeit in lyotropen Gast/Wirt-Systemen“, Paderborn, Dissertation (1998).
- [49] Gotarelli, G., Hilbert, M., Samori, B., Solladié, G., Spada, G. P., Zimmermann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7318 (1983).
- [50] Solladié, G., Zimmermann, R. G., *Angew. Chem.* **96**, 335 (1984).
- [51] Radley, K., McLay, N., *J. Phys. Chem.* **98**, 3072 (1994).
- [52] Radley, K., Lilly, G. J., Patel, P. R., Cheema, H. K., Rais, Z. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **268**, 107 (1995).

- [53] Radley, K., McLay, N., Lilly, G. J., *J. Phys. Chem.* **100**, 12141 (1996).
- [54] Radley, K., McLay, N., Giquel, K. J., *J. Phys. Chem. B* **101**, 7404 (1997).
- [55] Radley, K., McLay, N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **287**, 305 (1996).
- [56] Ferrarini, A., Moro, G. J., Nordio, P. L., *Phys. Rev. E* **53**, 681 (1996).
- [57] Buß, V., *Pharm. Ztg.* **140**, 9 (1995).
- [58] Reike, B., „Minimizing the Distance between Pointsets under Proper Motion in 3-Space“, Paderborn, Diplomarbeit (1998).
- [59] Buda, A. B., Auf der Heyde, T., Mislw, K., *Angew. Chem.* **104**, 1012 (1992).
- [60] Osipov, M. A., Pickup, B. T., Dunmur, D. A., *Mol. Phys.* **84**, 1193 (1995).
- [61] Ferrarini, A., Gottarelli, G., Nordio, P. L., Spada, G. P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 411 (1999).
- [62] Spada, G. P., Proni, G., *Enantiomer* **3**, 301 (1998).
- [63] Ferrarini, A., Janssen, F., Moro, G. J., Nordio, P. L., *Liq. Cryst.* **26**, 201 (1999).
- [64] Harris, A. B., Kamien, R. D., Lubensky, T. C., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1476 (1997).
- [65] Lubensky, T. C., Harris, A. B., Kamien, R. D., Yan, G., *Ferroelectrics* **212**, 1 (1998).
- [66] Kondru, R. K., Wipf, P., Beratan, D. N., *Science* **282**, 2247 (1998).
- [67] Buda, A. M., Mislw, K., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6006 (1992).
- [68] Kondo, T., Miyamoto, T., *Polymer* **39**, 1123 (1998).
- [69] Palmans, A. R. A., Vekemans, J. A. J. M., Hikmet, R. A., Meijer, E. W., *Adv. Mater.* **10**, 873 (1998).
- [70] Hertel, G., Hoffmann, H., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **76**, 123 (1988).
- [71] Hertel, G., „Lyotrope nematische Phasen – Der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Phasenverhalten“, Bayreuth, Dissertation (1989).
- [72] Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, **Bd. XI/2** (4. Auflage), Stuttgart, Thieme (1958).
- [73] Hendrikx, Y., Charvolin, J., Rawiso, M., *J. Colloid Interf. Sci.* **100**, 597 (1984).
- [74] Hendrikx, Y., Charvolin, J., Kekicheff, P., *Liq. Cryst.* **2**, 677 (1987).

- [75] Boden, N., Harding, R., Gelbart, W. M., Ohara, P., Jolley, K. W., Heerdegen, A. P., Parbhu, A. N., *J. Chem. Phys.* **103**, 5712 (1995).
- [76] Boden, N., Corne, S. A., Jolley, K. W., *J. Phys. Chem.* **91**, 4092 (1987).
- [77] Boden, N., Clements, J., Jolley, K. W., Parker, D., Smith, M. H., *J. Chem. Phys.* **93**, 9096 (1990).
- [78] Dombroski, J. P., Edwards, P. J. B., Jolley, K. W., Boden, N., *Liq. Cryst.* **18**, 51 (1995).
- [79] Bartusch, G., Dörfler, H. D., Hoffmann, H., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **89**, 307 (1992).
- [80] Dörfler, H. D., Friedrich, G., Swaboda, C., *Tenside Surf. Det.* **32**, 244 (1995).
- [81] Acimiş, M., Agar, A., Gök, A., *Liq. Cryst.* **24**, 369 (1998).
- [82] Lühmann, B., Finkelmann, H., *Colloid Polym. Sci.* **264**, 189 (1986).
- [83] Ferrarini, A., Nordio, P. L., Shibaev, P. V., Shibaev, V. P., *Liq. Cryst.* **24**, 219 (1998).
- [84] Deussen, H. J., Shibaev, P. V., Vinokur R., Bjørnholm, T., Schaumburg, K., Bechgaard, K., Shibaev, V. P., *Liq. Cryst.* **21**, 327 (1996).
- [85] Tschierske, C., *Progr. Polym. Sci.* **21**, 775 (1996).
- [86] Häntzschel, D., Schulte, J., Enders, S., Quitzs, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 895 (1999).
- [87] Hill, K., Weuthen, M., *Spektrum Wiss.* **17**, 113 (1994).
- [88] Derleth, C., Zugenmaier, P., *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3799 (1997).
- [89] Dong, X. M., Gray, D. G., *Langmuir* **13**, 3029 (1997).
- [90] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Thieme, Stuttgart/New York (1991).
- [91] Yarovoy, Y. K. Labes, M. M., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12109 (1997).
- [92] Kondo, H., Takezoe, H., Fukuda, A., Kuze, E., *Jap. J. Appl. Phys.* **21**, 244 (1982).
- [93] de Vries, H., *Acta Ctystall.* **4**, 219 (1951).
- [94] Snatzke, G., „Circular Dichroism: An Introduction“ in Nakanishi, K., Berova, N., Woody R. W., „Circular Dichroism – Principles and Applications“, Weinheim/New York, Verlag Chemie (1994).

- [95] Snatzke, G., *Angew. Chem.* **1**, 15 (1968).
- [96] Snatzke, G., *Chemie in unserer Zeit* **15**, 78 (1981),
Snatzke, G., *Chemie in unserer Zeit* **16**, 160 (1982).
- [97] Weber, K., „Polarisation und Doppelbrechung des Lichtes“ in Bergmann-Schaefer, „Lehrbuch der Experimentalphysik“, **Band III** – Optik (6. Auflage), Berlin/New York, Walter de Gruyter (1974).
- [98] Wethkamp, T., „Optical Properties of Group-III-Nitrides in the Visible to Vacuum-Ultraviolet Spectral Range Investigated by Spectroscopic Ellipsometrie, Berlin, Dissertation (1998).
- [99] Verbit, L., Heffron, P. J., *Tetrahedron* **24**, 1231 (1968).
- [100] Barth, G., Voelter, W., Mosher, H. S., Bunnenberg, E., Djerassi, C., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 875 (1970).
- [101] Colon, D. F., Pickard, S. T., Smith, H. E., *J. Org. Chem.* **56**, 2322 (1991).
- [102] Geng, L., McGown, L. B., *Anal. Chem.* **66**, 3243 (1994).
- [103] Smith, H. E., „Circular Dichroism of the Benzene Chromophore“ in Nakanishi, K., Berova, N., Woody R. W., „Circular Dichroism – Principles and Applications“, Weinheim/New York, Verlag Chemie (1994).
- [104] Cardinal, J. R., Mukerjee, P., *J. Phys. Chem.* **82**, 1614 (1978).
- [105] Mukerjee, P., Cardinal J. R., *J. Phys. Chem.* **82**, 1620 (1978).
- [106] Michl, J., Thulstrup, E. W., „Spectroscopy with Polarized Light“, Verlag Chemie, Weinheim/New York (1986).
- [107] Landolt-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen“, **Bd. II/6** (6. Auflage), Berlin/Göttingen/Heidelberg, Springer (1959).
- [108] Partyka, J., „Micellwachstum und Stabilität der nematischen Phase in wässrigen, micellaren Lösungen von Trimethylammonium-Tensiden“, Paderborn, Dissertation (1999).
- [109] Schweins, R., *persönliche Mitteilung*.
- [110] Bayliss, N. S., McRae, E. G., *J. Phys. Chem.* **58**, 1002 (1954).
- [111] Denker, F., „Optische Rotation in lyotropen chiralen Systemen“, Paderborn, Diplomarbeit (1997).
- [112] Levitt, M., Perutz, M. F., *J. Mol. Biol.* **201**, 751 (1988).

- [113] Reichardt, C., „Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry“, Weinheim/Cambridge, Verlag Chemie (1988).
- [114] Jaffe, H. H., Orchin, M., „Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy“, New York, John Wiley & Sons (1962).
- [115] Celebre, G., Chidichimo, G., Coppola, L., La Mesa, C., Muzzalupo, R., Pogliani, L., Ranieri, G. A., Terenzi, M., *Gazz. Chim. Ital.* **126**, 489 (1996).
- [116] Ulmius, J., Lindman, B., Lindblom G., Drakenberg, T., *J. Colloid Interf. Sci.* **65**, 88 (1978).
- [117] Lindman, B., Wennerström, H., „Micelles – Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution“ in „Micelles“, *Topics in Current Chemistry* **87**, 1 (1980).
- [118] Reekmans, S., Luo, H., Van der Auweraer, M., De Schryver, F. C., *Langmuir* **6**, 628 (1990).
- [119] Reichardt, C., *Chem. Rev.* **94**, 2319 (1994).
- [120] Reichardt, C., *Chem. Soc. Rev.* **21**, 147 (1992).
- [121] Krygowski, T. M., Wrona, P. K., Zielkowska, U., Reichardt, C., *Tetrahedron* **41**, 4519 (1985).
- [122] Plieninger, P., Baumgärtel H., *Liebigs Ann. Chem.*, 860 (1983).
- [123] Zachariasse, K. A., Phuc, N. V., Kozankiewicz, B., *J. Phys. Chem.* **85**, 2676 (1981).
- [124] Drummond, C. J., Grieser, F., Healy, T. W., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **81**, 95 (1986).
- [125] Warr, G. G., Evans, D. F., *Langmuir* **4**, 217 (1988).
- [126] Pape, M., „Wirtsphaseneinfluß lyotroper nematischer Scheibchenphasen auf das Verdrillungsvermögen chiraler Dotierstoffe“, Paderborn, Diplomarbeit (1995).
- [127] v. Minden, M., Vill, V., Pape, M., Hiltrop, K., *J. Chem. Phys.*, eingereicht zur Veröffentlichung.
- [128] Jansson, M., Jönsson, B., *J. Phys. Chem.* **93**, 1451 (1989).
- [129] Knochenhauer, G., Reiche, J., Brehmer, L., Barberka, T., Wolley, M., Tregold, R., Hodge, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1619 (1995).

- [130] Gottarelli, G., Spada, G. M., „Application of CD to the Study of Some Cholesteric Mesophases“ in Nakanishi, K., Berova, N., Woody R. W., „Circular Dichroism – Principles and Applications“, Weinheim/New York, Verlag Chemie (1994).
- [131] Förster, G., Brezesinski, G., *Liq. Cryst.* **5**, 1659 (1989).
- [132] Dörfler, H. D., Swaboda, C., *Tenside Surf. Det.* **35**, 126 (1998).
- [133] Barbarich, T. J., Rithner, C. D., Miller, S. M., Anderson O. P., Strauss, S. H., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4280 (1999).
- [134] Hagan D. O., Rzepa, H. S., *Chem. Commun.*, 645 (1997).
- [135] Osipov, M. A., „Molecular Theory of Cholesteric Polymers“, in Shibaev, V. P., Lam, L., „Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers“, New York, Springer Verlag (1994).
- [136] Radley, K., Lilly, G. J., *Langmuir* **13**, 3575 (1997).
- [137] Radley, K., *Liq. Cryst.* **11**, 753 (1992).
- [138] Radley, K., Cattey, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **250**, 167 (1994).
- [139] Goozner, R. E., Labes, M. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 309 (1985).
- [140] Figgemeier, E., „Chirale Induktion in lyotropen, flüssigkristallinen Systemen am Phasenübergang nematisch/lamellar“, Paderborn, Diplomarbeit (1996).
- [141] Pollmann, P., Schulte, K., *Phase Transitions* **7**, 305 (1986).
- [142] Osipov, M. A., *Nuovo Cimento D* **10**, 1249 (1988).
- [143] Straley, J. P., *Phys. Rev. A* **14**, 1835 (1976).
- [144] Green, M. M., Peterson N. C., Sato, T., Teramoto, A., Cook, R., Lifson, S., *Science* **268**, 1860 (1995).
- [145] Osipov, M. A., *Kristallografiya* **33**, 817 (1988).
- [146] de Gennes, P. G., Prost, J., „The Physics of Liquid Crystals“, Oxford, Clarendon Press (1993).
- [147] Kimura, H., Hosino, M., Nakano, H., *J. Physique, Colloque C3* **40**, C3–174 (1979).
- [148] Goossens, W. J. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **12**, 237 (1971).
- [149] Goossens, W. J. A., *J. Physique, Colloque C3* **40**, C3–158 (1979).
- [150] Kim, D. R., *J. Kor. Phys. Soc.* **32**, 55 (1998).

- [151] Bajc, J., Hillig, G., Saupe A., *J. Chem. Phys.* **106**, 7372 (1997).
- [152] Schulte, K., „Multikritisches Verhalten bei Phasenumwandlungen chiraler flüssiger Kristalle“, Paderborn, Dissertation (1987).
- [153] Patil, A. O., Pennington, W. T., Paul, I. C., Curtin, D. Y., Dykstra, C. E., *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1529 (1987).
- [154] Isaacs, E. D., Shukla, A., Platzman, P. M., Hamann, D. R., Barbiellini, B., Tulk, C. A., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 600 (1999).
- [155] Arabia, G., Chidichimo, G., Golemme, A., Ukleja, P., *Liq. Cryst.* **10**, 311 (1991).
- [156] Pugliano, N., Saykally, R. J., *Science* **257**, 1937 (1992).
- [157] Pinto, Y., Hel-Or, H. Z., Avnir, D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 2523 (1996).
- [158] van der Meer, B. W., „Molecular Models for Cholesteric and Smectic Liquid Crystals“, Groningen, Dissertation (1979).
- [159] Stegemeyer, H., Finkelmann, H., *Naturwissenschaften* **62**, 436 (1975).
- [160] Keating, P. N., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **8**, 315 (1969).
- [161] Alben, R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 231 (1973).
- [162] Chen, S. H., Wu, J. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **87**, 197 (1982).
- [163] de Gennes, P. G., *Solid State Commun.* **10**, 753 (1972).
- [164] Jähnig, F., Brochard, F., *J. Physique* **35**, 301 (1974).
- [165] McMillan, W. L., *Phys. Rev. A* **9**, 1720 (1974).
- [166] Koryta, J., Dvořák, J., Boháčková, V., „Lehrbuch der Elektrochemie“, Wien, Springer-Verlag (1975).

Martin Pape

Angaben zur Person

- * Anschrift: Dr.-Sonnenschein-Str. 62
33161 Hövelhof
- * Geburtstag: 14. März 1970
- * Geburtsort: Unna (Westf.)
- * Familienstand: ledig
- * Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

- August 1976 – Juni 1980
- * Kath. Grundschule in Brilon-Scharfenberg

- August 1980 – Mai 1989
- * Gymnasium Petrinum in Brilon
- Abschluss: Abitur

Wehrdienst

- Juni 1989 – August 1990
- * 16./FmRgt 33 (Luftwaffe) in Goslar

Studium

- Oktober 1990 – Dezember 1995
- * Chemiestudium an der Universität-GH Paderborn
- Abschluss: Diplom-Chemiker
- Titel der Diplomarbeit:
- Wirtsphaseneinfluss lyotroper nematischer Scheibchen-
phasen auf das Verdrillungsvermögen chiraler Dotierstoffe
- Januar 1996 – Januar 2000
- * Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität-GH Paderborn
 - * Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Stegemeyer

Publikationen

- * K. Hiltrop, E. Figgemeier, M. Pape, J. Partyka
Chirality Induction in Lyotropic Liquid Crystals
in: W. Kuczynski: Selforganisation in Chiral Liquid Crystals
Scientific Publishers OWN (1997), ISBN 83-85481-33-8
- * M. Pape, K. Hiltrop
Influence of lyotropic nematic host phases on the twisting
power of chiral dopants
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **307**, 155 (1997)
- * M. v. Minden, V. Vill, M. Pape, K. Hiltrop
Sugar derivatives as interesting dopants for induced chiral
nematic lyotropic liquid crystals
Langmuir, zur Publikation eingereicht