

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

Zusammenfassung der Dissertation von Martin Pape

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