

külanordnung helixartig verdrillt<sup>[1]</sup>. Eine solche Lösung zeigt die Eigenschaften cholesterischer Phasen. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß sie in Richtung ihrer Schraubenachse circular polarisiertes Licht der Wellenlänge  $\lambda_0$  selektiv reflektieren. Hierbei ist  $\lambda_0$  der Ganghöhe  $z$  der Helixstruktur proportional ( $\lambda_0 = n \cdot z$ ;  $n$ : Brechungsindex), die Circularpolarisation entspricht dem Schraubungssinn der Helix<sup>[2]</sup>. Umgekehrt circular polarisiertes Licht der gleichen Wellenlänge wird durchgelassen. Im umgebenden Wellenlängenbereich tritt eine starke Anomalie der optischen Drehung auf mit dem Zentrum bei  $\lambda_0$ : ein „Reflexions-Cotton-Effekt“. Ein positiver Reflexions-Cotton-Effekt zeigt eine linksgängige Schraubenstruktur (M-Helix) der cholesterischen Phase an, ein negativer eine rechtsgängige (P-Helix). Der Reflexions-Cotton-Effekt liegt bei induziert cholesterischen Lösungen in der Regel im IR-Bereich. Um zu prüfen, ob man anhand dieses Effekts Aussagen über die Molekülstruktur chiraler Substanzen gewinnen kann, haben wir die Infrarot-Rotationsdispersion der Lösungen von ca. 150 chiralen Verbindungen im Spektralbereich 2.5...50  $\mu\text{m}$  gemessen und ausgewertet<sup>[3f]</sup>.

Als Lösungsmittel benutzen wir die äquimolare Mischung aus MBBA und EBBA [*N*-(*p*-Methoxybenzyliden)-*p*-*n*-butylanilin bzw. *N*-(*p*-Ethoxybenzyliden)-*p*-*n*-butylanilin] sowie Licristal® IV [*p*-Methoxy-*p'*-*n*-butylazoxybenzol, eutektisches Gemisch beider Isomere]. Die Konzentration der chiralen Substanzen wurde im Bereich von ca. 1...10 Molprozent, die Proben temperatur im Existenzbereich der Mesophase (ca. 15...75°C) variiert. Die Spektren der Infrarot-Rotationsdispersion wurden in NaCl- oder CsI-Küvetten mit einem IR-

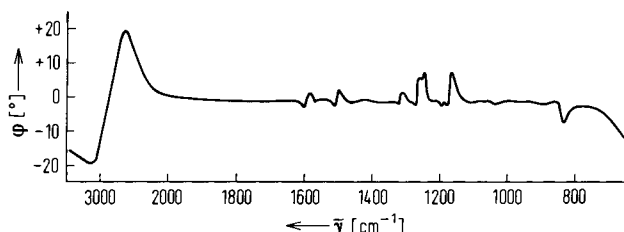


Abb. 1. Infrarot-Rotationsdispersion von S-2-(3,4,5-Trichlorphenoxy)propionsäure-*n*-butylester in EBBA/MBBA ( $x=0.07$ ), Schichtdicke ca. 25  $\mu\text{m}$ . Bei ca. 2900  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich ein positiver Reflexions-Cotton-Effekt, im Bereich zwischen 800 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  eine Reihe von Absorptions-Cotton-Effekten. Der Effekt bei ca. 840  $\text{cm}^{-1}$  hat negatives, alle anderen haben positives Vorzeichen.

Spektralpharmimeter gemessen<sup>[3a]</sup>; ein typisches Spektrum zeigt Abbildung 1. Die wesentlichen Charakteristika der Methode sind:

1. Moleküle mit Chiralitätszentren oder -achsen und helicale Moleküle wandeln nematische und cholesterische Phasen um<sup>[3b,c]</sup>.
2. Enantiomere erzeugen cholesterische Phasen mit gleicher Ganghöhe, aber entgegengesetztem Schraubungssinn<sup>[3b]</sup>.
3. Im Bereich niedriger Konzentration ( $x=0.01\ldots 0.1$ ) ist die Ganghöhe  $z$  dem Molenbruch  $x$  der chiralen Gastschubstanz umgekehrt proportional<sup>[3e]</sup>:  $\lambda_0/n = z = 1/xP$ ; der Proportionalitätsfaktor  $P$  wird „Helical Twisting Power“ genannt<sup>[4]</sup>.
4. Die Größe  $P$  ist der optischen Reinheit proportional<sup>[3e]</sup>.
5. Die Ganghöhe, nicht aber der induzierte Schraubungssinn hängt von der Temperatur ab<sup>[3e]</sup>.
6. Eine bestimmte chirale Substanz (die selbst keine flüssig-kristalline Phase bildet), induziert in einer „Wirtsschubstanz“ immer den gleichen Schraubungssinn<sup>[3e]</sup>.
7. Neben dem Reflexions-Cotton-Effekt, dessen Wellenlänge sich – wie unter 3. angegeben – mit der Konzentration ändert, zeigen sich (vgl. Abb. 1) scharfe, lagekonstante Dispersionsstellen im Bereich von Absorptionsbänden der Wirtsmoleküle<sup>[3d, 5]</sup>. Aus dem Vorzeichen dieser „Absorptions-Cotton-

Effekte“ läßt sich die Lage und das Vorzeichen des Reflexions-Cotton-Effektes ableiten, falls dieser nicht im zugänglichen Spektralbereich liegt<sup>[3c,d]</sup>.

8. Aus der Infrarot-Rotationsdispersion induziert-cholesterischer Lösungen kann man auf die absolute Konfiguration der gelösten chiralen Moleküle schließen.

Die Infrarot-Rotationsdispersion induziert-cholesterischer Lösungen zeigt primär Eigenschaften der helixartigen Molekülanordnung. Rückschlüsse auf die Gastmoleküle sind daher unabhängig von den bisher bekannten chiroptischen Methoden, die von Elektronenanregung (ORD, CD) oder Normal-schwingungen RCID (Raman-Circular-Intensitätsdifferenz<sup>[6]</sup>, Schwingungscirculardichroismus<sup>[7]</sup>) der chiralen Moleküle bestimmt werden.

Über die Anwendung dieser neuen chiroptischen Methode zur Ermittlung absoluter Konfigurationen wird in der nachfolgenden Mitteilung berichtet<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 17. August 1977 [Z 829a]

CAS-Registry-Nummern:

S-2-(3,4,5-Trichlorphenoxy)propionsäure-*n*-butylester: 64114-08-5.

- [1] G. Friedel, Ann. Phys. (Paris) 18, 273 (1922); A. D. Buckingham, G. P. Caesar, M. B. Dunn, Chem. Phys. Lett. 3, 540 (1968); H. Stegemeyer, K. J. Mäusch, E. Steigner, ibid. 8, 425 (1971).
- [2] H. de Vries, Acta Crystallogr. 4, 219 (1951).
- [3] a) E. H. Korte, B. Schrader, Messtechnik 81, 371 (1973); Appl. Spectrosc. 29, 389 (1975); b) E. H. Korte, Dissertation, Universität Dortmund 1972; c) S. Bualek, Dissertation, Universität Dortmund 1975; d) H. J. Krabbe, Dissertation, Universität Dortmund 1977; e) E. H. Korte, S. Bualek, B. Schrader, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 876 (1974); f) über Einzelheiten der Untersuchungen werden wir in J. Chem. Res. (M) 1977, berichten.
- [4] H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970).
- [5] B. Schrader, E. H. Korte, Angew. Chem. 84, 218 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 226 (1972); G. Holzwarth, N. A. W. Holzwarth, J. Opt. Soc. Am. 63, 324 (1973).
- [6] L. D. Barron, Annu. Rev. Phys. Chem. 26, 381 (1975).
- [7] G. Holzwarth, E. C. Hsu, H. S. Mosher, T. R. Faulkner, A. Moscovitz, J. Am. Chem. Soc. 96, 251 (1974); L. A. Nafie, T. A. Keiderling, P. J. Stephens, ibid. 98, 2715 (1976).
- [8] H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader, E. H. Korte, Angew. Chem. 89, 831 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 11 (1977).

## Zusammenhang zwischen Infrarot-Rotationsdispersion flüssig-kristalliner Lösungen chiraler Moleküle und deren absoluter Konfiguration<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Jürgen Krabbe, Heinrich Heggemeier, Bernhard Schrader und Ernst-Heiner Korte<sup>[\*]</sup>

In der vorausgehenden Mitteilung wurden die Charakteristika der Infrarot-Rotationsdispersion induziert-cholesterischer Lösungen beschrieben<sup>[1]</sup>. Wir zeigen nun, wie man aus dem

- [\*] Dr. H. J. Krabbe  
VEW, Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen  
Postfach 941, D-4600 Dortmund 1  
Dipl.-Chem. H. Heggemeier, Prof. Dr. B. Schrader <sup>[+]</sup>  
Teilbereich Physikalische und Theoretische Chemie der Universität-GHS  
Universitätsstraße 2, D-4300 Essen 1  
Dr. E. H. Korte  
Institut für Spektrochemie  
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde am Institut für Spektrochemie, Dortmund, und an der Universität Dortmund mit Unterstützung durch den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Deutschen Akademischen Austauschdienst und den Fonds der Chemischen Industrie durchgeführt. – Prof. Dr. A. Fredga, Uppsala, und Prof. Dr. R. Luckenbach, Mainz, danken wir für Modellsubstanzen.

