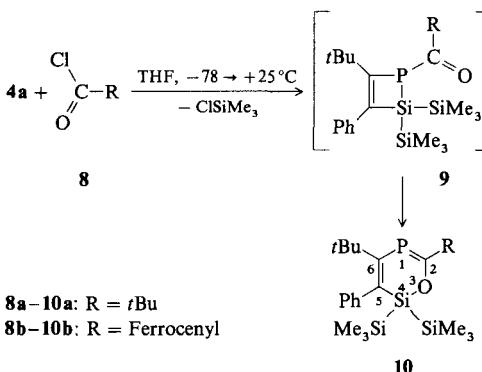


gen der Ringkohlenstoff- (sowie deren P-Kopplungskonstanten) und -phosphoratome mit den entsprechenden Werten von **4a** (Tabelle 1).

Setzt man dagegen **4a** mit den Carbonsäurechloriden **8a, b** um, so sind die zweifellos primär gebildeten *P*-Acylidihydrophosphasilete **9a, b** im Gegensatz zu **5–7** nicht isolierbar. Sie isomerisieren durch spontane 1,3-Silylverschiebung^[10] zu den Dihydrooxaphosphasilinen **10a, b**, den ersten cyclischen Verbindungen mit 2-Phospha-1,3-dien-Teilstruktur.



Der Übergang von einem $\lambda^3\sigma^3$ - in ein $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom (**4a** \rightarrow **10a, b**) ist mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals verbunden (Tabelle 1). Im übrigen harmonieren die NMR-Daten des 2-Phospha-1,3-diensystems von **10a, b** recht gut mit denen offenkettiger Verbindungen, die die gleichen Struktureinheit, wenn auch in *s-trans*-Anordnung, aufweisen^[11, 12].

Arbeitsvorschriften

4a: Eine Lösung des 1-Silyl-1*H*-phosphirens **3a** (1.5 g, 3.4 mmol) in 5 mL Benzol wird in einem NMR-Rohr (Durchmesser 10 mm) 40 h bestrahl (Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Heraeus, ^{31}P -NMR-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt, ein rotbraunes Öl, durch Kugelrohrdestillation (Oftentemperatur $150^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar) gereinigt. Umkristallisieren aus Pentan (-78°C) ergibt 0.5 g (34%) farblose Kristalle von **4a** ($\text{Fp} = 75^\circ\text{C}$).

10b: Eine Lösung von **4a** (150 mg, 0.34 mmol) in 1 mL Tetrahydrofuran wird bei -78°C langsam mit einer Lösung von **8b** (87 mg, 0.36 mmol) in 1 mL Tetrahydrofuran versetzt und nach Aufstauen weitere 24 h bei 25°C gerührt. Eindampfen und säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohprodukts an 12 g ausgeheiztem Kieselgel mit 250 mL Pentan/Ether (5/1) sowie Umkristallisieren aus Pentan (-78°C) liefert 140 mg (70%) dunkelrote Kristalle von **10b** ($\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 29. Juni 1990 [Z 4045]

CAS-Registry-Nummern:

3a: 129943-63-1; **4a:** 129943-64-2; **5:** 129943-65-3; **6:** 129943-66-4; **7:** 129943-67-5; **8a:** 3282-30-2; **8b:** 1293-79-4; **10a:** 129964-83-6; **10b:** 129943-68-6; CIP = C(SiMe₃)₂; 79454-85-6; HC≡CCO₂Me, 922-67-8; O=C=CPh₂, 525-06-4.

[1] O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 225.

[2] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 1; A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradt, *ibid.* **299** (1986) 9.

[3] Bei der destillativen Aufarbeitung werden noch 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butin und Hexakis(trimethylsilyl)disilan erhalten. Geht man von einem Radikalprozeß aus, so scheint mit der Bildung von **4a** noch eine Homolyse der P-Si-Bindung von **3a** zu konkurrieren (\rightarrow , P⁺-Verlust), die zu den zuvor erwähnten Fragmenten führt.

[4] L. Ricard, M. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **99** (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 548; S. S. Al-Saad, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, S. Lochschmidt, A. Marinetti, F. Mathey, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1156.

[5] **3a:** Hellgelbes Öl, $\text{Kp} = 170^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar (Kugelrohrdestillation); ^1H -NMR: $\delta = 0.40$ (s, 27 H, Ge(SiMe₃)₃), 1.35 (s, 9 H, *t*Bu), 7.1–7.9 (m, 5 H, Aren-H); ^{13}C -NMR: $\delta = 2.9$ (s, Ge-Si(CH₃)₃), 29.6 (s, C(CH₃)₃), 113.2 (d,

$^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 48.9$ Hz, = CPh), 132.9 (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 57.8$ Hz, = *CtBu*); ^{31}P -NMR: $\delta = -189$. – **4a:** Farblose Kristalle, $\text{Fp} = 90^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\delta = 0.25, 0.37$ (je s, je 9 H, Ge(SiMe₃)₂), 0.49 (d, $^3\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 4.0$ Hz, 9 H, P-SiMe₃), 1.2 (s, 9 H, *t*Bu), 7.0–7.2 (m, 5 H, Aren-H); ^{13}C -NMR: $\delta = 0.3$ (s, Ge-Si(CH₃)₃), 0.6 (d, $^3\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 2.6$ Hz, Ge-Si(CH₃)₃), 1.9 (d, $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 7.0$ Hz, P-Si(CH₃)₃), 31.7 (d, $^3\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 6.2$ Hz, C(CH₃)₃), 40.8 (d, $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 13.3$ Hz, C(CH₃)₃), 151.3 (d, $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 14.1$ Hz, C3), 163.7 (d, $^1\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 23.4$ Hz, C4); ^{31}P -NMR: $\delta = -92$.

[6] C. Charrier, M. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* **5** (1986) 623.

[7] $^3\text{J}(\text{P}, \text{H})$ in P(SiMe₃)₃ beträgt 4.5 Hz: G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407** (1974) 266.

[8] $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{PSi}_4$: Kristallgröße $0.40 \times 0.32 \times 0.22$ mm³, Nicolet-R3/mV-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator), Meßtemperatur 103 K, $a = 9.437(1)$, $b = 10.969(2)$, $c = 26.800(4)$ Å, $\beta = 99.36(1)^\circ$, monoklin, Raumgruppe P_2_1/n , $Z = 4$; Datensammlung von 4211 unabhängigen und 3340 beobachteten ($F_0 \geq 4\sigma(F)$) Intensitäten, $2\theta_{\max} = 48^\circ$, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELLXTL-Plus (4.0), anisotrope Versetzungsparameter für alle Nichtwasserstoffatome, H-Atome als starre Gruppen mit gruppenweise isotropen Versetzungsparametern verfeinert, 252 Parameter, $R = 0.03$, $R_w = 0.033$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 2.4 \times 10^{-4} F_0^2$, maximale Restelektronendichte 0.31 eÅ⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung, können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein/Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320129, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] Für dieses nehmen wir *cis*-Konfiguration an der C-C-Doppelbindung an: Sie ist für das Einschiebungsprakt aus Acetylendicarbonsäuredimethylester und **4a** durch Kristallstrukturanalyse belegt. Die Orientierung des Alkins bei der Insertion ergibt sich aus der $^2\text{J}(\text{P}, \text{H})$ -Kopplung von 5.0 Hz.

[10] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 66. Die Silylverschiebung ist bisher nicht zum Aufbau cyclischer Phosphaalkene herangezogen worden.

[11] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3151.

[12] Anmerkung bei der Korrektur (16. Oktober 1990): Mittlerweile wurden im Falle von **10b** die spektroskopischen Befunde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.

Induktion und Variation von Chiralität in discotisch-flüssigkristallinen Polymeren

Von *Mark M. Green, Helmut Ringsdorf**, *Jürgen Wagner* und *Renate Wüstefeld*

Cholesterische^[1] und chirale smektische Phasen^[2] sind sowohl wissenschaftlich wie anwendungstechnisch wichtig. Die Chiralität äußert sich in helicalen Überstrukturen der Mesophasen und besonderen physikalischen Eigenschaften wie Selektivreflexion von polarisiertem Licht^[3] oder Ferroelektrizität^[4]. Der Einfluß der Chiralität wurde bisher an calamitischen (stabförmigen)^[1–4] und lyotropen^[5] Flüssigkristallen eingehend untersucht. Chirale discotische (scheibenförmige) Flüssigkristalle fanden hingegen kaum Beachtung, obwohl entsprechende Verbindungen^[6a–d] und Phasen^[6a–e] bekannt sind. Besonderes Interesse kommt den discotisch-columnaren Phasen zu, in denen die Chiralität der Einzelmoleküle erstens innerhalb der einzelnen Columnen und zweitens durch die helicale Ordnung der Columnen verstärkt werden kann (z. B. N_c-Phase) (Abb. 1). Für den ersten Verstärkungseffekt werden helicale Anordnungen der Scheiben^[6a, c] oder ihrer Flügelketten^[7] diskutiert. Der zweite

[*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dipl.-Chem. R. Wüstefeld
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, W-6500 Mainz

Prof. Dr. M. M. Green
Department of Chemistry and Polymer Chemistry
Polytechnic University
333 Jay Street, Brooklyn, NY 11201 (USA)

Dr. J. Wagner
Sektion Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-1040 Berlin

chirale scheibenförmige Moleküle

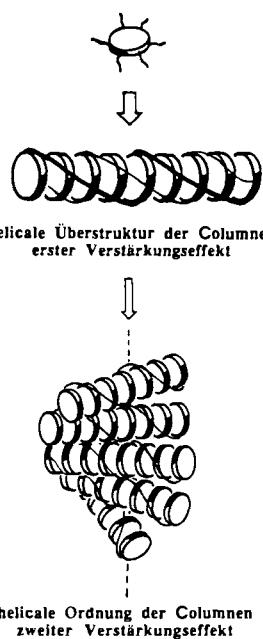


Abb. 1. Chiralität in discotisch-columnaren Flüssigkristallen. Anders als bei konventionellen calamitischen (stabförmigen) Flüssigkristallen kann die Chiralität des scheibenförmigen Einzelmoleküls doppelt verstärkt werden: durch die helicale Überstruktur der Columnen und, z. B. in nematisch-columnaren (N_c)-Phasen, noch zusätzlich durch die helicale Ordnung der Columnen.

Verstärkungseffekt ist bisher nur an lyotropen Flüssigkristallen^[5] nachgewiesen worden.

Die vorliegende Arbeit zeigt mehrere Wege zu chiralen discotisch-columnaren Phasen (Abb. 2). Um die Wechselwirkungen zwischen den Columnen zu verstärken, werden Hauptkettenpolymere synthetisiert, in denen chirale scheibenförmige Moleküle kovalent miteinander verknüpft sind (a in Abb. 2). Verfügen diese chiralen Polymere zusätzlich

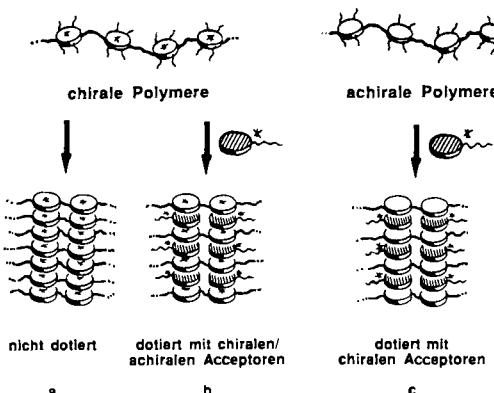
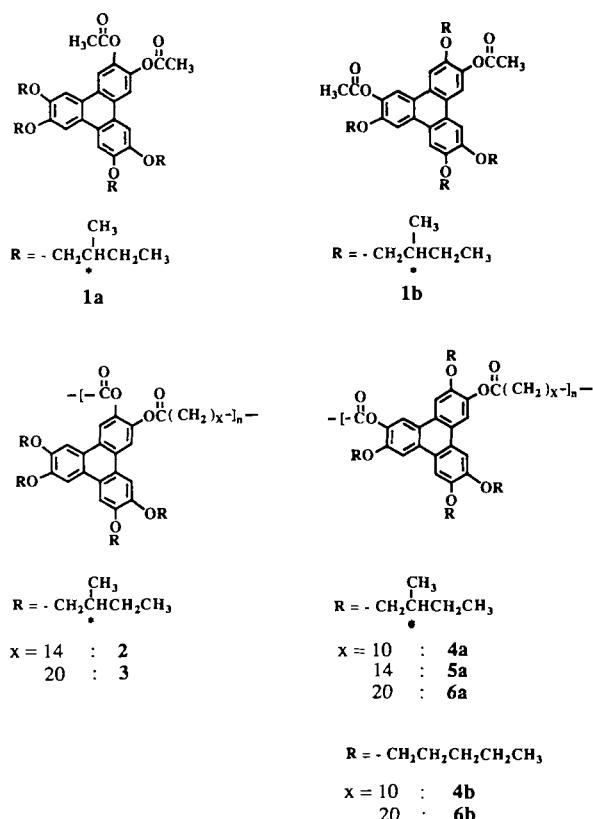


Abb. 2. Wege zu chiralen discotisch-columnaren Polymerensystemen. a) Das chirale Polymer ist flüssigkristallin. b) Das chirale Polymer ist nicht flüssigkristallin, lässt sich jedoch durch Dotierung mit achiralen oder chiralen Elektronenacceptoren in ein discotisch-flüssigkristallines System überführen. c) In einem achiralen Polymer wird über die Dotierung mit chiralen Elektronenacceptoren Chiralität eingeführt.

über Elektronendonoreigenschaften, so können sie mit Elektronenacceptoren unter Bildung von Charge-Transfer (CT)-Komplexen^[8] dotiert und die Wechselwirkungen innerhalb der Columnen verstärkt werden (b in Abb. 2). Geht man von achiralen Polymeren aus, so lässt sich die Chiralität auch über einen chiralen Acceptor einführen (c in Abb. 2).

Zur Synthese der chiralen Polymere wurden die chiralen Monomere – analog den achiralen Pentyloxymonomeren^[9a] – ausgehend von Triphenylenhexaacetat hergestellt. Über eine entacylierende Veretherung mit (*S*)-(–)-2-Methylbutyltosylat/K₂CO₃ erhielt man eine Mischung aus vollständig und unvollständig veretherten Triphenylenacetaten. Die Ausbeute an Diacetaten lag mit 64 Mol-% vergleichsweise hoch (Hexaether: 2 Mol-%, Monoacetat: 15 Mol-%), da die Umsetzung bei mehr als vier Flügelketten sterisch gehindert ist. Erstmals wurde auch das Diacetat **1a** mit zwei orthoständigen Acetylgruppen erhalten, das sich von den übrigen Isomeren **1b–d** (mit **1b** als Hauptisomer^[10]) chromatographisch trennen ließ. Zur Polymersynthese wurde sowohl das *o*-Diacetat **1a** (Polymere **2** und **3**) als auch die Mischung der übrigen Isomere (Polymere **4a–6a**) eingesetzt. Die Polykondensation erfolgte in der Schmelze durch *p*-Toluolsulfonsäure-katalysierte Umläuterung mit den entsprechenden 1,ω-Dicarbonsäuren^[9b].



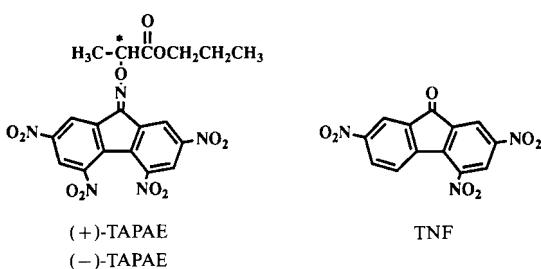
Das Phasenverhalten der monomeren Diacetate und ihrer Polykondensate ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Von allen Verbindungen erwies sich nur das Hauptkettenpolymer **4a** (kleinste Spacerlänge) als flüssigkristallin. Bei den Polymeren entscheidet – analog den achiralen Systemen^[9a, b] – das Verhältnis von Spacer- zu Flügelkettenlänge über die mesomorphen Eigenschaften. Die Struktur der Ausgangsmonomere ist hingegen weniger wichtig: **2** und **5a** sowie **3** und **6a**, die aus dem *o*-Diacetat **1a** bzw. der Diacetatmischung **1b–d** gewonnen wurden, sind amorph und unterscheiden sich kaum in ihren Glastemperaturen.

Werden die Hauptkettenpolymere **2**, **3** und **4a–6a** mit Elektronenacceptoren wie 2,4,7-Trinitrofluoren TNF oder den enantiomeren 2-(2,4,5,7-Tetrinitro-9-fluorenylidienaminoxy)propionsäurepropylestern (–)- und (+)-TAPAE versetzt, bilden sich farbige CT-Komplexe (braunrot, violett und grün – je nach Dotierstoff und Polymer) und

Tabelle 1. Charakterisierung und Phasenverhalten der Monomere **1a–d** und der Polymere **2–6a**.

Verbindung	x [a]	M_r [b]	Phasenverhalten [c]
1a	–	689	k_1 180 k_2 195 i
1b–d	–	689	k 203 i
2	14	17000	g 105 i
3	20	15000	g 75 i
4a	10	19000	g 140 D_{ho} 192 i
5a	14	16000	g 108 i
6a	20	18000	g 79 i

[a] x = Anzahl der CH_2 -Gruppen der als Spacer verwendeten 1, ω -Dicarbonsäuren. [b] Relatives Molekulargewicht aus Gelpermeationschromatographiemessungen gegen Polystyrolstandards (UV-Detektion, CHCl_3). [c] Phasenübergangstemperaturen [$^\circ\text{C}$] aus differentialkalorimetrischen Messungen; g = glasiger Zustand; D_{ho} = discotisch hexagonal geordnete Phase (discotic hexagonal ordered); i = isotrope Schmelze; k_1, k_2 = kristalline Phasen [12].



überwiegend flüssigkristalline Phasen (siehe Tabelle 2). Hervorzuheben ist, daß neben den hochgeordneten D_{ho} - und D_{ro} -Phasen (für **4a**, **5a**, **4b**) erstmals auch eine nematisch-columnare N_c -Phase für ein chirales discotisches System (**6a**/TNF) gefunden wurde (vgl. Abb. 1)^[11].

Tabelle 2. Phasenverhalten [a] der chiralen CT-Komplexe.

Donor-polymer	x	nicht dotiert	dotiert mit Elektronenacceptoren	TNF	(+)-TAPAE [b]	(-)-TAPAE [b]
4a	10	g 140 D_{ho} 192 i	g 118 D_{ho} 256 i	lc 235 i	lc 237 i	
5a	14	g 108 i	g 83 D_{ro} 180 i	lc 157 i	lc 157 i	
6a	20	g 79 i	g 60 N_c 116 i	amorph	amorph	
4b	10	g 50 D_{ho} 195 i	g 40 D_{ho} 246 i	lc 220 i	lc 220 i	

[a] Vgl. [c] in Tabelle 1; D_{ro} = discotisch rektangular geordnete Phase (discotic rectangular ordered), N_c = nematisch-columnare Phase (nematic-columnar), lc = discotisch-flüssigkristalline Phase [11]. [b] Gaspunkt und Mesophasentyp sind noch nicht bestimmt worden.

In den Abbildungen 3 und 4 sind typische UV- und CD-Spektren von dünnen Filmen^[12] der nicht dotierten und der dotierten Polymere im Bereich von $\lambda = 200$ –400 nm wiedergegeben. Dotiert wurde mit den chiralen Aczeptoren (+)- oder (-)-TAPAE jeweils im molaren Verhältnis Donor/Acceptor von 3:1. Keiner der Filme zeigt Anisotropie, so daß Orientierungseffekte bei der Interpretation der Spektren nicht berücksichtigt werden müssen. Statt dessen erhält man Information über die chiralen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen innerhalb der Columnen (erster Verstärkungseffekt). Über die chiralen Wechselwirkungen zwischen den Columnen (zweiter Verstärkungseffekt) können aus diesen Messungen keine Aussagen gewonnen werden.

Die UV-Spektren aller Polymerfilme sind durch eine breite Bande bei $\lambda = 265$ nm mit einer Schulter bei $\lambda = 310$ nm

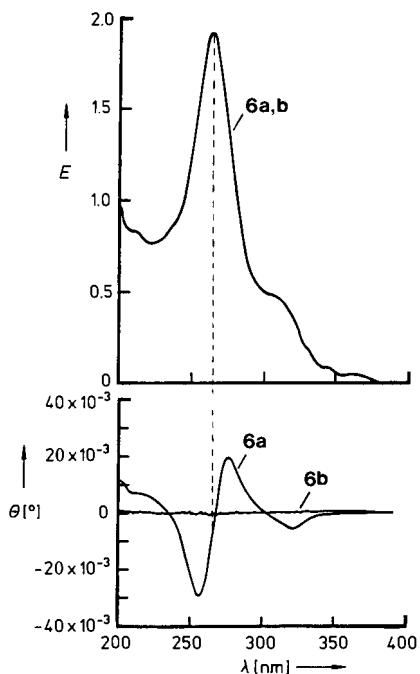


Abb. 3. UV- (oben) und Circulardichroismus(CD)-Spektren (unten) von dünnen Filmen der *nicht dotierten* Polymere, hier als Beispiel das chirale Polymer **6a** und das achirale Polymer **6b** mit gleicher Spacerlänge. Die chiralen Polymere **4a** und **5a** zeigen wie **6a** ein Exciton-Splitting: der UV-Übergang bei $\lambda = 265$ nm spaltet im CD-Spektrum in zwei Übergänge auf. UV-Absorption als Extinktion E, CD-Absorption als Elliptizität θ in Grad [13].

charakterisiert. Sie unterscheiden sich für chirale und achirale Polymere nicht wesentlich^[14]. Unterschiede treten erst in den CD-Spektren auf, in welchen erwartungsgemäß nur die

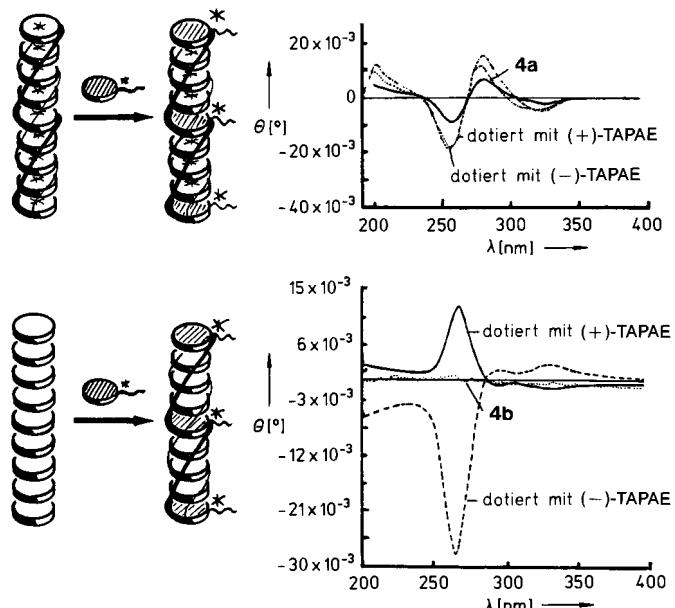


Abb. 4. Circulardichroismus(CD)-Spektren von dünnen Filmen der *dotierten* Polymere und schematische Darstellung der Wirkung des Acceptors. Oben: chirales Polymer **4a**, nichtdotiert und dotiert mit (-)- sowie (+)-TAPAE. Die Dotierung führt unabhängig vom Drehsinn des Acceptors stets zu einer geringen Zunahme der CD-Intensität. Der Acceptor wird in die Columnen inseriert, ohne die Wechselwirkungen zwischen den chiralen Triphenylenscheiben maßgeblich zu beeinflussen. Unten: achirales Polymer **4b**, nichtdotiert und dotiert mit (-)- sowie (+)-TAPAE. Die Dotierung führt zu hohen CD-Intensitäten; für die optischen Antipoden ergeben sich spiegelbildliche Spektren. Der Acceptor induziert Chiralität, die über die kooperativen Wechselwirkungen entlang der Columnen verstärkt wird. Zusätzlich bestimmt er nun den Drehsinn der Helices. CD-Absorption als Elliptizität θ in Grad [13].

chiralen Polymersysteme – dotiert oder undotiert – eine CD-Aktivität zeigen. Das Monomer **1a** wurde auch in Lösung (3 mM) untersucht; es ist nicht CD-aktiv. Daraus läßt sich schließen, daß die CD-Aktivität nicht von einzelnen Triphenylenen, sondern von den gebildeten columnaren Überstrukturen stammt. Hinweise für helicale Überstrukturen ergeben sich aus dem Exciton-Splitting. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beim UV-Absorptionsmaximum mit $\lambda = 265$ nm ist im CD-Spektrum in zwei Übergänge aufgespalten, wie es auch für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Chromophore in helicalen Polymeren gefunden wird^[15].

Dotiert man die *chiralen* Polymere mit den ebenfalls chiralen Aczeptoren (–)- oder (+)-TAPAE, so ändert sich die Struktur der CD-Spektren überhaupt nicht. Die Intensität nimmt bei den flüssigkristallinen Systemen **4a**(+)-TAPAE und **4a**(–)-TAPAE geringfügig zu, und zwar für beide optischen Antipoden (–)- und (+)-TAPAE um den gleichen Betrag (Abb. 4 oben). Es ergibt sich folgendes Bild: Entlang der Columnen bestehen starke Wechselwirkungen zwischen den chiralen Methylbutyloxyflügelgruppen und damit auch zwischen den Triphenylchromophoren, die in einer Helix angeordnet sind. Werden (–)- oder (+)-TAPAE zugegeben, ändert sich das CD-Spektrum qualitativ nicht, d. h. die CD-Aktivität röhrt weiterhin von den verdrillten Triphenylchromophoren her und nicht von den Aczeptoren oder Triphenyl-Acceptor-Paaren. Quantitativ wird sie durch die Acceptorzugabe nur geringfügig erhöht; (–)- und (+)-TAPAE fügen sich somit in die Columnen ein, ohne die chiralen Wechselwirkungen maßgeblich zu beeinflussen^[16].

Werden jedoch *achirale* Polymere mit chiralen Aczeptoren dotiert, zeigt sich ein anderes chiroptisches Verhalten (Abb. 4 unten). Bemerkenswert ist hier die hohe induzierte CD-Intensität, die wiederum von den Triphenylchromophoren herrührt^[17]. Erstmals unterscheiden sich die CD-Spektren bei den optischen Antipoden (–)- und (+)-TAPAE, und zwar im Vorzeichen. Dieser Unterschied ist bereits von induzierten cholesterischen Phasen der calamitischen und lyotropen Flüssigkristalle her bekannt^[18]. Die Struktur der CD-Spektren ist dort wie auch hier bei **4b**(+)-TAPAE und **4b**(–)-TAPAE weitgehend mit der der UV-Absorptionspektren identisch. Die chiralen Aczeptoren induzieren – vergleichbar mit chiralen Dotierstoffen in calamitischen Flüssigkristallen – helicale Überstrukturen und bestimmen zusätzlich noch den Drehsinn der Helices. Es werden hohe CD-Intensitäten erhalten, da die Chiralität des Acceptors durch die kooperativen Wechselwirkungen entlang der Columnen beträchtlich verstärkt wird. Mit der chiralen Dotierung ist also ein Weg angezeigt, auf dem chirale discotische Polymere mit hohen optischen Aktivitäten ohne großen synthetischen Aufwand zugänglich werden. Infolge der CT-Wechselwirkungen können die chiralen Acceptor-Dotierstoffe auch in hohen Konzentrationen (oft bis zu molaren Verhältnissen von 1:1) beigemischt werden, ohne die LC-Phase zu zerstören. Zudem wird der Acceptor in die Columnen eingebaut und kann, obwohl selbst nicht flüssigkristallin, mit den mesogenen Donoren orientiert werden.

Diese ersten CD-Untersuchungen zeigen, daß die nach verschiedenen Methoden hergestellten chiralen discotischen Polymere (siehe Abb. 2) sämtlich optisch aktiv sind und daß die hohen optischen Aktivitäten von den Überstrukturen der Columnen herrühren. Die Chiralität kann, wie gezeigt, über die Struktur des Donors und des Acceptors maßgeblich beeinflußt werden. Weiterhin können auch die Temperatur und das Verhältnis Donor/Acceptor und damit die Konzentration an chiralen Gruppen im discotischen Flüssigkristall variiert werden. Über alle drei Faktoren sollte sich die Ganghöhe der Helices entlang der Columnen selektiv beeinflussen lassen. Dies ist für helicale Polymere prinzipiell von Bedeu-

tung. Darüber hinaus interessiert bei discotischen Flüssigkristallen der Zusammenhang zwischen der helicalen Überstruktur einzelner Columnen und der helicalen Ordnung der Columnen (siehe Abb. 1). Diese Frage wird zur Zeit am Beispiel der N_c-Phase des Systems **6a**/TNF untersucht. Sie ist ebenfalls für helicale Polymere bedeutend, die in der Natur in flüssigkristalliner Ordnung vorkommen können^[19].

Eingegangen am 27. Juni 1990 [Z 4041]

- [1] G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 348.
- [2] G. W. Gray, J. G. W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow 1984.
- [3] a) H. de Vries, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 219; b) R. Steinsträßer, H. Krüger, *Ullmanns Encycl. Tech. Chem.* **4. Aufl. Band 11** (1976) 657.
- [4] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett. (Orsay Fr.)* **36** (1975) L69.
- [5] a) C. Robinson, J. C. Ward, *Nature (London)* **180** (1957) 1183; b) K. Radley, A. Saupe, *Mol. Phys.* **35** (1978) 1405; c) M. Acimis, L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 1533.
- [6] a) N. L. Morris, R. G. Zimmermann, G. B. Jameson, A. W. Dalziel, P. M. Reuss, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2177; b) J. Malthéte, C. Destrade, Nguyen Huu Tinh, J. Jacques, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **64** (1981) 233; c) J. Malthéte, J. Jacques, Nguyen Huu Tinh, C. Destrade, *Nature (London)* **298** (1982) 46; d) K. Yamamura, S. Ono, H. Ogoshi, H. Masuda, Y. Kuroda, *Synlett.* **1989**, 18.
- [7] a) A. M. Levelut, *J. Phys. Lett. (Orsay Fr.)* **40** (1979) 81; b) P. A. Heiney, E. Fontes, W. H. de Jeu, *J. Phys. (Paris)* **50** (1989) 461.
- [8] a) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **101** (1989) 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 915; b) H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **330** (1990) 95; c) H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **2** (1990) 141.
- [9] a) W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **4** (1983) 807; b) W. Kreuder, H. Ringsdorf, P. Tschirner, *ibid.* **6** (1985) 97.
- [10] Zusammensetzung der Isomerenmischung: 73 Mol-% **1b** und 27 Mol-% **1c/1d** (zwischen **1c** und **1d** kann anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten nicht unterschieden werden).
- [11] Die Phasentypen wurden über Röntgenuntersuchungen bestimmt: C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, 19. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 4.–6. April 1990, Tagungsband, P12.
- [12] Herstellung über Spinoate der Polymerlösungen (10 Gew.-%) in Cyclohexanon, 2 d Trocknen im Vakuum, Filmdicke: 0.4–0.5 µm. Die CD- und UV-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen; die Polymere liegen entweder in der glasig erstarrten Flüssigkristallphase oder als völlig amorphe Gläser vor.
- [13] Die Elliptizität θ ist gegeben über: $\theta = \theta_m cd \sim \Delta e cd$; θ_m = molare Elliptizität, c = Konzentration, d = Filmdicke und $\Delta e = \varepsilon_L - \varepsilon_R$ mit ε_L , ε_R = molarer Extinktionskoeffizient für links bzw. rechts circular polarisiertes Licht. Unterschiede in der Filmdicke d spielen nur bei quantitativen Beobachtungen eine Rolle und werden berücksichtigt, indem auch das Intensitätsverhältnis I_{CD}/I_{UV} verglichen wurde.
- [14] Geringe Unterschiede zeigen sich im Bereich $330 \text{ nm} < \lambda < 370 \text{ nm}$: die Absorptionsbanden der chiralen Systeme ($\lambda = 345 \text{ nm}$, $\lambda = 362 \text{ nm}$) sind gegenüber denen der achiralen Systeme ($\lambda = 350 \text{ nm}$, $\lambda = 367 \text{ nm}$) hypochrom verschoben. Dabei ist belanglos, ob die Chiralität im Polymer vorhanden ist oder erst über Dotierung eingeführt wird.
- [15] a) Zum Exciton-Splitting in Copolymeren aus Styrol und chiralen Olefinen: F. Ciardelli, P. Salvadori, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 931, zit. Lit. b) Zum Exciton-Splitting allgemein: N. Harada, K. Nakanishi (Hrsg.): *Circular Dichroic Spectroscopy – Exciton Coupling in Organic Chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford 1983. c) Erstmals wurde auch ein Exciton-Splitting im CD-Spektrum eines lytrop-flüssigkristallinen Systems gefunden: J. Wagner, M. Green, unveröffentlichte Ergebnisse über Untersuchungen an chiralen Poly-2,6-dimethylheptylisocyanaten und chiral dotierten Polyhexylisocyanaten.
- [16] In den *amorphen* Systemen **6a**(–)-TAPAE und **6a**(+)-TAPAE ist die CD-Intensität niedriger als im nicht dotierten Polymer **6a**. Der inserierte Acceptor verhindert teilweise die Bildung von Helices und verringert somit die chiralen Wechselwirkungen.
- [17] Die CD-Aktivität stammt nicht von den TAPAE-Acceptoren. Sie zeigen nur geringe CD-Aktivität, und ihre CD-Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der dotierten discotischen Polymere.
- [18] F. D. Saeva in F. D. Saeva (Hrsg.): *Liquid Crystals, The Fourth State of Matter*, Dekker, New York 1979, S. 249–273.
- [19] a) T. E. Strzelecka, M. W. Davidson, R. L. Rill, *Nature (London)* **331** (1988) 457; b) Y. M. Yevdokimov, S. G. Skuridin, V. I. Salyanov, *Liq. Cryst.* **11** (1988) 1443.