

Einer neuer Dreh bei der Chiralität: chirale Phasen aus achiralen Molekülen durch elastische Deformationen in „Bananen“-Flüssigkristallen

Ingo Dierking*

Chiralität · Flüssigkristalle · Mesogene mit gebogenem Kern · Nanofilamente

Seit den Tagen von Louis Pasteur,^[1] also seit mehr als ein- einhalb Jahrhunderten, weiß man, dass Kristalle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, aus Molekülen mit entgegengesetzter Händigkeit (Enantiomeren) bestehen. Löst man derartige Kristalle jeweils in gleicher Konzentration in einem isotropen Lösungsmittel, erhält man Lösungen, in denen die optischen Drehwerte betragsmäßig gleich sind, aber entgegengesetzte Vorzeichen haben. Flüssigkristalle wurden nur vier Jahrzehnte nach der bahnbrechenden Arbeit von Pasteur entdeckt (zufällig aus chiralen Verbindungen, nämlich Cholesterinderivaten, entstanden).^[2] Flüssigkristallphasen aus Enantiomeren haben identische skalare Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt oder Doppelbrechung), aber chirale Eigenschaften (z. B. Drehwert, Helixganghöhe oder spontane Polarisation) mit entgegengesetzten Vorzeichen. Die Chiralität spielt in vielen Bereichen eine wichtige Rolle: von der biologischen Funktion über das Pflanzen- und Schneckenwachstum, die Helixstruktur der DNA und die Wirkstoffsynthese bis zum β -Zerfall von radioaktiven Elementen.^[3] Die Chiralität, d. h. das Fehlen von Spiegelsymmetrie, ist verglichen mit anderen Wechselwirkungen eigentlich ein sehr kleiner Effekt, wirkt sich aber dennoch auf nahezu alle Aspekte der Wissenschaft und damit auf das Leben aus.

In der zweiten Hälfte der 1990er Jahre wurde eine neue Klasse von Flüssigkristallen entdeckt,^[4] die als Mesogene mit gebogenem Kern oder als Bananenphasen bezeichnet wurden.^[5–7] Obwohl diese Phasen von achiralen Molekülen gebildet werden, haben sie polare und chirale Eigenschaften,^[8] z. B. Antiferro- oder Ferroelektrizität. Man glaubte lange Zeit, dass diese Eigenschaften nur in geeigneten smektischen Phasen von chiralen Molekülen beobachtet werden können. In smektischen Phasen tritt zusätzlich zur Orientierungsordnung der stäbchenförmigen Moleküle eine eindimensionale Positionsordnung auf. Die Bananenphasen lassen sich ebenfalls den smektischen Phasen zurechnen; allerdings resultiert hier die spontane Polarisation, die den ferro- oder antiferroelektrischen Eigenschaften zugrundeliegt, aus sterischen Ef-

fekten und nicht aus dem Fehlen der molekularen Spiegelsymmetrie. Wie fast alle anderen Flüssigkristallphasen sind Bananenphasen doppelbrechend, und mit einem Polarisationsmikroskop lassen sich ihre oft ästhetisch ansprechenden Texturen beobachten.

Vor kurzem haben Hough et al.^[9] nun das wohl erste Beispiel für eine chirale isotrope Flüssigkeit beschrieben, die von achiralen Molekülen gebildet wird. Auch in diesem Fall haben die Moleküle einen gebogenen Kern, und in der Phase sind smektische Schichten vorhanden, in denen die Moleküle eine fluide Ordnung aufweisen, doch die Kohärenzlänge der smektischen Schichtordnung ist sehr klein, was mit der Bildung von Sattel-Spreiz-Deformationen (elastische Konstante K_{24}) erklärt wird. Direktorenfelder von Sattel-Spreiz-Deformationen sind nicht raumfüllend, sodass keine ferngeordnete Struktur mit smektischen Schichten möglich ist. Die beobachtete Phase weist daher bei der Orientierung und der Position der Moleküle nur eine Nahordnung auf, ähnlich wie eine normale Flüssigkeit Nahordnungskorrelationen (meist über wenige Atome oder Moleküle) besitzt. Die Phase hat also eine lokale Ordnung, ist aber bereits auf Längenskalen unter 100 nm (entsprechend etwa 20 Moleküllängen) ungeordnet. Die lokale Ordnung der Phase wurde mithilfe der Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie demonstriert. Die erhaltenen Bilder zeigen eine ähnliche Struktur wie im Fall der lyotropen Schwamm-Phase (Abbildung 1).

Die Struktur der Phase wurde mit einer chiralen Kopplung zwischen der lokalen Neigung der Moleküle, der Pola-



Abbildung 1. Gefrierbruch-TEM-Bild der dunklen Konglomeratphase eines Mesogens mit gebogenem Kern; die Molekülstruktur ist im rechten Einschub gezeigt. Der linke Einschub zeigt schematisch die Sattel-Spreiz-Deformationen, die zu einer Struktur ähnlich der Schwamm-Phase von lyotropen Flüssigkristallen führen (Wiedergabe aus Lit. [9]).

[*] Dr. I. Dierking
School of Physics and Astronomy
University of Manchester
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
E-Mail: ingo.dierking@manchester.ac.uk

risation und der Deformation der smektischen Schichten erklärt. Auf makroskopischen Längenskalen (ca. 100 μm) beobachtet man zwei Arten von Konglomeratdomänen. Beide Domänen sind homochiral und zeigen sehr ausgeprägte optische Aktivität mit entgegengesetzten Vorzeichen (ca. $1^\circ\mu\text{m}^{-1}$ für sichtbares Licht). Die Domänen bilden sich zu gleichen Teilen, sodass sehr große („unendliche“) Proben wie erwartet nicht chiral sind (ein jungfräuliches, nicht gepoltes ferroelektrisches Material hat eine ähnliche Struktur). Die isotrope Natur dieser Phase wird durch die fehlende Doppelbrechung belegt; die Phase wird daher auch als dunkle Konglomeratphase bezeichnet.

In einer zweiten Arbeit in derselben Ausgabe von *Science*^[10] beschreiben Hough et al. eine weitere Bananenphase, die üblicherweise als B4-Phase bezeichnet wird und die sie als helicale Nanofilament(HNF)-Phase bezeichnen. In der B4-Phase existieren ebenfalls zwei homochirale Domänen aus achiralen Molekülen; im Gegensatz zur oben diskutierten Struktur weist diese Phase aber Doppelbrechung auf, was auf das Vorliegen ferngeordneter Strukturen hinweist. Twistdeformationen sind wie erwähnt nicht mit einer smektischen Schichtstruktur, also nicht einmal mit einem eindimensionalen Gitter kompatibel. Stattdessen können sie zu Twist-Grain-Boundary(TGB)-Phasen führen, einer Flüssigkristallstruktur, die zur Abrikosov-Phase eines Typ-II-Supraleiters in einem äußeren Magnetfeld analog ist.^[11,12] TGB-Phasen sind das Ergebnis einer Konkurrenz zwischen Chiralität (Helixbildung) und Thermodynamik (Bildung eines geordneten Gitters). Als Lösung bietet sich die Bildung einer Anordnung von Schraubendislokationen an; diese Defekte vermitteln zwischen einzelnen Abschnitten mit planaren smektischen Schichten.

Die B4-Phase scheint eine etwas andere Struktur aufzuweisen. Die ausgeprägte optische Aktivität weist auf eine helicale Überstruktur hin. Röntgenbeugung ergab, dass eine smektische Nahordnung vorhanden ist, wobei in den Schichten eine zweidimensionale hexatische Ordnung beobachtet wurde. Alle diese Eigenschaften sind nicht mit der Struktur einer TGB-Phase in Einklang. Hough et al.^[10] setzten mehrere bildgebende Methoden ein, um die Struktur der B4-Phase zu klären: Rasterkraftmikroskopie, Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgen- und Elektronenbeugung sowie Transmissionsmikroskopie mit depolarisiertem Licht. Sie ermittelten eine lokale chirale Struktur aus verdrehten smektischen Schichten, die sie als Nanofilament bezeichnen. Diese Nanofilamente bilden verdrehte homochirale Domänen, wobei zwei Domärentypen mit entgegengesetzten Vorzeichen zu gleichen Teilen entstehen. Drei Filamentlängenskalen wurden in der B4-Phase nachgewiesen: 1) die smektische Schichtdicke von ca. 50 Å (entsprechend der Moleküllänge), 2) die Dicke der Filamente von ca. 30 nm und 3) die halbe Helixganghöhe von ca. 100 nm (Abbildung 2).

Bei der Bildung der B4-Phase kommt es zur Nucleation von Nanofilamenten mit beiden Händigkeiten. Während des Wachstums der Nanofilamente bilden sich in benachbarten Bereichen bevorzugt Filamente mit derselben Händigkeit, sodass zwei makroskopisch chirale Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit entstehen. Die Größe dieser Domänen

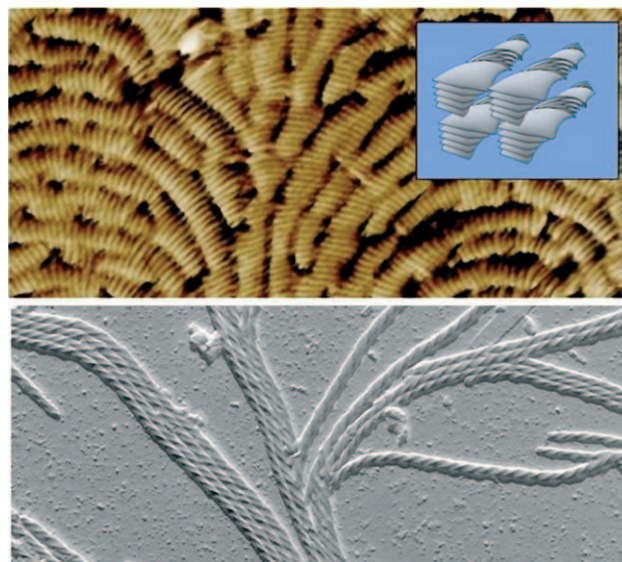


Abbildung 2. Oben: AFM-Bild der Nanofilamente in der B4-Phase. Der Abstand der äquidistanten dunklen Linien entspricht der Dicke der smektischen Schicht, die ca. 5 nm beträgt; die Dicke der Filamente beträgt ca. 30 nm. Der Einschub zeigt schematisch die helicale Verdrehung der smektischen Schichten. Unten: Gefrierbruch-TEM-Bild von einzelnen und gemeinsam wachsenden Nanofilamenten. Filamente mit der gleichen Händigkeit können sich aneinanderlagern und makroskopisch homochirale Domänen bilden (Wiedergabe aus Lit. [10]).

beträgt ca. 100 μm . In gewisser Weise lässt sich dieser Bildungsprozess mit der Packung von links- und rechtsgängigen Schrauben vergleichen: linksgängige Schrauben allein lassen sich, ebenso wie rechtsgängige, dichter packen als eine Mischung aus beiden Schraubentypen.

In Flüssigkristallen lassen sich immer wieder neue unerwartete Strukturen mit neuartigen Eigenschaften beobachten: Die einzigen bisher bekannten flüssigen Ferroelektrika sind Flüssigkristalle; TGB-Phasen zeigen ausgeprägte Analogien zu supraleitenden Festkörpern; flüssige Quasikristalle wurden hergestellt; Bananen-Mesogene bilden chirale Phasen aus achiralen Molekülen ... Wir können erwarten, dass die Flüssigkristallforschung auch in Zukunft interessante Ergebnisse liefert, und zwar nicht nur für den Flüssigkristallspezialisten, sondern für alle Naturwissenschaftler.

Eingegangen am 10. September 2009

Online veröffentlicht am 26. November 2009

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535.
- [2] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421; O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [3] *Chirality—From Weak Bosons to the α -Helix* (Hrsg.: R. Janoschek), Springer, Berlin, **1991**.
- [4] T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 6455.
- [5] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 707.
- [6] H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2006**, 45, 597.
- [7] R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 907.
- [8] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science* **1997**, 278, 1924.

- [9] L. E. Hough, M. Spannuth, M. Nakata, D. A. Coleman, C. D. Jones, G. Dantlgraber, C. Tschierske, J. Watanabe, E. Körblova, D. M. Walba, J. E. MacLennan, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, 325, 452.
- [10] L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüerke, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, 325, 456.
- [11] S. R. Renn, T. C. Lubensky, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 2132.
- [12] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *Nature* **1989**, 337, 449; J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8119.

WILEY-VCH, a subsidiary of the distinguished publishers John Wiley & Sons Inc. New Jersey, is an international science publisher based in Germany with more than 80 years experience of producing high-quality professional magazines, scientific journals, books and electronic media in Chemistry and Life Sciences.

Angewandte Chemie

together with its sister journals,
offers an **Editorial Trainee position (f/m)**.

We offer extensive training in scientific publishing in an attractive working environment. The candidate will gain on-the-job experience in many different aspects associated with the production of high-quality science journals, such as managing the scientific peer-review system of articles, editing and preparing manuscripts for content management, writing scientific news, development of journal content, coordination of freelance work as well as compiling marketing materials.

The training period is 12 months, after which adoption into a permanent position may be possible. You will receive focused, on-the-job editorial training from experienced staff and will also be made familiar with the related areas of publishing, including production, marketing and finance. Your role will be working in a team with editors where you will enjoy day to day challenges and responsibilities.

Applicants should have the desire to contribute to the further development of the leading chemistry journal and should be self-motivated and innovative.

For our editorial department we are looking for candidates with an academic background and a broad education in the area of chemistry. As the work involves close ties to authors and scientific editors from all over the world, applicants should have an excellent command of the English language. Furthermore excellent organizational skills, diplomacy, and flexibility are needed. Accuracy and a keen eye for detail are also essential as well as very good knowledge of text and graphics PC programs. Previous publishing experience is not required but you

should have good interpersonal and communication skills, good scientific judgment, and a strong commitment to the communication of science.

The Editorial Office is based at WILEY-VCH in Weinheim, a pleasant small town near Heidelberg in southwest Germany. We offer competitive financial and career rewards, training and career development.

Interested? Applicants should send their full CV with a covering letter describing their suitability for the post to:

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
Christiane Rabe, Human Resources
Boschstrasse 12, 69469 Weinheim, Germany
E-mail: Christiane.Rabe@wiley.com

 **WILEY-VCH**

The place to be

<http://www.wiley-vch.de>

