

Chirale Induktion in lyotropen Flüssigkristallen: Erkenntnisse zum Einfluss von Lokalisation und Dynamik des Dotierstoffes**

Ute C. Dawin, Herbert Dilger, Emil Roduner, Robert Scheuermann, Alexey Stoykov und Frank Giesselmann*

Die nematische Phase N eines lyotropen Flüssigkristalls (Lyotropic Liquid Crystal, LLC) besteht aus anisometrischen Amphiphil-Micellen, die von Lösungsmittel (meist Wasser) umgeben sind und eine Orientierungsfernordnung entlang des Direktors \mathbf{n} aufweisen. Die Zugabe von chiralen Dotierstoffen führt ohne Schwellenkonzentration zur chiral-nematischen (cholesterischen) Phase N*, die eine helicale Überstruktur des Direktorfeldes (Abbildung 1) aufweist. Die

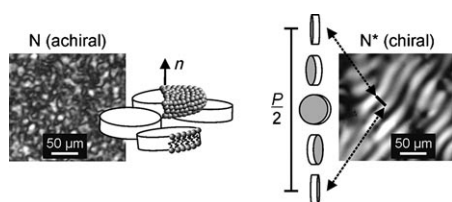


Abbildung 1. Schlierentextur und Modell der nematischen (N) LLC-Wirtphase mit Scheibenmicellen (links). Fingerabdrucktextur und Modell der chiral-nematischen Phase (N*) – Die Micellen stellen die helicale Modulation mit Ganghöhe P des Direktors dar, die durch Dotieren der Wirtphase mit 4.37% R-MA induziert wird (rechts).

Ganghöhe P dieser Helix kann im optischen Polarisationsmikroskop direkt aus dem periodischen Muster der „Fingerabdrucktextur“ abgelesen werden. Die chirale Induktion in Flüssigkristallen (LCs) ist eine der empfindlichsten Methoden zum Nachweis von Chiralität.^[1] Die einzigartigen Chiralitätseffekte in Flüssigkristallen wurden bereits intensiv un-

tersucht,^[2] so z.B. die molekularen Induktionsmechanismen in thermotropen LCs^[3] sowie in einem selbstorganisierten zweidimensionalen Modellsystem.^[4]

Bei LLCs wird der Mechanismus der chiralen Induktion in der N*-Phase seit 20 Jahren diskutiert.^[5–11] Zwei Mechanismen wurden vorgeschlagen: a) dispersive chirale Wechselwirkungen zwischen Dotierstoffmolekülen benachbarter Micellen (in diesem Fall sollte der Dotierstoff vorzugsweise an der Micelloberfläche sitzen) und b) sterische chirale Wechselwirkungen zwischen Dotierstoff und Amphiphil (hier sollten die Dotierstoffmoleküle in der Micelle solubilisiert sein).^[6,10,11] Die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe $P(T)$ sollte sich für beide Mechanismen unterscheiden: In Fall (a) steigt P linear mit T an, während in Fall (b) P proportional mit T^{-1} abnehmen sollte (siehe Hintergrundinformationen). In experimentellen Untersuchungen zum Mechanismus der chiralen Induktion wurden Messungen der Ganghöhe an diversen Gast-Wirt-Systemen durchgeführt^[6,7] sowie Röntgenbeugungsexperimente,^[8] wobei durch letztere keine verformten Micellen nachgewiesen werden konnten. Die Ganghöhe ist von der chemischen Zusammensetzung der Wirtphase, der Temperatur, der Dotierstoffkonzentration und besonders von der chemischen Natur des Dotierstoffes abhängig.^[6] Bisher konnte für LLCs kein allgemeiner Zusammenhang zwischen den Eigenschaften eines chiralen Dotierstoffes und seinem Vermögen zur chiralen Induktion in einer Wirtphase hergestellt werden. Dagegen gibt es hierfür bei thermotropen LCs molekulare Konzepte (siehe z.B. Lit. [1,12]), die – wie wir später diskutieren werden – auch für LLCs von Bedeutung sind.

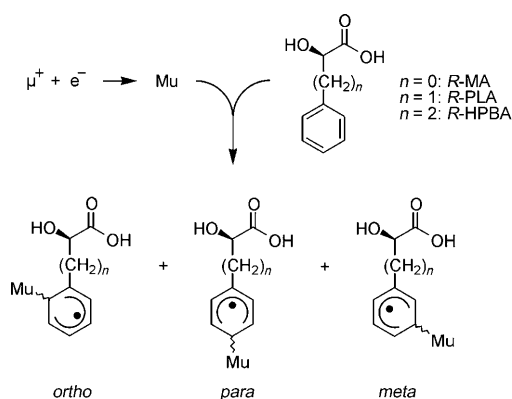
Vor dem Hintergrund der unterschiedlichen postulierten Mechanismen ist die Frage, wo der Dotierstoff in der N*-Phase lokalisiert ist, ein wichtiger Diskussionsgegenstand. Es wurde vorgeschlagen, dass die Lokalisation des Dotierstoffes – im Inneren des unpolaren Kerns der Micelle oder an der Micelloberfläche – einen großen Einfluss auf das Vermögen zur chiralen Induktion hat.^[6,13] Bisher ist es allerdings noch nicht gelungen, die Lokalisation des Dotierstoffes experimentell zu bestimmen.

Erst kürzlich wurde die Magnetresonanzmethode Avoided-Level-Crossing-Myonenspinresonanz (ALC- μ SR), die Dotierstoffe auch in sehr geringer Konzentration zu erfassen vermag, angewendet, um den Aufenthaltsort des Dotierstoffes in lamellaren LLC-Phasen zu ermitteln. Bei der ALC- μ SR^[14,15] wird durch Addition von Myonium (Mu), einem leichten Wasserstoffisotop ($m_H = 9m_{Mu}$) mit einem positiven Myon (μ^+) als Kern, an eine ungesättigte Bindung ein Radikal gebildet (Schema 1). Gemessen wird das Zeitintegral über die Myonenspinpolarisation, die proportional zur Asymmetrie A

[*] U. C. Dawin, Dr. H. Dilger, Prof. Dr. E. Roduner, Prof. Dr. F. Giesselmann
Institut für Physikalische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70563 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-62569
E-Mail: f.giesselmann@ipc.uni-stuttgart.de
Homepage: <http://www.ipc.uni-stuttgart.de>
Dr. R. Scheuermann, Dr. A. Stoykov
Laboratory of Muon Spin Spectroscopy
Paul Scherrer Institut
5232 Villigen PSI (Schweiz)

[**] Wir danken Dr. K. Hiltrop, Prof. Dr. M. Osipov und Dr. I. McKenzie für die fruchtbare Zusammenarbeit und Diskussion und J. Boos für die Daten zur Abhängigkeit der Ganghöhe von der Temperatur. Wir danken dem PSI für die Unterstützung und den Zugang zu ihren Einrichtungen. Bei der DFG und der Europäischen Kommission (FP6, Contract No. RII3-CT-2003-505925) bedanken wir uns für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904107> zu finden.



Schema 1. Bildung von Myonium aus einem positiven Myon und einem Elektron. Addition von Mu an den Phenylring der Dotierstoffe *R*-MA, *R*-PLA, *R*-HPBA in *ortho*-, *para*- oder *meta*-Position führt zu diastereomeren Radikalen.

des Myonenzerfalls ist, in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Das Radikalelektron, das Myon und das Proton, das an dasselbe C-Atom gebunden ist wie das Myon, bilden ein Drei-Spin- $1/2$ -System. Wenn Eigenzustände dieses Systems koppeln, treten Resonanzen auf. Die Magnetresonanzfeldstärke B_{res} wird durch die Hyperfeinkopplungskonstanten des Radikals bestimmt, die unter anderem von der Polarität der Umgebung abhängen. B_{res} wird mit zunehmender Polarität zu höheren Werten verschoben.^[15] Die Polarität der lokalen Umgebung und damit der Aufenthaltsort in der LLC-Phase werden durch Vergleich der B_{res} -Werte des Dotierstoffes in der LLC-Phase mit denen in einem polaren Referenzmedium (hier Wasser) und in einem unpolaren Referenzmedium (hier Decanol) bestimmt. ALC- μ SR liefert auch Informationen über die Reorientierungsdynamik des Radikals. Ist diese auf einer charakteristischen Zeitskala von in diesem Fall 50 ns anisotrop,^[15a] treten so genannte Δ_1 -Resonanzen auf. Diese sind ein weiterer Hinweis darauf, dass der Dotierstoff in einer anisotropen Umgebung eingeschlossen ist, also z. B. in einer Micelle.^[14,15]

Gegenstand dieser Arbeit ist die erste Anwendung von ALC- μ SR auf eine lyotrope chiral-nematische Phase, um neue Aspekte des noch nicht aufgeklärten Mechanismus der chiralen Induktion zu erhalten. Ausgangspunkte der Untersuchungen sind die Aufklärung des Aufenthaltsorts und der Reorientierungsdynamik des chiralen Dotierstoffes. Die ALC- μ SR kann eine chirale, d. h. eine mathematisch pseudoskalare Größe, nicht direkt messen. Wir werden jedoch zeigen, dass μ SR wertvolle Einblicke in den Mechanismus der chiralen Induktion liefern kann, besonders in Bezug auf die Rolle des Aufenthaltsortes und der Dynamik des Dotierstoffes.

Als nematische Wirtphase mit scheibenförmigen Micellen wurde die Phase des Systems aus Cetyldimethylethylammoniumbromid(CDEA)/Decanol/Wasser mit den Massenbrüchen 0.283/0.674/0.043 verwendet.^[6,9,16] Als Dotierstoffe wählten wir eine homologe Reihe chiraler Amphiphile mit der gleichen chiralen Kopfgruppe, aber zunehmender Länge der aliphatischen Kette (siehe Schema 1): (*R*)-Mandelsäure

(*R*-MA), (*R*)-3-Phenylmilchsäure (*R*-PLA) und (*R*)-2-Hydroxy-4-phenylbuttersäure (*R*-HPBA). Die experimentellen Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Bei der mit *R*-MA dotierten Probe wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe $P(T)$ beobachtet (siehe Hintergrundinformationen). Dies lässt darauf schließen, dass der Mechanismus (a) der chiralen Induktion vorliegt und dass der Dotierstoff an der Micelloberfläche lokalisiert ist. Die zunehmende Hydrophobie der höheren Homologen sollten deren Löslichkeit in der Micelle erhöhen. Wenn also der Aufenthaltsort des Dotierstoffes für die chirale Induktion bedeutend ist, dann sollte das Vermögen der homologen Reihe zur chiralen Induktion eine einheitliche Tendenz aufweisen, messbar z. B. als Verdrillungskraft (Helical Twisting Power, HTP),^[17] die in einer vorgegebenen Wirtphase ein quantitatives Maß für das Vermögen eines Dotierstoffes zur chiralen Induktion darstellt.^[5,10,18] Innerhalb der erwähnten Modellvorstellungen für thermotrope Flüssigkristalle^[1,12] kann gezeigt werden, dass die makroskopische HTP und ihr Vorzeichen, das die Händigkeit der induzierten Helix angibt, die Summe der individuellen HTP_i-Werte der einzelnen beteiligten Moleküle ist. Außerdem wurde theoretisch^[12] und experimentell^[1] demonstriert, dass die chirale Induktion eine anisotrope (tensorielle) Eigenschaft ist. Größe und Vorzeichen der HTP_i-Werte hängen von der Molekülstruktur, der Konformation und der Orientierung des Dotierstoffes bezüglich der Wirtphasenmoleküle und des Direktors ab. Es liegt daher nahe, dass die Dynamik des lokalen Dotierstoffes einen wichtigen Einfluss auf die chirale Induktion hat. Bei LLCs kann man weiterhin davon ausgehen, dass der Aufenthaltsort des Dotierstoffes ein weiterer bestimmender Faktor für die HTP_i-Werte ist. Interessanterweise zeigen *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA, trotz ihrer ähnlichen Strukturen, alternierende HTP-Werte und Vorzeichen (Abbildung 2).

Ähnliche Odd-even-Effekte, d. h. innerhalb einer homologen Molekülreihe alternierende Eigenschaften, wurden auch bei thermotropen LCs beobachtet (siehe z. B. Lit. [18a]) und mit der Molekülgeometrie in Zusammenhang gebracht. Im vorliegenden Fall könnte der Effekt auch mit dem Aufenthaltsort und der Dynamik des Dotierstoffes in Zusammenhang stehen.

Abbildung 2 zeigt die ALC- μ SR-Spektren jedes Dotierstoffes in der nematischen Phase bei der Konzentration von 4.37 Mol-% (bezogen auf die aggregierte Materie) sowie als Referenz in den Lösungsmitteln H₂O und Decanol. Die Spektren und HTP-Werte^[19] wurden bei der gleichen relativen Temperatur $T_{\text{rel}} = T_{\text{N*1}} - 3$ K gemessen ($T_{\text{N*1}}$ ist die Übergangstemperatur von der chiral-nematischen in die isotrope Phase; siehe Hintergrundinformationen).

Bereits der qualitative Vergleich der drei Spektren jedes Dotierstoffes zeigt, dass die Resonanzen in der LLC-Phase in der Regel bei tieferem Feld auftreten als in Wasser, aber bei nicht so tiefem wie in Decanol. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich der Dotierstoff, wie in Abbildung 3 dargestellt, an der Micelloberfläche aufhält. Der polare Teil befindet sich dabei zwischen den CDEA-Kopfgruppen und der Phenylring eher unterhalb der Micelloberfläche. Dieses Er-

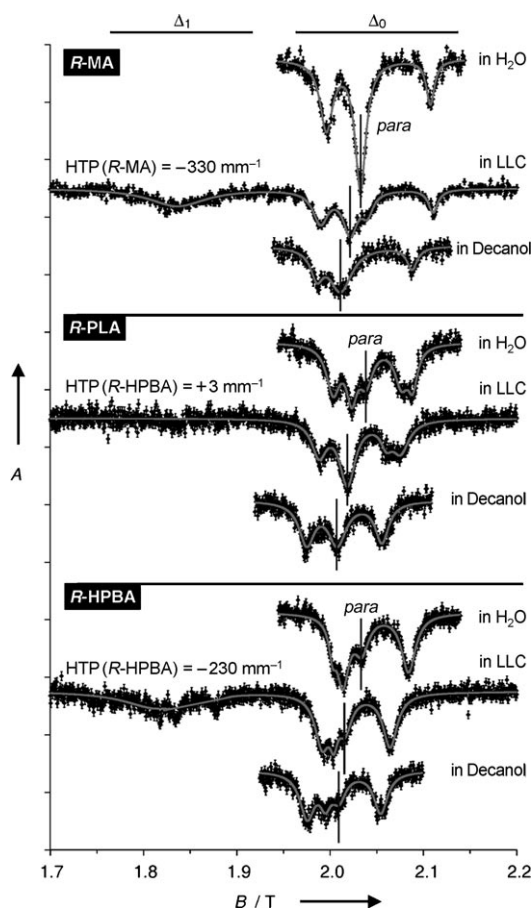


Abbildung 2. ALC- μ SR-Spektren und HTP-Werte (aus Lit. [6, 7, 19]) von *R*-MA, *R*-PLA und *R*-HPBA, gelöst in H_2O , der nematischen LLC-Wirtphase und in Decanol. An die ALC- μ SR-Spektren wurden Lorentz-Kurven angepasst (graue Linien). Man beachte, dass für *R*-HPBA/LLC neben der breiten Resonanz (siehe angepasste Kurve) auch individuelle Δ_1 -Resonanzen aufgelöst sind. Diese sind signifikant, aber in diesem Kontext nicht relevant und werden an anderer Stelle diskutiert werden. Die experimentelle Asymmetrie hat beliebige Einheiten. B ist das Magnetfeld.

gebnis stützt die Gültigkeit von Mechanismus (a) für die untersuchten N^* -Phasen.

Zwei der *R*-MA-Resonanzen treten in der LLC-Phase bei höherem Feld auf als in Wasser, was auf eine Solubilisierung des kurzen *R*-MA-Moleküls nahe den stark polaren CDEA-Kopfgruppen schließen lässt. Ein genauerer Blick auf die Δ_0 -Region zeigt, dass die Spektren aller Dotierstoffe drei bis fünf Resonanzen aufweisen, wogegen vergleichbar substituierte Benzole in der Regel nur drei Resonanzen mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1:2 aufweisen.^[14c, 15] Die Zahl der beobachteten Resonanzen und ihre Intensitätsverteilung sind eine Folge der Chiralität der Dotierstoffe.^[20] Dieses Verhalten konnte hier zum ersten Mal in der ALC- μ SR beobachtet werden. Wegen der Chiralität des Dotierstoffes sind die durch die Addition von Myonium entstandenen *ortho*- und *meta*-Radikale Diastereomere, die potenziell unterschiedliche Resonanzpositionen aufweisen können. Addition von Mu in der *para*-Position (schnelle Rotation des Phenylrings; siehe Abbildung 3) führt nur zu einem Diastereomer, sodass ma-

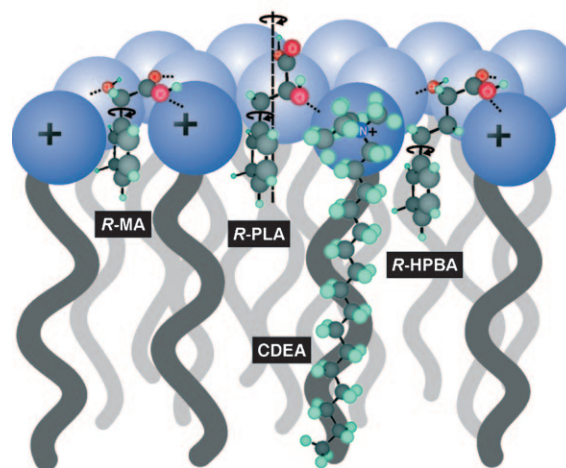
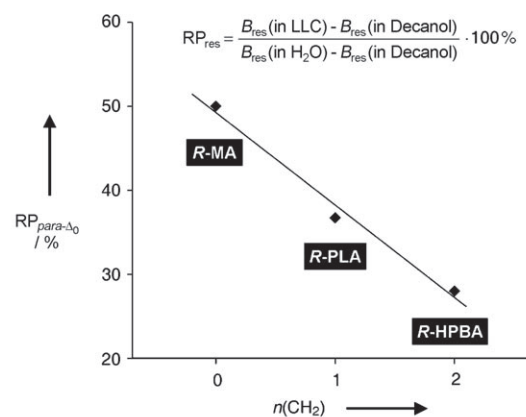


Abbildung 3. Oben: Lineare Abnahme der relativen Polarität (RP) der *para*- Δ_0 -Resonanz mit zunehmender Methylkettenlänge $n(CH_2)$ der Dotierstoffe; B_{res} : Magnetresonanzfeldstärke. Unten: Schematisches Modell für den Aufenthaltsort der Dotierstoffe an der Micelloberfläche. Rot: O, grau: C, hellgrün: H, blau: N oder eine Ammonium-Kopfgruppe. Br^- -Gegenionen und Decanol sind weggelassen.

ximal fünf Resonanzen beobachtet werden (siehe *R*-PLA/Wasser). Ein Überlappen von Resonanzen kann diese Zahl verringern und die üblichen Intensitätsverhältnisse verändern, was die Zuordnung erschwert. Aufgrund langer Erfahrung mit ähnlich substituierten Radikalen^[14c, 15] werden die Resonanzen mit zunehmendem Feld als *ortho*, *para* und *meta* zugeordnet. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen der Hyperfeinkopplungskonstanten, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, stützen diese Zuordnung.

Mit zunehmender Hydrophobie wird der aromatische Ring des Dotierstoffes tiefer in der Micelle solubilisiert. Dies zeigt sich deutlich, wenn man die relative Polarität (RP), die ein Maß für die Polarität der Myonumgebung relativ zu einer polaren und zu einer unpolaren Referenz ist, der LLC-*para*- Δ_0 -Resonanz über die Zahl n der Methylgruppen pro Dotierstoffmolekül aufträgt (Abbildung 3, oben). Offensichtlich ist in diesem Fall der Aufenthaltsort des Dotierstoffes nicht maßgeblich für die alternierenden HTP-Werte.

Betrachtet man die Reorientierungsdynamik des Dotierstoffes, erkennt man deutlich breite Δ_1 -Resonanzen in den Spektren der mit *R*-MA und *R*-HPBA dotierten N^* -Phasen, was auf eine eingeschränkte, aber immer noch recht schnelle

Dynamik schließen lässt und den Aufenthalt des Dotierstoffes in der Micelle bestätigt. Im Spektrum der *R*-PLA-Probe fehlt die Δ_1 -Resonanz (auch bei einer um 10°C niedrigeren Temperatur); dies lässt auf eine schnelle und isotrope Dynamik schließen. Das Alternieren der Dynamikeigenschaften erinnert sehr an die alternierenden HTP-Werte, was auf eine Kopplung zwischen der Dynamik des chiralen Dotierstoffes und seinem chiralen Induktionsvermögen hinweist. Im Rahmen der vorstehend diskutierten Konzepte für thermotrope Flüssigkristalle ist die Annahme einer solchen Kopplung plausibel.^[1,12] Durch die schnelle isotrope Bewegung des *R*-PLA-Moleküls können sich die HTP_i-Werte, die den verschiedenen Molekülorientierungen entsprechen, zu einem effektiven HTP-Wert von nahezu null mitteln.

In Abbildung 3 (unten) sind unsere Ergebnisse in einem Modell der Micelloberfläche zusammengefasst. Um die Einflüsse der Molekülgeometrie und von Packungseffekten aufzuklären, von denen viele Odd-even-Effekte bekanntermaßen zumindest qualitativ abhängen, wurde die Geometrie des Dotierstoffes durch DFT-Rechnungen energieminiert. Die erhaltenen Dotierstoffgeometrien von *R*-MA und *R*-HPBA, die beide ein großes Vermögen zur chiralen Induktion aufweisen, unterscheiden sich tatsächlich deutlich von jener von *R*-PLA, das nur eine kleine HTP aufweist. Dringen die Phenylringe in die Micellenoberfläche ein, kommen die chiralen polaren Kopfgruppen von *R*-MA und *R*-HPBA zwischen denen von CDEA zu liegen. Diese Anordnung ermöglicht starke Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen CDEA-Kopfgruppen und den negativ polarisierten Sauerstoffatomen des Dotierstoffes. Die Kopfgruppe von *R*-PLA ragt dagegen aus der Oberfläche heraus und sollte daher schlechter mit dem CDEA wechselwirken. Dies kann zu einer verstärkten Dynamik des gesamten *R*-PLA-Moleküls (z.B. zur Rotation um die durch die gestrichelte Linie angedeutete Achse) führen und damit sowohl die Intensität der Δ_1 -Resonanz als auch die chirale Induktion abschwächen.

Zum ersten Mal konnten der tatsächliche Aufenthaltsort und die lokale Reorientierungsdynamik chiraler Dotierstoffe in der micellaren N*-Phase eines LLC eindeutig bestimmt werden. Dazu wurde eine vielversprechende, in der Flüssigkristallforschung noch neue Magnetresonanzmethode, die ALC- μ SR, verwendet. Wie gezeigt werden konnte, liefern beide Erkenntnisse indirekte Informationen über den Mechanismus der chiralen Induktion.

Eingegangen am 24. Juli 2009,
veränderte Fassung am 15. September 2009
Online veröffentlicht am 1. März 2010

Stichwörter: Chiralität · Dotierung · Flüssigkristalle · Myonenspektroskopie

- [1] H. G. Kuball, T. Höfer in *Chirality in liquid crystals* (Hrsg.: H.-S. Kitzerow, C. Bahr), Springer, Berlin, **2001**, S. 67–101.
- [2] a) G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 335–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 348–362; b) J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 307–318; c) M. M. Green, H. Ringsdorf, J. Wagner, R. Wustefeld, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1525–1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1478–1481.
- [3] a) G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladié, G. P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7318–7321; b) R. P. Lemieux, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 845–853.
- [4] R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5336–5339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5178–5181.
- [5] K. Hiltrop in *Chirality in liquid crystals* (Hrsg.: H.-S. Kitzerow, C. Bahr), Springer, Berlin, **2001**, S. 447–481.
- [6] M. Pape, K. Hiltrop, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1997**, 307, 155–173.
- [7] E. Figgemeier, K. Hiltrop, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 1301–1305.
- [8] a) A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert, A. M. Levelut, *J. Phys. (Paris)* **1984**, 45, 1505–1512; b) A. M. Figueiredo Neto, A. M. Levelut, Y. Galerne, L. Liebert, *J. Phys. (Paris)* **1988**, 49, 1301–1306.
- [9] J. Partyka, K. Hiltrop, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 611–618.
- [10] K. Radley, A. Saupe, *Mol. Phys.* **1978**, 35, 1405–1412.
- [11] M. A. Osipov, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **1988**, 10, 1249–1262.
- [12] A. Ferrarini, P. L. Nordio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 455–460.
- [13] H. M. von Minden, V. Vill, M. Pape, K. Hiltrop, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 236, 108–115.
- [14] a) E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 337–346; b) S. F. J. Cox, *J. Phys. C* **1987**, 20, 3187–3319; c) E. Roduner, The positive muon as a probe in free radical chemistry: Lecture notes in chemistry, No. 49. Springer Verlag, Berlin **1988**.
- [15] a) R. Scheuermann, I. M. Tucker, H. Dilger, E. J. Staples, G. Ford, S. B. Fraser, B. Beck, E. Roduner, *Langmuir* **2004**, 20, 2652–2269; b) A. Martyniak, H. Dilger, R. Scheuermann, I. M. Tucker, I. McKenzie, D. Vujosevic, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4723–4740.
- [16] H. D. Dörfler, C. Görgens, *Tenside Surfactants Deterg.* **2000**, 37, 17–26.
- [17] Die Verdrillungskraft ist die Anfangssteigung der inversen Ganghöhe (der Verdrillung P^{-1}), aufgetragen über den Molenbruch x des chiralen Dotierstoffes: $\text{HTP} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{P^{-1}}{x}$.
- [18] a) H. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 631–637; b) H. Stegemeyer, *Ber. Bunsen-Ges.* **1974**, 78, 860–869; c) H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsen-Ges.* **1978**, 82, 1302–1308.
- [19] M. Pape, Doktorarbeit, Universität Paderborn, **2000**, <http://ubdok.uni-paderborn.de/servlets/DocumentServlet?id=5005>.
- [20] E. Roduner, I. D. Reid, *Isr. J. Chem.* **1989**, 29, 3–11.