

Helixinversion in einem binären Mischsystem nematisch/cholesterisch *

H. Finkelmann und H. Stegemeyer

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **28a**, 799–800 [1973];
eingegangen am 17. März 1973)

*Helical Inversion of a Binary System of a Nematic and
a Cholesteric Mesophase*

In a binary system of a nematic and a cholesteric liquid crystal an inversion of the helix — sense has been observed at a definite composition x_n by measurements of circular dichroism and optical rotatory power. The inversion is accompanied by a decrease of the helical twisting power approaching zero at x_n .

In binären Mischsystemen cholesterischer kristalliner Flüssigkeiten, die in reiner Phase eine Helixstruktur entgegengesetzten Drehsinns ausbilden, findet man bekanntlich bei einem bestimmten Molenbruch $x = x_n$ und definierter Temperatur $T = T_n$ eine sogenannte kompensierte Mischung, in der die Ganghöhe p der Helix gegen Unendlich strebt (nematische Struktur) und eine Inversion des Helixdrehsinns eintritt¹. Ersetzt man eine der Komponenten durch eine nematogene Substanz, so ist zu erwarten, daß die Helixstruktur der Mischphase über den gesamten Mischungsbereich den gleichen Drehsinn besitzt wie die reine cholesterische Komponente. Dieses wurde an einer Reihe von Mischsystemen bestätigt². Eine Anomalie fanden wir im System Cholesteryl-2-(2-äthoxy-äthoxy)-äthylkarbonat (CEEC)/p-Äthoxybenzyliden-p'-n-butylanilin (EBBA). Das CEEC bildet monoton eine cholesterische Phase mit d-Helix beim Unterkühlen unter den Schmelzpunkt $T_s = 39^\circ\text{C}$ ($T_{kl} = 39^\circ\text{C}$)³. Bei 6°C erfolgt ein Phasenübergang in eine ebenfalls metastabile smektische Struktur, wie durch Messung der linearen Doppelbrechung nachgewiesen wurde⁴. In Mischung mit EBBA findet man durch Messung des Zirkulardichroismus (CD), daß im Bereich $0,2 > x_{\text{CEEC}} > 0,6$ links-zirkular polarisiertes Licht reflektiert wird, also eine l-Helix vorliegt. Abbildung 1 zeigt die Reflexionswellenlänge λ_R (maximaler CD) als Funktion von x_{CEEC} bei 20°C . Wegen des eingeschränkten Wellenlängenbereichs der Zirkularpolarisationsfilter (Polaroid Typ HNCP 37) mußte in Mischungsbereichen, in denen $\lambda_R > 800 \text{ nm}$ ist, der Helixdrehinn aus dem Vorzeichen der optischen Rotation Φ bestimmt werden. Da nach de Vries⁵ für den Fall, daß die Meßwellenlänge $\lambda_m \ll \lambda_R$ ist, Φ und p gleiches Vorzeichen haben ($p > 0$ d-Helix, $p < 0$ l-Helix), beweist

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Stegemeyer,
Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

* Optische Eigenschaften kristallin-flüssiger Mischsysteme VI.

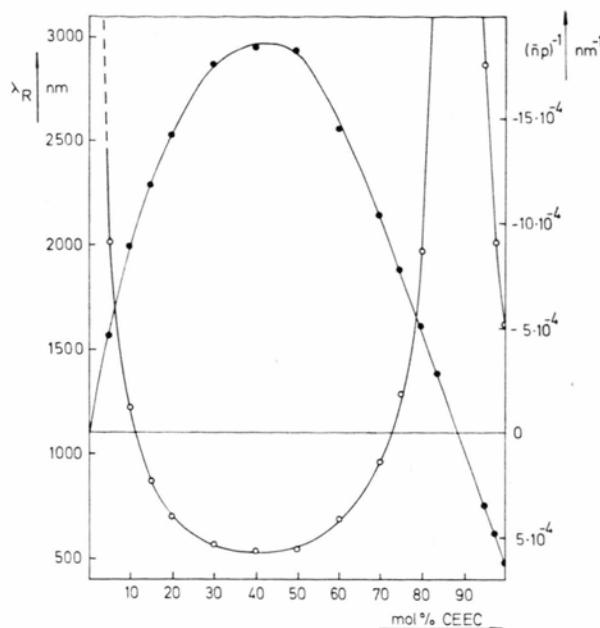


Abb. 1. Reflexionswellenlänge als Funktion der Zusammensetzung der Mischungen CEEC/EBBA (λ_R —○—; $1/\lambda_R = (\bar{n}^* p)^{-1}$ —●—), $T = 20,0^\circ\text{C}$.

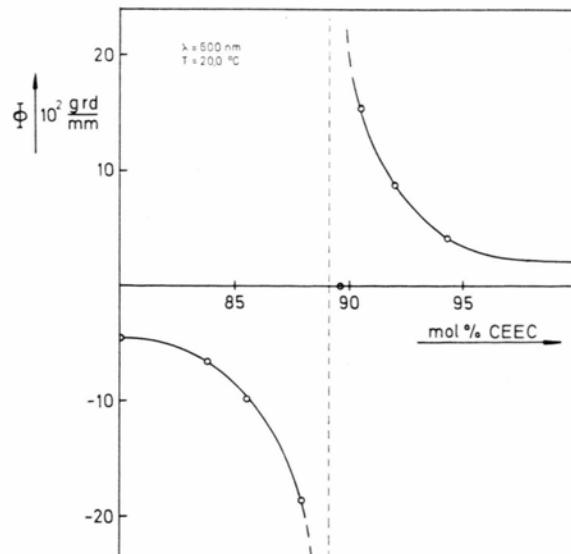


Abb. 2. Optische Drehung Φ als Funktion der Zusammensetzung der Mischungen CEEC/EBBA; $T = 20,0^\circ\text{C}$, $\lambda = 600 \text{ nm}$.

die in Abb. 2 angegebene Kurve $\Phi(x)$ für $\lambda_m = 600 \text{ nm}$ eine Helixinversion bei $x_{\text{CEEC}} = 0,89$.

Bei dieser Zusammensetzung liegt eine nematische Struktur vor ($T_n = 20,0^\circ\text{C}$), so daß die optische Rotation $\Phi = 0$ ist. Bei Temperaturvariation wurde für die Mischung $x_{\text{CEEC}} = 0,89$ bei $T < T_n$ eine

positive Rotation gefunden, während oberhalb T_n das Vorzeichen von Φ negativ ist⁴. Für die zur "helical twisting power"⁶ direkt proportionale Größe $(\bar{n} \cdot p)^{-1} = f(x)$ ergibt sich eine Vorzeichenumkehr bei $x_n = 0,89$ (s. Abbildung 1). Das System CEEC/EBBA zeigt also ein völlig analoges Verhalten wie eine kompensierte cholesterische Mischung.

Aus Reflexionsmessungen wurde auch am System Cholesterylchlorid/MBBA auf ein ähnliches Verhalten geschlossen, ohne daß hier die Helixinversion nachgewiesen werden konnte⁷. Die Anomalie läßt sich nach der molekular-statistischen Theorie der cholesterischen Phase von Goossens⁸ deuten. Aus der Helixinversion im vorliegenden System folgt, daß der für die Ausbildung der cholesterischen Struktur verantwortliche asymmetrische Dipol-Quadrupol-Term β der Dispersionswechselwirkung im Fall der Wechselwirkung von CEEC-Molekülen un-

tereinander ($x_{\text{CEEC}} \rightarrow 1$) ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzt als bei Wechselwirkung eines CEEC-Moleküls mit einem aus EBBA-Molekülen aufgebauten inneren Feld ($x_{\text{CEEC}} \rightarrow 0$). Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis kompensieren sich die Einflüsse von CEEC- und EBBA-Molekülen. Es bleibt lediglich der eine Parallelagerung der Längsachsen bedingende Dipol-Dipol-Anteil der Dispersionsenergie von Null verschieden, so daß eine nematische Anordnung resultiert. Das positive Vorzeichen von β bei $x_{\text{CEEC}} \rightarrow 1$ hängt möglicherweise mit der Verteilung der nicht-bindenden Elektronen in den Sauerstoffatomen der Äthoxygruppen quer zur Molekül-längsachse zusammen, da bei Ersatz von $-\text{O}-$ durch $-\text{CH}_2-$ keine Helixinversion auftritt.

Wir danken dem VDEh für Unterstützung unserer Arbeiten.

¹ H. Baessler, Festkörperprobleme **11**, 99 [1971].

² a) K. J. Mainusch, Diplomarbeit, TU Berlin 1970. b) T. Nakagiri, H. Kodama u. K. K. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. **27**, 564 [1971]. c) J. E. Adams u. W. E. L. Haas, Mol. Cryst. **15**, 27 [1971].

³ a) H. Baessler, P. A. G. Malya, W. R. Nes u. M. M. Labes, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **6**, 329 [1970]. b) L. B. Leder, Chem. Phys. Lett. **6**, 285 [1970].

⁴ H. Finkelmann, Diplomarbeit, TU Berlin 1972.

⁵ H. de Vries, Acta Cryst. **4**, 219 [1951].

⁶ H. Baessler u. M. M. Labes, J. Chem. Phys. **52**, 631 [1969].

⁷ F. D. Saeva u. J. J. Wysocki, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5928 [1971].

⁸ W. J. A. Goossens, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **12**, 237 [1970].

Ab-initio Study of Hydrogen Bonded Radical

J. Koller, S. Kaiser, and A. Ažman

Chemical Institute Boris Kidrič, University of Ljubljana, Ljubljana, Yugoslavia

(Z. Naturforsch. **28a**, 800–801 [1973]; received 16 February 1973)

Yonezawa et al.¹ have recently studied hydrogen bonds between radicals and proton donors. From NMR experiments they found that the spin densities on the protons of donors are negative. The INDO method was used to find out the most likely configurations. In this note we report an ab-initio calculation of the system $\text{H}_2\text{NO} \dots \text{HF}$. The ab-initio UHF² calculation with minimal basis set STO 3G of Pople et al.³ was done on the following configurations:



HF is in the σ -plane



Reprint requests to Dr. A. Ažman, Chemical Institute Boris Kidrič, University of Ljubljana, Murnikova 6 – P. predal 537, Ljubljana/Yugoslavien.

HF is perpendicular to the p_{π} orbital and bonded to the middle of the NO band



HF is perpendicular to the p_{π} orbital and bonded to the O atom.

Table 1 shows the calculated total energies (E), spin densities, distances (R) between the acceptor and the proton of HF, and stabilization energies as obtained from geometry optimized configurations.

The ab-initio calculation supports the conclusion of Yonezawa et al. The most stable configuration is A but only in the configuration C the spin density q_{H} in bonded HF is negative. The values of the stabilization energies are much more reasonable than the ones obtained by the INDO method.

Acknowledgements

We are deeply indebted to Prof. Pople, for his permission to use the program written by him and coworkers and especially to Dr. Hehre for the CDC version of it. The work was supported by Boris Kidrič Fund.

Configuration	E (a. u.)	Spin densities ^a	R (Å)	Stabilization energy (kcal/mol)
A ^b	-227.25762	$Q_H = 1.0555 \times 10^{-3}$ $Q_N = 7.8958 \times 10^{-3}$	1.821	3.74
B	-227.22140	$Q_H = -1.0284 \times 10^{-2}$ $Q_N = 7.4863 \times 10^{-3}$	1.409	unstable
C	-227.25365	$Q_H = -4.3103 \times 10^{-3}$ $Q_N = 7.9621 \times 10^{-3}$	2.179	1.25
H_2NO	-128.67881	$Q_H = -1.7273 \times 10^{-2}$ $Q_N = 7.8493 \times 10^{-3}$	—	—

Table 1. Calculated quantities of the $H_2NO \dots HF$ complex.

- ¹ I. Morishima, K. Endo, and T. Yonezawa, Chem. Phys. Letters **9**, 143 [1971].
² J. A. Pople and R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. **22**, 571 [1954].

- ³ W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **51**, 2657 [1969].

^a Q_H is the spin density on the proton in bonded HF, Q_N is the spin density of s orbitals on N.

^b Configuration A: the angle between NO and HF is 130 degree.

Die Fluoreszenzlösung von p-bis-2,5-phenyloxazolyl-Benzol (POPOP) durch Nitrobenzol

V. Albat und A. Schmillen

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. **28a**, 801–802 [1973];
eingegangen am 21. März 1973)

Fluorescence quenching of POPOP by Nitrobenzene

Quenching of POPOP fluorescence by nitrobenzene follows a diffusion controlled dynamic mechanism. The characteristic halve value concentration is linearly depending on the viscosity of the used benzene-paraffin oil mixtures. Inclination and axis intersection of this linear correlation give information on the effective quenching radius ($a \approx 17.4 \times 10^{-8}$ cm) and on the quenching probability per collision ($\gamma \approx 0.7$).

Das p-bis-2,5-phenyloxazolyl-Benzol (POPOP) ist eine in der Szintillationstechnik viel benutzte Fluoreszenzsubstanz. Gelöst in reinem Benzol hat das POPOP eine relativ kurze Fluoreszenzabklingdauer von $\tau = 1,26$ ns bei einer Quantenausbeute von $\eta = 0,79$.

Im folgenden werden kurz die Ergebnisse von Untersuchungen der Fluoreszenzlösung von POPOP durch Nitrobenzol in Benzol-Paraffinölgemischen mitgeteilt und diskutiert.

Benzol-Paraffinölgemische mit einem Paraffinölgehalt bis zu 75% zeigen bei Zimmertemperatur eine Zähigkeit η zwischen 0,75 bis 6,74 cp. Das POPOP wurde diesen Gemischen zugesetzt mit der Konzentration 0,1 g/l. Zur Messung der Fluoreszenzabklingdauer wurde ein Phasenfluorometer mit einer Modulationsfrequenz von 200 MHz (untere Ablesegrenze

$5 \cdot 10^{-11}$ s) ² verwendet. Die Abklingzeit ergab sich in allen nitrobenzolfreien Gemischen unabhängig von der Zähigkeit zu $\tau = 1,27$ ns. Durch Probemessungen vergewisserten wir uns, daß der gelöste Sauerstoff diesen Wert nicht beeinflußt. Es erübrigte sich dadurch eine Entgasung aller Lösungen.

Durch Zusatz von Nitrobenzol wird die Fluoreszenz gelöscht und die Abklingdauer wird verkürzt. Es liegt also ein dynamischer Löschprozeß vor, dessen Geschwindigkeitskonstante in bekannter Weise von der Zähigkeit abhängen sollte ³. Die Abklingdauer $\tau(c)$ fällt im Bereich der Nitrobenzolkonzentration $0 < c < 0,1$ Mol/l innerhalb der Fehlergrenzen nach der Stern-Volmer-Relation ab, d. h. die

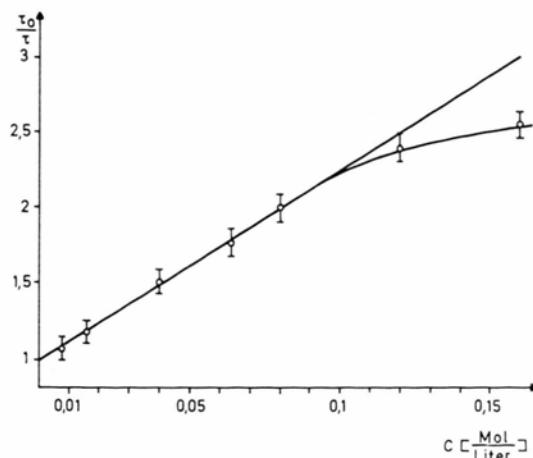


Abb. 1. Relative reziproke Abklingdauer der POPOP Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Nitrobenzolkonzentration in einer Mischlösung von 80% Benzol und 20% Paraffinöl (Viskosität 0,93 cP) Halbwertskonzentration 0,075 mol/l.

Reprint requests to Prof. A. Schmillen, I. Physikalisches Institut der Universität, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 104–108.

Meßpunkte für $\tau_0/\tau(c) = 1 + K \cdot c$ liegen auf einer Geraden. Bei Konzentrationen oberhalb 0,1 Mol/l wird ein Abbiegen der experimentellen Werte im Sinne verminderter Lösung festgestellt (Abbildung 1). Wir nehmen an, daß diese Verminderung der Lösung gegenüber der Stern-Volmer-Kurve mit der Assoziation des Nitrobenzols zusammenhängt.

Die Neigung der Stern-Volmer-Geraden im Konzentrationsbereich $0 < c < 0,1$ Mol/l liefert die reziproke Halbwertskonzentration c_H . Diese nimmt mit wachsender Zähigkeit η linear zu (Abb. 2), wie bei einem diffusionsbestimmten Löschprozeß zu erwarten.

Die formelle Behandlung nach Förster³ gibt für die reziproke Halbwertskonzentration die Beziehung

$$1/c_H = 4 \pi \gamma' a N D \tau_0$$

an, wo a der Wirkungsradius für die Lösung, $\gamma' = 1/[1 + D/(n_r d a)]$ die Löschwahrscheinlichkeit bei einer Begegnung und D der Diffusionskoeffizient ist. Mit $D = F/\eta$ schreibt sich diese Beziehung

$$c_H = (\eta + F/a d n_r)/4 \pi F N a \tau_0.$$

Die Neigung der beobachteten Kurve $c_H(\eta)$ (Abb. 2) liefert bei bekanntem F und N (Löschen-Zahl) und τ_0 eine Aussage über den Wirkungsradius a . Und aus dem Achsenabschnitt erhält man das zur Bestimmung von γ' notwendige Produkt $n_r d$.

Die Diffusionskonstante

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

kann (mit einer gewissen Unsicherheit wegen der Molekülradien r_A , r_B von Fluoreszenz- und Löschmolekül) abgeschätzt werden. Wählt man als Mole-

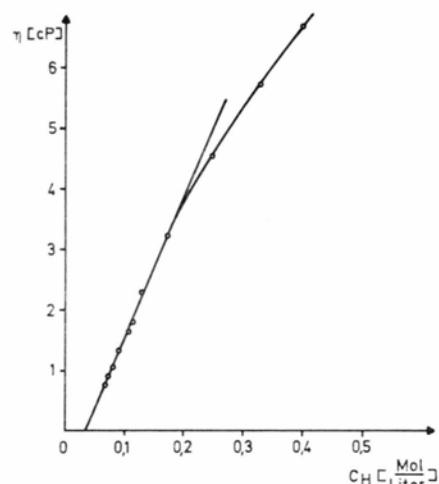


Abb. 2. Korrelation zwischen Halbwertskonzentration c_H und Zähigkeit η bei der Lösung der POPOP Fluoreszenz durch Nitrobenzol in Benzol-Paraffinöl-Mischungen.

külradius die Hälfte der größten Molekülausdehnung, d. h. $r_A = 8 \cdot 10^{-8}$ cm, $r_B = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, so ergibt sich $D = F/\eta = 1,83 \cdot 10^{-5}$ cm²/s bzw. $F = 1,38 \cdot 10^{-5}$ cm²/s·cP.

Aus der Neigung ergibt sich mit diesem F -Wert $a = 17,4 \cdot 10^{-8}$ cm, d. h. ein Wirkungsradius, der etwa doppelt so groß ist als der angesetzte Molekülradius des POPOP-Moleküls. Der Achsenabschnitt der Kurve $c_H(\eta)$ liefert $n_r d = 5,5 \cdot 10^2$ cm/s. Damit erhält man $\gamma' \sim 0,7$.

Dieser Wert in Verbindung mit dem relativ großen Wirkungsradius a ist vielleicht dadurch bedingt, daß für die Lösung eine bestimmte Orientierung der beiden Moleküle erforderlich ist.

¹ I. B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra, Academic Press, New York/London 1965, S. 166 und 168.

² E. Michelbacher, Z. Naturforsch. **24a**, 790 [1969].

³ Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Rupprecht, Göttingen 1951, S. 206 ff.