

Bestimmung des Helixdrehsinnes cholesterischer Phasen mit der Grandjean-Cano-Methode*

G. Heppke und F. Oestreicher

Inst. f. Anorganische u. Analytische Chemie d. Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **32a**, 899–901 [1977];
eingegangen am 12. Juli 1977)

Determination of the Helical Sense of Cholesteric Liquid Crystals Using the Grandjean-Cano Method

A simple way of determining the helix screw sense of a cholesteric phase using the Grandjean-Cano method is described. The helix pitch as well as its sense is investigated for ten cholesteric phases, induced by mesogenic chiral compounds in the nematic isomere mixture of 4-methoxy-4'-n-butylazoxybenzene (Nematic Phase 4, Merck). For the chiral compounds with nematic-like molecular structure it is found that the screw sense alternates with the number of bonds between the chiral centre and the ring system.

Die helixartige Struktur cholesterischer Phasen wird sowohl durch den Absolutwert der Ganghöhe als auch durch deren Vorzeichen charakterisiert. Speziell ist die Kenntnis des Drehsinnes bei der Untersuchung mehrkomponentiger cholesterischer Mischsysteme von Interesse^{1–4}, sowie bei der Anwendung induzierter cholesterischer Phasen für elektrooptische Effekte⁵. Weiterhin wird die Möglichkeit einer Korrelation zwischen absoluter Konfiguration chiraler Moleküle und dem Drehsinn der durch sie in nematischen Phasen induzierten Helix diskutiert^{6–8}.

Die Messung der Ganghöhe wird häufig nach der Methode von Grandjean-Cano^{9,10} durchgeführt, jedoch wurde nach Kenntnis der Autoren bisher nicht über eine Bestimmung des Vorzeichens mit dieser Methode berichtet¹¹. Im folgenden soll gezeigt werden, daß nur geringer experimenteller Aufwand nötig ist, um mit der Grandjean-Cano-Methode den Helixdrehsinn eindeutig aus rein geometrischen Betrachtungen zu gewinnen.

Verwendet man für die Messungen nach der Grandjean-Cano-Methode eine auf eine planare Glasplatte aufgelegte sphärische Linse, so entsteht bei planarer Randerorientierung, die beispielsweise durch Reiben mit Zellstofftüchern erreicht werden kann, ein konzentrisches Ringsystem von Disklinationslinien¹². Diese trennen Bereiche voneinander, die eine jeweils um 180° mit zunehmendem Abstand vom Auflagepunkt der Linse erhöhte Gesamtverdril-

lung aufweisen. Die ungestörte cholesterische Struktur liegt etwa in der Mitte zwischen den beiden angrenzenden Linien vor, so daß bei Parallelstellung der Reibrichtungen von Glasplatte und Linse (Radius R) die Radien r der einzelnen Ringe folgenden Zusammenhang mit dem Absolutwert der Ganghöhe p aufweisen¹³:

$$r^2/2R = (n - 1/2) |p|/2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Werden nun Linse und Glasplatte dem Helixdrehsinn entsprechend gegeneinander verdreht, so erfährt die cholesterische Phase in allen Bereichen eine zusätzliche Verdrillung und die Disklinationslinien wandern nach außen. Nach einer Drehung um 90° entsteht im Zentrum ein neuer Ring. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jeder weiteren Drehung um 180°. Werden Linse und Glasplatte entgegen dem Drehsinn der Helix gegeneinander verdreht, so wandern die Ringe nach innen, wobei im Zentrum nach Drehung um 180° jeweils ein Ring verschwindet.

Wird der Ganghöhe einer rechtshändigen Helix das positive Vorzeichen zugeordnet, so ergibt sich die folgende Abhängigkeit der Ringradien vom Drehwinkel φ der aufgelegten Linse:

$$r^2/2R = [n - 1/2 + \text{sgn}(p) \varphi/\pi] |p|/2 \quad (2)$$

Eine experimentelle Überprüfung der Gl. (2) ist in den Abb. 1 und 2 für zwei cholesterische Phasen mit unterschiedlichem Drehsinn dargestellt, die bei der Dotierung des eutektischen Gemisches der Isomeren des 4-Methoxy-4'-n-butylazoxybenzols (Nematische Phase 4, Merck) mit Cholesterylnonanoat (CN, Riedel-de Haën) und 4-Cyano-4'-(2-methyl-butyl)-biphenyl (CB 15, BDH) entstehen. Zur Durchführung der Messung wurde die auf dem Mikroskopdrehtisch gehalterte Glasplatte gegenüber der angebrachten, am Objektiv gehaltenen Linse im Uhrzeigersinn um den Winkel φ gedreht. Die Auftragung der Quadrate der Radien r der Disklinationsringe über dem Drehwinkel φ bestätigt den nach Gl. (2) erwarteten linearen Zusammenhang (Abb. 1 und 2). Auftretende Abweichungen der Meßwerte von den Ausgleichsgeraden sind offenbar für alle Ringe korreliert, was möglicherweise durch Änderung des Abstandes am Auflagepunkt erklärt werden kann. Man erkennt, daß bei beiden Systemen die Ringe jeweils an etwa um 180° unterschiedlichen Drehwinkeln erscheinen bzw. verschwinden. Aus dem Vorzeichen der Steigung folgt gemäß Gl. (2), daß die Dotierung mit CN eine linkshändige Helix induziert, die mit CB 15 hingegen eine rechtshändige. Die aus der Steigung nach Gl. (2) errechneten Ganghöhen stimmen gut mit den aus dem Abstand bei $\varphi = 0^\circ$ bestimmten Werten überein.

* Teilweise vorgetragen auf der 7. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, März 1977.

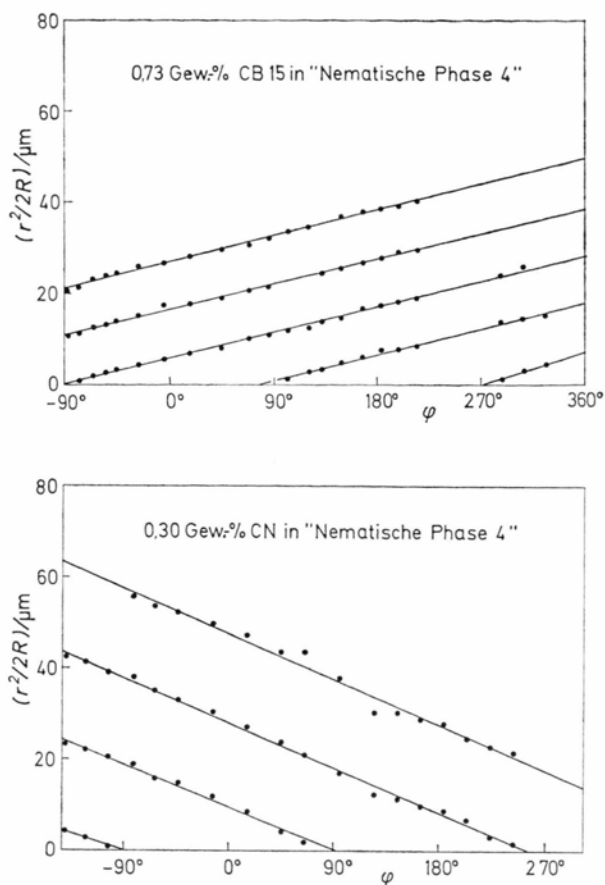
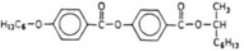
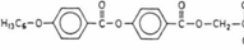
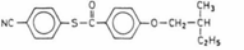
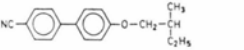
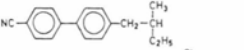
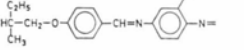
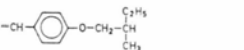


Abb. 1 und 2. Quadrate der Radien r der Disklinationsringe bezogen auf den Linsenradius R in Abhängigkeit vom Drehwinkel φ zwischen den Randorientierungen von Linse und Glasplatte.

Für die Ermittlung des Drehsinnes der Helix genügt normalerweise allein die Beobachtung des Verhaltens des ersten Ringes bei einer Drehung um etwa $\pm 80^\circ$. Auch in einer Heitzischordnung kann dies in einfachster Weise durch Drehen der Linse gegenüber der Glasplatte durchgeführt werden.

Auf diese Weise wurden mit der Grandjean-Cano-Methode Vorzeichen und Ganghöhen der Helixstrukturen bestimmt, die durch verschiedene chirale Substanzen in der nematischen Phase 4 induziert werden. Die verwendeten chiralen Verbindungen besitzen mesogene Struktur, einige sind sogar enantiotrop flüssigkristallin (I, III, V). Von derartigen Substanzen ist bekannt, daß sie sich besonders gut zur Induktion cholesterischer Phasen eignen. Als Maß für die Helical Twisting Power sind in der Tab. 1 die Reziprokwerte des Produktes aus Konzentration c der chiralen Substanz und der bei 30°C bestimmten Ganghöhe p angegeben.

Tab. 1. Helical Twisting Power $1/p \cdot c$ verschiedener chiraler Verbindungen in „Nematische Phase 4“ bei 30°C .

Nr.	Optisch aktive Verbindung	$c/\text{Gew.}\%$	$(p \cdot c)^{-1}/(\mu\text{m Gew.}\%)^{-1}$
I	Cholesterynonanoat	0,30	-0,084
II	Cholesterylchlorid	0,39	-0,059
III	Cholesterylmyristat	0,60	-0,087
IV		0,70	-0,13
V		0,69	+0,028
VI		1,57	-0,0098
VII		1,78	-0,013
VIII		0,73	+0,066
IX		1,68	-0,017
X		2,08	-0,0077

Die untersuchten Cholesterylester induzieren bei den verwendeten Konzentrationen stets eine links- händige Helix, während das reine Cholesterylchlorid eine rechtshändige Helix aufweist, so daß hier ebenso wie in Mischungen mit anderen nematischen Komponenten eine Helixinversion auftreten muß¹⁻⁴. Eine derartige Helixinversion ist bei den weiteren chiralen Substanzen (IV bis X), die in ihrer Struktur sehr viel ähnlicher der nematischen Phase 4 sind, nicht zu erwarten¹⁴. Damit in Übereinstimmung konnte an den reinen Substanzen VI und IX eine linkshändige Helix nachgewiesen werden ($p \approx -0,5 \mu\text{m}$ bei 60°C bzw. $p \approx -1 \mu\text{m}$ bei 30°C).

Von allen untersuchten Substanzen induzieren nur die Verbindungen V und VIII eine rechtshändige Helix. Bisher ist kein allgemeiner Zusammenhang zwischen Vorzeichen und Größe der induzierten Helix und den Moleküleigenschaften bekannt. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen ergibt sich auch hier keine Korrelation zwischen Vorzeichen des Helixdrehsinnes und den in isotroper Lösung polarimetrisch ermittelten Drehwerten. So ist das Vorzeichen der optischen Drehung für Cholesterylester negativ, für alle weiteren hier untersuchten Substanzen positiv (für die Substanz IV liegt kein Meßwert vor).

Bei den chiralen nematogenen Verbindungen IV bis X wird eine hohe Helical Twisting Power immer

dann beobachtet, wenn das asymmetrische Kohlenstoffatom dicht am aromatischen Ringsystem bzw. dicht an der sterisch rotationsgehinderten Carbonylfunktion sitzt. Ähnliches wurde auch an optisch aktiven 4-Cyano-4'-alkylbiphenylen beobachtet¹⁵.

Darüber hinaus fällt auf, daß bei den Verbindungen IV bis X, die alle aus aktiven Alkoholen gleicher absoluter Konfiguration synthetisiert wurden¹⁶ ((-)-(S)-2-Methyl-butan-1-ol bzw. (+)-(S)-Octan-2-ol), eine rechtshändige Helix nur dann induziert wird, wenn die Zahl der Bindungen zwischen dem Asymmetriezentrum und dem aromatischen Ring geradzahlig ist. Diese Korrelation findet man auch am 4-(4'-Cyanobenzyliden)-aminozimtsäure-2-methyl-butylester¹⁴ und verschiedenen 4-(2-Methyl-butyl)-benzoesäureestern¹⁷, die eine rechtshändige Helix aufweisen, erfüllt. Inwieweit eine Verallgemeinerung dieser Korrelation möglich ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Wir danken Herrn Dr. J. Krause von der Fa. Merck, Darmstadt, und Herrn Dr. H. Scherrer von der Fa. Hoffmann-La Roche, Basel, für die freundliche Überlassung der Substanzen IV bis VI bzw. IX und X. Herrn Dr. G. Scherowsky danken wir für zahlreiche Diskussionen. Ferner danken wir der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin für ihre Unterstützung.

Anm. b. Korrr.: Während der Drucklegung dieser Arbeit wurde über die Untersuchung des Helixdreh-sinnes einer Anzahl cholesterischer Substanzen berichtet. Aus den Ergebnissen wird eine inhaltsgleiche empirische Beziehung zwischen Molekülstruktur, absoluter Konfiguration und dem Helixdreh-sinn abgeleitet¹⁸.

- ¹ H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **78**, 860 [1974].
- ² J. Adams u. W. Haas, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **30**, 1 [1975].
- ³ C. S. Bak u. M. M. Labes, J. Chem. Phys. **62**, 3066 [1975].
- ⁴ H. Hanson, A. J. Dekker u. F. van der Woude, J. Chem. Phys. **62**, 1941 [1975].
- ⁵ E. P. Raynes, Electron. Lett. **10**, 141 [1974].
- ⁶ F. D. Saeva, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **23**, 171 [1973].
- ⁷ G. Gottarelli, B. Samori, S. Marzocchi u. C. Stremmenos, Tetrahedron Letters **24**, 1981 [1975].
- ⁸ G. Gottarelli, B. Samori u. C. Stremmenos, Chem. Phys. Lett. **40**, 308 [1976].
- ⁹ F. Grandjean, C. R. Acad. Sci. Paris **172**, 71 [1921].
- ¹⁰ R. Cano, Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. **90**, 333 [1967].
- ¹¹ Angewendet wurde die Methode bereits an einer weiteren Stelle: T. Scheffer, private Mitteilung.
- ¹² Orsay Liquid Crystal Group, Phys. Lett. **28 A**, 687 [1969].
- ¹³ G. Malet, J. Marignan u. O. Parodi, J. Physique **36**, L-317 [1975].
- ¹⁴ H. Finkelmann u. H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **78**, 869 [1974].
- ¹⁵ G. W. Gray u. D. G. McDonnell, Electron. Lett. **23**, 556 [1975].
- ¹⁶ J. Krause, private Mitteilung.
- ¹⁷ B. H. Klanderman u. Th. R. Criswell, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1585 [1975].
- ¹⁸ G. W. Gray u. D. G. McDonnell, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Letters) **34**, 211 [1977].

