

Ein ungewöhnliches Wechselspiel zwischen makromolekularer und supramolekularer Helicität bei in einem chiralen Flüssigkristall gelösten Polyisocyanaten**

Von Mark M. Green*, Dexi Weng, Wen Shang und M. M. Labes

Die starre, längliche Struktur der vielfach untersuchten Poly(alkylisocyanate) ist auf stabile helicale Konformationen zurückzuführen, bei denen die beiden Drehrichtungen der Helix gleich häufig auftreten^[1]. In dieser Arbeit zeigen wir, daß die Änderung der Ganghöhe, die man bei Zugabe von geringen Mengen eines optisch inaktiven Poly(alkylisocyanats) zu einem mit niedermolekularen Substanzen dotierten cholesterischen Flüssigkristall beobachtet, auf einen überraschenden, durch die chirale Anordnung des Flüssigkristalls induzierten Überschuß eines Schraubungssinnes im Polymer zurückgeführt werden kann.

Das thermotrope, nematische *N*-(4-Methoxybenzyliden)-4-*n*-butylanilin **1** bildet bekanntlich bei Zugabe von Cholesterylpropionat eine linkshändige und bei Zugabe von Cholesterylchlorid eine rechtshändige cholesterische Phase^[2]. Bei niedrigen Konzentrationen ist die Ganghöhe des cholesterischen Gitters, d.h. der Abstand, nach dem die Molekülachse eine 360°-Drehung vollendet hat, umgekehrt proportional zur Konzentration des chiralen Dotierungsstoffes. Schema 1 zeigt, welchen Einfluß gelöste Polymere auf die Ganghöhe dieser cholesterischen Phasen haben. Es wurden dabei geringe Mengen von Poly(*n*-hexylisocyanat) **2** und Poly((*R*)-2,6-dimethylheptylisocyanat) **3** als Zusatz verwendet. Aus den Daten in Schema 1 folgt, daß die Zugabe des op-

tisch inaktiven Polymers **2** zu einer starken Abnahme der Ganghöhe sowohl bei der rechtshändigen als auch bei der linkshändigen cholesterischen Phase führt. Zugabe des optisch aktiven Polymers **3** hat dagegen bei den beiden cholesterischen Phasen entgegengesetzte Effekte. Bei beiden Polyisocyanaten findet man in Übereinstimmung mit der Theorie eine annähernd lineare Abhängigkeit des Kehrwerts der Ganghöhe von der Konzentration des Zusatzes (Abb. 1). Gibt man ataktisches Polystyrol zu – es wurden zwei Proben mit unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt –, tritt dagegen kaum eine Änderung der Ganghöhe auf (Abb. 1).

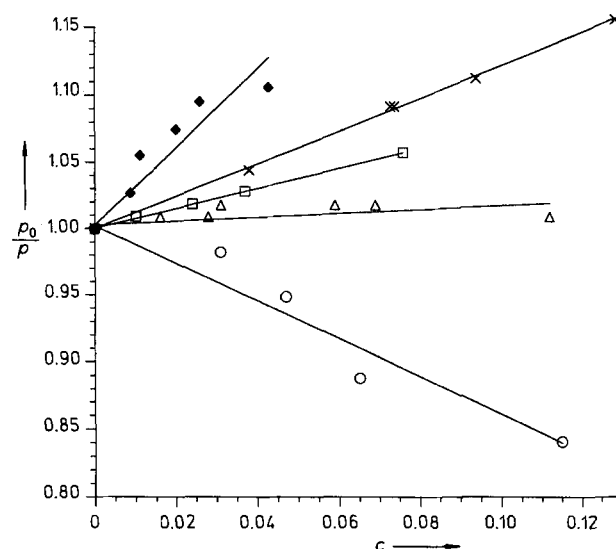
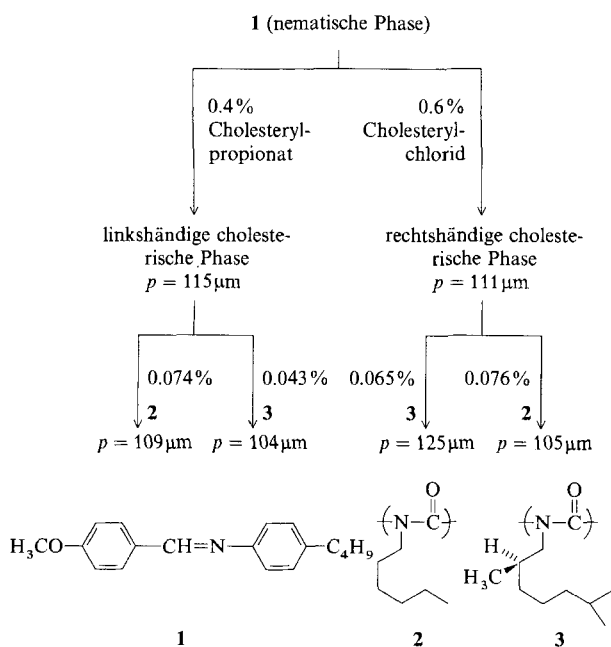


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Ganghöhe p und der Konzentration c [Gew.-%] des gelösten Polymers in rechtshändigem **1** (dotiert mit 0.6% Cholesterylchlorid, CC) und linkshändigem **1** (mit 0.4% Cholesterylpropionat, CP). p_0 = Ganghöhe bei $c = 0$. \circ = CC/1/3; \square = CC/1/2; \bullet = CP/1/3; \times = CP/1/2; Δ = CP/1/Polystyrol.



Schema 1. Einfluß der Polyisocyanate **2** und **3** auf die Ganghöhe p von dotiertem cholesterischem **1**; zugegebene Mengen in Gew.-%.

[*] Prof. M. M. Green, D. Weng
Department of Chemistry and Polymer Research Institute
Polytechnic University, Six MetroTech Center
Brooklyn, NY 11201 (USA)
W. Shang, Prof. M. M. Labes
Department of Chemistry, Temple University
Philadelphia, PA 19122 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde an der Temple und an der Polytechnic University von der National Science Foundation (Stipendien DMR 89-17833 bzw. CHE 90-02536) sowie an der Polytechnic University von IBM (Almaden Laboratory) und von der Petroleum Research Foundation, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

Der Einfluß des optisch aktiven Polyisocyanats **3** auf die Ganghöhe der cholesterischen Phase von **1** ist eine Folge des Stereozentrums in der Seitenkette; dieses führt zu einer einheitlichen linkshändigen Helixkonformation der Polymerhauptkette^[3, 4]. Es ist allgemein bekannt, daß chirale, nicht racemische molekulare Zusätze – **3** ist hierfür ein seltenes Beispiel aus der Polymerchemie^[5] – sowohl die Ganghöhe von cholesterischen Phasen verändern als auch nematische in cholesterische Phasen umwandeln^[6]. Unsere Experimente belegen eindeutig diesen Effekt, wobei der Schraubungssinn von **3** mit der links- und rechtshändigen cholesterischen Phase kompatibel bzw. inkompatibel ist (Abb. 1).

Um mit dem Effekt der linkshändigen makromolekularen Helix von **3** in Einklang zu sein, sollte von Poly(*n*-hexylisocyanat) **2** in den beiden cholesterischen Phasen jeweils ein Überschuß an Molekülen mit zur cholesterischen Phase gleichsinniger Helixkonformation vorliegen, d.h. eine linkshändige Helix des Polymers in mit Cholesterylpropionat dotiertem **1** und eine rechtshändige in mit Cholesterylchlorid dotiertem **1** (Schema 1). Dies würde bedeuten, daß die cholesterische Phase die energetische Entartung der rechts- und linkshändigen Helices des zugesetzten **2** aufhebt und dabei jeweils der Schraubungssinn der makromolekularen Helix energetisch günstiger wird, der am besten in die supramolekulare Helix der cholesterischen Phase „paßt“.

Dieses Ergebnis ist zwar eigentlich nicht überraschend, da zu erwarten war, daß wegen der Chiralität der cholesterischen Phase die erforderlichen diastereomeren Aggregate mit den enantiomeren Helices von **2** entstehen würden. Trotzdem ist es erstaunlich, wie empfindlich das Polyisocya-

nat auf die makroskopische Chiralität der cholesterischen Phase reagiert. Bei einer Ganghöhe der thermotropen cholesterischen Phase von etwa 100 µm, wie sie hier vorliegt, beträgt der Verdrillungswinkel zwischen benachbarten Molekülen auf der cholesterischen Helixachse etwa 0.001°. Selbst wenn die Polyisocyanatkette entlang der Helixachse des cholesterischen Flüssigkristalls vollständig gestreckt vorläge, hätte sie nur eine Länge von etwa 500 Å (Molmasse 35 000)^[1], entsprechend einer Drehung des molekularen Direktors der Moleküle **1** um die cholesterische Helixachse von nur etwa 0.2°. Obwohl also die lokale Anordnung der mesogenen Moleküle kaum von der im achiralen nematischen Zustand zu unterscheiden ist, genügt dies offensichtlich für eine Änderung des Verhältnisses zwischen links- und rechts-händiger Form des helicalen Poly(*n*-hexylisocyanats) **2**. Die Verschiebung dieses Verhältnisses muß sogar beträchtlich sein, vergleicht man den Einfluß von **2** auf die Ganghöhe mit dem des ganz in der links-händigen Form vorliegenden^[3,4] optisch aktiven Polyisocyanats **3** (Abb. 1).

Da die Monomereinheiten zwischen den selten auftretenden Helixversionen in einem Poly(*n*-hexylisocyanat) einheitlichen Schraubungssinn aufweisen müssen, treten kooperative Wechselwirkungen auf^[4], die zur Verstärkung der pro Monomereinheit winzigen chiralen Störung führen. Diese Kooperativität ist auch für die starke Verschiebung des Verhältnisses zwischen den beiden helicalen Formen verantwortlich, die man experimentell nach dem Einbau von bemerkenswert schwachen chiralen Elementen in die Seitenkette solcher Polymere gefunden hat. Dieses Phänomen^[4, 7] spielt sicherlich auch hier eine Rolle, doch ist es keine ausreichende Erklärung, denn analoge Veränderungen der Ganghöhe beobachtet man auch mit Oligophenylen, einschließlich substituierten Biphenylen^[8], Verbindungen, die mit Poly(*n*-hexylisocyanat) das dynamische racemische Verhalten, nicht jedoch die Kooperativität gemeinsam haben.

Obwohl der chirale Einfluß, der die für die Umwandlung der nematischen in die cholesterische Phase notwendige Verdrillung erzwingt, Gegenstand einer theoretischen Abhandlung war^[9], gibt es nach unserer Kenntnis keine Arbeit über die der cholesterischen Phase oder der chiralen nematischen C-Phase eigenen chiralen Kräfte, die das hier dargestellte Phänomen erklären könnte.

Die hier beschriebenen Effekte sowohl bei substituierten Oligophenylen^[8] als auch bei Polyisocyanaten führen zu der Annahme, daß sich dynamisch racemische Verbindungen ganz unterschiedlicher Struktur und cholesterische oder andere verdrillte flüssigkristalline Phasen in ihren chiralen Eigenschaften gegenseitig beeinflussen^[8, 10–12].

Experimentelles

Die über Viskosität bestimmte mittlere Molmasse von **2** betrug 35 000, bei einer durch Gelpermeationschromatographie ermittelten Polydispersität von 1.31. Die durch Lichtstreuung gemessene Molmasse von **3** betrug 250 000; die Polydispersität ist hier nicht bekannt. Die Löslichkeit beider Polyisocyanate in mesogenem **1** wurde durch sorgfältige lichtmikroskopische Untersuchung entsprechender Proben sichergestellt. Die Löslichkeit von **3** wurde darüber hinaus durch eine quantitative gelpermeationschromatographische Bestimmung an filtrierten Proben bestätigt. Die beiden Polystyrolproben hatten Molmassen von 3050 und 9200.

Zur Bestimmung der Ganghöhe wurde die „Fingerabdruck-Textur“ der ausgerichteten cholesterischen Flüssigkristalle gemessen, die man im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren an dünnen Schichten beobachtet, wenn die Helixachse durch eine entsprechende Behandlung parallel zu den Deckgläsern ausgerichtet ist. Cholesterylchlorid, Cholesterylpropionat und **1** stammten von Aldrich oder Eastman Kodak. Die Meßtechnik ist in Lit. [8] beschrieben.

Eingegangen am 11. Juni 1991 [Z 4694]

CAS-Registry-Nummern:

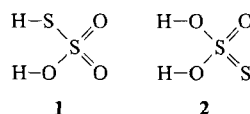
1, 26227-73-6; **2** (Homopolymer), 26746-07-6; **3** (Homopolymer), 122093-50-9; Polystyrol, 9003-53-6; Cholesterylpropionat, 633-31-8; Cholesterylchlorid, 910-31-6.

- [1] Führende Originalarbeiten: R. Cook, R. D. Johnson, C. G. Wade, D. J. O'Leary, B. Muñoz, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3454; T. Itou, H. Chikiri, A. Teramoto, S. M. Aharoni, *Polym. J. (Tokyo)* **1988**, *20*, 143.
- [2] H. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 631; W. Elser, R. D. Ennulat in *Advances in Liquid Crystals Vol. 2*, (Hrsg.: G. H. Brown), Academic Press, New York, **1976**, S. 73.
- [3] Die Annahme einer links-händigen Helix für **3** folgt aus Kraftfeldrechnungen [4], die auch in Einklang mit der Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe der lyotropen cholesterischen Phase von **3** sind (T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, unveröffentlicht).
- [4] S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850.
- [5] R. S. Kumar, H. Lee, R. B. Blumstein, A. Blumstein, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1987**, *28*, 185.
- [6] G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)* **1922**, *18*, 273; I. G. Chistyakov, *Kristallografiya* **1962**, *7*, 746; R. Cano, P. Chatelain, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **1961**, *253*, 1815; A. D. Buckingham, G. P. Caesar, M. B. Dunn, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 540; G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 348; C. S. Bak, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3066; *ibid.* **1975**, *63*, 805.
- [7] M. M. Green, C. Andreola, B. Muñoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063; M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *ibid.* **1989**, *111*, 6452.
- [8] M. M. Labes, W. Shang, *ibid.* **1991**, *113*, 2773.
- [9] Führende Übersichten und Originalarbeiten: H. Schröder und B. W. van der Meer, G. Vertogen in *The Molecular Physics of Liquid Crystals* (Hrsg.: G. R. Luckhurst, G. W. Gray), Academic Press, New York, **1979**, Kap. 5 bzw. 6; P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1974**, Kap. 6. Speziell siehe auch W. J. A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, *12*, 237; J. P. Straley, *Phys. Rev.* **1976**, *14*, 1835; H. Kimura, M. Hosino, H. Nakano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, *51*, 1584; M. A. Osipov, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **1988**, *10*, 1249; siehe auch A. B. Buda, K. Mislav, *J. Mol. Struct.* **1991**, *232*, 1.
- [10] Die Übertragung von Information über chirale Konformationen zwischen benachbarten Molekülen könnte ebenfalls von Bedeutung sein; siehe J. Naciri, G. P. Spada, G. Gottarelli, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4352; G. Gottarelli, M. A. Osipov, G. P. Spada, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3897.
- [11] M. M. Green, B. Christiani, C. Andreola, T. Sato, Y. Nagamura, J. Wagner, Y. Okamoto, A. Teramoto, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1991**, *32*, 453.
- [12] Ungewöhnliche Temperaturabhängigkeiten der Ganghöhe bei dotierten Mesogenen könnten hiermit zusammenhängen. G. Heppke, D. Lotzsch, F. Ostreicher, *Z. Naturforsch. A* **1987**, *42*, 279; B. Kirste, G. Scherowsky, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 17; siehe auch L. N. Lisetski, A. I. V. Tolmachev, *ibid.* **1989**, *5*, 877.

Die Struktur der Thioschwefelsäure H₂S₂O₃ und ihres Monoanions HS₂O₃⁻ **

Von Karol Miaskiewicz* und Ralf Steudel*

Lehrbücher der Anorganischen Chemie geben die Struktur der Thioschwefelsäure entweder mit Formel **1**^[1] oder **2**^[2] wieder. Diese basieren jedoch beide auf Spekulationen, da



das Molekül H₂S₂O₃ bisher nicht direkt beobachtet worden ist und Strukturinformationen daher nicht verfügbar waren.

[*] Dr. K. Miaskiewicz
The Mount Sinai Medical Center
Department of Physiology and Biophysics
New York, NY 10029-6574 (USA)

Prof. Dr. R. Steudel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität, Sekt. C 2
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[**] Schwefelverbindungen, 147. Mitteilung. – 146. Mitteilung: R. Steudel, M. Papavassiliou, F. Baumgart, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1674–1678.