

Doppelte Helixinversion in einem binären System cholesterischer Komponenten mit Rechtshelix *

H. Finkelmann und H. Stegemeyer

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

(Z. Naturforsch. **28a**, 1046–1047 [1973]; eingegangen am 7. Mai 1973)

Two-fold Helical Inversion in a Binary System of Cholesterics with Right-handed Helix

In a binary system of cholesteric liquid crystals with right-handed sense of helix a twofold helical inversion at two different molar fractions $x_{n,1}$ and $x_{n,2}$ has been observed by measurements of circular dichroism and optical rotatory power. In the region of composition between $x_{n,1}$ and $x_{n,2}$ all mixtures exhibit a left-handed cholesteric structure.

Binäre Mischungen cholesterogener Verbindungen, die in reinem Zustand Helixstrukturen entgegengesetzten Drehsinns aufweisen, zeigen bei definiertem Molenbruch x_n und bestimmten Temperaturen T_n nematisches Verhalten, verbunden mit einer Inversion des Helixdrehsinns (sogen. kompensierte Mischungen¹). In Mischungen zweier Komponenten mit gleichsinniger Helixstruktur ist dagegen keine Helixinversion mit Änderung der Zusammensetzung zu erwarten, wie zahlreiche Untersuchungen mit l-helicoidalen cholesterischen Verbindungen zeigen. Auch in einem Mischsystem zweier Cholesterolester mit d-Helix, Cholesterylchlorid (CC)/Cholesteryl-2-(2-äthoxy-äthoxy-äthyl)-carbonat (CEEC), tritt keine Helixinversion auf; die zur Helixganghöhe p indirekt proportionale „helical twisting power“ p^{-1} ändert sich vielmehr linear mit dem Molenbruch x_{CEEC} ².

Wir konnten kürzlich zeigen³, daß eine Helixinversion auch in einem binären System cholesterisch/nematisch auftritt (CEEC/EBBA⁴). Die reine cholesterische Phase CEEC ist d-händig; auch d-händiges CC läßt sich mit einer nematischen Komponente kompensieren⁵.

Nach bisher vorliegendem Material scheint dagegen ein analoger Effekt in Mischungen nematogener Komponenten mit l-händigen Cholesterolestern nicht aufzutreten. Anstelle einer nematogenen Komponente mischten wir das CEEC mit 4-(4-Cyanobenzylidenamino)-zimtsäure-aktiv-amylester (CBAC), das ebenfalls eine cholesterische Phase mit d-Helix bildet, strukturell aber nematogenen Molekülen sehr ähnlich ist. In diesem Mischsystem zweier d-händiger Mesphasen (CEEC/CBAC) konnten wir eine dop-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Stegemeyer, Iwan N. Stranski-Institut für Physikal. Chemie der Techn. Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

* Optische Eigenschaften kristallin-flüssiger Mischsysteme VII.

pelte Helixinversion $d \rightarrow l \rightarrow d$ als Funktion der Zusammensetzung nachweisen.

Abbildung 1 zeigt die der „helical twisting power“ proportionale Größe $(\bar{n} \cdot p)^{-1}$ für das System CEEC/CBAC als Funktion des Molenbruchs x_{CEEC} . Die Werte wurden aus zirkulardichroitischen Messungen unter Benutzung der bekannten Relation zwischen der Wellenlänge maximaler Reflexion λ_R

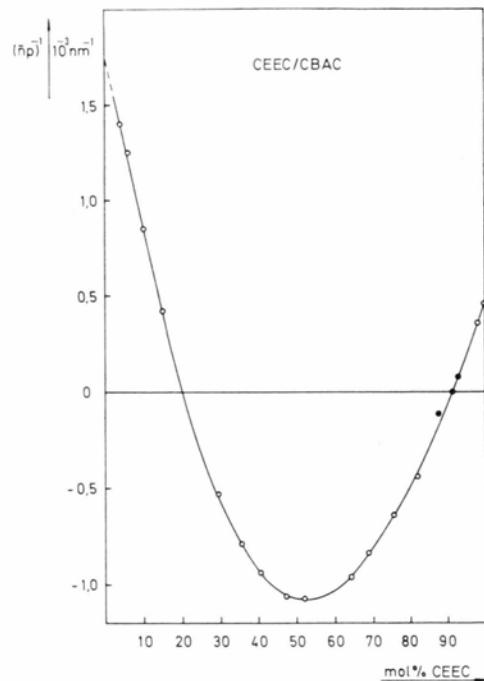


Abb. 1. Reziproke Reflexionswellen $1/\lambda_R = (\bar{n} \cdot p)^{-1}$ als Funktion des Molenbruchs x_{CEEC} in Mischungen mit CBAC.

und der Ganghöhe $(\lambda_R = \bar{n} \cdot p)$ erhalten, wobei \bar{n} die mittlere Brechzahl bedeutet⁶. Die Händigkeit der Helixstruktur ergibt sich wie üblich aus dem Drehsinn des reflektierten zirkularpolarisierten Lichtes (für $\lambda_R < 800 \text{ nm}$). Für $800 \text{ nm} < \lambda_R < 2500 \text{ nm}$ wird p^{-1} aus Messungen der Reflexionswellenlänge und dem Vorzeichen der optischen Rotation Φ bei der Wellenlänge λ_m bestimmt, da nach de Vries⁶ unter der Voraussetzung $\lambda_m \ll \lambda_R$ die Vorzeichen von Φ und p gleich sind ($p > 0$: d-Helix, $p < 0$: l-Helix). Für $\lambda_R > 2500 \text{ nm}$ wurde $(\bar{n} \cdot p)^{-1}$ nach de Vries⁶ numerisch aus Messungen von Φ und \bar{n} ermittelt. — Da die Klärpunkte der reinen Komponenten sehr unterschiedlich sind (CEEC 39 °C, CBAC 86 °C), ist der gesamte Mischungsbereich nicht durch eine einzige Isotherme zu beschreiben. Die in Abb. 1 gezeichnete Kurve bezieht sich auf Temperaturen, die um 10° unter dem Klärpunkt der jeweiligen Mischung liegen ($T_x = T_{KL,x} - 10$).

Während die Mischungen im Bereich $x_{\text{CEEC}} \rightarrow 0$ und $x_{\text{CEEC}} \rightarrow 1$ cholesterische Phasen mit d-Helix bilden, findet man für $0,20 < x_{\text{CEEC}} < 0,91$ Strukturen mit l-Helix. Das System zeigt daher *zwei* Helixinversionen bei $x = 0,20$ ($T = 60^\circ\text{C}$) und $0,91$ ($T = 29,5^\circ\text{C}$). Wegen der starken Anisotropie der Polarisierbarkeit des CBAC liegt es nahe, das beschriebene Verhalten des Systems CEEC/CBAC in Analogie zur Helixinversion im System CEEC mit nematischem EBBA zu sehen³. Denn in Mischungen von Cholesteryl estern wurden anomale Helixinversionen bisher nicht beobachtet (z. B. CEEC/CC).

Im Sinne der molekular-statistischen Theorie von Maier und Saupe⁷ und ihrer Weiterentwicklung für

cholesterische Phasen von Goossens⁸ scheint der symmetrische Dipol-Dipol-Term der Dispersionswechselwirkung in derartigen Systemen mit nematogener Komponente zu dominieren. Der asymmetrische Dipol-Quadrupol-Term ändert offensichtlich sein Vorzeichen, wenn man von einem aus entweder nur CEEC- oder nur CBAC-Molekülen aufgebauten inneren Feld zu einem solchen übergeht, in dem beide Molekülarten beteiligt sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem VDEh für die Förderung unserer Arbeiten.

¹ H. Baessler, T. M. Laronge u. M. M. Labes, J. Chem. Phys. **51**, 3213 [1969].

² H. Finkelman u. H. Stegemeyer, unveröffentlicht.

³ H. Finkelman u. H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. **28a**, 799 [1973].

⁴ H. Kelker u. B. Scheurle, Angew. Chem. **81**, 903 [1969].

⁵ F. D. Saeva u. J. J. Wysocki, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5928 [1971].

⁶ H. de Vries, Acta Cryst. **4**, 219 [1951].

⁷ W. Maier u. A. Saupe, Z. Naturforsch. **14a**, 882 [1959]; **15a**, 287 [1960].

⁸ W. J. A. Goossens, Mol. Cryst. Liquid Crist. **12**, 237 [1971].