

Zusammenfassung

Die mittlere Konformation bzw. optische Drehung helicaler, reversibel invertierbarer isolierter und wechselwirkender Homo- und Copolymere wurde als Funktion von Wechselwirkungsparametern, Temperatur und Molekulargewichtsverteilung theoretisch untersucht. Die Motivation zu dieser Arbeit besteht in einer Reihe von Hinweisen auf kooperativ chirales Verhalten von Poly(hexyl isocyanat), PHIC.

Zur Beschreibung der Helices diente ein einfaches nearest-neighbour-Modell, das sich für isoliertes und chiral beeinflusstes PHIC bereits experimentell bestätigt hat. Unter Verwendung der Matrix-Methode läßt sich die Wechselwirkung zwischen den dynamisch invertierenden Ketten auf der Basis eines Molekularfeld-Modells statistisch thermodynamisch beschreiben und ihre optische Drehung als kooperativ stabilisierte Größe quantifizieren. Dabei findet sich eine kritische Temperatur, unterhalb der das System notwendig spontan optisch aktiv werden muß, auch wenn keine chiralen Kräfte auf es wirken. Der Übergang ist reversibel und erfolgt als Phasenübergang 2. Ordnung, daher wurde das Phänomen analog zum Ferromagnetismus als 'Ferrochiralität' bezeichnet.

Die Darstellung erklärt rätselhaft erscheinende Befunde anderer Autoren bei der Untersuchung chiral dotierter thermotroper Flüssigkristalle von PHIC und ähnlichen Strukturen.

Es läßt sich zeigen, daß für den experimentell relevanten Fall sehr langer Helices mit nur schwacher Wechselwirkung das zugeordnete zwei- und dreidimensionale Ising-Gittermodell durch eine solche Molekularfeldnäherung so gut wie exakt beschrieben wird. Die Fluktuationsregion, in der exakte- und Molekularfeldlösung nicht übereinstimmen, ist hier nur einige zehntausendstel Grad breit. Dadurch kann für diesen Fall die Wahrscheinlichkeit, mit der das System unterhalb der kritischen Temperatur eine bestimmte Drehrichtung annimmt, unter Verwendung der einfachen Landau-Theorie für homogene Systeme mit nur einem Ordnungsparameter bestimmt werden, wenn man genau parallele Ketten voraussetzt. Unter realistischen Annahmen findet sich, daß cirkular polarisiertes Licht, die Rührrichtung, ppb-Mengen chiraler Dotanden und andere sehr kleine Kräfte von der Größenordnung bis unter 10^{-12} J/mol die Vorzeichenwahl beim Abkühlen durch den kritischen Punkt streng determinieren können. Dies könnte eine Möglichkeit zur Spurendetektion von sub-ppb-Mengen chiraler Substanzen bieten.

Weiter unterhalb der kritischen Temperatur verschwindet der Effekt kleiner Kräfte. Das asymmetrisch gewordene System ist hier im Gegenteil hoch robust gegen Störungen und kann daher etwa als chirales Reaktionsmedium dienen. Da sich die Drehrichtung am kritischen Punkt z.B. mit Licht steuern läßt, kann man ein ferrochirales System als 'chirales Lösungsmittel mit vorwählbarer Drehrichtung' betrachten.

Aufgrund von Symmetriebetrachtungen läßt sich ein formales Konstruktionsverfahren angeben, das zur gezielten Synthese von Helices befähigt, zwischen denen die Wechselwirkung das geforderte richtige Vorzeichen besitzt, das für ferrochirales Verhalten notwendig ist.