Eine quantitative Beschreibung der chiralen Induktion cholesterischer Phasen mit einem molekularen Chiralitätswechselwirkungstensor

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Oliver Türk

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18. 12. 1998
Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H.-G. Kuball

Kaiserslautern 1998

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18. 12. 1998

Promotionskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. O.J. Scherer
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. H.-G. Kuball
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Ing. S. Ernst

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1994 bis Dezember 1998
unter Betreuung von Prof. Dr. H.-G. Kuball
im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. H.-G. Kuball, danke ich herzlich für viele
interessante Diskussionen und den gewährten Freiraum bei der
wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit.

Inhalt

1. Einleitung 1

2. Problemstellung 6

3. Theoretische Grundlagen 9

3.1. Nematische Flüssigkristalle 9

3.1.1. Ordnungszustände nematischer Flüssigkristalle 10

3.2. Cholesterische Flüssigkristalle 17

3.2.1. Das Modell der cholesterischen Phase nach De Vries 17

3.3. Induziert-cholesterische Flüssigkristalle 20

3.3.1. Die Helical Twisting Power (HTP) 20

3.3.2. Modelle und Struktur-Wirkungsbeziehungen zur chiralen Induktion induziert-cholesterischer Phasen 22

3.3.2.1. Dotierstoffe mit zentraler Chiralität 23

3.3.2.1.1. Die Arbeiten von Kuball et al. 23

3.3.2.2. Dotierstoffe mit axialer Chiralität 25

3.3.2.2.1. Das Modell von Gottarelli et al. 25

3.3.2.2.2. Die Arbeiten von Heppke et al. 36

3.3.2.2.3. Die Arbeiten von Rosini et al. 36

3.3.2.2.4. Die Arbeiten von Deußen et al. 39

3.3.2.2.5. Das Modell von Nordio et al. 41

3.3.2.2.5.1. Anwendung des Modells von Nordio 54

3.4. UV-Spektroskopie anisotroper Systeme 68

3.5. Exzitontheorie 72

3.6 Bestimmung des Ordnungstensors mittels ^{2}NMR-Spektroskopie 77

3.7. Dipolmomentmessungen zur Konformationsbestimmung in Lösung 81

4. Experimenteller Teil 87

4.1. Geräte, Meßzellen und Meßmethoden 87

4.2. Substanzen 93

4.2.1. Lösungsmittel und Grundkörper 93

4.2.2. Dotierstoffe und deuterierte Analoga 95

5. Ergebnisse **97**

5.1. Isotrope UV-Spektren **97**

5.1.1. UV-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695 97

5.1.2. UV-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in n-Heptan 98

5.1.3. Vergleich der UV-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695 und n-Heptan 99

5.2. Isotrope CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle **100**

5.2.1. Isotrope CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695 100

5.2.2. Temperaturabhängige CD-Spektren in n-Heptan 102

5.2.3. Vergleich der CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695 und n-Heptan 113

5.3. Anisotrope UV-Spektren **114**

5.3.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren der Grundkörper Naphthalin und 2-Naphthol 114

5.3.1.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1L_a-Bande 114

5.3.1.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1B_b-Bande 118

5.3.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle 122

5.3.2.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1L_a-Bande 122

5.3.2.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1B_b-Bande 126

5.3.3. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren der verbrückten 1,1'-Binaphthyle 132

5.3.3.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1L_a-Bande 132

5.3.3.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1B_b-Bande 136

5.3.4. Vergleich der isotropen Spektren in der T-Zelle (Iso_{vor} und Iso_{nach}) 144

5.4. Messungen der Helical Twisting Power (HTP) der 1,1'-Binaphthyle **146**

5.4.1. Messungen der HTP von *R*-**1** bis *R*-**7** in ZLI-1695 146

5.4.2. Messungen der HTP von *R*-**2** in ZLI-1695, MBBA und K15 151

5.5. Strukturdaten der 1,1'-Binaphthyle aus Röntgenstrukturanalysen und semiemperischen Rechnungen mit AM1 **153**

5.6. Bestimmung der Ordnungstensoren mit ^{2}H-NMR-Spektroskopie (Ergebnisse von I. Kiesewalter) **158**

5.6.1. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung **1** 159

5.6.2. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung **3** 160

5.6.3. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung **4** 161

5.6.4. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung **5** 162

5.6.5. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung **6** 163

5.6.6. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung **7** 164

5.6.7. Übersicht über die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors bei den Verbindungen **1** und **3** bis **7**. 165

5.6.8. Lage der Ordnungsparameter der Verbindungen **1** und **3** bis **7** im Ordnungsdreieck 167

5.7. Konzentrationsabhängigkeit des ^{1}H-NMR Resonanzsignals des Hydroxyl-Wasserstoffs von Verbindung 1 **168**

5.8. Anpassungen der CD- und UV-Spektren mittels Exziton-Theorie (Ergebnisse von E. Dorr) **169**

5.9. Tensorkoordinatenzerlegung zur Berechnung der Koordinaten ε^*_{ii} des Absorptionstensors (Ergebnisse von E. Dorr) **172**

5.10. Ergebnisse der Dipolmomentmessungen zur Konformationsbestimmung in Lösung **174**

6. Diskussion 183

6.1. Der Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen **183**

6.1.1. Größe des Diederwinkels θ bei unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen 183

6.1.2. Abhängigkeit der HTP vom Diederwinkel θ 187

6.2. Large amplitude motion (LAM) bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen **188**

6.3. Die dritte Ebene bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen **190**

6.4. Das Hauptachsensystem des Ordnungstensors g_{ijkl} **192**

6.4.1. Die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors g_{ijkl} in bezug auf das Molekülgerüst bei den Verbindungen **1** und **3** bis **7** 192

6.4.2. Einfluß der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors auf die HTP von 1,1'-Binaphthylen 196

6.5. Einfluß von θ, LAM-Verhalten, dritter Ebene und Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors auf die HTP von 1,1'-Binaphthylen 198

6.6. Der Versuch einer quantitativen Beschreibung der HTP 199

6.5.1. Anwendung des Verfahrens zur Tensorkoordinatenzerlegung des Chiralitätswechselwirkungstensors bei unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen 204

6.5.2. Anwendung des Verfahrens zur Tensorkoordinatenzerlegung des Chiralitätswechselwirkungstensors bei Aminoanthrachinonen 218

7. Zusammenfassung 221

8. Literatur 224

9. Anhang 230

9.1. Synthese der Dotierstoffe und deuterierten Analoga 230

9.1.1. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl, **1a** 230

9.1.2. *R*-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl, *R*-**2** 231

9.1.3. 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl, **3** 232

9.1.4. *R*-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl, *R*-**3** 233

9.1.5. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl, **3a** 235

9.1.6. Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **4** 236

9.1.7. *R*-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, *R*-**4** 237

9.1.8. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **4a** 238

9.1.9. 6,6'-d_2-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **4b** 239

9.1.10. [2,2]-d_2-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **4c** 240

9.1.11. Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **5** 241

9.1.12. *R*-Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, *R*-**5** 242

9.1.13. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **5a** 243

9.1.14. [2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin, **6** 244

9.1.15. *R*-[2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin, *R*-**6** 245

9.1.16. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-[2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin, **6a** 246

9.1.17. Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **7** 247

9.1.18. *R*-Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, *R*-**7** 248

9.1.19. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, **7a** 249

9.2. Kristallstrukturdaten 250

9.2.1. Kristallstrukturdaten von Verbindung **3** 250

9.2.2. Kristallstrukturdaten von Verbindung **4** 254

9.2.3. Kristallstrukturdaten von Verbindung **5** 256

9.2.4. Kristallstrukturdaten von Verbindung *R*-**6** 258

9.2.5. Kristallstrukturdaten von Verbindung **7** 260

9.3. Ergebnisse der HTP-Messungen 262

9.3.1. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**1** in ZLI-1695 262

9.3.2. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**2** in ZLI-1695 264

9.3.3. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**3** in ZLI-1695 266

9.3.4. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**4** in ZLI-1695 268

9.3.5. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**5** in ZLI-1695 270

9.3.6. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**6** in ZLI-1695 272

9.3.7. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**7** in ZLI-1695 274

9.3.8. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**2** in K15 276

9.3.9. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-**2** in MBBA 277

9.4. Absolute Konfiguration von 1,1'-Binaphthylen - Interpretation von Gottarelli zur Vorzeichenumkehr der HTP und Nomenklatur von Cahn, Ingold und Prelog 278

9.5. Beschreibung der statischen Störung des Direktors in einer nematischen Phase nach de Gennes 282

9.6. Abbildungen zur quantitativen Beschreibung der HTP 284

Liste häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

Lateinisches Alphabet

a_{ij}	Transformationsmatrix
c	Lichtgeschwindigkeit
CD	Zirkulardichroismus
$\underline{d}$	lokaler nematischer Direktor
D	Debye
D^*	Saupe'scher Ordnungsparameter
D^{NnKk}	Dipolstärke des vibronischen Übergangs $\lvert Nn\rangle \rightarrow \lvert Kk\rangle$
D^{NK}	Dipolstärke des elektronischen Übergangs $\lvert N\rangle \rightarrow \lvert K\rangle$
D_{ij}^{NnKk}	Tensor des Dipolübergangsmomentes für einen vibronischen Übergang $\lvert Nn\rangle \rightarrow \lvert Kk\rangle$
D_{ij}^{NK}	Tensor des Dipolübergangsmomentes für einen elektronischen Übergang $\lvert N\rangle \rightarrow \lvert K\rangle$
ΔE_{NK}^{mn}	Aufspaltungsenergie
E7	nematischer Flüssigkristall
F^{NnKk}	Spektralfunktion eines Übergangs in einer Absorptionsbande
$f(\alpha,\beta,\gamma)$	Orientierungsverteilungsfunktion
g_{ijkl}	Orientierungsverteilungskoeffizienten
g_{ij33}	Ordnungstensor
HTP	Helical Twisting Power
k_B	Boltzmann-Konstante
K	Knotenlinie
K15	nematischer Flüssigkristall der Fa. BDH (4-Cyano-4'-pentyl-biphenyl)
LAM	Large Amplitude Motion
LC 1277	nematische Flüssigkristallmischung der Firma NIOPIK, Rußland
LC 1630	nematische Flüssigkristallmischung der Firma NIOPIK, Rußland
LD	Lineardichroismus
MBBA	nematischer Flüssigkristall (N-(4-Methoxy-benzyliden)-4-butylanilin)

N	Normierungsfaktor
n	Brechungsindex
$\underline{n}$	nematischer Direktor
$\lvert Nn\rangle \rightarrow \lvert Kk\rangle$	vibronischer Übergang
$\lvert N\rangle \rightarrow \lvert K\rangle$	elektronischer Übergang
ORD	optische Rotationsdispersion
p	Ganghöhe (pitch)
q_0	Wellenzahl der cholesterischen Phase
q^*_{ii}	relativer Absorptionskoeffizient im Hauptachsensystem des Ordnungstensors
$\underline{\underline{Q}}$, Q_{ij}	Helizitätstensor nach Nordio
Q	Chiralitätsordnungsparameter nach Nordio
q^*_{ii}	relativer Absorptionskoeffizient im Hauptachsensystem des Ordnungstensors
RO-TN 404	nematischer Flüssigkristall von Hofmann-La Roche, Basel, Schweiz
R,*S*,*P*,*M*	absolute Konfiguration nach Cahn, Ingold und Prelog
$\underline{R}^{mn}$	Abstandsvektor
R^{NnKk}	Rotationsstärke für einen vibronischen Übergang $\lvert Nn\rangle \rightarrow \lvert Kk\rangle$
R^{NK}	Rotationsstärke für einen elektronischen Übergang $\lvert N\rangle \rightarrow \lvert K\rangle$
R_{ij}	Tensor der Rotationsstärke
R	Anisotropiegrad
R	Korrelationskoeffizient
$\underline{s}$	Oberflächennormale
S^*	Saupe'scher Ordnungsparameter
$\underline{\underline{S}}$, S_{ij}	Ordnungstensor
T	Temperatur
T*	reduzierte Temperatur
$\underline{\underline{T}}$, T_{ij}	Oberflächentensor nach Nordio
THF	Tetrahydrofuran
$T_{nem\rightarrow iso}$	Klärpunkt
W^*_{ii}	Tensorkoordinate des Chiralitätswechselwirkungstensors im Hauptachsensystem des Ordnungstensors

x	Molenbruch
x_i'	Achse im raumfesten Koordinatensystem
x_i	Achse im molekülfesten Koordinatensystem
x_i^*	Hauptachsen des Ordnungstensors
Y_{kl}	makroskopische Probeneigenschaft
ZLI-1695	nematische Flüssigkristallmischung der Fa. Merck, Darmstadt
ZLI-1132	nematische Flüssigkristallmischung der Fa. Merck, Darmstadt
ZLI-1167	nematische Flüssigkristallmischung der Fa. Merck, Darmstadt

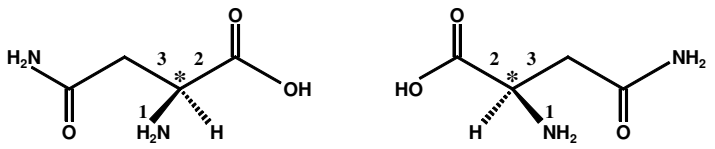
Griechisches Alphabet:

α,β,γ	Euler'sche Winkel
α	Winkel zwischen Dipolmoment und der C_{Aryl}-O-Bindung in 1,1'-Binaphthylen
α	Winkel zwischen der Dipolübergangsmomentrichtung der ^1B_b-Bande und der langen Naphthylachse
$\bar{\alpha}$	mittlere Polarisierbarkeit
δ_{ij}	Kronecker-Symbol
$\Delta\varepsilon$	molarer dekadischer Zirkulardichroismus
$\Delta\Delta\varepsilon$	Amplitude eines Zirkulardichroismus-Couplets
$\Delta\varepsilon_{ij}$	Tensorkoordinate des Zirkulardichroismustensors
$\Delta\varepsilon^A$	Zirkulardichroismus anistroper Proben
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient, Dielektrizitätskonstante
ε_{ij}	Tensorkoordinate des Absorptionstensors
ε_{ii}^*	Tensorkoordinate des Absorptionstensors im Hauptachsensystem des Ordnungstensors
ε_1, ε_2	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient für linear polarisiertes Licht, das parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse der uniaxialen Probe schwingt
ε_α	Exziton-Bande (A→B-Übergang)
ε_β	Exziton-Bande (A→A-Übergang)
ϕ_1, ϕ_2	Diederwinkel in 1,1'-Binaphthylen
φ_1, φ_2	Diederwinkel in 1,1'-Binaphthylen

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$	Schnittwinkel von ausgezeichneten Geraden in 1,1'-Binaphthylen
$\underline{\mu}$	Dipolmoment
$\langle \underline{\mu}_{NnKk} \rangle$	elektrisches Dipolübergangsmoment
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
ψ_1, ψ_2	Winkel zwischen mittleren Sechsringebenen in 1,1'-Binaphthylen
ρ	Dichte
θ	Winkel zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen des 1,1'-Binaphthyls
ϑ	Winkel zwischen zwei Dipolübergangsmomentrichtungen in 1,1'-Binaphthylen
Ω	Molekülorientierung im Raum ($\Omega = \alpha,\beta,\gamma$)

1. Einleitung

Im täglichen Leben tritt oft eine geometrische Eigenschaft in Erscheinung, die für die belebte Welt von großer Bedeutung ist und die man Chiralität nennt. Chiralität bedeutet „Händigkeit“ und ist abgeleitet von „cheir“, dem griechischen Wort für Hand. Chirale Objekte, z.B. menschliche Hände, können auch dann nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden, wenn man - als Gedankenexperiment - die Durchdringung zweier Körper zuläßt [1]. Auch Moleküle können chiral sein und so in zwei spiegelbildlichen Formen vorkommen, die als Enantiomere oder Antipoden bezeichnet werden [2]. Ein Beispiel für ein chirales Molekül ist mit den beiden Enantiomeren oder Antipoden von Asparagin in Abbildung 1 gegeben:



„Links“-Form (*S*-Enantiomer) „Rechts“-Form (*R*-Enantiomer)

Abb. 1. Die beiden spiegelbildlichen Formen des Asparagins (*S*-Enantiomer und *R*-Enantiomer, von griechisch „sinister“ und „rectus“). Durch „*“ werden die asymmetrischen Kohlenstoffatome gekennzeichnet.

Die Wechselwirkung von zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen mit *R*-Konfiguration ist gleich der Wechselwirkung der entsprechenden *S*-Enantiomeren dieser beiden Moleküle aber verschieden von der Wechselwirkung je eines *R*- und eines *S*-Enantiomeren. Diese unterschiedliche Wechselwirkung bezeichnet man als Diastereomerenwechselwirkung [3]. Aufgrund der Diastereomerenwechselwirkung können die Antipoden chiraler Moleküle völlig verschiedene physiologische Wirkungen besitzen, wenn die entsprechenden Rezeptoren chiral sind. Im Falle des Asparagins besitzt das *S*-Enantiomer einen süßen und das *R*-Enantiomer einen bitteren Geschmack [4].

Die Definition der Chiralität als geometrische Eigenschaft wurde 1884 von Lord Kelvin in seinen Baltimore Lectures gegeben [1]:

> *„I call any geometrical figure or group of points 'chiral', and say it has 'chirality', if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought*[1] *into coincidence with itself"*

Diese Definition ist zur Anwendung bei Molekülen gut geeignet und auch heute noch die Basis für eine Klassifikation von Molekülen in chirale und achirale Moleküle. Wenn ein Molekül mehrere Konformere besitzt, ist eine Betrachtung gemäß dieser Definition für jedes Konformer getrennt durchzuführen. Berücksichtigt man alle Konformere von Molekülen findet man, daß die Mehrzahl der Moleküle chiral und nicht achiral ist.

Moleküle sind aus Atomen aufgebaut, Ensemble von Molekülen bilden Phasen und Phasen treten als makroskopische Objekte in Erscheinung. Legt man dies zugrunde, kann man eine Einteilung der Materie in vier Ebenen vornehmen. Dann muß auch in vier verschiedenen Ebenen die Chiralität gesondert betrachtet werden: Erstens die Chiralität der Atome, die auf die schwachen Wechselwirkungen zurückzuführen ist, zweitens die Chiralität der Moleküle, drittens die suprastrukturelle Chiralität, also z.B. die Chiralität einer Positions- und Orientierungsfernordnung in einer flüssigkristallinen Phase, und viertens die Chiralität der äußeren Form, also z.B. die des Habitus von Kristallen [5,6]. Die Chiralität der Moleküle und die der äußeren Form von Objekten kann mit der Definition von Kelvin festgestellt bzw. behandelt werden. Die Chiralität der Atome resultiert aus der schwachen Wechselwirkung und die Definition von Kelvin ist deshalb nicht anwendbar. Auch auf der Ebene chiraler Phasen ergeben sich bei der Anwendung der Kelvin'schen Definition Schwierigkeiten: Betrachtet man beispielsweise zwei Phasen, die aus den beiden Enantiomeren eines cholesterischen Flüssigkristalls aufgebaut sind, so wird das exakte Enantiomer einer Phase im allgemeinen nicht gleichzeitig in der anderen Phase existieren, weil die Zahl der möglichen Zustände sehr groß ist. Eine „annähernd" spiegelbildliche Phase kann jedoch möglicherweise zum gleichen Zeitpunkt gefunden werden. Avnir et al. führten am Beispiel komplexer Systeme, die aus statistischen Bildungsprozessen hervorgehen, eine Erweiterung der Kelvin'schen Definition der Chiralität ein, die zur Anwendung bei chiralen Phasen mit suprastruktureller Chiralität geeignet ist [7,8]:

[1] by rotation and translation of the geometrical figure or the group of points.

Chirality is the inability to make a structure coincide with a statistical realization of its mirror image; the probe dependent measure of this inability is the chirality content of the structure.

Das Vorhandensein von Chiralität führt zu einer Zweiteilung der Welt in eine „Links-“ und eine „Rechts-Welt“. Bei chiralen Objekten besteht dann das Problem der Zuordnung von Objekten zu den beiden Welten: Für Moleküle existieren Regeln, die es erlauben, eine Klassifizierung nach *R*- oder *S*- Konfiguration bzw. *M*- oder *P*-Helizität und somit eine Zuordnung zu den „Teilwelten“ vorzunehmen [2]. Wie von Ruch mit dem sogenannten „Kartoffelproblem“ anschaulich dargelegt wurde, ist dies bei anderen Objekten unmöglich: Die Aufgabe, einen Korb mit linken und rechten Schuhen nach linken und rechten zu sortieren ist sicher lösbar. Hingegen schien es bisher unmöglich einer Kartoffel, die im allgemeinen chiral ist, eine Links- oder Rechtsform zuzuweisen, weil kein Kriterium für diese Zuordnung gegeben werden konnte [9]. Um eine Trennung beliebiger Objekte in Links- und Rechtsformen vorzunehmen, müßte ein Maß für die Chiralität gefunden und angewendet werden. Mit einem von Nordio et al. eingeführten Modell, bei dem die Moleküloberfläche, die mit einer umgebenden Phase wechselwirken kann, und ihre Chiralität quantitativ erfaßt wird, könnte möglicherweise ein Kriterium für eine Einteilung gegeben werden [10-15], wenn bestimmte Voraussetzungen erfüllt sind: Chirale Oberflächen, die im Inneren eines Moleküls liegen, und somit für eine umgebende Phase nicht zugänglich sind, können mit diesem Modell nicht berücksichtigt werden.

Das Vorliegen von Chiralität auf vier verschiedenen Ebenen wirft die Frage auf, ob es eine Übertragung der Chiralität von einer Ebene auf die andere gibt. In bezug auf die Übertragung von Ebene eins nach Ebene zwei, von den Atomen zu den Molekülen, wird diskutiert, daß dieser Chiralitätstransfer die Ursache für die Homochiralität der belebten Welt sein könnte, also die Ursache für das Vorliegen ausschließlich *S*-konfigurierter Aminosäuren [16]. Dieser Chiralitätstransfer ist jedoch sehr klein und es konnte bisher kein eindeutiger experimenteller Nachweis dafür erbracht werden. Der Chiralitätstransfer von Ebene drei nach vier, also die Übertragung von der Phase auf die äußere Form, ist noch wenig untersucht, kann jedoch prinzipiell bei Verbindungen diskutiert werden, die chirale Kristalle bilden. Dabei kann auf der Ebene drei eine suprastrukturelle Chiralität zur Chiralität der Moleküle (Ebene zwei) hinzukommen oder nur die Chiralität der Moleküle auf die Ebene vier übertragen werden. Der Transfer von Ebene zwei nach drei, also von der Chiralität der Moleküle zur

suprastrukturellen Chiralität, der intermolekulare Chiralitätstransfer [17-20], ist zweifelsfrei anhand der chiralen Induktion induziert cholesterischer Flüssigkristallphasen nachgewiesen. Flüssigkristalle sind dabei als ein Aggregatzustand anzusehen, der Eigenschaften der Aggregatzustände fest und flüssig aufweist [21,22]. Die Mehrzahl der bekannten flüssigkristallinen Phasen hat keine dreidimensionale Positionsfernordnung, wie sie Kristalle besitzen, jedoch trotz ihres fluiden Charakters eine Orientierungsfernordnung, die eine isotrope Flüssigkeit nicht besitzt. In nematischen Flüssigkristallen (von griechisch „nema“ = Faden), die keine Positionsfernordnung haben, sind die Moleküle im Mittel parallel zu einer räumlichen Vorzugsrichtung, dem Direktor angeordnet. Löst man eine chirale Verbindung, einen sogenannten Dotierstoff, in einer nematischen Phase, so bildet sich eine induziert cholesterische Phase mit einer helikalen Überstruktur aus. Diesen Vorgang bezeichnet man als chirale Induktion[2] [18]. Enantiomere induzieren hier unter gleichen äußeren Bedingungen Helices mit gleicher Helixganghöhe aber verschiedenem Vorzeichen. Die Bestimmung des Vorzeichens der Helixganghöhe könnte also zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des Dotierstoffes herangezogen werden, wenn Regeln existierten, die das Vorzeichen der Ganghöhe auf eindeutige Art und Weise mit der absoluten Konfiguration des Dotierstoffes korrelieren. Klassische Methoden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration sind die Messung des Zirkulardichroismus (CD) und der optischen Rotationsdispersion (ORD) für Flüssigkeiten, Lösungen oder Gase [24-26] und die Kristallstrukturanalyse nach der Bijvoet-Methode für kristalline Festkörper [27,28]. Die Bijvoet-Methode ist eine absolute Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration, die jedoch den Nachteil hat, daß gute Kristalle benötigt werden und in der Regel das zu untersuchende Molekül ein Schweratom mit einer Massenzahl größer als 15 beinhalten muß (nur in Ausnahmefällen kann die absolute Konfiguration von Molekülen, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, bestimmt werden). CD und ORD sind relative Methoden, d.h. es wird eine molekulare Theorie benötigt, die das Vorzeichen des CD mit der absoluten Konfiguration verknüpft oder es können empirisch aufgestellte Sektor- und Helizitätsregeln verwendet werden [29,30]. Eine Aussage über die absolute Konfiguration kann hier auch nur für den Bereich des Chromophors (von griechisch „chromos“ = Farbe und „phora“ = tragend; die für die Lichtabsorption und somit die Farbigkeit verantwortliche Atom-Gruppierung [31]) und seine Umgebung getroffen werden.

[2] Auch bei der asymmetrischen Synthese [4,23] wird der Ausdruck chirale Induktion benutzt. In beiden Fällen bedeutet der Begriff, daß die Chiralität des Moleküls auf ein achirales System übertragen wird.

Die chirale Induktion induziert cholesterischer Phasen könnte als Alternativmethode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration eingesetzt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß der intermolekulare Chiralitätstransfer stark anisotrop, d.h. richtungsabhängig ist. Um Regeln aufzustellen, muß prinzipiell für jede Verbindungsklasse die Abhängigkeit der chiralen Induktion von der Orientierung des Dotierstoffes in der flüssigkristallinen Phase bekannt sein, da sich bei veränderter Orientierung des Moleküls in der Phase bei gleicher absoluter Konfiguration des Moleküls das Vorzeichen der Helixganghöhe ändern kann [19,20].

2. Problemstellung

Bei der chiralen Induktion induziert cholesterischer Flüssigkristallphasen durch Einlagerung chiraler Dotierstoffe in nematische Phasen erfolgt eine Abbildung der „Information Chiralität“ des Dotierstoffs auf die Phase. Ein Maß für diesen Prozeß, und damit für die Fähigkeit des Dotierstoffes, eine nematische Phase zu verdrillen, ist mit der Helical Twisting Power (HTP) gegeben [32], wobei jedes Konformer eines Dotierstoffes eine eigene HTP besitzt. Trotz einer Vielzahl von HTP-Messungen an Molekülen verschiedenster Stoffklassen [20,33-46] gibt es bisher keine allgemein gültigen Regeln zur Vorhersage des Vorzeichens und der Größe der HTP einer beliebigen Verbindung mit bekannter absoluter Konfiguration. Die Messung der HTP könnte jedoch prinzipiell als Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Moleküls herangezogen werden, wenn es für die jeweils betrachtete Stoffklasse solche Regeln gäbe.

Um Regeln aufzustellen, wie sie beispielsweise für Aminoanthrachinone existieren [17-20], müssen jedoch alle Faktoren, die Vorzeichen und Größe der HTP beeinflussen, betrachtet werden. So hat nicht nur die Struktur des Dotierstoffes sondern auch die der Wirtsphase einen Einfluß auf die HTP eines Dotierstoffes; eine Änderung der Wirtsphase kann auch zu einem Vorzeichenwechsel in der HTP führen. Die Dotierstoff-Moleküle können auf der Grundlage ihrer Struktur in mindestens drei Klassen [20] eingeteilt werden, exemplarische Vertreter aus diesen Klassen sind in der nachfolgenden Aufstellung in Klammern angegeben:

Klasse A: Moleküle mit einem chiralen Zentrum/Element oder mehreren weit voneinander entfernten chiralen Zentren/Elementen. Jedes chirale Zentrum/Element agiert als unabhängige chirale Einheit. (Beispiel: Aminoanthrachinone).

Klasse B: Moleküle mit zwei oder mehr chiralen Zentren/Einheiten, die nahe beieinander liegen. Alle chiralen Zentren/Einheiten zusammen agieren als eine chirale Einheit. (Beispiel: TADDOLe).

Klasse C: Moleküle, die im ganzen chiral sind: inhärent dissymmetrische Moleküle. (Beispiel: 1,1’-Binaphthyle).

Für die Übertragung der Chiralität auf die Phase sind zwei Teilprozesse einzuführen, der intramolekulare Chiralitätstransfer und der intermolekulare Chiralitätstransfer (siehe Kap. 3.3.2.1.1.). Bei Molekülen der Klasse C ist nur der intermolekulare Chiralitätstransfer zu berücksichtigen. Dieser ist stark anisotrop. Eine Änderung der Orientierung der Orientierungsachse x_3^* in bezug auf das Molekülgerüst kann nicht nur die Größe der HTP sondern auch deren Vorzeichen ändern. Für Moleküle der Klasse A (Aminoanthrachinone) wurde gezeigt, daß der Beitrag mehrerer chiraler Zentren nur dann gleich ist, wenn ihre Orientierung in bezug auf die Orientierungsachse gleich ist.

Mit der vorliegenden Arbeit sollte ein Beitrag zur Entwicklung einer Regel, die die absolute Konfiguration mit dem Vorzeichen der HTP des Dotierstoffes verknüpft, für die Stoffklasse der 1,1'-Binaphthyle (Klasse C) geleistet werden. In der Literatur wird diskutiert, daß der Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen die Größe und das Vorzeichen der HTP dieser Verbindungen bestimmt [13,14,35,37]. Außer dem Diederwinkel θ sollten zur Erklärung der HTP dieser Verbindungsklasse drei weitere Faktoren herangezogen werden [47]: Die Orientierung der Orientierungsachse x_3^* muß berücksichtigt werden, wobei geklärt werden sollte inwieweit der Diederwinkel θ einen Einfluß auf die Orientierung der Orientierungsachse hat, insbesondere ob der Vorzeichenwechsel bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, die in 2,2'-Position sterisch aufwendig substituiert sind, durch eine Änderung der Orientierung der Orientierungsachse zustande kommt. Bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen muß weiterhin eine large amplitude motion (LAM [48]) berücksichtigt werden, da diese Verbindungen eine große Freiheit bezüglich der Rotation um die 1,1'-Bindung besitzen. Schließlich sollte für verbrückte 1,1'-Binaphthyle ein weiteres Chiralitätselement berücksichtigt werden: Zu den beiden gegeneinander verdrillten Naphthyl-Ebenen kommt eine dritte Ebene hinzu, die durch das Brückenatom und seine Substituenten gebildet wird.

Um alle vier Faktoren berücksichtigen zu können, sollten literaturbekannte und neue Verbindungen mit gezielten strukturellen Veränderungen synthetisiert werden. Die Diederwinkel θ in Lösung sollten für alle Verbindungen durch Anpassungen der UV- und CD-Spektren nach der Exziton-Methode bestimmt werden. Bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen sollte sich aufgrund der Verbrückung die Struktur in Lösung nicht wesentlich von der Struktur im Festkörper unterscheiden. Für alle Verbindungen sollten deshalb Kristallstrukturanalysen angefertigt werden. Semiempirische Rechnungen zur Bestimmung der Struktur in der

Gasphase sollten die strukturellen Untersuchungen ergänzen. Um aufzuklären, ob der Vorzeichenwechsel in der HTP bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen durch eine veränderte Orientierung der Dotierstoffmoleküle zustande kommt, sollten die Ordnungstensoren für alle untersuchten Dotierstoffmoleküle mittels ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Mit Hilfe der anisotropen UV-Spektroskopie sollten die Ergebnisse der ^{2}H-NMR-Spektroskopie verifiziert werden und Tensorkoordinatenzerlegungen der UV-Spektren durchgeführt werden. Schließlich sollte das Modell von Nordio et al. [10-15] auf die 1,1'-Binaphthyle, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, angewendet werden. Nordio et al. haben für verschiedene 1,1'-Binaphthyle über die Berechnung von Oberflächen- und Helizitätstensoren aus der Struktur bzw. der Oberfläche des Moleküls sowohl die Ordnungstensoren und damit die Orientierung der Moleküle in der nematischen Wirtsphase als auch die HTP der 1,1'-Binaphthyle bestimmt. In der vorliegenden Arbeit sollten mit Hilfe der gemessenen HTP-Werte und der experimentell bestimmten Ordnungstensoren aus der ^{2}H-NMR-Spektroskopie die Tensorkoordinaten eines neu zu definierenden Helizitätstensors, der im Rahmen der Elastizitätstheorie in Analogie zum Modell von Nordio auf theoretischem Weg erhalten wurde, ausschließlich mit Hilfe experimenteller Werte berechnet werden.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Nematische Flüssigkristalle

Der flüssigkristalline Zustand tritt bei Verbindungen, die bestimmte strukturelle Eigenschaften besitzen, zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand auf. Typische Verbindungen, die eine flüssigkristalline Phase besitzen, sind z.B. Alkyl-cyano-biphenyle oder Alkyl-cyano-bicyclohexyle. Bei nicht chiralen stäbchenförmigen (sogenannten calamitischen) Verbindungen, kann man das Auftreten einer nematischen Phase beobachten, die durch ihre Orientierungsfernordnung ausgezeichnet ist. Im Mittel orientieren sich die Moleküle mit ihren längsten Achsen über größere Entfernungen parallel zu einer räumlichen Vorzugsrichtung, dem Direktor, wie in Abbildung 2 dargestellt [22,33,49,51].

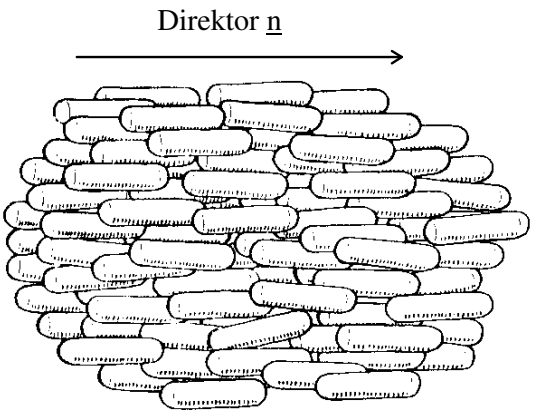


Abb. 2. Anordnung der Moleküle in der nematischen Phase [33].

Die Moleküle bilden größere Bereiche, sogenannte Domänen, innerhalb derer sich die Richtung des lokalen Direktors nicht sprunghaft ändert. Die Domänen beinhalten einige tausend Moleküle und ihre Ausdehnung liegt etwa in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Da an den Domänengrenzen Sprünge im Brechungsindex auftreten, besitzen nematische Flüssigkristalle, deren Domänen nicht z.B. durch elektrische Felder oder entsprechende Oberflächenbehandlung einheitlich orientiert werden, so daß sich eine Unidomäne bildet, ein milchig-trübes Aussehen, das durch die Lichtstreuung an den Domänengrenzen verursacht wird.

3.1.1. Ordnungszustände nematischer Flüssigkristalle

Die Orientierung eines Moleküls in einem anisotropen System, z.B. die Orientierung eines Gastmoleküls, das in einem nematischen Flüssigkristall gelöst ist, kann über die Angabe der Orientierung eines molekülfesten Koordinatensystems in bezug auf ein raumfestes Koordinatensystem beschrieben werden. Die Angabe dieser Orientierung kann mit Hilfe der drei Euler'schen Winkeln erfolgen [52]. Dazu geht man von einer gleichen Orientierung eines molekülfesten Koordinatensystems x_i und eines raumfesten Koordinatensystems x_i' aus. Jetzt werden drei mathematisch positive Rotationen (aktive Transformationen) ausgeführt, zunächst eine Drehung um den Winkel α um die gemeinsamen x_3-Achsen; man erhält neue molekülfeste x_1- und x_2-Achsen. Nun wird um den Winkel β um die neue molekülfeste x_2-Achse, die Knotenlinie K, gedreht, woraus neue molekülfeste Achsen x_1 und x_3 hervorgehen. Die letzte Drehung erfolgt um den Winkel γ um die neue molkülfeste x_3-Achse. Die Definition der Euler'schen Winkel ist in Abbildung 3 veranschaulicht [69], eine sehr ausführliche graphische Darstellung findet sich in [55].

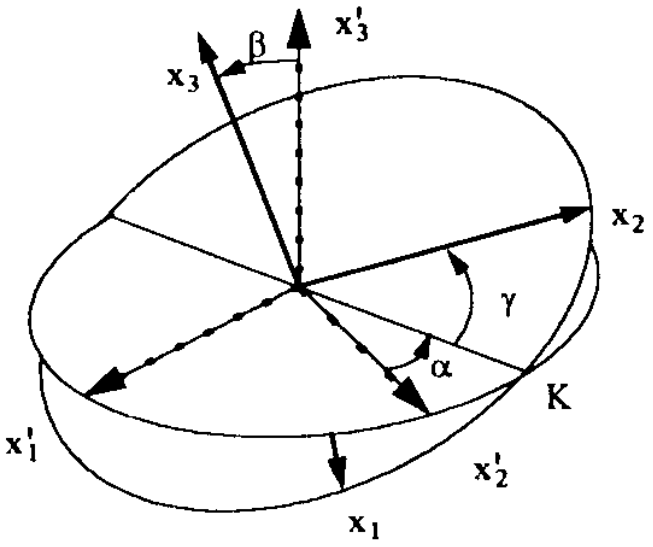


Abb. 3. Definition der Euler'schen Winkel α, β und γ, die die Orientierung eines raumfesten Koordinatensystems x_i' in bezug auf ein molekülfestes Koordinatensystem x_i beschreiben. Die mit K gekennzeichnete Linie wird als Knotenlinie bezeichnet; um sie wird das raumfeste Koordinatensystem um den Winkel β gedreht (Abbildung aus [69]).

Die Richtungskosinusse zwischen den orthonormierten Basisvektoren des raumfesten Koordinatensystems $\underline{e}_1^{'}$, $\underline{e}_2^{'}$ und $\underline{e}_3^{'}$ und den orthonormierten Basisvektoren des molekülfesten Koordinatensystems $\underline{e}_1$, $\underline{e}_2$ und $\underline{e}_3$ bilden die Elemente der Transformationsmatrix a_{ij}, mit der die Transformation der raumfesten Basis in die molekülfeste Basis durchgeführt werden kann:

$$a_{ij} = \underline{e}_i \cdot \underline{e}_j^{'} \tag{1}$$

Die Transformationsmatrix a_{ij} kann man explizit aus den Transformationsmatrizen für die Drehungen um die Winkel α, β und γ erhalten. Die Transformationsmatrix für die Drehung der Basis des raumfesten Koordinatensystems $\underline{e}_1^{'}$, $\underline{e}_2^{'}$ und $\underline{e}_3^{'}$ um den Winkel α ist gegeben durch

$$\left(a_{ij}(\alpha)\right) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{2}$$

die Transformationsmatrix für die Drehung der neuen Basis um den Winkel β lautet

$$\left(a_{ij}(\beta)\right) = \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & -\sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix}, \tag{3}$$

und die Transformationsmatrix für die Drehung der neuen Basis um den Winkel γ ist gegeben durch

$$\left(a_{ij}(\gamma)\right) = \begin{pmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0 \\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Das Produkt dieser drei Transformationen $\underline{\underline{a}}(\gamma)\underline{\underline{a}}(\beta)\underline{\underline{a}}(\alpha)$ führt zur orthonormalen Transformationsmatrix a_{ij} für die gilt [53]:

$$a_{ij}(\Omega) = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Ω steht dabei für eine Molekülorientierung α, β, γ. Die Transformationsmatrix ermöglicht es Vektoren oder Tensoren, die in einem Koordinatensystem angegeben sind (z.B. im raumfesten), in einem transformierten Koordinatensystem anzugeben (z.B. im molekülfesten). Einen Vektor A_i, angegeben im molekülfesten Koordinatensystem, erhält man mit

$$A_i = a_{ij}A'_j \,, \quad (6)$$

wobei A'_j einen Vektor, der im raumfesten Koordinatensystem angegeben ist, und a_{ij} die Transformationsmatrix bezeichnet. Ein Tensor A_{ij}, angegeben im molekülfesten Koordinatensystem, erhält man über

$$A_{ij} = a_{ik}a_{jl}A'_{kl} \quad (7)$$

aus einem Tensor A'_{kl}, der im raumfesten Koordinatensystem angegeben ist, mit der Transformationsmatrix a_{ij} [53].

Die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Orientierung eines Moleküls zwischen Ω und $\Omega + d\Omega$ ist durch die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\Omega)$ gegeben:

$$f(\Omega) = \frac{e^{-\frac{U(\Omega)}{k_B T}}}{Z}. \quad (8)$$

Dabei ist Z die Zustandssumme für die Orientierungsverteilung für die gilt:

$$Z = \int e^{-\frac{U(\Omega)}{k_B T}} d\Omega . \tag{9}$$

Ein Meßwert M' kann durch den Scharmittelwert $\langle X' \rangle$ einer beliebigen Eigenschaft $X'(\tau)$ mit einer stetigen Verteilung mit der Gleichung

$$M' = \langle X' \rangle = \frac{1}{N} \int f(\tau) X'(\tau) d\tau \tag{10}$$

berechnet werden. Der Normierungsfaktor N ergibt sich aus der Normierung der Orientierungsverteilungsfunktion:

$$\int f(\tau) d\tau = 1 . \tag{11}$$

Für eine Moleküleigenschaft, die im molekülfesten Koordinatensystem durch einen Tensor zweiter Stufe X_{ij} beschrieben wird, gilt im raumfesten Koordinatensystem:

$$X'_{kl}(\Omega) = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} a_{ik}(\Omega) a_{jl}(\Omega) X_{ij} . \tag{12}$$

Für den Normierungsfaktor N ergibt sich in diesem Fall $N = \frac{1}{8\pi^2}$ und für die Wahrscheinlichkeit mit der man ein Molekül mit einer Orientierung im Intervall von Ω bis $\Omega + d\Omega$ finden kann

$$\frac{1}{8\pi^2} f(\Omega) d\Omega . \tag{13}$$

Für die Integration über Ω mit $d\Omega = \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma$ gilt:

$$\int \ldots d\Omega = \int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi} \int_{\gamma=0}^{2\pi} \ldots \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma \,. \tag{14}$$

Um den zu X_{ij} zugehörigen Meßwert M' zu erhalten bildet man den Scharmittelwert $\langle X'_{kl} \rangle$ gemäß Gleichung (10) ein und erhält

$$M' = \langle X'_{kl} \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int f(\Omega) \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} a_{ik}(\Omega) a_{jl}(\Omega) X_{ij} d\Omega \,. \tag{15}$$

Führt man nun die Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} ein erhält man

$$g_{ijkl} = \frac{1}{8\pi^2} \int f(\Omega) a_{ik}(\Omega) a_{jl}(\Omega) d\Omega \,, \tag{16}$$

wobei

$$\sum_{k=1}^{3} g_{ijkk} = \delta_{ij} \tag{17}$$

und

$$\sum_{i=1}^{3} g_{iikl} = \delta_{kl} \,. \tag{18}$$

Für eine makroskopische meßbare Größe M' erhält man:

$$M' = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ijkl} X_{ij} \,. \tag{19}$$

Die insgesamt 81 Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} können zu neun Ordnungstensoren zweiter Stufe g_{ijkl} zusammengefaßt werden, die jeweils für ein festes Paar kl festgelegt sind. Werden uniaxiale nematische Phasen untersucht und das raumfeste Koordinatensystem so festgelegt, daß die raumfeste x'_3-Achse mit der optischen Achse des untersuchten Systems zusammenfällt, dann kann eine Eigenschaft des anisotropen Systems,

die auf eine Moleküleigenschaft, die über einen Tensor zweiter Stufe beschrieben wird, wegen $g_{ij11} = g_{ij22}$ mit Hilfe des Ordnungstensors g_{ij33} bestimmt werden. Der Tensor g_{ij33} ist symmetrisch bezüglich i und j und besitzt fünf unabhängige Koordinaten. Er kann durch eine geeignete Transformation des molekülfesten Koordinatensystems diagonalisiert werden, so daß er nur noch drei Koordinaten g^*_{ii33}, die Hauptwerte des Tensors, enthält. Der * bedeutet, daß die Werte auf das Hauptachsensystem des g_{ij33}-Tensors bezogen sind. Die fünf unabhängigen Größen sind dann zwei Hauptwerte des Tensors und drei Winkel der Hauptachsentransformation. Die Zahl der unabhängigen Größen verringert sich bei Molekülen mit Symmetrie. Legt man fest, daß die Konvention

$$g^*_{3333} > g^*_{2233} > g^*_{1133} \tag{20}$$

gelten soll, dann bezeichnet man die x^*_3-Achse, also die Achse zum größten Hauptwert des Ordnungstensors, als Orientierungachse [54,55]. Die Saupe'schen Ordnungsparameter S^* und D^* können über die Orientierungsverteilungskoeffizienten definiert werden [56,57]:

$$S^* = \frac{1}{2}(3g^*_{3333} - 1) = \left\langle \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1) \right\rangle. \tag{21}$$

$$D^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(g^*_{2233} - g^*_{1133}) = \left\langle -\frac{\sqrt{3}}{2}(\sin^2\beta\cos 2\gamma) \right\rangle. \tag{22}$$

Der Saupe'sche Ordnungsparameter S^* ist ein Maß für die mittlere Orientierung der Orientierungsachsen x^*_3 relativ zum Direktor und der Saupe'sche Ordnungsparameter D^* ein Maß für die Abweichung von einer rotationssymmetrischen Verteilung der Moleküle um ihre x^*_3-Achsen; $D^* = 0$ beschreibt also einen Zustand bei dem die Moleküle um ihre Orientierungsachse rotationssymmetrisch verteilt sind. Im isotropen Zustand der Phase erhält man die Werte $S^* = 0$, $D^* = 0$ und bei einer vollständigen Orientierung der Orientierungsachsen für uniaxiale Proben $S^* = 1$, $D^* = 0$. Sind alle Moleküle mit ihrer

Orientierungsachse senkrecht zum Direktor orientiert erhält man $S^* = 0.5$ und D^* kann alle Werte des Definitionsbereichs, der durch Gleichung (25) gegeben ist, annehmen.
Da für den Wertebereich der Orientierungsverteilungskoeffizienten gilt

$$0 \le g^*_{ii33} \le 1, \tag{23}$$

liegen die Ordnungsparameter im Wertebereich

$$-0.5 \le S^* \le 1 \tag{24}$$

bzw.

$$-\frac{1}{\sqrt{3}}(1-S^*) \le D^* \le \frac{1}{\sqrt{3}}(1-S^*)\,. \tag{25}$$

Stellt man alle möglichen Wertepaare (S^*, D^*) graphisch dar, erhält man das sogenannte Ordnungsdreieck, das in Abbildung 4 gezeigt ist.

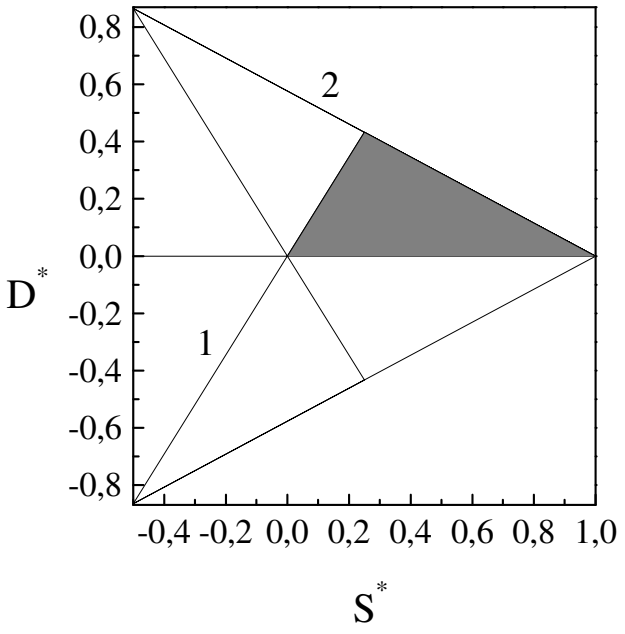


Abb. 4. Ordnungsdreieck mit Unterteilung in sechs Teildreiecke. In dem grau unterlegten Teildreieck gilt die Konvention $g^*_{3333} > g^*_{2233} > g^*_{1133}$. Für Gerade 1 gilt $D^* = \sqrt{3}S^*$ mit $S^* \le 0.25$ und für Gerade 2 gilt $D^* = (1-S^*)/\sqrt{3}$ mit $-0.5 \le S^* \le 1$.

Das Ordnungsdreieck setzt sich aus sechs Teildreiecken zusammen; in jedem Teildreieck gilt eine andere Hierarchie der Hauptwerte des Ordnungstensors. Dies bedeutet, daß ein Teildreieck genügt, um die Ordnung eines Systems zu beschreiben. Jede mögliche Verteilung hat einen Bildpunkt in jedem der Teildreiecke. Bezieht man sich beispielsweise auf das in Abbildung 4 grau unterlegte Teildreieck, so gilt die Konvention, die in Gleichung (20) gegeben ist und die Orientierungsachse ist die x_3^*-Achse. Man sollte sich vergegenwärtigen, daß es einen Informationsverlust darstellt, wenn für eine beliebige Verteilung die Ordnung gemäß der Konvention aus Gleichung (20) beschrieben wird, da für alle Kombinationen von Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ii33}^*, die nicht der Konvention entsprechen, eine Transformation des Koordinatensystems durchgeführt werden muß, so daß die Konvention von Gleichung (20) gilt. Die Information über diese Transformation ist in den schließlich erhaltenen g_{ii33}^* nicht mehr enthalten.

3.2. Cholesterische Flüssigkristalle

3.2.1. Das Modell der cholesterischen Phase nach De Vries

Gemäß dem Modell von Hl. De Vries zur Beschreibung der cholesterischen Phase besteht eine enge Verwandtschaft zwischen der nematischen und der cholesterischen Phase [58]. Man kann sich die cholesterische Phase aus hypothetischen quasinematischen Schichten aufgebaut denken, die gegeneinander um einen Twistwinkel ϕ verdreht sind (siehe Abbildung 5). Die verdrillten Schichten bilden eine helikale Überstruktur, die Phase besitzt also suprastrukturelle Chiralität.

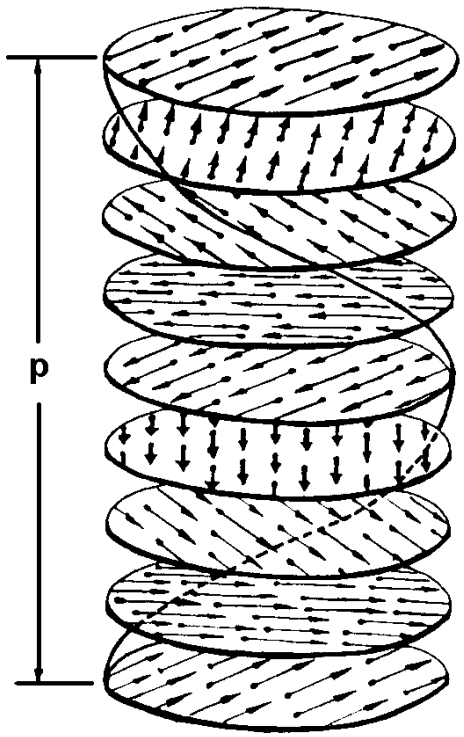


Abb. 5. Modell der cholesterischen Phase nach de Vries. Die cholesterische Phase besteht demnach aus gedachten quasinematischen Schichten, die gegeneinander um einen Winkel gedreht sind (aus [33]). p ist die Ganghöhe (pitch) der cholesterischen Phase.

Der Direktor $\underline{n}$ beschreibt eine Schraubenbewegung um die Helixachse, die mit der optischen Achse der Phase zusammenfällt. Für den Direktor gilt

$$\underline{n} = \begin{pmatrix} \cos q_0 z \\ \sin q_{0z} \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{mit } q_0 = \frac{2\pi}{p}, \tag{26}$$

wobei p die Ganghöhe des Systems bezeichnet. Diese entspricht der Strecke, die entlang der optischen Achse zurückgelegt werden muß, um eine Drehung des lokalen nematischen Direktors um 360° zu erhalten. Die Ganghöhe und ihr Vorzeichen sind die charakteristischen Kenngrößen einer cholesterischen Phase. Für $p \to \infty$ geht die cholesterische Phase in eine nematische Phase über.

Cholesterische Phasen besitzen außergewöhnliche optische Eigenschaften: Wird eine cholesterische Phase entlang der optischen Achse mit polarisiertem Licht durchstrahlt, werden

sehr hohe spezifische Drehwerte gemessen, die um den Faktor 10^3 - 10^4 größer sein können als übliche Werte der optischen Drehung [49,50]. Zur Wellenlänge der Selektivreflexion λ_0 hin steigen die Drehwerte stark an; beim Überschreiten von λ_0 ändert sich das Vorzeichen der Drehung wie in Abbildung 6 dargestellt.

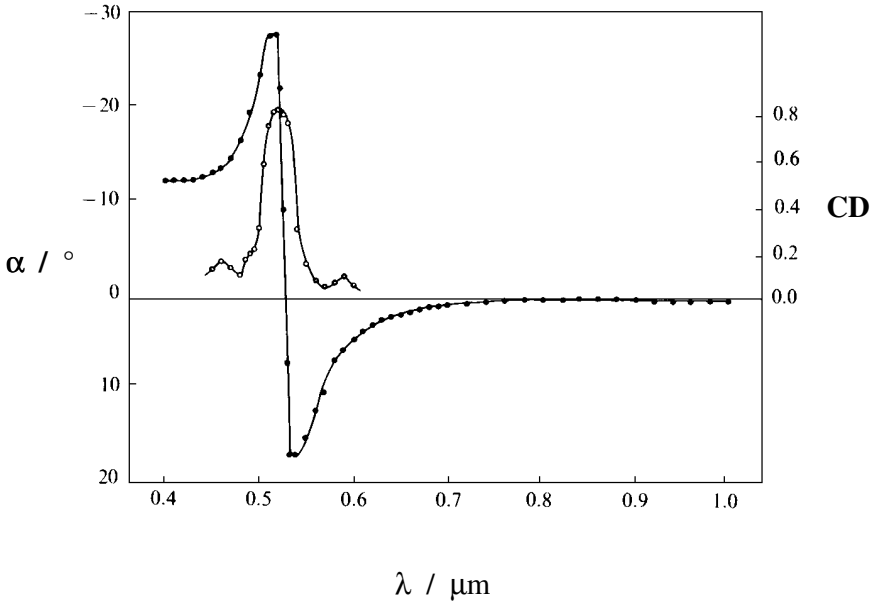


Abb. 6. Optische Drehung α ( ) und Zirkulardichroismus ( ) einer cholesterischen Phase von Cholesterylcinnamat bei T = 177°C mit der Schichtdicke 3 µm [21]. Aufgrund der geringen Schichtdicke erfolgt keine vollständige Reflexion des Lichtes, das den gleichen Drehsinn besitzt wie die cholesterische Phase. Nur dann kann eine optische Drehung gemessen werden, weil bei dickeren Schichten nur zirkular polarisiertes Licht einer Drehrichtung transmittiert wird.

Im Bereich von λ_0 beobachtet man das Auftreten der Selektivreflexion: Das reflektierte Licht dieser Wellenlänge ist zirkular polarisiert mit dem gleichen Drehsinn den auch die cholesterische Phase aufweist, das transmittierte Licht ist mit entgegengesetztem Drehsinn zirkular polarisiert. Ist die Schichtdicke der Probe ausreichend groß, wird das Licht mit gleichem Drehsinn wie die Probe vollständig reflektiert, entsprechend das Licht mit entgegengesetztem Drehsinn vollständig transmittiert. Eine optische Drehung kann dann nicht mehr gemessen werden, der Meßwert des Zirkulardichroismus wäre unendlich. Wenn die Wellenlänge der Selektivreflexion im sichtbaren Bereich liegt, kann man Selektivreflexionsfarben erkennen. Die Farbe hängt von der Ganghöhe der Phase und dem Winkel des einfallendes Lichtes zur optischen Achse ab; bei senkrechter Einstrahlung wird genau die Wellenlänge reflektiert, die dem Produkt aus der Ganghöhe der Phase und dem

Brechungindex entspricht (optische Weglänge $n \cdot p$). Da die Ganghöhe vieler cholesterischer und induziert cholesterischer Phasen temperaturabhängig ist, kann dieses Phänomen zur Temperaturmessung benutzt werden [59].
Die Ganghöhe kann temperaturabhängig nicht nur ihren Wert sondern auch ihr Vorzeichen ändern, man spricht dann von einer Helixinversion. Mischt man zwei cholesterische Flüssigkristalle mit entgegengesetztem Vorzeichen der Ganghöhe in einem geeigneten Mischungsverhältnis, kann die Verdrillung der Phase gerade aufgehoben werden. Eine solche kompensiert-nematische Phase kann auch als Wirtsphase für die chirale Induktion oder für spektroskopische Untersuchungen eingesetzt werden [60-63].

3.3. Induziert cholesterische Flüssigkristalle

3.3.1. Die Helical Twisting Power (HTP)

Chirale Phasen können auch durch Dotieren von achiralen Phasen mit chiralen Dotierstoffen gebildet werden. Löst man einen chiralen Dotierstoff, der selbst kein Flüssigkristall zu sein braucht, in einem nematischen Flüssigkristall wird eine induziert cholesterische Phase gebildet. Diesen Vorgang bezeichnet man als chirale Induktion; hierbei wird die „Information Chiralität“ des Dotierstoffes auf die Phase übertragen (intermolekularer Chiralitätstransfer [17-20]). Die Größe und das Vorzeichen der Ganghöhe der induziert cholesterischen Phase hängen nicht nur vom chiralen Dotierstoff sondern auch von der Wirtsphase ab.
Zur Beschreibung des Verdrillungsvermögens eines chiralen Dotierstoffes wurde von Finkelmann und Stegemeyer die Helical Twisting Power (HTP) als konzentrationsunabhängige Stoffkonstante eingeführt [32]:

$$\mathrm{HTP} = \left(\frac{\mathrm{d}p^{-1}}{\mathrm{d}x} \right)_{x=0} . \qquad (27)$$

Hierbei ist p die Ganghöhe der induziert cholesterischen Phase (pitch) und x der Molenbruch des chiralen Dotierstoffes. Arbeitet man mit kleinen Konzentrationen der Gastsubstanz ($x < 0.1$) ist die Ganghöhe der Phase linear von der Gastkonzentration abhängig und man kann schreiben:

$$\mathrm{HTP} = \frac{1}{p \cdot x}. \tag{28}$$

Deußen et al. fanden bei 1,1'-Binaphthylen nur bis zu Molenbrüchen von 0.04 - 0.05 eine lineare Abhängigkeit der Ganghöhe von der Konzentration der Dotierstoffe [34]. Bei den HTP-Messungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, betrugen die Molenbrüche der 1,1'-Binaphthyle maximal 0.015.

Auch bei induziert cholesterischen Phasen ist die Helixinversion und die Bildung von kompensierten Phasen möglich; letzteres wenn Dotierstoffe mit entgegengesetztem Vorzeichen der HTP in geeignetem Konzentrationsverhältnis eingelagert werden.

Eine allgemeinere Definition der HTP wurde von Kuball et al. entwickelt [19]:

$$(\mathrm{HTP})_e = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e}\right)_{x_e=0} - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^*}}\right)_{x_{e^*}=0}\right\}, \tag{29}$$

wobei e^* das Enantiomer des Gastes e, x_e den Molenbruch des Gastes e und x_{e^*} den Molenbruch des Gastes e^* kennzeichnet. Für achirale Wirtsphasen, z.B. nematische Phasen, gilt

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e}\right)_{x_e=0} = -\left(\frac{\partial p^{-1}}{x_{e^*}}\right)_{x_{e^*}=0} \tag{30}$$

und für die achirale HTP (AHTP)

$$(\mathrm{AHTP})_e = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e}\right)_{x_e=0} + \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^*}}\right)_{x_{e^*}=0}\right\} = 0, \tag{31}$$

d.h. es gilt AHTP = 0. Für eine achirale Verbindung, die z.B. in einer kompensiert-cholesterischen Phase oder einer kompensiert-nematischen Phase gelöst wird, ist die AHTP verschieden von Null [60,64].

Werden in einer nematischen Phase verschiedene chirale Dotierstoffe gelöst oder besitzt ein chiraler Dotierstoff mehrere chirale Konformere kann die HTP als Summe der Beiträge der einzelnen Spezies geschrieben werden:

$$HTP = \sum_i x_i (HTP)_i \,. \qquad (32)$$

Hier ist x_i der Molenbruch und $(HTP)_i$ die HTP der Spezies i.

3.3.2. Modelle und Struktur/Wirkungsbeziehungen zur chiralen Induktion induziert cholesterischer Phasen

Trotz einer Vielzahl existierender HTP-Messungen mit Verbindungen aus verschiedensten Verbindungsklassen [20,33-46] ist es bisher nicht gelungen, eine einheitliche und generell anwendbare Beschreibung zu finden, die es erlaubt, das Vorzeichen und die Größe der HTP einer Verbindung bei Kenntnis der Struktur der Verbindung vorherzusagen. Es ist zwar prinzipiell immer möglich, auf empirische Weise aus den Meßwerten schon untersuchter Verbindungen auf die HTP von neuen Verbindungen zu schließen wenn eine homologe Reihe von Dotierstoffen untersucht wird. Damit ist jedoch keine analytische Beschreibungsform gegeben, die es erlaubt, prinzipiell auch für verschiedene Verbindungsklassen die HTP auf der Grundlage der Struktur des Dotierstoffes zu berechnen. Um diesem Fernziel näher zu kommen, müssen die grundlegenden Phänomene, die für die chirale Induktion relevant sind, verstanden und quantitativ erfaßt werden. Im Folgenden sollen einige ausgewählte Arbeiten besprochen werden, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind und in denen versucht wurde, Modelle zur Bildung von Struktur/Wirkungsbeziehungen für die chirale Induktion aufzustellen.

3.3.2.1. Dotierstoffe mit zentraler Chiralität

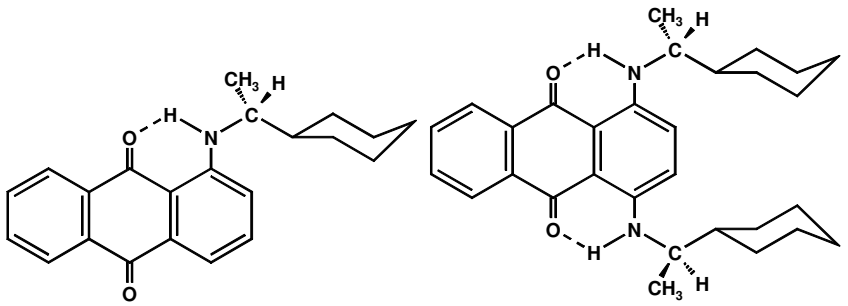
3.3.2.1.1. Die Arbeiten von Kuball et al.

Um Modelle für die Struktur/Wirkungsbeziehungen bei der chiralen Induktion aufzustellen, wurden von Kuball et al. chiral substituierte Aminoanthrachinone untersucht [17-20]. Die Verbindungen bestehen aus einem achiralen Grundgerüst[3] (Anthrachinon-Grundkörper) und chiralen Substituenten; die Grundidee ist hierbei, daß der gleiche chirale Substituent auf verschiedene Art und Weise „in die Phase gehalten“ werden kann, wenn die Substitution an verschiedenen Stellen des Grundgerüstes erfolgt, so daß sich die Orientierungsverteilung durch die unterschiedliche Substitution ändert.

Der Prozeß der chiralen Induktion wird in zwei Teilprozesse zerlegt, den intramolekularen Chiralitätstranfer und den intermolekularen Chiralitätstranfer. Der intramolekulare Chiralitätstransfer ist die Übertragung der Chiralität vom chiralen Zentrum, hier einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, auf den achiralen Rest des Moleküls. Durch diesen Prozeß können chirale Konformere gebildet werden oder eine chirale Verzerrung der elektronischen Struktur des Moleküls erfolgen. Der intermolekulare Chiralitätstranfer ist die Übertragung der Chiralität von der chiralen Spezies - einem Konformer eines Moleküls - auf die flüssigkristalline Phase.

Der intramolekulare Chiralitätstransfer zeigt sich beispielsweise am Zirkulardichroismus (CD) des Charge-Transfer-Übergangs des Anthrachinonchromophors. Der Anthrachinongrundkörper ist ein inhärent symmetrischer Chromophor [65,66]. Nach der Substitution mit chiralen Amino-Substituenten in 1-, 4-, 5- oder 8-Position beobachtet man einen CD, der mit Sektorregeln oder Chiralitätsfunktionen beschreibbar ist. Der intermolekulare Chiralitätstransfer ist stark anisotrop. Vergleicht man verschiedene Mono- und Bis-aminoanthrachinone hinsichtlich ihrer HTP, so zeigt sich, daß gleiche chirale Substituenten nur dann mit gleichem Absolutwert zur HTP beitragen, wenn ihre Orientierung in der Phase gleich ist. Ändert man bei gleichem chiralen Substituenten die Orientierung des Moleküls in der Phase kann sich nicht nur die Größe der HTP sondern sogar ihr Vorzeichen ändern. In Abbildung 7 sind zwei Verbindungen dargestellt, bei denen dieser Effekt beobachtet werden kann.

[3] Gemäß der Kelvin’schen Definition kann eigentlich nur ein ganzes Moleküls als chiral oder achiral bezeichnet werden. Das hier vorgestellte Konzept erfordert jedoch die Unterteilung des Moleküls in zwei Teile von denen einer chiral und einer achiral im Sinne der Definition von Kelvin ist.



a) HTP = -9.6 μm^{-1} b) HTP = 5.7 μm^{-1}

Abb. 7. 1-[(1*R*)-1-Cyclohexyl-ethylamino]-9,10-anthrachinon (a) und 1,4-Bis-[(1*R*)-1-cyclohexyl-ethylamino]-9,10-anthrachinon (b). Die Verbindungen besitzen trotz gleicher absoluter Konfiguration der chiralen Zentren verschiedene Vorzeichen der HTP. Die Angabe der HTP-Werte bezieht sich auf T = 38°C und ZLI-1695 als Lösungsmittel [67].

Um Struktur/Wirkungsbeziehungen für die chirale Induktion aufzustellen, muß man also den intramolekularen Chiralitätstransfer berücksichtigen, da dieser zur Bildung verschiedener chiraler Konformere führen kann, von denen jedes eine eigene HTP besitzt. Aufgrund der Anisotropie des intermolekularen Chiralitätstransfers müssen die Orientierungsachsen (siehe Kap. 3.6.), also die Orientierung des Moleküls in der Phase bestimmt werden, da gleiche chirale Reste bei unterschiedlicher Orientierung verschiedene Beiträge zur HTP liefern (siehe Abbildung 8)

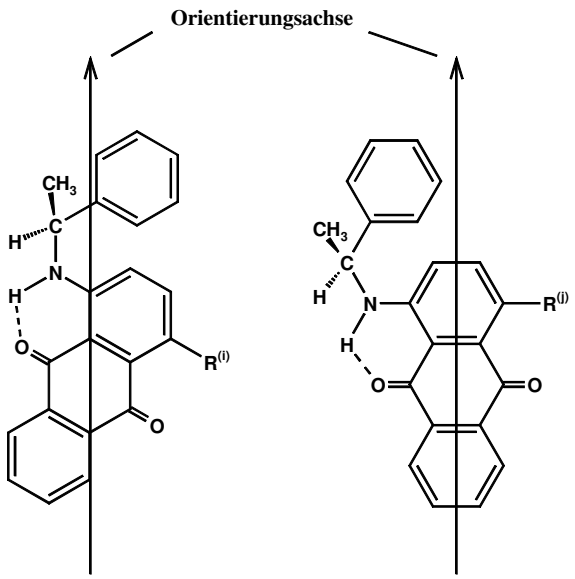


Abb. 8. Anisotropie des intermolekularen Chiralitätstransfers: Zwei gleiche chirale Gruppen tragen nur dann mit dem gleichen Betrag zur HTP bei, wenn ihre Orientierung in der Phase gleich ist. Die Orientierungsachse x_3^* ist die Achse zum größten Hauptwert des Ordnungstensors g_{ij33} (siehe Kap. 3.6.).

3.3.2.2. Dotierstoffe mit axialer Chiralität

3.3.2.2.1. Das Modell von Gottarelli et al.

Im Rahmen einer 1983 publizierten Arbeit untersuchten Gottarelli et al. die chirale Induktion axial chiraler verbrückter 1,1'-Binaphthyle in nematischen Wirtsphasen mit Biphenyl-Strukturelement [35]. Dabei wurde ein Modell zur Übertragung der Chiralität vom Dotierstoff auf die Wirtsphase, d.h. für den intermolekularen Chiralitätstransfer entwickelt. Das Modell geht davon aus, daß die Helizität eines Dotierstoffes mit 1,1'-Binaphthyl-Grundstruktur auf den Flüssigkristall mit Biphenyl-Grundstruktur übertragen wird, indem das Gleichgewicht chiraler Konformere in der Wirtsphase verschoben wird. Zur optimalen Übertragung der Helizität sollen sich Dotierstoff und Wirt mit ihren Aryl-Aryl-Bindungen parallel in der Phase anordnen wie in Abbildung 9 gezeigt ist:

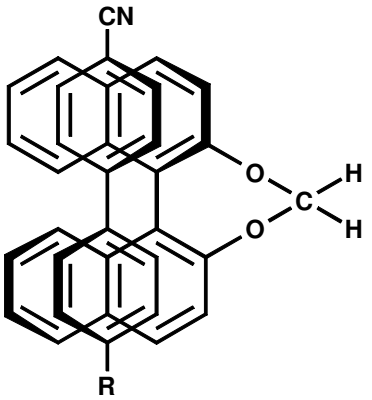


Abb. 9. Übertragung der Chiralität des Dotierstoffes mit 1,1'-Binaphthyl-Grundstruktur auf die nematische Wirtsphase mit Biphenyl-Grundstruktur nach Gottarelli [35].

Durch diese Art der Anordnung soll die Helizität des Dotierstoffes auf das nächste Wirtsmolekül übertragen werden, von diesem Wirtsmolekül auf das nächste usw. Im Prinzip bedeutet das, daß ein Enantiomerengleichgewicht chiraler Rotamere des Wirtes zugunsten desjenigen Enantiomeren verschoben wird, das die gleiche Helizität besitzt wie das Dotierstoffmolekül. Mit diesem Modell ließen sich gemäß Gottarelli auch die hohen HTP-Werte von verbrückten 1,1'-Binaphthylen verstehen, da die Chiralität des Dotierstoffes gleichsam bis weit in die Phase hinein weitergegeben wird wenn wie hier eine strukturelle Ähnlichkeit von Gast und Wirt vorliegt.

Um die vorgeschlagene Orientierung der Gastmoleküle in der Wirtsphase zu beweisen, wurde der Lineardichroismus eines racemischen verbrückten 1,1'-Binaphthyls in einer nematischen Phase gemessen [35,68]. Da der Biphenyl-Flüssigkristall, in dem die HTP-Messungen durchgeführt wurden, im Bereich der Absorptionsbanden des 1,1'-Binaphthyls nicht optisch leer ist, wurde als Lösungsmittel statt dessen ZLI-1167 (eine Mischung von Cyano-bicyclohexanen) und ein nematischer Flüssigkristall mit Perhydrophenanthren-Grundgerüst verwendet. Es wurde die Annahme gemacht, daß sich das Orientierungsverhalten der Dotierstoffe in diesen Flüssigkristallen nicht von dem im Biphenyl-Flüssigkristall unterscheidet. Daß diese Annahme nicht unproblematisch ist, zeigt sich daran, daß für dieselbe 1,1'-Binaphthyl-Verbindung (2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl, in dieser Arbeit als **2** bezeichnet) in verschiedenen Flüssigkristallen sogar verschiedene Vorzeichen der HTP gemessen werden können (siehe [70] und Kap. 5.4.). Die Ergebnisse der Lineardichroismus-Messungen sind in Abbildung 10 und die untersuchte Verbindung in Abbildung 11 dargestellt.

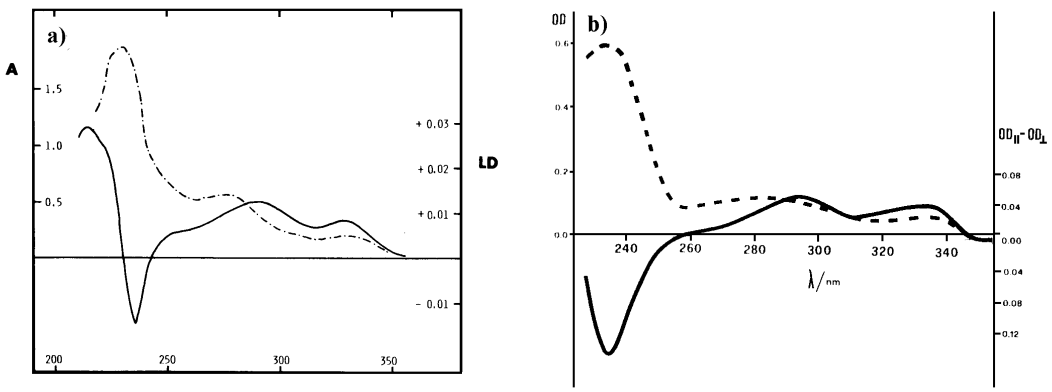


Abb. 10. a) Absorptionsspektrum (-.-.-.-.-) und Lineardichroismus (———) der in Abbildung 11 gezeigten racemischen Verbindung. Messung in einem nematischen Flüssigkristall mit Perhydrophenanthren-Grundgerüst [68],
b) Absorptionsspektrum (--------) und Lineardichroismus (———) der in Abbildung 11 gezeigten racemischen Verbindung. Messung in einem nematischen Flüssigkristall mit Bicyclohexyl-Grundgerüst (ZLI-1167) [35].

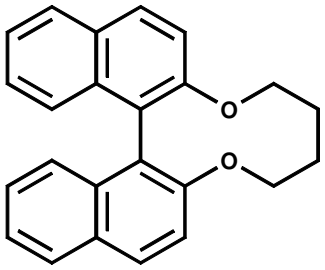


Abb. 11. Die Verbindung 2,3,4,5-Tetrahydro-dinaphtho-[2,1-b:1',2'-d][1,6]-dioxecin, die von Gottarelli et al. für Messungen des Lineardichroismus in racemischer Form eingesetzt wurde [35,68].

Zur Interpretation der Messungen wurde der Ordnungsparameter D* gleich Null gesetzt, was insbesondere bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen problematisch ist, da diese Verbindungen relativ große Ordnungsparameter D* besitzen (D* ≅ 0.25 für die in Abbildung 9 gezeigte Verbindung **4** in ZLI-1695 bei Raumtemperatur, siehe Kap. 5.6. und [92]). Durch die Exziton-Kopplung der ^1B_b-Übergänge der beiden Naphthyl-Gruppen kommt es im 1,1'-Binaphthyl zu einer Aufspaltung des angeregten Zustands in zwei Zustände und man erhält einen β-Übergang, der entlang der C_2-Symmetrieachse des 1,1'-Binaphthyls polarisiert ist, und einen α-Übergang, der in der Ebene senkrecht zur C_2-Symmetrieachse polarisiert ist. Der α-Übergang liegt im langwelligen Bereich der ^1B_b-Bande des 1,1'-Binaphthyls und der β-Übergang im kurzwelligen Bereich (siehe Kapitel 3.5.).

Der Lineardichroismus (LD) ist gegeben durch die Differenz zwischen dem Absorptionskoeffizient für Licht, das parallel zur optischen Achse der uniaxialen Probe polarisiert ist (ε_1) und dem Absorptionskoeffizient für Licht, das senkrecht zur optischen Achse der uniaxialen Probe polarisiert ist (ε_2):

$$LD = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \tag{33}$$

Der Anisotropiegrad R (siehe dazu auch Kapitel 3.4.) ist gegeben durch

$$R = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{3\varepsilon} \tag{34}$$

und unterscheidet sich somit vom Lineardichroismus nur durch den Faktor 3ε (ε ist der Absorptionskoeffizient der isotropen Probe), d.h. die Vorzeichen der beiden Größen sind gleich. Eine andere Darstellung des Anisotropiegrades ist mit Gleichung (35) gegeben:

$$R = \frac{1}{2}(3q_{33}^{*} - 1)S^{*} + \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^{*} - q_{11}^{*})D^{*}. \qquad (35)$$

Die relativen Absorptionskoeffizienten q_{ii}^{*} mit $\sum_i q_{ii}^{*} = 1$ erhält man aus den Tensorkoordinaten des molaren dekadischen Absorptionstensors ε_{ii}^{*} im Hauptachsensystem des Ordnungstensors g_{ii33}^{*} mit

$$q_{ii}^{*} = \frac{\varepsilon_{ii}^{*}}{3\varepsilon}. \qquad (36)$$

Gottarelli argumentiert nun, daß der β-Übergang bei der vorgeschlagenen Orientierung senkrecht zur Orientierungsachse polarisiert ist und deshalb unter Vernachlässigung des Ordnungsparameters D^{*} ein negativer Lineardichroismus zu erwarten ist. Seine Messungen, die in Abbildung 10a und 10b dargestellt sind, sieht er als Bestätigung dieser Auffassung an: In ZLI-1167 (Abbildung 10b) findet er im kurzwelligen Bereich (unterhalb von 250 nm) einen negativen Lineardichroismus bzw. Anisotropiegrad. In dem Flüssigkristall mit Perhydrophenanthren-Grundgerüst findet er im kurzwelligen Bereich des Spektrums einen bisignoiden Verlauf des Lineardichroismus (Abbildung 10a). Gottarelli geht davon aus, daß der Übergang, der zu einem negativen Lineardichroismus führt, der β-Übergang ist. Auf den α-Übergang wird dabei nicht eingegangen. Es ist jedoch zu vermuten, daß der positive Lineardichroismus bei ca. 210 - 220 nm auch in ZLI-1167 zu beobachten gewesen wäre, wenn die Messung noch bis zu niedrigeren Wellenlängen ausgeführt worden wäre. Eigene Messungen an ähnlichen verbrückten 1,1'-Binaphthylen zeigen jedenfalls einen Verlauf des Anisotropiegrades, der dem qualitativen Verlauf des Lineardichroismus in Abbildung 10a sehr ähnlich ist. Dieser Sachverhalt legt die Vermutung nahe, daß der bisignoide Verlauf des Lineardichroismus auf die beiden unterschiedlich polarisierten Übergänge α und β zurückzuführen sind.

Nimmt man an, daß die von Gottarelli vorgeschlagene Orientierung der Verbindung in der flüssigkristallinen Phase richtig ist, demnach die Orientierungsachse x_3^* (i.e. die Achse zum größten Hauptwert des Ordnungstensors, siehe Kapitel 3.6.) entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung liegt und unter der Annahme, daß die x_2^*-Achse entlang der C_2-Symmetrieachse liegt, ist der Verlauf des Lineardichroismus wie folgt zu interpretieren: Der α-Übergang (im langwelligen Bereich der ^1B_b-Bande, ca. 230 - 240 nm in Abbildung 10a) ist in der x_1^*, x_3^*-Ebene polarisiert, kann je nach Polarisationsrichtung, die vom Winkel zwischen der langen Naphthalin-Achse und der Richtung des Übergangsmomentes des ^1B_b-Übergangs in der Naphthyl-Gruppe abhängt, bzw. Größe von S^* und D^* positiv oder negativ sein und ist im vorliegenden Fall negativ. Der β-Übergang ist entlang der x_2^*-Richtung polarisiert. Das Vorzeichen dieses rein-polarisierten Übergangs hängt dann nur noch von der Größe bzw. den Größenverhältnissen von S^* und D^* ab. Zieht man zum Vergleich die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Verbindung **4** heran (siehe Kapitel 4.2.2.), so würde man für diese Verbindung mit $S^* \approx 0.3$ und $D^* \approx 0.25$ (siehe Kapitel 5.6.) einen positiven Lineardichroismus bzw. Anisotropiegrad im kurzwelligen Bereich des β-Übergangs bei Wellenlängen von ca. 210 - 220 nm erhalten, was auch eigene Messungen und die Messung von Gottarelli im Flüssigkristall mit Perhydrophenanthren-Grundgerüst zeigt (Abbildung 10a).

Dies bedeutet schließlich, daß die von Gottarelli postulierte Orientierung der in Abbildung 11 dargestellten Verbindung in der flüssigkristallinen Phase richtig ist. Die Beweisführung kann jedoch nicht unter Vernachlässigung des Ordnungsparameters D^* und des α-Überganges erfolgen. Hier führt die Interpretation des negativen Lineardichroismus im Bereich des α-Übergangs als Lineardichroismus des β-Übergangs in Kombination mit der Vernachlässigung von D^* trotzdem zur richtigen Aussage über die Orientierung des Moleküls.

Um die Verschiebung des Enantiomerengleichgewichtes in der Wirtsphase zu zeigen, wurde von 1,1'-Binaphthyl-Derivaten die spezifische Drehung bei 589 nm in verschiedenen Lösungsmitteln, die zum Teil ein Biphenyl-Strukturelement besitzen, untersucht [71]. Es wurde gefunden, daß die Drehwerte in Lösungsmitteln mit Biphenyl-Strukturelement höher sind, was als Beweis dafür gewertet wurde, daß die Gleichgewichtsverschiebung, die für die nematische Wirtsphase postuliert wird, auch im isotropen Lösungsmittel stattfindet.

Allerdings wurde die Drehung nur bei einer Wellenlänge bestimmt; der Meßeffekt setzt sich jedoch aus den Beiträgen verschiedener Cotton-Effekte zusammen. Um einen endgültigen Beweis für die Gleichgewichtsverschiebung zu erbringen, müßte zum einen das gesamte Spektrum detektiert werden. Zum anderen sollten die Effekte von Dotierstoff und Lösungsmittel getrennt werden, d.h. gezeigt werden, daß die beobachtete Änderung des Drehwertes kein Effekt des Dotierstoffes unter dem Einfluß des Lösungsmittels ist, sondern tatsächlich auf einer Gleichgewichtsverschiebung chiraler Konformere des Lösungsmittels beruht. Dazu müßte eine solche Gleichgewichtsverschiebung im Lösungsmittel durch eine Störung ohne Anwesenheit der Dotierstoffe herbeigeführt werden und das Spektrum des derart veränderten Lösungsmittels detektiert werden.

Labes et al. lagerten verschiedene racemisch achirale [3] Dotierstoffe, wie z.B. Biphenyle, Terphenyle und Quaterphenyle, in eine Reihe von induziert cholesterischen und cholesterischen Phasen ein und fanden dabei eine Verkleinerung der Ganghöhe der Systeme [72-75]. Dieser Effekt wurde analog zum Modell von Gottarelli mit einer Verschiebung des Gleichgewichtes von chiralen Rotameren im racemisch achiralen Dotierstoff zugunsten eines Enantiomeren erklärt und schien somit die Aussage des Modells von Gottarelli zu stützen. Spätere Untersuchungen zeigten allerdings, daß der Effekt nicht nachweisbar ist [19,76].

In der Computersimulation wurde ein ähnlicher Effekt von Memmer et al. gefunden [77]: In einem System aus Gay-Berne-Dimeren mit D_2-Symmetrie, die eine freie Drehbarkeit um die Verbindungsachse der Gay-Berne-Teilchen besitzen und die in eine Phase aus starren, D_2-symmetrischen Gay-Berne-Dimeren mit *P*-Helizität bzw. *M*-Helizität eingelagert wurden, konnte bei den Dimeren mit freier Drehbarkeit ein Überschuß von *P*-helikalen bzw. *M*-helikalen Rotameren nachgewiesen werden. Im Unterschied zur chiralen Induktion lagen hier jedoch wie oben erwähnt die starren Gay-Berne-Dimere („Dotierstoff“) gegenüber den frei drehbaren Dimeren im Überschuß vor, also im Vergleich zur chiralen Induktion umgekehrte Mengenverhältnisse von „chiralem Gast“ und „racemisch achiralem Wirt“.

Auf der Grundlage des oben vorgestellten Modells für die chirale Induktion bei 1,1'-Binaphthylen wurde von Gottarelli eine ein-eindeutige Korrelation zwischen der Händigkeit bzw. der Helizität der induziert cholesterischen Phase und der Helizität bzw. der absoluten Konfiguration des 1,1'-Binaphthyl-Dotierstoffes aufgestellt, d.h. die Bestimmung des Vorzeichens der Ganghöhe einer induziert cholesterischen Phase mit 1,1'-Binaphthyl-Dotierstoff ist dann eine Möglichkeit zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des verbrückten 1,1'-Binaphthyls:

Tab. 1. Korrelation zwischen der absoluten Konfiguration verbrückter 1,1'-Binaphthyle und der Helizität der von diesen Verbindungen induzierten cholesterischen Phase (nach Gottarelli [35]).

Absolute Konfiguration des verbrückten 1,1'-Binaphthyls	Helizität der induziert cholesterischen Phase
R	*M*
S	*P*

Von dieser experimentell gefundenen ein-eindeutigen Korrelation für verbrückte 1,1'-Binaphthyle ist bis heute keine Ausnahme bekannt; eine Bestätigung des Modells von Gottarelli kann darin aber nicht gesehen werden.

In einer weiteren Arbeit [37] wurde die HTP unverbrückter 1,1'-Binaphthyle untersucht und festgestellt, daß für diese Dotierstoffe keine generell gültige Aussage über die Helizität der induziert cholesterischen Phase bei bekannter absoluter Konfiguration des 1,1'-Binaphthyl-Dotierstoffes möglich ist, d.h. bei gleicher absoluter Konfiguration können unverbrückte 1,1'-Binaphthyle cholesterische Phasen verschiedener Helizität induzieren. Es wurde gefunden, daß eine Vorzeichenumkehr in bezug auf die Korrelation, die für die verbrückten 1,1'-Binaphthyle aufgestellt wurde, bevorzugt dann stattfindet wenn in 2,2'-Position sterisch aufwendige Reste, z.B. mit Brom-Atomen, substituiert sind. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes wurde davon ausgegangen, daß ein unverbrücktes 1,1'-Binaphthyl, das kleine Substituenten in 2,2'-Position trägt, in der Phase in einer cisoiden Konformation vorliegt (d.h. für den Winkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen gilt: $0° < \theta < 90°$), wenn sich sterisch aufwendige Substituenten in 2,2'-Position befinden jedoch in einer transoiden Konformation ($90° < \theta < 180°$). Bei gegebener absoluter Konfiguration, z.B. *S*-Konfiguration, soll das 1,1'-Binaphthyl in der cisoiden Konformation *P*-Helizität besitzen, in der transoiden Konformation jedoch *M*-Helizität, wie in Abbildung 12 (aus [37]) dargestellt.

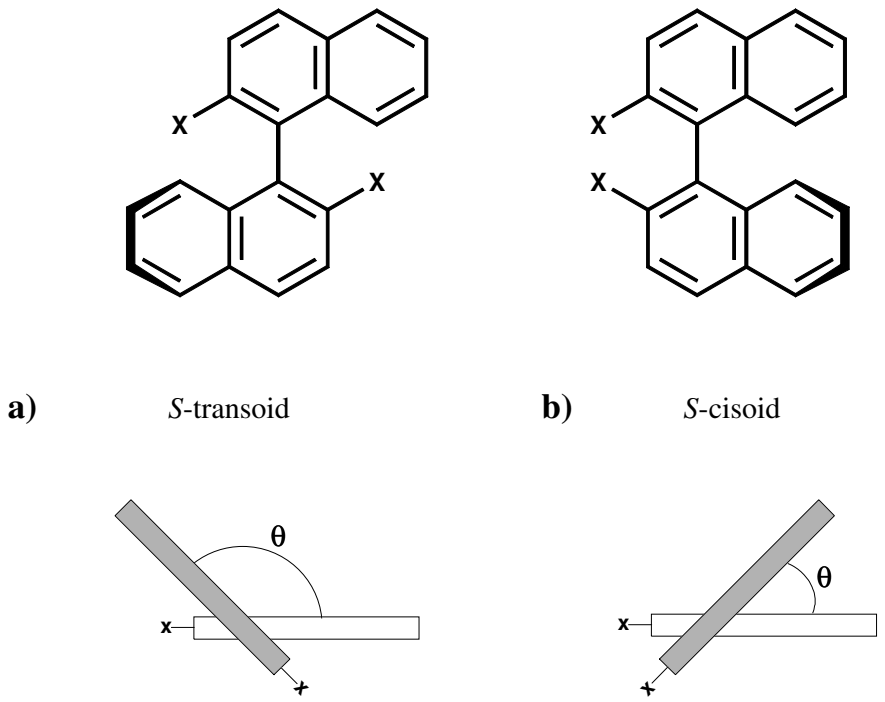


Abb. 12. a) Transoide Konformation (90° < θ < 180°) und b) cisoide Konformation (0° < θ < 90°) eines 2,2'-disubstituierten 1,1'-Binaphthyls mit *S*-Konfiguration. Nach Gottarelli wird der transoiden Konformation *M*-Helizität und der cisoiden Konformation *P*-Helizität zugeordnet.

Diese unterschiedliche Helizität des Dotierstoffes soll sich gemäß Gottarelli auf die Phase übertragen und demzufolge sollen verschiedene Vorzeichen der HTP resultieren. Legt man die Regeln von Cahn, Ingold und Prelog [2] für Atropisomere zugrunde, so ist diese Interpretation fragwürdig, weil sich die absolute Konfiguration des 1,1'-Binaphthyls beim Übergang von θ < 90° (cisoid) zu θ > 90° (transoid) nicht ändert. Ein *R*-konfiguriertes 1,1'-Binaphthyl (-180° < θ < 0°) besitzt nach Cahn, Ingold und Prelog *M*-Helizität und ein *S*-konfiguriertes (0° < θ < 180°) besitzt *P*-Helizität. Berücksichtigt man dies, ist die von Gottarelli gegebene Erklärungsmöglichkeit nicht geeignet, um die Vorzeichenumkehr bei der HTP von 1,1'-Binaphthylen zu verstehen (siehe auch Kap. 6.3.).

In einer weiteren Arbeit von Gottarelli wurde die HTP von Heptalen-Derivaten untersucht [39], deren Grundkörper dabei als C_2-symmetrischer „Propeller“ angesehen wurde. Für die Festlegung der absoluten Konfiguration des Heptalens betrachtet man die Verdrillung des

Heptalens entlang der gemeinsamen Bindung beider Siebenring-Einheiten, also den Diederwinkel (C_5,C_{5a},C_{10},C_{10a}) (siehe Abbildung 13, Helizität entlang der x-Achse). Das in Abbildung 13 dargestellte Heptalen besitzt also *P*-Helizität. Lagert man ein Heptalen als Dotierstoff in einen Biphenyl-Flüssigkristall ein, so kann jedoch der Flüssigkristall je nach Orientierung des Heptalens verschiedene Helizitäten „abgreifen“, d.h. im Biphenyl-Grundkörper können verschiedene Helizitäten gefunden werden, wenn sich das Heptalen mit der x-Achse (siehe Abbildung 13) bzw. der y-Achse entlang des nematischen Direktors orientiert. Lagert sich der Biphenyl-Flüssigkristall mit der Aryl-Aryl-Bindungsachse entlang der x-Achse (Fall a in Abbildung 13) so findet man im Biphenyl-Grundkörper des Flüssigkristalls *P*-Helizität. Lagert sich der Flüssigkristall mit der Aryl-Aryl-Bindungsachse entlang der y-Achse (Fall b in Abbildung 13), so findet man im Biphenyl-Grundkörper des Flüssigkristalls *M*-Helizität.

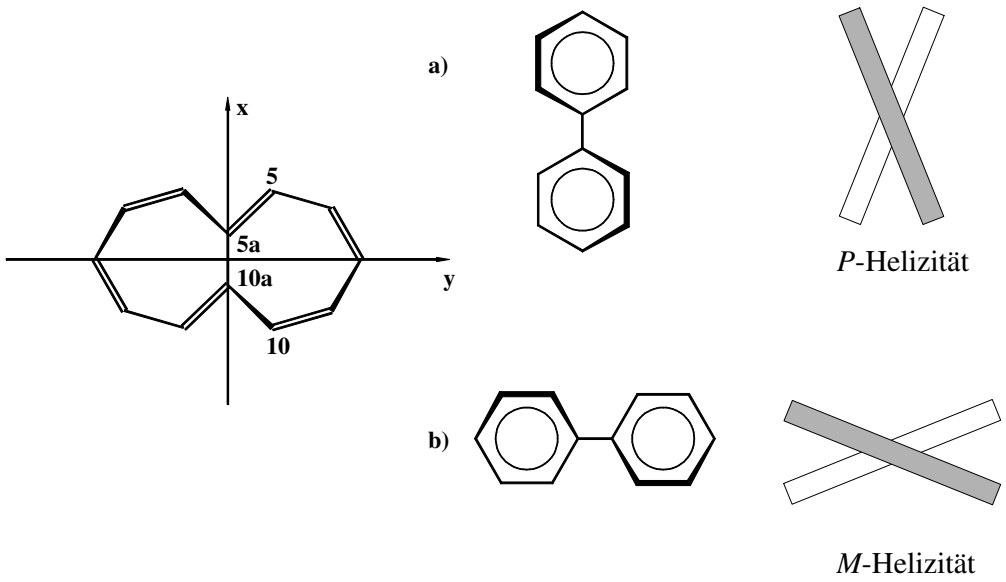


Abb. 13. Verschiedene Orientierungen eines Dotierstoffes mit Heptalen-Struktur (hier mit *P*-Helizität) führen zu verschiedenen Helizitäten der Phase weil der nematische Flüssigkristall mit Biphenyl-Struktur unterschiedliche Helizitäten des Dotierstoffes „abgreift“ (aus [39]).

Daß bei den Heptalenen hauptsächlich der verdrillte Heptalen-Grundkörper für die HTP verantwortlich ist, zeigt sich daran, daß zwei substituierte Heptalene mit gleicher Verdrillung des Grundkörpers und *R*- bzw. *S*-konfigurierter Seitenkette nahezu die gleiche HTP besitzen (siehe Abbildung 14).

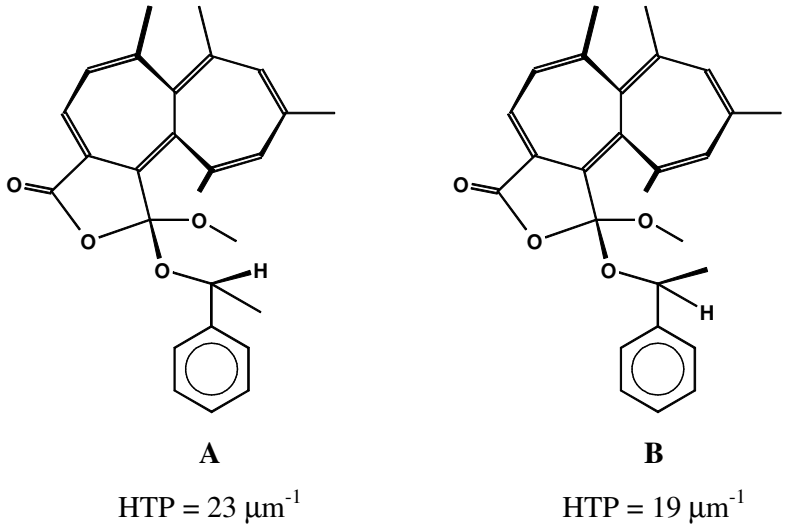
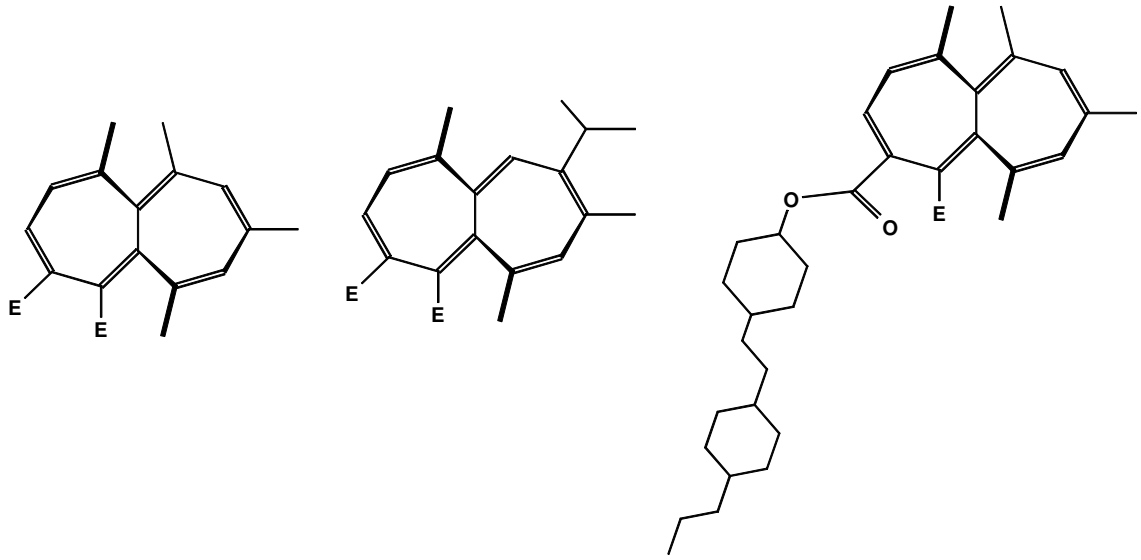


Abb. 14. Die Heptalen-Verbindungen **A** und **B** und die HTP-Werte der Verbindungen in E7 bei Raumtemperatur [39]. Das Vorzeichen der HTP ist gleich obwohl sich die absolute Konfiguration des chiralen Zentrums in der Seitenkette ändert.

Ändert man durch geeignete Substitution jedoch die Orientierung des Heptalens in der Phase, so daß der nematische Direktor im Fall von **A** entlang der x-Achse liegt (vergleiche Abbildung 13) und im Fall von **E** (siehe Abbildung 15) entlang der y-Achse, so dreht sich das Vorzeichen der HTP um. Dieser Prozeß entspricht einem „Drehen der Orientierungsachse um 90°“ [57]. Um die postulierten Orientierungen zu beweisen, wurden wiederum Messungen des Lineardichroismus in ZLI-1167 herangezogen, wobei wieder die schon erwähnte Einschränkung bezüglich der Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf die Verhältnisse im Biphenyl-Flüssigkristall gilt. Untersucht wurden die Verbindungen **C**, **D** und **E** (Abbildung 15) wobei in einer qualitativen Betrachtung festgestellt wurde, daß die Lineardichroismus-Spektren von **D** (HTP < 0) und **E** (HTP < 0) sehr ähnlich sind und sich von dem Lineardichroismus-Spektrum von **C** (HTP > 0) stark unterscheiden. Damit liegt nach Meinung der Autoren nahe, daß die Orientierungen von **D** und **E** gleich sind und von der Orientierung von **C** abweichen; durch die unterschiedliche Orientierung greift die Phase verschiedene Helizitäten des Dotierstoffes ab und es werden verschiedene Vorzeichen der HTP erhalten.



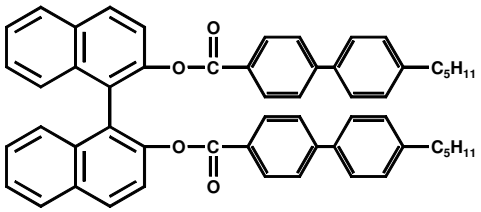
C	**D**	**E**
HTP = 1.5 μm^{-1}	HTP = -0.6 μm^{-1}	HTP = -27 μm^{-1}

Abb. 15. Die Heptalen-Verbindungen **C**, **D** und **E** und die HTP-Werte der Verbindungen in E7 bei Raumtemperatur (E = $COOCH_3$) [39].

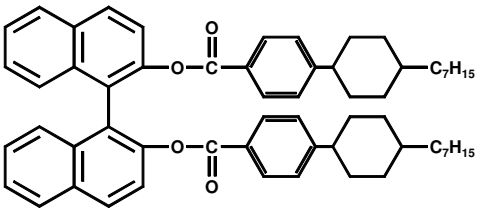
In einer neuen Arbeit wurden die oben diskutierten Betrachtungsweisen mit vergleichbarem Resultat auf Biphenanthryle und Helicene ausgedehnt [43]: Unverbrückte 4,4'-Biphenanthryle mit *R*-Konfiguration besitzen positive HTP-Werte, es wird ihnen dementsprechend eine transoide Konformation zugeordnet, verbrückte 4,4'-Biphenanthryle besitzen negative HTP-Werte also eine cisoide Konformation im Rahmen des Modells von Gottarelli. *M*-Helicene ähneln von ihrer Molekülform her den verbrückten *R*-Biphenanthrylen, ihre HTP-Werte sind dementsprechend negativ. Erstmals wurde für die Biphenanthryle und Helicene eine „innere Verdrillung" in Betracht gezogen, d.h. nicht nur die Verdrillung zweier als planar angesehene Aryl-Fragmente gegeneinander („core helicity") sondern auch die Verdrillung innerhalb der Phenanthryl-Einheiten („phenanthryl helicity") wurde betrachtet. Es zeigte sich, daß die Verdrillung der Phenanthryl-Gruppen dieselbe Helizität aufweist wie die „core helicity".

3.3.2.2.2. Die Arbeiten von Heppke et al.

In einer Arbeit von Heppke et al. über chirale mesogene Ester verschiedener Diole wurde über unverbrückte Ester des 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyls (in dieser Arbeit als **1** bezeichnet) berichtet, die eine Vorzeichenumkehr der HTP in bezug auf die von Gottarelli aufgestellte Korrelation für verbrückte 1,1'-Binaphthyle aufweisen [38]. Die in Abbildung 16 dargestellten Verbindungen **F** und **G** besitzen für *R*-Konfiguration eine HTP von 237.6 μm^{-1} (**F** in ZLI-1132, Merck) und 187.4 μm^{-1} (**G** in RO-TN 404, Hoffmann/La-Roche). Das sind die höchsten bisher gemessenen HTP-Werte von 1,1'-Binaphthylen, die eine Vorzeichenumkehr der HTP in bezug auf die Korrelation von Gottarelli, die die Helizität des 1,1'-Binaphthyls mit der Helizität der Phase verknüpft, besitzen (siehe Tab. 1).



F



G

Abb. 16. 4'-Pentyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbonsäure-[1,1'-binaphthalin]-2,2'-diylester (**F**) und 4'-[4'-Heptyl-1-cyclohexyl]-phenyl-4-carbonsäure-[1,1'-binaphthalin]-2,2'-diylester (**G**).

3.3.2.2.3. Die Arbeiten von Rosini et al.

Rosini et al. untersuchten die in Abbildung 17 dargestellten Aminoderivate von 1,1'-Binaphthyl [40].

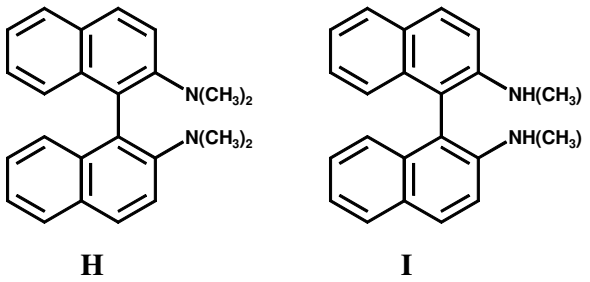


Abb. 17. 2,2'-Dimethylamino-1,1'-binaphthyl (**H**) und 2,2'-Methylamino-1,1'-binaphthyl (**I**).

Die HTP-Werte der *R*-konfigurierten Verbindungen **H** und **I** betragen in der Biphenyl-Flüssigkristallmischung E7 -5.9 μm^{-1} bzw. -1.1 μm^{-1}. Von Verbindung **H** wurde die Kristallstruktur bestimmt, der Winkel zwischen den beiden Naphthyl-Ebenen beträgt im Kristall 71°. In einem Molecular Modeling (MMX-Programm) wurde für Verbindung **H** für diesen Winkel ein Wert von 75° erhalten. Für Verbindung **I** wurde mit dem MMX-Programm ein Diederwinkel von 95° gefunden. Von beiden Verbindungen wurden die CD-Spektren in Acetonitril gemessen; beide Verbindungen besitzen ein negatives Couplet (negativer erster Cotton-Effekt und positiver zweiter Cotton-Effekt [79], siehe Kap. 3.5.). Um zu verifizieren, daß die Konformation in Lösung etwa der Konformation mit der niedrigsten Energie aus dem Modeling entspricht, wurden die CD-Spektren berechnet, wobei die Molekülgeometrien aus dem Modeling zugrunde gelegt wurden. Die 1,1'-Binaphthyle wurden dabei als Dimere der entsprechenden Grundkörper, also der entsprechend 2-substituierten Naphthaline angesehen und deren Dipolstärken bzw. UV-Spektren bei der Berechnung berücksichtigt. Für beide Verbindungen konnte eine gute Übereinstimmung der berechneten Spektren mit den experimentellen Spektren gefunden werden, was als Indiz dafür gewertet wurde, daß in Lösung gleiche oder ähnliche Konformationen vorliegen wie die aus MMX-Rechnungen erhaltenen.

Die HTP-Werte von **H** und **I** wurden in bezug auf das Modell von Gottarelli interpretiert: Bei **H** mit HTP = -5.9 μm^{-1} und θ = 75° liegt noch eine cisoide Konformation vor, demgemäß findet man eine negative HTP mit größerem Absolutwert als bei **I**. Bei **I** hingegen (HTP = -1 μm^{-1}, θ = 95°) stehen die beiden Naphthyl-Einheiten nahezu senkrecht, man befindet sich also am Übergang von cisoider Konformation nach transoider Konformation und findet dementsprechend einen HTP-Wert, der nahe bei Null liegt.

In einer weiteren Arbeit von Rosini et al. wurde 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**1**) sowie fünf Monoether und vier Diether von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl mit *S*-Konfiguration untersucht [41]. Alle Verbindungen zeigten in Tetrahydrofuran (THF) ein qualitativ vergleichbares CD-Spektrum mit negativem Couplet. Bei den HTP-Messungen der Verbindungen in einem Flüssigkristall mit Biphenyl-Strukturelement ergab sich folgendes Bild: 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**1**) besaß den höchsten HTP-Wert, die Werte der Monoether waren sehr ähnlich, was als Indiz dafür gewertet wurde, daß bei allen eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vorliegt[4] . Der Diederwinkel sollte dann nämlich für alle Monoether sehr ähnlich sein und demzufolge auch die HTP. Zwei der Diether-Verbindungen zeigten positive HTP-Werte (2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl, **3**, und 2,2'-Didodecyl-1,1'-binaphthyl, **J**), also einen Vorzeichenwechsel in der HTP in bezug auf die von Gottarelli aufgestellte Korrelation für verbrückte 1,1'-Binaphthyle (siehe Tab. 1). Als Erklärung wurde in Übereinstimmung mit dem Modell von Gottarelli eine transoide Konformation des Binaphthyls bedingt durch die sperrigen Substituenten angeführt. Für die weitere Betrachtung werden in Tabelle 2 die HTP-Werte und die CD-Daten gegenübergestellt.

Tab. 2. HTP-Werte in K15 bzw. E7 und CD-Daten in THF von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**1**), 2,2'-Diisopropoy-1,1'-binaphthyl (**3**) und 2,2'-Didodecyl-1,1'-binaphthyl (**J**) (aus [41]).

Verb.	HTP / μm^{-1}	Flüssigkristall	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{min}$	$\Delta\varepsilon_{max}$
1	-32	K 15	368	-219	149
3	8.2	E7	406	-247	159
J	22	E7	415	-245	170

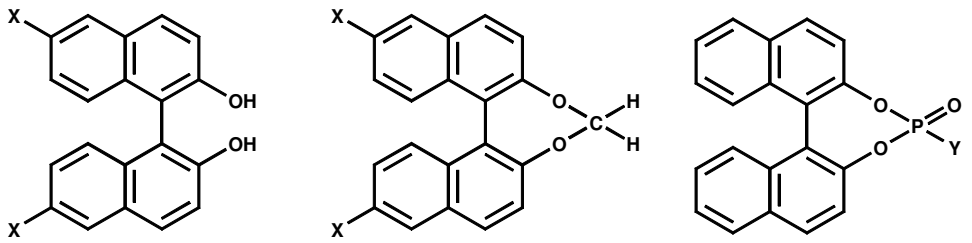
Im Rahmen des Gottarelli'schen Modells müßte aufgrund der HTP-Daten 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**1**) eine cisoide Konformation (θ signifikant kleiner als 90°) und 2,2'-Didodecyl-1,1'-binaphthyl (**J**) eine transoide Konformation (θ signifikant größer als 90°) zugeordnet werden. Nimmt man an, daß sich die Konformationen der Verbindungen im

[4] Als Beweis wurde die Konzentrationsunabhängigkeit der Resonanzfrequenz des Wasserstoffatome der Hydroxyl-Gruppen im ^{1}H-NMR angeführt. Ein solches Experiment beweist jedoch nur, daß keine intermolekulare Wasserstofbrückenbindung vorliegt [84].

Flüssigkristall und in Acetonitril nicht wesentlich unterscheiden, so stehen die CD-Werte der Verbindungen **1**, **3** und **J** dazu im Widerspruch, da die Amplituden der Couplets sehr ähnlich sind, was bei deutlich verschiedenen Diederwinkeln θ nicht der Fall sein dürfte [80].

3.3.2.2.4. Die Arbeiten von Deußen et al.

Deußen et al. untersuchten die Temperaturabhängigkeit der HTP einer Reihe von unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen, die in 6,6'-Position substituiert sind (siehe Abbildung 18) [34].



K **L** **M**

Abb. 18. Von Deußen et al. und Shibaev et al. untersuchte 6,6'-substituierte 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyle (**K**), 6,6'-substituierte Dinaphtho-[1,3]-dioxepine (**L**) und 1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl-phosphorsäure-derivate (**M**).

Es zeigte sich, daß die HTP-Werte der verbrückten Verbindungen (**L**) deutlich höher sind als die der unverbrückten Analoga (**K**) und daß die HTP mit der Größe der Substituenten X zunimmt . Dieser Befund ergab sich auch bei einer Arbeit von Shibaev, der Derivate von 1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl-phosphorsäure (Abbildung 18, **M**) untersuchte und eine Zunahme der HTP bei Vergrößerung des Substituenten Y und bei der Einführung von starreren oder mesogenen Resten fand [85]. Weiterhin besitzen unverbrückte und verbrückte 1,1'-Binaphthyle mit gleichem Rest in 6,6'-Position in den Flüssigkristallen LC 1277 und LC 1630 (NIOPIK, Rußland) verschiedene Vorzeichen der HTP. In ZLI-1695 besitzen die unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthyle das gleiche Vorzeichen der HTP, allerdings wurden hier nur für zwei unverbrückte 1,1'-Binaphthyle HTP und Drehsinn der Phase angegeben.

In einem Molecular Modeling mit dem PM3-Programm wurde für die verbrückten Verbindungen unabhängig vom Substituenten X ein Diederwinkel zwischen den beiden Naphthyl-Einheiten von θ = 47° erhalten. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle zeigten hier ebenfalls unabhängig vom Substituenten X einen Diederwinkel von θ = 90°. Für die Verbindung Dinaphtho-[1,3]-dioxepin (**L** mit R = H, entspricht **4** in dieser Arbeit, siehe Kap. 5.5.) wurde mittels Kristallstrukturanalyse der Winkel θ im Festkörper zu 54° bestimmt. Auch hier wurden die Ergebnisse mit Hilfe des Gottarelli'schen Modells interpretiert und den verbrückten 1,1'-Binaphthylen und den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen in ZLI-1695 cisoide Konformationen zugeordnet, den unverbrückten in LC 1277 und LC 1630 jedoch transoide Konformationen, was mit der energetischen Bevorzugung der transoiden Konformationen der unverbrückten, 1,1'-Binaphthyle in den „polaren" nematischen Flüssigkristallen LC 1277 und LC 1630 begründet wurde. Allerdings sind diese Flüssigkristalle Mischungen aus Alkyl- und Alkoxy-cyanobiphenylen (LC 1277) bzw. Alkylpyrimidinen und Cyanobiphenylen (LC 1630). Zumindest bei LC 1277 dürfte der Unterschied in der Polarität zu ZLI-1695 (Mischung aus Alkyl-cyanobicyclohexylen) nicht ausschlaggebend für die unterschiedlichen Vorzeichen der HTP der untersuchten 1,1'-Binaphthyle in den beiden nematischen Flüssigkristallen sein.

Die HTP der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle nimmt in LC 1277 und LC 1630 mit steigender Temperatur deutlich ab, die einzige Verbindung mit großer HTP, die in ZLI-1695 gemessen wurde, zeigt eine signifikante Zunahme der HTP mit steigender Temperatur. Dieser Befund wird damit erklärt, daß mit steigender Temperatur eine sogenannte „transoid-cisoid-Transformation" stattfindet, d.h. der mittlere Diederwinkel der Konformere verlagert sich vom transoiden Bereich in den cisoiden. In ZLI-1695 liegt der mittlere Diederwinkel der Konformere ohnehin im cisoiden und wird beim Erwärmen zu kleineren Winkeln θ verschoben (sogenannte „cisoid-cisoid-Transformation") woraus gemäß den Ergebnissen von Nordio et al. (Siehe Kap. 3.3.2.2.5.) eine Vergrößerung der HTP resultiert [13]. Temperaturabhängige Messungen der optischen Drehung eines unverbrückten 1,1'-Binaphthyls und des verbrückten Analogons in Chloroform wurden als Bestätigung der Verschiebung gewertet: Bei der verbrückten Verbindung sank der Drehwert bei 55°C auf 97% des Wertes bei 0°C ab, bei der unverbrückten Verbindung jedoch auf 54%. Die angenommene Verschiebung des Schwerpunktes der Verteilung vom transoiden zum cisoiden bei steigender Temperatur wurde von Shibaev et al. mittels Molekulardynamik-Simulation eines Systems aus zwei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen und 96 4-Cyano-4'-pentyl-biphenyl Molekülen bestätigt [86].

3.3.2.2.5. Das Modell von Nordio et al.

Gemäß Nordio et al. legt die Vielzahl der experimentellen Studien zur HTP, die sich damit beschäftigen, welchen Einfluß die Struktur des Dotierstoffes auf Vorzeichen und Größe der HTP haben, den Schluß nahe, daß die äußere molekulare Form des Dotierstoffes eine wichtige Rolle spielt [10-15]. Im Rahmen des Modells von Nordio wird deshalb ein mikroskopischer Ansatz für eine Wechselwirkung eines Moleküls mit einem elastischen Medium in seiner Umgebung gemacht, der die HTP mit der Asymmetrie der molekularen Form des Dotierstoffes verbinden soll. Als Modell behandelt man so einen chiralen Körper, der in ein elastisches Medium eingebettet ist, und durch seine Form das Medium chiral verzerrt. Folgende Schritte sind dazu erforderlich:

- Die Verdrillung des nematischen Lösungsmittels wird im Rahmen der Elastizitätstheorie eines Kontinuums von Frank, Ericksen und Leslie betrachtet.
- Die Anbindung an das mikroskopische Modell wird über die Wechselwirkung vom Dotierstoff mit dem nematischen Lösungsmittel, dem elastischen Medium, als eine „Ankerenergie“ für makroskopische Oberflächen erhalten. Als physikalisches Bild ergibt sich ein Dotierstoff, der mit der nematischen Phase, die in Form eines Kontinuums dargestellt wird, wechselwirkt.
- Spezifische Wechselwirkungen wie z.B. Assoziationen von Dotierstoff und Wirt in Form von Wasserstoffbrücken o.ä. werden vernachlässigt.

Die Grundannahme des Modells besagt nun, daß die Orientierung des Dotierstoffes in der Phase und die Rückkopplung vom Molekül (Dotierstoff) zur Phase durch die Wechselwirkungen zwischen jedem Oberflächenelement dS des Dotierstoffes und dem Kontinuum, charakterisiert durch den Direktor der nematischen Phase respektive durch den lokalen Direktor $\underline{d}$ in der quasinematischen Schicht der cholesterischen Phase, zustande kommt. Jedes Oberflächenelement dS des Dotierstoffs wird in seiner Orientierung durch $\underline{s}$, den Einheitsvektor senkrecht zum Oberflächenelement dS, dargestellt. Für jedes Molekül mit einer Orientierung im Raum zwischen Ω und $\Omega + d\Omega$ erhält man ein Pseudopotential

$$U(\Omega) = \varepsilon_{an} \int_S \frac{3(\underline{d} \cdot \underline{s})^2 - 1}{2} dS \qquad (37)$$

durch Integration über die Oberfläche S[5] . Die sogenannte „Verankerungsstärke“ ε_{an} ist ein Maß für Wechselwirkung der Wirtsphase mit dem Gastmolekül und besitzt die Dimension Energie/Fläche. Der Integrand ist das zweite Legendre-Polynom P_2 ($\underline{d}\cdot\underline{s}$), d.h. die orientierungsabhängige Größe ist das Skalarprodukt $\underline{d}\cdot\underline{s}$ mit dem erreicht wird, daß die Kopf-Schwanz-Symmetrie der Orientierungsverteilung auf der Oberfläche erhalten bleibt. Ein Minimum des Potentials wird also erhalten, wenn ein möglichst großer Anteil der nach außen gerichteten Oberflächennormalen der Oberfläche des Dotierstoffmoleküls senkrecht zum lokalen nematischen Direktor der cholesterischen Phase steht.

Der Potentialansatz wurde ursprünglich für die Berechnung von Saupe’schen Ordnungstensoren $\underline{\underline{S}}$ entwickelt und für drei verschiedene Verbindungsklassen überprüft [87]: 1) Für C_2- und C_s-symmetrische Benzol-Derivate die in einer nematischen Flüssigkristallmischung gelöst wurden. 2) Für n-Alkane, die in einem nematischen Flüssigkristall gelöst wurden. 3) Für n-Alkyl-cyano-biphenyl-Flüssigkristalle. Für alle drei Verbindungsklassen resultierten sehr gute Übereinstimmungen der berechneten Ordnungstensoren mit experimentellen Ordnungstensoren, die mittels Deuterium-NMR-Spektroskopie erhalten wurden.

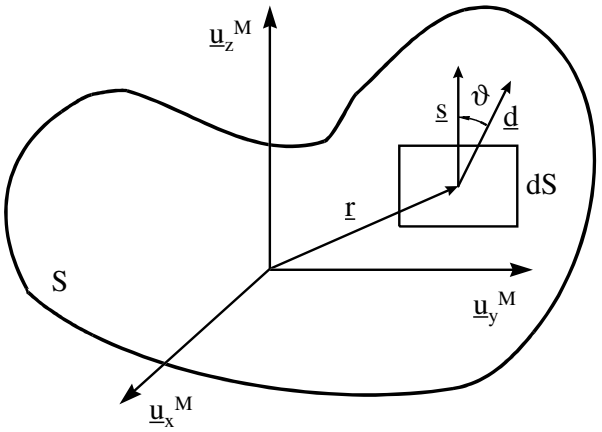


Abb. 19. Schematisch angedeutetes Dotierstoffmolekül mit der Oberfläche S, einem Oberflächenelement dS, dem Ortsvektor des Oberflächenelementes $\underline{r}$, dem Normalenvektor des Oberflächenelementes $\underline{s}$, dem lokalen nematischen Direktor $\underline{d}$ und dem Winkel ϑ zwischen Normalenvektor und lokalem Direktor in der quasinematischen Schicht einer cholesterischen Phase. Die Normale der Oberfläche zeigt hier definitionsgemäß nach außen. $\underline{u}_x^M$, $\underline{u}_y^M$ und $\underline{u}_z^M$ sind die Achsen des molekülfesten Koordinatensystems.

[5] Die Oberfläche S des Dotierstoffmolkeüls wird bei den Rechnungen von Nordio durch eine Überlagerung aller Atome des Dotierstoffmoleküls erhalten, wobei die Atome durch ihre Van-der-Waals-Radien dargestellt werden. Die Oberfläche im Bereich aneinanderstoßender Atome wird durch ein Interpolationsverfahren („Glättung“) berechnet.

Die Winkelabhängigkeit des Potentials $U(\Omega)$ führt nun in einer anisotropen Phase zu einer anisotropen Orientierungsverteilung der Dotierstoffmoleküle. Für die Verteilungsfunktion erhält man

$$f(\Omega) = \frac{e^{-U(\Omega)/k_B T}}{\int e^{-U(\Omega)/k_B T} d\Omega}. \tag{38}$$

mit der gemäß Gleichung (75) der Ordnungstensor eines Dotierstoffes berechnet werden kann. An Information geht dabei neben der Oberfläche S des Dotierstoffmoleküls die Verankerungsstärke ε_{an} ein, die unter Verwendung experimentell erhaltener Ordnungsparameter an die jeweilige Phase angepaßt werden kann. Für die skalierte Größe $\varepsilon = \frac{\varepsilon_{an}}{k_B T}$ mit der Dimension 1/Fläche gilt bei calamitischen Flüssigkristallen und Raumtemperatur: $4\ nm^{-2} < \varepsilon < 7\ nm^{-2}$.

Die Winkelabhängigkeit der Freien Energie F der „Verankerung“ (Gast-Wirt-Wechselwirkung) wird nun aufgrund des angenommenen Potentials durch

$$F(\vartheta) \propto \sin^2(\vartheta - \vartheta_S) \tag{39}$$

beschrieben. ϑ_s ist die mittlere Gleichgewichtsorientierung , d.h. $\vartheta_s = 0°$ bei planarer Ordnung und $\vartheta_s = 90°$ bei homöotroper Ordnung. Die „Ankerenergie“ für eine planare Fläche S ergibt sich dann zu

$$F(\vartheta) = \varepsilon_{an} S \frac{(3\sin^2\vartheta - 1)}{2}. \tag{40}$$

Diese Freie Energie setzt sich bei den betrachteten Systemen aus einem Term F_{nem}, der die Wechselwirkung des reinen nematischen Lösungsmittels beschreibt, und einem Term F_{ch}, der die Wechselwirkung vom chiralem Dotierstoff mit dem Lösungsmittel in der Gast/Wirtsphase ohne Berücksichtigung der chiralen Wechselwirkungen beschreibt, zusammen:

$$F = F_{nem} + F_{ch} \tag{41}$$

Wechselwirkungen zwischen den Dotierstoff-Molekülen sind also nicht enthalten, d.h. dieser Ansatz gilt nur für ausreichend verdünnte Lösungen. Der Term F_{nem} ergibt sich aus der Frank-Ericksen-Leslie-Energie für achirale Phasen zu

$$F_{nem} = \frac{N_{nem} k_{22} q^2}{2}, \tag{42}$$

wenn die anderen „achiralen“ Terme bei dem System als unverändert angesehen werden. N_{nem} ist die Zahl der Lösungsmittelmoleküle in der Probe und $q = \frac{2\pi}{p}$ mit der Ganghöhe der Probe p. Für $q \neq 0$ existiert eine Ortsabhängigkeit des Direktorfeldes, d.h. $\underline{d}$ hängt von der Position $\underline{r}$ des Oberflächenelementes dS ab:

$$\underline{d}(\underline{r}) = \underline{u}_z^L \cos qy + \underline{u}_x^L \sin qy. \tag{43}$$

Hierbei sind $\underline{u}_x^L, \underline{u}_y^L$ und $\underline{u}_z^L$ die Achsen des raumfesten Koordinatensystems, die Helixachse liegt der entlang der y-Achse ($\underline{u}_y^L$) des raumfesten Koordinatensystems und es gilt $y = \underline{r} \cdot \underline{u}_y^L$. Die Orientierung des molekülfesten Koordinatensystems eines Dotierstoffmoleküls i, also die Orientierung von $\underline{u}_x^M, \underline{u}_y^M$ und $\underline{u}_z^M$, in bezug auf das raumfeste Koordinatensystem wird mit Ω^i angegeben.

Der Term F_{nem} ist der harmonische Ansatz als Gegengewicht zur Verdrillung der Phase die von F_{ch} erzwungen wird. Für k_{22} gilt

$$k_{22} = \frac{k_{22} v_{nem}}{N_A} \tag{44}$$

mit der Verdrillungskonstante k_{22}, dem Molvolumen des nematischen Lösungsmittels v_{nem} und der Avodagro-Zahl N_A.

Für den Term F_{ch}, der die Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt beinhaltet, ergibt sich

$$F_{ch}(q,\Xi) = \sum_{i=1}^{N} U(q,\underline{R}^i,\Omega^i), \tag{45}$$

wobei mit $\Xi = (R^1,\Omega_1,R^2,\Omega^2,....,R^N,\Omega^N)$ die Koordinaten $\underline{R}^i$ und Orientierungen Ω^i der Dotierstoff-Moleküle in der Phase dargestellt werden. Das Potential U eines Dotierstoffmoleküls i ist in der cholesterischen Phase nicht nur von der Position des Moleküls $\underline{R}^i$ und seiner Orientierung Ω^i abhängig, sondern auch von der Ganghöhe der cholesterischen Phase p bzw. von q. Für die gesamte Energie F aus Gleichung (41) läßt sich jetzt also schreiben

$$F(q,\Xi) = F_{nem}(q) + F_{ch}(q,\Xi). \tag{46}$$

Die Darstellung der Freien Energie ergibt sich auch aus der Kontinuumstheorie nach der Ericksen-Leslie-Gleichung [21]

$$F = k_2(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n}) + \frac{1}{2}k_{11}(\underline{\nabla}\cdot\underline{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\underline{n}\times\underline{\nabla}\times\underline{n})^2. \tag{47}$$

Die Freie Energie einer nematischen Phase ergibt sich aus $k_2 = 0$ oder die einer cholesterischen Phase mit $k_2 \neq 0$. Die k_{ii} sind die elastischen Konstanten des Mediums, k_{11} ist die Spreizkonstante (splay), k_{22} die Verdrillungskonstante (twist) und k_{33} die Biegekonstante (bend). $\underline{n}$ ist der Direktor und $\underline{\nabla}$ der Nabla-Operator mit

$$\underline{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x}\underline{i} + \frac{\partial}{\partial y}\underline{j} + \frac{\partial}{\partial z}\underline{k}. \tag{48}$$

Das Vektorprodukt $\underline{\nabla} \times \underline{n}$ ist die Rotation des Direktors $\underline{n}$, also das Wirbelfeld von $\underline{n}$. Das Skalarprodukt $\underline{\nabla} \cdot \underline{n}$ ist die Divergenz des Direktors $\underline{n}$, also das Quellenfeld von $\underline{n}$.
Unter Vernachlässigung von Spreiz-Deformation und Biege-Deformation kann man schreiben

$$F = k_2(\underline{n} \cdot \underline{\nabla} \times \underline{n}) + \frac{1}{2} k_{22}(\underline{n} \cdot \underline{\nabla} \times \underline{n})^2 \tag{49}$$

und erhält analog zu Nordio die Freie Energie als Summe eines pseudoskalaren „chiralen Terms“ ($k_2(\underline{n} \cdot \underline{\nabla} \times \underline{n})$) und eines „achiralen Terms“ ($\frac{1}{2} k_{22}(\underline{n} \cdot \underline{\nabla} \times \underline{n})^2$). Im Gegensatz zum pseudoskalaren Term behält der achirale Term bei einer Inversion des Systems seinen Wert.
Die Verteilungsfunktion über Zustände, die sich durch Fluktuationen über die Variablen q und Ξ ergeben, kann mit Gleichung (46) berechnet werden:

$$f(q,\Xi) = \frac{e^{\frac{-F(q,\Xi)}{k_B T}}}{\int e^{\frac{-F(q,\Xi)}{k_B T}} dq d\Xi}. \tag{50}$$

Im vorliegenden Modell soll nur die Verteilung über Drill-Zustände berücksichtigt werden. Die „achiralen“ Fluktuation der Gastmoleküle, also die Freiheitsgrade der Translation und Rotation der Gastmoleküle entfallen durch die Integration über die Variablen Ξ:

$$f(q) \equiv \int f(q,\Xi) d\Xi \tag{51}$$

und

$$f(q) = \frac{I(q)^N e^{\frac{-F_{nem}(q)}{k_B T}}}{\int I(q)^N e^{\frac{-F_{nem}(q)}{k_B T}} dq}, \tag{52}$$

wobei das Integral

$$I(q) \equiv \frac{1}{V}\int e^{\frac{-U(q,\underline{R},\Omega)}{k_B T}} d\Omega dR \tag{53}$$

die Mittelung über alle Positionen $\underline{R}$ und Orientierungen Ω des Dotierstoffes beinhaltet (wegen der Integration entfällt hier im Gegensatz zu Gleichung (45) die Indizierung i). Da für jede Position $\underline{R}$ des Dotierstoffes über alle Orientierungen Ω integriert wird, kann unter der Annahme, daß diese Integration an jedem Ort der Probe $\underline{R}$ dasselbe Resultat liefert, die Abhängigkeit von der Position $\underline{R}$ eliminiert werden, und Gleichung (53) vereinfacht sich zu:

$$I(q) = \int e^{\frac{-U(q,0,\Omega)}{k_B T}} d\Omega\,. \tag{54}$$

Dann ergibt sich für die freie Energie der Drill-Deformation der gesamten Probe

$$F_d(q) = F_{nem}(q) - Nk_B T \ln I(q)\,. \tag{55}$$

Man kann zeigen, daß die so erhaltene freie Energie $F_d(q)$ für eine nematische Phase mit achiralem Dotierstoff eine Funktion ist, die ein Minimum bei $q = 0$ besitzt, was einer nematischen Phase entspricht. Eine induziert cholesterische Phase kann also im vorliegenden Modell nicht mit Hilfe eines achiralen Dotierstoffes aufgebaut werden.
Um den Gleichgewichtszustand des Systems zu erhalten, wird die Freie Energie als Funktion der Verdrillung q minimiert:

$$\frac{\partial F_d(q)}{\partial q} \equiv F_d'(q_{eq}) = 0\,. \tag{56}$$

Hierbei steht q_{eq} für die Wellenzahl des Mediums im Gleichgewichtszustand. Mit Gleichung (55) erhält man durch Einsetzen von Gleichung (54) einen Ausdruck für die Gleichgewichtsganghöhe p

$$\frac{1}{pc} = \frac{k_B T}{2\pi k_{22}} \frac{I'(q_{eq})}{I(q_{eq})}\,. \tag{57}$$

Dabei ist c die Konzentration der Gastmoleküle mit $c = \frac{N}{N_{nem}}$.

Führt man den Grenzübergang $q_{eq} \to 0$ aus, d.h. extrapoliert man auf eine unendlich geringe Konzentration der Gastmoleküle, wird die rechte Seite der Gleichung konstant,

$$HTP = \frac{k_B T}{2\pi k_{22}} \frac{I'(0)}{I(0)}, \tag{58}$$

und man erhält durch Vergleich von Gleichung (57) und (58) die Abhängigkeit der HTP von der Konzentration durch

$$HTP = \frac{1}{pc}, \tag{59}$$

wobei in den Gleichungen (57) und (58) nur die Abhängigkeit von der Orientierung des Dotierstoffmoleküls durch Gleichung (54), also den Ausdruck für I(q), enthalten ist. Um die Abhängigkeit von der Oberfläche des Dotierstoffmoleküls zu erfassen, wird zunächst das orientierende Potential, das auf das Gastmolekül in einer nematischen Phase mit q = 0 wirkt, eingeführt:

$$U_0(\Omega) \equiv U_0(0, \underline{R}, \Omega) = \varepsilon_{an} \int_S \frac{3(\underline{s} \cdot \underline{u}_z^L)^2 - 1}{2} dS, \tag{60}$$

da für q = 0 gilt $\underline{d} = \underline{u}_z^L$. Gibt man die Oberflächennormalen im molekülfesten Koordinatensystem an, kann die Abhängigkeit von der Orientierung des Dotierstoffmoleküls in der Phase von der Abhängigkeit von der Oberfläche des Dotierstoffes separiert werden und man erhält

$$U_0(\Omega) = -\sqrt{\frac{3}{2}} \varepsilon_{an} \sum a_{3i}(\Omega) a_{3j}(\Omega) T_{ij}. \tag{61}$$

Die $a_{ij}(\Omega)$ sind die Elemente der Transformationsmatrix, die das raumfeste mit dem molekülfesten Koordinatensystem verknüpft, und die durch die Richtungskosini zwischen den Achsen des raumfesten und molekülfesten Koordinatensystems erhalten werden:

$$a_{ij} = \underline{u}_i^L \underline{u}_j^M . \tag{62}$$

Den spurlosen Tensor $\underline{\underline{T}}$, für den im molekülfesten Koordinatensystem gilt

$$T_{ij} \equiv \sqrt{\frac{3}{8}} \int_S \left[\delta_{ij} - 3(\underline{s} \cdot \underline{u}_i^M)(\underline{s} \cdot \underline{u}_j^M) \right] dS , \tag{63}$$

bezeichnet man als Oberflächentensor. Er gibt den Zusammenhang an zwischen der Formanisotropie des Dotierstoffs und dem orientierenden Potential, das auf den Dotierstoff einwirkt. Die Diagonalelemente sind proportional zu den Oberflächen, die zu dieser Achse senkrecht stehen.

Für die Orientierungsverteilung eines Gastmoleküls in der nematischen Phase gilt dann

$$f_0(\Omega) = \frac{e^{-U_0(\Omega)/k_B T}}{\int e^{-U_0(\Omega)/k_B T} d\Omega} \tag{64}$$

und für den Mittelwert $\overline{X(\Omega)}$ einer Moleküleigenschaft $X(\Omega)$

$$\overline{X(\Omega)} \equiv \int X(\Omega) f_0(\Omega) d\Omega . \tag{65}$$

Ist die Ganghöhe der cholesterischen Phase wesentlich größer als die Ausdehnung des Dotierstoffmoleküls, so ist das Potential $U_0(\Omega)$ eine gute Näherung für das mean-field Potential, das auf das Dotierstoffmolekül in der cholesterischen Phase wirkt. Das Potential $U_1(\Omega)$ gibt das Potential an, das Anlaß zur Bildung der cholesterischen Phase ist. Das gesamte Potential kann dann als Summe aus dem Potential zur nematischen Phase und dem Potential

$$U_1(\Omega) \equiv \left[\frac{\partial U(q,0,\Omega)}{\partial q}\right]_{q=0} \tag{66}$$

dargestellt werden. Setzt man das Potential aus Gleichung (37) ein und berücksichtigt die Ortsabhängigkeit des Direktorfeldes, Gleichung (43), so erhält man für die Potentialdifferenz $U_1(\Omega)$:

$$U_1(\Omega) = 3\varepsilon_{an}\int_S (\underline{s}\cdot\underline{u}_x^L)(\underline{r}\cdot\underline{u}_y^L)(\underline{s}\cdot\underline{u}_z^L)dS \ , \tag{67}$$

wobei $\underline{r}$ den Ortsvektor des Oberflächenelementes dS bezeichnet. Mit dem allgemeinen Vektorprodukt $\underline{s}\cdot\underline{r}\cdot\underline{s}$ erhält man dann einen Tensor dritter Stufe, der für die Chiralität des Systems verantwortlich ist, und der in Gleichung (70) explizit dargestellt ist.
Durch Einsetzen von (54) in (58) erhält man unter Berücksichtigung der Mittelwertbildung damit für die HTP:

$$HTP = \frac{\overline{-U_1(\Omega)}}{2\pi k_{22}} \tag{68}$$

Schreibt man nun das Potential U_1 im molekülfesten Koordinatensystem erhält man

$$U_1(\Omega) = -\varepsilon_{an}\sum_{l,m,n} a_{il}(\Omega)a_{jm}(\Omega)a_{kn}(\Omega)Q_{lmn}\,, \tag{69}$$

wobei die Matrix Q_{lmn} die Integration über die Oberfläche des Gastmoleküls enthält.

$$Q_{lmn} = -3\int_S (\underline{s}\cdot\underline{u}_l^M)(\underline{r}\cdot\underline{u}_m^M)(\underline{s}\cdot\underline{u}_n^M)dS\,. \tag{70}$$

Führt man jetzt noch den Chiralitätsordnungsparameter Q ein, mit

$$Q \equiv \sum_{l,m,n} \overline{a_{il}(\Omega) a_{jm}(\Omega) a_{kn}(\Omega)} Q_{lmn} \ , \tag{71}$$

so erhält man für die Helical Twisting Power

$$\mathrm{HTP} = \frac{\varepsilon_{an} Q}{2\pi k_{22}} \ . \tag{72}$$

Zum Verständnis der im nächsten Abschnitt vorgestellten Ergebnisse ist eine einheitliche Darstellung der Tensoren $\underline{\underline{S}}$, $\underline{\underline{T}}$ und $\underline{\underline{Q}}$ in Form von kartesischen Tensoren zweiter Stufe, wie sie Nordio angegeben hat, hilfreich. Für den Oberflächentensor $\underline{\underline{T}}$ gilt dann

$$T_{ij} = \frac{-3\int_S s_i s_j dS + S\delta_{ij}}{\sqrt{6}} \tag{73}$$

wobei S die Oberfläche des Moleküls darstellt. Für den Helizitätstensor $\underline{\underline{Q}}$ erhält man dann

$$Q_{ij} = -\sqrt{\frac{3}{8}} \sum_{kl} \int_S \left[r_k s_l (\varepsilon_{ikl} s_j + \varepsilon_{jkl} s_i) \right] dS \ . \tag{74}$$

Dabei ist S wieder die Oberfläche des Dotierstoffes, dS ein Oberflächenelement wobei $\int_{\text{Oberfläche}} dS = S$, $\underline{s}$ ist der Normalenvektor des Oberflächenelementes, $\underline{r}$ der Ortsvektor eines Oberflächenelementes, δ_{ij} das Kronecker-Symbol und ε_{ijk} der Levi-Civita-Tensor. Die Tensorkoordinaten des Oberflächentensors T_{ii} sind ein Maß für die Oberflächenelemente senkrecht zur Achse i, die Tensorkoordinaten des Helizitätstensors Q_{ii} ein Maß für die Verdrillung des Moleküls entlang der Achse i. Die Tensorkoordinaten des Ordnungstensors $\underline{\underline{S}}$ sind durch

$$S_{ij} = \int \frac{(3a_{3i}a_{3j} - \delta_{ij})}{2} f(\Omega) d\Omega \tag{75}$$

gegeben, wobei die Verteilungsfunktion f(Ω) Gleichung (50) entspricht. Ordnungstensor und Oberflächentensor besitzen Hauptachsensysteme mit gleicher Orientierung, der Helizitätstensor besitzt ein Hauptachsensystem dessen Orientierung davon verschieden ist, solange nicht eine der Achsen durch eine C_n-Symmetrie festgelegt ist.
Für den Chiralitätsordnungsparameter *Q* gilt in dieser Darstellung

$$Q = -\sqrt{\frac{2}{3}}(Q_{xx}S_{xx} + Q_{yy}S_{yy} + Q_{zz}S_{zz}) \ , \tag{76}$$

wobei hier Helizitätstensor und Ordnungstensor im Hauptachsensystem des Ordnungstensors dargestellt sind.

Zusammenfassend ist noch einmal festzustellen:
Mit diesen Ansätzen nach Nordio und Luckhurst wirkt auf ein Molekül, das in einer anisotropen Phase gelöst ist, ein orientierendes Potential U mit $U = -AP_2 - BQ + U_1(\Omega)$, i.e. einer Summe aus einem "achiralen" und einem "chiralen" Term. Es wurde gezeigt [87], daß mit dem Potentialansatz ohne $U_1(\Omega)$ das Orientierungsverhalten verschiedener achiraler Moleküle gut beschrieben werden kann. Der chirale Anteil wird aus einer Entwicklung für $p^{-1} = 0$ erhalten, was möglich ist, da die Molekülausdehnung sehr klein gegenüber der Ganghöhe ist. Die Entwicklung wird nach dem zweiten Term abgebrochen und man erhält

$$\frac{U}{k_B T} = \varepsilon \int_S P_2(\underline{u}_z \cdot \underline{s}) dS + 3\varepsilon \int_S \left[\underline{q} \cdot \underline{r}\right]\left[\underline{u}_z \underline{s}\right]\left[\underline{u}_x \underline{s}\right] dS \ . \tag{76a}$$

Der erste Term stellt den Ordnungstensor über den Oberflächentensor $\underline{\underline{T}}$ dar und der zweite Term ist als Produkt aus einem Helizitätstensor $\underline{\underline{Q}}$ und einem ordnungsabhängigen Term darstellbar. Aus der Verjüngung des Helizitätstensors mit dem ordnungsabhängigen Term erhält man einen Chiralitätsordnungsparameter Q, der über Gleichung (138) mit der HTP verknüpft ist.

3.3.2.2.5.1. Anwendung des Modells von Nordio

Um eine prinzipielle Vorstellung der physikalischen Bedeutung von Oberflächen- und Helizitätstensor zu vermitteln, wurde eine rechtshändige Helix in Form einer verdrillten Fläche, wie sie in Abbildung 20 dargestellt ist, untersucht.

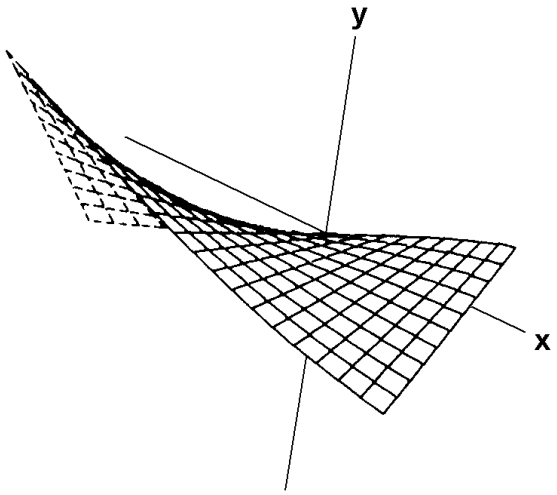


Abb. 20. Rechtshändige Modellhelix. Ein Rechteck in der xz-Ebene wurde entlang der x-Richtung verdrillt.

Dabei wurden die Oberflächen- und Helizitätstensoren nicht in der Schreibweise von den Gleichungen (73) und (74) verwendet, sondern in einer anderen Darstellung als Oberflächentensor $\underline{\underline{t}}$ und Helizitätstensor $\underline{\underline{q}}$. Die Verknüpfung von $\underline{\underline{t}}$ und $\underline{\underline{T}}$ ist durch Gleichung (77) und die Verknüpfung von $\underline{\underline{q}}$ und $\underline{\underline{Q}}$ durch Gleichung (78) gegeben ($\underline{\underline{E}}$ ist dabei die Einheitsmatrix):

$$\underline{\underline{T}} = \frac{3\underline{\underline{t}} + S\underline{\underline{E}}}{\sqrt{6}} . \tag{77}$$

$$\underline{\underline{Q}} = \sqrt{\frac{3}{2}}\underline{\underline{q}} . \tag{78}$$

Der Verlauf der Tensorkoordinaten t_{ii} und q_{ii} in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel der Fläche ist in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt.

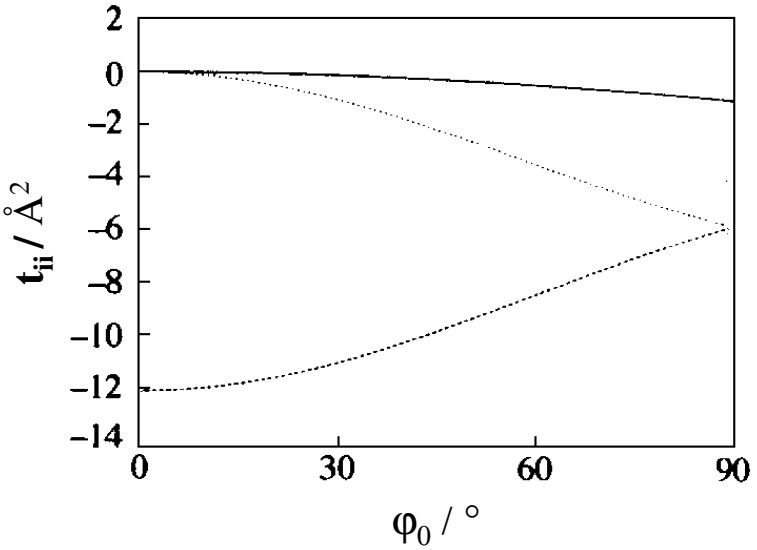


Abb. 21. Tensorkoordinaten t_{xx} (——), t_{yy} (-----) und t_{zz} (·····) der helikalen Fläche, die in Abbildung 20 dargestellt ist, als Funktion von φ_0. $2\varphi_0$ ist der Diederwinkel zwischen beiden Enden der Helix.

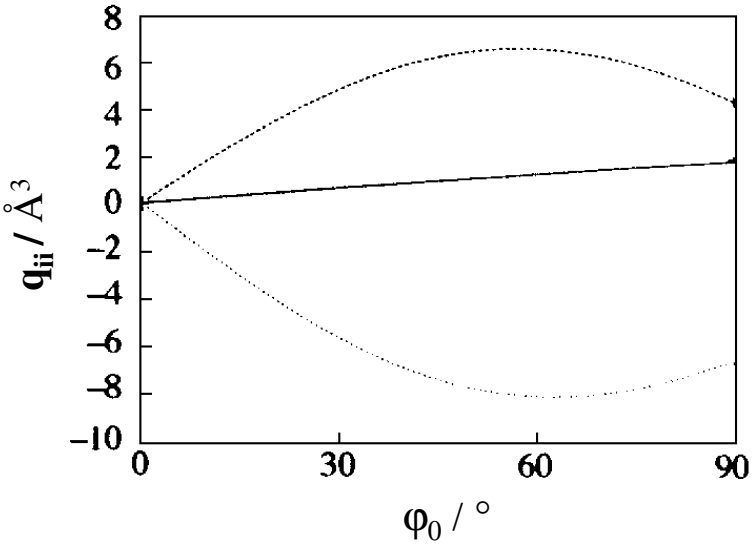


Abb. 22. Tensorkoordinaten q_{xx} (——), q_{yy} (-----) und q_{zz} (·····) der helikalen Fläche, die in Abbildung 20 dargestellt ist, als Funktion von φ_0. $2\varphi_0$ ist der Diederwinkel zwischen beiden Enden der Helix.

Die Helix ist charakterisiert durch den Verdrillungswinkel $2\varphi_0$, ihre Breite (2 Å) und Länge (6 Å). Aufgrund der D_2-Symmetrie der Helix besitzen die Tensoren $\underline{\underline{t}}$ und $\underline{\underline{q}}$ dasselbe Hauptachsensystem.

Für φ_0=0 wird die Helix zu einem Rechteck, t_{xx} und t_{zz} werden Null und t_{yy} entspricht der gesamten Fläche (12 Å) mit negativem Vorzeichen. Vergrößert man den Verdrillungswinkel, so bleibt der Wert für t_{xx} sehr klein, t_{yy} steigt an und t_{zz} nimmt entsprechend ab (siehe Abbildung 21). Im Helizitätstensor (siehe Abbildung 22) zeigt sich ebenso, daß die Koordinate q_{xx} auch für große Verdrillungswinkel klein bleibt, d.h. die Tensorkoordinate, die der Richtung der Helixachse zugeordnet ist, hat einen kleinen Wert. Die Tensorkoordinaten q_{yy} und q_{zz} sind deutlich größer, den größten Beitrag liefert dabei q_{zz}.

Um den Zusammenhang zwischen der molekularen Form und den Ordnungseigenschaften sowie der Chiralität des Moleküls, wie sie durch den Helizitätstensor repräsentiert wird, auf grundlegende Weise anhand realer Moleküle zu veranschaulichen, wurden für die Modellverbindungen Biphenyl und 1,1'-Binaphthyl die Tensorkoordinaten T_{ii} und Q_{ii} in Abhängigkeit vom Diederwinkel θ zwischen den beiden Naphthyl-Einheiten untersucht. Die Achse zum größten Hauptwert des Tensors $\underline{\underline{T}}$ wird als z-Achse bezeichnet; dies ist die Achse mit der größten Tendenz zur Parallelorientierung zum nematischen Direktor, d.h. die Orientierungsachse [55]. Im Biphenyl liegt diese entlang der Aryl-Aryl-Bindung. Die x-Achse ist hier der C_2-Achse zugeordnet, die in der Winkelhalbierenden des Diederwinkels liegt. Der Tensor $\underline{\underline{T}}$ zeigt eine starke Biaxialität für θ = 0° (D_{2h}-Symmetrie) mit $T_{xx} >> T_{yy}$, für θ = 90° (D_{2d}-Symmetrie) gilt $T_{xx}=T_{yy}$ (siehe Abbildung 23).

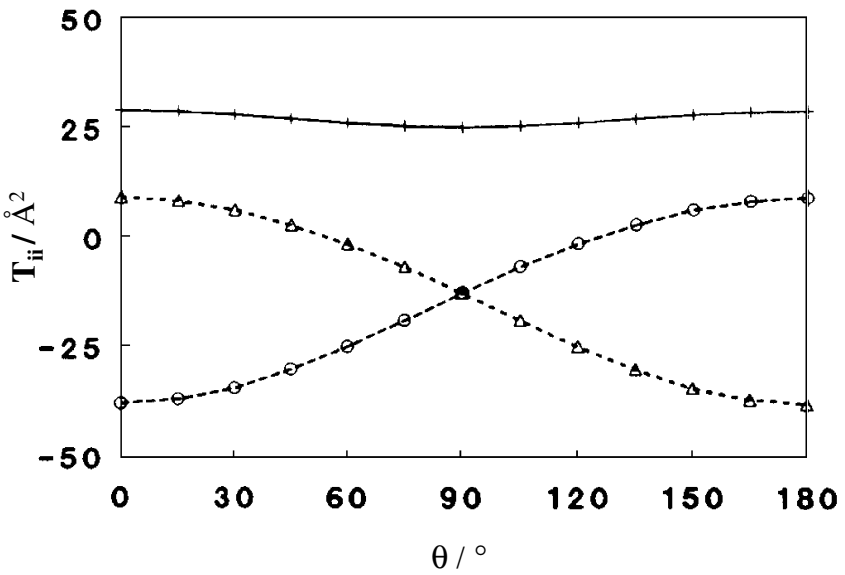


Abb. 23. Hauptwerte des Oberflächentensors T_{xx} ( ), T_{yy} (Δ) und T_{zz} (+) für Biphenyl in Abhängigkeit vom Diederwinkel θ.

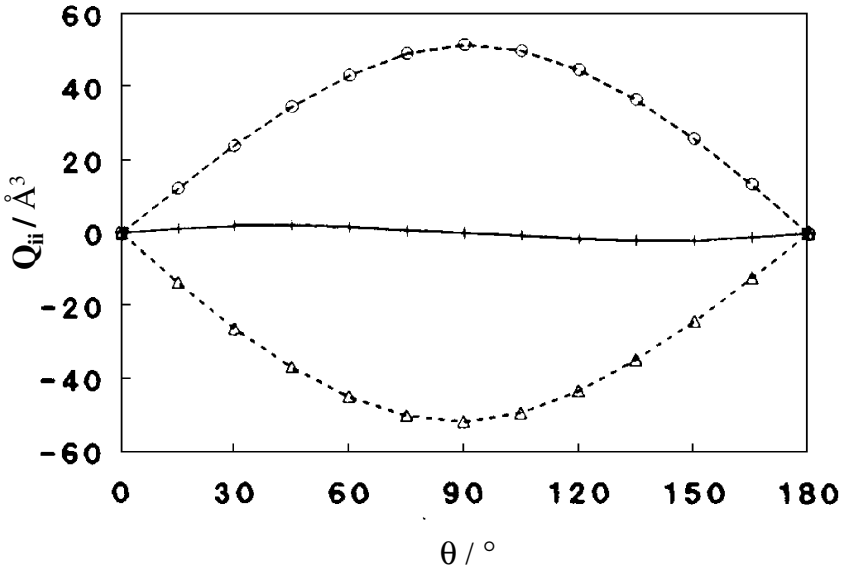


Abb. 24. Tensorkoordinaten Q_{xx} ( ), Q_{yy} (Δ) und Q_{zz} (+) des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ von Biphenyl im Hauptachsensystem des Oberflächentensors $\underline{\underline{T}}$ in Abhängigkeit vom Diederwinkel θ.

Tab. 3. Hauptwerte des Ordnungstensors $\underline{\underline{S}}$ berechnet für ε = 0.05 Å^{-2} und die zugehörigen Werte des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ (im Hauptachsensystem von $\underline{\underline{S}}$) sowie der Chiralitätsordnungsparameter *Q* für Biphenyl und zwei Konformationen von 1,1'-Binaphthyl.

Verbindung	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	Q_{xx} / Å^3	Q_{yy} / Å^3	Q_{zz} / Å^3	*Q* / Å^3
Biphenyl, θ=45°	-0.07	-0.27	0.34	-25.9	24.5	1.5	4.3
1,1'-Binaphthyl, θ=45°	0.07	-0.33	0.27	-52.8	48.8	4.4	18.5
1,1'-Binaphthyl, θ=135°	-0.34	0.03	0.31	-46.9	52.7	-5.8	-15.7

Der Helizitätstensor $\underline{\underline{Q}}$ besitzt eine sehr kleine Tensorkoordinate Q_{zz}, also einen niedrigen Wert bezüglich der Achse parallel zu der Aryl-Aryl-Bindungsachse. Die Koordinaten Q_{xx} und Q_{yy} sind für Konformationen mit D_2-Symmetrie etwa gleich groß und besitzen verschiedene Vorzeichen. Für die achirale Konformation mit θ = 90° kompensieren sie sich und für θ = 0° werden alle Q_{ii} = 0. Berechnet man den Chiralitätsordnungsparameter *Q* für ein Biphenyl mit θ = 45° (P-Helizität), so erhält man mit ε = 0.05 Å^{-2} einen Wert von *Q* = 4.3 Å^3, wobei der Hauptbeitrag vom Term $S_{yy}Q_{yy}$ herrührt (siehe Tab. 3). Für θ = 0° und θ = 90° wird aus Symmetriegründen *Q* = 0 und somit auch die HTP = 0.

Im Fall des 1,1'-Binaphthyls, das C_2-symmetrisch ist (außer für $\theta = 0°$ mit C_{2v}-Symmetrie und $\theta = 180°$ mit C_{2h}-Symmetrie), ergeben sich ähnliche Abhängigkeiten der Tensorkoordinaten T_{ii} und Q_{ii} vom Diederwinkel θ (siehe Abbildung 25 und Abbildung 26).

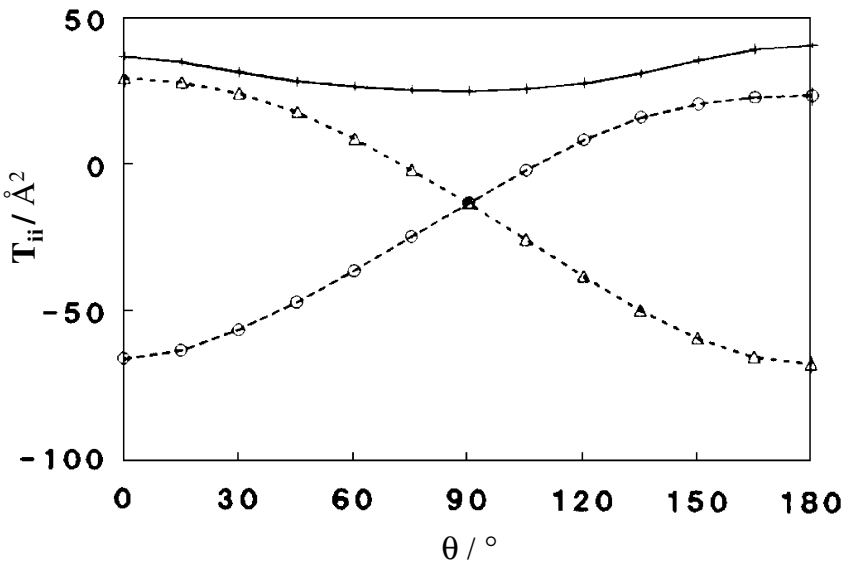


Abb. 25. Hauptwerte des Oberflächentensors T_{xx} ( ), T_{yy} (Δ) und T_{zz} (+) von 1,1'-Binaphthyl in Abhängigkeit vom Diederwinkel θ.

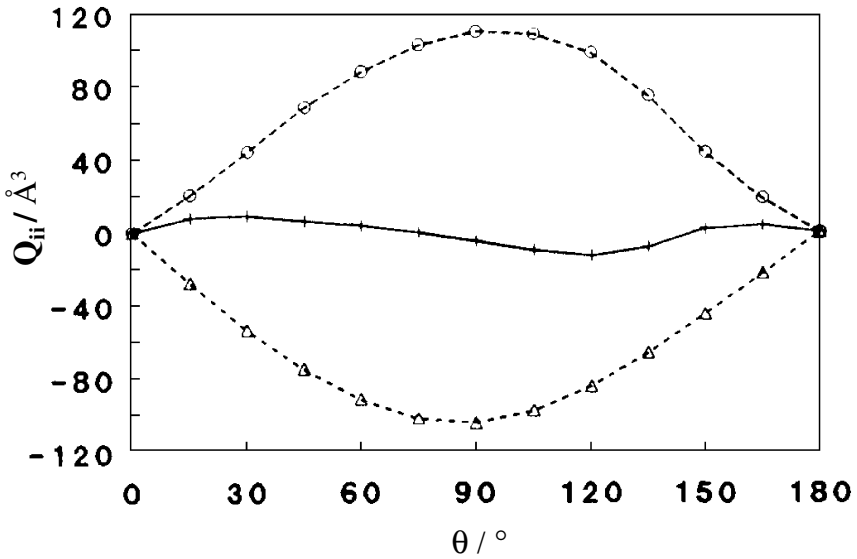


Abb. 26. Tensorkoordinaten Q_{xx} ( ), Q_{yy} (Δ) und Q_{zz} (+) des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ von 1,1'-Binaphthyl im Hauptachsensystem des Oberflächentensors $\underline{\underline{T}}$ in Abhängigkeit vom Diederwinkel θ.

Analog zum Biphenyl liegt die x-Achse entlang der C_2-Achse. Die Hauptachse zum größten Hauptwert des Oberflächentensors (z-Achse), die sich bevorzugt parallel zum nematischen Direktor ausrichtet, zeigt beim 1,1'-Binaphthyl ein interessantes Verhalten: Bis zu einem Diederwinkel von $\theta = 100°$ ist die Orientierung der z-Achse wie beim Biphenyl entlang der Aryl-Aryl-Achse oder weicht nur wenig von dieser Orientierung ab. Vergrößert man den Diederwinkel jedoch bis 180° (planare transoide Form), so dreht die z-Achse deutlich aus der Aryl-Aryl-Bindungsrichtung heraus, bis sie schließlich bei $\varphi = 180°$ einen Winkel von 40° - 50° mit der Aryl-Aryl-Achse einschließt. Die Lage der z-Achse ist anschaulich dann so, daß sie die Zentren der beiden äußeren Sechsringe der Naphthylgruppen verbindet. Betrachtet man den Chiralitätsordnungsparameter Q für 1,1'-Binaphthyl mit $\theta = 45°$ und $\theta = 135°$, so zeigt sich auch hier, daß der größte Beitrag von einem Term kommt, der einer Richtung senkrecht zur Orientierungsachse zugeordnet ist. Für die Konformation mit $\theta = 45°$ ist das der Term $S_{yy}Q_{yy}$ wie beim Biphenyl, für die Konformation mit $\varphi = 135°$ dominiert der Term $S_{xx}Q_{xx}$, d.h. der Term, der der Richtung der C_2-Achse zugeordnet ist. Entlang der x-Achse besitzt aber der Helizitätstensor ein anderes Vorzeichen als entlang der y-Achse, demzufolge wechselt der Chiralitätsordnungsparameter Q sein Vorzeichen: Für $\theta = 45°$ erhält man $Q = 8.5$ Å^3 und für $\theta = 135°$ $Q = -15.7$ Å^3.

Die Winkelabhängigkeit des Chiralitätsordnungsparameters Q eines 1,1'-Binaphthyls wurde auch für den gesamten Winkelbereich $0° < \theta < 180°$ untersucht. Die Oberfläche des 1,1'-Binaphthyls wurde durch Überlagerung der Van-der-Waals-Radien unter der Annahme von Standardbindungslängen und Standardbindungswinkeln erhalten. Für den Chiralitätsordnungsparameter Q wurde ein bisignoider Verlauf im Bereich von $0° < \theta < 180°$ gefunden mit einem Nulldurchgang bei $\theta = 93°$, der nicht von der Molekülsymmetrie bestimmt ist (siehe Abbildung 27). Die Nullpunkte von Q bei $\theta = 0°$ und $\theta = 180°$ sind hingegen symmetriebedingt (C_{2v} bzw. C_{2h}-Symmetrie). Dieser Befund scheint zunächst die Erklärung, die Gottarelli et al. für den Vorzeichenwechsel der HTP von einigen unverbrückten 1,1'-Binaphthylen mit sterisch aufwendigen Substituenten in 2,2'-Position gegeben haben zu unterstützen (siehe Kapitel 3.3.2.2.1.). Allerdings beinhaltet diese Betrachtung nicht, daß sich in Abhängigkeit vom Diederwinkel θ die Orientierungsachse aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herausdreht, wie oben erklärt wurde.

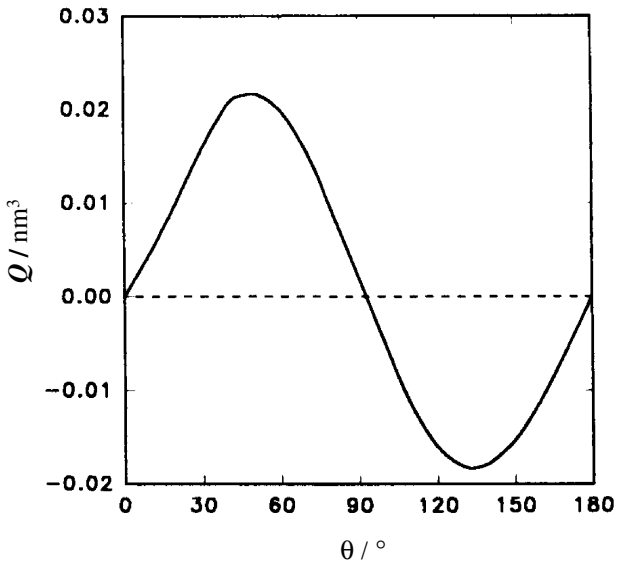


Abb. 27. Chiralitätsordnungsparameter Q von 1,1'-Binaphthyl als Funktion des Diederwinkels θ.

In einem weiteren Beispiel wurde die HTP für ein einfaches, verbrücktes 1,1'-Binaphthyl explizit berechnet. Für das in Abbildung 28 gezeigte 9:10-Dihydro-3:4-5:6-dibenzophenanthren wurde unter der Annahme, daß der Winkel θ zwischen den Naphthyleinheiten 56° beträgt, der Chiralitätsordnungsparameter Q zu 0.021 nm^3 und die HTP zu 43 μm^{-1} bestimmt. Experimentell wurde von Gottarelli in (N-(4-Methoxy-benzyliden)-4-butylanilin (MBBA) eine HTP von 37 μm^{-1} gefunden [35].

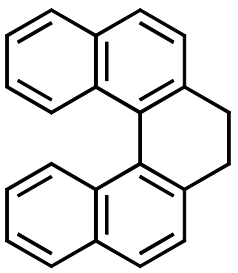


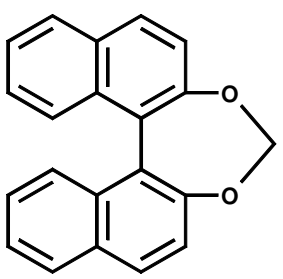
Abb. 28. 9:10-Dihydro-3:4-5:6-dibenzophenanthren

Im Rahmen einer weiteren Arbeit wurden 6,6'-disubstituierte 1,1'-Binaphthyle, deren HTP größtenteils von Deußen et al. schon temperaturabhängig untersucht wurde [34], mit Hilfe des

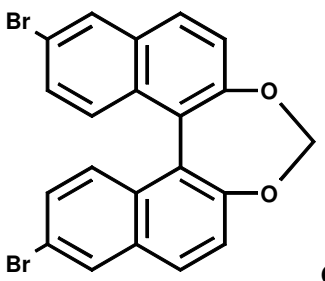
beschriebenen Modells analysiert. Es war auch von Interesse, wie sich die Berücksichtigung des konformativen Verhaltens der zum Teil aufwendigen Substituenten im Modell in den Ergebnissen bemerkbar macht. Dieser Aspekt soll später ausführlich diskutiert werden.

Es wurde Dinaphtho-[1,3]-dioxepin (**4**) sowie neun 6,6'-disubstituierte Derivate untersucht. Die Geometrien der Verbindungen wurden mittels Kraftfeldrechnungen (BIOSYM) bestimmt. Der Winkel zwischen den beiden Naphthyl-Einheiten betrug für alle Verbindungen etwa 55°. Bei der Berechnung der Oberflächentensoren, Helizitätstensoren, Ordnungstensoren und der Chiralitätsordnungsparameter geht nur die Oberfläche der Moleküle ein; diese wurde durch Überlagerung der Van-der-Waals-Radien erhalten.

Hier sollen nun lediglich die Verbindungen **N** (= **4**), **O**, **P**, **S** und **T** betrachtet werden (siehe Abbildung 29, 31 und 32), da nur für diese die Werte der Tensoren angegeben sind (siehe Tab. 4, Tab. 5 und Tab. 6).



N

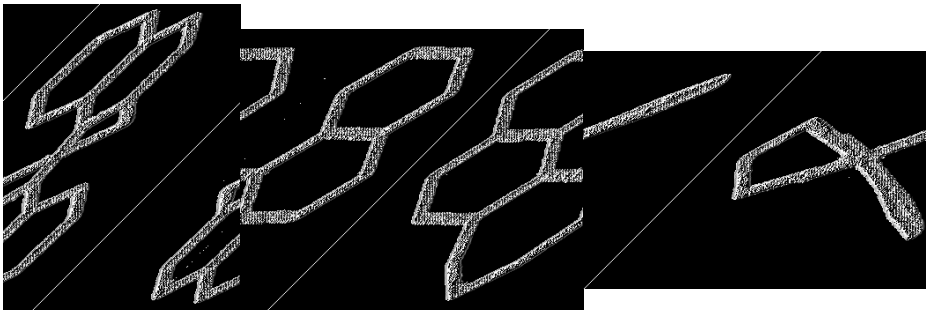


O

Abb. 29. Die Verbindungen **N** (= **4**) und **O**.

Tab. 4. Hauptwerte des Oberflächentensors $\underline{\underline{T}}$, Tensorkoordinaten Q_{xx}, Q_{yy} und Q_{zz} des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ im Hauptachsensystem des Oberflächentensors, Hauptwerte des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ (Q_{aa}, Q_{bb}, Q_{cc}), Hauptwerte des Ordnungstensor $\underline{\underline{S}}$ und Werte des Chiralitätsordnungsparameters Q für die Verbindungen **N** (= **4**)und **O**.

	T_{xx} / Å^2	T_{yy} / Å^2	T_{zz} / Å^2	Q_{xx} / Å^3	Q_{yy} / Å^3	Q_{zz} / Å^3	Q_{aa} / Å^3	Q_{bb} / Å^3	Q_{cc} / Å^3	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	Q / Å^3
N	17	-42	25	-93	83	10	-93	83	10	0.09	-0.31	0.22	26
O	22	-45	24	-96	90	6	-96	101	-10	0.15	-0.32	0.18	34



x **y** **z**

Abb. 30. Ansicht der Verbindung **N** (= **4**) entlang der Hauptachsen x, y, und z des Oberflächentensors $\underline{\underline{T}}$ (aus [14]). Die Achse z zum größten Eigenwert des Oberflächentensors $\underline{\underline{T}}$ entspricht der Orientierungsachse.

Die Verbindungen **N** und **O** besitzen hinsichtlich aller Parameter sehr ähnliche Werte; für beide gilt, daß die z-Achse (=Aryl-Aryl-Bindungsachse) die Achse mit der stärksten Tendenz zur Parallelorientierung zum nematischen Direktor ist (T_{zz} = 25 Å^2 bei **N** und T_{zz} = 24 Å^2 bei **O**). Weiterhin ist die y-Achse (i.e. die Achse senkrecht zur C_2-Achse und senkrecht zur Aryl-Aryl-Bindung) diejenige mit der größten Tendenz zur Ausrichtung senkrecht zum nematischen Direktor (T_{yy} = -42 Å^2 bei **N** und T_{yy} = -45 Å^2 bei **O**). Betrachtet man die Koordinaten des Helizitätstensors Q, so findet man wiederum - wie auch bei Biphenyl und 1,1'-Binaphthyl - große Werte für die Tensorkoordinaten Q_{xx} (zugeordnet zur C_2-Symmetrieachse) und Q_{yy} aber einen wesentlich kleineren Wert für die Tensorkoordinate Q_{zz} (zugeordnet zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsachse).

Die Vorzeichen der Q_{ii} entlang der y-Achse und der z-Achse sind positiv, entlang der x-Achse (C_2-Achse) erhält man einen großen negativen Wert. Der Chiralitätsordnungsparameter Q wird in diesem Fall vom Produkt $S_{yy}Q_{yy}$ dominiert; da $S_{yy} < 0$ und $Q_{yy} > 0$ erhält man einen positiven Wert von Q mittlerer Größe für **N** (Q = 26 Å^3) und **O** (Q = 34 Å^3).

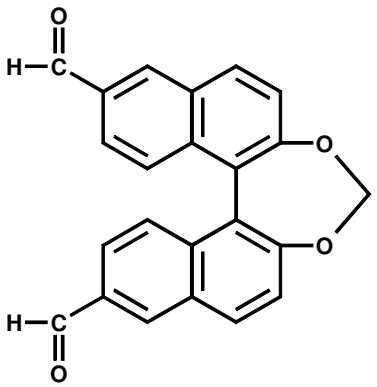


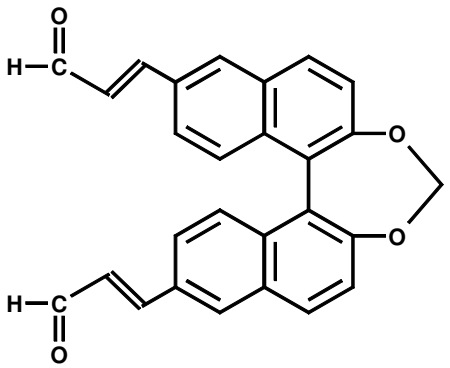
Abb. 31. Die Verbindung **P**.

Tab. 5. Hauptwerte des Oberflächentensors $\underline{\underline{T}}$, Tensorkoordinaten Q_{xx}, Q_{yy} und Q_{zz} des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ im Hauptachsensystem des Oberflächentensors, Hauptwerte des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ (Q_{aa}, Q_{bb}, Q_{cc}), Hauptwerte des Ordnungstensor $\underline{\underline{S}}$ und Werte des Chiralitätsordnungsparameters Q für die Konformere A, B und C der Verbindung **P**.

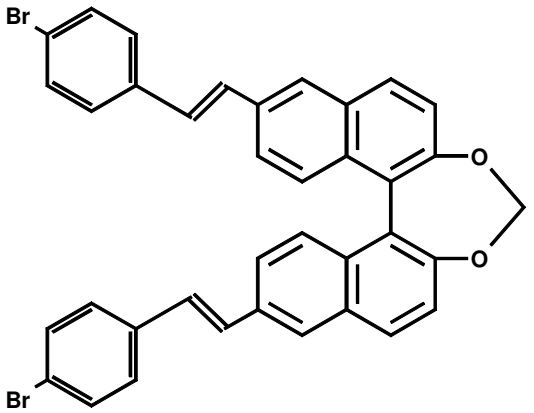
	T_{xx} / Å^2	T_{yy} / Å^2	T_{zz} / Å^2	Q_{xx} / Å^3	Q_{yy} / Å^3	Q_{zz} / Å^3	Q_{aa} / Å^3	Q_{bb} / Å^3	Q_{cc} / Å^3	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	Q / Å^3
P(A)	19	-47	28	-96	93	3	-96	101	-5	0.09	-0.33	0.24	32
P(B)	21	-46	25	-97	98	-1	-104	108	-4	0.12	-0.33	0.21	38
P(C)	22	-45	23	6	105	-111	-3	114	-111	0.16	-0.33	0.17	42

Bei der Behandlung von Verbindung **P** mit Substitution in 6,6'-Position wurden drei Konformere berücksichtigt. Zwei sind symmetrisch: Konformer A mit syn-ständigen CO-Gruppen (d.h. von der Richtung der C_2-Achse weg orientiert), Konformer C mit anti-ständigen CO-Gruppen (d.h. zu der Richtung der C_2-Achse hin orientiert); Konformer B besitzt je eine syn- und eine anti-ständige CO-Gruppe. Bei **P**(A) entspricht die Achsenlage der Situation bei **N** und **O**, bei **P**(C) findet man jedoch ein Kippen der Orientierungsachse in die Richtung der C_2-Achse. Dabei tauschen x- und z-Achse aus, d.h. die y-Achse bleibt erhalten.
Vergleicht man **P**(A) und **P**(C) hinsichtlich der Chiralitätsordnungsparameter Q, so stellt man fest, daß ein Anstieg von 32Å^3 auf 42Å^3 stattfindet. Sucht man nach den Ursachen für diesen Anstieg ergibt sich folgendes Bild:

Da $S_{yy}(\mathbf{P}(A)) = S_{yy}(\mathbf{P}(C)) = -0.33$ und $Q_{yy}(\mathbf{P}(A)) \approx Q_{yy}(\mathbf{P}(C))$ ist der Term $S_{yy}Q_{yy}$ keiner wesentlichen Änderung unterworfen. Der Term $S_{zz}Q_{zz}$ liefert für **P**(A) einen Beitrag von +0.72 bei **P**(C) jedoch -18.87. Durch das Kippen der Orientierungsachse vertauschen bei dieser Verbindung bei den Konformeren A und C die Vorzeichen der Parameter Q_{xx} und Q_{zz} (siehe Tab. 5). Aus diesem Grund erhält man für den Term $S_{xx}Q_{xx}$ bei **P**(A) einen negativen Beitrag (-8.64) und bei **P**(C) einen positiven Beitrag (0.96), also den entgegengesetzten Effekt, der im Term $S_{zz}Q_{zz}$ auftritt. Die Änderung im Term $S_{zz}Q_{zz}$ überkompensiert jedoch die Änderung in $S_{xx}Q_{xx}$, so daß der Anstieg im Chiralitätsordnungsparameter Q hauptsächlich auf das Ansteigen des Beitrages entlang der z-Achse zurückzuführen ist, d.h. ein Kippen der Orientierungsachse in die Richtung der C_2-Achse führt dazu daß die größere Verdrillung des Moleküls entlang dieser Richtung, repräsentiert durch die größere Tensorkoordinate des Ordnungstensors, stärker eingeht und somit der Chiralitätsordnungsparameter - und damit auch die HTP - steigt.



S



T

Abb. 32. Die Verbindungen **S** und **T**.

Tab. 6. Hauptwerte des Oberflächentensors $\underline{\underline{T}}$, Tensorkoordinaten Q_{xx}, Q_{yy} und Q_{zz} des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ im Hauptachsensystem des Oberflächentensors, Hauptwerte des Helizitätstensors $\underline{\underline{Q}}$ (Q_{aa}, Q_{bb}, Q_{cc}), Hauptwerte des Ordnungstensor $\underline{\underline{S}}$ und Werte des Chiralitätsordnungsparameters *Q* für die Konformere A, B und C der Verbindung **S** und die Konformere A und B der Verbindung **T**.

	T_{xx} / Å^2	T_{yy} / Å^2	T_{zz} / Å^2	Q_{xx} / Å^3	Q_{yy} / Å^3	Q_{zz} / Å^3	Q_{aa} / Å^3	Q_{bb} / Å^3	Q_{cc} / Å^3	S_{xx}	S_{yy}	S_{zz}	*Q*
S(A)	17	-59	42	-109	88	21	-109	122	-14	-0.05	-0.37	0.42	15
S(B)	19	-49	31	-71	136	-65	-115	176	-61	0.06	-0.34	0.28	56
S(C)	16	-59	43	13	119	-132	-19	151	-132	-0.06	-0.37	0.42	83
T(A)	30	-81	51	-40	252	-213	-67	280	-213	-0.01	-0.40	0.41	153
T(B)	22	-88	63	125	-15	-110	-88	198	-110	-0.15	-0.41	0.56	61

Die entsprechende Analyse bei Verbindung **S** macht diesen Sachverhalt noch deutlicher, da hier zwei Koordinaten des Ordnungstensors S_{ii} für die beiden relevanten Konformere A und C identisch sind und die dritte annähernd identisch ist. Analog zu Verbindung **P** ist die Orientierungsachse dann in Richtung der C_2-Achse gekippt, wenn die Vinylgruppen anti-ständig sind; dieses entsprechende Konformer wird wieder als **S**(C) bezeichnet. Es soll hier mit dem Konformer **S**(A) verglichen werden, das syn-ständige Vinylgruppen und eine Orientierungsachse entlang der Aryl-Aryl-Bindung besitzt. Auch hier zeigt sich, daß der Term $S_{zz}Q_{zz}$ das Ergebnis dominiert. Bei Konformer **S**(A) wird mit dem hohen Ordnungsterm S_{zz} = 0.42 nur der niedrige (positive) Helizitätswert Q_{zz} = 21 multipliziert, da die z-Achse entlang der Aryl-Aryl-Bindung liegt. Man erhält $S_{zz}Q_{zz}$ = 8.82. Bei Konformer **S**(C) geht hingegen als Helizitätswert Q_{zz} = -132 ein, d.h. der große Wert entlang der C_2-Achse des Binaphthyls und man erhält $S_{zz}Q_{zz}$ = -55.44. Die Überlegung, die bei **P** angestellt wurde, daß sich $S_{xx}Q_{xx}$ und $S_{zz}Q_{zz}$ beim Kippen der Achse gegenläufig ändern, gilt auch hier, ebenso ist jedoch bei **S** die Dominanz des $S_{zz}Q_{zz}$ Terms zu beobachten.

Es wurden noch fünf weitere Verbindungen mit sehr großen Substituenten in 6,6'-Position untersucht, wobei eine große Anzahl von Konformeren berücksichtigt wurde. Für die in Abbildung 32 gezeigte Verbindung **T** wurden 64 Konformere und für eine weitere Verbindung (**S**) 254 Konformere berücksichtigt. Die erhaltenen Chiralitätsordnungsparameter *Q* sind in Tabelle 7 angegeben und in Abbildung 33 graphisch dargestellt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine recht gute Übereinstimmung zwischen experimentellen HTP-Werten und berechneten Werten des Chiralitätsordnungsparameters *Q* erzielt werden konnte (siehe Tab. 7 und Abbildung 33).

Tab. 7. Chiralitätsordnungsparameter *Q* für die Binaphthyl-Verbindungen **N** bis **X**, berechnet mit $\varepsilon = 0.05$ Å^{-2} und experimentelle HTP-Werte in MBBA. Bei den Verbindungen **P** bis **X** wurde bei der Berechnung des Chiralitätsordnungsparameters *Q* über alle erhaltenen Konformere gemittelt.

	N	**O**	**P**	**Q**	**R**	**S**	**T**	**U**	**V**	**W**	**X**
Q / Å^3	26	34	38	33	51	52	94	94	93	79	84
HTP / µm^{-1} (T=45°C)	46	56	59	77	67	79	105	85	91	103	115
HTP / µm^{-1} (T=55°C)	48	56	54	80	70	79	105	87.5	91	105	112

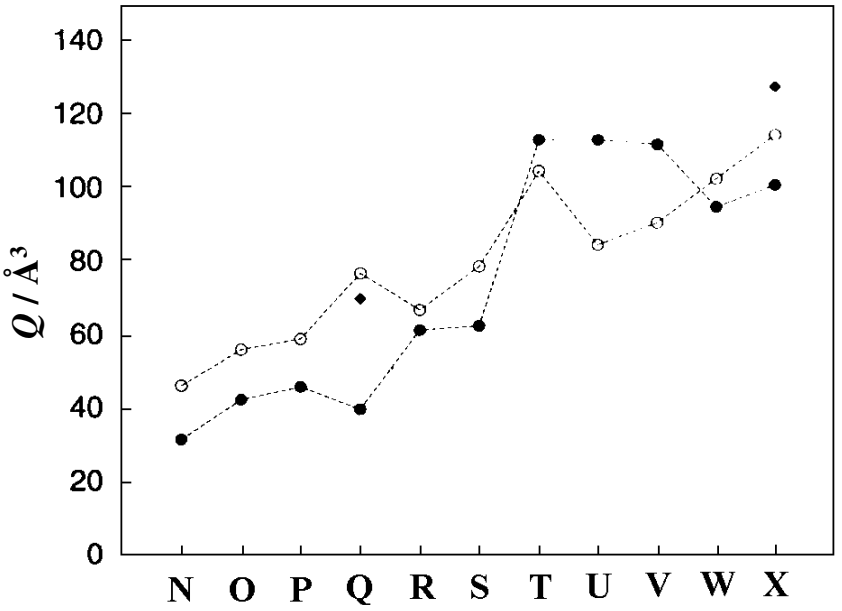


Abb. 33. Skalierte Chiralitätsordnungsparameter *Q* ( ) und experimentelle Werte der Helical Twisting Power in MBBA bei T = 45°C ( ) der Verbindungen **N** bis **X**. (Bezüglich Skalierung siehe Text).

Allerdings wurden die Chiralitätsordnungsparameter mit einem Skalierungsfaktor von 1.2 belegt, der aus einer Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen HTP(experimentell) und Chiralitätsordnungsparameter *Q* erhalten wurde. Der Wert von 1.2 solle nach Meinung der Autoren für einen Alkyl-cyanobiphenyl-Flüssigkristall (LC 1277) mit Werten von k_{22} = 2-3 10^{-12} N, v_{nem} = 3 10^{-4} m^3 mol^{-1} und ε = 0.04 - 0.06 $Å^{-2}$ ohnehin zwischen 1 und 2 liegen, und sei somit im richtigen Bereich.

Zusammenfassend sind zwei Ergebnisse, die für die vorliegende Arbeit wesentlich sind, festzuhalten:

Bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen erfolgt bei einer Vergrößerung des Diederwinkels θ auf Werte von θ > 100° ein Drehen der Orientierungsachse aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung in der Ebene senkrecht zur C_2-Achse. Dies ist mit einem Vorzeichenwechsel im Chiralitätsordnungsparameter *Q* und somit der HTP verbunden.

Bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen kippt die Orientierungsachse aus der Aryl-Aryl-Bindungsrichtung in die Richtung der C_2-Achse, wenn in 6,6'-Position sterisch aufwendige Reste substituiert sind. Damit geht eine signifikante Vergrößerung des Chiralitätsordnungsparameters *Q* und damit der HTP einher.

3.4. UV-Spektroskopie anisotroper Systeme

Aus der Theorie für die optische Aktivität anisotroper Systeme folgt für den CD einer anisotropen Probe [113,114]

$$\Delta\varepsilon^{A} = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij33}\Delta\varepsilon_{ij} . \tag{79}$$

Dabei sind die g_{ij33} die Koordinaten des Ordnungstensors und die $\Delta\varepsilon_{ij}$ die Koordinaten des Zirkulardichroismustensors. Der Lichtstrahl breitet sich in Richtung der raumfesten x_3'-Achse aus. Dabei liegt die optische Achse der uniaxialen Probe (nematische Phase) entlang der raumfesten x_3'-Achse. Die Moleküle besitzen um diese Achse eine rotationssymmetrische Verteilung.

Die anisotrope UV-Absorption einer uniaxialen Probe ist gegeben durch

$$\varepsilon_1 = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij11}\varepsilon_{ij} \tag{80}$$

und

$$\varepsilon_2 = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij22}\varepsilon_{ij} \tag{81}$$

Auch hier ist die Ausbreitungsrichtung des Lichtes entlang der raumfesten x_3'-Achse. ε_1 ist der Absorptionskoeffizient für Licht, das in der x_1', x_3'-Ebene polarisiert ist und ε_2 der Absorptionskoeffizient für Licht, das in der x_2', x_3'-Ebene polarisiert ist.

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften einer anisotropen Probe ist es von Vorteil, wenn die Ausbreitungsrichtung des Lichtes entlang der raumfesten x_3'-Achse liegt, weil dann die Orientierungsverteilungsfunktion f unabhängig vom Euler'schen Winkel α ist. Um diese günstige Form der Beschreibung auch für die anisotrope UV-Spektroskopie beizubehalten, ist es wegen der Probengeometrie bei diesem Experiment (T-Zelle [94,95]) erforderlich, die Probe um 90° zu drehen. Die Orientierung der gedrehten Probe bezüglich der

Ausgangssituation kann mit den Euler'schen Winkel $\alpha_0 = 0°$, $\beta_0 = 90°$ und $\gamma_0 = 0°$ beschrieben werden. Die optische Achse der uniaxialen nematischen Phase liegt dann entlang der raumfesten x_1'-Achse. Die Beschreibung der makroskopischen Meßgröße erfolgt nun mit den neuen Orientierungsverteilungskoeffizienten $\bar{g}_{ijkl}$, die sich mit

$$\bar{g}_{ijkl} = a_{rk} a_{sl} g_{ijrs} \tag{82}$$

aus den alten Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} berechnen lassen. Die a_{rk} sind die Elemente der Transformationsmatrix, die die Drehung um die Euler'schen Winkel $\alpha_0 = 0°$, $\beta_0 = 90°$ und $\gamma_0 = 0°$ beschreibt. Für die Absorption parallel zur optischen Achse gilt dann

$$\varepsilon_1 = \sum_{i,j=1}^{3} \bar{g}_{ij11} \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij33} \varepsilon_{ij} \tag{83}$$

bzw. für die Absorption senkrecht zur optischen Achse

$$\varepsilon_2 = \sum_{i,j=1}^{3} \bar{g}_{ij22} \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij22} \varepsilon_{ij} \,. \tag{84}$$

Gibt man die Orientierungsverteilungskoeffizienten und den Absorptionstensor in ihrem Hauptachsensystem an (x_i^* bzw. x_i^+) so erhält man

$$\varepsilon_1 = \sum_{i,j=1}^{3} a_{ij}^2 g_{jj33}^* \varepsilon_{ii}^+ \tag{85}$$

und

$$\varepsilon_2 = \sum_{i,j=1}^{3} a_{ij}^2 g_{jj11}^* \varepsilon_{ii}^+ = \sum a_{ij}^2 g_{jj22}^* \varepsilon_{ii}^+ \,. \tag{86}$$

Die a_{ij} sind die Elemente der Matrix zur Transformation der Tensorkoordinaten ε_{ij}^{*} in die Tensorkoordinaten ε_{ii}^{+}.

Aus der Spur des Absorptionstensors erhält man den Absorptionskoeffizienten der isotropen Lösung

$$\varepsilon = \frac{1}{3}(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) = \frac{1}{3}\varepsilon_{ii}. \tag{87}$$

Die Spur eines Tensors ist invariant bezüglich einer Transformation des Koordinatensystems, d.h. die rechte Seite der Gleichung (87) gilt für jedes beliebige molekülfeste Koordinatensystem.

Gemäß Gleichung (85) und (86) sind die Absorptionskoeffizienten ε_1 und ε_2 von der Intensität einer Absorptionsbande, ihrer Polarisation (d.h. der Lage des elektrischen Dipolübergangsmomentes in bezug auf das Molekülgerüst) und der Ordnung der Moleküle abhängig. Die Angabe des Anisotropiegrades R, der aus den experimentellen Meßgrößen ε_1 und ε_2 mit Gleichung (34) erhalten werden kann ist eine Größe, die unabhängig von der Bandenintensität ist und die es ermöglicht, Aussagen über die Polarisation von Banden und die Ordnung der Moleküle zu machen.

$$R = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{3\varepsilon}. \tag{34}$$

Eine Verknüpfung des Anisotropiegrades R mit den Saupe'schen Ordnungsparametern S^* und D^* ist mit Gleichung (35) gegeben:

$$R = \frac{1}{2}(3q_{33}^{*} - 1)S^{*} + \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^{*} - q_{11}^{*})D^{*}. \tag{35}$$

Für die relativen Absorptionskoeffizienten q_{ii}^{*} mit

$$q_{ii}^{*} = \frac{\varepsilon_{ii}^{*}}{3\varepsilon} \tag{88}$$

gilt $\sum_{i=1}^{3} q_{ii}^{*} = 1$ und für den Wertebereich $0 \le q_{ii}^{*} \le 1$.

Für den Wertebereich des Anisotropiegrades R gilt: $-0.5 \le R \le 1.0$. Mißt man einen Anisotropiegrad, der über eine gesamte Bande konstant ist, dann sind auch die q_{ii}^{*} von der Wellenzahl unabhängig und die Bande enthält nur Übergänge, die einheitlich polarisiert sind, d.h. alle Übergangsmomente liegen in einer Richtung.

Eine Tensorkoordinate ε_{ii}^{*} kann interpretiert werden als molarer dekadischer Absorptionskoeffizient für eine Messung mit Licht, das in x_i^{*}-Richtung polarisiert ist. Ändert sich also die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors x_i^{*} in bezug das Molekülgerüst, so ändert sich auch der Wert von ε_{ii}^{*}.

Eine Verknüpfung des Absorptionstensors mit dem Tensor des Dipolübergangsmomentes ist mit

$$\varepsilon_{ij} = \frac{B}{4}\bar{\nu}\sum_{NnKk} D_{ij}^{NnKk} F^{NnKk}(\bar{\nu}) \tag{89}$$

gegeben. Hierbei ist die Konstante B gegeben durch

$$B = \frac{32\pi^3 N_A}{10^3 hc \ln 10} \tag{90}$$

mit der Avogadro-Zahl N_A, der Lichtgeschwindigkeit c und dem Planck'schen Wirkungsquantum h. Für die Dipolstärke des vibronischen Übergangs $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$ gilt:

$$D_{ij}^{NnKk} = \langle \mu_i \rangle_{NnKk} \langle \mu_j \rangle_{KkNn}. \tag{91}$$

$F^{NnKk}(\bar{\nu})$ ist die Spektralfunktion und $\langle \mu_i \rangle_{NnKk}$ das elektrische Dipolübergangsmoment des vibronischen Übergangs $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$.

Eine Beschreibung der Absorption in anisotropen Medien, die von der Bandenform unabhängig ist, gibt die anisotrope Dipolstärke

$$D_k^A = \frac{12}{B} \int_{N \rightarrow K} \frac{\varepsilon_k(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} = 3 \sum_{ij} g_{ijkk} D_{ij}^{NK}, k = 1,2. \qquad (92)$$

Für D_{ij}^{NnKk} gilt im Rahmen der Franck-Condon-Näherung

$$D_{ij}^{NnKk} = D_{ij}^{NK} |\langle n | k \rangle|^2. \qquad (93)$$

D_{ij}^{NK} ist der Dipolübergangsmoment-Tensor des 0-0-Übergangs $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$. Für isotrope Lösungen geht D_k^A in D^{NK}, die Dipolstärke für isotrope Lösungen, über. Für einen Übergang $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ gilt:

$$D^{NK} = \frac{12}{B} \int \frac{\varepsilon}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} = \frac{4}{B} \sum_{ii} \int \frac{\varepsilon_{ii}}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} = \sum_i D_{ii}^{NK}, \qquad \frac{12}{B} = 91.85 \cdot 10^{-40} /\text{cgs}. \qquad (94)$$

3.5. Exzitontheorie

Besitzt ein Molekül zwei oder mehrere gleiche oder sehr ähnliche Chromophore, die räumlich benachbart sind, mit elektrisch erlaubten Übergängen, so ergibt sich ein Zustand, der über eine „Wechselwirkung der Dipolübergangsmomente“ beschrieben werden kann. Diese Wechselwirkung, die man Exziton-Kopplung nennt, führt zu einer Aufspaltung der Energie des angeregten Zustandes des Gesamtsystems, wie in Abbildung 34 für zwei identische Gruppen m und n (Chromophore) veranschaulicht [79].

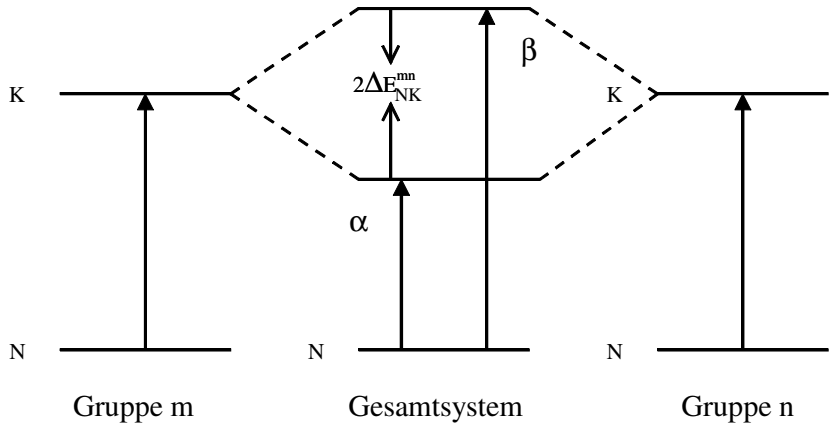


Abb. 34. Aufspaltung der Energieniveaus der angeregten Zustände zweier Gruppen m und n mit Exziton-Kopplung [79]. N und K sind die elektronischen Grundzustände bzw. angeregten Zustände der Gruppen.

Die Aufspaltungsenergie $2E^{mn}_{NK}$ bezeichnet man als Davydov-Aufspaltung.

Die Übergänge α und β des Gesamtsystems führen zu Cotton-Effekten mit unterschiedlichen Vorzeichen und besitzen verschiedene Übergangsmomentrichtungen. Im CD-Spektrum beobachtet man zwei Banden, die um $\Delta\bar{\nu}$ gegeneinander verschoben sind. Durch die Überlagerung der beiden Banden kommt eine bisignoide Kurve, das sogenannte Couplet, zustande (siehe Abbildung 35). Auch im UV-Spektrum kommt es zu einer Überlagerung der α- und β-Bande. Dadurch kommt es zum einen zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite der Banden und zum anderen sollte der Anisotropiegrad nicht über die gesamte Bande wellenlängenunabhängig sein, da zwei unterschiedlich polarisierte Übergänge zugrunde liegen.

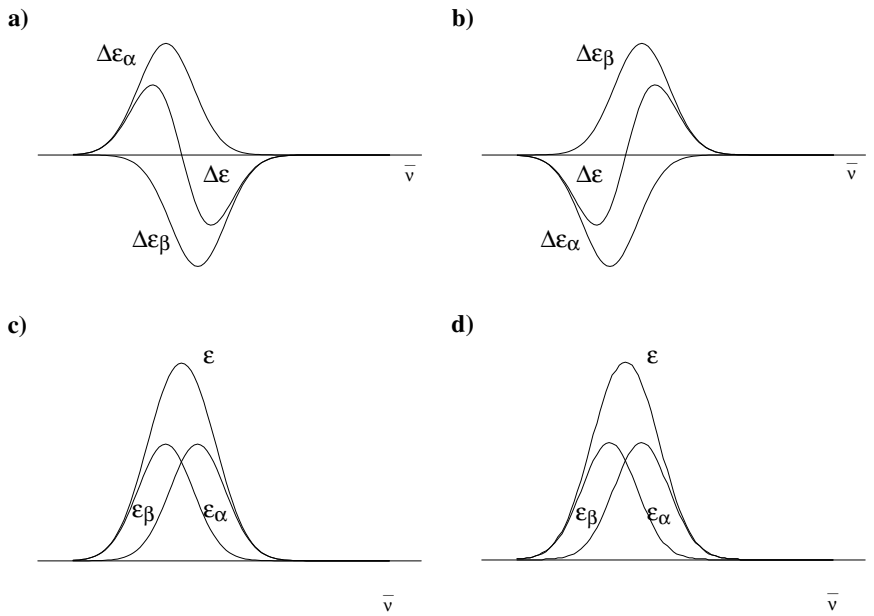


Abb. 35. CD-Spektren (a und b) und UV-Spektren (c und d) von Systemen mit Exziton-Kopplung und unterschiedlicher absoluter Konfiguration [79]. a) Positiver erster und negativer zweiter Cotton-Effekt. b) Negativer erster und positiver zweiter Cotton-Effekt. In den UV-Spektren c) und d) beobachtet man nur ein Maximum. Die hier abgebildeten Spektren sind ein Spezialfall, bei dem α- und β-Übergang die gleiche Intensität besitzen. (Die Wellenzahl steigt von links nach rechts an).

Bei C_2-symmetrischen 1,1'-Binapthylen ist der β-Übergang entlang der C_2-Achse polarisiert ($A \rightarrow A$ – Übergang), der α-Übergang in der Ebene senkrecht dazu ($A \rightarrow B$ – Übergang). Wegen dieser Kenntnis der Polarisation des α- und β-Übergangs können Anisotropiegradmessungen an 1,1'-Binaphthylen Aufschluß über die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors x_i^* in bezug auf das Molekülgerüst geben. Kennt man die Richtungen der Übergangsmomente in den Gruppen, so kann aus dem Vorzeichen der Amplitude des Couplets auf die absolute Konfiguration des Moleküls geschlossen werden. Wegen der Empfindlichkeit dieser Methode wird diese „exciton-chirality-method" häufig zur Bestimmung der absoluten Konfiguration, vor allem bei Naturstoffen, eingesetzt. Die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ des Couplets wird als

$$\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_2 \qquad (95)$$

definiert. $\Delta\varepsilon_1$ ist die Intensität des ersten Cotton-Effektes (i.e. das langwellige Maximum) und $\Delta\varepsilon_2$ die Intensität des zweiten Cotton-Effektes (i.e. das kurzwellige Maximum).

Beschreiben nun die elektrischen Dipolübergangsmomente eine rechtsgängige Helix so beobachtet man eine posititven ersten und negativen zweiten Cotton-Effekt, beschreiben sie eine linksgängige Helix so beobachtet man einen negativen ersten und einen positiven zweiten Cotton-Effekt. Das Vorzeichen und die Amplitude des Couplets werden durch die Exziton-Wechselwirkung bestimmt, die über

$$\underline{R}^{mn} \cdot (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n}) \Delta E_{NK}^{mn} \tag{96}$$

beschrieben wird. Dabei ist $\underline{R}^{mn}$ der Abstandsvektor zwischen den beiden Gruppen m und n, $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m}$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n}$ sind die Dipolübergangsmomente der Übergänge $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ in den Gruppen m und n und ΔE_{NK}^{mn} ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Gruppen m und n für die gilt

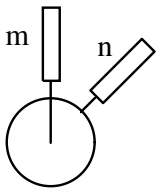
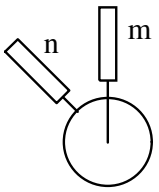
$$\Delta E_{NK}^{mn} = \left[\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \cdot \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n} - 3 \left| \underline{R}^{mn} \right|^{-2} (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \cdot \underline{R}^{mn})(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n} \cdot \underline{R}^{mn}) \right] (\underline{R}^{mn})^{-3}. \tag{97}$$

Die Wechselwirkungsenergie ist für Bild und Spiegelbild identisch, das Spatprodukt $\underline{R}^{mn} \cdot (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n}) \Delta E_{NK}^{mn}$ wechselt jedoch sein Vorzeichen beim Übergang vom Bild zum Spiegelbild und führt zur Vorzeichenumkehr des Couplets. Die Rotationsstärke der Übergänge α und β ist gegeben durch

$$R^{\alpha,\beta} = \pm \frac{1}{2} \pi \bar{\nu}_0 \underline{R}^{mn} (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n}), \tag{98}$$

wobei $\bar{\nu}_0$ die Anregungswellenzahl der Gruppen m und n ist. Tabelle 8 gibt die Definition der Exziton-Chiralität für ein binäres System.

Tab. 8. Vorzeichen des Cotton-Effektes für ein System mit zwei Chromophoren m und n [79].

Qualitative Definition	Quantitative Definition	Cotton-Effekt
	$\underline{R}^{mn} \cdot (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n}) \Delta E_{NK}^{mn} > 0$	langwelliger Cotton-Effekt: positiv kurzwelliger Cotton-Effekt: negativ
	$\underline{R}^{mn} \cdot (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n}) \Delta E_{NK}^{mn} < 0$	langwelliger Cotton-Effekt: negativ kurzwelliger Cotton-Effekt: positiv

In einer Arbeit von S.F. Mason [80] wurde das Exziton-Modell auf 1,1'-Binaphthyle angewendet. Es zeigte sich, daß die Anwendung der „exciton-chirality-method" zur Bestimmung der absoluten Konfiguration bei 1,1'-Binaphthylen zumindest theoretisch nicht unproblematisch ist. Mason findet für 1,1'-Binaphthyle bei einem Diederwinkel θ zwischen den beiden Naphthyl-Ebenen von ca. $\theta = 110°$ einen Vorzeichenwechsel in der Wechselwirkungsenergie (siehe Abbildung 36). Das heißt, die Zustände α und β (siehe Abbildung 34) tauschen ihre Reihenfolge in bezug auf den Grundzustand und man erhält eine "chirale Nullstelle" in $\Delta\varepsilon(\bar{\nu})$. Es existiert also ein Winkel ϑ (Winkel zwischen den beiden Übergangsmomenten der Naphthyl-Gruppen), bei dem sich das Vorzeichen des Couplets ändert, ohne daß sich die absolute Konfiguration des Binaphthyls ändert. Für diesen Winkel ϑ_0 gilt [83]:

$$\cos\vartheta_0 = 3\underline{R}_{ij}^{-2}(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{m} \cdot \underline{R}_{ij})(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n} \cdot \underline{R}_{ij}) . \qquad (99)$$

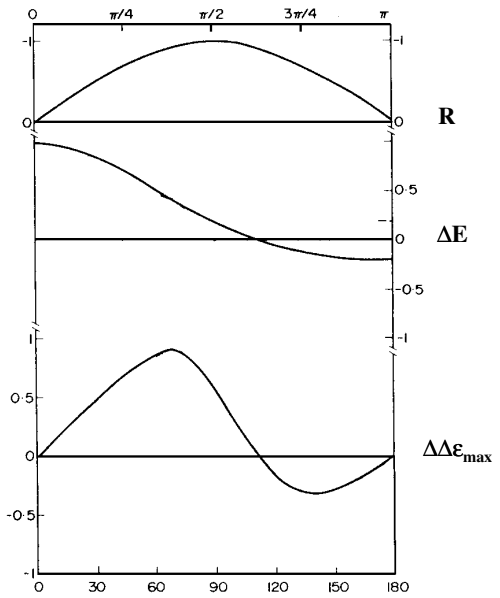


Abb. 36. Abhängigkeit der Rotationsstärke R der Übergänge α und β, der Wechselwirkungsenergie ΔE und der maximalen Amplitude des Couplets $\Delta\Delta\varepsilon_{max}$ vom Diederwinkel θ zwischen den beiden Naphthyl-Ebenen eines 1,1'-Binaphthyls [80].

3.6. Bestimmung des Ordnungstensors mittels ^{2}H-NMR-Spektroskopie

Die Ordnungsparameter S* und D* können mit einer Reihe von spektroskopischen Verfahren bestimmt werden: Möglich sind z.B. UV-, IR-, ACD- und dielektrische Spektroskopie sowie ^{1}H-, ^{2}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie [81,82]. Die Auswertung kann bei allen Verfahren auf eine Gleichung der Struktur

$$Y_{kl} = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ijkl} X_{ij} \qquad (100)$$

zurückgeführt werden. Y_{kl} ist eine makroskopische Eigenschaft einer Probe, X_{ij} ist eine molekulare Eigenschaft, die durch einen Tensor zweiter Stufe beschrieben wird. Bezieht man die Ordnungsparameter auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors dann können die Werte S* und D* auch miteinander verglichen werden, wenn sie mit Hilfe verschiedener

Methoden erhalten wurden. Beim Vergleich von Ordnungsparametern, die verschiedenen Methoden entstammen, oder bei der Anwendung von Ordnungsparametern z.B. bei der Berechnung der reduzierten UV-Spektren mittels Tensorkoordinatenzerlegung, muß darauf geachtet werden, daß sich die Werte auf vergleichbare Temperaturen beziehen. Dazu kann die reduzierte Temperatur

$$T^* = \frac{T[K]}{T_{nem \rightarrow iso}[K]} \tag{101}$$

eingeführt werden. Eine beliebige Temperatur T wird damit auf die Temperatur des Phasenübergangs $T_{nem \rightarrow iso}$ bei der jeweiligen Messung bezogen.

Wie in Tabelle 9 dargestellt sind je nach Molekülsymmetrie schon Hauptachsen des Ordnungstensors festgelegt, somit ist die Anzahl der benötigten Meßinformationen unterschiedlich.

Tab. 9. Bestimmung des Ordnungstensors mittels ^{2}H-NMR-Spektroskopie: Anzahl der benötigten Meßinformationen und Festlegung der Hauptachsen des Ordnungstensors bei Molekülen verschiedener Punktgruppen.

Punktgruppe	Ordnungs-parameter	Zahl der benötigten Meßinformationen	Hauptachsen durch Symmetrie festgelegt?
C_1, C_i	S^*, D^*	5	-
C_2, C_s, C_{2h}	S^*, D^*	3	eine Hauptachse festgelegt
C_{2v}, D_{2h}, D_2	S^*, D^*	2	alle Hauptachsen festgelegt
andere	S^*	1	alle Hauptachsen festgelegt

Bei der ^{2}H-NMR-Spektroskopie erfolgt durch die Quadrupol-Wechselwirkung des Deuterium-Kernes mit Kernspin I = 1 und dem elektrischen Feldgradient-Vektor eine Verschiebung der Zeeman-Energiezustände. Für jede C-D-Bindung führt diese sogenannte „Quadrupolaufspaltung“ im anisotropen Medium zu zwei Linien mit einem Linienabstand von $\Delta\nu_Q$. Für diese Aufspaltung der C-D-Bindung α gilt in einem beliebigen Koordinatensystem

$$\Delta\nu^{\alpha} = k \cdot \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij33}\xi_{ij}^{\alpha}\,, \quad (\alpha=1,....,5) \tag{102}$$

mit $k = \frac{3}{2}$ bei $\Delta\chi > 0$ und $k = -\frac{3}{4}$ bei $\Delta\chi < 0$. $\Delta\chi$ ist die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität mit $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, d.h. die Differenz zwischen der Suszeptibilität parallel und senkrecht zum nematischen Direktor wobei hier näherungsweise $\Delta\chi$ der reinen Wirtsphase verwendet wird. ξ_{ij} ist der spurlose Quadrupoltensor. Seine Hauptachse x_3^+ liegt parallel zur C-D-Bindungsrichtung. Die Werte ξ_{33}^+ sind von der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms abhängig und werden aus der Literatur übernommen [88]:

$$\xi_{33}^+ = 200 \pm 5 \text{ kHz für sp-Hybridisierung}$$

$$\xi_{33}^+ = 185 \pm 5 \text{ kHz für sp}^2\text{-Hybridisierung}$$

$$\xi_{33}^+ = 170 \pm 5 \text{ kHz für sp}^3\text{-Hybridisierung}$$

Transformiert man den Quadrupoltensor vom Koordinatensystem x_i^+ in das Koordinatensystem x_i gemäß

$$x_i = a_{ji}^{\alpha} x_j^{\alpha+} \tag{103}$$

so erhält man

$$\xi_{ij}^{\alpha} = a_{ki}^{\alpha} a_{lj}^{\alpha} \xi_{kl}^{\alpha+}\,, \tag{104}$$

und Gleichung (102) wird zu

$$\Delta\nu^{\alpha} = k \cdot \sum_{i,j=1}^{3} \sum_{k,l=1}^{3} a_{ki}^{\alpha} a_{lj}^{\alpha} g_{ij33} \xi_{kl}^{\alpha+}\,. \tag{105}$$

Zur Berechnung des Ordnungstensors sind je nach Symmetrie eine, zwei, drei oder fünf Meßinformationen erforderlich (siehe Tab. 9); für ein C_2-symmetrisches 1,1'-Binaphthyl genügen drei Informationen, da eine der drei Hauptachsen entlang der C_2-Achse liegt. Man erhält ein lineares Gleichungssystem

$$\frac{\Delta\nu^{\alpha}}{k} = \sum_{i,j=1}^{3} A_{ij}^{\alpha} g_{ij33}, \quad \alpha = 1, 2, 3 \tag{106}$$

mit

$$A_{ij}^{\alpha} = \sum_{i,j=1}^{3} a_{ki}^{\alpha} a_{lj}^{\alpha} \xi_{kl}^{\alpha+} . \tag{107}$$

Unter Vernachlässigung des Asymmetrieparameters

$$\eta^{\alpha} = \frac{\xi_{22}^{\alpha+} - \xi_{11}^{\alpha+}}{\xi_{33}^{\alpha+}}, \tag{108}$$

d.h. unter der Annahme, daß der elektronische Feldgradienttensor rotationssymmetrisch um die C-D-Bindungsrichtung ist, und mit einem Quadrupoltensor in Diagonalform, vereinfacht sich Gleichung (106) zu

$$A_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{2} \xi_{33}^{\alpha+} (3a_{3i}^{\alpha+} a_{3j}^{\alpha+} - \delta_{ij}) . \tag{109}$$

Löst man das lineare Gleichungssystem (109) auf erhält man die Koordinaten des Ordnungstensors im Koordinatensystem x_i. Die Diagonalisierung von g_{ij33} liefert g_{ii33}^{*}, also den Ordnungstensor in seinem Hauptachsensystem x_i^{*}. Die Eigenvektoren geben die Lage des Hauptachsensystems (x_i^{*}) in bezug auf das ursprünglich gewählte molekülfeste

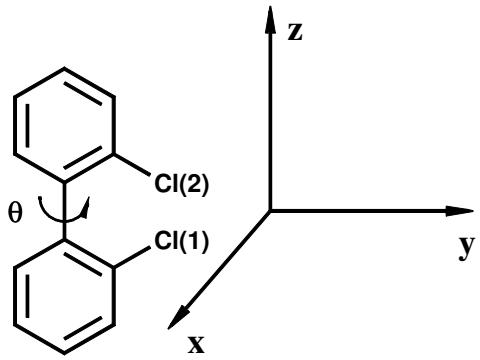
Koordinatensystem x_i an. Aus den Hauptwerten g^*_{ii33} erhält man nach Gleichung (21) und (22) die Ordnungsparameter S* und D*.

Bei der Bestimmung der Ordnungsparameter und der Hauptachsensysteme nach dem oben vorgestellten Verfahren sind unter anderem folgende Probleme zu beachten:

1) Liegen Moleküle vor, die mehrere Konformere besitzen, so muß jedes Konformer separat behandelt werden, da eine Änderung der Molekülgeometrie auch eine Änderung der Orientierung in der Phase bewirken kann.
2) Auch bei starren Moleküle, die einfacher zu behandeln sind, da nur ein Konformer berücksichtigt werden muß, kann die Geometrie in Lösung Abweichungen von der Geometrie im Festkörper oder in der Gasphase aufweisen, so daß mit einer „falschen“ Geometrie ausgewertet wird, wenn die Struktur aus einer Kristallstrukturanalyse oder einer AM1-Rechnung zur Auswertung verwendet wird.
3) Liegt für das betrachtete Molekül kein vollständiger Satz selektiv deuterierter Moleküle vor, so ergibt sich die Schwierigkeit der Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen zu den verschiedenen C-D-Bindungen des Moleküls.
4) Das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung ist experimentell nicht zugänglich. Die Vorzeichen der Aufspaltungen müssen variiert werden, die Auswertung durchgeführt und die Ergebnisse müssen hinsichtlich ihrer Plausibilität, d.h. ob die erhaltenen Ordnungsparameter innerhalb des Ordnungsdreiecks liegen oder wie gut sie auf den aus der mean-field-Theorie [89] erhaltenen δ-Kurven liegen, überprüft werden. Schließlich muß anhand dieser und anderer Kriterien die „beste Lösung“ ausgewählt werden.

3.7. Dipolmomentmessungen zur Konformationsbestimmung in Lösung

Messungen des Dipolmomentes [115] können zur Konformationsbestimmung von Molekülen in Lösung benutzt werden. Insbesondere bei Atropisomeren kann diese Methode mit Erfolg angewendet werden. Bei 2,2’-disubstituierten Biphenylen führt die Wechselwirkung zwischen den beiden 2,2’-Substituenten zu einer nicht-planaren Anordnung der Phenyl-Fragmente, deren Diederwinkel θ mit Hilfe von Dipolmomentmessungen des 2,2’-disubstituierten Biphenyls und des entsprechend substituierten Benzol-Derivats berechnet werden kann. Ein Beispiel ist in Abbildung 37 gegeben [90]:



Cl (1)	**Cl (2)**
$\mu_x = 0$	$\mu_x = \mu_{Cl}\cos 30° \sin\theta$
$\mu_y = \mu_{Cl}\cos 30°$	$\mu_y = \mu_{Cl}\cos 30° \cos\theta$
$\mu_z = \mu_{Cl}\sin 30°$	$\mu_z = -\mu_{Cl}\sin 30°$

Abb. 37. Darstellung der Gruppendipolmomente der Chlor-phenyl-Einheiten in 2,2'-Dichlor-biphenyl in Koordinatenschreibweise [90].

Das Dipolmoment von 2,2'-Dichlor-biphenyl kann als Vektorsumme der beiden Gruppenmomente $\underline{\mu}_{Cl}$ der beiden Chlorphenyl-Einheiten angesehen werden. Für die Projektion der Momente auf Koordinatenachsen erhält man die in Abbildung 37 angegebenen Koordinaten μ_x, μ_y und μ_z der Gruppendipolmomente $\underline{\mu}_{Cl}$.

Für das Gesamtdipolmoment gilt dann in Koordinatenschreibweise

$$\left|\underline{\mu}\right| = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \tag{110}$$

oder bei n polaren Gruppen

$$\left|\underline{\mu}\right| = \sqrt{(\sum_{i=1}^{n}\mu_{x_i})^2 + (\sum_{i=1}^{n}\mu_{y_i})^2 + (\sum_{i=1}^{n}\mu_{z_i})^2}\ . \tag{111}$$

Damit erhält man für das 2,2'-Dichlor-biphenyl

$$\left|\underline{\mu}\right| = \sqrt{2(\mu_{Cl})^2 \cos^2 30° (1+\cos\theta)}\ . \tag{112}$$

Setzt man den experimentellen Wert des Dipolmomentes von 2,2'-Dichlor-biphenyl $\left|\underline{\mu}\right| = 1.97\text{D}$ und als Wert des Gruppendipolmoments das Dipolmoment von Chlorbenzol mit

$\left|\underline{\mu}_{Cl}\right| = 1.59D$ in Gleichung (112) ein, erhält man nach Auflösen nach θ einen Diederwinkel von θ = 88°.

Gagulin et al. haben für eine Reihe von 2,2'-disubstituierten 1,1'-Binapthylen den Winkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen mittels Dipolmomentmessungen bestimmt [91]. Dazu wurde z.B. von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (in dieser Arbeit als **1** bezeichnet) und von 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl (in dieser Arbeit als **2** bezeichnet) sowie deren „Grundkörpern", d.h. den entsprechenden 2-substituierten Naphthalinen, das Dipolmoment gemessen und gemäß Gleichung (113) der Winkel θ berechnet. $\left|\underline{\mu}\right|$ bezeichnet das Dipolmoment der 1,1'-Binaphthyle und $\left|\underline{\mu}_{gr}\right|$ das Dipolmoment der entsprechenden 2-substituierten Naphthaline.

$$\cos\theta = \frac{\left|\underline{\mu}\right|^2}{2\left|\underline{\mu}_{gr}\right|\cos^2(\alpha - 30°)} - 1. \qquad (113)$$

Unter Verwendung des Winkels α zwischen der C_{Aryl}-O-Richtung und der Richtung des Dipolmomentes (siehe Kap. 5.9.) aus der Literatur [110] wurden die in Tabelle 10 dargestellten Werte für den Winkel θ erhalten. Dabei wurde keine Rotation um die C_{Aryl}-O-Bindung zugelassen und offensichtlich von einer transoiden Stellung ($\phi_1(C_1,C_2,O_1,R_1) = \phi_2(C_{11},C_{12},O_2,R_2) = 180°$) der Gruppe OR in bezug auf die Naphthyl-Gruppe ausgegangen (vergleiche Kap. 5.9.).

Tab. 10. Experimentelle Werte des Dipolmomentes von **1** und **2** und der entsprechenden 2-substituierten Naphthaline, Winkel α zwischen der C_{Aryl}-O-Bindung und der Richtung des Dipolmomentes und gemäß Gleichung (113) berechnete Winkel θ zwischen den beiden Naphthyl-Gruppen (nach Gagulin et al. [91]).

Verbindung	$\left|\underline{\mu}\right|$ / D	$\left|\underline{\mu}_{gr}\right|$ / D	α / °	θ / °
1	1.45	1.29	69	93
2	1.43	1.28	76	73

Zur experimentellen Bestimmung des Dipolmoments kann das Hedestrand-Verfahren eingesetzt werden. Hierbei wird die Molpolarisation P mit

$$P_L = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_L - 1}{\varepsilon_L + 2} V_m = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_A (\bar{\alpha} + \frac{\mu^2}{3kT}) \tag{114}$$

und die Molrefraktion R mit

$$R_L = \varepsilon_0 \frac{n_L^2 - 1}{n_L^2 + 2} V_m \tag{115}$$

bei höherer Konzentration gemessen und auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Dabei wurde das Modell von Lorentz berücksichtigt und für $\underline{E}^i$, das innere Feld,

$$\underline{E}^i = \frac{\varepsilon + 2}{3\underline{E}^a} \tag{116}$$

angesetzt, wobei $\underline{E}^a$ das äußere, angelegte Feld ist und ε die Dielektrizitätskonstante eines homogen dielektrischen Mediums.

In Gleichung (114) und (115) steht der Index L für eine Lösung aus Lösungsmittel (Index LM) und gelöstem Stoff (Index S), ε_L für die Dielektrizitätskonstante der Lösung, n_L für den Brechungsindex der Lösung, ε_0 für die Dielektrizitätszahl des Vakuums, $\bar{\alpha}$ für die mittlere Polarisierbarkeit und V_m für das Molvolumen mit

$$V_m = \frac{x_{LM} M_{LM1} + x_S M_S}{\rho_L}. \tag{117}$$

x_{LM} und x_S sind die Molenbrüche von Lösungsmittel und gelöstem Stoff und M_{LM} und M_S die entsprechenden Molmassen. Gleichung (114) und (115) können für verdünnte Lösungen auch geschrieben werden als

$$P_L = x_{LM}P_{LM} + x_S P_S \tag{118}$$

und

$$R_L = x_{LM}R_{LM} + x_S R_S\,. \tag{119}$$

Wegen der Extrapolation auf unendliche Verdünnung sind für

$$P_S = \frac{P_L - x_{LM}P_{LM}}{x_S} \tag{120}$$

und

$$R_S = \frac{R_L - x_{LM}R_{LM}}{x_S} \tag{121}$$

die Grenzwerte zu bilden:

$$\lim_{x_2 \to 0} P_S = P_{S\infty} \tag{122}$$

und

$$\lim_{x_{2\to 0}} R_S = R_{S\infty}\,. \tag{123}$$

Nach der Anwendung der l'Hospital'schen Regel, der Produkt- und der Quotientenregel erhält man

$$P_{S\infty} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{LM} - 1}{\varepsilon_{LM} + 2}\frac{M_{LM}}{\rho_{LM}} + \varepsilon_0 \frac{3M_{LM}}{(\varepsilon_{LM} + 2)^2 \rho_{LM}}\left(\frac{\partial \varepsilon_L}{\partial x_S}\right)_{x_S = 0} - \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{LM} - 1}{\varepsilon_{LM} + 2}\frac{M_{LM}}{\rho_{LM}^2}\left(\frac{\partial \rho_L}{\partial x_S}\right)_{x_S = 0} \tag{124}$$

und

$$R_{S\infty} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{LM} - 1}{\varepsilon_{LM} + 2}\frac{M_{LM}}{\rho_{LM}} + \varepsilon_0 \frac{3M_{LM}}{(\varepsilon_{LM} + 2)^2 \rho_{LM}}\left(\frac{\partial n_L}{\partial x_S}\right)_{x_S = 0} - \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{LM} - 1}{\varepsilon_{LM} + 2}\frac{M_{LM}}{\rho_{LM}^2}\left(\frac{\partial \rho_L}{\partial x_S}\right)_{x_S = 0}\,. \tag{125}$$

Die Polarisation P besteht aus einem Verschiebungsanteil P_{ver} und einem Orientierungsanteil P_{or}, es gilt also

$$P = P_{or} + P_{ver} . \tag{126}$$

In Wechselfeldern mit hoher Frequenz (optische Frequenzen), wie sie bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten verwendet werden, nimmt der Orientierungsanteil ab, weil sich die permanenten Dipole nicht mehr schnell genug umorientieren können. In diesem Frequenzbereich gilt nach Maxwell $\varepsilon = n^2$ und damit:

$$P_{ver} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_A \overline{\alpha}' = R . \tag{127}$$

$\overline{\alpha}'$ ist hier die Polarisierbarkeit bei optischen Frequenzen. Die Orientierungspolarisation erhält man gemäß

$$P_{or} = P - 1.1R \tag{128}$$

wobei der Übergang von der statischen Polarisierbarkeit $\overline{\alpha}$ zur Polarisierbarkeit bei optischen Frequenzen $\overline{\alpha}'$ durch eine Korrektur von 10% in der Refraktion berücksichtigt wird.
Mißt man die Dichte, die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex in Abhängigkeit vom Molenbruch und setzt die Differentialquotienten in Gleichung (124) und (125) ein erhält man mit der Dielektrizitätskonstante, der Dichte und Molmasse des reinen Lösungsmittels die Polarisation und die Refraktion des gelösten Stoffes. Durch Einsetzen in Gleichung (128) erhält man P_{or} und damit das Dipolmoment des gelösten Stoffes gemäß

$$\mu = \sqrt{\frac{9 P_{or} k_B T}{N_A}} . \tag{129}$$

4. Experimenteller Teil

4.1. Geräte, Meßzellen und Meßmethoden

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen erfolgten mit einem Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240 oder einem Perkin-Elmer Elemental Analyzer CHN 2400.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit einem Mettler FP 62 und einer Heizrate von 1°C pro Minute durchgeführt.

Massenspektren:

Die Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 90 aufgenommen.

HPLC-Analysen:

Die HPLC-Analysen zur Reinheitskontrolle der Verbindungen wurden an einer Anlage der Firma Hewlett-Packard, bestehend aus einem HP 1090M Flüssigkeitschromatograph und einem HP 1040A Diodenarray-Detektor durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril und als stationäre Phase eine LiChrospher RP-18 Säule der Firma Merck benutzt.

NMR-Spektren:

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AMX 400 (400.1 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen. Als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittel, wobei tabellierte Werte der chemischen Verschiebungen der Lösungsmittel übernommen wurden [84].
Die ^{2}H-NMR-Spektren und ^{13}C-NMR-Spektren wurden von I. Kiesewalter an einem Bruker AMX 400 aufgenommen [92].

Dipolmomentmessung:

Zur Dipolmomentmessung wurden drei Lösungen der zu untersuchenden Substanz in Dioxan (Uvasol) hergestellt. Die Dielektrizitätszahlen der drei Lösungen und des reinen Lösungsmittels wurden mit der DK-Meßbrücke DM01 der Firma WTW nach vorheriger Eichung mit wasserfreiem o-Xylol, p-Xylol und Toluol gemessen [93]. Die Brechungsindices der drei Lösungen und des Lösungsmittels wurden mit einem Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss gemessen und die Dichten der Lösungen und des Lösungsmittels mit einem Dichtemeßgerät DMA40 der Firma Heraeus/Paar bestimmt (Dichtemeßgerät nach Kratky, Biegeschwinger-Prinzip). Die Messungen erfolgten bei ca. 20°C; die gesamte Apparatur (DK-Meßbrücke, Refraktometer, Dichtemeßgerät) wurde über einen Wasserkreislauf mit einem Thermostaten der Firma Haake (NB22) temperiert, die Temperaturmessung erfolgte mit einem Digitalthermometer nur am Refraktometer. Die erhaltenen Daten wurden nach dem Hedestrand-Verfahren mit einem Fortran-Programm ausgewertet.

UV-Spektroskopie:

Meßgeräte:
Die UV-Messungen wurden mit einem Cary 17 und einem Cary 2200 (Varian, Victoria, Australien) durchgeführt.

Meßzelle:
Als Meßzelle wurde die T-Zelle (Transversal-Zelle) eingesetzt. Sie besteht aus einem Voltalef-Gehäuse in das Stahlelektroden seitlich eingeführt werden. Die Zelle wird mit Suprasil-Glasplatten verschlossen und Elektroden und Glasplatten werden mit Gummidichtungen abgedichtet und verschraubt. Das Voltalef-Gehäuse besteht aus zwei Teilen, was in der Fertigung begründet ist. Deshalb wird das Voltalef-Gehäuse der Zelle mit lösungsmittel-resistentem Klebeband umklebt, um ein Auslaufen der Zelle zu erschweren. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes mit der Frequenz 300 Hz und einer Amplitude von $4*10^6$ V/m wird die Probe orientiert. In der vorliegenden Arbeit wurden die Verbindungen **1** und **3** bis **7** als Racemate eingesetzt, lediglich **2** lag nur enantiomerenrein vor. Außer bei **2** lag also ohnehin eine kompensiert-nematische Phase vor, so daß nur eine einheitliche Orientierung der Phase in Richtung der Feldlinien erfolgen mußte, es aber nicht

erforderlich war, eine cholesterische Phase aufzuwickeln. Da die HTP von **2** relativ klein ist, kann davon ausgegangen werden, daß immer eine kompensiert-nematische Phase vorlag, insbesondere weil durch die großen Absorptionskoeffizienten dieser Verbindungen nur äußerst geringe Einwaagen ($x \approx 0.0002$ bei ^1B_b-Banden und $x \approx 0.002$ bei ^1L_a-Banden) erforderlich waren und demzufolge keine starke Verdrillung der Phase zu erwarten ist. Aufgrund des großen Absorptionskoeffizienten war es erforderlich ausschließlich mit der kleinstmöglichen Schichtdicke von d = 0.01 cm zu messen. Bei einigen Messungen resultierten vergleichsweise große Abweichungen zwischen der ersten und zweiten isotropen Messung (siehe Kap. 5.3.4.). Da die Schichtdicke bei dieser Zelle nur ungefähr bekannt ist, und sich bei jedem Zusammenbau andere Schichtdicken ergeben, wurden zur Anpassung der Schichtdicke isotrope Küvettenmessungen in ZLI-1695 bei T=80°C durchgeführt und alle Messungen in der T-Zelle mit einem Korrekturfaktor belegt, der aus dem Vergleich der isotropen Messungen in der T-Zelle und der Küvette gewonnen wurde. Zur Messung wurde die T-Zelle in ein temperierbares Messinggehäuse, das mit Wasser durchflossen ist, eingesetzt. Die Temperierung erfolgte über einen Thermostaten der Firma Haake (F3-C). Die Temperaturkontrolle geschah über einen geeichten Pt-100-Fühler, der sich im Zellgehäuse nahe der Probe befand. Weitere Beschreibungen der Meßzelle finden sich in den Dissertationen von B. Schultheis [94] und J. Brechtel [95].
Messungen am Cary 17 erfolgten in einer Zelle, die im Prinzip baugleich war, jedoch elektrisch beheizt wurde; die Temperaturkontrolle erfolgte über Thermistoren. Diese Zelle ist in der Dissertation von E. Fechter-Rink beschrieben [96].

Ablauf der Messung:
Bei den anisotropen UV-Messungen begann ein Meßzyklus mit der Messung eines isotropen Spektrums bei T = 80°C ohne Anlegen eines Feldes. Danach wurden anisotrope Spektren mit Feld beginnend bei niedrigen Temperaturen gemessen. Bei jeder Temperatur wurde jeweils ein Spektrum bei vier verschiedenen Winkelstellungen der Polarisatoren (0°, 90°, 180° und 270°) detektiert. Danach wurde ein zweites isotropes Spektrum gemessen, um die Probe auf Zersetzung, Auslaufen der Zelle, etc., zu kontrollieren. Bei Messungen am Cary 2200 erfolgte bei den anisotropen Messungen die Steuerung des Spektrometers, des Temperaturmeßgerätes, des Thermostaten und des Schrittmotors zur Drehung der Polarisatoren vollautomatisch mit Hilfe einer Workstation PDP-11 der Firma Digital Equipment und Fortran-Programmen von H. Schulze. Ein Bediener ist hier lediglich zum An- und Ausschalten des Feldes für die

isotropen Messungen und zum Starten der isotropen und anisotropen Messungen erforderlich. Auch die Archivierung der Messungen im Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern (RHRK) erfolgt automatisch über die PDP-11.
Am Cary 17 wird die Messung selbst ebenfalls von der PDP-11 detektiert und im RHRK archiviert, Temperatureinstellung, Einstellung der Polarisatoren, An- und Ausschalten des Feldes und der Start jeder einzelnen Messung erfolgen jedoch manuell.
Bei den anisotropen UV-Messungen wurde in der Regel nur eine Einwaage gemessen. Die isotropen UV-Spektren in n-Heptan und ZLI-1695 wurden jedoch an zwei Einwaagen gemessen.

Meßfehler:
Für das UV-Spektrometer Cary 17 gibt der Hersteller einen Meßfehler der Extinktion von 0.2% (Extinktionsbereich 0 bis 1) und von 0.5% (Extinktionsbereich von 1 bis 2) an. Bei Cary 2200 beträgt der Fehler in der Extinktion maximal 0.2%. Die Wellenlängenungenauigkeit beträgt beim Cary 17 0.2 nm, beim Cary 2200 0.5 nm bei 652 nm und 0.1 nm bei 486 nm.

Auswertung:
Die Auswertung erfolgte mit dem Fortran-Programm irauswert von H. Schulze und E. Elbrächter auf dem aix-Cluster des RHRK, oder mit der PC-Version dieses Programms (irauswpc) von H. Schulze auf einem IBM-kompatiblen PC. Die weitere Bearbeitung der Daten erfolgte mit dem Fortran-Programm dataus5 von H. Schulze (modifiziert von B. Schultheis) und dem Programm Origin 3.5 der Firma Microcal auf einem IBM-kompatiblen PC.

<u>CD-Spektroskopie:</u>

Meßgeräte:
Die CD-Messungen wurden hauptsächlich mit einem Dichrograph Mark IV der Firma Jobin-Yvon (Frankreich) durchgeführt. Einige CD-Messungen wurden mit einem J-715 der Firma Jasco (Japan) im Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften (Warschau, Polen) durchgeführt.

Meßzellen:

Die Messungen am Mark IV wurden in einer Meßzelle durchgeführt, die von M. Reich konstruiert wurde [97]. Hierbei handelt es sich um einen Edelstahlblock, der mit Wasser temperiert wird, und der einen Probenraum enthält, der beiderseits mit Suprasil-Glasplatten verschlossen ist. Der Körper enthält weiterhin Bohrungen für einen Pt-100-Fühler und für die Befüllung. Letztere kann mit einem Schraubverschluß geschlossen werden. Der Vorteil dieser Zelle ist - im Vergleich zu einer konventionellen temperierbaren Küvettenhalterung - ihre große Wärmekapazität. Der Nachteil ist, daß auch hier Schichtdickenanpassungen wie bei den anisotropen UV-Messungen erforderlich sind. Aus diesem Grund wurden später zur Messung handelsübliche Küvetten zusammen mit einem Pt-100-Fühler in den Edelstahlblock eingebracht, wodurch auf die Schichtdickenanpassungen verzichtet werden konnte. Die Temperierung erfolgte hier mit einem Thermostaten F3C der Firma Haake.

Die Messungen am Jasco J-715 wurden mit einer kommerziellen Meßzelle P/N 21525 der Firma Graseby Specac Ltd. durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgte hier über eine elektrische Heizung, die über eine Regeleinheit der Firma Graseby Specac Ltd. gesteuert wurde. Es wurde keine Eichung durchgeführt. Aufgrund von Beobachtungen bei diesen Messungen kann davon ausgegangen werden, daß insbesondere bei hohen Temperaturen die Ungenauigkeit bei diesen Messungen +/- 5°C betragen kann.

Ablauf der Messung:

Bei den temperaturabhängigen Messungen in n-Heptan wurde bei 25°C, 45°C und 65°C gemessen, danach wurde zur Kontrolle auf Zersetzung der Probe bzw. Verdampfung des Lösungsmittels eine zweite Messung bei 25°C durchgeführt.

Bei diesen Messungen in n-Heptan und bei den isotropen Messungen in ZLI-1695 wurden jeweils zwei Einwaagen vermessen.

Die Temperatursteuerung und die Steuerung des Spektrometers erfolgte auch hier über die Workstation PDP-11 mit Hilfe von Fortran-Programmen von H. Schulze, die Registrierung und Spektren geschah auch hier über die PDP-11 und die Archivierung im RHRK.

Meßfehler:

Der Meßfehler in ΔE beträgt für den Dichrograph Mark IV laut Hersteller $0.2*10^{-5}$ bei 400 nm und $2.5*10^{-5}$ bei 200 nm. Die Wellenlängenungenauigkeit beträgt maximal 0.2 nm. Die Wellenlängenungenauigkeit des J-715 der Firma Jasco beträgt 0.1 nm bei 180 - 250 nm und

0.3 nm bei 250 - 500 nm. Bei 1 nm Bandbreite und einem Response von 16 Sekunden beträgt das Rauschen (RMS noise) am J-715 bei 185 nm $5*10^{-5}$ Grad, bei 200 nm $4*10^{-5}$ Grad und bei 500 nm $3.5*10^{-5}$ Grad.

Auswertung:
Die Auswertung erfolgte mit den gleichen Programmen wie bei den UV-Messungen.

HTP-Messungen:

Meßzellen:
Die Meßzellen wurden von H. Friesenhan und J. Spang konstruiert und sind in den entsprechenden Dissertationen ausführlich beschrieben [98,99].

Meßaufbau:
Es standen zwei HTP-Apparaturen mit jeweils einem Polarisationsmikroskop der Firma Leitz, Wetzlar, und einer Videokamera der Firma Panasonic zur Verfügung. Als Steuerrechner wurden IBM-kompatible PC's verwendet, die mit Videobild-Digitizern (Auflösung 800x600 Bildpunkte s/w) der Firma Manfred Fricke, Berlin, ausgestattet waren. Als Temperaturmeßgeräte wurden ein S1220 und ein Kelvimat 4322 der Firma Burster, Gernsbach, mit einer Auflösung von 0.001°C verwendet. Als Temperaturfühler wurden geeichte Pt-100-Fühler der Firma Sensycon, Hanau, eingesetzt. Bei beiden Apparaturen wurde der Mantel der Meßzelle mit Wasser temperiert, eine Apparatur war mit einer Meßzelle ausgestattet, die mit Wasser temperiert wurde, eine nutzte ein Peltier-Element zur Temperierung der Zelle. Die Thermostate (F3S und F3 bzw. F3S und N3) stammen von der Firma Haake, Karlsruhe. Die Steuerung beider Apparaturen erfolgt nach Eingabe der Meßparameter (Einwaagen, Molmassen, Krümmungsradius der Linse) und Vorwahl der zu messenden Temperaturen vollautomatisch über die Steuerrechner mit Hilfe von Fortran-Programmen von H. Schulze.

Ablauf der Messung und Materialien:
Für die HTP-Messungen wurden Glasplatten (handelsübliche Objektträger) und konvexe Glaslinsen (Firma Steeg&Reuter, Frankfurt bzw. Firma Zeiss, Jena), deren Krümmungsradien

von der Firma Leitz mit einer Genauigkeit von ≤0.1 mm bestimmt wurden, mit dem Polyimid Optomer (Firma Japan Synthetic Rubber) bzw. Liquicoat PI-Kit ZLI-2650 (Firma Merck, Darmstadt) beschichtet. Dazu wurde die Lösung dünn auf die Glasoberfläche aufgetragen und bei 140°C drei Stunden polymerisiert. Der Dotierstoff wurde bei ca. 80°C im Flüssigkristall gelöst und in der Meßzelle auf eine beschichtete Glasplatte aufgetragen. Danach wurde die beschichtete Glaslinse aufgesetzt und versucht durch Drehen der Linse eine gute Textur der Probe zu erzielen. Anschließend konnte die Messung gestartet werden. Nach Ablauf der Messung wurden die Daten im RHRK archiviert. Für jeden Dotierstoff wurden drei Einwaagen vermessen.

Auswertung:
Die digitalisierten Mikroskopbilder wurden auf einem IBM-kompatiblen PC mit Hilfe eines Fortran-Bildauswertungsprogramms von H. Schulze ausgewertet. Die erhaltenen pitch-Werte wurden mit einem Fortran-Programm in HTP-Werte umgerechnet, eine quadratische Regression durchgeführt, die HTP-Werte für glatte Temperaturen (25°C bis 65°C in Schritten von 5°C) mit Hilfe der Parameter der Regression berechnet und die Werte für die glatten Temperaturen aus den drei Einwaagen gemittelt. Schließlich wurden die neu erhaltenen Auswertedaten im RHRK archiviert.

Weitere Einzelheiten zur HTP-Messung, zu benutzten Geräten und Techniken, sind ausführlich in den Dissertationen von H. Brüning [69] und J. Spang [99] beschrieben

4.2. Substanzen

4.2.1. Lösungsmittel und Grundkörper

Als flüssigkristallines Lösungsmittel für die HTP-Messungen und die UV- und CD-Spektroskopie wurde ZLI-1695 der Firma Merck (Darmstadt) eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus vier 4-Cyano-4'-n-alkyl-bicyclohexanen. Die Grundstruktur ist in Abbildung 38 und die Zusammensetzung in Tabelle 11 angegeben.

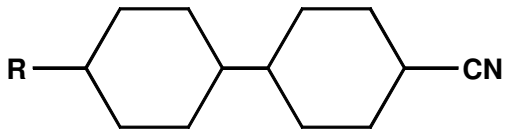


Abb. 38. Die Grundstruktur der nematischen Flüssigkristallmischung ZLI-1695 von Merck (Darmstadt).

Tab. 11. Zusammensetzung der nematischen Flüssigkristallmischung ZLI-1695 von Merck (Darmstadt).

Komponente	R	Molenbruch
CCH-2	C_2H_5	0.28
CCH-3	C_3H_7	0.19
CCH-4	C_4H_9	0.23
CCH-7	C_7H_{15}	0.30

Der nematische Temperaturbereich liegt zwischen 13°C und 72°C.

Für die spektroskopischen Messungen oberhalb 250 nm wurde die käufliche Mischung ohne weitere Reinigung eingesetzt. Unterhalb 250 nm steigt die Eigenabsorption der Mischung stark an. Deshalb wurden die einzelnen Komponenten in einer von B. Schultheis konstruierten Sublimationsapparatur gereinigt und die Mischung selbst hergestellt. Als Kriterium für die Reinheit einer Komponente wurde die Absorption bei 190 nm angesehen: Eine Komponente wurde als sauber betrachtet, wenn die Extinktion kleiner als 0.1 war. Die Sublimationsapparatur ist in der Dissertation von B. Schultheis im Detail beschrieben [94].

Der nematische Flüssigkristall K15 (4-Cyano-4'-pentyl-biphenyl, nematischer Bereich von 22.5 °C bis 35°C) wurde bei der BDH, Poole, England, gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der nematische Flüssigkristall MBBA (N-(4-Methoxy-benzyliden)-4-butylanilin, nematischer Bereich von 20°C bis 47°C) wurde bei der Firma Aldrich, Steinheim, gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

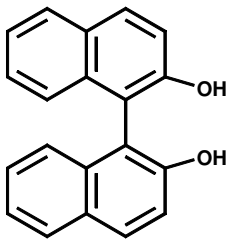
Für isotrope CD- und UV-Messungen wurde n-Heptan (Uvasol) der Firma Merck, Darmstadt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Für Dipolmomentmessungen wurde Dioxan (Uvasol) der Firma Merck, Darmstadt, und für die Eichung der DK-Meßbrücke wasserfreies Toluol, o-Xylol und p-Xylol der Firma Aldrich, Steinheim, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

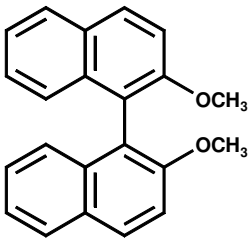
Für die UV-spektroskopischen Untersuchungen und die Dipolmomentmessungen der Grundkörper der Dotierstoffe wurde Naphthalin und 2-Naphthol der Firma Merck, Darmstadt, und 2-Methoxy-naphthalin der Firma Aldrich, Steinheim, ohne weitere Reinigung eingesetzt. 2-Isopropoxy-naphthalin wurde wie in Kapitel 9.1.4. beschrieben synthetisiert.

4.2.2. Dotierstoffe und deuterierte Analoga

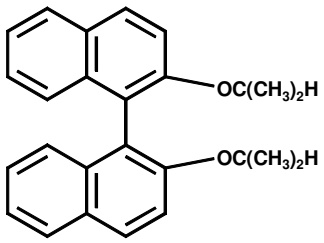
2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und (*R*)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl wurden bei der Firma Fluka, Buchs, Schweiz, gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle weiteren verwendeten Dotierstoffe und Racemate der Dotierstoffe sowie alle deuterierten Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Die Synthesen und die Analytik der Verbindungen werden im Anhang (Kap. 9.1.) beschrieben. Die Ausgangsverbindung zur Synthese der deuterierten Analoga, 1,3,4,5,6,7,8-d_7-2-Naphthol, wurde von H. Zimmermann, MPI für medizinische Forschung, Heidelberg, zur Verfügung gestellt.
Nachfolgend sind die Strukturformeln aller verwendeten Dotierstoffe dargestellt:



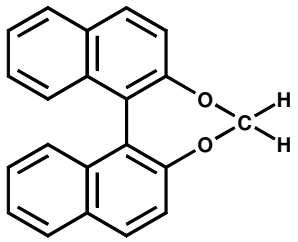
1 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl
1a 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-**1**



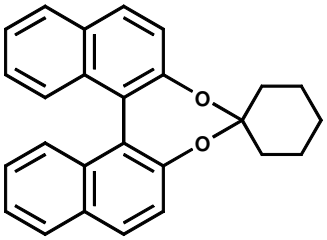
2 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl



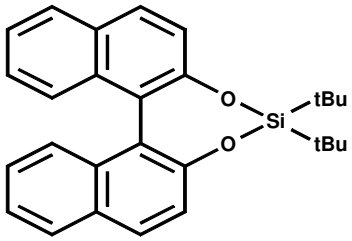
3 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl
3a 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-**3**



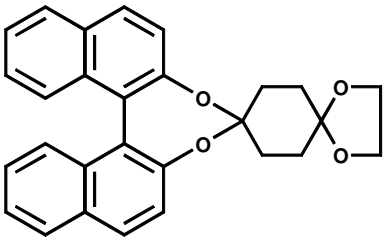
4 Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin
4a 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-**4**
4b 6,6'-d_2-**4**
4c [2,2]-d_2-**4**



5 Spiro-[cyclohexan-1,2'-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin]
5a 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-**5**



6 [2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f]-[2]-sila-[1,3]-dioxepin
6a 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-**6**



7 Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal-dinaphtho-[2,1-1,2'-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin]
7a 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-**7**

Abb. 39. Strukturformeln aller in dieser Arbeit verwendeten Dotierstoffe. Bis auf Verbindung **2,** die nur enantiomerenrein vorliegt, sind alle Verbindungen sowohl enantiomerenrein als auch als Racemat vorhanden.

5. Ergebnisse

5.1. Isotrope UV-Spektren

5.1.1. UV-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695

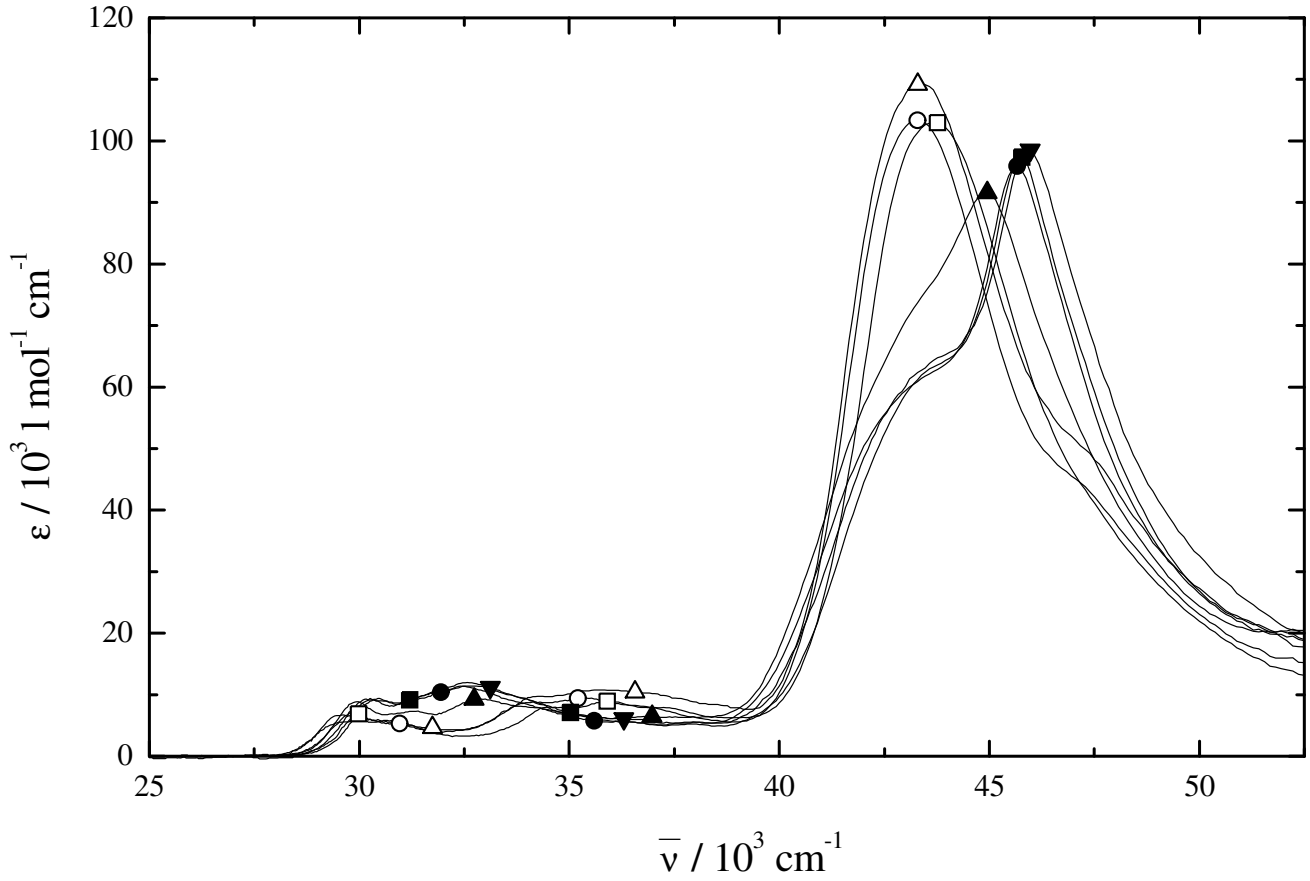


Abb. 40. UV-Spektren der Verbindungen **1** bis **7** in ZLI-1695 bei T = 80°C.
1 ( ), **2** ( ), **3** ( ), **4** ( ), **5** ( ), **6** (▲), **7** (▼).

5.1.2. UV-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in n-Heptan

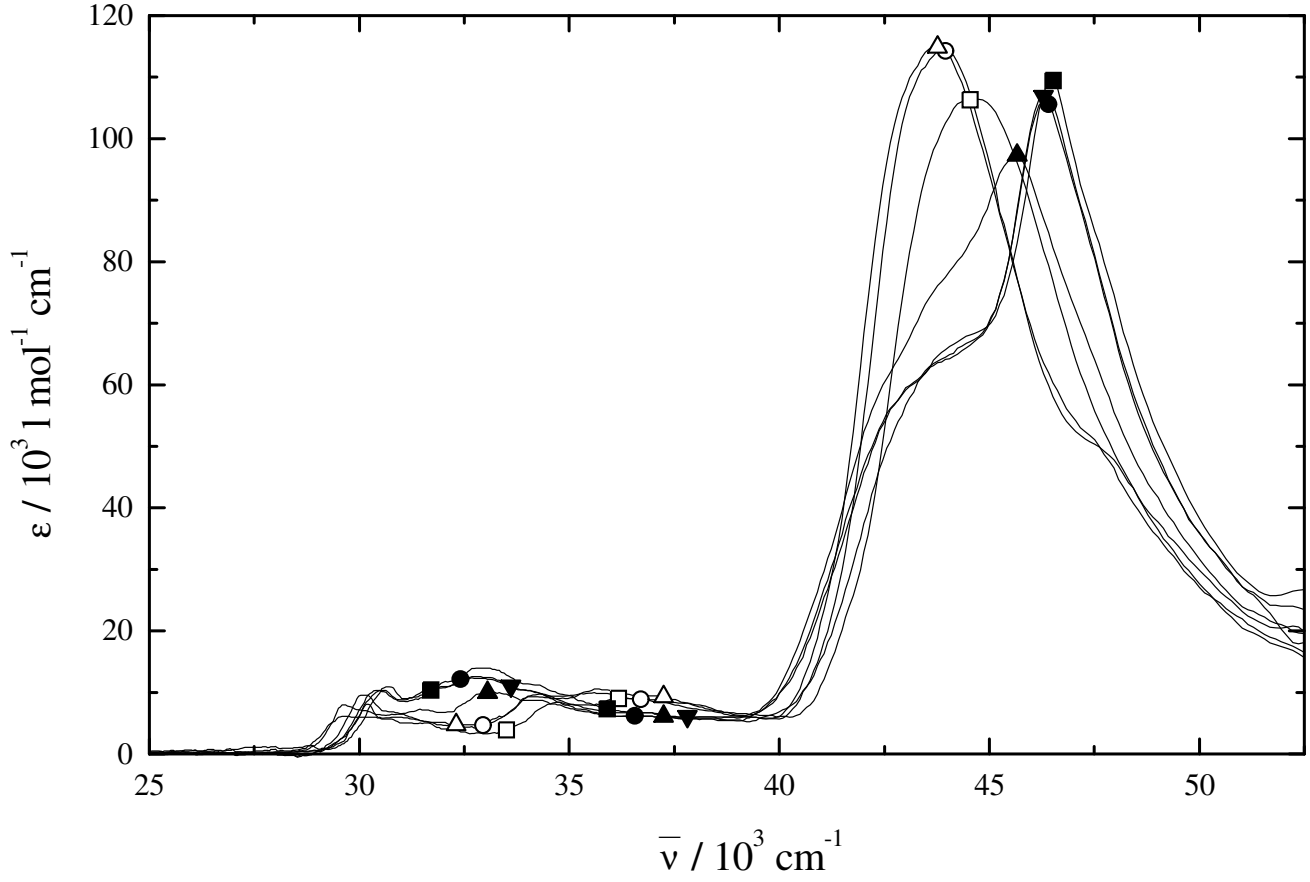


Abb. 41. UV-Spektren der Verbindungen **1** bis **7** in n-Heptan bei T = 20°C.
1 ( ), **2** ( ), **3** ( ), **4** ( ), **5** ( ), **6** (▲), **7** (▼).

5.1.3. Vergleich der UV-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695 und n-Heptan

Tab. 12. Maximale Absorptionskoeffizienten ε_{max} und Wellenzahlen der Maxima $\bar{\nu}_{max}$ der Verbindungen **1** bis **7** in ZLI-1695 und n-Heptan. Differenz der maximalen Absorptionskoeffizienten ε_{max} und Wellenzahlen der Maxima $\bar{\nu}_{max}$ der Verbindungen **1** bis **7**. Die Daten für ZLI-1695 beziehen sich auf T = 80°C, die Daten für n-Heptan auf T = 20°C.

Verbindung	ε_{max} (ZLI-1695) / l mol^{-1} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{max}$ (ZLI-1695) / cm^{-1}	ε_{max} (n-Heptan) / l mol^{-1} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{max}$ (n-Heptan) / cm^{-1}	ε_{max} (n-Heptan) - ε_{max} (ZLI-1695) / l mol^{-1} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{max}$ (n-Heptan) - $\bar{\nu}_{max}$ (ZLI-1695) / cm^{-1}
1	102974	43764	106417	44743	3443	979
2	103321	43290	114218	43860	10897	570
3	109147	43384	114799	43764	5652	380
4	97373	45767	109460	46512	12087	745
5	95931	45662	105801	46296	9870	634
6	91551	44944	97327	45662	5776	718
7	98436	45977	106795	46296	8359	319

Die maximalen Absorptionskoeffizienten ε_{max} der Verbindungen **1** bis **7** sind in n-Heptan bei T = 20°C um durchschnittlich 7998 l mol^{-1} cm^{-1} höher als in ZLI-1695 bei T = 80°C. Die Wellenzahlen der Maxima $\bar{\nu}_{max}$ der Verbindungen **1** bis **7** sind in n-Heptan um durchschnittlich 621 cm^{-1} höher als in ZLI-1695.

5.2. Isotrope CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle

5.2.1. Isotrope CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695

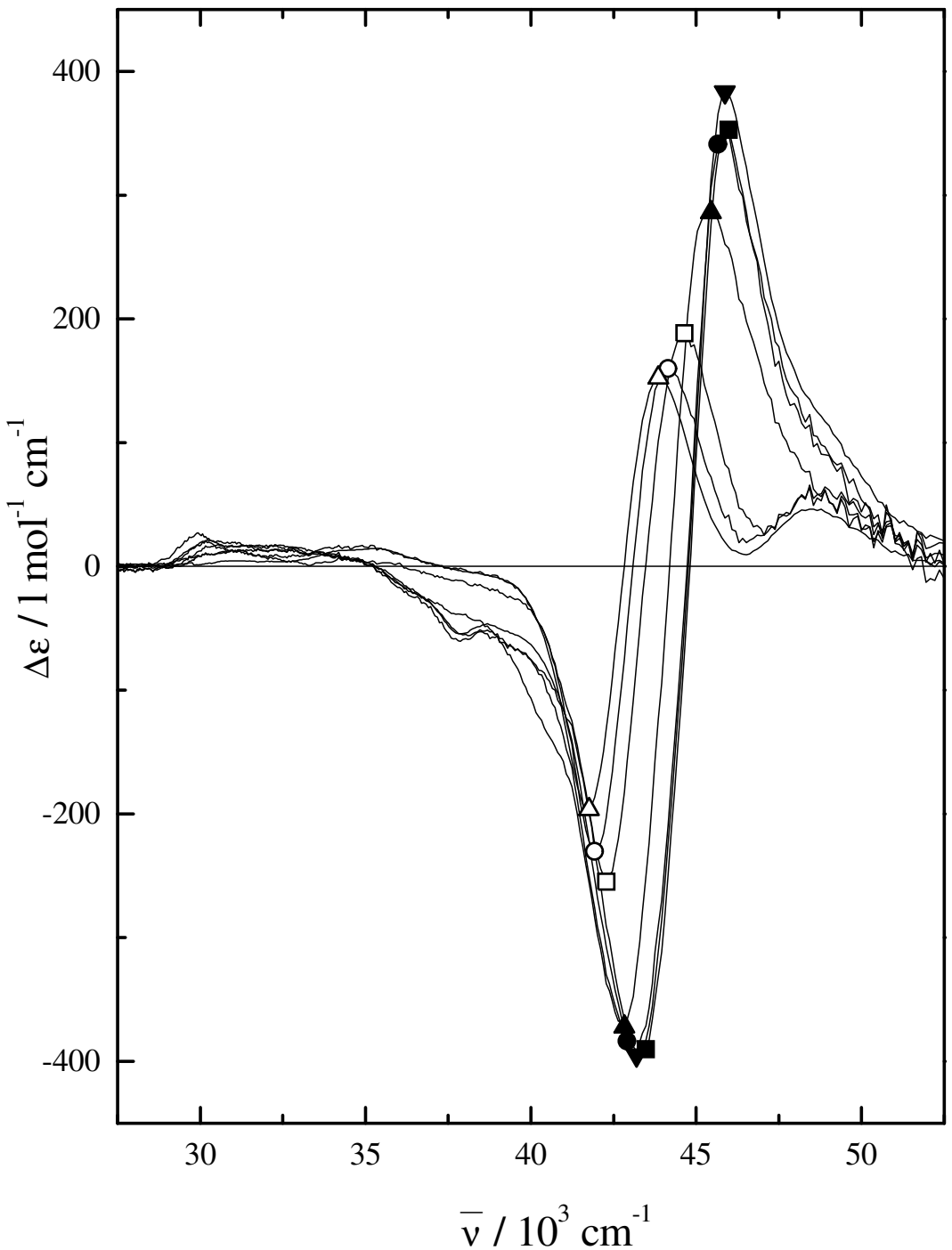


Abb. 42. Zirkulardichroismus von *R*-**1** bis *R*-**7** bei T = 80°C in ZLI-1695.
1 ( ), **2** ( ), **3** ( ), **4** ( ), **5** ( ), **6** (▲), **7** (▼).

Tab. 13. Minima ($\Delta\varepsilon_{min}$) und Maxima ($\Delta\varepsilon_{max}$) des Zirkulardichroismus von *R*-**1** bis *R*-**7** bei T = 80°C in ZLI-1695. Wellenzahlen der Minima ($\bar{\nu}_{min}$) und Maxima ($\bar{\nu}_{max}$) und Amplitude ($\Delta\Delta\varepsilon$) der Couplets.

Verbindung	$\Delta\varepsilon_{min}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{min}$ / cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{max}$ / cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}
R-**1**	-255	42283	188	44643	443
R-**2**	-230	41929	160	44150	390
R-**3**	-196	41754	153	43860	349
R-**4**	-396	43290	353	45977	750
R-**5**	-394	43103	350	45767	744
R-**6**	-372	42827	286	45249	658
R-**7**	-396	43197	383	45872	779

Tab. 14. Rotationsstärken R von *R*-**1** bis *R*-**7** im negativen Ast des CD-Couplets (langwelliger Bereich) und im positiven Ast des CD-Couplets (kurzwelliger Bereich) bei T = 80°C in ZLI-1695.

Verbindung	R (negativer Coupletast) 10^{-38} cgs	R (positiver Coupletast) 10^{-38} cgs
R-**1**	-2.76	1.91
R-**2**	-2.30	1.62
R-**3**	-1.90	1.49
R-**4**	-6.29	4.75
R-**5**	-6.51	4.73
R-**6**	-5.85	4.27
R-**7**	-6.59	5.63

5.2.2. Temperaturabhängige CD-Spektren in n-Heptan

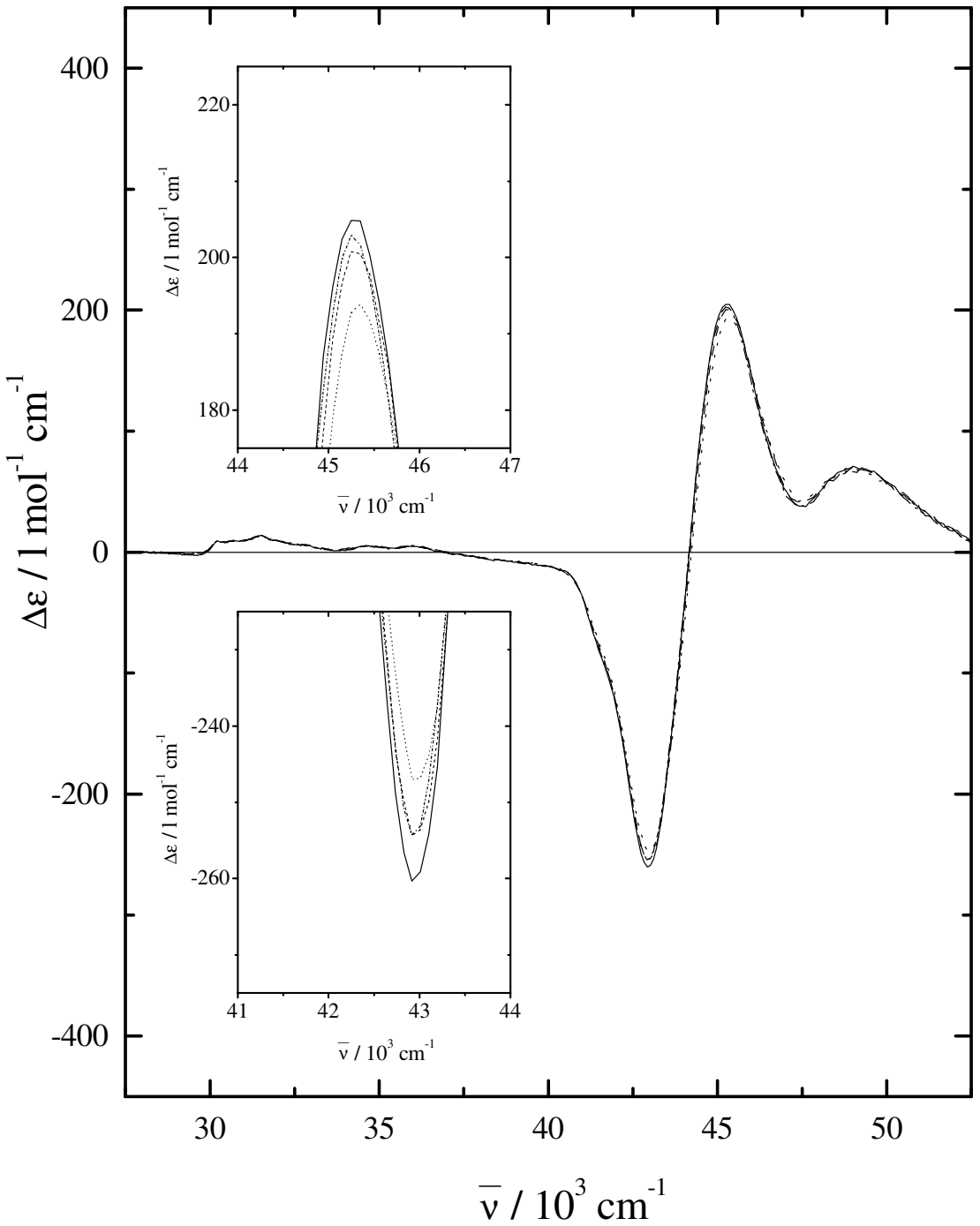


Abb. 43. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus von *R*-**1** in n-Heptan;
T = 25°C vor (———), 45°C (- - - -), 65°C (·····), 25°C nach (- · - · -).

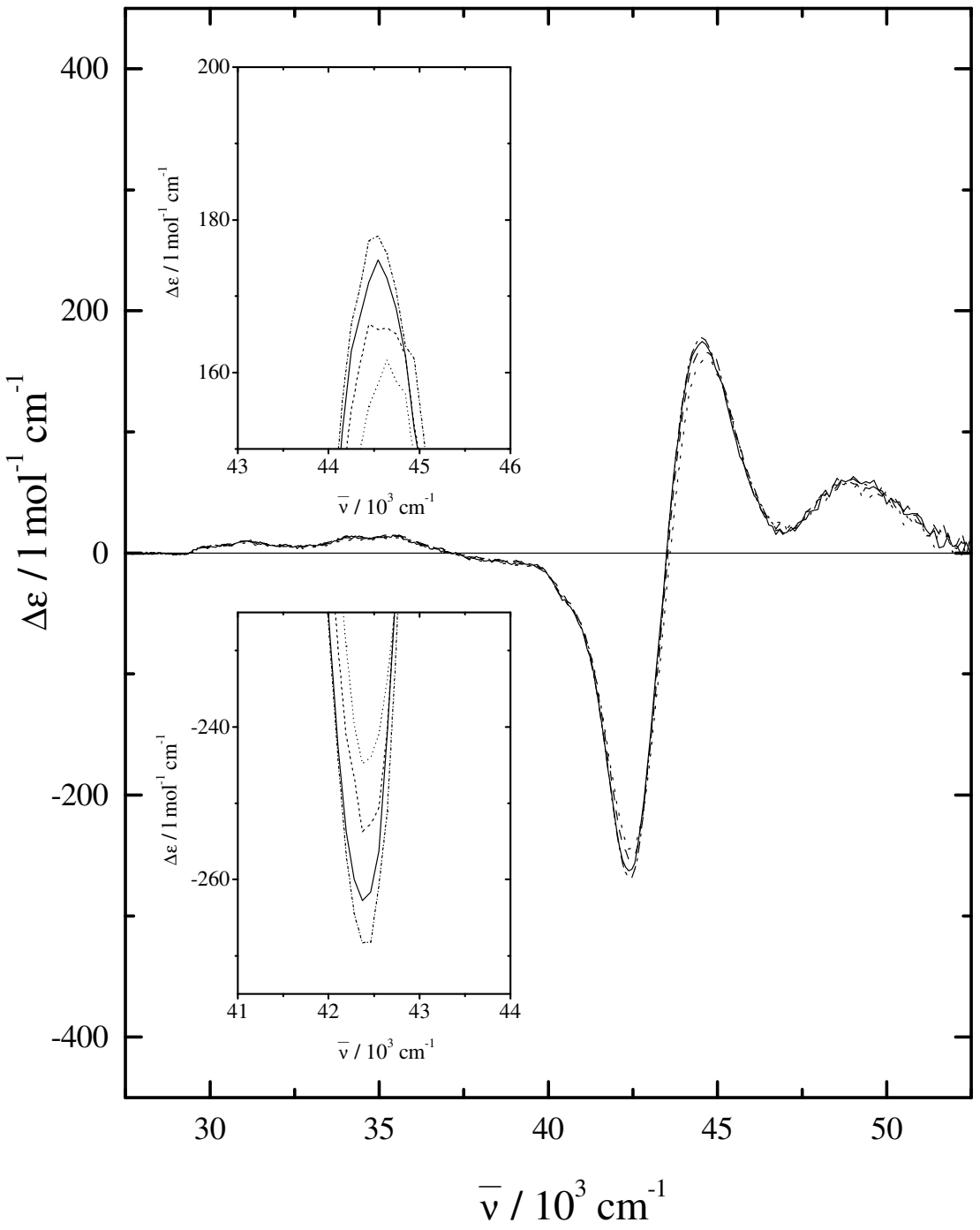


Abb. 44. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus von *R*-**2** in n-Heptan;
T = 25°C vor (———), 45°C (- - - -), 65°C (·····), 25°C nach (- · - · -).

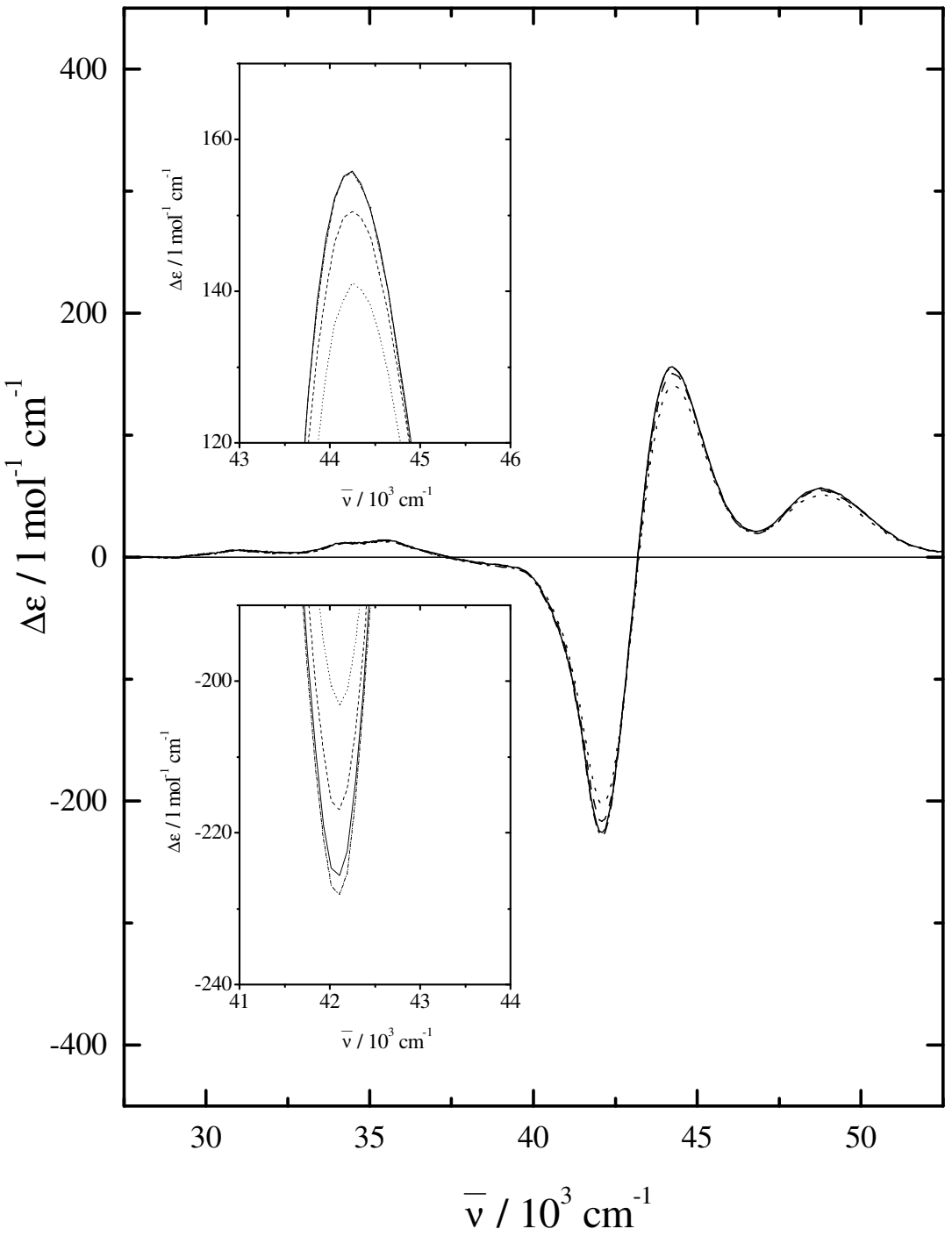


Abb. 45. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus von *R*-**3** in n-Heptan;
T = 25°C vor (———), 45°C (- - - -), 65°C (·····), 25°C nach (- · - · -).

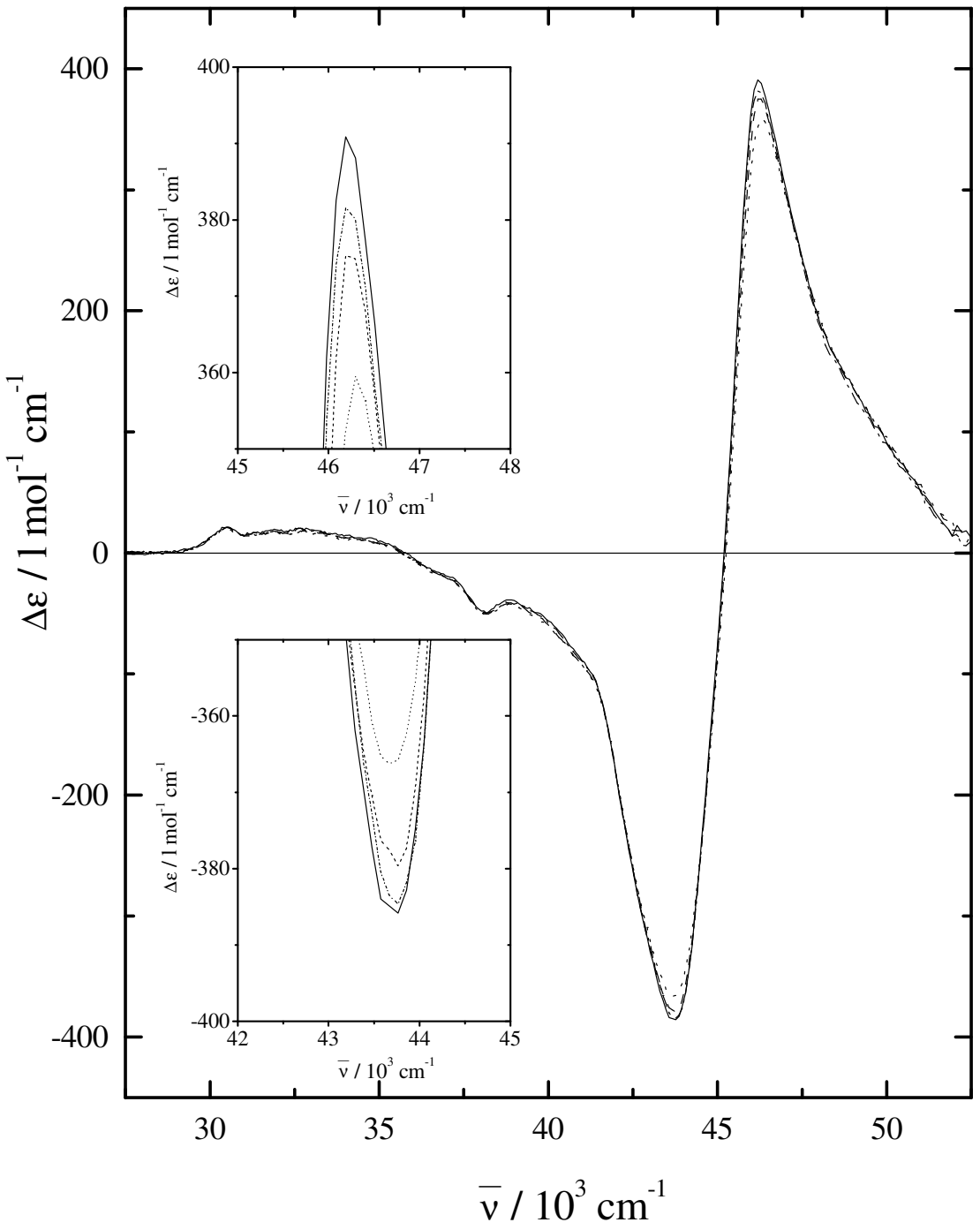


Abb. 46. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus von *R*-**4** in n-Heptan;
T = 25°C vor (———), 45°C (- - - -), 65°C (·····), 25°C nach (- · - · -).

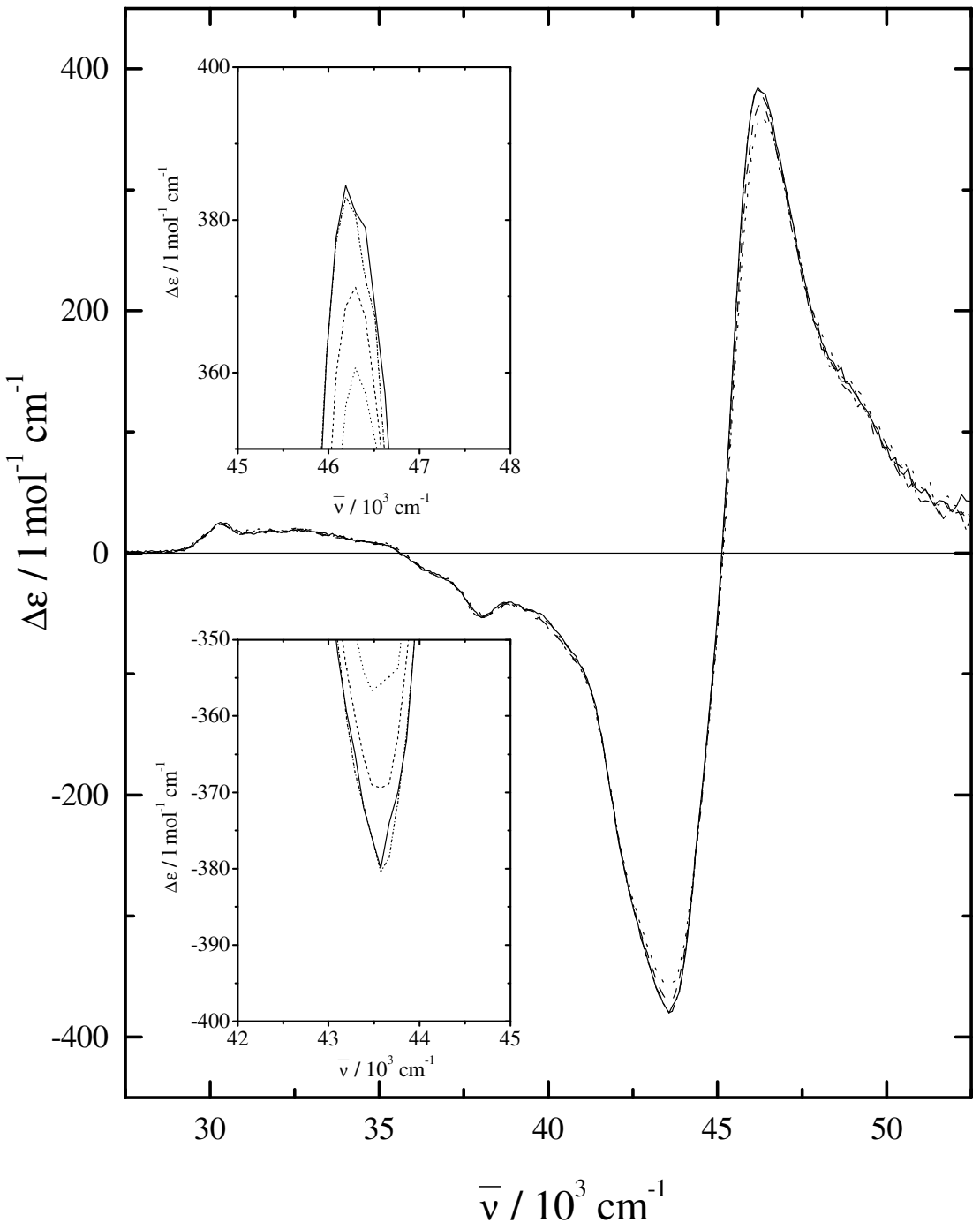


Abb. 47. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus von *R*-**5** in n-Heptan;
T = 25°C vor (———), 45°C (- - - -), 65°C (·····), 25°C nach (- · - · -).

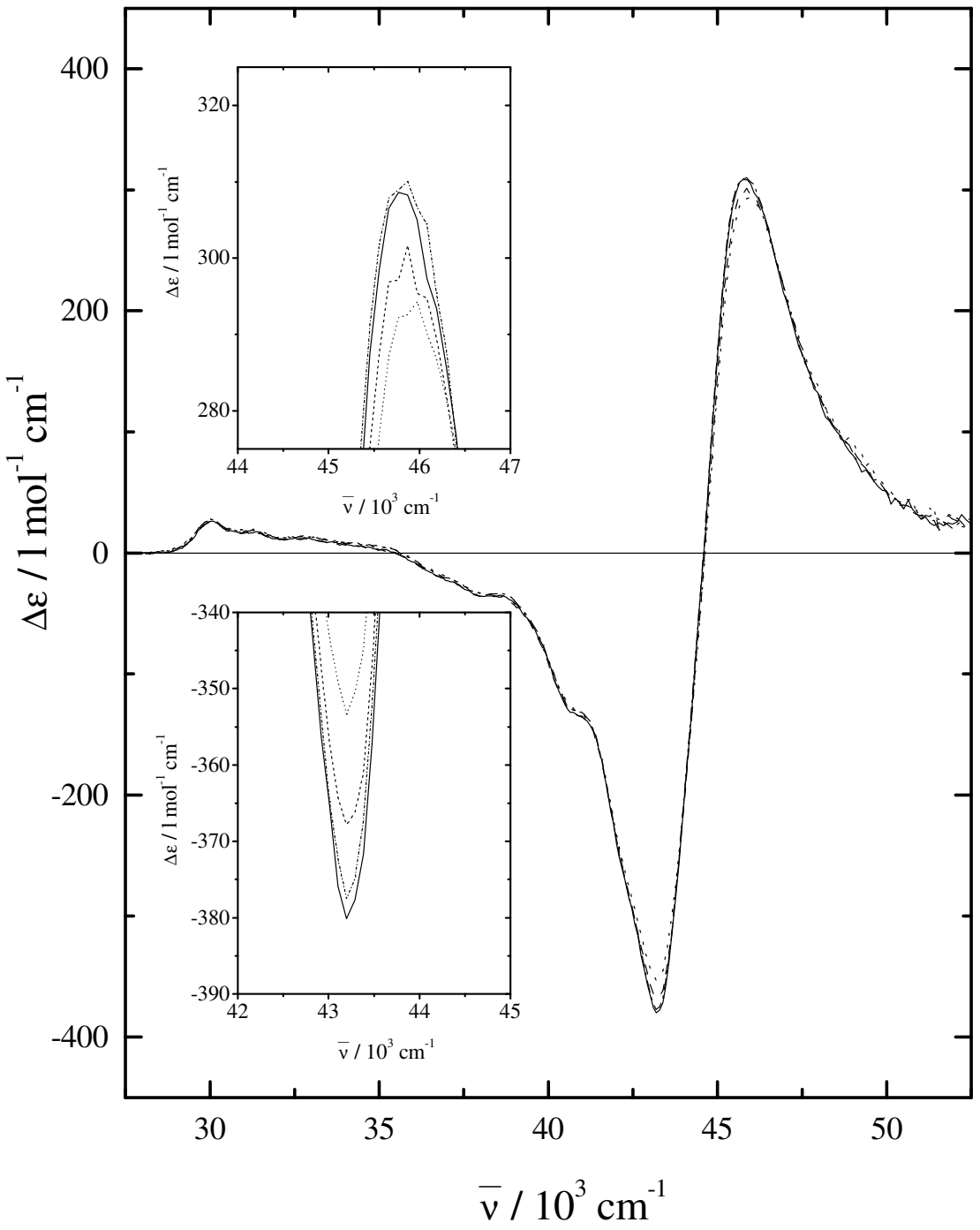


Abb. 48. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus von *R*-**6** in n-Heptan;
T = 25°C vor (———), 45°C (- - - -), 65°C (·····), 25°C nach (- · - · -).

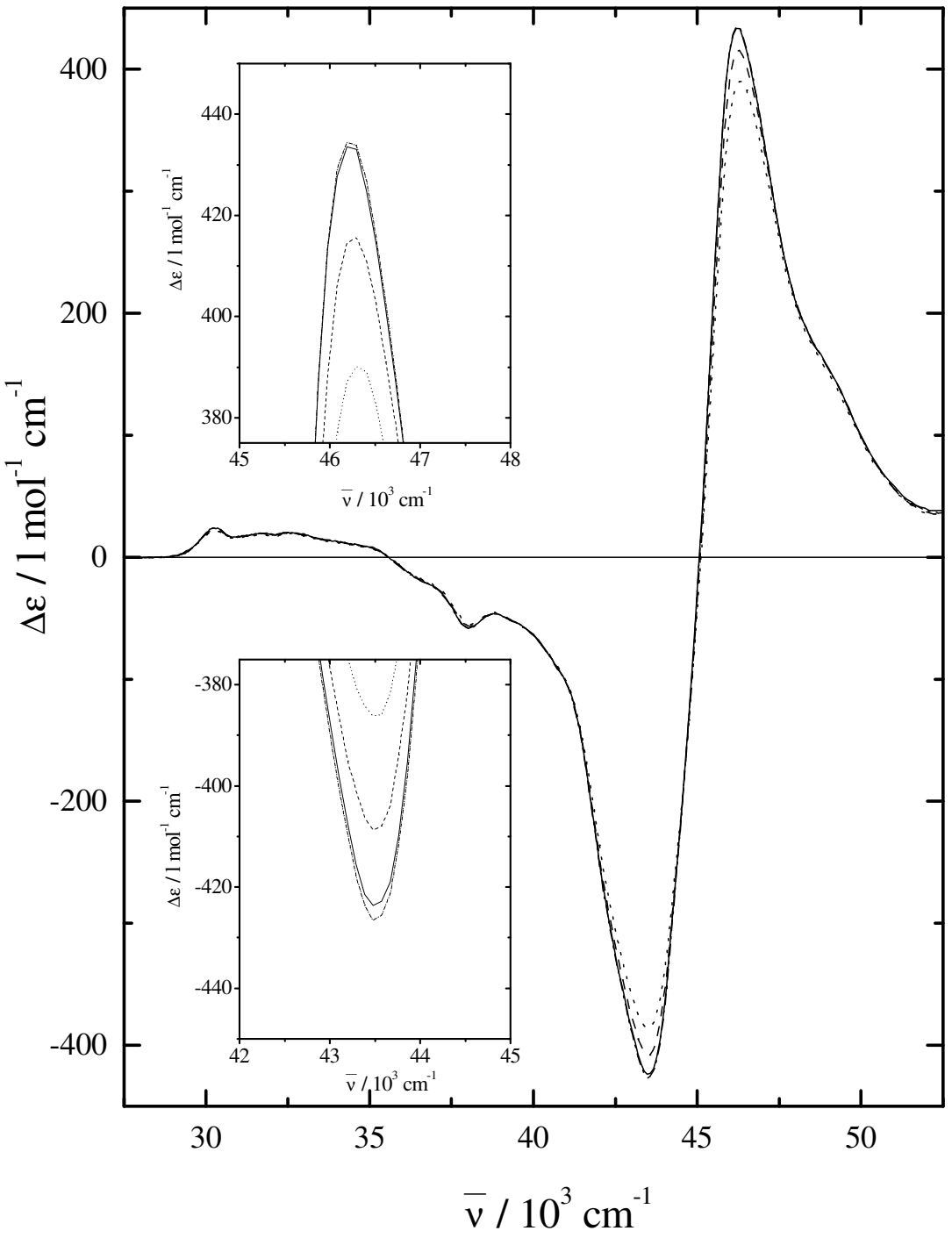


Abb. 49. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus von *R*-**7** in n-Heptan;
T = 25°C vor (———), 45°C (- - - -), 65°C (·····), 25°C nach (- · - · -).

Tab. 15. Temperaturabhängigkeit des Zirkulardichroismus der Verbindungen *R*-**1** bis *R*-**7** in n-Heptan. Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ der Couplets und prozentuale Abweichung der Messungen bei 45°C, 65°C und 25°C (nach) von der Messung 25°C (vor) nach Gleichung (130).

Verbindung	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1} (Abweichung*)	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1} (Abweichung*)	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1} (Abweichung*)
	25°C (vor)	45°C	65°C	25°C (nach)
R-**1**	465.2	455.1 (-1.6 %)	440.9 (-3.8 %)	457.1 (-1.2 %)
R-**2**	437.5	419.6 (-3.0 %)	406.4 (-5.2 %)	446.2 (-1.4 %)
R-**3**	381.5	367.5 (-2.6 %)	344.3 (-7.2 %)	383.9 (+0.4 %)
R-**4**	776.7	755.0 (-2.0 %)	725.8 (-4.8 %)	766.2 (-1.0 %)
R-**5**	764.5	740.6 (-2.2 %)	717.3 (-4.5 %)	763.4 (-0.1 %)
R-**6**	688.7	669.5 (-2.0 %)	647.7 (-4.3 %)	687.6 (-0.1 %)
R-**7**	857.2	824.1 (-2.8 %)	776.3 (-7.0 %)	861.0 (+0.3 %)

*Prozentuale Abweichung in bezug auf die erste Messung bei T = 25°C:

$$\delta_x = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}}{\bar{x} \cdot 100}. \qquad (130)$$

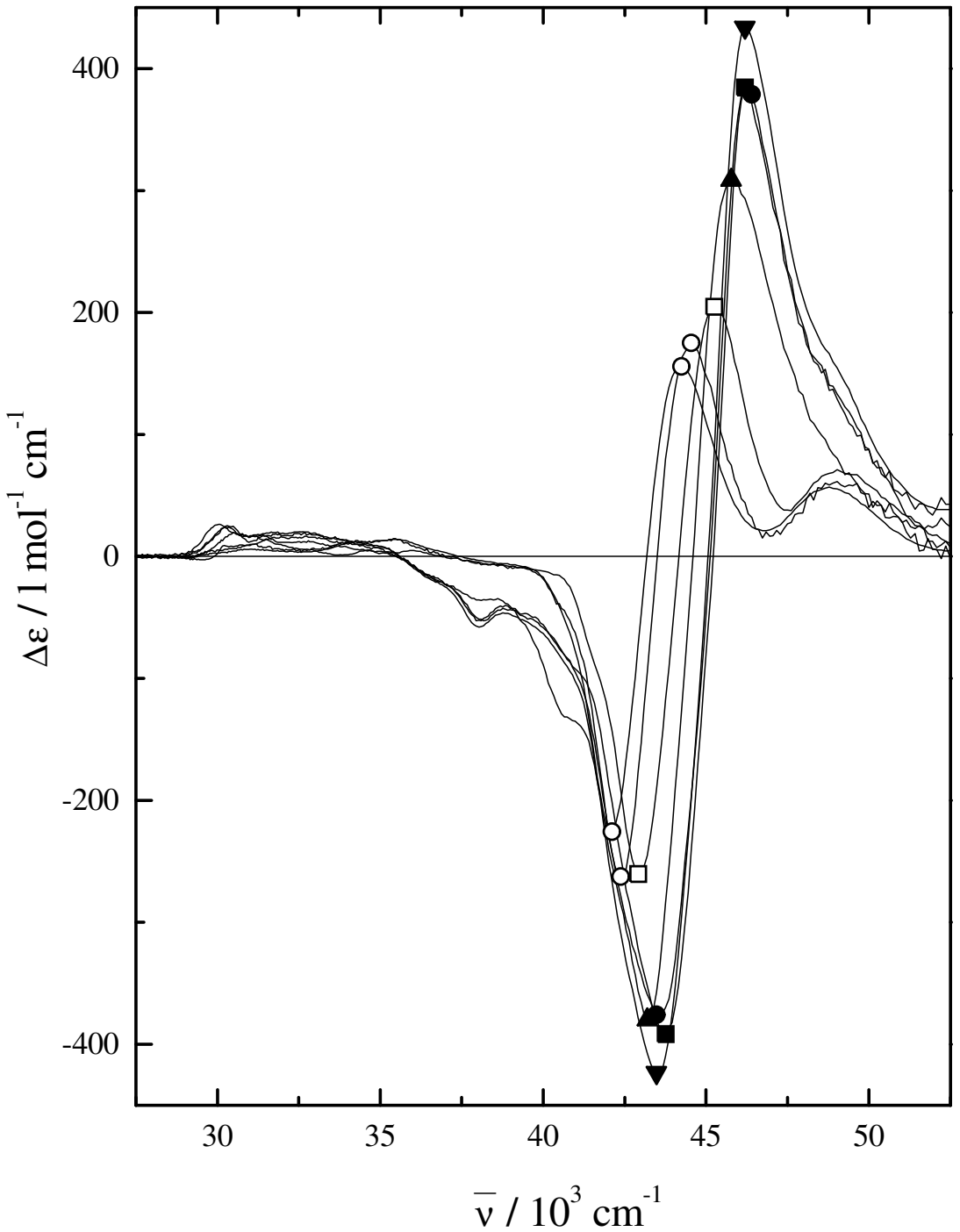


Abb. 50. Zirkulardichroismus von *R*-**1** bis *R*-**7** bei T = 25°C in n-Heptan.
1 ( ), **2** ( ), **3** ( ), **4** ( ), **5** ( ), **6** (▲), **7** (▼).

Tab. 16. Minima ($\Delta\varepsilon_{min}$) und Maxima ($\Delta\varepsilon_{max}$) des Zirkulardichroismus von *R*-**1** bis *R*-**7** bei T = 25°C in n-Heptan. Wellenzahlen der Minima ($\bar{\nu}_{min}$) und Maxima ($\bar{\nu}_{max}$) und Amplitude ($\Delta\Delta\varepsilon$) der Couplets.

Verbindung	$\Delta\varepsilon_{min}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{min}$ / cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\bar{\nu}_{max}$ / cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}
R-**1**	-260	42918	205	45249	465
R-**2**	-263	42373	175	44543	438
R-**3**	-226	42105	156	44248	381
R-**4**	-392	43764	385	46189	777
R-**5**	-380	43573	385	46189	765
R-**6**	-380	43197	309	45767	689
R-**7**	-424	43478	434	46189	857

Alle temperaturabhängigen CD-Messungen in n-Heptan wurden mit jeweils zwei Einwaagen durchgeführt. Als Temperaturen wurden 25°C, 45°C und 65°C gewählt, da die HTP-Messungen im Temperaturbereich von 25°C bis 65°C durchgeführt wurden. Als Kontrollmessung wurde eine zweite Messung bei 25°C durchgeführt. Die prozentuale Abweichung der Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ des Couplets der Exziton-Bande der Messung bei 65°C von der Messung bei 25°C betrug maximal 7.2%. Dies zeigt, daß bei der vorliegenden Verbindungsklasse der verbrückten und unverbrückten 1,1'-Binaphthyle kein Konformerengleichgewicht zweier oder mehrerer Konformere mit jeweils verschiedenen CD-Spektren vorliegt. Die Abweichung der Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ des Couplets zwischen der ersten und zweiten Messung bei 25°C betrug maximal 1.4%. Eine Zersetzung der Substanzen, eine Racemisierung sowie signifikante Verdunstung des Lösungsmittels kann somit ausgeschlossen werden. Insbesondere die späteren Messungen, die mit einer Küvette durchgeführt wurden, die in den Metallblock, der von M. Reich konstruierten und von Th. Müller eingesetzten Meßzelle [97] eingebracht wurde, zeichnen sich durch äußerst geringe Abweichungen von 0.1% in der Amplitude des Couplets zwischen den beiden Messungen bei 25°C aus.

Die Messungen von *R*-**3** und *R*-**7** wurden an der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Warschau durchgeführt (siehe auch Kap. 4).

Tab. 17. Rotationsstärken R von *R*-**1** bis *R*-**7** im negativen Ast des CD-Couplets (langwelliger Bereich) und im positiven Ast des CD-Couplets (kurzwelliger Bereich) bei T = 25°C in n-Heptan.

Verbindung	R (negativer Coupletast) 10^{-38} cgs	R (positiver Coupletast) 10^{-38} cgs
R-**1**	-2.58	1.99
R-**2**	-2.47	1.67
R-**3**	-2.03	1.57
R-**4**	-6.01	5.45
R-**5**	-6.14	5.46
R-**6**	-5.77	4.66
R-**7**	-6.67	6.31

5.2.3. Vergleich der CD-Spektren der 1,1-Binaphthyle in ZLI-1695 und n-Heptan

Tab. 18. Vergleich der Amplituden ΔΔε des Couplets der Verbindungen *R*-**1** bis *R*-**7** in n-Heptan bei T = 25°C und in ZLI-1695 bei T = 80°C.

Verbindung	ΔΔε (ZLI-1695) / l mol^{-1} cm^{-1}	ΔΔε (n-Heptan) / l mol^{-1} cm^{-1}	ΔΔε (n-Heptan) - ΔΔε (ZLI-1695) / l mol^{-1} cm^{-1}
R-**1**	443	465	22
R-**2**	390	438	48
R-**3**	349	381	32
R-**4**	750	777	27
R-**5**	744	765	21
R-**6**	658	689	31
R-**7**	779	857	78

Tab. 19. Relative Lage der Maxima des ersten und zweiten Cotton-Effektes von *R*-**1** bis *R*-**7** in n-Heptan bei T = 25°C und in ZLI-1695 bei T = 80°C.

Verbindung	$\bar{\nu}_{min}$ (n-Heptan)- $\bar{\nu}_{min}$ (ZLI-1695) / cm^{-1}	$\bar{\nu}_{max}$ (n-Heptan) - $\bar{\nu}_{max}$ (ZLI-1695) / cm^{-1}
R-**1**	635	606
R-**2**	444	393
R-**3**	351	388
R-**4**	474	212
R-**5**	470	422
R-**6**	370	518
R-**7**	281	317

Die Amplitude des Couplets ΔΔε ist in n-Heptan bei T = 25°C im Mittel um 37 l mol^{-1} cm^{-1} größer als in ZLI-1695 bei T = 80°C. Vergleicht man die Lage der Maxima des ersten und zweiten Cotton-Effektes der Verbindungen *R*-**1** bis *R*-**7** in ZLI-1695 und n-Heptan, so zeigt sich, daß das Maximum des ersten Cotton-Effektes in ZLI-1695 im Durchschnitt um 459 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist, das Maximum des zweiten Cotton-Effektes ist in ZLI-1695 um durchschnittlich 408 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

5.3. Anisotrope UV-Spektren
5.3.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren der Grundkörper Naphthalin und 2-Naphthol
5.3.1.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1L_a-Bande

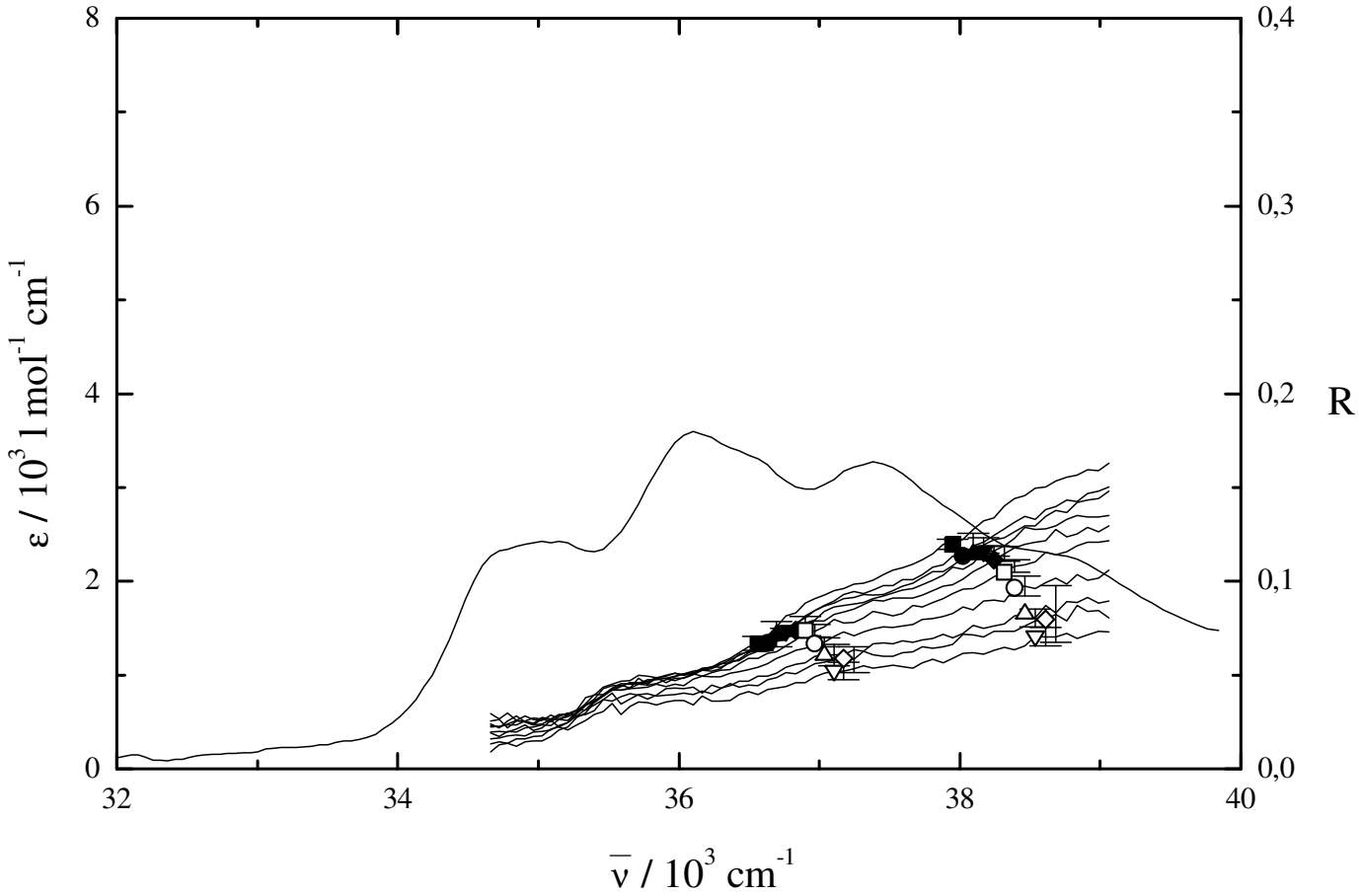


Abb. 51. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von Naphthalin in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 38°C ( ), 43°C (▲), 48°C (▼), 53°C (◆), 58°C ( ), 65°C ( ), 68°C ( ), 70°C ( ), 71°C ( ).

Tab. 20. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1L_a-Bande von Naphthalin in ZLI-1695. (Klärpunkt[6] T = 71.75°C).

T / °C	R (36101 cm^{-1})	ΔR (36101 cm^{-1})	R (37383 cm^{-1})	ΔR (37383 cm^{-1})
28.0	0.052	±0.003	0.101	±0.002
38.0	0.050	±0.008	0.096	±0.003
43.0	0.051	±0.001	0.093	±0.005
48.0	0.051	±0.004	0.091	±0.004
53.0	0.051	±0.003	0.090	±0.004
58.0	0.051	±0.002	0.084	±0.002
65.0	0.048	±0.002	0.075	±0.002
68.0	0.043	±0.007	0.067	±0.006
70.0	0.034	±0.004	0.054	±0.006
71.0	0.040	±0.007	0.061	±0.008

[6] Als Klärpunkt wurde der Mittelwert der Temperaturen der letzten anisotropen Messung und der ersten isotropen Messung angesehen.

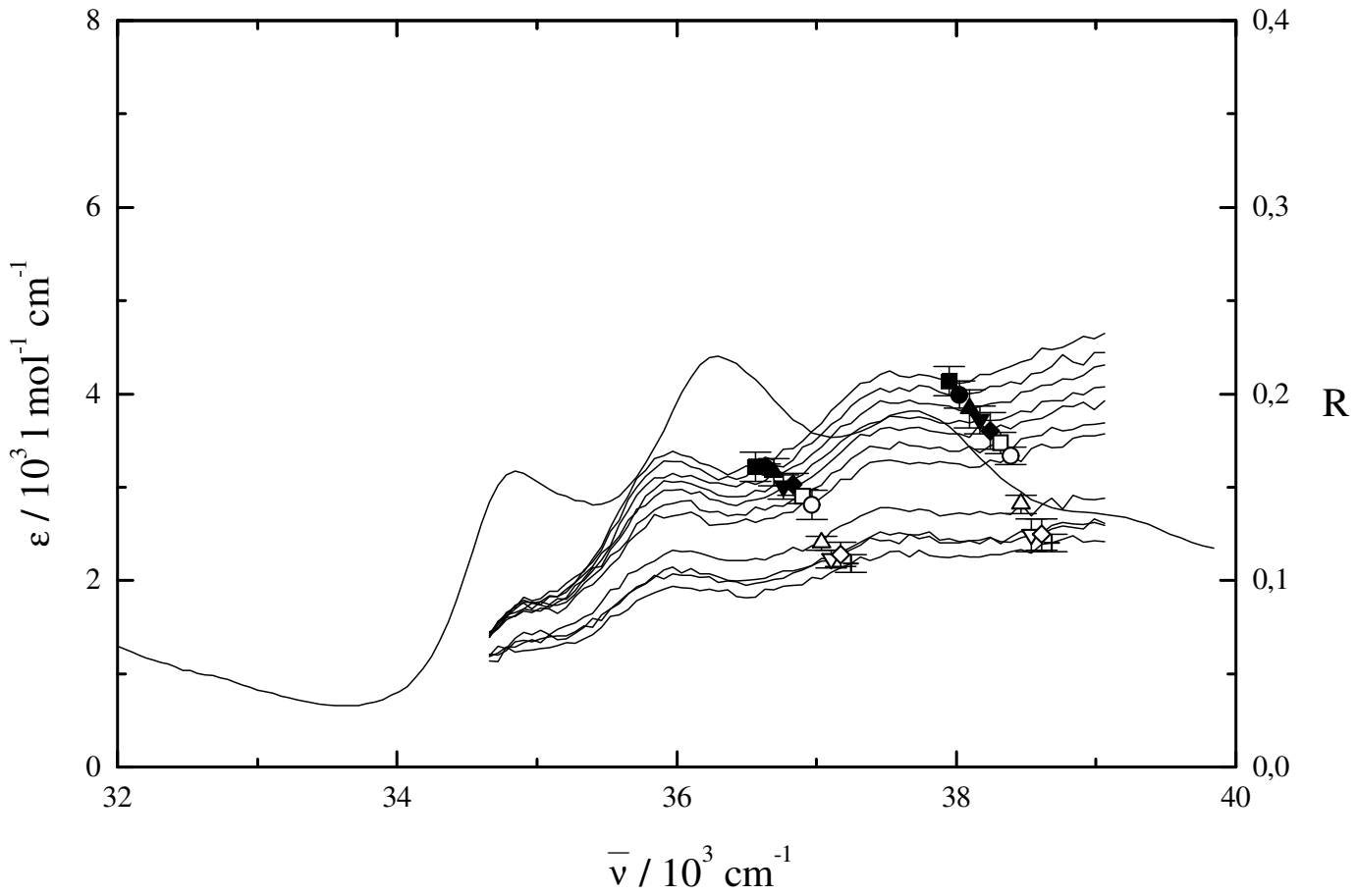


Abb. 52. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 33°C ( ), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (◆), 53°C ( ), 58°C ( ), 65°C ( ), 68°C ( ), 70°C ( ), 71°C (+).

Tab. 21. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1L_a-Bande von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 72.75°C).

T / °C	R (36298 cm^{-1})	ΔR (36298 cm^{-1})	R (37665 cm^{-1})	ΔR (37665 cm^{-1})
28.0	0.160	±0.008	0.209	±0.009
33.0	0.154	±0.003	0.201	±0.003
38.0	0.152	±0.007	0.197	±0.008
43.0	0.145	±0.004	0.187	±0.007
48.0	0.143	±0.005	0.182	±0.012
53.0	0.137	±0.005	0.172	±0.004
58.0	0.130	±0.008	0.163	±0.007
65.0	0.111	±0.001	0.137	±0.006
68.0	0.102	±0.005	0.124	±0.006
70.0	0.099	±0.004	0.125	±0.001
71.0	0.094	±0.002	0.113	±0.003

5.3.1.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1B_b-Bande

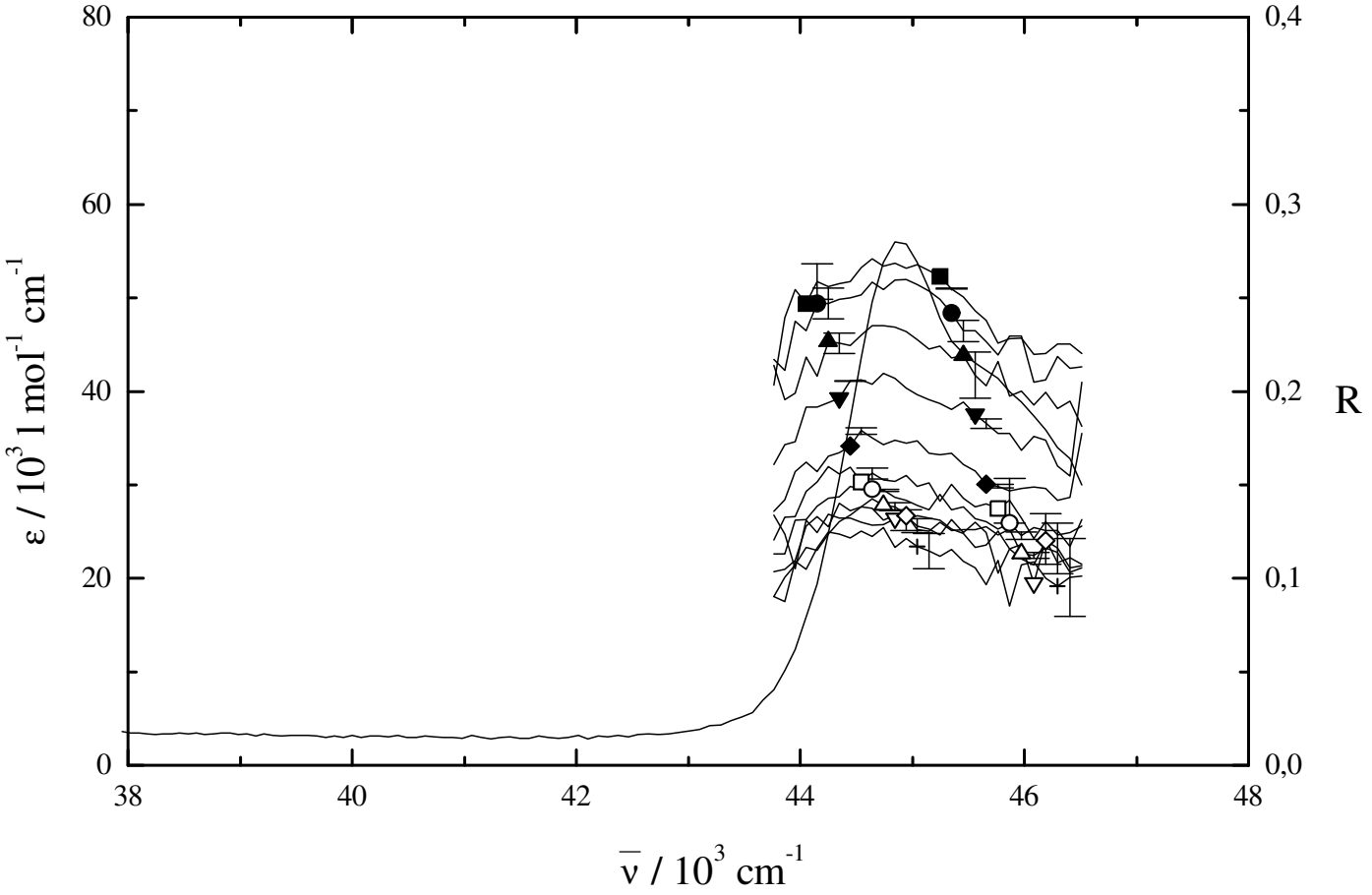


Abb. 53. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von Naphthalin in ZLI-1695.
T = 33°C ( ), 38°C ( ), 48°C (▲), 58°C (▼), 65°C (◆), 68°C ( ), 69°C ( ), 70°C ( ), 71°C ( ), 72°C ( ), 72.5°C (+).

Tab. 22. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von Naphthalin in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 73.0°C).

T / °C	R (44843 cm^{-1})	ΔR (44843 cm^{-1})
33.0	0.269	±0.0024
38.0	0.260	±0.0016
48.0	0.234	±0.0018
58.0	0.207	±0.0057
65.0	0.174	±0.0037
68.0	0.152	±0.0053
69.0	0.143	±0.0005
70.0	0.138	±0.0021
71.0	0.132	±0.0042
72.0	0.134	±0.0058
72.5	0.116	±0.0115
73.0	0.056	±0.0672
73.5	0.001	±0.0022
74.0	0.001	±0.0006
74.5	0.008	±0.0030

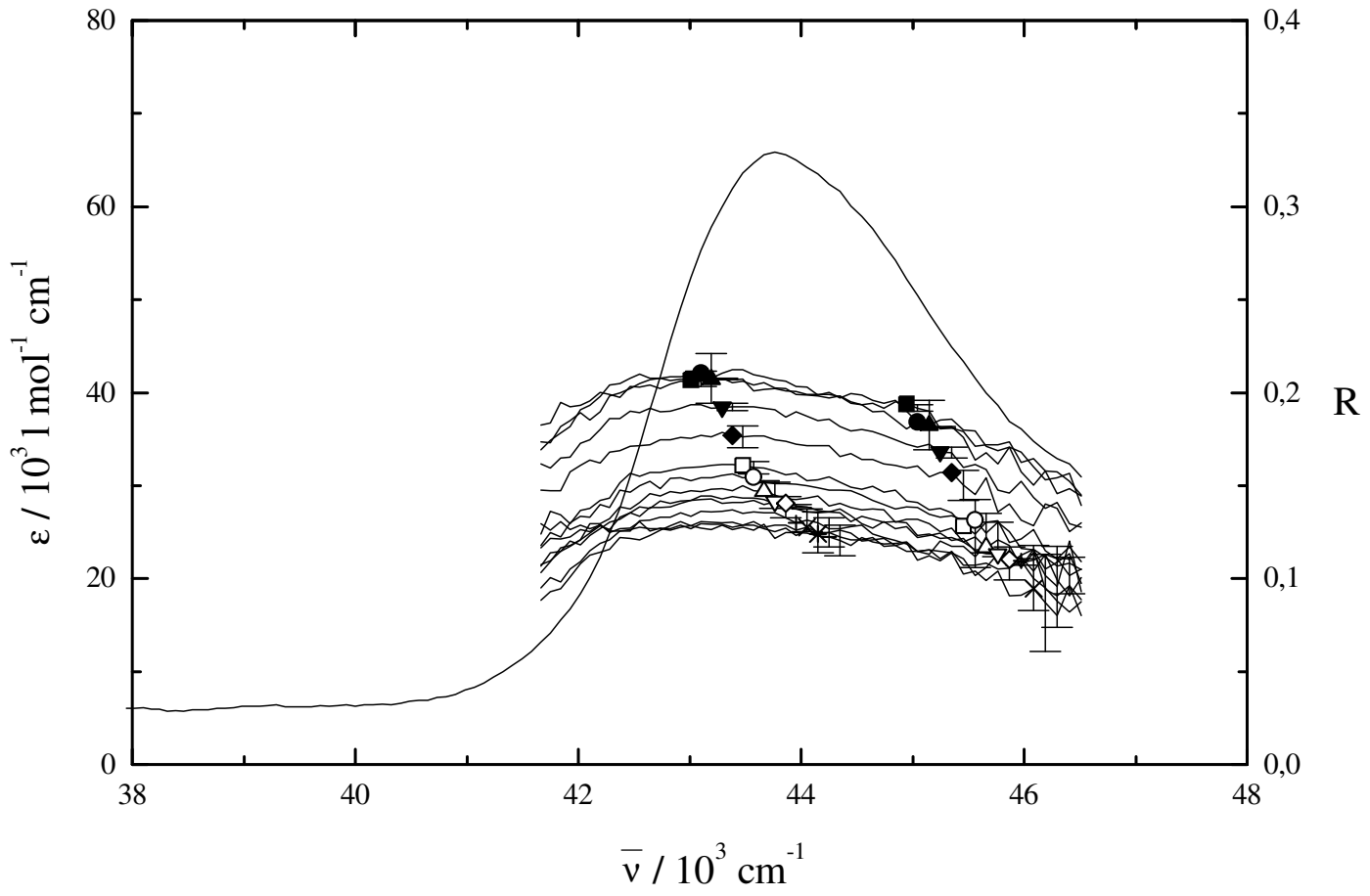


Abb. 54. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695.
T = 33°C ( ), 38°C ( ), 48°C (▲), 58°C (▼), 65°C (◆), 68°C ( ), 69°C ( ),
70°C ( ), 71°C ( ), 71.5°C ( ), 72°C (+), 72.5°C ( ), 73°C (✳), 73.5°C (-).

Tab. 23. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 73.75°C).

T / °C	R (43764 cm^{-1})	ΔR (43764 cm^{-1})
33.0	0.178	±0.0288
38.0	0.203	±0.0043
48.0	0.207	±0.0104
58.0	0.202	±0.0006
65.0	0.191	±0.0020
68.0	0.175	±0.0048
69.0	0.158	±0.0024
70.0	0.151	±0.0036
71.0	0.145	±0.0071
72.0	0.141	±0.0077
72.5	0.140	±0.0027
73.0	0.135	±0.0051
73.5	0.129	±0.0068
74.0	0.125	±0.0087
74.5	0.122	±0.0094

5.3.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle

5.3.2.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1L_a-Bande

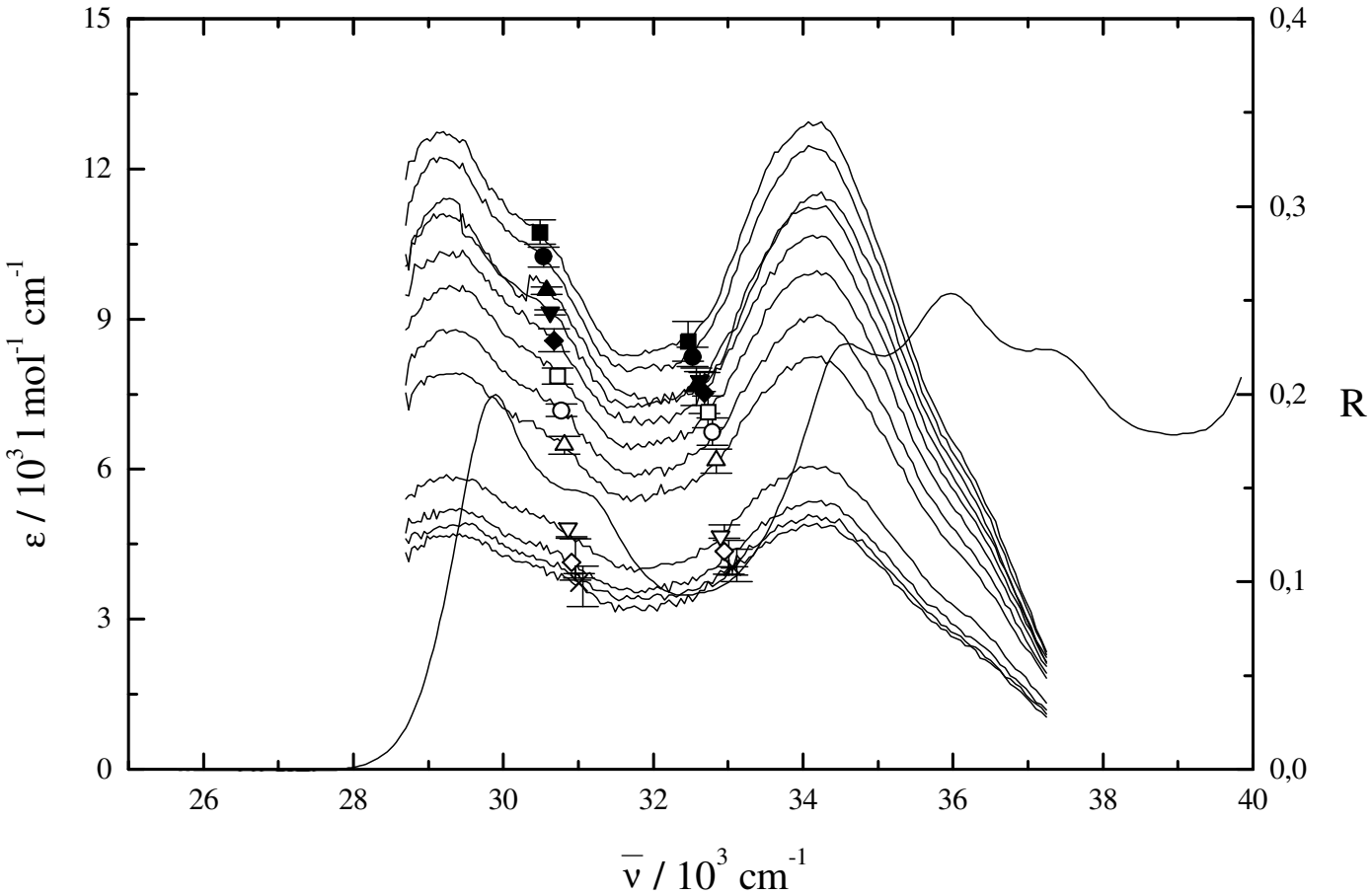


Abb. 55. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **1** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 33°C ( ), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (◆), 53°C ( ),
58°C ( ), 65°C ( ), 70°C ( ), 71°C ( ), 71.5°C (+), 72°C ( ).

Tab. 24. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1L_a-Bande von **1** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 72.75°C).

T / °C	R (29197 cm^{-1})	ΔR (29197 cm^{-1})	R (34130 cm^{-1})	ΔR (34130 cm^{-1})
28.0	0.340	±0.010	0.343	±0.011
33.0	0.325	±0.004	0.331	±0.002
38.0	0.304	±0.003	0.306	±0.004
43.0	0.296	±0.005	0.299	±0.003
48.0	0.275	±0.005	0.285	±0.003
53.0	0.256	±0.003	0.264	±0.003
58.0	0.234	±0.004	0.241	±0.006
65.0	0.211	±0.004	0.220	±0.002
68.0	0.151	±0.009	0.218	±0.009
70.0	0.155	±0.000	0.161	±0.000
71.0	0.137	±0.005	0.142	±0.007
71.5	0.129	±0.001	0.135	±0.001
72.0	0.124	±0.010	0.130	±0.007

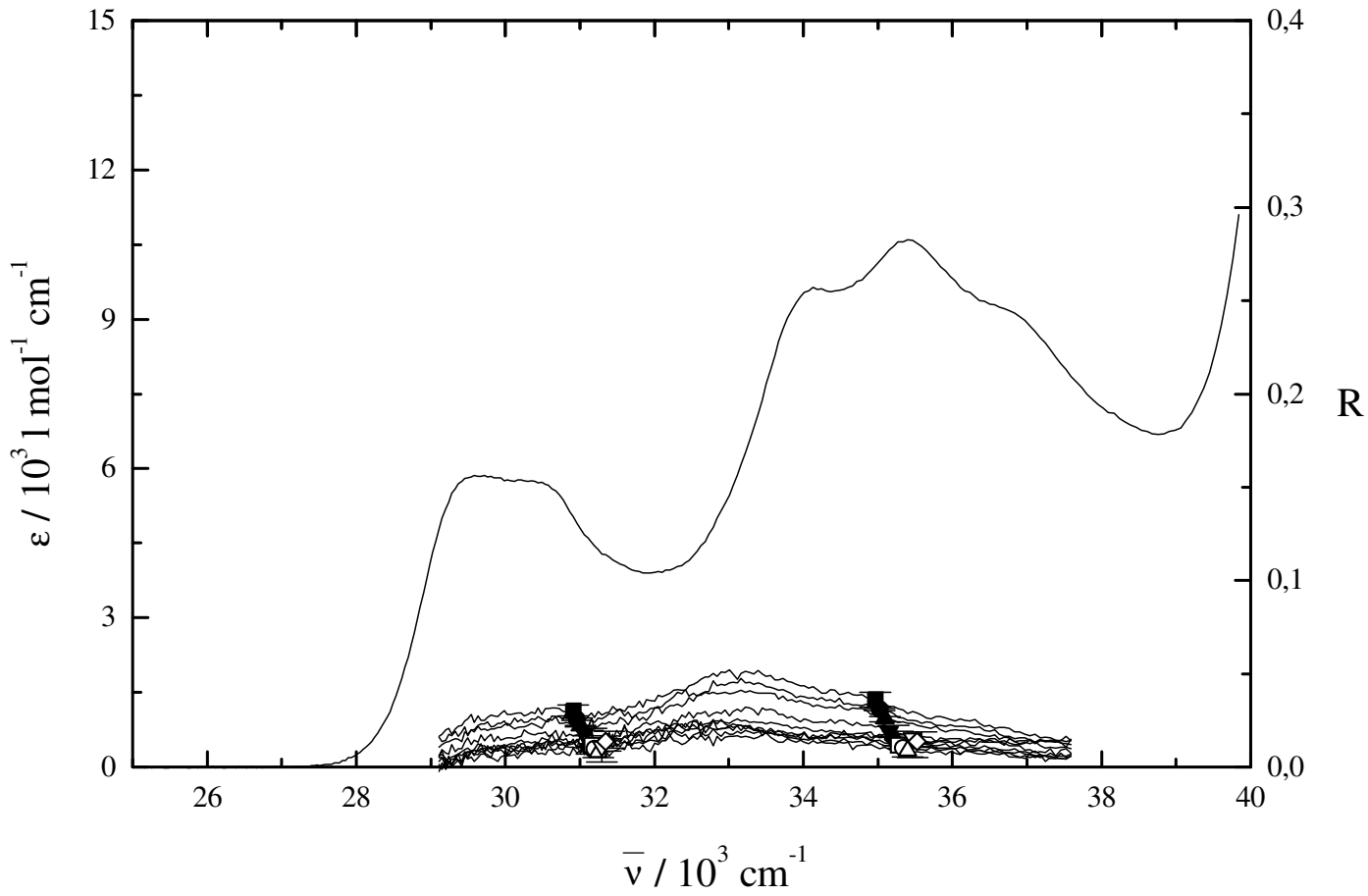


Abb. 56. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **3** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 38°C ( ), 43°C (▲), 58°C (▼), 65°C (◆), 68°C ( ), 70°C ( ), 71°C ( ), 72°C ( ), 72.5°C ( ).

Tab. 25. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1L_a-Bande von **3** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 73.0°C).

T / °C	R (33003 cm^{-1})	ΔR (33003 cm^{-1})
28.0	0.052	±0.0028
38.0	0.045	±0.0014
43.0	0.039	±0.0006
58.0	0.027	±0.0015
65.0	0.024	±0.0060
68.0	0.021	±0.0002
70.0	0.018	±0.0054
71.0	0.017	±0.0019
72.0	0.022	±0.0024
72.5	0.022	±0.0018
73.0	0.042	±0.0232
73.5	0.003	±0.0043
74.0	-0.003	±0.0064

5.3.2.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1B_b-Bande

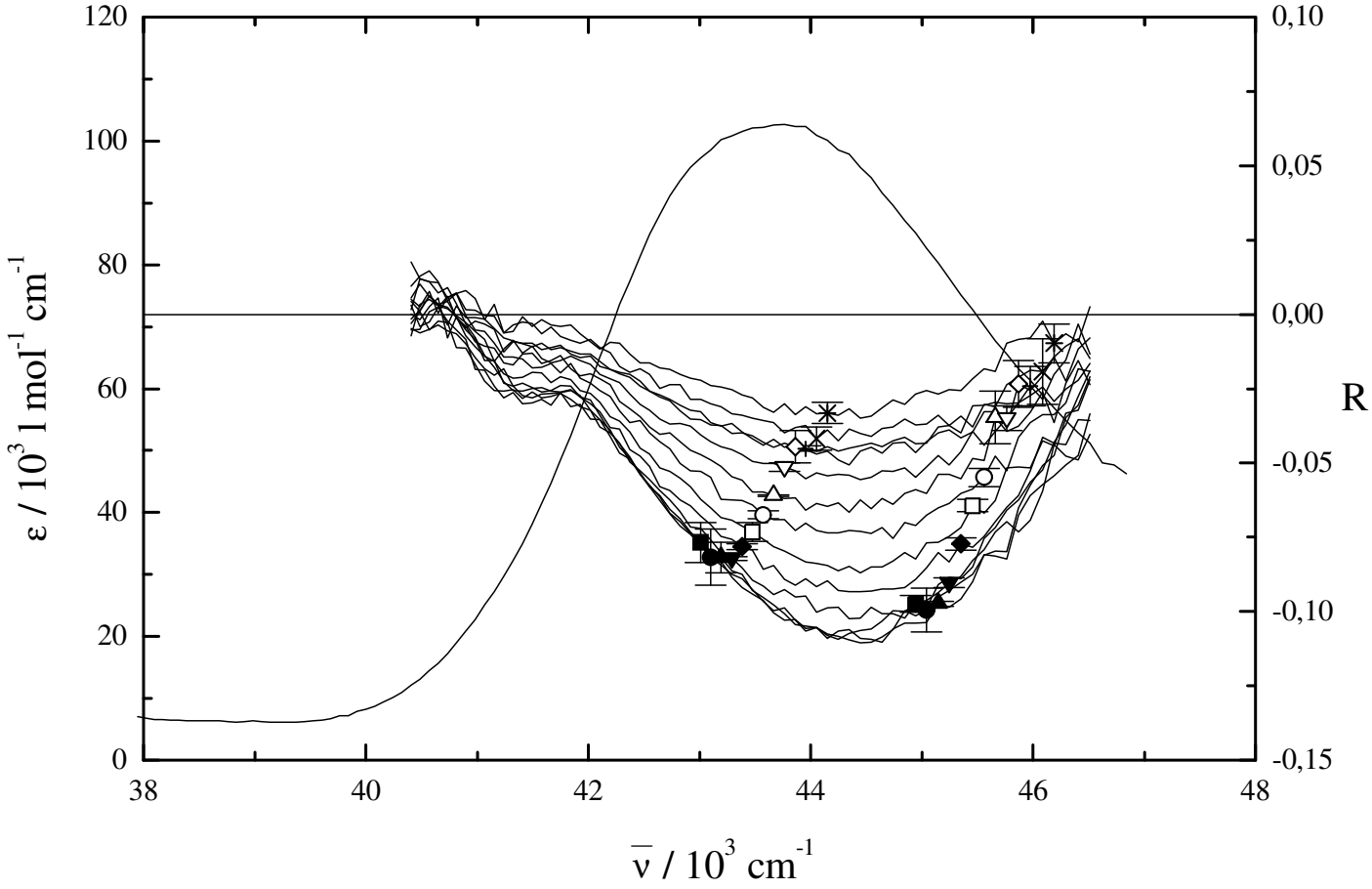


Abb. 57. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **1** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 33°C ( ), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (◆), 53°C ( ), 58°C ( ),
63°C ( ), 68°C ( ), 70°C ( ), 71°C (+), 72°C ( ), 72.5°C (✳).

Tab. 26. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von **1** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 72.75°C).

T / °C	R (44248 cm^{-1})	ΔR (44248 cm^{-1})
28.0	-0.109	±0.003
33.0	-0.108	±0.009
38.0	-0.107	±0.005
43.0	-0.098	±0.001
48.0	-0.093	±0.002
53.0	-0.086	±0.001
58.0	-0.074	±0.006
65.0	-0.063	±0.006
68.0	-0.054	±0.001
70.0	-0.049	±0.002
71.0	-0.046	±0.003
72.0	-0.043	±0.004
72.5	-0.034	±0.003

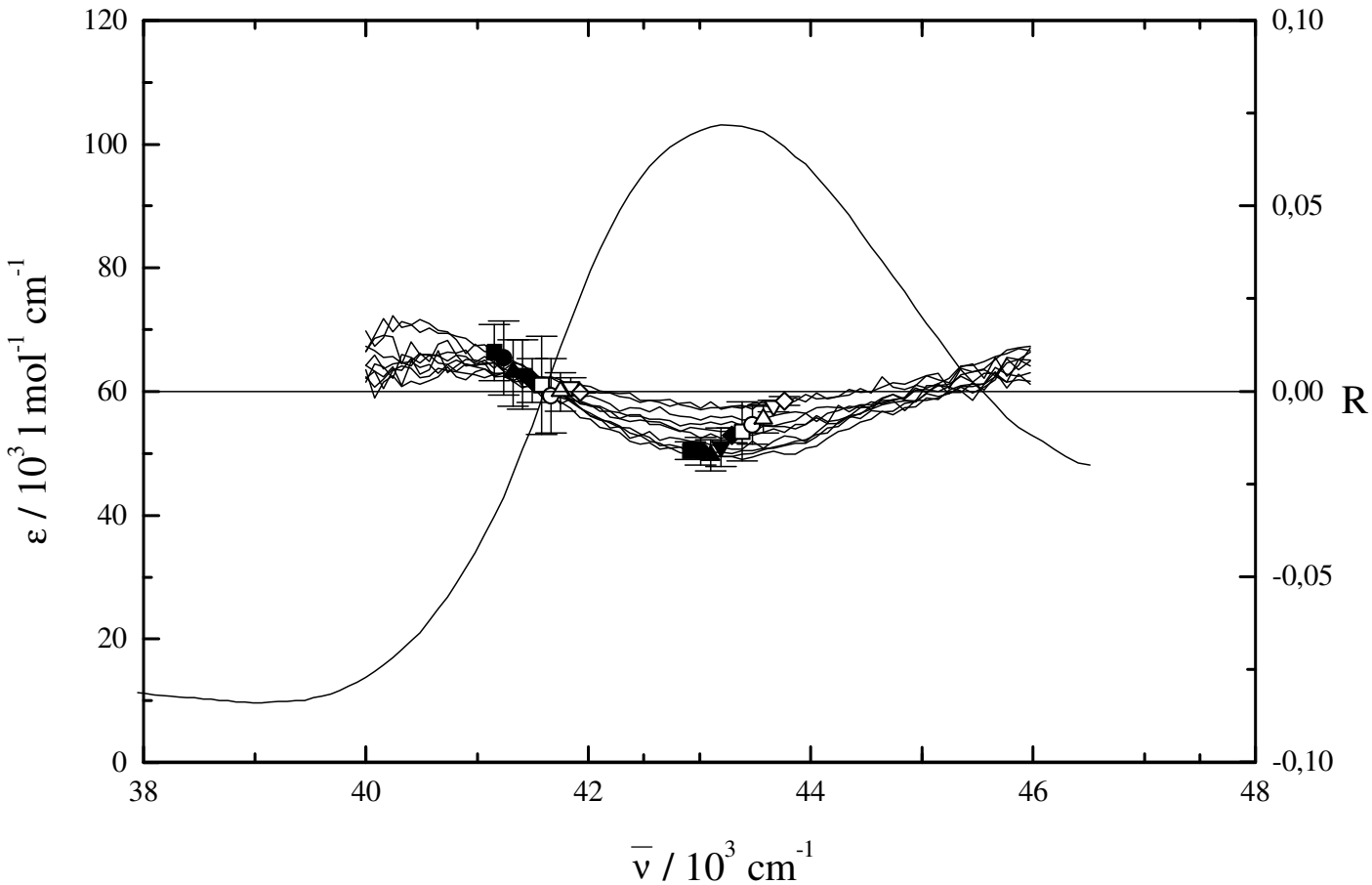


Abb. 58. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **2** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 38°C ( ), 48°C (▲), 58°C (▼), 65°C (◆), 68°C ( ), 70°C ( ), 71°C ( ), 71.5°C ( ), 72°C ( ).

Tab. 27. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von **2** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 72.5°C).

T / °C	R (43197 cm^{-1})	ΔR (43197 cm^{-1})
28.0	-0.018	±0.0014
38.0	-0.016	±0.0031
48.0	-0.018	±0.0035
58.0	-0.015	±0.0052
65.0	-0.013	±0.0035
68.0	-0.011	±0.0081
70.0	-0.009	±0.0049
71.0	-0.007	±0.0038
71.5	-0.004	±0.0026
72.0	-0.005	±0.0008
72.5	-0.010	±0.0046
73.0	-0.001	±0.0042

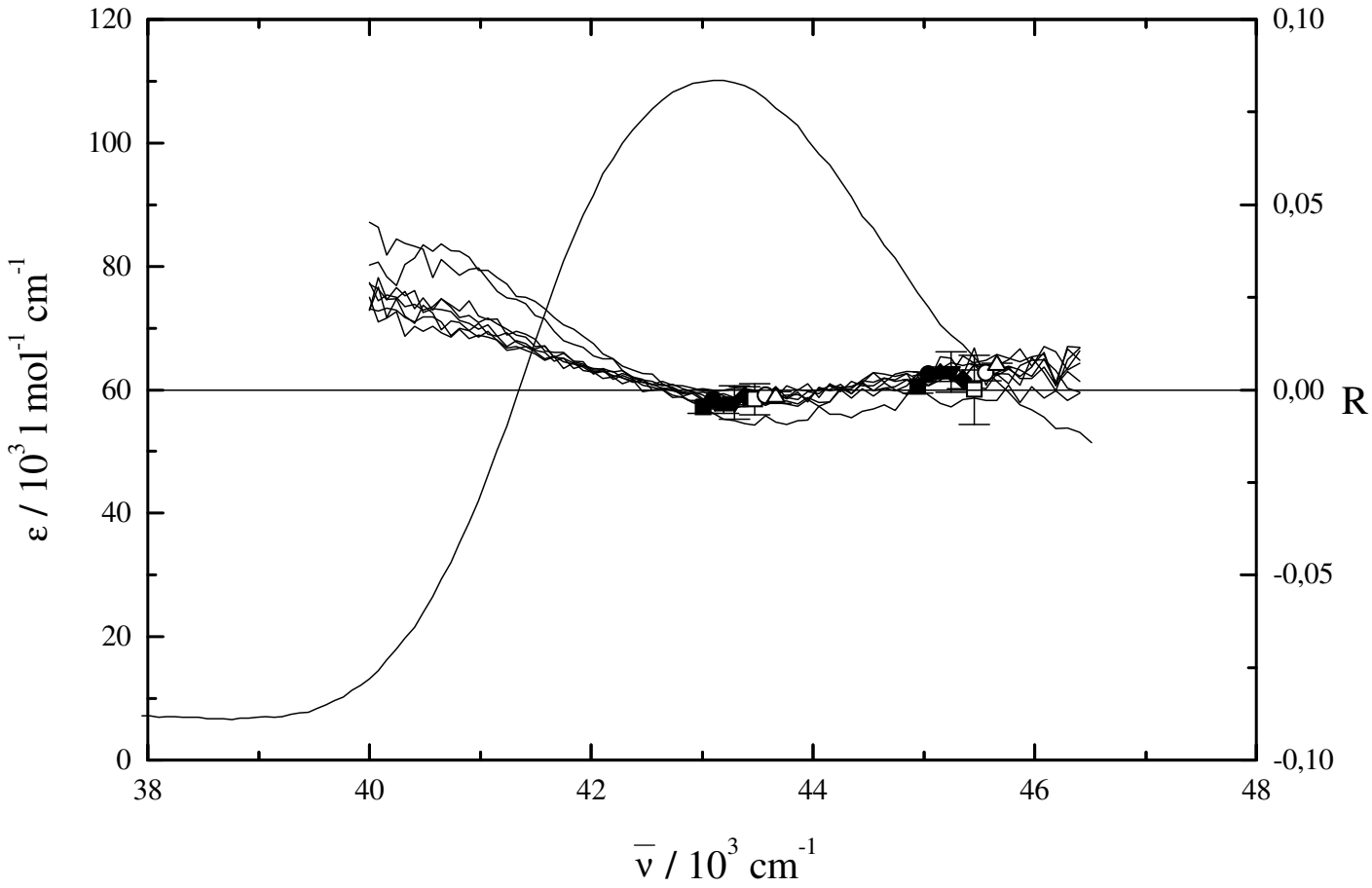


Abb. 59. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **3** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 48°C ( ), 63°C (▲), 69°C (▼), 71°C (◆), 71.5°C ( ), 72°C ( ), 72.5°C ( ).

Tab. 28. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von **3** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 73.0°C).

T / °C	R (43197 cm^{-1})	ΔR (43197 cm^{-1})
28.0	-0.008	±0.0018
48.0	-0.004	±0.0026
63.0	-0.004	±0.0020
69.0	-0.003	±0.0065
71.0	-0.001	±0.0035
71.5	-0.003	±0.0043
72.0	-0.002	±0.0011
72.5	-0.000	±0.0026
73.0	0.009	±0.0128
73.5	0.001	±0.0012

5.3.3. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren der verbrückten 1,1'-Binaphthyle

5.3.3.1. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1L_a-Bande

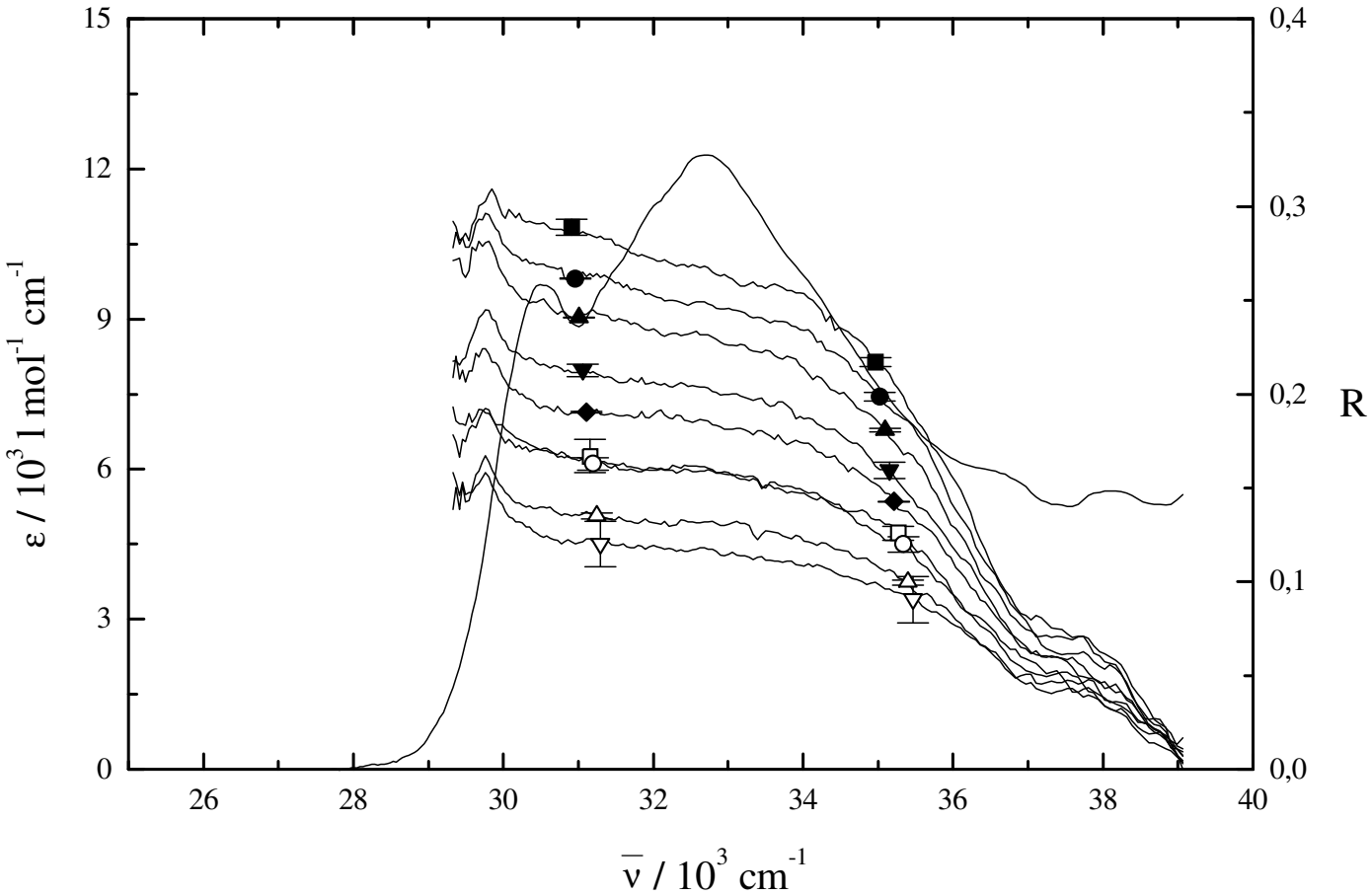


Abb. 60. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **4** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 38°C ( ), 48°C (▲), 58°C (▼), 65°C (◆), 68°C ( ), 69°C ( ), 70°C ( ), 70.5°C ( ).

Tab. 29. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1L_a-Bande von **4** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 70.75°C).

T / °C	R (32787 cm^{-1})	ΔR (32787 cm^{-1})
28.0	0.265	±0.0033
38.0	0.247	±0.0003
48.0	0.230	±0.0029
58.0	0.202	±0.0023
65.0	0.184	±0.0018
68.0	0.160	±0.0038
69.0	0.159	±0.0023
70.0	0.132	±0.0005
70.5	0.117	±0.0061
71.0	-0.011	±0.0047
71.5	-0.004	±0.0037
72.0	-0.000	±0.0060
72.5	0.000	±0.0034
73.0	0.036	±0.0424

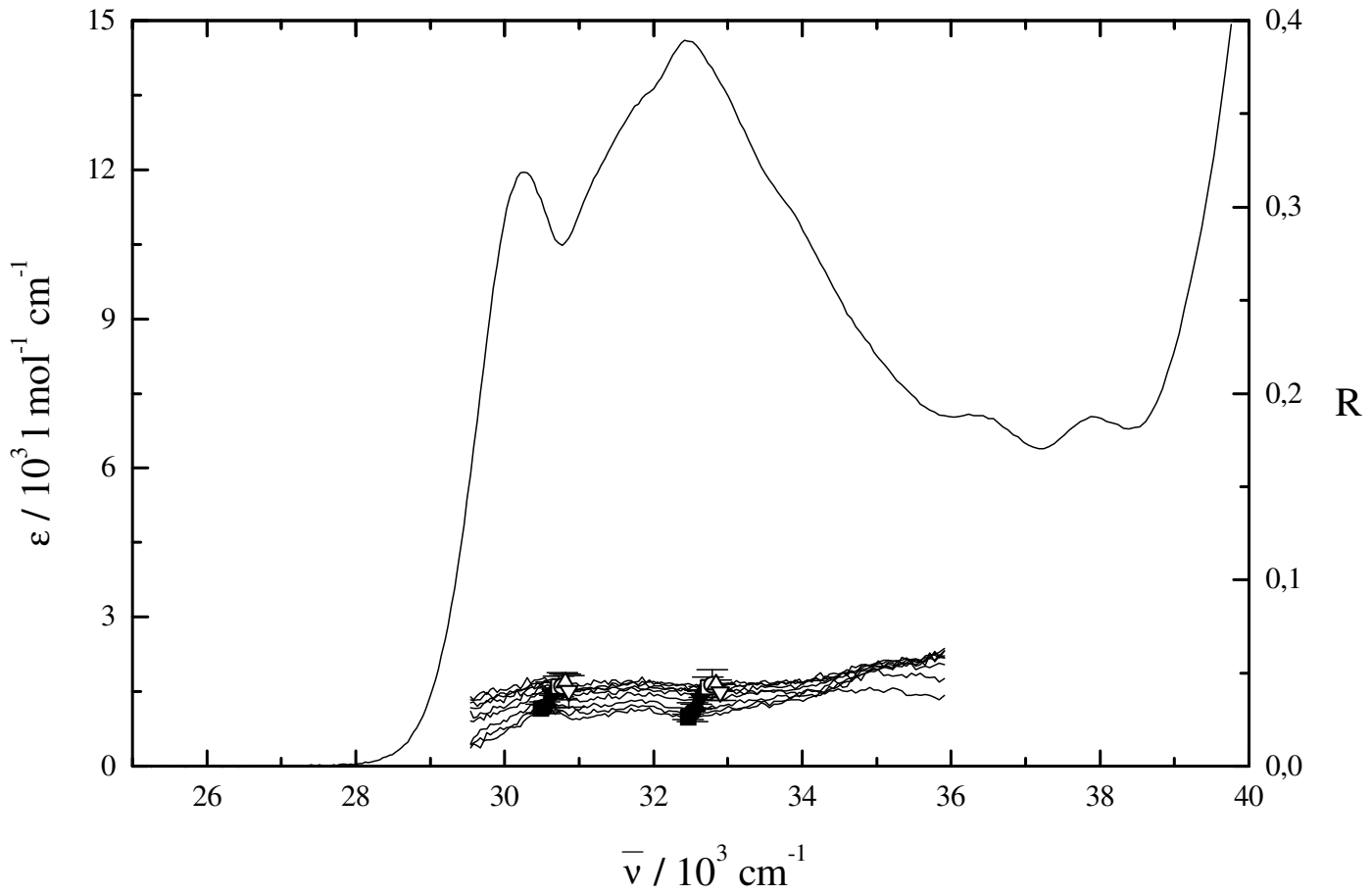


Abb. 61. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **7** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 33°C ( ), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (◆), 53°C ( ), 58°C ( ), 65°C ( ), 68°C ( ).

Tab. 30. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1L_a-Bande von **7** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 69.0°C).

T / °C	R (32415 cm^{-1})	ΔR (32415 cm^{-1})
28.0	0.028	±0.003
33.0	0.029	±0.002
38.0	0.031	±0.004
43.0	0.035	±0.006
48.0	0.039	±0.002
53.0	0.041	±0.006
58.0	0.043	±0.005
65.0	0.044	±0.004
68.0	0.041	±0.002

5.3.3.2. UV-Spektren und Anisotropiegradspektren im Bereich der ^1B_b-Bande

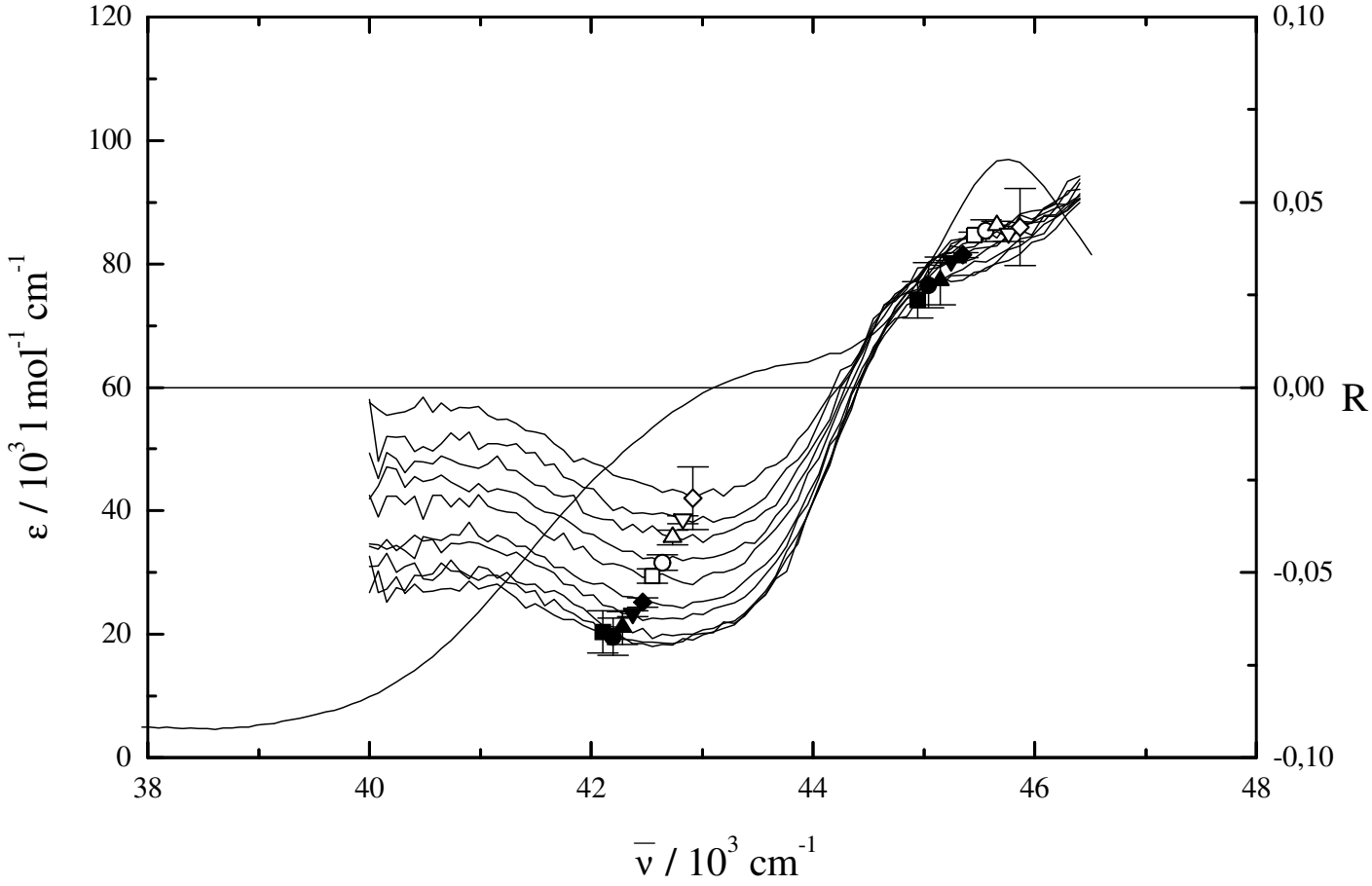


Abb. 62. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **4** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 33°C ( ), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (◆), 53°C ( ), 58°C ( ), 62°C ( ), 65°C ( ), 68°C ( ).

Tab. 31. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b Bande von **4** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 71.75°C, ermittelt bei einer anderen Messung mit gleicher Konzentration).

T / °C	R (42553 cm^{-1})	ΔR (42553 cm^{-1})	R (45767 cm^{-1})	ΔR (45767 cm^{-1})
28.0	-0.070	±0.0060	0.034	±0.0110
33.0	-0.069	±0.0051	0.037	±0.0081
38.0	-0.068	±0.0054	0.037	±0.0054
43.0	-0.062	±0.0018	0.040	±0.0018
48.0	-0.058	±0.0007	0.041	±0.0023
53.0	-0.051	±0.0019	0.045	±0.0011
58.0	-0.046	±0.0020	0.041	±0.0021
62.0	-0.037	±0.0011	0.044	±0.0001
65.0	-0.034	±0.0021	0.041	±0.0021
68.0	-0.027	±0.0084	0.041	±0.0084

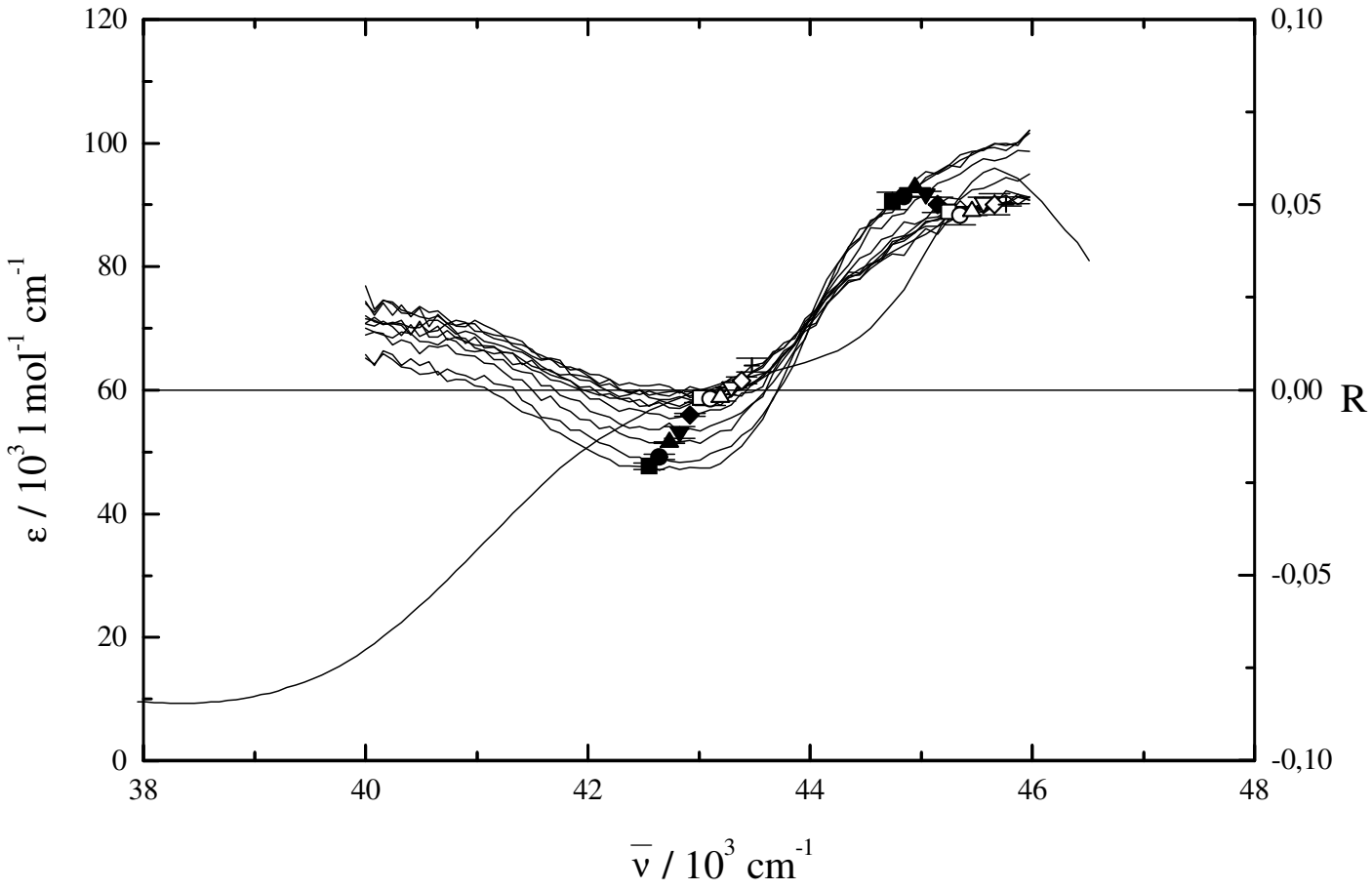


Abb. 63. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **5** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 38°C ( ), 48°C (▲), 58°C (▼), 65°C (◆), 68°C ( ), 69°C ( ), 70°C ( ), 70.5°C ( ), 71°C ( ), 71.5°C (+).

Tab. 32. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von **5** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 72.0°C).

T / °C	R (42644 cm^{-1})	ΔR (42644 cm^{-1})	R (45662 cm^{-1})	ΔR (45662 cm^{-1})
28.0	-0.022	±0.0014	0.066	±0.0041
38.0	-0.018	±0.0008	0.065	±0.0029
48.0	-0.014	±0.0009	0.066	±0.0019
58.0	-0.011	±0.0019	0.062	±0.0008
65.0	-0.007	±0.0004	0.056	±0.0010
68.0	-0.004	±0.0009	0.051	±0.0014
69.0	-0.003	±0.0020	0.051	±0.0019
70.0	-0.003	±0.0004	0.049	±0.0021
70.5	-0.001	±0.0007	0.052	±0.0046
71.0	-0.001	±0.0018	0.050	±0.0029
71.5	0.002	±0.0006	0.050	±0.0028
72.0	-0.053	±0.0555	-0.003	±0.0355

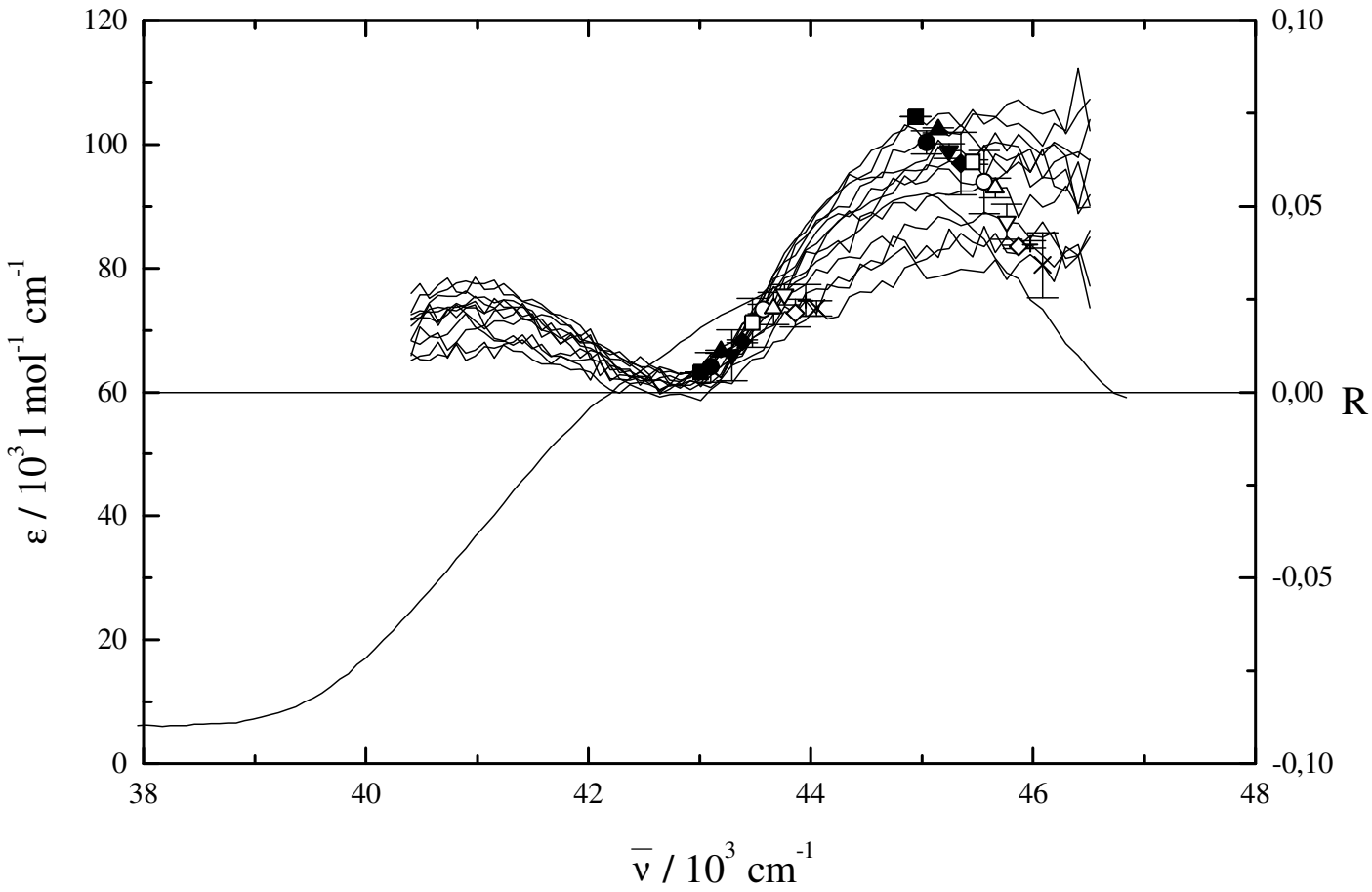


Abb. 64. UV-Spektrum (——) und Anisotropiegradspektren von **6** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 33°C ( ), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (◆), 53°C ( ), 58°C ( ), 63°C ( ), 68°C ( ), 70°C ( ), 71°C (+), 72°C ( ).

Tab. 33. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von **6** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 72.75°C).

T / °C	R (42827 cm^{-1})	ΔR (42827 cm^{-1})	R (45045 cm^{-1})	ΔR (45045 cm^{-1})
28.0	0.005	±0.002	0.072	±0.001
33.0	0.005	±0.002	0.067	±0.003
38.0	0.003	±0.001	0.069	±0.000
43.0	0.002	±0.006	0.063	±0.004
48.0	0.002	±0.002	0.060	±0.007
53.0	0.003	±0.002	0.061	±0.003
58.0	0.005	±0.001	0.057	±0.003
65.0	0.003	±0.004	0.052	±0.001
68.0	0.002	±0.007	0.044	±0.004
70.0	0.001	±0.003	0.039	±0.006
71.0	0.002	±0.003	0.036	±0.002
72.0	0.000	±0.005	0.031	±0.001

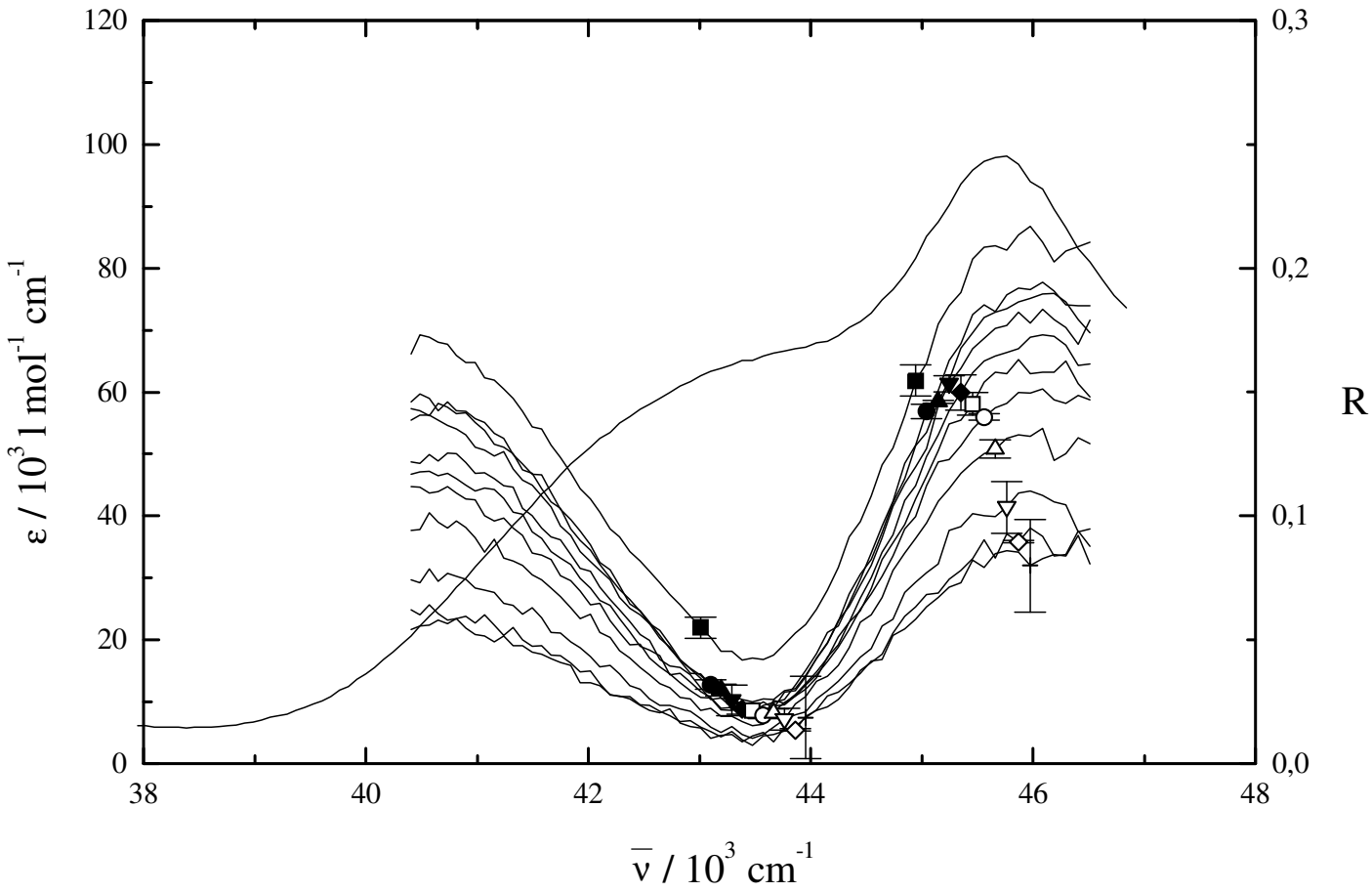


Abb. 65. UV-Spektrum (———) und Anisotropiegradspektren von **7** in ZLI-1695.
T = 28°C ( ), 33°C ( ), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (◆), 53°C ( ), 58°C ( ), 63°C ( ), 68°C ( ), 70°C ( ), 71°C (+).

Tab. 34. Anisotropiegrade (R) und absolute Fehler der Anisotropiegrade (ΔR) im Bereich der ^1B_b-Bande von **7** in ZLI-1695. (Klärpunkt T = 72.0°C).

T / °C	R (43478 cm^{-1})	ΔR (43478 cm^{-1})	R (45767 cm^{-1})	ΔR (45767 cm^{-1})
28.0	0.043	±0.007	0.207	±0.001
33.0	0.021	±0.000	0.189	±0.003
38.0	0.025	±0.002	0.184	±0.005
43.0	0.022	±0.002	0.177	±0.006
48.0	0.020	±0.002	0.166	±0.005
53.0	0.021	±0.001	0.158	±0.005
58.0	0.019	±0.001	0.146	±0.002
65.0	0.015	±0.006	0.131	±0.002
68.0	0.010	±0.011	0.103	±0.001
70.0	0.011	±0.005	0.092	±0.004
71.0	0.007	±0.018	0.086	±0.011

5.3.4. Vergleich der isotropen Spektren in der T-Zelle (Iso_{vor} und Iso_{nach})

Tab. 35. Prozentuale Abweichung zwischen dem maximalen Absorptionskoeffizienten ε_{max} des isotropen UV-Spektrums, das vor den anisotropen UV-Spektren registriert wurde und dem maximalen Absorptionskoeffizienten ε_{max} des isotropen UV-Spektrums, das nach den anisotropen UV-Spektren registriert wurde (berechnet mit Gleichung (130)).

Verbindung	Bande	Abweichung Iso_{vor} / Iso_{nach} / %	siehe Abbildung
Naphthalin	^1L_a	-62.8	51
2-Hydroxy-naphthalin	^1L_a	-11.2	52
Naphthalin	^1B_b	-54.0^+	53
2-Hydroxy-naphthalin	^1B_b	-1.9	54
1	^1L_a	-1.9	55
3	^1L_a	-13.8	56
1	^1B_b	-14.3	57
2	^1B_b	-8.6	58
3	^1B_b	-16.8	59
4	^1L_a	-4.2	60
7	^1L_a	-1.2	61
4	^1B_b	-1.5	62
5	^1B_b	-7.9	63
6	^1B_b	-16.3	64
7	^1B_b	-6.3	65

Die sehr großen Abweichung zwischen der isotropen Messung in der T-Zelle vor der Messung der anisotropen Spektren (kurz: Iso_{vor}) und der isotropen Messung danach (Iso_{nach}) bei Naphthalin kommen möglicherweise durch Verdampfen der Substanz zustande, da diese großen Abweichungen wiederholt aufgetreten sind, und keine besseren Resultate erzielt werden konnten. Bei der mit $^+$ gekennzeichneten Messung ist aufgrund der Iso-Rückrechnung

zu schließen, daß ein Auslaufen der Zelle aufgetreten ist, nachdem die Probe schon isotrop war. Die rückgerechneten Iso-Spektren weichen erst für die Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs deutlich vom isotropen Spektrum ab. Bei den Messungen anderer Substanzen erreicht die Abweichung maximal 16.8 % was in Anbetracht der Tatsache, daß alle Messungen aufgrund der sehr hohen Absorptionskoeffizienten mit einer Schichtdicke von d = 0.01 cm durchgeführt wurden und somit ein Auslaufen der Zelle problematischer ist als bei größeren Schichtdicken, akzeptabel erscheint.

5.4. Messungen der Helical Twisting Power (HTP) der 1,1'-Binaphthyle

5.4.1. Messungen der HTP von *R*-1 bis *R*-7 in ZLI-1695

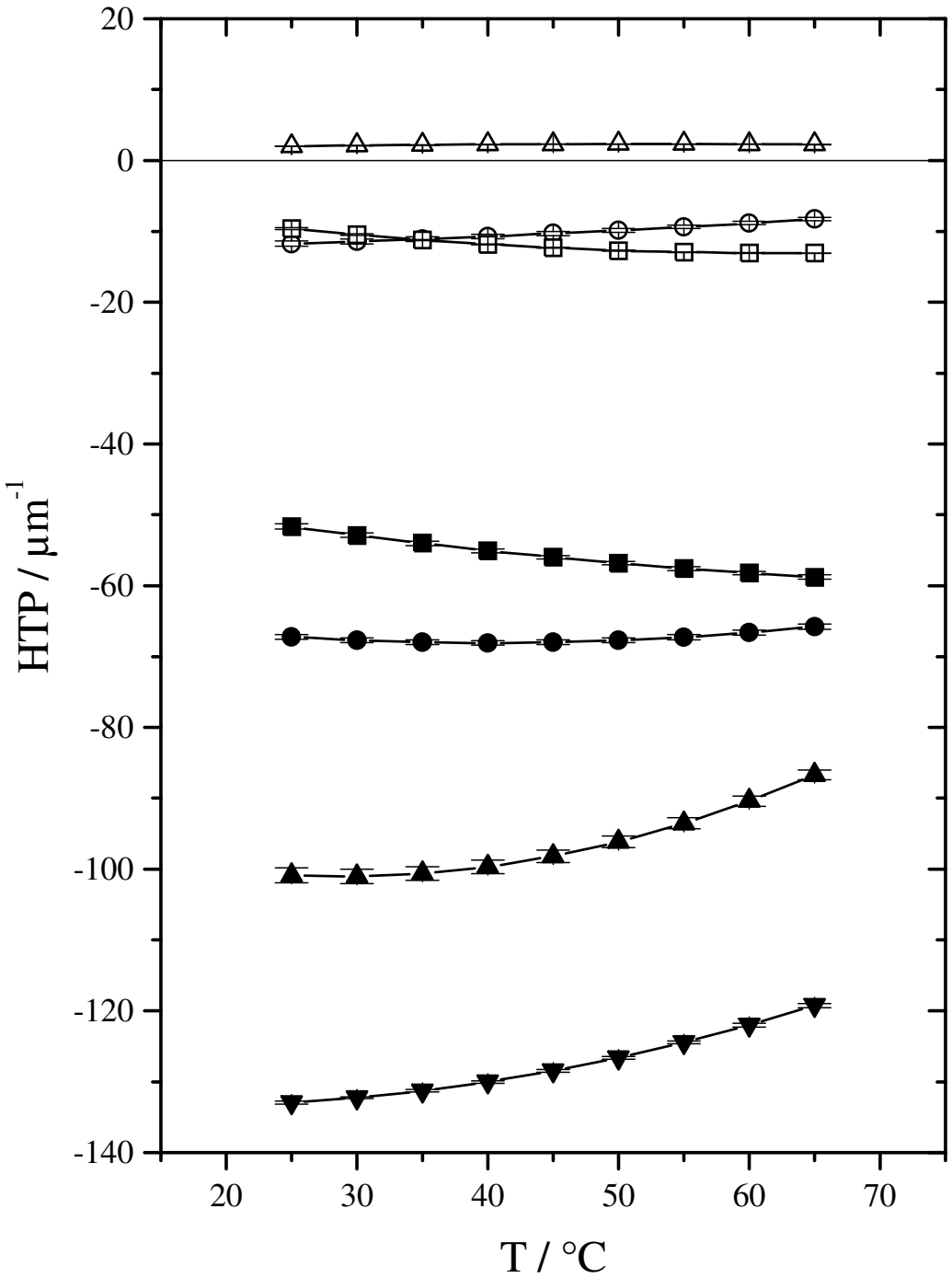


Abb. 66. Temperaturabhängigkeit der HTP von *R*-**1** ( ), *R*-**2** ( ), *R*-**3** (Δ), *R*-**4** (■), *R*-**5** (●), *R*-**6** (▲) und *R*-**7** (▼) in ZLI-1695.

Die HTP-Werte der verbrückten 1,1'-Binaphthyle sind deutlich höher als die der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle. Bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen ändert der Übergang von einem Hydroxy-Substituenten (**1**) zu einem Methoxy-Substituenten (**2**) die Größe der HTP fast nicht, lediglich der Temperaturverlauf dreht sich um. Die Einführung eines sterisch aufwendigen Isopropoxy-Substituenten (**3**) dreht hingegen bei gleicher absoluter Konfiguration des 1,1'-Binaphthyls das Vorzeichen der HTP um. Bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen beobachtet man eine deutliche Vergrößerung der HTP wenn - auch bei gleichem Brückenatom - größere Substituenten am Brückenatom eingeführt werden. Die Verbindung **7**, die im Vergleich zu **4** in Richtung der C_2-Symmetrieachse durch einen Cyclohexanon-ethylenacetal-Substituenten deutlich verlängert ist, besitzt - bezogen auf *S*-Konfiguration - den größten positiven HTP-Wert der für ein 1,1'-Binaphthyl bekannt ist.

In den folgenden Tabellen sind jeweils die Mittelwerte aus mehreren Messungen angegeben. Die vollständigen Meßdaten sind dem Anhang (Kap. 9.3.) zu entnehmen. Die Klärpunkte wurden dabei nicht bei allen Messungen mitbestimmt. Das Verfahren, nach dem die Mittelwerte errechnet wurden, ist in Kapitel 4.1. beschrieben.

Tab. 36. HTP-Werte von Verbindung *R*-**1** in ZLI-1695.
Mittelung aus 5 Messungen (3 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
25.0	-9.60	0.12	1.21
30.0	-10.47	0.10	0.94
35.0	-11.22	0.09	0.76
40.0	-11.84	0.07	0.63
45.0	-12.33	0.07	0.54
50.0	-12.70	0.06	0.47
55.0	-12.95	0.05	0.42
60.0	-13.07	0.05	0.37
65.0	-13.07	0.04	0.34

Tab. 37. HTP-Werte von Verbindung *R*-**2** in ZLI-1695.
Mittelung aus 6 Messungen (3 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
25.0	-11.74	0.35	3.01
30.0	-11.44	0.35	3.06
35.0	-11.10	0.34	3.08
40.0	-10.72	0.33	3.06
45.0	-10.30	0.31	2.97
50.0	-9.85	0.28	2.82
55.0	-9.36	0.25	2.65
60.0	-8.83	0.23	2.57
65.0	-8.26	0.23	2.78

Tab. 38. HTP-Werte von Verbindung *R*-**3** in ZLI-1695.
Mittelung aus 6 Messungen (3 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
25.0	2.01	0.03	1.55
30.0	2.12	0.03	1.59
35.0	2.20	0.04	1.63
40.0	2.27	0.04	1.66
45.0	2.31	0.04	1.68
50.0	2.33	0.04	1.68
55.0	2.33	0.04	1.67
60.0	2.31	0.04	1.65
65.0	2.27	0.04	1.64

Tab. 39. HTP-Werte von Verbindung *R*-**4** in ZLI-1695.
Mittelung aus 6 Messungen (3 Einwaagen)

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
25.0	-51.66	0.35	0.68
30.0	-52.89	0.32	0.60
35.0	-54.02	0.29	0.53
40.0	-55.05	0.27	0.48
45.0	-55.99	0.25	0.45
50.0	-56.83	0.24	0.43
55.0	-57.58	0.25	0.43
60.0	-58.23	0.26	0.45
65.0	-58.79	0.29	0.50

Tab. 40. HTP-Werte von Verbindung *R*-**5** in ZLI-1695.
Mittelung aus 6 Messungen (3 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
25.0	-67.24	0.34	0.51
30.0	-67.70	0.33	0.49
35.0	-67.98	0.33	0.49
40.0	-68.08	0.33	0.49
45.0	-67.99	0.34	0.49
50.0	-67.72	0.34	0.50
55.0	-67.27	0.35	0.52
60.0	-66.63	0.36	0.54
65.0	-65.80	0.37	0.56

Tab. 41. HTP-Werte von Verbindung *R*-**6** in ZLI-1695.
Mittelung aus 6 Messungen (3 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
25.0	-100.88	1.04	1.03
30.0	-101.03	1.00	0.99
35.0	-100.63	0.97	0.96
40.0	-99.69	0.93	0.93
45.0	-98.19	0.88	0.90
50.0	-96.15	0.83	0.86
55.0	-93.55	0.77	0.82
60.0	-90.41	0.72	0.80
65.0	-86.72	0.70	0.81

Tab. 42. HTP-Werte von Verbindung *R*-**7** in ZLI-1695.
Mittelung aus 6 Messungen (3 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
25.0	-132.94	0.19	0.14
30.0	-132.27	0.16	0.12
35.0	-131.30	0.16	0.12
40.0	-130.03	0.17	0.13
45.0	-128.46	0.18	0.14
50.0	-126.61	0.20	0.16
55.0	-124.45	0.22	0.18
60.0	-122.00	0.25	0.21
65.0	-119.25	0.29	0.24

5.4.2. Messungen der HTP von *R*-2 in ZLI-1695, K15 und MBBA

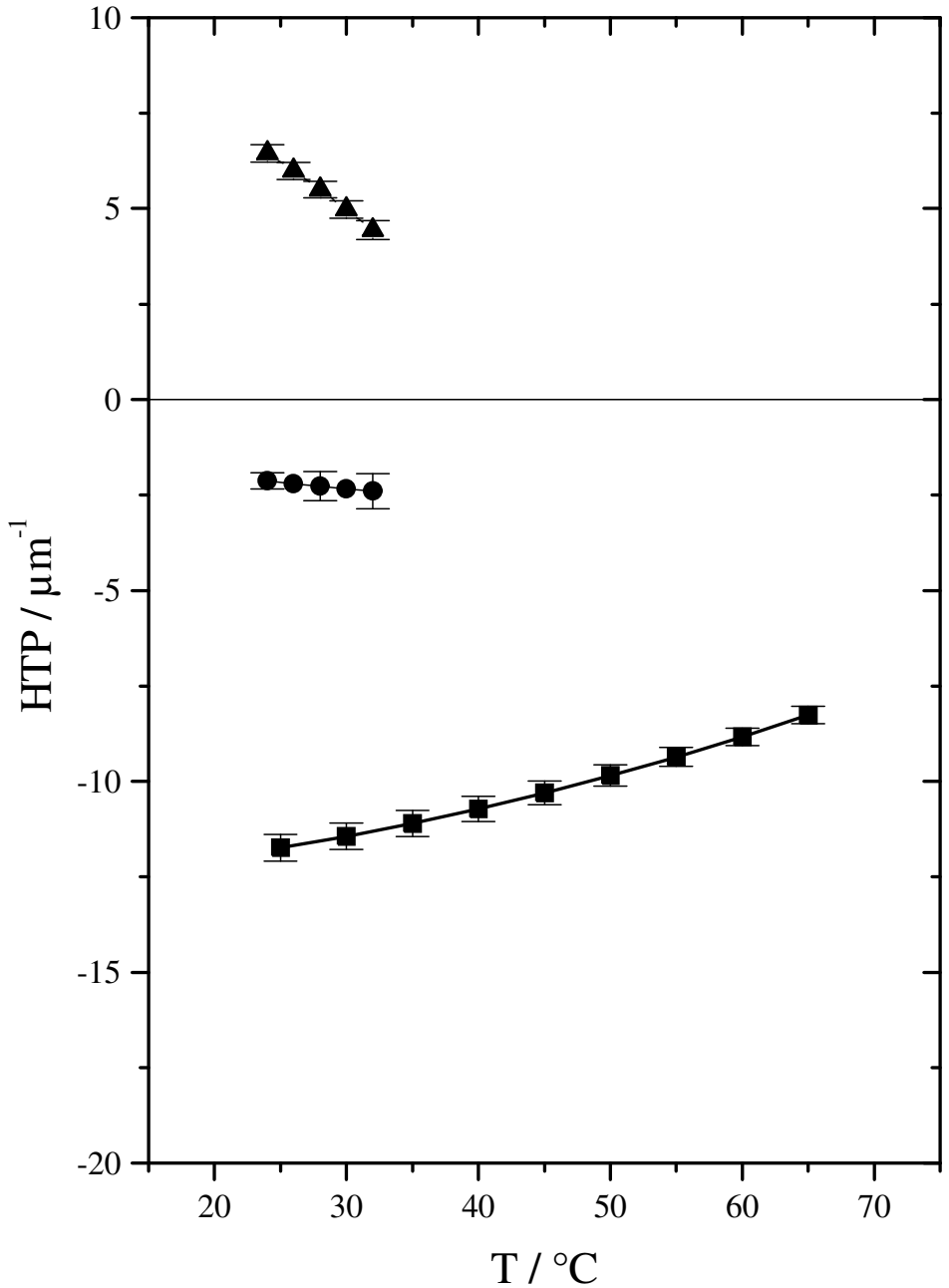


Abb. 67. Temperaturabhängigkeit der HTP der Verbindung *R*-**2** in ZLI-1695 ( ), K15 ( ) und MBBA (▲). Die Messung in MBBA konnte nur bis 32°C ausgeführt werden. Die Reinheit von MBBA beträgt nur 98% und der Klärpunkt liegt entsprechend niedriger als bei der Reinsubstanz.

Die Verbindung **2** zeigt in verschiedenen nematischen Flüssigkristallen verschiedene Vorzeichen der HTP. Es konnte jedoch keine Helixinversion gefunden werden. Bisher ist kein Dotierstoff mit 1,1'-Binaphthyl-Struktur bekannt, der eine temperaturinduzierte Helixinversion aufweist.

In den folgenden Tabellen sind jeweils die Mittelwerte aus mehreren Messungen angegeben. Die vollständigen Meßdaten sind dem Anhang (Kap. 9.3.) zu entnehmen. Die Klärpunkte wurden dabei nicht bei allen Messungen mitbestimmt. Das Verfahren, nach dem die Mittelwerte errechnet wurden, ist in Kapitel 4.1. beschrieben. Die HTP-Werte von *R*-**2** in ZLI-1695 finden sich in Kapitel 5.4.1..

Tab. 43. HTP-Werte von Verbindung *R*-**2** in K15.
Mittelung aus 2 Messungen (2 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
24.0	-2.13	0.22	10.29
26.0	-2.20	0.31	14.00
28.0	-2.27	0.38	16.65
30.0	-2.34	0.43	18.33
32.0	-2.40	0.46	19.13

Tab. 44. HTP-Werte von Verbindung *R*-**2** in MBBA.
Mittelung aus 3 Messungen (3 Einwaagen).

T / °C	HTP / μm^{-1}	ΔHTP / μm^{-1}	ΔHTP / %
24.0	6.45	0.23	3.56
26.0	5.99	0.22	3.72
28.0	5.50	0.22	4.09
30.0	4.98	0.23	4.71
32.0	4.44	0.25	5.71

5.5. Strukturdaten der 1,1'-Binaphthyle aus Röntgenstrukturanalysen und semiempirischen Rechnungen mit AM1.

Zur Bestimmung der Struktur im Festkörper wurden für die Verbindungen **3** bis **7** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt [100-104]. Die Röntgenstrukturdaten (Lageparameter aller Atome) finden sich im Anhang (Kapitel 9.2.). Für die Verbindungen **1** und **2** wurden die Röntgenstrukturdaten der Literatur entnommen [105,106]. Für alle Verbindungen wurde von E. Dorr die Struktur in der Gasphase mit der AM1-Methode berechnet [107].

Für die nachfolgend beschriebenen Strukturparameter liegt folgende Numerierung des Binaphthyl-Gerüstes zugrunde.

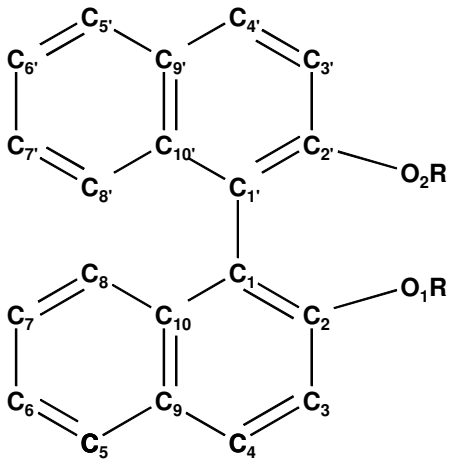


Abb. 68. Numerierung der Atome des 1,1'-Binaphthyl-Gerüstes.

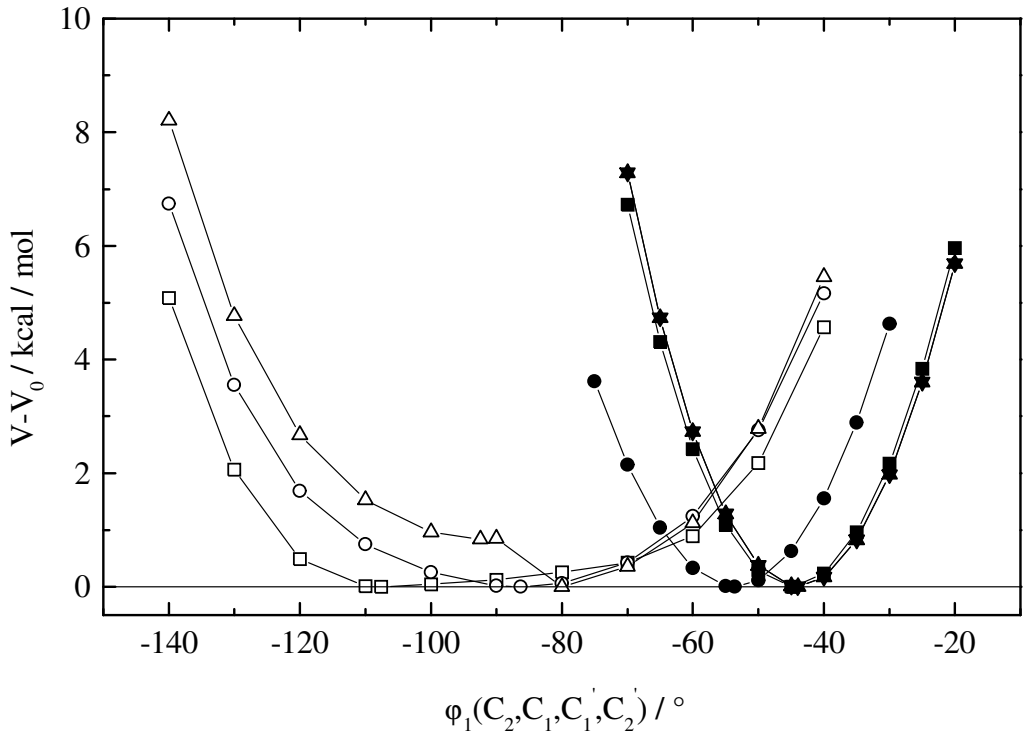


Abb. 69. Potentialkurven der 1,1'-Binaphthyle in der Gasphase (AM1). *R*-**1** ( ), *R*-**2** ( ), *R*-**3** (Δ), *R*-**4** (■), *R*-**5** (▲), *R*-**6** (●), und *R*-**7** (▼). (Rechnungen von E. Dorr [107])

Alle nachfolgend tabellierten Geometriedaten wurden mit dem Programm Quanta [108] ermittelt.

Tab. 45. Winkel θ zwischen den Normalenvektoren der beiden mittleren Naphthyl-Ebenen (Ebene 1: C_1 - C_{10}; Ebene 2: $C_{1'}$ - $C_{10'}$) von Verbindung **1** bis **7** aus Röntgenstrukturanalysen [100-106] und der Minimumskonformation der Potentialkurve aus AM1 Berechnungen [107] (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

Verbindung	$\theta_{(RSA)}$ / °	$\theta_{(AM1)}$ / °
R-**1**	-78.6	-106.8
R/S-**1**	-89.5	-106.8
R/S-**2**	-111.0	-87.0
R/S-**3**	-70.6 / -73.0*	-93.4
R/S-**4**	-59.8	-52.8
R/S-**5**	-59.9	-52.2
R-**6**	-64.4	-60.1
R/S-**7**	-53.0	-52.2

*hier existieren zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle

Tab. 46. Diederwinkel $\varphi_1(C_2,C_1,C_{1'},C_{2'})$ und Diederwinkel $\varphi_2(C_{10},C_1,C_{1'},C_{10'})$ von **1** bis **7** aus Röntgenstrukturanalysen [100-106] und der Minimumskonformation der Potentialkurve aus AM1 Berechnungen [107] (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

Verbindung	$\varphi_{1(RSA)}$ / °	$\varphi_{1(AM1)}$ / °	$\varphi_{2(RSA)}$ / °	$\varphi_{2(AM1)}$ / °
R-**1**	-76.7	-107.6	-79.3	-107.4
R/S-**1**	-88.3	-107.6	-91.9	-107.4
R/S-**2**	-108.7	-86.3	-112.4	-87.5
R/S-**3**	-74.6 / -73.1	-92.4	-74.2 / -70.1	-92.4
R/S-**4**	-49.8	-44.8	-57.9	-52.1
R/S-**5**	-48.8	-44.0	-58.4	-51.6
R-**6**	-58.8	-53.6	-57.7	-58.4
R/S-**7**	-45.8	-44.0	-51.2	-51.5

Tab. 47. Winkel ψ_1 zwischen den Normalenvektoren der mittleren Ebenen der beiden Sechsring-Einheiten in der Naphthyl-Einheit 1 (Ebene 3: $C_1,C_2,C_3,C_4,C_9,C_{10}$) und Ebene 4: $C_5,C_6,C_7,C_8,C_9,C_{10}$)) und Winkel ψ_2 zwischen den Normalenvektoren der mittleren Ebenen der beiden Sechsring-Einheiten in der Naphthyl-Einheit 2 (Ebene 5: $C_{1'},C_{2'},C_{3'},C_{4'},C_{9'},C_{10'}$) und Ebene 6: $C_{5'},C_{6'},C_{7'},C_{8'},C_{9'},C_{10'}$)) aus Röntgenstrukturanalysen [100-106] und der Minimumskonformation der Potentialkurve aus AM1 Berechnungen [107]. (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

Verbindung	$\psi_{1(RSA)}$ / °	$\psi_{1(AM1)}$ / °	$\psi_{2(RSA)}$ / °	$\psi_{2(AM1)}$ / °
R-**1**	178.2	179.5	177.2	179.6
R/S-**1**	177.8	179.5	177.9	179.6
R/S-**2**	179.3	179.8	179.3	179.8
R/S-**3**	178.4 / 179.2	179.5	178.8 / 177.5	179.5
R/S-**4**	176.3	176.0	174.2	175.9
R/S-**5**	175.4	175.8	173.9	175.8
R-**6**	173.5	176.7	174.5	176.7
R/S-**7**	175.7	175.8	177.5	175.8

Tab. 48. Schnittwinkel λ_1 zwischen der Schnittgeraden von Ebene 1 und Ebene 2 und dem Vektor C_1-$C_{1'}$, Schnittwinkel λ_2 zwischen Vektor C_1-C_4 und Vektor $C_{1'}$-$C_{4'}$ und Schnittwinkel λ_3 zwischen Vektor $C_{1'}$-C_4 und Vektor C_1-$C_{4'}$ aus Röntgenstrukturanalysen [100-106] und der Minimumskonformation der Potentialkurve aus AM1 Berechnungen [107]. (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

Verbindung	$\lambda_{1(RSA)}$ / °	$\lambda_{1(AM1)}$ / °	$\lambda_{2(RSA)}$ / °	$\lambda_{2(AM1)}$ / °	$\lambda_{3(RSA)}$ / °	$\lambda_{3(AM1)}$ / °
R-**1**	176.2	179.2	174.8	178.5	176.6	179.0
R/S-**1**	174.6	179.2	173.4	178.5	175.7	179.0
R/S-**2**	176.7	179.5	176.8	179.2	177.9	179.5
R/S-**3**	177.3/178.9	179.8	176.9/176.8	179.8	178.0/177.9	179.9
R/S-**4**	175.9	177.5	173.2	174.0	175.5	176.0
R/S-**5**	178.2	177.5	172.2	173.6	174.9	175.8
R/S-**6**	170.0	176.4	172.4	179.2	175.0	179.4
R/S-**7**	176.4	177.4	176.4	173.7	177.7	175.8

Wie man anhand von Abbildung 69 und Tabelle 45 erkennen kann, sind die Winkel zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen im Mittel deutlich kleiner als bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle besitzen auch aufgrund des fehlenden Brückenatoms eine wesentlich größere Freiheit der Rotation um die 1,1'-Bindung, was sich in den breiteren Potentialkurven widerspiegelt. Vergleicht man Tabelle 45 und Tabelle 46, so findet man, daß die mittleren Diederwinkel θ zum Teil deutlich von den Diederwinkeln φ_1 und φ_2 abweichen. Die Diederwinkel φ_1 und φ_2 selbst weichen bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen um ca. 3 bis 4° voneinander ab, bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen jedoch um bis zu 10°. Daran erkennt man, daß die Naphthyl-Ringe in den 1,1'-Binaphthylen nicht völlig planar sind, sondern deutliche Krümmungen aufweisen, die bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen stärker ausgeprägt sind als bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen. Dies läßt sich auch an Tabelle 47 ablesen. Dort sind die Winkel angegeben, die die beiden mittleren Ebenen der Sechsring-Untereinheiten in jeweils einer Naphthyl-Einheit miteinander einschließen. Die Krümmung in

den Naphthyl-Einheiten führt bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen dazu, daß die Ebenen einen Winkel von bis zu 2.8° einschließen, bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen werden hier bis zu 6° erreicht. Nicht nur entlang der langen Naphthalin-Achse besteht eine Krümmung in den 1,1'-Binaphthylen, sondern auch entlang der 1,1'-Bindungsrichtung sind die Moleküle verkrümmt, wie man anhand der in Tabelle 48 dargestellten Daten erkennen kann.

Für die obengenannten Geometrieparameter gilt, daß die Abweichung von der Planarität der Naphthyl-Einheiten in den meisten Fällen bei den Strukturen im Festkörper stärker ausgeprägt ist als bei den Strukturen, die mit AM1 für die Gasphase erhalten wurden.

5.6. Bestimmung der Ordnungstensoren mit ^{2}H-NMR-Spektroskopie (Ergebnisse von I. Kiesewalter)

Unter der Annahme von C_2-Symmetrie können die Ordnungstensoren von **1** und **3** bis **7** aus einem linearen Gleichungssystem von mindestens drei Gleichungen berechnet werden [92]. Zur Auswertung wird das lineare Gleichungssystem gelöst, wobei durch verschiedene Möglichkeiten der Zuordnung und verschiedener Festlegung der Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen immer ein Satz von möglichen Lösungen erhalten wird. Bei der Auswertung und der Auswahl der „besten Lösung" aus der Schar der möglichen Lösungen, geht man folgendermaßen vor:

- Ist die Anzahl der Meßinformationen größer als die Zahl der Unbekannten wird das Spektrum zurückgerechnet. Die Abweichung zwischen experimentellem und zurückgerechnetem Spektrum wird minimiert durch geringe Variationen des Diederwinkels θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen und durch geringe Variation der Bindungsrichtungen ausgewählter C-D-Bindungen.
- Für die erhaltenen Ordnungsparameter S* und D* wird überprüft ob sich ein Verlauf $D^* = f(S^*, \delta)$, der der mean-field-Theorie entspricht, ergibt [89].
- Die Ergebnisse werden auf Konsistenz mit den Ergebnissen aus dem ^{13}C-NMR geprüft.

Prinzipiell besteht bei diesem Verfahren die Schwierigkeit, daß die Molekülgeometrie in Lösung nicht exakt der Geometrie im Festkörper und in der Gasphase entspricht. Die Auswahl der Molekülgeometrie ist also ein besonders wichtiger Schritt der Auswertung. Bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen kann - bedingt durch die freie Drehbarkeit über einen großen Bereich des Winkels θ - die Geometrie in Lösung stark von der Geometrie im Festkörper abweichen, was bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen nur sehr begrenzt möglich ist.

Im Folgenden sind die Lagen der Hauptachsensysteme der Ordnungstensoren und der Ordnungsparameter S^* und D^* der untersuchten Verbindungen angegeben (Die Verbindung **2** kann nicht mittels ^{2}H-NMR untersucht werden, da die Löslichkeit in ZLI-1695 zu gering ist; für eine Messung wird eine Lösung mit ca. zwei bis drei Gewichtsprozent Dotierstoff benötigt, was bei **2** nicht annähernd erreicht werden kann). Bei der Auswertung wurden sowohl Molekülgeometrien aus Röntgenstrukturanalysen als auch aus AM1-Rechnungen verwendet. Für eine ausführliche Darstellung der Auswertung und die Begründung für die Verwendung der jeweiligen Molekülgeometrie sei auf die Dissertation von I. Kiesewalter [92] verwiesen.

5.6.1. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung 1

Tab. 49. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **1** in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von **1** [107]. $T_{nem \rightarrow iso}$ = 66.4°C.

T / °C	T*	S*	D*
65.8	0.9984	0.168	0.076
64.7	0.9951	0.198	0.089
63.6	0.9919	0.217	0.093
62.5	0.9887	0.238	0.101
61.4	0.9854	0.254	0.105
60.2	0.9819	0.269	0.108
59.1	0.9787	0.283	0.113
58.0	0.9754	0.296	0.116
56.9	0.9722	0.308	0.119
54.6	0.9654	0.328	0.124
52.3	0.9586	0.349	0.129
50.0	0.9518	0.367	0.132
46.5	0.9415	0.393	0.136
43.0	0.9312	0.417	0.138
40.6	0.9242	0.434	0.138
37.1	0.9138	0.456	0.139
34.7	0.9068	0.470	0.137
32.3	0.8997	0.484	0.138
27.4	0.8853	0.511	0.135

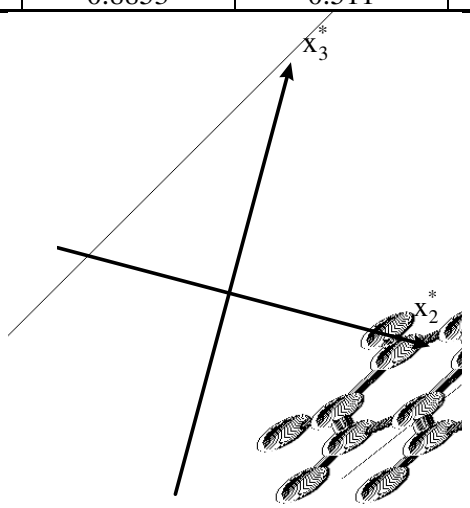


Abb. 70. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von **1** in ZLI-1695 bei T = 27.4°C in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von **1** [107]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 14° ein und steht senkrecht auf der C_2-Achse (x_1^*-Achse); die Blickrichtung ist entgegen der x_1^*-Achse.[7] (siehe Kap. 5.6.7.).

[7] siehe Anmerkung zur Auswertung in Kap. 5.6.8.

5.6.2. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung 3

Tab. 50. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **3** in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von **3** [107]. $T_{nem \rightarrow iso}$ = 64.2°C.

T / °C	T*	S*	D*
63.6	0.9984	0.161	0.075
62.5	0.9951	0.171	0.079
61.4	0.9919	0.190	0.088
60.2	0.9883	0.204	0.095
59.1	0.9850	0.218	0.101
58.0	0.9818	0.237	0.110
56.9	0.9785	0.261	0.121
52.3	0.9649	0.278	0.125
49.9	0.9577	0.310	0.139
45.4	0.9444	0.312	0.136
41.8	0.9337	0.327	0.140
38.3	0.9234	0.330	0.139
34.7	0.9127	0.346	0.145
31.0	0.9017	0.347	0.143
27.4	0.8911	0.350	0.141

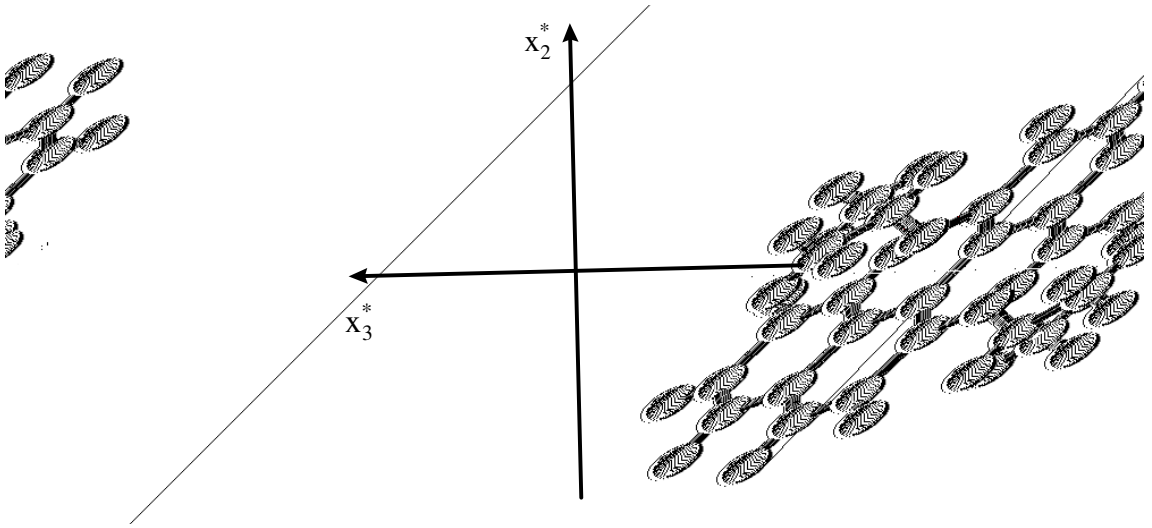


Abb. 71. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von **3** in ZLI-1695 bei T = 27.4°C in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von **3** [107]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 96° ein und steht senkrecht auf der C_2-Achse (x_1^*-Achse); die Blickrichtung ist entgegen der x_1^*-Achse.[8] (siehe Kap. 5.6.7.).

[8] siehe Anmerkung zur Auswertung in Kap. 5.6.8.

5.6.3. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung 4

Tab. 51. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **4** in ZLI-1695. Auswertung mit der Kristallstruktur von **4** [101]. $T_{nem \rightarrow iso}$ = 67.7°C.

T / °C	T*	S*	D*
66.9	0.9978	0.117	0.132
65.8	0.9946	0.128	0.142
64.7	0.9913	0.146	0.159
63.6	0.9881	0.160	0.172
62.5	0.9849	0.171	0.181
61.4	0.9817	0.180	0.188
60.2	0.9781	0.187	0.194
59.1	0.9749	0.195	0.200
56.9	0.9685	0.209	0.209
53.5	0.9585	0.226	0.220
50.0	0.9482	0.241	0.227
46.5	0.9379	0.255	0.234
43.0	0.9277	0.267	0.240
40.7	0.9209	0.276	0.242
37.1	0.9104	0.288	0.246
32.3	0.8963	0.303	0.251
29.8	0.8889	0.310	0.253
27.4	0.8819	0.314	0.254

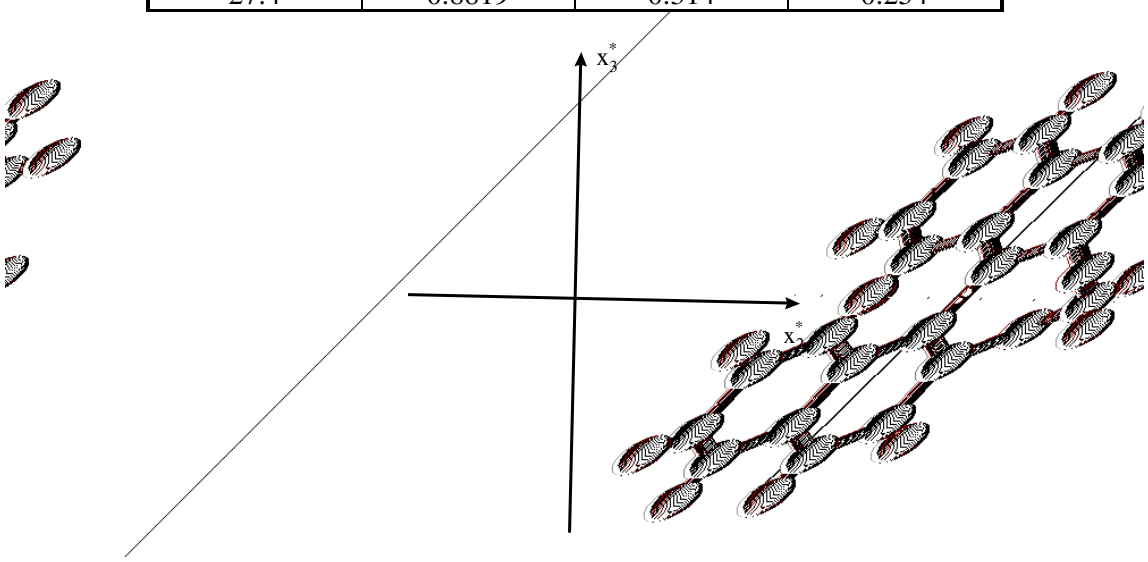


Abb. 72. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von **4** in ZLI-1695 bei T = 27.4°C in bezug auf das Molekülgerüst aus der Kristallstruktur von **4** [101]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 4° ein und steht senkrecht auf der C_2-Achse (x_2^*-Achse). Die Blickrichtung ist entgegen der x_1^*-Achse. (siehe Kap. 5.6.7.).

5.6.4. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung 5

Tab. 52. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **5** in ZLI-1695. Auswertung mit der Kristallstruktur von **5** [102]. $T_{nem \rightarrow iso}$ = 68.6°C.

T / °C	T*	S*	D*
68.0	0.9984	0.113	0.133
66.9	0.9952	0.123	0.142
65.8	0.9920	0.134	0.153
64.7	0.9887	0.144	0.166
63.6	0.9855	0.155	0.177
61.4	0.9791	0.171	0.194
59.1	0.9723	0.182	0.205
56.9	0.9659	0.192	0.215
54.6	0.9592	0.201	0.223
52.3	0.9524	0.210	0.231
50.0	0.9457	0.217	0.237
46.5	0.9355	0.226	0.245
43.0	0.9252	0.235	0.252
40.7	0.9185	0.240	0.256
37.1	0.9080	0.248	0.262
32.3	0.8939	0.258	0.269
27.4	0.8796	0.266	0.277

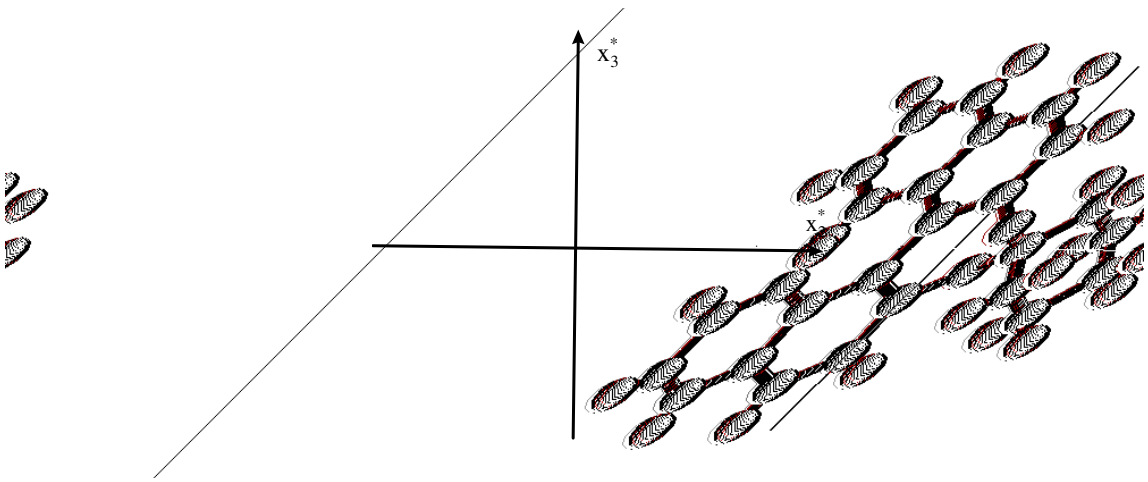


Abb. 73. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von **5** in ZLI-1695 bei T = 27.4°C in bezug auf das Molekülgerüst aus der Kristallstruktur von **5** [102]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 1° ein und steht senkrecht auf der C_2-Achse (x_2^*-Achse). Die Blickrichtung ist entgegen der x_1^*-Achse. (siehe Kap. 5.6.7.).

5.6.5. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung 6

Tab. 53. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **6** in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von **6** [103]. $T_{nem \rightarrow iso}$ = 70.3°C.

T / °C	T*	S*	D*
68.0	0.9935	0.082	0.131
66.9	0.9902	0.091	0.146
65.8	0.987	0.098	0.157
64.7	0.9838	0.104	0.167
63.6	0.9806	0.109	0.176
62.5	0.9774	0.114	0.184
61.4	0.9742	0.118	0.191
60.2	0.9707	0.121	0.197
59.1	0.9675	0.125	0.203
58.0	0.9643	0.128	0.209
56.9	0.9611	0.131	0.215
54.6	0.9544	0.137	0.224
52.3	0.9477	0.141	0.234
50.0	0.9410	0.146	0.240
46.5	0.9308	0.152	0.251
44.2	0.9241	0.156	0.258
41.8	0.9172	0.160	0.266
39.5	0.9105	0.164	0.274
37.1	0.9035	0.167	0.277
32.3	0.8895	0.174	0.289
27.4	0.8752	0.179	0.299

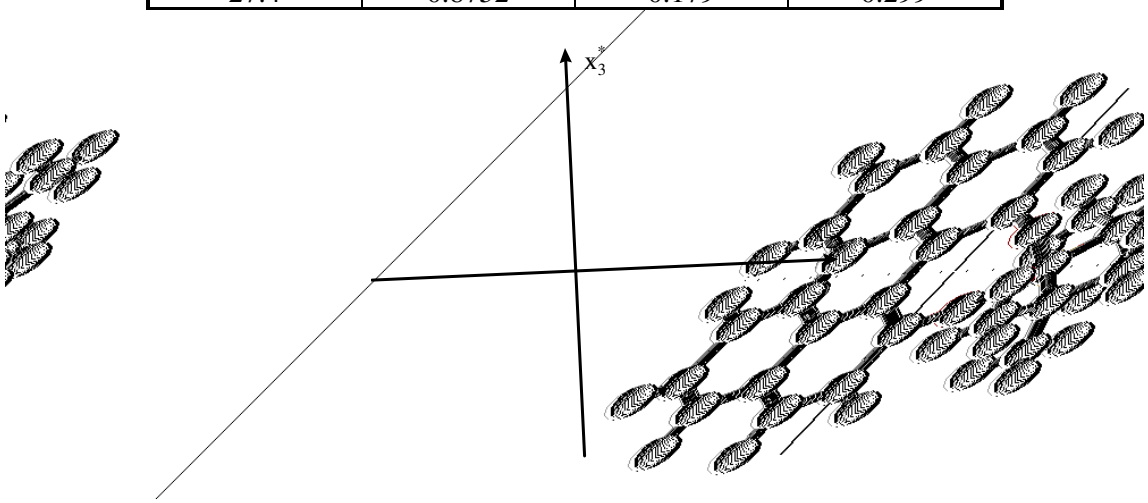


Abb. 74. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von **6** in ZLI-1695 bei T = 27.4°C in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von **6** [103]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 9° ein und steht senkrecht auf der C_2-Achse (x_2^*-Achse). Die Blickrichtung ist entgegen der x_1^*-Achse. (siehe Kap. 5.6.7.).

5.6.6. Ordnungsparameter S* und D* und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von Verbindung 7

Tab. 54. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **7** in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von **7** [107]. $T_{nem \rightarrow iso}$ = 68.6°C.

T / °C	T*	S*	D*
65.8	0.9920	0.155	0.150
64.7	0.9887	0.169	0.159
63.6	0.9855	0.181	0.168
62.5	0.9823	0.190	0.175
61.4	0.9791	0.198	0.180
60.2	0.9756	0.206	0.185
59.1	0.9723	0.213	0.189
58.0	0.9691	0.219	0.193
56.9	0.9659	0.225	0.195
54.6	0.9592	0.235	0.201
52.3	0.9524	0.245	0.206
48.9	0.9425	0.257	0.211
45.4	0.9323	0.268	0.215
41.8	0.9217	0.276	0.217
40.7	0.9185	0.281	0.220
38.3	0.9115	0.288	0.222
34.7	0.9009	0.295	0.223
31.0	0.8901	0.305	0.227
27.4	0.8796	0.312	0.228

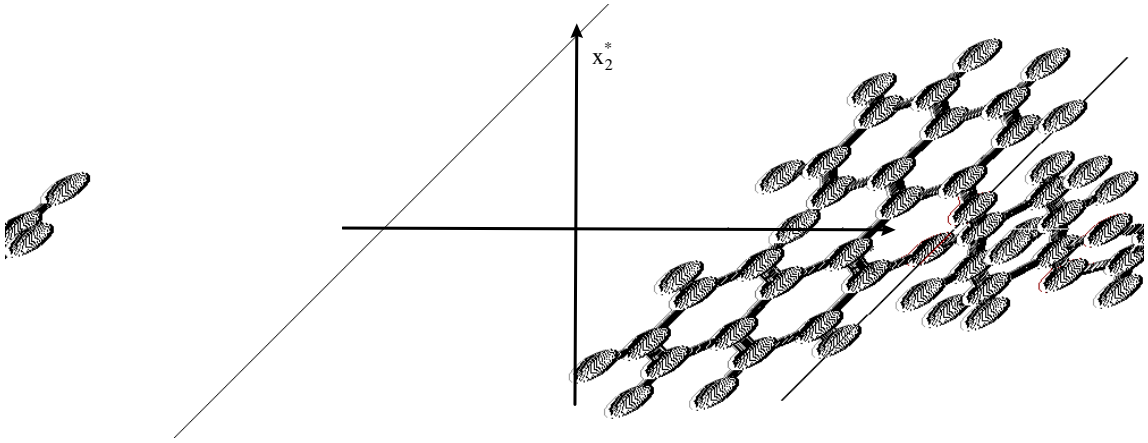
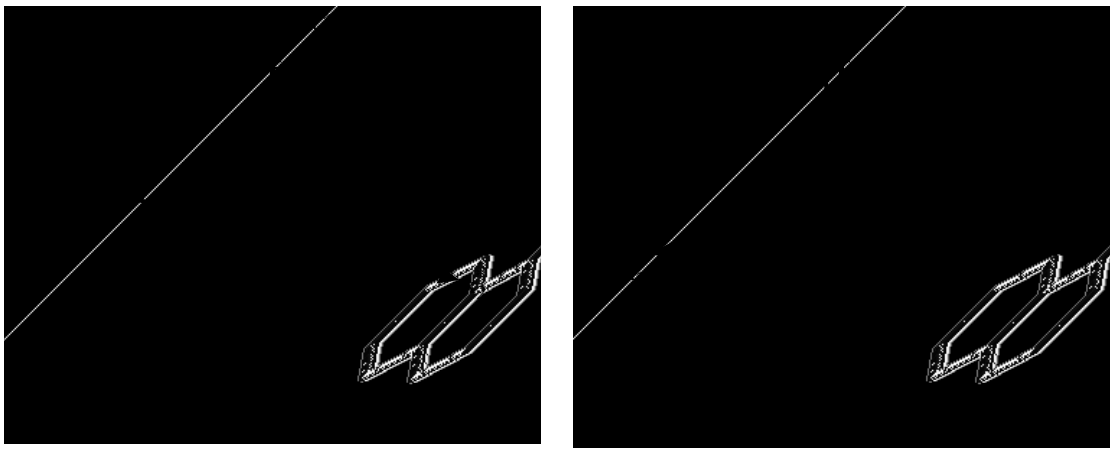


Abb. 75. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von **7** in ZLI-1695 bei T = 27.4°C in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von **7** [107]. Die x_2^*-Achse schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 1° ein und steht senkrecht auf der C_2-Achse (Orientierungsachse x_3^*). Die Blickrichtung ist entlang der x_1^*-Achse. (siehe Kap. 5.6.7.).

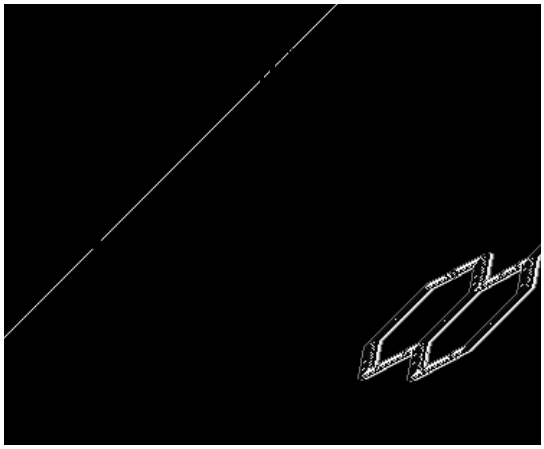
5.6.7. Übersicht über die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors bei den Verbindungen 1 und 3 bis 7.

Für die nachfolgende vergleichende Darstellung der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug zum Molekülgerüst wird für alle untersuchten 1,1'-Binaphthyle ein einheitliches molekülfestes Koordinatensystem eingeführt, das in bezug auf das Molekülgerüst folgendermaßen orientiert ist: Die x_3-Achse liegt entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung. Die x_1-Achse liegt entlang der C_2-Symmetrieachse und ist so orientiert, daß sie aus der Zeichenebene heraus zeigt, und dadurch in Richtung der hier nicht abgebildeten Substituenten in 2,2'-Position weist. Die x_2-Achse steht senkrecht auf den anderen beiden Achsen und ist so orientiert, daß sich ein rechtshändiges Koordinatensystem ergibt. Um die Abbildungen übersichtlicher zu gestalten, ist für alle Verbindungen nur das 1,1-Binaphthyl-Grundgerüst schematisch abgebildet. Bei den Abbildungen ist angegeben, um welchen Winkel die Orientierungsachse x_3^* bei **1** und **3** bis **6** bzw. die Achse x_2^* bei **7** in bezug auf die molekülfeste x_3-Achse in der Ebene senkrecht zur C_2-Symmetrieachse, also um die x_1-Achse, gedreht ist [92].

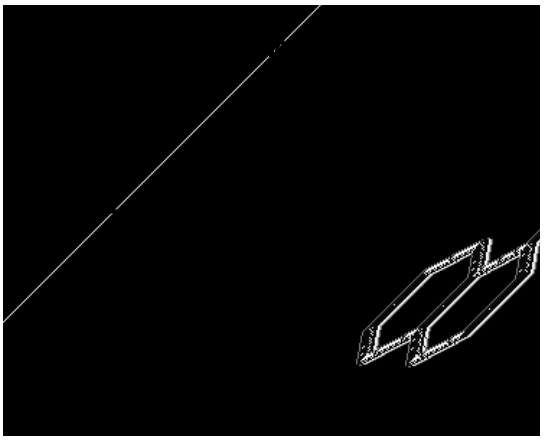


1

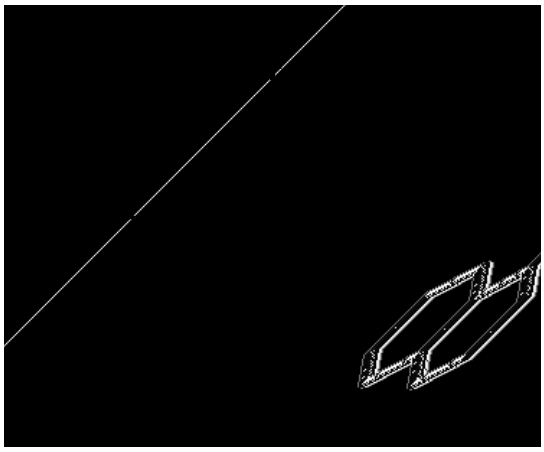
3



4



5



6

7

Abb. 76. Darstellung der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug zum Molekülgerüst aus dem ^{2}H-NMR für die Verbindungen **1** und **3** bis **7** [92]. Drehung der x_3^*-Achse um die x_1-Achse: -14° bei **1**, +96° bei **3**, +4° bei **4**, -1° bei **5**, -9° bei **6**. Drehung der x_2^*-Achse um die x_1-Achse: +1° bei **7**. Die gezeigte Orientierung bei **3** ist fraglich, da sie im Widerspruch zu den Ergebnissen der anisotropen UV-Spektroskopie steht.

5.6.8. Lage der Ordnungsparameter der Verbindungen 1 und 3 bis 7 im Ordnungsdreieck

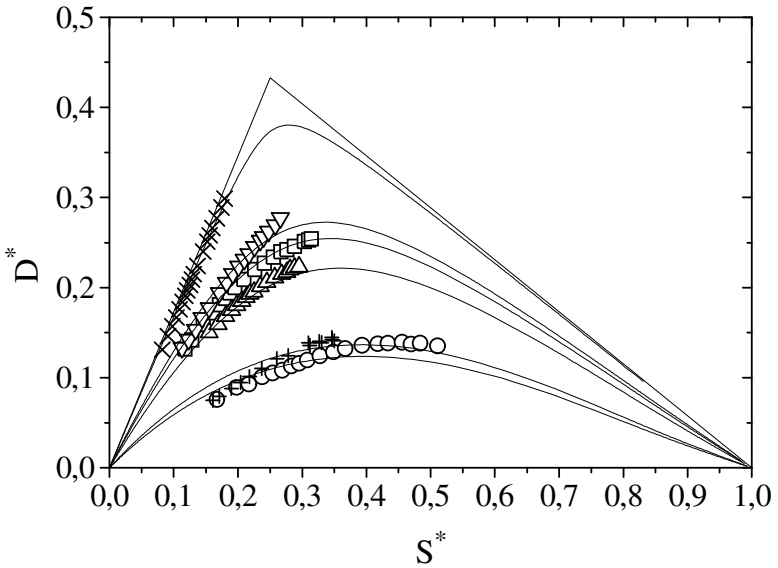


Abb. 77. Ordnungsparameter $D^* = f(S^*)$ von **1** (o), **3** (+), **4** ( ), **5** (∇), **6** (×) und **7** (Δ) in ZLI-1695.

Die vorgestellten Ergebnisse aus der ^{2}H-NMR-Spektroskopie, also die Ordnungstensoren und ihre Hauptachsensysteme, wurden im Rahmen der Dissertation von I. Kiesewalter erarbeitet [92]. Alle Ergebnisse entsprechen dem jetzigen Stand der Analyse. Insbesondere bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen **1** und **3** ist aufgrund der breiten Potentialkurve die Auswahl der Molekülgeometrie zur Auswertung ein problematischer Schritt. Die Strukturen aus AM1 und Kristallstrukturanalyse unterscheiden sich wie in Kapitel 5.5. gezeigt im Gegensatz zu den verbrückten 1,1'-Binaphthylen wegen der größeren Freiheit der Rotation um die 1,1'-Bindung zum Teil sehr stark. Insbesondere können die Winkel in Lösung bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen stark von denen im Festkörper abweichen. Da die Verwendung verschiedener Geometrien zu qualitativ unterschiedlichen Orientierungen der Hauptachsen des Ordnungstensors führen kann, ist es möglich, daß die vorgestellten Ergebnisse, insbesondere bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, nach einer Weiterentwicklung des Auswerteverfahrens noch Änderungen unterworfen werden müssen.

5.7. Konzentrationsabhängigkeit des ^{1}H-NMR Resonanzsignals des Hydroxyl-Wasserstoffs von Verbindung 1

In der Literatur werden für Verbindung **1** nicht nur intramolekulare Wasserstoffbrücken [37,41] sondern auch intermolekulare Wasserstoffbrücken für die Lösungsmittel Chloroform und Dimethylsulfoxid diskutiert [109]. Um festzustellen, ob intermolekulare Wasserstoffbrücken vorliegen, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Resonanz des Hydroxyl-Wasserstoffs im ^{1}H-NMR in Chloroform und Acetonitril untersucht. Bei intermolekularen Wasserstoffbrücken wäre im Gegensatz zu intramolekularen Wasserstoffbrücken eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Signals zu beobachten [84].

Tab. 55. Konzentrationsabhängigkeit des ^{1}H-NMR-Resonanzsignals des Hydroxyl-Wasserstoffs von Verbindung **1** in d-Chloroform.

c /[mol/l]	δ [ppm]
0.00273	5.06
0.00546	5.06
0.01075	5.05
0.02686	5.06
0.05212	5.06
0.07938	5.07

Tab. 56. Konzentrationsabhängigkeit des ^{1}H-NMR-Resonanzsignals des Hydroxyl-Wasserstoffs von Verbindung **1** in d_3-Acetonitril.

c /[mol/l]	δ [ppm]
0.00235	6.58
0.00513	6.59
0.01019	6.58
0.01766	6.61
0.02889	6.61

In beiden Lösungsmitteln kann aufgrund der Konzentrationsunabhängigkeit des Signals eine intermolekulare Wasserstoffbrücke ausgeschlossen werden. Da Acetonitril dieselbe polare funktionelle Gruppe besitzt wie der Flüssigkristall ZLI-1695, die Cyano-Gruppe, und beide Verbindungen keine weiteren polaren Gruppen besitzen, ist es sehr unwahrscheinlich, daß in ZLI-1695 eine intermolekulare Wasserstoffbrücke vorliegt. Weitere Untersuchungen zur Wasserstoffbrückenproblematik bei **1** finden sich in der Dissertation von E. Dorr [107].

5.8. Anpassungen der CD- und UV-Spektren mittels Exziton-Theorie (Ergebnisse von E. Dorr)

Die Exziton-Kopplung der Übergänge im Bereich der ^1B_b-Bande der beiden Naphthyl-Gruppen führt in den Verbindungen *R*-**1** bis *R*-**7** zu unterschiedlichen CD-Couplets im Bereich der ^1B_b-Bande. Mit Gleichung (131), die für die betrachteten Verbindungen mit Hilfe der Exziton-Theorie erhalten werden kann, können die Couplets der CD-Spektren von *R*-**1** bis *R*-**7** in ZLI-1695 angepaßt werden; Einzelheiten zu dem Verfahren finden sich in der Dissertation von E. Dorr [107].

$$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) = \frac{4R^{\alpha}}{D_{n,m}^{NK}}\left[\varepsilon_{m,n}\left(\bar{\nu}^{\alpha}\right)(1-\cos\vartheta) - \varepsilon_{m,n}\left(\bar{\nu}^{\beta}\right)(1+\cos\vartheta)\right] \qquad (131)$$

Hierbei ist ϑ der Winkel zwischen den beiden Dipolübergangsmomenten $\langle\mu\rangle_{NK}^{m}$ und $\langle\mu\rangle_{NK}^{n}$ der beiden Naphthyl-Gruppen m und n der 1,1'-Binaphthyle, R^{α} die Rotationsstärke des α-Übergangs mit $R^{\alpha} = -R^{\beta}$, $D_{n,m}^{NK}$ die Dipolstärke des Übergangs $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ sowie $\bar{\nu}^{\alpha}$ und $\bar{\nu}^{\beta}$ die Wellenzahlen der Übergänge α und β. Die Spektralfunktionen $\varepsilon_m(\bar{\nu}) = \varepsilon_n(\bar{\nu})$ werden den Spektren von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei T = 80°C entnommen, die unter Berücksichtigung einer Bandenverschiebung $\Delta\bar{\nu}_s$ der Exziton-Banden α und β als Spektren der Chromophore m und n angesehen werden können. Die Wellenzahlabhängigkeit der Bande α ergibt sich also durch Ersetzen von $\bar{\nu}_{\alpha}$ durch $\bar{\nu} - \Delta E_{NK}^{mn} + \Delta\bar{\nu}_s$ und die der Bande β durch Ersetzen von $\bar{\nu}_{\beta}$ durch $\bar{\nu} + \Delta E_{NK}^{mn} + \Delta\bar{\nu}_s$. ΔE_{NK}^{mn} ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie der beiden Dipolübergangsmomente der Gruppen m und n des 1,1'-Binaphthyls, $2\Delta E_{NK}^{mn}$ ist die Exziton-Aufspaltungsenergie (Davydov-Aufspaltung). Die Intensitätsänderung der Absorption der 1,1'-Binaphthyle im Vergleich zum Grundkörper 2-Hydroxy-naphthalin wird durch eine Korrektur der Dipolstärke mit

$$D_f^{NK} = D^{NK} \cdot F \qquad (132)$$

berücksichtigt. Der Korrekturfaktor F wird aus der Anpassung der ^1B_b-Bande der UV-Spektren erhalten. Die Rotationsstärken R_f^α wurden mit den korrigierten Dipolstärken D_f^{NK} erhalten. Die Parameter, die aus den besten Anpassungen erhalten werden, sind in Tabelle 57 dargestellt.

Tab. 57. Parameter der besten Anpassungen der CD-Couplets im Bereich der ^1B_b-Bande der 1,1'-Binaphthyle *R*-**1** bis *R*-**7**. ϑ ist der Winkel zwischen den beiden Dipolübergangsmomenten der Gruppen m und n, ΔE_{NK}^{mn} die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie der beiden Dipolübergangsmomente der Gruppen m und n, $\Delta\bar{\nu}_s$ ist die Verschiebung des Schwerpunkts der Exziton-Banden α und β, D_f^{NK} ist die Dipolstärke des Naphthyl-Chromophors im 1,1'-Binaphthyl und R^α ist die Rotationsstärke des Übergangs α. (Messung in ZLI-1695 bei T = 80°C).

Verbindung	ϑ / °	ΔE_{NK}^{mn} / cm^{-1}	$\Delta\bar{\nu}_s$ / cm^{-1}	$\frac{4R_f^\alpha}{D_f^{NK}}$ / 10^{-38} cgs	R_f^α / 10^{-38} cgs
R-**1**	89.1	848.3	-441.3	-4.97	-7.37
R-**2**	89.5	647.1	-788.6	-5.36	-7.76
R-**3**	88.7	603.2	-1015.2	-5.00	-7.90
R-**4**	88.6	1376.8	709.7	-6.78	-9.90
R-**5**	88.9	1448.5	576.1	-6.71	-9.85
R-**6**	88.4	1232.4	180.8	-6.39	-9.34
R-**7**	86.9	1435.7	666.8	-6.98	-10.70

Eine analoge Behandlung [107] erlaubt auch die Anpassung der UV-Spektren mit Gleichung (133).

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = F\cdot\left[\varepsilon_{m,n}\left(\bar{\nu}^\alpha\right)(1-\cos\vartheta) + \varepsilon_{m,n}\left(\bar{\nu}^\beta\right)(1+\cos\vartheta)\right] \qquad (133)$$

Die Parameter, die aus den besten Anpassungen der UV-Spektren in ZLI-1695 bei T = 80°C erhalten werden, sind in Tabelle 58 dargestellt.

Tab. 58. Parameter der besten Anpassungen der UV-Spektren im Bereich der ^1B_b-Bande der 1,1'-Binaphthyle **1** bis **7**. ϑ ist der Winkel zwischen den beiden Dipolübergangsmomenten der Gruppen m und n, ΔE_{NK}^{mn} die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie der beiden Dipolübergangsmomente der Gruppen m und n, $\Delta\bar{\nu}_s$ ist die Verschiebung des Schwerpunkts der Exziton-Banden α und β und F ist der Korrekturfaktor der Dipolstärke gemäß Gl. (132). (Messung in ZLI-1695 bei T = 80°C).

Verbindung	ϑ / °	ΔE_{NK}^{mn} / cm^{-1}	$\Delta\bar{\nu}_s$ / cm^{-1}	f
1	114.8	898.16	20.3	0.973
2	116.7	845.2	-302.6	0.950
3	113.7	910.5	-274.3	1.037
4	85.3	1457.8	551.7	0.958
5	85.7	1501.9	399.3	0.964
6	92.0	1248.1	86.2	0.959
7	85.8	1541.9	615.3	1.0065

5.9. Tensorkoordinatenzerlegung zur Berechnung der Koordinaten ε_{ii}^* des Absorptionstensors (Ergebnisse von E. Dorr)

Mit Gleichung (35) ist der Anisotropiegrad R als lineare Funktion der Ordnungsparameter S^* und D^* gegeben:

$$R = \frac{1}{2}(3q_{33}^* - 1)S^* + \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^* - q_{11}^*)D^*. \qquad (35)$$

Liegen die Anisotropiegrade R und die Ordnungsparameter S^* und D^* temperaturabhängig vor und nimmt man an, daß das Hauptachsensystem des Ordnungstensors x_i^* temperaturunabhängig ist, dann kann diese Funktion genutzt werden um die Tensorkoordinaten q_{ii}^* und damit die Tensorkoordinaten des Absorptionstensors ε_{ii}^* zu bestimmen. Das Verfahren zur Tensorkoordinatenzerlegung ist in den Dissertationen von B. Schultheis [94] und J. Brechtel [95] beschrieben und wurde für die 1,1'-Binaphthyle von E. Dorr durchgeführt [107]. Nachfolgend sind die reduzierten Spektren für zwei ausgewählte verbrückte 1,1'-Binaphthyle, Verbindung **4** und **7**, dargestellt.

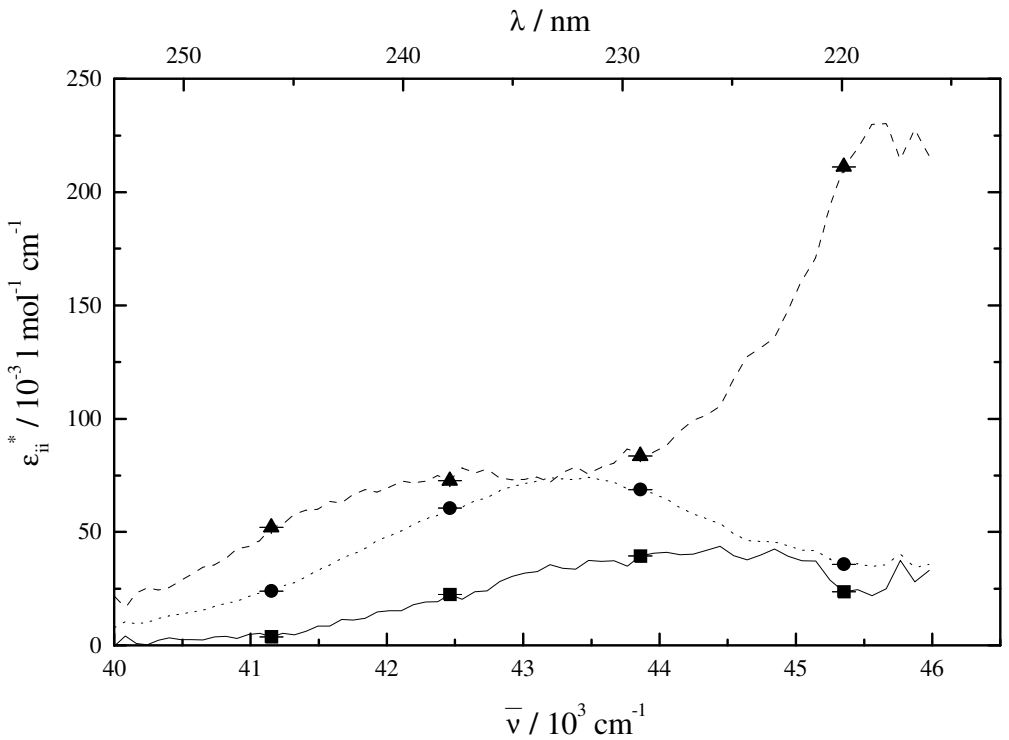


Abb. 78. Die reduzierten UV-Spektren $\varepsilon_{11}^*(\bar{\nu})$ (····· ·····), $\varepsilon_{22}^*(\bar{\nu})$ (-----▲-----) und $\varepsilon_{33}^*(\bar{\nu})$ (—— ——) im Bereich der ^1B_b-Bande von **4** in ZLI-1695.

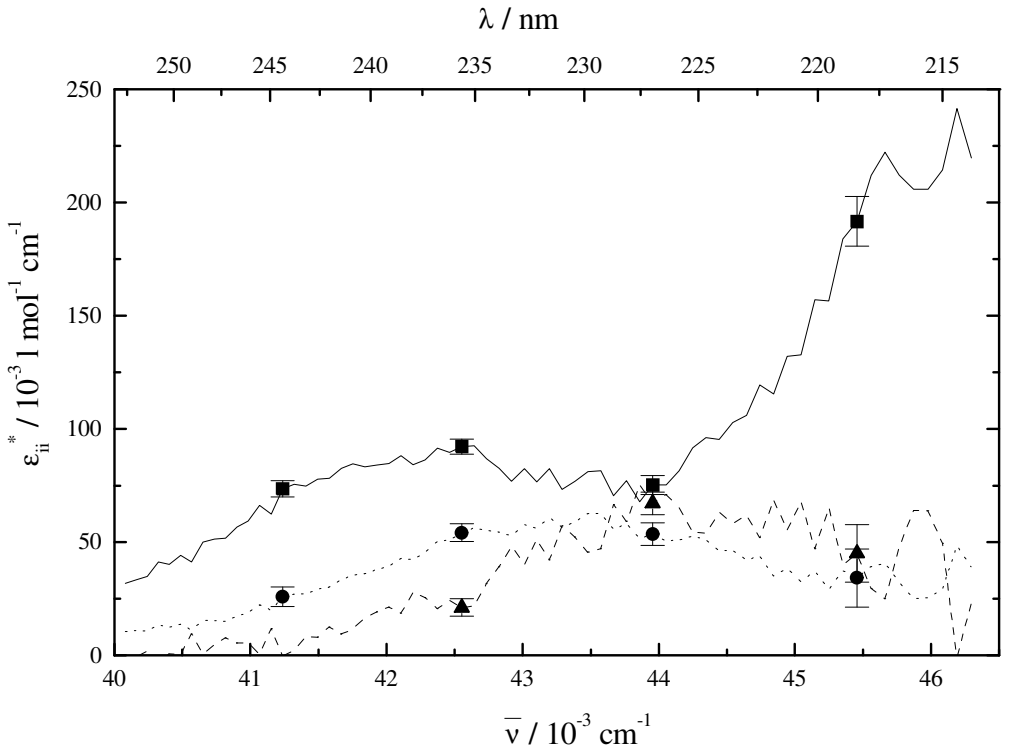


Abb. 79. Die reduzierten UV-Spektren $\varepsilon^*_{11}(\bar{\nu})$ (⋯⋯⋯⋯), $\varepsilon^*_{22}(\bar{\nu})$ (-----▲-----) und $\varepsilon^*_{33}(\bar{\nu})$ (——— ———) im Bereich der ^1B_b-Bande von **7** in ZLI-1695.

Man erkennt, daß bei Verbindung **4** der β-Übergang von der Koordinate $\varepsilon^*_{22}(\bar{\nu})$ dominiert wird. Dies steht im Einklang mit den Resultaten aus dem ^{2}H-NMR (siehe Kap. 5.6.3.), wonach die x^*_2-Achse entlang der C_2-Symmetrieachse liegen soll. In dieser Richtung ist auch der β-Übergang polarisiert.

Bei Verbindung **7** hat die Koordinate $\varepsilon^*_{33}(\bar{\nu})$ den größten Anteil am β-Übergang. Auch dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen aus dem ^{2}H-NMR (siehe Kap. 5.6.6.). Für diese Verbindung wurde gefunden, daß die x^*_3-Achse entlang der C_2-Symmetrieachse liegt.

5.10. Ergebnisse der Dipolmomentmessungen zur Konformationsbestimmung in Lösung

Zur Konformationsanalyse der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle **1**, **2** und **3** wurden die Dipolmomente der Verbindungen und der entsprechenden Grundkörper 2-Hydroxy-naphthalin, 2-Methoxy-naphthalin und 2-Isopropoxy-naphthalin in Dioxan nach dem Hedestrand-Verfahren bestimmt.

Tab. 59. Korrelationskoeffizienten R für die linearen Regressionen zur Bestimmung der Dichte, der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindexes und Dipolmoment von 2-Hydroxy-naphthalin nach dem Hedestrand-Verfahren.

R (ρ)	R (ε)	R (n)	$\lvert\underline{\mu}\rvert$ / D
0.9868	0.9998	0.9959	1.8114
0.9990	0.9983	0.9990	1.8526
0.9997	0.9948	0.9985	1.7742
0.9989	0.9886	0.9953	1.8750
0.9969	0.9999	0.9951	1.7693

Tab. 60. Korrelationskoeffizienten R für die linearen Regressionen zur Bestimmung der Dichte, der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindexes und Dipolmoment von **1** nach dem Hedestrand-Verfahren.

R (ρ)	R (ε)	R (n)	$\lvert\underline{\mu}\rvert$ / D
0.9999	0.9805	0.9922	2.0721
0.9998	0.9731	0.9973	2.0207
1.0000	0.9982	0.9926	1.8821
0.9964	0.9783	0.9986	1.8876
0.9983	0.9999	0.9950	2.0091

Tab. 61. Korrelationskoeffizienten R für die linearen Regressionen zur Bestimmung der Dichte, der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindexes und Dipolmoment von 2-Methoxy-naphthalin nach dem Hedestrand-Verfahren.

R (ρ)	R (ε)	R (n)	$\lvert\underline{\mu}\rvert$ / D
0.9993	0.9932	0.9994	1.2066
0.9963	0.9998	0.9998	1.0913
0.9963	0.9985	0.9982	1.0863
0.9954	0.9998	0.9824	1.0685
0.9995	0.9998	0.9814	1.0435
0.9975	0.9990	0.9981	1.1516
0.9956	0.9992	0.9994	1.2040

Tab. 62. Korrelationskoeffizienten R für die linearen Regressionen zur Bestimmung der Dichte, der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindexes und Dipolmoment von **2** nach dem Hedestrand-Verfahren.

R (ρ)	R (ε)	R (n)	$\lvert\underline{\mu}\rvert$ / D
0.9990	0.9917	0.9999	1.4208
0.9972	0.9996	0.9809	1.2632
0.9957	0.9992	0.9892	1.6488
0.9926	0.9997	0.9994	1.6143
0.9982	0.9999	0.9982	1.6843
0.9999	0.9994	0.9929	2.0839
0.9999	0.9864	0.9962	2.0162

Tab. 63. Korrelationskoeffizienten R für die linearen Regressionen zur Bestimmung der Dichte, der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindexes und Dipolmoment von 2-Isopropoxy-naphthalin nach dem Hedestrand-Verfahren.

R (ρ)	R (ε)	R (n)	$\lvert\underline{\mu}\rvert$ / D
0.4512	0.9998	0.9512	1.5083
0.7720	0.9984	0.9998	1.3877
0.7802	0.9968	0.9996	1.3898

Tab. 64. Korrelationskoeffizienten R für die linearen Regressionen zur Bestimmung der Dichte, der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindexes und Dipolmoment von **3** nach dem Hedestrand-Verfahren.

R (ρ)	R (ε)	R (n)	$\lvert\underline{\mu}\rvert$ / D
0.9999	0.9956	0.9996	2.1053
0.9967	0.9973	0.9990	2.1157
0.9956	0.9984	0.9983	2.1490

Tab. 65. Mittelwerte, Standardabweichungen und prozentuale Fehler der Dipolmomente der Verbindungen **1**, **2** und **3** sowie der entsprechenden Grundkörper 2-Hydroxy-naphthalin, 2-Methoxy-naphthalin und 2-Isopropoxy-naphthalin in Dioxan bei T = 20°C.

Verbindung	Dipolmoment (Mittelwert) / D	Standard-abweichung	prozentualer Fehler	Zahl der Messungen
2-Hydroxy-Naphthalin	1.8165	0.0468	2.6	5
1	1.9743	0.0851	4.3	5
2-Methoxy-naphthalin	1.1217	0.0658	5.9	7
2	1.6652	0.2787	16.7	7
2-Isopropoxy-naphthalin	1.4235	0.0601	4.2	3
3	2.1233	0.0228	1.1	3

Nimmt man an, daß C_2-Symmetrie vorliegt, so müssen die beiden Diederwinkel $\phi_1(C_1,C_2,O_1,H_1)$ und ϕ_2 $(C_{1'},C_{2'},O_2,H_2)$ gleich sein (siehe Abb. 80). Geht man weiterhin von einer transoiden Stellung der Hydroxyl-Gruppen in bezug auf den Naphthyl-Körper aus, d.h. $\phi_1 = \phi_2 = 180°$, und läßt keine Rotation um die C_{Aryl}-O-Bindung zu, so ergibt sich der Winkel θ zwischen den beiden Naphthyl-Ebenen aus dem experimentell bestimmten Gesamtdipolmoment des Moleküls $|\underline{\mu}|$, dem Gruppendipolmoment $|\underline{\mu}_{gr}|$ und dem Winkel α zwischen dem Gruppendipolmoment und der C_{Aryl}-O-Bindungsrichtung, aus

$$\theta = 2\arccos\left(\frac{|\underline{\mu}|}{2|\underline{\mu}_{gr}|\cos(\alpha - 30°)}\right) \qquad (134)$$

wenn man ideale Geometrie, d.h. Bindungswinkel von 120° zugrunde legt.

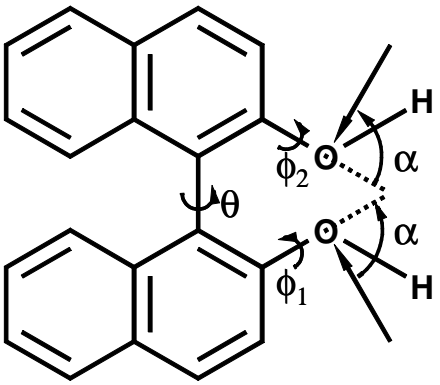


Abb. 80. Definition der Winkel, die für das Gesamtdipolmoment in 2,2'-disubstituierten 1,1'-Binaphthylen relevant sind. θ bezeichnet den Winkel zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen, α ist der Winkel zwischen der C_{Aryl}-O-Bindungsrichtung und der Richtung des Gruppendipolmomentes, die Diederwinkel $\phi_1(C_1,C_2,O_1,H_1)$ und ϕ_2 $(C_{1'},C_{2'},O_2,H_2)$ geben an, wie die OH-Gruppe in bezug auf die Naphthyl-Gruppe orientiert ist.

Übernimmt man Literaturwerte für den Winkel α [110] und setzt im Gleichung (134) ein, so erhält man für die Verbindungen **1**, **2** und **3** die Werte für θ, die in Tabelle 66 dargestellt sind:

Tab. 66. Experimentell gefundene Dipolmomente $|\underline{\mu}|$ der Verbindungen **1**, **2** und **3**, Gruppendipolmomente $|\underline{\mu}_{gr}|$ der entsprechenden 2-substituierten Naphthaline, Winkel α zwischen C_{Aryl}-O-Bindungrichtung und dem Gruppendipolmoment sowie gemäß Gleichung (134) berechnete Diederwinkel θ.

Verbindung	$\lvert\underline{\mu}\rvert$	$\lvert\underline{\mu}_{gr}\rvert$	α	θ
1	1.9743	1.8165	69°	91°
2	1.6652	1.1217	76°	-*
3	2.1233	1.4235	76°	-*

* hier wird der Klammerausdruck in Gleichung (134) größer als 1.

Unter der Annahme von C_2-Symmetrie und unter der Annahme, daß die beiden Diederwinkel $\phi_1(C_1,C_2,O_1,H_1)$ und ϕ_2 $(C_{1'},C_{2'},O_2,H_2)$ 180° betragen, kann also nur für Verbindung **1** ein Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen erhalten werden. Dieser liegt allerdings mit $\theta = 91°$ in einem realistischen Bereich, wenn man die Potentialkurven, die mit AM1 berechnet wurden, zum Vergleich heranzieht. Außerdem steht dieser Wert im Einklang mit dem von Gagulin et al. [91] erhaltenen Wert von $\theta = 93°$ (Kap. 3.7.).

Um die weitreichenden Näherungen aufzugeben und alle Freiheitsgrade, die für das Dipolmoment des Moleküls relevant sind, zu berücksichtigen, wurde von E. Dorr eine Gleichung entwickelt [107], die es ermöglicht, das Gesamtdipolmoment von 2,2'-disubstituierten 1,1'-Binaphthylen in Abhängigkeit vom Gruppenmoment $|\underline{\mu}_{gr}|$ sowie θ, σ (= 180° - α), ϕ_1 und ϕ_2 zu beschreiben. Der Winkel ϖ gibt die Bindungsrichtung der C_{Aryl}-O-Bindung in bezug auf die x_3-Achse an. Die x_3-Achse wird so gewählt, daß sie entlang der Bindungsrichtung C_{10}-C_2 (Gruppe 1) bzw. entlang $C_{10'}$-$C_{2'}$ (Gruppe 2) liegt. Das Gesamtdipolmoment wird als Summe der beiden Gruppendipolmomente dargestellt:

$$\underline{\mu}_{ges} = \underline{\mu}_1 + \underline{\mu}_2 . \qquad (135)$$

Für das Dipolmoment der Gruppe 1 gilt

$$\underline{\mu}_1 = \begin{pmatrix} -\cos\frac{\theta}{2}\sin\sigma\sin\phi_1 - \sin\frac{\theta}{2}\sin\sigma\cos\phi_1\sin\omega - \sin\frac{\theta}{2}\cos\omega\cos\sigma \\ \sin\sigma\cos\phi_1\cos\omega - \sin\omega\cos\sigma \\ -\sin\frac{\theta}{2}\sin\sigma\sin\phi_1 + \cos\frac{\theta}{2}\sin\sigma\cos\phi_1\sin\omega + \cos\frac{\theta}{2}\cos\omega\cos\sigma \end{pmatrix} \quad (136)$$

und für das Dipolmoment der Gruppe 2

$$\underline{\mu}_2 = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\sin\sigma\sin\phi_2 + \sin\frac{\theta}{2}\sin\sigma\cos\phi_2\sin\omega + \sin\frac{\theta}{2}\cos\omega\cos\sigma \\ -\sin\sigma\cos\phi_2\cos\omega + \sin\omega\cos\sigma \\ -\sin\frac{\theta}{2}\sin\sigma\sin\phi_2 + \cos\frac{\theta}{2}\sin\sigma\cos\phi_2\sin\omega + \cos\frac{\theta}{2}\cos\omega\cos\sigma \end{pmatrix}. \quad (137)$$

Berechnet man mit dem experimentell gefundenen Gruppendipolmoment, d.h. dem Dipolmoment von 2-Hydroxy-naphthalin (siehe Tab. 65 und 66) sowie einem Literaturwert für den Winkel α (α = 68.8° [110]) und dem Winkel ω aus der Röntgenstruktur von **1** [105] (ω = 25.8°) das Dipolmoment von **1** in Abhängigkeit von den Winkel ϕ_1 und ϕ_2, so erhält man die in den Abbildungen 81, 82 und 83 dargestellten Ergebnisse.

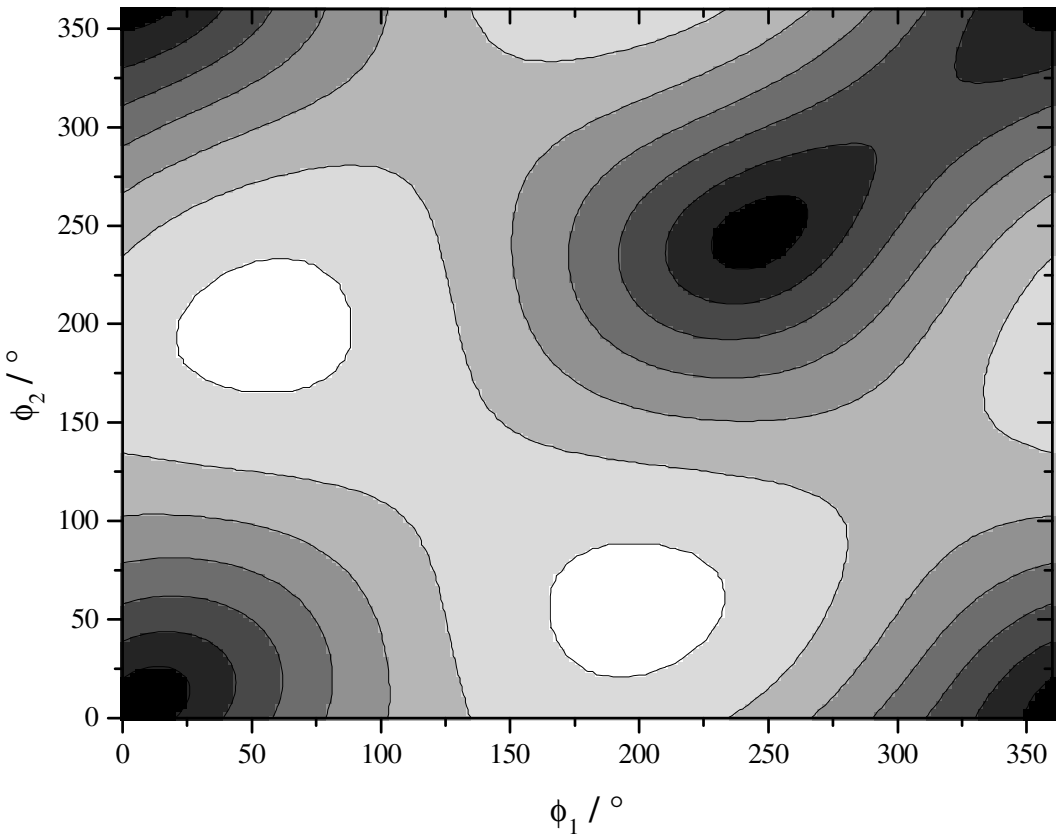


Abb. 81. Gesamtdipolmoment von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl in Abhängigkeit von den Diederwinkeln ϕ_1 und ϕ_2 bei gegebenen Winkeln $\alpha = 68.8°$, $\omega = 25.8°$ und $\theta = 60°$.

Für die schwarzen Flächen gilt 0 D < $|\underline{\mu}|$ < 0.5 D, für die weißen Flächen 3.5 D < $|\underline{\mu}|$ < 4 D. Die Abstufungen zwischen den einzelnen Graustufen betragen jeweils 0.5 D.

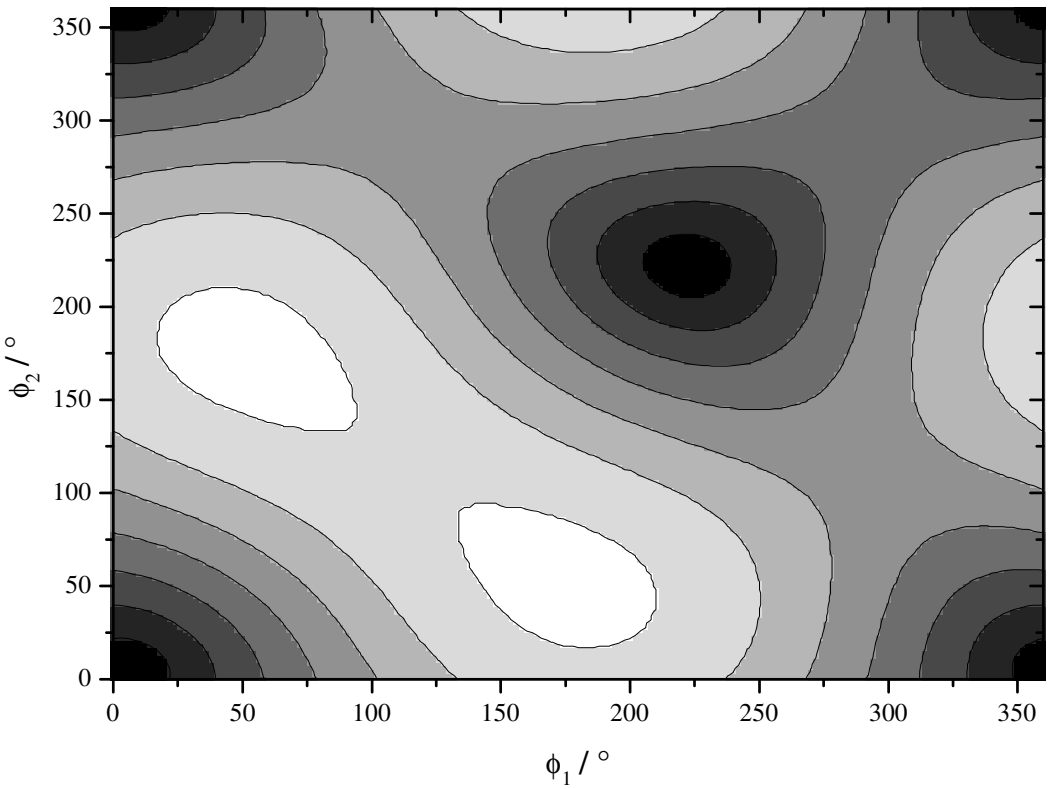


Abb. 82. Gesamtdipolmoment von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl in Abhängigkeit von den Diederwinkeln ϕ_1 und ϕ_2 bei gegebenen Winkeln $\alpha = 68.8°$, $\omega = 25.8°$ und $\theta = 90°$.

Für die schwarzen Flächen gilt 0 D < $|\underline{\mu}|$ < 0.5 D, für die weißen Flächen 3.5 D < $|\underline{\mu}|$ < 4 D. Die Abstufungen zwischen den einzelnen Graustufen betragen jeweils 0.5 D.

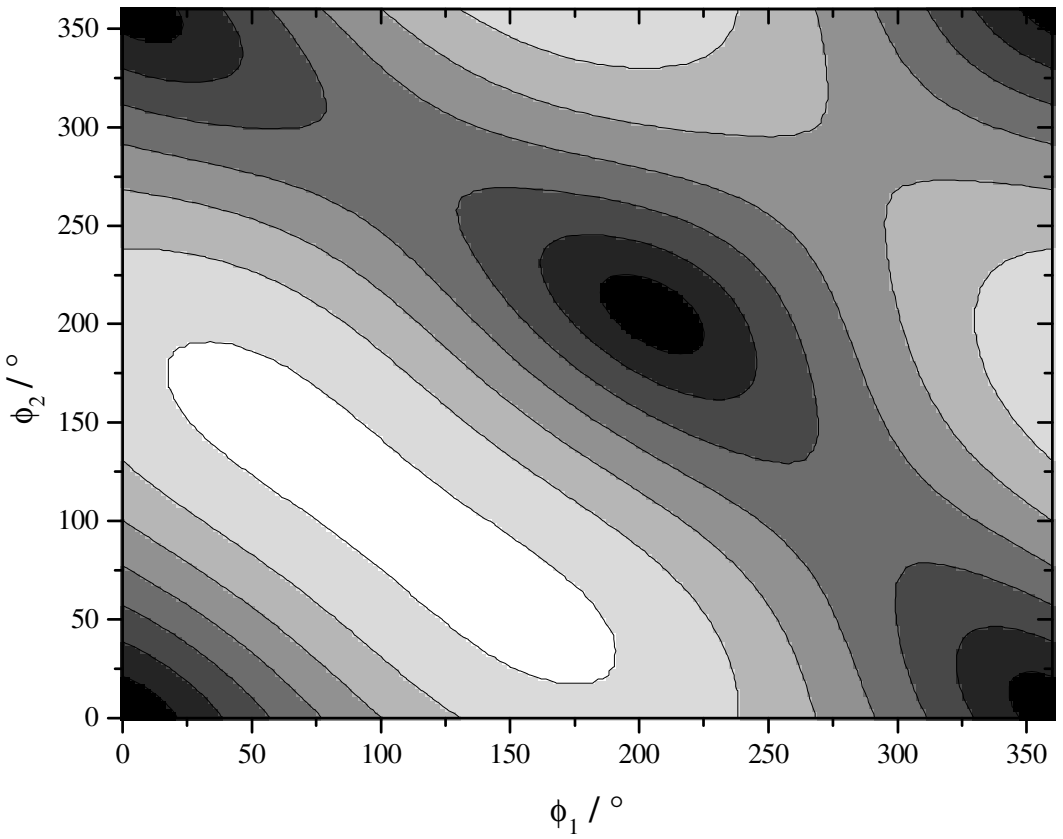


Abb. 83. Gesamtdipolmoment von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl in Abhängigkeit von den Diederwinkeln ϕ_1 und ϕ_2 bei gegebenen Winkeln $\alpha = 68.8°$, $\omega = 25.8°$ und $\theta = 120°$. Für die schwarzen Flächen gilt 0 D < $|\underline{\mu}|$ < 0.5 D, für die weißen Flächen 3.5 D < $|\underline{\mu}|$ < 4 D. Die Abstufungen zwischen den einzelnen Graustufen betragen jeweils 0.5 D.

Das experimentell gefundene Dipolmoment von **1** beträgt rund 1.97 D (siehe Tab. 65 und 66). Wie man anhand der Abbildungen 81, 82 und 83 erkennt, kann dieser Wert jedoch mit völlig verschiedenen Diederwinkeln θ ($\theta = 60°$ bis $\theta = 120°$) erreicht werden, wenn die Winkel ϕ_1 und ϕ_2 völlig frei wählbar sind. Das bedeutet, daß mit der hier vorgestellten Methode keine Aussagen über den Diederwinkel θ bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen möglich ist, solange keine weiteren Einschränkungen bezüglich der Winkel ϕ_1 und ϕ_2 gemacht werden können.

6. Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde die HTP von unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen untersucht. Für diese Verbindungsklasse wird in der Literatur diskutiert, daß der Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen einen entscheidenden Einfluß auf Größe und Vorzeichen der HTP hat. Unverbrückte 1,1'-Binaphthyle können in Lösung eine large amplitude motion (LAM, [48,111]), d.h. eine Torsionsschwingung um die Naphthyl-Naphthyl-Bindung ausführen, was einen Einfluß auf die HTP haben könnte. Bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen ist eine dritte Ebene zu berücksichtigen, die durch das Brückenatom und seine Substituenten, d.h. Wasserstoffatome im Fall von **4**, ein Cyclohexyl-Substituent im Fall von **5**, t-Butyl-Substituenten im Fall von **6** und ein Cyclohexanon-ethylenacetal-Substituent im Fall von **7**, gebildet wird. Der Diederwinkel θ, das LAM-Verhalten und die dritte Ebene sind Größen aus der Molekülgeometrie. Eine weitere entscheidende Größe für Vorzeichen und Größe der HTP ist die Ordnung des Moleküls in der Phase. Hier gehen Molekül- und Phaseneigenschaften gemeinsam ein und bestimmen den Ordnungstensor g_{ijkl} bzw. die Orientierung seines Hauptachsensystems in bezug auf das Molekülgerüst. Wie bei Aminoanthrachinonen gezeigt wurde, hat das Hauptachsensystem des Ordnungstensors einen erheblichen Einfluß auf Größe und Vorzeichen der HTP [19,20].

Insgesamt sind also vier Größen bei der Interpretation der HTP von 1,1'-Binaphthylen zu berücksichtigen: 1.) Der Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen. 2.) Das LAM-Verhalten bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, wodurch eine Unsicherheit für die Bestimmung oder Festlegung eines Diederwinkels θ entsteht. 3.) Eine dritte Ebene in Beziehung zu den Naphthyl-Ebenen bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen. 4.) Die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst.

6.1. Der Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthyl-Ebenen

6.1.1. Größe des Diederwinkels θ bei unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen

Bei der Diskussion des Einflusses des Diederwinkels θ auf die HTP kann man bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen aufgrund der schmalen Potentialkurve (siehe Abbildung 69) davon ausgehen, daß der Winkel θ in Lösung in etwa dem Winkel θ_{RSA} im Festkörper entspricht. Diese Annahme ergibt sich aus folgender Überlegung: Mit semiempirischen Rechnungen

(AM1) können Molekülstrukturen berechnet werden, die sehr gut mit den tatsächlichen Strukturen übereinstimmen [117]. Für die Verbindungen **1** bis **7** wurden solche Rechnungen durchgeführt und es wurde gefunden, daß bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen die erhaltenen Winkel θ_{AM1} für die Gasphase maximal 8° von den Werten von θ_{RSA} im Festkörper abweichen (siehe Tabelle 45). Der Siebenring schränkt bei diesen Verbindungen die Freiheit der Rotation um die 1,1'-Bindung sehr stark ein und die Molekülgeometrie im Bereich des 1,1'-Binaphthyl-Grundkörpers unterscheidet sich bei **4** - **7** nicht signifikant. Die Diederwinkel θ_{RSA} und θ_{AM1} aus der Kristallstrukturanalyse und dem AM1, sind für **4** und **5** praktisch gleich (θ_{RSA} = -59.8° und θ_{AM1} = -52.8° bei **4** bzw. θ_{RSA} = -59.9° und θ_{AM1} = -52.2° bei **5**) und weichen bei **6** nur um ca. 5° bzw. 8° von diesen Werten ab ((θ_{RSA} = -64.4° und θ_{AM1} = -60.1° bei **6**). Für die Verbindung **7** findet man in der Kristallstruktur einen Diederwinkel, der von dem der anderen Kohlenstoff-verbrückten Verbindungen **4** und **5** etwas abweicht (θ_{RSA} = -53.0°). Im AM1 ist der Diederwinkel θ mit dem der Verbindungen **4** und **5** nahezu identisch (θ_{AM1} = -52.2°). Die Diederwinkel θ_{AM1} und θ_{RSA} gleichen sich für alle verbrückten Verbindungen im wesentlichen. Dies bedeutet, daß äußere Kräfte, z.B. durch Packungseffekte im Kristall, nur einen geringen Einfluß auf den Diederwinkel θ haben. Auch durch Lösungsmitteleinflüsse ist dann nur eine geringe Änderung zu erwarten und deshalb ist bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen die Annahme gerechtfertigt, daß dieser Winkel θ auch in Lösung vorliegt.

Der Sachverhalt, daß die Diederwinkel θ in Lösung bei den verbrückten Verbindungen den Winkeln θ_{AM1} und θ_{RSA} entsprechen und sich sehr ähnlich sind, läßt sich anhand qualitativer Betrachtungen der CD-Spektren in ZLI-1695 und n-Heptan belegen. Die Amplitude des Exziton-Couplets im Bereich der ^1B_b-Bande des CD-Spektrums hängt vom Abstandsvektor $\underline{R}^{mn}$ und den Dipolübergangsmomenten $\langle\underline{\mu}\rangle_{NK}^{m}$ und $\langle\underline{\mu}\rangle_{NK}^{n}$ gemäß Gleichung (96) ab (siehe Kap. 3.5.):

$$\underline{R}^{mn} \cdot (\langle\underline{\mu}\rangle_{NK}^{m} \times \langle\underline{\mu}\rangle_{NK}^{n}) \Delta E_{NK}^{mn} . \qquad (96)$$

Das bedeutet, daß die Amplitude des Couplets eine Funktion des Diederwinkels θ ist. Die Spektren von **4** und **5** sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch, die Amplitude des CD-Spektrums von **6** ist in ZLI-1695 um 9.2 % kleiner als die von **4** und in n-Heptan um 8.5 %

kleiner. Verbindung **7** besitzt eine Amplitude des CD-Couplets, die in ZLI-1695 um 2.7 % größer ist als bei **4** und in n-Heptan um 6.9 % größer. Nimmt man an, daß die für die Spektroskopie relevanten Parameter, wie z.B. der Winkel α zwischen der Übergangsmomentrichtung und der langen Naphthalin-Achse, für **4** bis **7** gleich sind, bedeutet die Ähnlichkeit der Amplituden der Exziton-Couplets, daß sich die Diederwinkel θ für alle vier Verbindungen auch in Lösung sehr ähnlich sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Winkels θ in Lösung wurden die isotropen UV- und CD-Spektren aller untersuchten Verbindungen nach der Exziton-Methode angepaßt. Bei der Anpassung der CD-Spektren erhält man für den Winkel ϑ zwischen den beiden Übergangsmomenten in den Naphthylgruppen für unverbrückte und verbrückte 1,1'-Binaphthyle nahezu identische Werte zwischen 86.9° und 89.5° (siehe Tabelle 57). Die Werte der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle sind dabei im Mittel nur um ca. 1° höher als die der verbrückten. Aus der Anpassung der UV-Spektren erhält man jedoch für die unverbrückten Verbindungen *R*-**1**, *R*-**2** und *R*-**3** die Werte θ = 114.8°, θ = 116.7° und θ = 113.7° also im Mittel Werte von ϑ = 115° und für die verbrückten Verbindungen Werte von ϑ = 87°. Diese Differenz von 28° zwischen unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen (siehe Tabelle 58) kann prinzipiell in der unterschiedlichen Struktur der Verbindungen bedingt sein. Es muß aber beachtet werden, daß die Anpassung der CD-Spektren von höherer Genauigkeit ist als die der UV-Spektren, weil im CD Banden mit verschiedenem Vorzeichen angepaßt werden. Außerdem wird bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen das LAM-Verhalten im Gaszustand (siehe Kap. 6.2.) in der Anpassung nicht explizit berücksichtigt. Wegen der breiten Potentialkurve können eine Vielzahl von Konformationen vorliegen, die Anpassung liefert jedoch nur einen Winkel ϑ, d.h. das Spektrum wird als Spektrum einer Spezies behandelt. Zum dritten sind bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen die Aufspaltungsenergien ΔE_{NK}^{mn} ungefähr um den Faktor zwei niedriger als bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen (siehe Tab. 57 und 58). Dadurch ist bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen die Überlagerung der UV-Banden größer als bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen und somit wird die Kurvenform der Einhüllenden weniger Information liefern als bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen. Die Qualität der Anpassung wird dadurch weiter verringert und die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen aus den Anpassungen der UV- und CD-Spektren der unverbrückten Verbindungen könnte damit erklärt werden. Gegen die Annahme, daß ein Artefakt vorliegt, spricht die Tatsache, daß bei den drei unverbrückten Verbindungen der gleiche Winkel

erhalten wird, so daß man den Unterschied im Winkel ϑ als real ansehen sollte. Dieser Befund kann auch damit plausibel gemacht werden, daß sich bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen die Winkel θ_{RSA} und θ_{AM1} im Festkörper und in der Gasphase stärker unterscheiden. Hier beobachtet man Abweichungen von bis zu 30° (siehe Tabelle 45). Für *R*-**1** findet man im Festkörper einen Winkel von θ_{RSA} = -78.6° im AM1 jedoch θ_{AM1} = -106.8°, während bei *R*-**2** der Winkel im Festkörper mit θ_{RSA} = -111.0° sogar größer ist als in der Gasphase mit θ_{AM1} = -87.0° und sich für *R*-**3** mit θ_{RSA} = -70.6°/-73.0° ebenfalls in der Gasphase auf θ_{AM1} = -93.4° erhöht. D.h. der Winkel ist stark von der Umgebung des Moleküls abhängig und das Lösungsmittel könnte zur Veränderung des Winkels beitragen.

Um aus dem Winkel ϑ die Winkel θ zu ermitteln, muß die Übergangsmomentrichtung des ^1B_b-Übergangs in der Naphthyl-Gruppe bekannt sein. Da dieser Übergang in guter Näherung in der Naphthyl-Ebene polarisiert ist, kann man versuchen, den Winkel α zwischen der langen Naphthalinachse und der Übergangsmomentrichtung mittels Messungen der Anisotropiegradspektren von 2-Naphthol (siehe Abbildung 52 und 54) und der Bestimmung von dessen Orientierungsverteilung über ^{2}H-NMR-Messungen von d_7-2-Naphthol zu bestimmen. Das Verfahren zur Bestimmung des Winkels α ist literaturbekannt und wurde für eine C_2-symmetrische Verbindung schon mit Erfolg durchgeführt [118]. Die Tensorkoordinatenzerlegung führte jedoch in diesem Fall zu unrealistischen Ergebnissen für die Lage des Übergangsmomentes so daß der daraus resultierende Winkel α nicht verwendet wurde. Zieht man die Tensorkoordinatenzerlegung bei Verbindung **4** (siehe Abb. 78) zur Bestimmung von α heran, so erhält man einen Winkel von $\alpha = \pm 18.8°$ wenn man sich auf die Maxima der $\varepsilon^*_{ii}(\bar{\nu})$ bezieht und einen Winkel von $\alpha = \pm 28.9°$ wenn man die Dipolstärken D^*_{ii} heranzieht. In beiden Fällen geht jedoch der Winkel θ aus der Röntgenstruktur als Information ein, so daß die derart bestimmten Werte von α nicht zur Ermittlung von θ benutzt werden können. Zukünftig soll nun versucht werden, mittels quantenchemischer Verfahren den Winkel α für alle 1,1'-Binaphthyle zu berechnen um damit Aussagen über die Winkel θ in Lösung machen zu können.

Auch mit Dipolmomentmessungen wurde versucht eine Konformationsanalyse der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle **1**, **2** und **3** in Lösung durchzuführen. Unter der Annahme von C_2-Symmetrie und mit Diederwinkeln $\phi_1(C_1,C_2,O_1,X_1) = \phi_2(C_{1'},C_{2'},O_2,X_2) = 180°$ (also einer Konformation wie sie in Abbildung 80 dargestellt ist), was eine sehr weitgehende Näherung ist, erhält man jedoch für die Verbindungen **2** und **3** keine Ergebnisse für den Diederwinkel θ

(siehe Kap. 5.9.). Gibt man die C_2-Symmetrie auf, d.h. man läßt $\phi_1 \neq \phi_2$ zu, so erhält man eine Vielzahl von möglichen Lösungen für θ, da ein bestimmter Dipolmomentwert für das Gesamtmolekül mit völlig verschiedenen Kombinationen von θ, ϕ_1 und ϕ_2 erreicht werden kann wie exemplarisch für Verbindung **1** für die Winkel θ = 60°, 90° und 120° in den Abbildung 81, 82 und 83 mit experimentellen Werten für das Gruppendipolmoment von 2-Naphthol und das Gesamtdipolmoment von **1** gezeigt wurde. Das bedeutet, daß aus den Dipolmomentmessungen keine Aussage über den Diederwinkel θ getroffen werden kann, ohne Einschränkungen bezüglich der Winkel ϕ_1 und ϕ_2, z.B. C_2-Symmetrie oder Bereichseinschränkungen, zu machen.

6.1.2. Abhängigkeit der HTP vom Diederwinkel θ

Die Begründung von Gottarelli für den Vorzeichenwechsel der HTP bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, die in 2,2'-Position sterisch aufwendig substituiert sind, stützt sich auf die Interpretation, daß beim Übergang von cisoider zu transoider Konformation eine Änderung der Helizität der 1,1'-Binaphthyle erfolgt. Diese Interpretation ist nach Cahn, Ingold und Prelog [2] formal eindeutig falsch, da keine achirale Nullstelle am Übergang von cisoid nach transoid existiert. Da in der Literatur die Interpretation von Gottarelli oft aufgegriffen wurde, soll dieser Sachverhalt klar herausgestellt werden. Die dazu nötige Darstellung der Nomenklatur von Cahn, Ingold und Prelog findet sich im Anhang in Kapitel 9.4.. Diese Interpretation kann somit nicht verwendet werden, da ihr die reale Basis fehlt.

Fragt man nach einem direkten Zusammenhang zwischen dem Diederwinkel θ und der HTP, der aus den vorliegenden Experimenten ableitbar ist, dann muß man dazu die Größenabfolge der Diederwinkel θ bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen in Beziehung zu den HTP-Werten setzen. Für die Beträge der Diederwinkel ergibt sich $|\theta_{RSA}(\mathbf{7})| < |\theta_{RSA}(\mathbf{4})| = |\theta_{RSA}(\mathbf{5})| < |\theta_{RSA}(\mathbf{6})|$ für die Größenabfolge der Beträge der HTP jedoch $|HTP(\mathbf{7})| > |HTP(\mathbf{6})| > |HTP(\mathbf{5})| > |HTP(\mathbf{4})|$. Dieser Vergleich zeigt, daß einer Änderung des Diederwinkels um 10° Änderungen der HTP von über 100 % gegenüberstehen. Betrachtet man die Abhängigkeit der Tensorkoordinaten Q_{ii} vom Diederwinkel θ nach Nordio (siehe Abb. 26), so erkennt man, daß sich innerhalb eines so kleinen Winkelbereichs die Tensorkoordinaten nur um ca. 20 % ändern. Es ist dann nicht zu erwarten, daß eine Änderung der HTP um 100 % auf die

Änderung von θ um 10° zurückzuführen ist. Die hier analysierten verbrückten 1,1'-Binaphthyle können demnach keine Antwort auf die Frage nach der Abhängigkeit der HTP vom Diederwinkel θ geben. Änderungen der HTP bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen **4** bis **7** müssen andere Ursachen als eine Diederwinkeländerung haben (siehe Kap. 6.3. und 6.4.).
Bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen erhält man widersprüchliche Aussagen aus den Anpassungen der CD- und UV-Spektren. Wegen der breiten Potentialkurve besteht die Möglichkeit eines LAM-Verhaltens, das die Bestimmung eines Diederwinkels θ, wie es bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen möglich ist, erschwert. Dieses Verhalten und der mögliche Einfluß auf die HTP werden im nächsten Kapitel diskutiert.

6.2. Large amplitude motion (LAM) bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen

Eine Besonderheit der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle im Hinblick auf die Diederwinkel-Problematik ist die wesentlich breitere Potentialkurve im Vergleich zu verbrückten 1,1'-Binaphthylen (siehe Abbildung 69). Nimmt man die Potentialkurve als Basis für einen Schwingungsprozeß, dann muß in Lösung eine sogenannte large amplitude motion (LAM) um die 1,1'-Bindung auftreten. Ein solches Verhalten wurde für 9,9'-Bianthryle, die in ein viskoses Polymer eingelagert wurden, über die Analyse der Fluoreszenzspektren [48] und für Biphenyle in der Gasphase nachgewiesen [111]. Ein Nachweis des LAM-Verhaltens bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen aus experimentellen Daten könnte sich aus der Berechnung der CD-Spektren der unverbrückten 1,1-Binaphthyle ergeben, deren experimentelle Spektren nur dann gut mit einem CNDO/S-CI-Verfahren reproduziert werden, wenn man nicht nur die Struktur verwendet, die dem Minimum der Potentialkurve entspricht, die mittels AM1 erhalten wurde, sondern die breite Potentialkurve berücksichtigt [107]. Bei dem von Fleischhauer et al. benutzten Verfahren werden die CD-Spektren berechnet, indem man annimmt, daß zu jedem Winkel θ im Bereich der flachen Potentialkurve ein Konformeres existiert, und sich das gesamte Spektrum als Überlagerung der Spektren dieser fiktiven Konformeren gemäß einer Boltzmann-Verteilung ergibt [112]. Das so erhaltene Spektrum der Verbindung **1** ist in Abbildung 84 mit dem Spektrum, das mit der Minimumsstruktur erhalten wurde, und mit dem experimentellen Spektrum in ZLI-1695 verglichen. Es zeigt sich, daß das experimentelle Spektrum deutlich besser reproduziert wird, wenn alle Konformationen der

breiten Potentialkurve berücksichtigt werden, wobei man sich vorstellen könnte, daß Konformere vorliegen, die durch das Lösungsmittel stabilisiert werden.

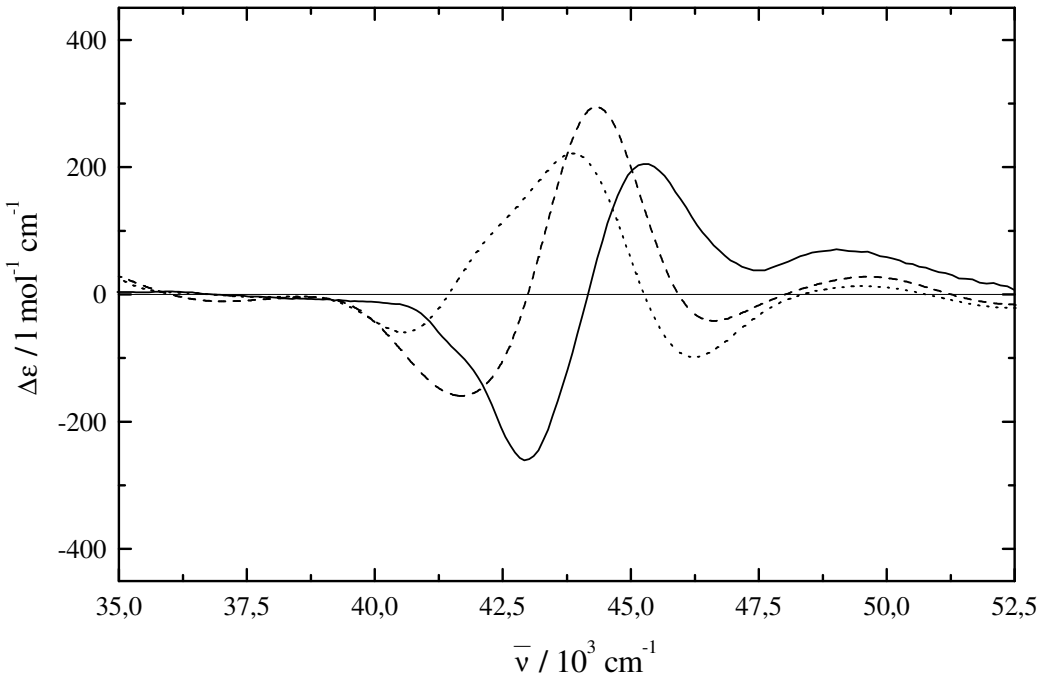


Abb. 84. Experimentelles CD-Spektrum von Verbindung **1** (————) in ZLI-1695, mittels CNDO/S-CI berechnetes CD-Spektrum unter Verwendung der Minimumsstruktur aus dem AM1 (''''''''''''''''''''') und mittels CNDO/S-CI berechnetes CD-Spektrum unter Verwendung einer Boltzmann-Wichtung über die Spektren aller Konformationen aus dem AM1 (---------) [107,112].

Nimmt man an, daß das LAM-Verhalten bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen vorliegt, so könnte man damit deren niedrige HTP-Werte erklären wenn man die Anisotropie des intermolekularen Chiralitätstranfers in Betracht zieht, d.h. den Einfluß der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst, der in Kapitel 6.4. diskutiert wird. Nordio et al. finden bei 1,1'-Binaphthyl ein Drehen der Orientierungsachse aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung heraus in der Ebene senkrecht zur C_2-Symmetrieachse wenn der Diederwinkel θ größer als 100° wird (siehe Kap. 3.3.2.2.5.). Damit geht ein Vorzeichenwechsel in der HTP einher. Führen die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle in Lösung LAM aus, so liegen Spezies mit cisoiden und transoiden Konformationen vor. Damit gäbe es in Lösung Spezies, bei denen die Orientierung der Orientierungsachse, bzw. allgemeiner die Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors, zu einer positiven HTP

führt und solche Spezies, bei denen die Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors zu einer negativen HTP führt. Dann sind die niedrigen HTP-Werte der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle durch eine Kompensation der Effekte von Spezies mit verschiedener Orientierung in der Phase zu erklären.

6.3. Die dritte Ebene bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen

Verbrückte 1,1'-Binaphthyle besitzen gegenüber unverbrückten 1,1'-Binaphthylen ein zusätzliches Strukturelement: Eine dritte Ebene, die durch das Brückenatom und seine Substituenten gebildet wird. Durch das Zusammenwirken dieser Ebene, die in Abbildung 85 dargestellt ist, mit dem Siebenring und den beiden gegeneinander verdrillten Ebenen der Naphthyl-Gruppen, kann diese Ebene als zusätzliches Chiralitätselement interpretiert werden.

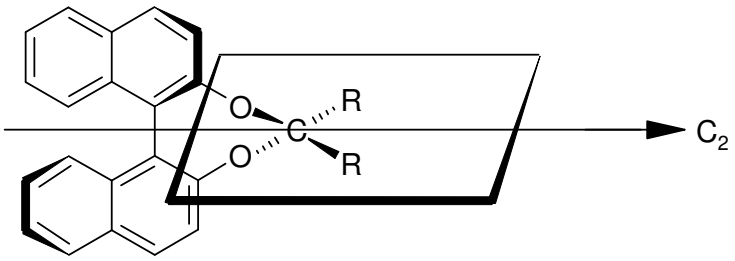


Abb. 85. Durch das Brückenatom (hier: C) und seine Substituenten (R) wird bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen eine dritte Ebene gebildet. Diese ist ein Strukturelement, das unverbrückte 1,1'-Binaphthyle nicht besitzen. Durch das Zusammenwirken dieser dritten Ebene mit den beiden Naphthyl-Ebenen kann sie als ein zusätzliches Chiralitätselement interpretiert werden.

Die Notwendigkeit, eine dritte Ebene zu berücksichtigen, zeigt sich vor allem beim Vergleich von **4** und **5**. Verbindung **5** besitzt eine um ca. 30 % höhere HTP als Verbindung **4** (HTP(**4**) = -52 μm^{-1}, bei 25°C; HTP(**5**) = -67 μm^{-1} bei 25°C). Bei gleichem Winkel θ und praktisch gleicher Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst (siehe Kap. 6.4.) sollte dieser Effekt durch die dritte Ebene, d.h. hier den Cyclohexylring verursacht werden, wenn man davon ausgeht, daß nur die vier Größen, die in dieser Arbeit diskutiert werden, für die HTP von 1,1'-Binaphthylen eine Rolle spielen.

Bei Verbindung **6** ist eine drastische Vergrößerung der HTP auf -101 μm^{-1} (bei 25°C) zu beobachten. Da sich der Diederwinkel θ und die Orientierung des Hauptachsensystems in bezug auf das Molekülgerüst im Vergleich zu Verbindung **4** nur wenig ändern, wird vermutlich die Vergrößerung der HTP durch die sterisch aufwendigen t-Butyl-Substituenten, die die dritte Ebene vergrößern, verursacht.

Bei Verbindung **7** beobachtet man eine Vergrößerung der HTP auf den Wert -133 μm^{-1} (bei 25°C). Dies ist der größte negative HTP-Wert für ein 1,1'-Binaphthyl mit *R*-Konfiguration. Bei dieser Verbindung kommt zu der dritten Ebene, die bei den Verbindungen **5** und **6** eine Rolle spielt, durch die Atomgruppierung O-CH_2-CH_2-O, also den spiro-verknüpften Acetal-Fünfring, eine weitere Ebene hinzu. Berechnet man mittlere Ebenen aus dem Cyclohexyl-Sechsring und dem Acetal-Fünfring so findet man, daß diese beiden Ebenen nahezu senkrecht aufeinander stehen. Die Normalen schließen einen Winkel von 97.6° ein. Zwei gleiche Ebenen, die so um eine gemeinsame Achse gegeneinander verdreht sind, daß sie ein D_2-symmetrisches Objekt bilden (z.B. ein Modell-Biphenyl [13]) würden im Rahmen des Modells von Nordio keinen Beitrag zur HTP haben, wenn sie senkrecht zueinander stehen und ihre Ordnung bezüglich der beiden C_2-Achsen senkrecht zur C_2-Achse, die entlang der Verbindungslinie der beiden Flächen liegt, gleich ist. Es erscheint unwahrscheinlich, daß der Anstieg der HTP von ca. 67 μm^{-1} (bei **5**, 25°C) auf 133 μm^{-1} (bei **7**, 25°C), also eine Verdopplung des Wertes, nur auf die Vergrößerung der dritten Ebene zurückzuführen ist. Bei **7** ist die gegenüber **4** grundsätzlich verschiedene Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst zu berücksichtigen, die in Kapitel 6.4. diskutiert wird.

In Bezug auf die Bedeutung der dritten Ebene für die HTP ist zu erwähnen, daß die Winkel, die die dritte Ebene mit der Ebene 1 (Naphthyl-Ring 1, C_1-C_{10}) und der Ebene 2 (Naphthyl-Ring 2, $C_{1'}$-$C_{10'}$) einschließt, bei allen verbrückten 1,1'-Binaphthylen addiert etwa 180° ergeben. Hier stellt sich die Frage ob sich die Effekte, die sich durch die Verdrillung der dritten Ebene gegen die Ebene 1 einerseits und gegen die Ebene 2 andererseits ergeben, gegenseitig kompensieren. Die Ergebnisse von Nordio geben Hinweise für eine solche Vermutung (siehe Abb. 27), die Frage kann jedoch gegenwärtig nicht beantwortet werden.

Da einige der beobachteten Effekte bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen weder auf LAM-Verhalten noch auf Änderungen des Diederwinkels θ oder die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors zurückzuführen sind, muß nach den vorliegenden Daten außer den beiden gegeneinander verdrillten Naphthyl-Einheiten ein weiteres

Chiralitätselement berücksichtigt werden, das unverbrückte 1,1'-Binaphthyle nicht besitzen: Eine dritte Ebene, die durch das Brückenatom und seine Substituenten gebildet wird.

6.4. Das Hauptachsensystem des Ordnungstensors g_{ijkl}

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine Erklärung für den Vorzeichenwechsel der HTP bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen und den starken Anstieg der HTP bei Verbindung **7** zu finden. Von der Verbindungsklasse der Aminoanthrachinone war bekannt, daß eine Änderung der Orientierung der Orientierungsachse x_3^* in bezug auf das Molekülgerüst zu einer Änderung der Größe und des Vorzeichens der HTP führen kann. Deshalb sollte bei der Substanzklasse der 1,1'-Binaphthyle der Einfluß der Orientierung der x_3^*-Achse auf die HTP untersucht werden.

6.4.1. Die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors g_{ijkl} in bezug auf das Molekülgerüst bei den Verbindungen 1 und 3 bis 7

Bei Verbindung **4** wurde aus den ^{2}H-NMR-Messungen ein Hauptachsensystem des Ordnungstensors erhalten, bei dem die x_3^*-Achse mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 4° einschließt (Drehung der x_3^*-Achse um die x_1-Achse um +4°, siehe Abb. 76) und die x_2^*-Achse entlang der C_2-Symmetrieachse liegt (siehe Abb. 72). Dieses Resultat wird durch die anisotrope UV-Spektroskopie gestützt (siehe Abb. 60 und 62). Im Bereich der ^1B_b-Bande besitzt der β-Übergang (A→A-Übergang), der in Richtung der C_2-Symmetrieachse (x_2^*-Richtung) polarisiert ist, einen kleinen positiven Anisotropiegrad von R = 0.034 bei 45767 cm^{-1} und der α-Übergang (A→B-Übergang), der in der x_1^*, x_3^*-Ebene polarisiert ist, einen kleinen negativen Anisotropiegrad von R = -0.070 bei 42553 cm^{-1}. Im Bereich der ^1L_a-Bande beobachtet man keine Exziton-Kopplung, weil die Übergänge in beiden Naphthyl-Gruppen, die in Richtung der kurzen Naphthyl-Achse polarisiert sind, parallel zueinander liegen. Der Anisotropiegrad ist in diesem Bereich sehr groß für die

Substanzklasse und erreicht bei T = 28°C im Maximum der Bande R = 0.265, was auf eine Polarisation in x_3^*-Richtung hinweist (siehe Tab. 67).

Zieht man die Verbindungen **5** und **6** zum Vergleich heran, so findet man für **5** im Rahmen der Meßgenauigkeit eine fast gleiche Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors; der Winkel zwischen der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung und der x_3^*-Achse beträgt 1° (Drehung der x_3^*-Achse um die x_1-Achse um -1°, siehe Abb. 76 und Abb. 73). Mit der anisotropen UV-Spektroskopie kann die Lage des Hauptachsensystems von **5** verifiziert werden, denn die Anisotropiegradspektren entsprechen im wesentlichen denen von Verbindung **4**. Im β-Übergang findet man einen kleinen positiven Anisotropiegrad von R = 0.066 bei 45662 cm^{-1} und im α-Übergang einen kleinen negativen Anisotropiegrad von R = -0.022, d.h. einen geringeren Absolutwert als bei **4**. Die Temperaturabhängigkeit des Anisotropiegrades von **4** und **5** ist im Bereich des α-Übergangs gleich, scheint sich aber im Bereich des β-Übergangs bei **5** im Vergleich mit **4** umzudrehen. Bei **6** findet man eine nahezu gleiche Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors, hier beträgt der Winkel zwischen der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung und der x_3^*-Achse 9° (Drehung der x_3^*-Achse um die x_1-Achse um -9°, siehe Abb. 76 und Abb. 74). Auch für Verbindung **6** bestätigen die Anisotropiegradspektren die Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors. Im β-Übergang beobachtet man wie bei **4** und **5** einen kleinen positiven Anisotropiegrad von R = 0.072 bei 45045 cm^{-1} und im α-Übergang einen Anisotropiegrad, der im Rahmen der Meßgenauigkeit fast gleich Null ist. Die Tatsache, daß man im α-Übergang keinen negativen Anisotropiegrad mehr beobachtet, könnte man damit erklären, daß die x_3^*-Achse aus der Naphthhyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herausgedreht ist und sich somit der x_3^*-Anteil am α-Übergang erhöht. Die Ursache für den deutlichen Anstieg der HTP bei Verbindung **6**, die dritte Ebene, wurde in Kapitel 6.3. schon diskutiert.

Im ^{2}H-NMR findet man bei Verbindung **7** im Vergleich zu **4** ein Kippen der Orientierungsachse x_3^* [57] in die Richtung der C_2-Symmetrieachse. Die x_2^*-Achse liegt in etwa parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung und schließt mit dieser einen Winkel von 1° ein (Drehung der x_2^*-Achse um die x_1-Achse um +1°, siehe Abb. 76). Auch dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der anisotropen UV-Spektroskopie. Im Bereich der ^1B_b-Bande findet man im β-Übergang mit R = +0.207 den größten

Anisotropiegrad in der ^1B_b-Bande aller untersuchten 1,1'-Binaphthyle. Dies spricht für eine Polarisation des β-Übergangs in der x_3^*-Richtung. Der α-Übergang ist dann in der x_1^*, x_2^*-Ebene polarisiert. Im Bereich der ^1L_a-Bande beobachtet man im Vergleich zu **4** einen deutlichen Rückgang des Anisotropiegrades auf R = +0.05 (siehe Tab. 67), was dafür spricht, daß dieser Übergang jetzt statt in x_3^*-Richtung in x_2^*-Richtung polarisiert ist. Vergleicht man die reduzierten UV-Spektren von Verbindung **4** und **7**, so zeigt sich auch dort das Kippen der Orientierungsachse. Wie in Kapitel 5.9. gezeigt, wird bei **4** der β-Übergang im Bereich der ^1B_b-Bande, der in Richtung der C_2-Symmetrieachse polarisiert ist, von der Tensorkoordinate ε_{22}^* bestimmt, entsprechend einer Polarisation dieses Übergangs in Richtung der x_2^*-Achse. Bei Verbindung **7** wird der β-Übergang durch die Tensorkoordinate ε_{33}^* bestimmt, was mit den Ergebnissen aus dem ^{2}H-NMR im Einklang steht, wo ein Kippen der Orientierungsachse x_3^* in die Richtung der C_2-Symmetrieachse gefunden wurde.

Bei **3** zeigen die Ergebnisse aus der ^{2}H-NMR-Spektroskopie, daß die Orientierungsachse x_3^* in der Ebene senkrecht zur C_2-Symmetrieachse aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herausgedreht ist und mit dieser einen Winkel von 96° einschließt (Drehung der x_3^*-Achse um die x_1-Achse um +96°, siehe Abb. 76). Im Vergleich mit **4** steht nach diesen Ergebnissen die Orientierungsachse x_3^* nahezu senkrecht auf der Richtung der Orientierungsachse von **4** (siehe Abb. 71 und 72). Die x_1^*-Achse und die x_2^*-Achse tauschen in bezug auf Verbindung **4** aus, d.h. die x_1^*-Achse liegt nun entlang der C_2-Symmetrieachse was auch bei der unverbrückten Verbindung **1** der Fall ist. Betrachtet man die Anisotropiegradspektren von **1** und **4** im Bereich der ^1L_a- und ^1B_b-Bande im Vergleich mit den Spektren von **3** findet man prinzipiell völlig unterschiedliche Ergebnisse. Im Bereich der ^1B_b-Bande gestaltet sich die Interpretation bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen schwierig, da im Vergleich mit den verbrückten 1,1'-Binaphthylen in den isotropen UV-Spektren und den Anisotropiegradspektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle die Aufspaltung des α- und β-Übergangs ungefähr um den Faktor zwei kleiner ist (siehe Tab. 57). Der Anisotropiegrad von **1** im Bereich der ^1B_b-Bande ist mit R = 0.109 der größte negative Wert aller untersuchten 1,1'-Binaphthyle. Bei **3** hingegen findet man im Bandenmaximum einen Wert, der im Rahmen der Meßgenauigkeit kaum von Null verschieden ist. Im Bereich der ^1L_a-Bande findet man bei **1** mit R = 0.340 den größten Anisotropiegrad aller untersuchten 1,1'-Binaphthyle (siehe Tab. 67), was mit einer

Polarisation dieses Übergangs in x_3^*-Richtung und damit dem Resultat aus der ^{2}H-NMR-Spektroskopie im Einklang steht (siehe Abb. 70). Bei **3** wäre dieser Übergang gemäß den Ergebnissen aus dem ^{2}H-NMR in x_2^*-Richtung polarisiert. Experimentell findet man einen sehr kleinen positiven Anisotropiegrad von R = 0.052, also fast um einen Faktor von sieben kleiner als bei **1**, was mit einer Polarisation in x_2^*-Richtung im Einklang stünde. Die Interpretation des Anisotropiegrades von **3** im Bereich der ^1B_b-Bande führt jedoch mit der gegebenen Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors zu Widersprüchen: Der β-Übergang wäre in x_1^*-Richtung polarisiert und müßte einen deutlich negativen Anisotropiegrad besitzen. Auch bei starker Überlagerung des α- und β-Übergangs sollte auf der kurzwelligen Seite der Bande der negative Anisotropiegrad dieses Übergangs erkennbar sein. Nimmt man an, daß die im ^{2}H-NMR gefundene Orientierung der x_3^*-Achse von der Tendenz her grundsätzlich richtig ist, d.h. daß sie in der Ebene senkrecht zur C_2-Symmetrieachse liegt und aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herausgedreht ist, aber die x_2^*-Achse entlang der C_2-Symmetrieachse liegt wie es bei Verbindung **4** der Fall ist, dann wären die Anisotropiegradspektren besser zu verstehen: Der β-Übergang wäre dann in x_2^*-Richtung polarisiert; ein Anisotropiegrad von Null stünde damit im Einklang. Der α-Übergang wäre in der x_1^*, x_3^*-Ebene polarisiert und die ^1L_a-Bande wäre ebenso in der x_1^*, x_3^*-Ebene polarisiert. Je nach Winkel zwischen der Orientierungsachse x_3^* und der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung, d.h. wenn man einen Wert von ca. 40° als Anhaltspunkt für die prinzipielle Lage der Orientierungsachse x_3^* ansieht, was man für den Winkel zwischen der Hauptträgheitsachse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung bei 1,1'-Binaphthyl in einer transoiden Konformation findet, könnten beide Übergänge, der α-Übergang der ^1B_b-Bande und die ^1L_a-Bande, ungefähr den gleichen Anisotropiegrad besitzen wie man es experimentell beobachtet.

Tab. 67. Anisotropiegrade im Bereich der ^1L_a-Bande der Verbindungen **1**, **3**, **4** und **7** bei T = 28°C (angegeben sind die maximalen Anisotropiegrade bei **1** und **3** bzw. die Anisotropiegrade für die Wellenzahl des Maximus ε_{max} bei **4** und **7**, vergl. Tab. 24, 25, 29 und 30).

Verbindung	**1**	**3**	**4**	**7**
R (^1L_a)	0.343	0.052	0.265	0.028

Trotz der Schwierigkeiten bei der Interpretation der anisotropen UV-Spektren mit dem aus der ^{2}H-NMR-Spektroskopie erhaltenen Hauptachsensystem des Ordnungstensors sprechen diese Ergebnisse dafür, daß das Hauptachsensystem des Ordnungstensors bei Verbindung **3** eine andere Orientierung in bezug auf das Molekülgerüst einnimmt als bei den anderen unverbrückten und auch verbrückten 1,1'-Binaphthylen. Eine Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst, die mit den Ergebnissen der anisotropen UV-Spektroskopie im Einklang stünde und die im Hinblick auf die Vorzeichenumkehr in der HTP plausibel wäre, würde vorliegen, wenn die Orientierungsachse x_3^* senkrecht zur C_2-Symmetrieachse stünde und signifikant aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herausgedreht wäre ohne daß die x_1^*-Achse und die x_2^*-Achse in bezug auf die Orientierung bei Verbindung **4** austauschen.

6.4.2. Einfluß der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors auf die HTP von 1,1'-Binaphthylen

Versucht man die Lage der Hauptachsensysteme in Beziehung zu den HTP-Werten zu setzen, so ist das Kippen der Orientierungsachse x_3^* in die Richtung der C_2-Symmetrieachse die Hauptursache für den großen HTP-Wert von Verbindung **7**. Dieser Befund ergibt sich auch aus den theoretischen Ergebnissen von Nordio für 1,1'-Binaphthyle mit großen Substituenten in 6,6'-Position (siehe Kap. 3.3.2.2.5.1.). Die Vergrößerung der dritten Ebene durch die Atomgruppierung O-CH_2-CH_2-O sollte keine große Auswirkung auf die Größe der HTP besitzen. Bei **5** führt die Einführung des Cyclohexyl-Substituenten zu einer Vergrößerung der HTP um 30 %, so daß man für **7** durch die Einführung des spiro-verknüpften Fünfrings

maximal einen Effekt in ähnlicher Größenordnung erwarten sollte, jedoch keine Verdopplung der HTP in bezug auf Verbindung **5**. Das bedeutet, daß das Kippen der Orientierungsachse für den Effekt maßgeblich verantwortlich ist. Hierbei ist zu beachten, daß durch das Kippen der Achse auch die dritte Ebene eine geänderte Orientierung in der Phase besitzt und sich somit auch die Größe des Effekts der dritten Ebene gegenüber **5** ändern könnte. Über die Größe dieses Effekts kann jedoch keine Aussage gemacht werden.

Der Vorzeichenwechsel in der HTP bei Verbindung **3**, könnte durch ein Drehen der Orientierungsachse x_3^* in der Ebene senkrecht zur C_2-Achse zustande kommen. Die Ergebnisse aus ^{2}H-NMR-Spektroskopie und anisotroper UV-Spektroskopie stehen jedoch im Widerspruch. Nimmt man an, daß die im ^{2}H-NMR gefundene Orientierung von der Tendenz her richtig ist, d.h. daß bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, die in 2,2'-Positon sterisch aufwendig substituiert sind, die Orientierungsachse aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herausdreht, so stünde dies im Einklang mit den von Nordio et al. auf theoretischem Weg gefundenen Ergebnissen, die umfassend in Kap. 3.3.2.2.5. dargestellt sind. Im Rahmen des dort vorgestellten Modells zeigt sich bei einer Variation des Diederwinkels θ ein Vorzeichenwechsel im Chiralitätsordnungsparameter *Q* und damit in der HTP von 1,1'-Binaphthylen. Allerdings ist erkennbar, daß die Tensorkoordinaten Q_{xx} und Q_{yy} des Helizitätstensors zwischen $0° \leq \theta \leq 180°$ nicht ihr Vorzeichen wechseln, sondern daß die Tensorkoordinaten des Ordnungstensors als Funktion von θ für den Vorzeichenwechsel verantwortlich sind (siehe Tab. 3). Nordio findet für 1,1'-Binaphthyl, daß bei einem Winkel von $\theta = 100°$ die Orientierungsachse beginnt, sich aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herauszudrehen, wodurch sich durch veränderte Tensorkoordinaten S_{ii} bzw. g^*_{ii33} ein Vorzeichenwechsel der HTP ergibt. Dieser Sachverhalt, also der Einfluß der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors auf die HTP, heißt in der von Kuball et al. entwickelten Sprache, daß durch die Anisotropie des intermolekularen Chiralitätstransfers eine chirale Nullstelle entsteht.

Demzufolge scheint es prinzipiell unmöglich, ein verbrücktes 1,1'-Binaphthyl mit der Grundstruktur von Verbindung **4** (d.h. mit einem Siebenring als strukturbestimmendem Element) zu finden, das eine Umkehr des Vorzeichens der HTP in bezug auf die Korrelation von Gottarelli aufweist, da bei einer solchen Verbindung kein Substitutionsmuster vorstellbar ist, das zu einer Orientierungsachse führt, die senkrecht zur C_2-Achse steht und siginifikant aus der Richtung der Naphthyl-Naphthyl-Bindung herausgedreht ist.

6.5. Einfluß von θ, LAM-Verhalten, dritter Ebene und Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors auf die HTP von 1,1'-Binaphthylen

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß vier Größen bei der Diskussion der HTP von 1,1'-Binaphthylen zu berücksichtigen sind. Dabei konnte durch Vergleich der HTP-Werte, der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors und der Diederwinkel θ von **4**, **5**, **6** und **7** gezeigt werden, daß bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen eine dritte Ebene als zusätzliches Chiralitätselement die HTP erhöhen kann. Zum LAM-Verhalten bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen konnte nur ein kleiner Beitrag geleistet werden, es gibt jedoch Hinweise, daß dieses Verhalten, das für 9,9'-Bianthryle und Biphenyle nachgewiesen wurde, auch bei 1,1'-Binaphthylen eine Rolle spielt. Es wurde nachgewiesen, daß der Diederwinkel θ nicht im Sinne der Interpretation von Gottarelli zur Erklärung des Vorzeichenwechsels bei der HTP unverbrückter 1,1'-Binaphthyle herangezogen werden kann. Nach dem jetzigen Stand der Analyse, insbesondere im Hinblick auf die im nächsten Kapitel zu diskutierende quantitative Beschreibung der HTP über einen nicht-spurlosen Chiralitätswechselwirkungstensor und unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Nordio et al., hat der Diederwinkel θ wenn überhaupt nur einen sehr geringen direkten Einfluß auf die HTP. Vielmehr wirkt sich der Diederwinkel θ stark auf die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug zum Molekülgerüst aus, die wiederum einen starken Einfluß auf die HTP hat (Anisotropie des intermolekularen Chiralitätstransfers). Im nächsten Kapitel wird für die untersuchten 1,1'-Binaphthyle dieser Einfluß quantitativ anhand experimenteller Daten untersucht.

6.6. Der Versuch einer quantitativen Beschreibung der HTP

Mit Hilfe des in Kapitel 3.3.2.2.5. vorgestellten Modells von Nordio et al. können insbesondere für inhärent dissymmetrische Moleküle, für die es keinen intramolekularen Chiralitätstransfer gibt, Chiralitätsordnungsparameter *Q* berechnet werden, die im Vorzeichen mit der HTP übereinstimmen und innerhalb homologer Reihen von Verbindungen (verbrückte Biphenyle [12] und 6,6'-disubstituierte verbrückte 1,1'-Binaphthyle [14]) auch Tendenzen in der HTP richtig wiedergeben. Die HTP erhält man innerhalb dieses Modells aus dem Chiralitätsordnungsparameter *Q* gemäß Gleichung (138)

$$\mathrm{HTP} = \frac{\mathrm{RT}\varepsilon}{2\pi k_{22} v_m} Q \qquad (138)$$

Der Vorfaktor von *Q* soll gemäß Nordio et al. in der Größenordnung von eins [12] bzw. zwischen eins und zwei liegen [14]. Für die 6,6'-disubstituierten 1,1'-Binaphthyle wurde von Nordio aus der Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen berechneten *Q*-Werten und experimentellen HTP-Werten ein Skalierungsfaktor von 1.2 gefunden (siehe Kap. 3.3.2.2.5. und Abb. 33) was laut Nordio für einen Alkyl-cyano-biphenyl Flüssigkristall mit k_{22} = 2-3 * 10^{-12} N, $v_m = 3 * 10^{-4}$ m^3 mol^{-1} und ε = 0.04 - 0.06 $Å^{-2}$ ein realistischer Wert ist. Setzt man bei T = 45°C (318.15 K) für k_{22} = 2.5 * 10^{-12} N und für ε = 0.05 $Å^{-2}$ ein, so erhält man einen Faktor von 2.81. Zieht man den Vergleich zwischen den berechneten Werten des Chiralitätsordnungsparameters *Q* und den experimentellen HTP-Werten (siehe Tab. 7, Kap. 3.3.2.2.5.) so zeigt sich, daß mit diesem Faktor die HTP-Werte aus den *Q*-Werten im Rahmen des Modells zu groß erhalten werden.

Aus dem Modell von Nordio folgt, daß die Chiralität des Systems - gemessen am Chiralitätsordnungsparameter *Q* - verschwindet, wenn die Ordnung des Dotierstoffs gleich Null wird. Natürlich kann keine HTP mehr gemessen werden, wenn eine induziert cholesterische Phase den Klärpunkt überschritten hat, also in eine isotrop dissymmetrische Phase übergegangen ist und somit Wirt und Gast isotrop vorliegen. Allerdings kann 1.) in einer anisotropen Wirtsphase auch ein isotrop verteilter Dotierstoff eine helikale Struktur induzieren, was durch das Modell von Nordio nicht beschrieben werden kann und 2.) sollte im

Rahmen eines Modells auch im isotropen Zustand nicht die gesamte Chiralität des Systems verschwinden, da die Chiralität der Dotierstoffmoleküle in der isotrop dissymmetrischen Phase nach wie vor vorhanden ist. Da es sich beim Helizitätstensor Q_{ij} um einen spurlosen Tensor handelt, ist beim Modell von Nordio im Fall einer isotropen Verteilung des Dotierstoffes in der anisotropen Phase keine Chiralität mehr vorhanden. Im Folgenden wird in Ermangelung eines besseren prägnanten Ausdrucks für den Sachverhalt, daß ein in einer anisotropen Phase isotrop verteilter Dotierstoff eine Helix induzieren kann, der Ausdruck „isotroper Anteil“ der HTP benutzt.

Die experimentell gefundene starke Anisotropie des intermolekularen Chiralitätstransfers legt den Schluß nahe, daß für eine Beschreibung der HTP eine tensorielle Größe zu verwenden ist. Das Modell von Nordio ist demnach vom Ansatz her die richtige Beschreibungsform der HTP. Es stellt sich jedoch die Frage wie ein „isotroper Anteil“, d.h. ein Anteil am Effekt, der durch einen isotrop verteilten Dotierstoff in der anisotropen Phase zustande kommt, berücksichtigt werden kann, da Dotierstoffe bekannt sind, die eine HTP besitzen obwohl ihre Ordnung sehr klein ist, bzw. die Dotierstoffe ungeordnet sind. Auch die theoretische Beschreibung einer statischen Störung in einer nematischen Phase, die durch ein eingelagertes Fremdmolekül verursacht wird, von de Gennes [119], gibt dazu Anlaß, einen „isotropen Anteil“ zu berücksichtigen. Grundzüge des Modells von de Gennes sind im Anhang dargestellt (Kap. 9.5.).

Geht man nun zur quantitativen Beschreibung der HTP analog zu der Beschreibung von optischen Effekten anisotroper Systeme wie dem ACD (Zirkulardichroismus anisotroper Proben), die Kuball et al. eingeführt haben [113,114], von der Gleichung

$$\mathrm{HTP} = M_{33} = \sum_{ij} W_{ij} g_{ij33} \,, \qquad (139)$$

aus, wobei M_{33} die makroskopische Meßgröße ist, dann ist in der tensoriellen Größe W_{ij} nicht nur die anisotrope Moleküleigenschaft Chiralität enthalten sondern auch ein Faktor, der die anisotrope Wechselwirkung des chiralen Moleküls und dem Lösungsmittel beschreibt. Der chirale Wechselwirkungstensor W_{ij} kann dargestellt werden als das Produkt aus zwei Tensoren C_{ir} und L_{rj} mit

$$W_{ij} = C_{ir} L_{rj} . \tag{140}$$

Der Tensor C_{ir} beschreibt dann die Chiralität des Moleküls und entspricht formal dem Helizitätstensor Q_{ij} von Nordio und der Tensor L_{rj} beschreibt die Wechselwirkung des chiralen Moleküls mit der Phase. Diese Zerlegung des chiralen Wechselwirkungstensors W_{ij} in zwei Anteile soll jedoch hier nicht weiter diskutiert werden. Festzustellen bleibt, daß bei der weiteren Beschreibung unterschiedliche Ordnungen der Wirtsphase nur insofern berücksichtigt werden, als sich eine veränderte Wirtsordnung zum Teil auf die Gastordnung abbildet. Aufgrund der Tatsache, daß die HTP nur relativ schwach vom Ordnungszustand des Wirtes abhängt [19] und sich die Wirtsordnung bei den hier betrachteten Systemen mit unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen nicht stark ändert, was aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie bekannt ist [92], sollte diese Annahme hier nicht zu Problemen führen.

Da die Spur des Ordnungstensors g^*_{ij33} gleich eins ist, kann man

$$g^*_{1133} = 1 - g^*_{2233} - g^*_{3333} \tag{141}$$

in Gleichung (139) einsetzen und erhält damit

$$HTP = W^*_{11} + (W^*_{22} - W^*_{11}) g^*_{2233} + (W^*_{33} - W^*_{11}) g^*_{3333} . \tag{142}$$

Führt man statt der g^*_{ii33} die Ordnungsparameter S^* und D^* ein, dann erhält man

$$HTP = \frac{1}{3} W + \frac{1}{\sqrt{3}} (W^*_{22} - W^*_{11}) D^* + (W^*_{33} - \frac{1}{3} W) S^* . \tag{143}$$

Die Beschreibung der HTP nach Nordio ist durch Gleichung (144) gegeben:

$$HTP = -\frac{RT\varepsilon}{2\pi k_{22} v_m} \sqrt{\frac{2}{3}} (Q_{xx} S_{xx} + Q_{yy} S_{yy} + Q_{zz} S_{zz}) . \tag{144}$$

Die Gleichung (144) kann auf die Form

$$y_i = \beta_1' x_{i1} + \beta_2' x_{i2} \tag{145}$$

gebracht werden, wobei i für eine Temperatur i steht. Im Folgenden wird diese Beschreibung als Modell ohne Achsenabschnitt bezeichnet. Dies ist die Beschreibung der HTP nach Nordio, d.h. in dieser Darstellung kann ein isotrop verteilter Dotierstoff keine HTP besitzen.
Die Gleichungen (142) und (143) besitzen die Form

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2}. \tag{146}$$

Diese Beschreibung wird im Folgenden als „Modell mit Achsenabschnitt“ bezeichnet. Mit Gleichung (142) und Gleichung (143) kann auch der Fall beschrieben werden, daß ein isotrop verteilter Dotierstoff eine HTP besitzt.
In Matrixschreibweise lauten die Gleichungen (145) und (146)

$$\underline{y} = \underline{\underline{X}}\underline{\beta}. \tag{147}$$

Sind die Werte von y_i und x_i, also der HTP und der Tensorkoordinaten des Ordnungstensors, temperaturabhängig bekannt, können die Werte β_1' und β_2' bzw. β_0, β_1 und β_2 mit Hilfe einer multiplen Regression ermittelt werden. Das mathematische Verfahren zur multiplen Regression ist in [116] beschrieben, eine Darstellung der Anwendung des Verfahren zur Bestimmung der Tensorkoordinaten des Absorptionstensors ε_{ii}^* (siehe dazu auch Kap. 5.9.) und des Zirkulardichroismustensors $\Delta\varepsilon_{ii}^*$ findet sich in der Dissertation von J. Brechtel [95]. Die Tensorkoordinaten des Tensors W_{ij} erhält man aus den Parametern der multiplen Regression. Bei dem Modell ohne Achsenabschnitt gilt:

$$W_{11}^*' = \frac{-\sqrt{3}\beta_1' - \beta_2')}{2}, \tag{148}$$

$$W_{22}^*' = \frac{\sqrt{3}\beta_1' - \beta_2')}{2} \tag{149}$$

und

$$W_{33}^{*}{}' = \beta_2^{'}. \tag{150}$$

Für die Tensorkoordinaten, die man aus dem Modell mit Achsenabschnitt erhält, gilt:

$$W_{11}^{*} = \beta_0, \tag{151}$$

$$W_{22}^{*} = \beta_1 + W_{11}^{*} \tag{152}$$

und

$$W_{33}^{*} = \beta_2 + W_{11}^{*}, \tag{153}$$

wobei die Tensorkoordinaten W_{ii}^{*} immer auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors bezogen sind. Das Verfahren zur Tensorkoordinatenzerlegung wurde unter Verwendung experimenteller Ordnungsparameter und experimenteller HTP-Werte bei den unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, angewendet. Zunächst sollte die Frage beantwortet werden, mit welchem der beiden Modelle eine gute Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der experimentellen HTP-Werte möglich ist. Weiterhin wurde das Verfahren auf Phenyl- und Cyclohexyl-substituierte Aminoanthrachinone angewendet. Die dazu verwendeten HTP-Werte wurden der Dissertationen von H. Brüning [69] und H. Friesenhan [98] entnommen und die Tensorkoordinaten des Ordnungstensors der Verbindungen der Dissertation von R. Kolling [120].

6.6.1. Anwendung des Verfahrens zur Tensorkoordinatenzerlegung des Chiralitätswechselwirkungstensors bei unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen

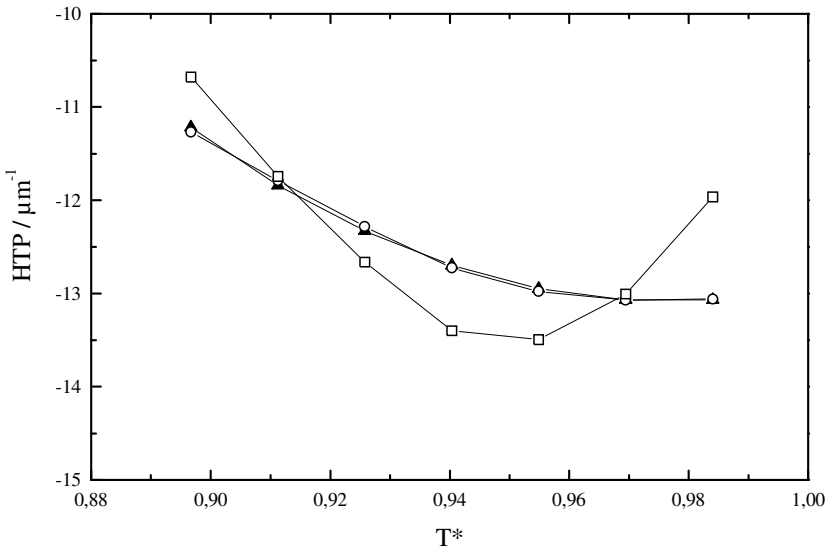


Abb. 86. Vergleich der experimentellen HTP-Werte (▲) von *R*-**1** mit den rückgerechneten HTP-Werten gemäß Gleichung (144) und (143) unter Verwendung der β-Werte bzw. der Tensorkoordinaten W_{ii}^{*} aus den multiplen Regressionen ohne Achsenabschnitt (**,** Gleichung (144)) und mit Achsenabschnitt (, Gleichung (143)).

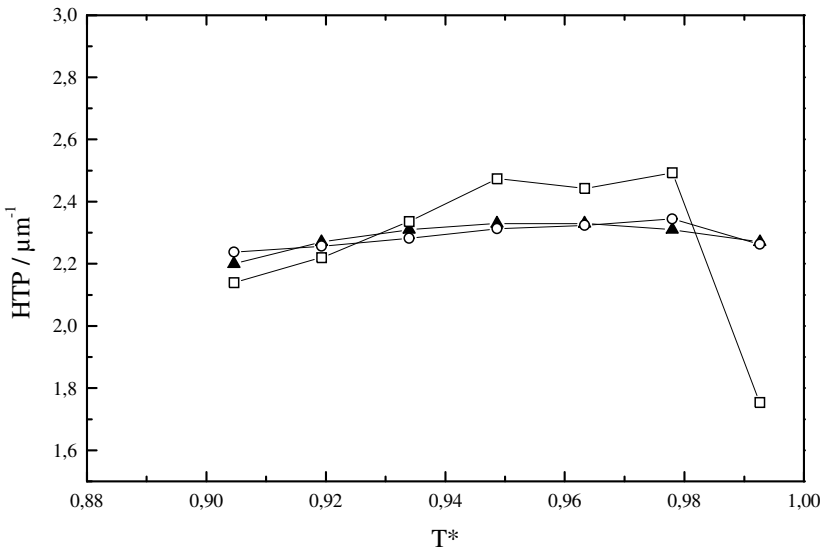


Abb. 87. Vergleich der experimentellen HTP-Werte (▲) von *R*-**3** mit den rückgerechneten HTP-Werten gemäß Gleichung (144) und (143) unter Verwendung der β-Werte bzw. der Tensorkoordinaten W_{ii}^{*} aus den multiplen Regressionen ohne Achsenabschnitt (**,** Gleichung (144)) und mit Achsenabschnitt (, Gleichung (143)).

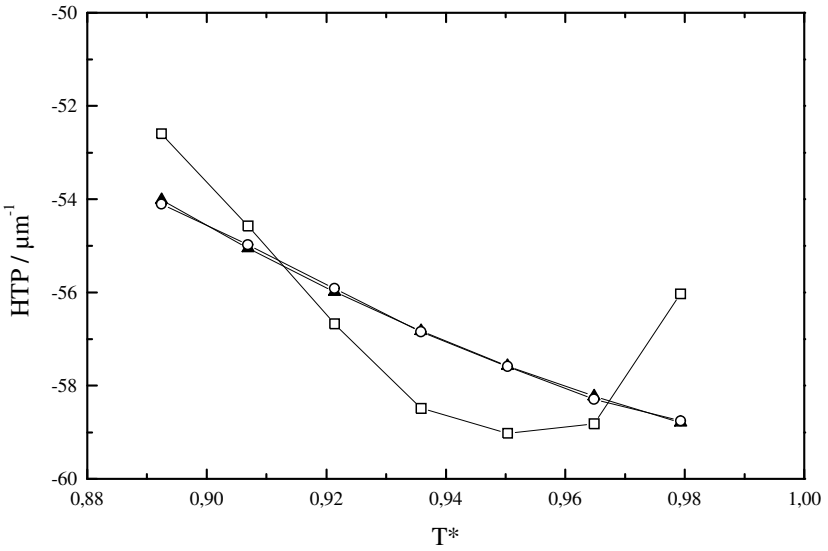


Abb. 88. Vergleich der experimentellen HTP-Werte (▲) von *R*-**4** mit den rückgerechneten HTP-Werten gemäß Gleichung (144) und (143) unter Verwendung der β-Werte bzw. der Tensorkoordinaten W_{ii}^{*} aus den multiplen Regressionen ohne Achsenabschnitt (**,** Gleichung(144)) und mit Achsenabschnitt (, Gleichung (143)).

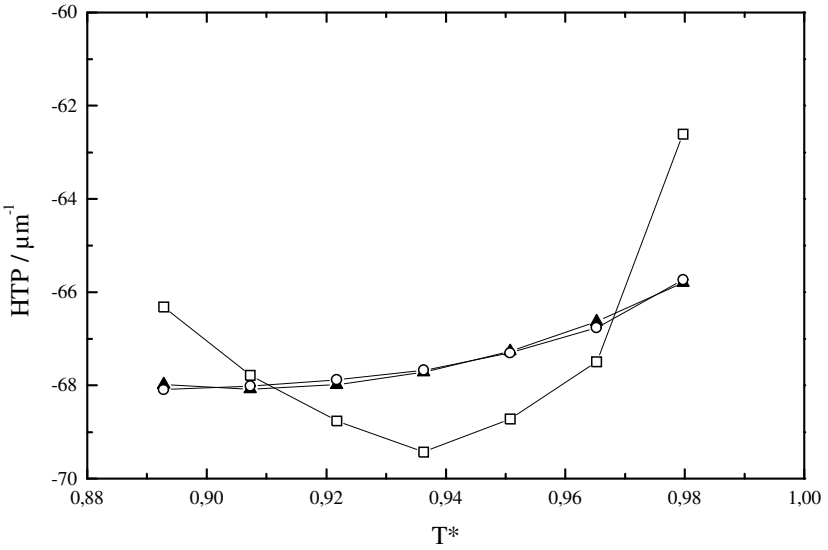


Abb. 89. Vergleich der experimentellen HTP-Werte (▲) von *R*-**5** mit den rückgerechneten HTP-Werten gemäß Gleichung (144) und (143) unter Verwendung der β-Werte bzw. der Tensorkoordinaten W_{ii}^{*} aus den multiplen Regressionen ohne Achsenabschnitt (**,** Gleichung (144)) und mit Achsenabschnitt (, Gleichung (143)).

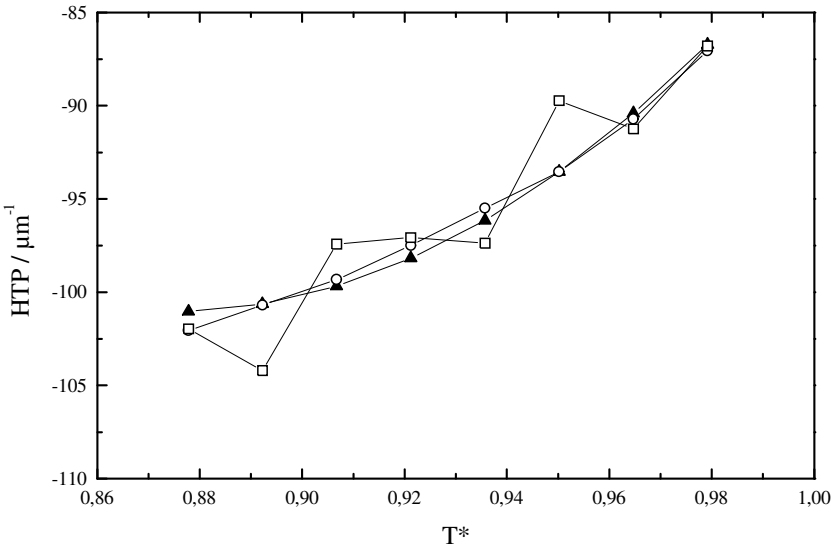


Abb. 90. Vergleich der experimentellen HTP-Werte (▲) von *R*-**6** mit den rückgerechneten HTP-Werten gemäß Gleichung (144) und (143) unter Verwendung der β-Werte bzw. der Tensorkoordinaten W_{ii}^{*} aus den multiplen Regressionen ohne Achsenabschnitt (**,** Gleichung (144)) und mit Achsenabschnitt (, Gleichung (143)).

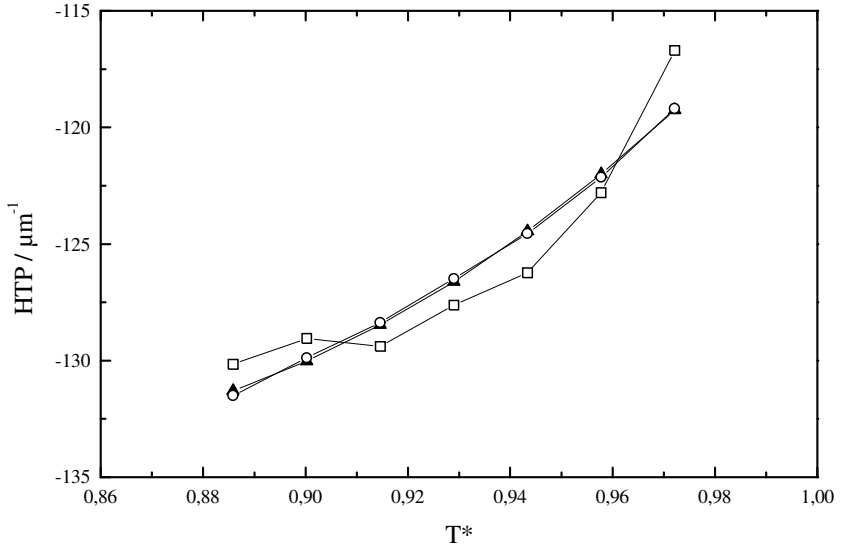


Abb. 91. Vergleich der experimentellen HTP-Werte (▲) von *R*-**7** mit den rückgerechneten HTP-Werten gemäß Gleichung (144) und (143) unter Verwendung der β-Werte bzw. der Tensorkoordinaten W_{ii}^{*} aus den multiplen Regressionen ohne Achsenabschnitt (**,** Gleichung (144)) und mit Achsenabschnitt (, Gleichung (143)).

Man erkennt, daß die Temperaturabhängigkeit der experimentellen HTP-Werte wesentlich besser durch das Modell mit Achsenabschnitt angepaßt werden kann. Die Anpassungen, die nach dem Modell von Nordio mit der Gleichung (144) bzw. (145) und demnach mit zwei freien Parametern durchgeführt wurden, zeigen für alle Verbindungen eine starke systematische Abweichung, die darauf zurückzuführen ist, daß mit Gleichung (144) die HTP Null wird, wenn die Ordnung des Gastes gegen Null geht. Die Anpassungen nach Gleichung (143) zeigen keine systematischen Abweichungen und liegen bei allen Verbindungen innerhalb der Fehlergrenze (Fehler der HTP-Messung maximal 3%, siehe Kapitel 5.4.). Die Temperaturabhängkeit der HTP wird für alle Verbindungen, d.h. auch für verschieden gekrümmte Kurven, ausgezeichnet wiedergegeben.
Dieses Resultat legt den Schluß nahe, daß nur mit einem Modell mit Achsenabschnitt, also drei freien Parametern und einem nicht spurlosen Tensor W_{ij}, die temperaturabhängige HTP-Kurve richtig beschrieben wird. In den nachfolgenden Tabellen sind die Tensorkoordinaten, die aus den beiden multiplen Regressionen erhalten wurden, tabellarisch dargestellt.

Tab. 68. Werte β_1' und β_2' aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (144) bzw. Gleichung (145) (Modell ohne Achsenabschnitt) und daraus berechnete Tensorkoordinaten W_{11}^{*}', W_{22}^{*}' und W_{33}^{*}' der 1,1'-Binaphthyle *R*-**1** und *R*-**3** bis *R*-**7**.

Verbindung	β_1'	β_2'	W_{11}^{*}'	W_{22}^{*}'	W_{33}^{*}'
R-**1**	-189.51	31.38	148.43	-179.81	31.38
R-**3**	68.34	-22.12	-48.12	70.23	-22.12
R-**4**	-607.03	327.46	361.97	-689.43	327.46
R-**5**	-1227.23	1022.94	551.34	-1574.28	1022.94
R-**6**	3851.17	-6998.91	164.24	6834.67	-6998.91
R-**7**	-839.67	197.49	628.43	-825.92	197.49

Da sich gezeigt hat, daß mit den multiplen Regressionen nach dem Modell ohne Achsenabschnitt die Temperaturabhängigkeit der HTP-Werte wesentlich schlechter beschrieben wird, sollen die Werte aus diesen multiplen Regressionen, die formal dem Modell von Nordio entsprechen, hier nicht weiter diskutiert werden.

Tab. 69. Werte β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (Modell mit Achsenabschnitt) der 1,1'-Binaphthyle *R*-**1** und *R*-**3** bis *R*-**7**.

Verbindung	β_0	β_1	β_2
R-**1**	35.58	-108.77	-29.88
R-**3**	-5.63	19.63	3.49
R-**4**	-1.07	-201.37	42.41
R-**5**	12.60	-220.08	15.73
R-**6**	45.69	-247.47	-82.96
R-**7**	-62.72	82.20	-183.00

Tab. 70. Experimentelle HTP-Werte bei T = 45°C, mit den Werten β_0, β_1 und β_2 (siehe Tabelle 69) aus der multiplen Regression zurückgerechnete HTP-Werte für T = 45°C, Tensorkoordinaten W^*_{11}, W^*_{22} und W^*_{33} sowie der Wert W/3 aus der Spur des Tensors W_{ij} der 1,1'-Binaphthyle *R*-**1** und *R*-**3** bis *R*-**7**. (Modell mit Achsenabschnitt, multiple Regression nach Gleichung (142) bzw. Gleichung (146)).

Verbindung	$HTP_{Rück}$ / T = 45°C	HTP_{exp} / T = 45°C	W/3	w^*_{11}	w^*_{22}	w^*_{33}
R-**1**	-12.28	-12.33	-10.64	35.58	-73.19	5.70
R-**3**	2.28	2.31	2.07	-5.63	14.00	-2.14
R-**4**	-55.91	-55.99	-54.05	-1.07	-202.44	41.34
R-**5**	-67.88	-67.99	-55.52	12.60	-207.49	28.33
R-**6**	-97.49	-98.19	-64.45	45.69	-201.78	-37.27
R-**7**	-128.37	-128.46	-96.32	-62.72	19.48	-245.72

Tab. 71. Tensorkoordinaten des Ordnungstensors $\overset{*}{g}_{1133}$, $\overset{*}{g}_{2233}$ und $\overset{*}{g}_{3333}$ der 1,1'-Binaphthyle **1** und **3** bis **7,** die für T = 45°C aus den experimentellen Tensorkoordinaten aus dem ^{2}H-NMR durch lineare Interpolation erhalten wurden.

Verbindung	$\overset{*}{g}_{1133}$ (T = 45°C)	$\overset{*}{g}_{2233}$ (T = 45°C)	$\overset{*}{g}_{3333}$ (T = 45°C)
R-**1**	0.11042	0.26977	0.61981
R-**3**	0.14374	0.30525	0.55101
R-**4**	0.10198	0.38121	0.51681
R-**5**	0.10755	0.40081	0.49164
R-**6**	0.13002	0.43159	0.43839
R-**7**	0.11079	0.36606	0.52315

Für eine Diskussion und eine spätere Begriffsbildung ist es hilfreich, sich die Bedeutung des Terms W/3 zu vergegenwärtigen. Dieser Term entspricht der HTP, die man für einen Dotierstoff beobachten würde, wenn dieser isotrop in der anisotropen nematischen Phase verteilt wäre.

Analysiert man die Tensorkoordinaten aus der multiplen Regression mit Achsenabschnitt, so ist auffallend, daß die Werte von W/3 das Vorzeichen der HTP und auch die Größenverhältnisse mit bemerkenswerter Genauigkeit wiedergegeben. Praktisch alle Besonderheiten, die bei den untersuchten 1,1'-Binaphthylen in den HTP-Messungen gefunden wurden, d.h. Vorzeichenwechsel bei *R*-**3**, sehr große Werte bei *R*-**7**, kleinere Werte bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, finden sich auch in den Werten von W/3, wie man durch Vergleich der grau unterlegten Werte in Tabelle 70 erkennen kann. Dies bedeutet, daß die Lage der temperaturabhängigen HTP-Kurve im wesentlichen von der Größe W/3 bestimmt wird und der anisotrope, ordnungsabhängige Teil nur für die Krümmung der Kurven verantwortlich ist und zu einer relativ geringen Verschiebung der temperaturabhängigen HTP-Kurven führt. Dieser Sachverhalt ist in den nachfolgenden graphischen Darstellungen gut zu erkennen. Da die Beschreibung der HTP über eine tensorielle Größe ungewohnt ist, sind in

den Abbildungen 92 und 93 die S^*-Anteile, D^*-Anteile und Anteile von W/3 am Effekt für den gesamten Bereich der Ordnung von $S^* = 0$ bis $S^* = 1$ dargestellt, weil so einige Sachverhalte und Tendenzen besser erkennbar sind. Die entsprechenden Abbildungen für die hier nicht dargestellten Verbindungen sind dem Anhang zu entnehmen (Kap. 9.5.). Zum besseren Verständnis der dargestellten Abhängigkeiten sind in Tabelle 72 die Ordnungsparameter S^* und D^* der untersuchten Verbindungen gegenübergestellt.

Tab. 72. Ordnungsparameter S^* und D^* der 1,1'-Binaphthyle **1** und **3** bis **7** aus dem ^{2}H-NMR angegeben für die niedrigste gemessene Temperatur T = 27.4°C.

Verbindung	S*	D*
1	0.511	0.135
3	0.350	0.141
4	0.314	0.254
5	0.266	0.277
6	0.179	0.299
7	0.312	0.228

Analysiert man die Ordnungsparameter S^* und D^* im Hinblick auf ihren Zusammenhang mit den Molekülformen der untersuchten Verbindungen, so ergibt sich für die verbrückten Verbindungen **4**, **5** und **6** ein Bild, das unter Berücksichtigung des Länge/Breite-Verhältnisses der Verbindungen plausibel erscheint. Der Ordnungsparameter S^* nimmt in der Reihe **4**, **5**, **6** kontinuierlich ab und D^* nimmt kontinuierlich zu. Da die Orientierungsachse bei allen drei Verbindungen in etwa entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung liegt, die Substitutenten bei **5** und besonders bei **6** die Moleküle im Vergleich zu **4** aber senkrecht zur Orientierungachse verlängern, sollte man auch genau diesen Effekt erwarten. Bei **7**, mit einem großen Länge/Breite-Verhältnis, kippt die Orientierungsachse in die Richtung der C_2-Symmetrieachse. Der Wert von D^* ist der kleinste aller verbrückten Verbindungen, S^* ist jedoch „nur“ genauso groß wie der Wert von S^* bei Verbindung **4**. Aufgrund des größeren Länge/Breite-Verhältnisses von **7** hätte man einen größeren Wert von S^* erwarten können.

Die Ordnungsparameter S^* der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle sind größer als die der verbrückten Verbindungen und die Ordnungsparameter D^* sind nahezu um einen Faktor zwei kleiner als die der verbrückten Verbindungen. Für Verbindung **1** läßt sich der große Ordnungsparameter S^* verstehen, wenn man davon ausgeht, daß die Verbindung in Lösung überwiegend in einer transoiden Konformation vorliegt. Das Länge/Breite-Verhältnis eines unverbrückten 1,1'-Binaphthyls in einer transoiden Konformation ist größer als das eines verbrückten 1,1'-Binaphthyls in einer cisoiden Konformation.

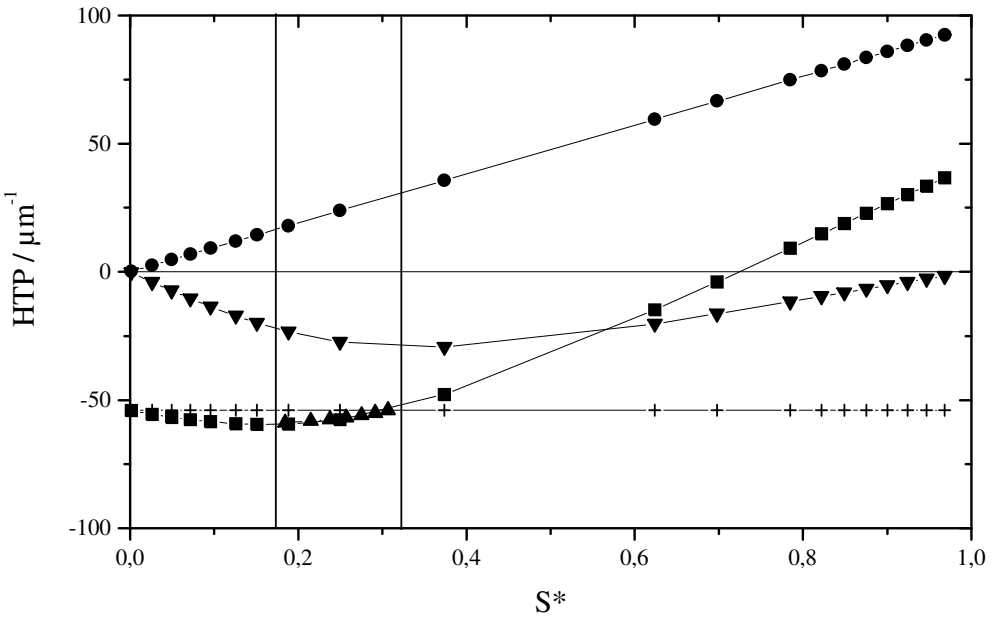


Abb. 92. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**4** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W^*_{11}, W^*_{22} und W^*_{33} berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (,$(W^*_{33}-\frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W^*_{22}-W^*_{11})D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■). Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt.

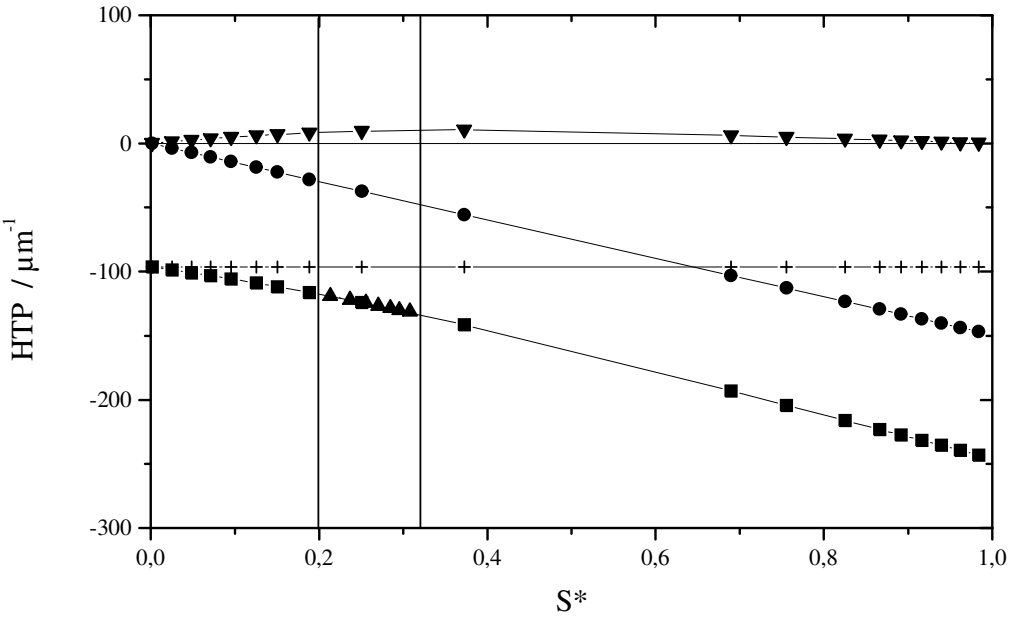


Abb. 93. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**7** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W^*_{11}, W^*_{22} und W^*_{33} berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (, $(W^*_{33} - \frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W^*_{22} - W^*_{11})D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■). Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt.

Die Abbildungen zeigen noch einmal klar, daß der Term W/3, der der HTP entspricht, die mit einer isotropen Verteilung des Dotierstoffes erhalten werden könnte, für die Lage der HTP-Kurve bestimmend ist. Die Krümmung wird durch den D*-Anteil verursacht, wobei die Änderung der Wirtsordnung mit der Temperatur hier nicht berücksichtigt wurde. Da die Krümmung, die hier im D*-Anteil gefunden, letztlich durch eine Abbildung der δ-Kurven von Luckhurst verursacht wird, ist offensichtlich, daß die Temperaturabhängigkeiten, die für verschiedene Dotierstoffe gefunden werden, sich nicht stark unterscheiden, da sie im Rahmen des hier entwickelten Modells immer auf die gleiche Ursache zurückführbar sind. Für D* = 0 würde man entsprechend keine Krümmung der HTP-Kurve beobachten. Verbindung *R*-**4** und *R*-**7** besitzen verschiedene Krümmungen, was durch die Anpassungen ausgezeichnet wiedergegeben wird. Eine von oben konvexe Kurve wird erhalten wenn $g^*_{2233} > g^*_{1133}$ ist und eine von oben konkave Kurve wenn $g^*_{2233} < g^*_{1133}$. Unter Berücksichtigung der Konvention

für die g^*_{ii33}, Gleichung (20), bedeutet letzterer Fall einen Austausch einer der Hauptachsen des Ordnungstensors. Genau dieser Sachverhalt wurde für *R*-**7** in bezug auf *R*-**4** sowohl im ^{2}H-NMR als auch in der anisotropen UV-Spektroskopie gefunden. Dies bedeutet, daß im Fall der 1,1'-Binaphthyl-Verbindungen *R*-**4** und *R*-**7** das Kippen der Orientierungsachse [57] an der Krümmung der Kurve erkennbar ist.

Die Lage der Hauptachsensysteme des Ordnungstensors bei den untersuchten 1,1'-Binaphthylen ist im Überblick in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Als Referenz wurde Verbindung **4** gewählt. Bei dieser Verbindung liegt die x^*_3-Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung und die x^*_2-Achse parallel zur C_2-Symmetrieachse.

Tab. 73. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors x^*_i in bezug auf die Lage der Hauptachsen bei Verbindung **4**. Die Lage der Hauptachsen bei dieser Verbindung ist in Abbildung 72 graphisch dargestellt. Die x^*_3-Achse liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung und die x^*_2-Achse entlang der C_2-Symmetrieachse. Die bezüglich **4** vertauschten Achsen sind grau unterlegt.

Verbindung	Achse	Achse	Achse
R-**4**	x^*_1	x^*_2	x^*_3
R-**1**	x^*_2	x^*_1	x^*_3
R-**3**	x^*_3	x^*_1	x^*_2
R-**5**	x^*_1	x^*_2	x^*_3
R-**6**	x^*_1	x^*_2	x^*_3
R-**7**	x^*_1	x^*_3	x^*_2

Wie man in den Abbildungen 92 und 93 erkennen kann, wird bei hoher Ordnung der S^*-Anteil den Effekt bestimmen. Bei Verbindung *R*-**4** führt der positive S^*-Anteil dazu, daß eine Helixinversion bei ca. $S^* = 0.7$ gefunden werden könnte, was experimentell schwer zu realisieren ist, aber eine interessante Fragestellung für zukünftige Untersuchungen wäre.

Außer der Darstellung der S^*-Anteile, D^*-Anteile und Anteile von W/3 ist auch eine Darstellung nützlich, die die Anisotropie dieser tensoriellen Eigenschaft der HTP zeigt. Dies

ist möglich, wenn man die Anteile am Gesamteffekt gemäß Gleichung (139), also die Produkte $g^*_{ii33}W^*_{ii}$, darstellt. Ist die einer Tensorkoordinate W^*_{ii}, d.h. einer Achse i zugeordnete Tensorkoordinate des Ordnungstensors g^*_{ii33} gleich eins, so ist die Größe W^*_{ii} wie auch z.B. $\Delta\varepsilon^*_{ii}$ eine Chiralitätsmessung, weil die Moleküle um diese Achse eine rotationssymmetrische Verteilung besitzen. Dies gilt auch, wenn die Moleküle mindestens eine C_3-Symmetrie bezüglich dieser Achse besitzen. Für die Verbindungen *R*-**4** und *R*-**7** sind die Anteile von $g^*_{ii33}W^*_{ii}$ in den Abbildungen 94 und 95 dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen aller Verbindungen sind dem Anhang zu entnehmen (Kap. 9.6.).

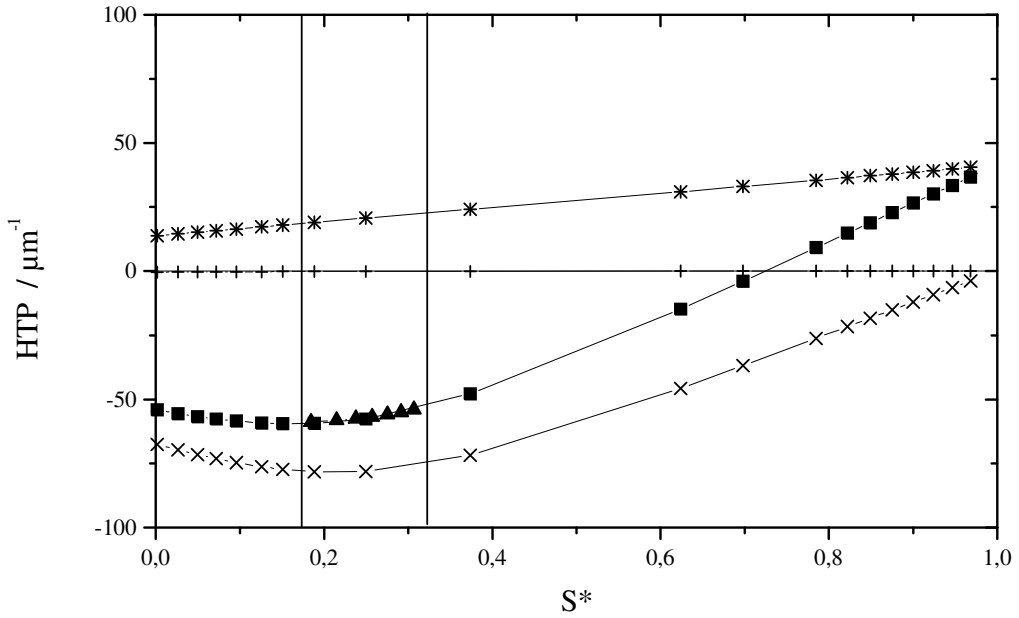


Abb. 94. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**4** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**4** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{22}g^*_{2233}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

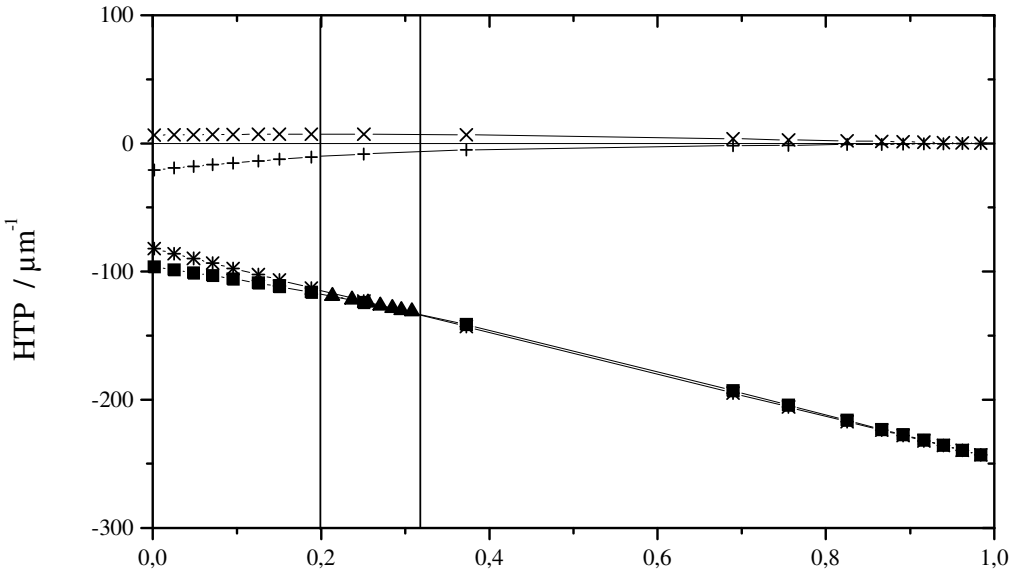


Abb. 95. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**7** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**7** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{33}g^*_{3333}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

Es ist erkennbar, daß jeweils ein Produkt $g^*_{ii33}W^*_{ii}$ den Gesamteffekt bestimmt, wodurch sich auch erklären läßt, warum mit dem Modell von Nordio et al. die HTP inhärent dissymmetrischer Verbindungen so gut beschrieben werden kann, obwohl dieses Modell den Anteil, der aus einer isotropen Verteilung kommt, nicht berücksichtigt: Auch Nordio et al. finden, daß ein Term den Effekt dominiert. Bei dem hier angewendeten Modell mit Achsenabschnitt bestimmt bei *R*-**4** wie auch bei *R*-**5** und *R*-**6** der Term $g^*_{2233}W^*_{22}$ und bei *R*-**7** der Term $g^*_{3333}W^*_{33}$ den Effekt. Berücksichtigt man nun, daß die Orientierungsachse von *R*-**7** in bezug auf *R*-**4**, *R*-**5** und *R*-**6** gekippt ist (siehe Tab. 73), so kann man für die hier untersuchten verbrückten 1,1'-Binaphthyle allgemein die Aussage machen, daß der Effekt im wesentlichen von der Verdrillung der 1,1'-Binaphthyle entlang der C_2-Symmetrieachse verursacht wird. Dieser Sachverhalt ist in der Übersicht noch einmal in Abbildung 96 dargestellt. Das Kippen der Orientierungsachse bei **7** führt dazu, daß die Abweichung von der

Rotationssymmetrie sich bei **7** von der Abweichung bei **4**, **5** und **6** unterscheidet. Da diese Abweichung für die Krümmung der temperaturabhängigen HTP-Kurve verantwortlich ist, müßte man bei **7** eine Temperaturabhängigkeit finden, die sich qualitativ von der der Verbindungen **4**, **5** und **6** unterscheidet. Genau diesen Effekt findet man auch, was Abbildung 96 eindrucksvoll bestätigt.

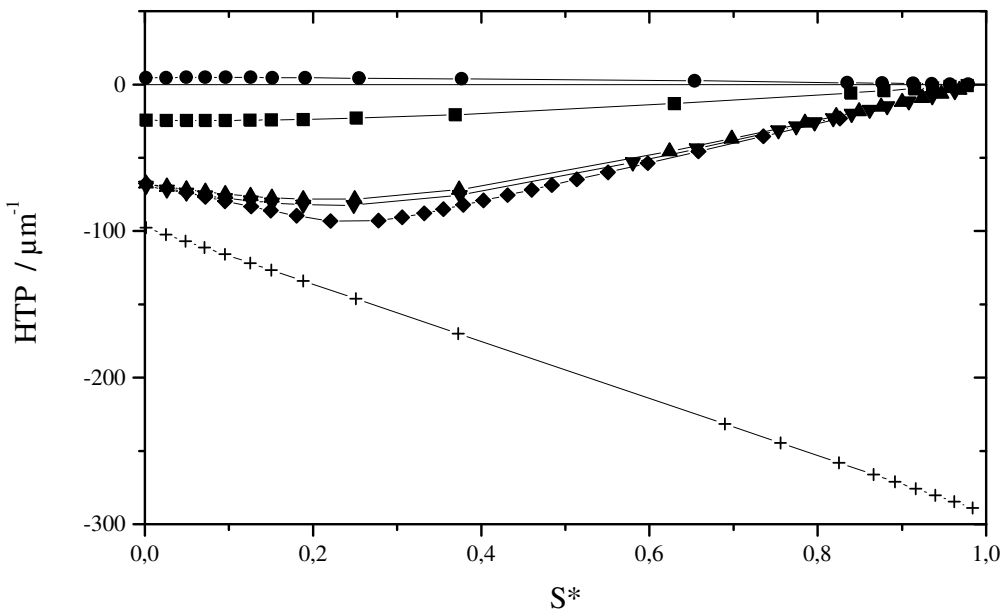


Abb. 96. Die Beiträge der Terme $W^*_{22}g^*_{2233}$ für die Verbindungen *R*-**1** ( ), *R*-**3** ( ), *R*-**4** (▲), *R*-**5** (▼), *R*-**6** (◆) und der Beitrag des Terms $W^*_{33}g^*_{3333}$ für Verbindung *R*-**7** (+) zur HTP. Berechnet mit den Tensorkoordinaten W^*_{ii} aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) als Funktion von S*.

Man sollte sich vergegenwärtigen, daß beim jetzigen Stand der Analyse keine Aussagen über das Aussehen des Tensors W_{ij} in seinem Hauptachsensystem möglich sind. Im Rahmen des vorgestellten Modells sind nur die Projektionen des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ij} auf die Hauptachsen des Ordnungstensors, also die Tensorkoordinaten W^*_{ii}, ermittelt worden. Es ist demnach der Fall vorstellbar, daß bei einer „ungünstigen“ Lage des Hauptachsensystems des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ij} in bezug auf die Lage des

Hauptachsensystems des Ordnungstensors ausschließlich die koordinatensysteminvariante Spur von W_{ij} den Effekt bestimmt, weil die Hauptwerte von W_{ij} zu einer Kompensation führen, d.h. die Abhängigkeit von S^* und D^* verschwindet in diesem Fall vollständig.

Versucht man abschließend die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle zu diskutieren, bei denen größere Probleme bei der Interpretation bestehen, weil Widersprüche hinsichtlich der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst existieren, so sollte man sich noch einmal vergegenwärtigen, daß die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle zum einen signifikant kleinere HTP-Werte besitzen als die verbrückten 1,1'-Binaphthyle. Zum anderen kann die Vorzeichenumkehr in der HTP nur bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, die in 2,2'-Posititon sterisch aufwendig substituiert sind, gefunden werden. Aus diesem Befund folgt, daß es einen prinzipiellen Unterschied im Verhalten der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle zu dem der verbrückten 1,1'-Binaphthyle geben muß.
Unter der Annahme des LAM-Verhaltens könnte eine Kompensation der Effekte von Spezies mit cisoider Konformation und solcher mit transoider Konformation erfolgen. Denkbar ist auch, daß die Freiheit der Rotation um die 1,1'-Bindung bei unverbrückten in der flüssigkristallinen Phase weitgehend eingeschränkt ist und die Verbindungen sich wie verbrückte 1,1'-Binaphthyle verhalten jedoch mit einem Diederwinkel θ, der gegenüber den verbrückten 1,1'-Binaphthylen deutlich vergrößert ist („offene Form"), z.B. auf ca. 110° bis 120°. Unter Beachtung der Nordio'schen Ergebnisse wäre dann die Orientierungsachse aus der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung herausgedreht. Im Grenzfall von θ = 180° findet Nordio eine Orientierung der Orientierungsachse, die anschaulich die beiden Zentren der äußeren Naphthylringe verbindet und dann mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von ca. 40° bis 50° einschließt. Betrachtet man die Abhängigkeit des Winkels zwischen der Hauptträgheitsachse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung vom Diederwinkel θ bei 1,1'-Binaphthyl, so findet man einen nahezu linearen Anstieg des Winkels bis ca. θ = 120° und danach eine flache Kurve, die beim Grenzfall θ = 180° gegen einen Wert von ca. 38° konvergiert. Eine transoide Konformation geht auch mit größeren Ordnungsparametern S* einher. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle besitzen größere Ordnungsparameter S* und die Orientierung der Orientierungsachse entspricht auch bei Verbindung **1** dieser Vorstellung. Gegen eine Konformation die weit im transoiden Bereich

liegt, spricht die Tatsache, daß für alle unverbrückten 1,1'-Binaphthyle ein Couplet mit dem gleichen Vorzeichen gefunden wird, das auch die verbrückten 1,1'-Binaphthyle besitzen.
Bei der Tensorkoordinatenzerlegung der Chiralitätswechselwirkungstensoren ergeben sich für die unverbrückten Verbindungen *R*-**1** und *R*-**3** analog zu den verbrückten Verbindungen *R*-**4** bis *R*-**6**, daß der größte Anteil des Effektes aus dem Produkt $g^*_{2233}W^*_{22}$ kommt. Allerdings entspricht dies unter der Annahme der Richtigkeit der Orientierungen der Hauptachsensysteme der Ordnungstensoren bei den Verbindungen *R*-**1** und *R*-**3** nicht der Richtung der C_2-Symmetrieachse wie bei den Verbindungen *R*-**4** bis *R*-**6**, sondern bei Verbindung *R*-**1** einer Richtung, die senkrecht zur C_2-Symmetrieachse und ungefähr senkrecht zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung steht. Bei Verbindung *R*-**3** käme der größte Beitrag aus einer Richtung parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung.

6.6.2. Anwendung des Verfahrens zur Tensorkoordinatenzerlegung des Chiralitätswechselwirkungstensors bei Aminoanthrachinonen

Im Rahmen der Entwicklung der Tensorkoordinatenzerlegung des Chiralitätswechselwirkungstensors wurde das Verfahren auch auf Aminoanthrachinone angewendet, deren HTP von H. Brüning untersucht wurde [69]. Die Terme W/3 sind für alle Phenyl-substituierten Aminoanthrachinone positiv und für alle Cyclohexyl-substituierten Aminoanthrachinone negativ. Die Phenyl-substituierten Verbindungen besitzen bei *R*-Konfiguration ausschließlich große positive HTP-Werte. Die Cyclohexyl-substituierten Verbindungen besitzen kleine positive oder negative HTP-Werte. Wie bei den 1,1'-Binaphthylen wird die demnach die grundsätzliche Lage der HTP-Kurve vom Term W/3 bestimmt. Eine endgültige Analyse der vorliegenden Werte ist jedoch noch durchzuführen.

Tab. 74. Werte β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) der Phenyl-substituierten Aminoanthrachinone *R*-**1a**, *R*-**3**, *R*-**14** und *R*-**36**. Bei der Verbindung *R*-**3** handelt es sich nicht um die entsprechende 1,1'-Binaphthyl-Verbindung. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Brüning [69] und Kolling [120] wurde die Benennung der Verbindung beibehalten.

Verbindung	β_0	β_1	β_2
***R*-1a**	-21.26	81.64	78.69
***R*-3**	-570.33	1261.92	577.04
***R*-14**	10.02	29.31	138.85
***R*-36**	-16.58	66.12	48.09

Tab. 75. Aus den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) berechnete Tensorkoordinaten W^*_{11}, W^*_{22} und W^*_{33} sowie die Spur W des Tensors W_{ij} der Phenyl-substituierten Aminoanthrachinone *R*-**1a**, *R*-**3**, *R*-**14** und *R*-**36**. Bei der Verbindung *R*-**3** handelt es sich nicht um die entsprechende 1,1'-Binaphthyl-Verbindung. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Brüning [69] und Kolling [120] wurde die Benennung der Verbindung beibehalten.

Verbindung	HTP_{exp} μm^{-1} T=45°C	W/3	w^*_{11}	w^*_{22}	w^*_{33}
***R*-1a**	49.2	32.18	-21.26	60.38	57.43
***R*-3**	74.7	42.65	-570.33	691.59	6.70
***R*-14**	112.0	66.08	10.02	39.33	148.87
***R*-36**	29.8	21.49	-16.58	49.54	31.51

Tab. 76. Werte β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) der Cyclohexyl-substituierten Aminoanthrachinone *R*-**12a**, *R*-**7**, *R*-**15** und *R*-**34**. Bei der Verbindung *R*-**7** handelt es sich nicht um die entsprechende 1,1'-Binaphthyl-Verbindung. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Brüning [69] und Kolling [120] wurde die Benennung der Verbindung beibehalten.

Verbindung	β_0	β_1	β_2
***R*-12a**	1.09	-33.92	28.86
***R*-7**	-1.22	-56.75	45.21
***R*-15**	1.36	-81.72	74.89
***R*-34**	5.11	-36.57	10.73

Tab. 77. Aus den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) berechnete Tensorkoordinaten W^*_{11}, W^*_{22} und W^*_{33} sowie die Spur W des Tensors W_{ij} der Cyclohexyl-substituierten Aminoanthrachinone *R*-**12a**, *R*-**7**, *R*-**15** und *R*-**34**. Bei der Verbindung *R*-**7** handelt es sich nicht um die entsprechende 1,1'-Binaphthyl-Verbindung. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Brüning [69] und Kolling [120] wurde die Benennung der Verbindung beibehalten. (* bei T=46.92°C).

Verbindung	HTP_{exp} μm^{-1} T=45°C	W/3	w^*_{11}	w^*_{22}	w^*_{33}
***R*-12a**	8.7	-0.6	1.09	-32.83	29.95
***R*-7**	-5.8*	-5.06	-1.22	-57.96	44.00
***R*-15**	16.2	-0.92	1.36	-80.36	76.25
***R*-34**	-1.8	-3.51	5.11	-31.46	15.84

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die chirale Induktion cholesterischer Phasen von unverbrückten 1,1'-Binaphthylen und über die 2,2'-Position verbrückten 1,1'-Binaphthylen untersucht, um eine Struktur/Wirkungsbeziehung zu entwickeln. Dazu wurden enantiomerenreine 1,1'-Binaphthyle (**2** - **7**) sowie ihre deuterierten Analoga (**1**, **3** - **7**) für die ^{2}H-NMR-Spektroskopie und die Racemate für die UV-Spektroskopie (**3** -**7**) synthetisiert. Die Verbindungen **6** und **7** sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Alle untersuchten Verbindungen bestehen aus Molekülen mit der Symmetriegruppe C_2, sind inhärent dissymmetrisch (Klasse C) und als hinreichend starr anzusehen, so daß nur der intermolekulare Chiralitätstransfer zu diskutieren ist. Es zeigt sich, daß die chirale Induktion, ausgedrückt durch die helical twisting power (HTP), dann zum einen durch die chiralen Strukturelemente der Verbindungen und zum zweiten durch die Orientierung der Verbindungen in der Phase bestimmt wird. Verbrückte und unverbrückte 1,1'-Binaphthyle verhalten sich so unterschiedlich, daß sie in ihren Mechanismen getrennt diskutiert werden müssen.

Über die ^{2}H-NMR-Spektroskopie und z.T. über die polarisierte UV-Spektroskopie ergab sich für die verbrückten 1,1'-Binaphthyle (**4**, **5** und **6**) daß die Orientierungsachse x_3^* etwa in Richtung der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung liegt. Nimmt man Verbindung **4** als Basis und führt am Brückenatom einen spiro-verknüpften Cyclohexylring (Verbindung **5**) oder als Brücke eine Di-tert.-butyl-Silizium-Gruppe ein (Verbindung **6**), so wird die Ordnung bezüglich S^* erniedrigt und die molekulare Biaxialität D^* vergrößert. Ein spiro-verknüpfter Acetal-Fünfring zusätzlich zum Cyclohexylring von **5** (Verbindung **7**), führt bei **7** zu einem Kippen der Orientierungsachse in Richtung der C_2-Symmetrieachse. Das Ordnungsverhalten von **3** ließ sich nach I. Kiesewalter [92] und E. Dorr [107] nicht eindeutig bestimmen. Die Ergebnisse aus dem ^{2}H-NMR sprechen bei **3** für eine Drehung der Orientierungsachse, die dann senkrecht zur C_2-Symmetrieachse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung steht. Mit den so erhaltenen Ordnungsparametern führt bei **3** der Versuch, die Lage des Hauptachsensystems aus dem ^{2}H-NMR mit den Ergebnissen aus der anisotropen UV-Spektroskopie zu verifizieren, was für alle anderen untersuchten Verbindungen gelingt, zu Widersprüchen, die bisher nicht aufgelöst werden konnten.

Das Chiralitätselement, das die HTP der verbrückten 1,1'-Binaphthyle bestimmt, wird durch die Verdrehung der beiden Naphthyl-Ebenen gegeneinander um einen Winkel θ gebildet, wobei zwischen θ = 0° und θ = 180° entgegen der Literaturbeschreibung keine achirale Nullstelle exisitiert. Die Substitution am Brückenatom erhöht die HTP woraus geschlossen werden kann, daß durch den Cyclohexyl-Substituenten eine dritte Ebene eingeführt wird, die mit den Ebenen der Naphthyle ein bzw. zwei neue Chiralitätselemente bildet, die zur HTP einen Beitrag leisten. Bei Verbindung **7** führt die veränderte Ordnung zu einem stärkeren Induktionseffekt, d.h. einem verstärkten intermolekularen Chiralitätstransfer.

Bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen (**1** bis **3**), die weit niedrigere HTP-Werte als **4** bis **7** besitzen, findet man bei einer Verbindung (**3**) mit sterisch aufwendigen Substituenten in 2,2'-Position eine Vorzeichenumkehr der HTP. Dieser Effekt wurde von Gottarelli et al. als eine Umkehr der Helizität der 1,1'-Binaphthyle interpretiert. Diese Interpretation erweist sich als unzulässig, weil sie keine reale physikalische Basis hat. Bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen kann sich durch Aufdrehen des Diederwinkels θ das Orientierungsverhalten verändern und die Orientierungsachse drehen, was durch das Modell von Nordio bestätigt wird. Da dem Modell von Nordio ein spurloser Helizitätstensor zugrunde liegt, kann eine Veränderung der Tensorkoordinaten des Ordnungstensors unter bestimmten Voraussetzungen zu einer Vorzeichenumkehr der HTP führen. Wegen der Befunde aus der CD-Spektroskopie, die eine im Mittel transoide Konformation für die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle ausschließen, kommt die Nordio'sche Interpretation für die hier untersuchten unverbrückten 1,1'-Binaphthyle nur unter der Annahme in Frage, daß bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthyle eine breite Verteilung über den Diederwinkel θ vorliegt (LAM-Verhalten).

Die theoretische Beschreibung der HTP, die von Nordio eingeführt wurde, erlaubt es nicht, die HTP eines Dotierstoffes in seiner Temperaturabhängigkeit zu beschreiben. Berechnet man mit Hilfe experimentell bestimmter Ordnungsparameter auf Basis der Gleichung von Nordio und Ferrarini aus den temperaturabhängigen HTP-Kurven die Tensorkoordinaten des Helizitätstensors, so zeigen sich systematische Abweichungen in den "rückgerechneten" HTP-Kurven. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb ein neuer Ansatz zur quantitativen Beschreibung der HTP eingeführt, der auf Annahmen einer Theorie basiert, die die ACD-Spektroskopie (CD anisotroper Proben) beschreibt. Es wurde ein Chiralitätswechselwirkungstensor eingeführt, dessen Koordinaten durch multiple Regression aus den temperaturabhängigen HTP-Kurven mit den Ordnungsparametern aus dem ^{2}H-NMR

erhalten wurden. Mit dem neuen Ansatz ergibt sich eine sehr gute Beschreibung der Größe und Temperaturabhängigkeit der experimentellen HTP-Werte.

Die Analyse dieser Daten zeigt, daß die mittlere Lage der HTP-Kurven von der Spur des Chiralitätswechselwirkungstensors (bzw. von dem Term W/3 mit $W = \sum_i W_{ii}^*$) bestimmt wird, also dem Anteil an der HTP, der durch ein Dotierstoff-Molekül induziert werden würde, das in der anisotropen Phase isotrop verteilt ist. Die Krümmung der HTP-Kurven wird durch den D^*-Anteil des Effekts verursacht. Der S^*-Anteil führt bei niedriger Ordnung nur zu einer geringen Verschiebung der HTP-Kurve. Bei hoher Ordnung kann durch den S^*-Anteil bei den Verbindungen **1**, **3**, **4** und **5** eine Helixinversion in der (theoretischen) HTP-Kurve vorausgesagt werden. Analysiert man den Gesamteffekt hinsichtlich seiner Anteile aus den Richtungen der Hauptachsen des Ordnungstensors, d.h. die Produkte $g_{ii33}^* W_{ii}^*$, so findet man bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen **4** bis **7**, daß entlang der C_2-Symmetrieachse der 1,1'-Binaphthyle der bei weitem größte Anteil am Gesamteffekt gefunden wird. Dieser Befund erklärt auch warum die Beschreibung von Nordio zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen HTP-Werten führt, obwohl nach Nordio ein isotrop verteilter Dotierstoff keine HTP hat. Auch im Modell von Nordio wird der Effekt von dem Produkt einer Tensorkoordinate des Helizitätstensors und einer Tensorkoordinate des Ordnungstensors bestimmt, das der Richtung der C_2-Symmetrieachse zuzuordnen ist. Allerdings ist das Modell von Nordio nur für eine "mittlere Ordnung" des Dotierstoffs anwendbar, da für sehr kleine Ordnung des Dotierstoffes die HTP gegen Null geht.

Die Interpretation der Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle ist problematischer als bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen weil für die unverbrückte Verbindung **3** der Widerspruch zwischen den Resultaten aus der anisotropen UV-Spektroskopie und dem ^{2}H-NMR besteht. Nach den vorliegenden Daten dominiert wie auch bei **4** bis **6** der Term $g_{2233}^* W_{22}^*$ den Effekt, dieser ist aber nicht der Richtung der C_2-Symmetrieachse zugeordnet. Die Tensorkoordinaten W_{ii}^* sind signifikant kleiner als bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen. Möglicherweise führt das LAM-Verhalten zu einer Verteilung über den Winkel θ und damit zu einer Orientierungsverteilung, die zu kleinen Werten im Chiralitätswechselwirkungstensor und der HTP führt.

8. Literatur

[1] W. Thomson, *The Robert Boyle Lectures, Oxford University Junior Scientific Club, May 16, 1893*, in: *Baltimore Lectures*, C.J. Clay & Sons, London, **1904**.

[2] R.S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*(8), 413.

[3] E.L. Eliel, S.H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1994**.

[4] D. Enders, R.W. Hoffmann, *Chem. unserer Zeit*, **1985**, *19*, 177.

[5] H.-G. Kuball, O. Türk, *Pol. J. Chem.*, **1999**, *73*, 209.

[6] H.-G. Kuball, R. Memmer, O. Türk, in: *Ferroelectrics*, S. Lagerwall, L. Komitov (Hrsg.), im Druck.

[7] H. Zabrodsky, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 462.

[8] O. Katzenelson, H. Zabrodsky Hel-Or, D. Avnir, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 174.

[9] E. Ruch, *Acc. Chem. Res.*, **1972**, *5*, 49.

[10] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, *Liq. Cryst.*, **1995**, *19*, 397.

[11] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, *Phys. Rev. E*, **1996**, *53*, 681.

[12] L. Feltre, A. Ferrarini, F. Pacchiele, P.L. Nordio, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *290*, 109.

[13] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, *Mol. Phys.*, **1996**, *87*, 485.

[14] A. Ferrarini, P.L. Nordio, P.V. Shibaev, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.*, **1998**, *24*, 219.

[15] A. Ferrarini, P.L. Nordio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 455.

[16] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, **1990**.

[17] H.-G. Kuball, Th. Müller, H.-G. Weyland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1992**, *215*, 271.

[18] H.-G. Kuball, Th. Müller, H. Brüning, A. Schönhofer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *261*, 205.

[19] H.-G. Kuball, H. Brüning, Th. Müller, O. Türk, A. Schönhofer, *J. Mat. Chem.*, **1995**, *5*, 2167.

[20] H.-G. Kuball, H. Brüning, *Chirality*, **1997**, *9*, 406.

[21] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.

[22] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt, Springer-Verlag, New York, **1994**.

[23] G.M. Coppola, H.F. Schuster, *Asymmetric Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.

[24] G. Snatzke, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 380.

[25] G. Snatzke, *Chem. unserer Zeit*, **1981**, *15*, 78.

[26] G. Snatzke, *Chem. unserer Zeit*, **1982**, *16*, 160.

[27] J.M. Bijvoet, A.F. Peerdeman, A.J. van Bommel, *Nature*, **1951**, *168*, 271.

[28] G. Mass, in: *Stereoselective Synthesis*, G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann (Hrsg.), Thieme-Verlag, Stuttgart, **1996**.

[29] G. Snatzke, F. Snatzke, in: *Analytiker Taschenbuch*, H. Kienitz, R. Bock, W. Fresenius, W. Huber, G. Tölg (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, **1980**.

[30] D.A. Lightner, in: *Circular Dichroism*, K. Nakanishi, N. Berova, R.W. Woody (Hrsg.), VCH Publishers, New York, **1994**.

[31] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp-Chemie-Lexikon*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1995**.

[32] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1978**, *82*, 1302.

[33] G. Solladié, R.G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 335.

[34] H.J. Deußen, P.V. Shibaev, R. Vinolur, T. Bjornholm, K. Schaumburg, K. Bechgaard, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*(3), 327.

[35] G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladié, G.P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(25), 7318.

[36] G. Gottarelli, G.P. Spada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *123*, 377.

[37] G. Gottarelli, G.P. Spada, R. Bartsch, G. Solladié, R. Zimmermann, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*(5), 589.

[38] G. Heppke, D. Lötzsch, F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41a*, 1214.

[39] G. Gottarelli, H.-J. Hansen, G.P. Spada, R.H. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 430.

[40] C. Rosini, L. Franzini, P. Salvadori, G.P. Spada, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*(25), 6820.

[41] C. Rosini, I, Rosati, G.P. Spada, *Chirality* **1995**, *7*, 353.

[42] H. Shi, S.H. Chen, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*(6), 849.

[43] G. Gottarelli, G. Proni, G.P. Spada, D. Fabri, S. Gladiali, C. Rosini, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*(6), 2013.

[44] C. Stützer, W. Weissflog, H. Stegemeyer, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*(4), 557.

[45] H.-G. Kuball, B. Weiß, A.K. Beck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2507.

[46] H. Shitara, Y. Aoki, T. Hirose, H. Nohira, *Chem. Lett.* **1998**, 261.

[47] O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball, Tagungsband der 27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1998**.

[48] K. Elich, R. Wortmann, F. Petzke, W. Liptay, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.,* **1994**, *98*, 126.

[49] G. Heppke, in: *Bergmann-Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5, Vielteilchen-Systeme*, W. Raith (Hrsg.), Walter de Gruyter, Berlin, **1992**.

[50] K.-J. Mainusch, H. Stegemeyer, *Z. f. Physik. Chem.*, **1972**, *77*, 210.

[51] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**.

[52] M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, J. Wiley & Sons, New York, **1957**.

[53] H.-G. Kuball, T. Karstens, A. Schönhofer, *Chem. Phys.*, **1976**, *12*, 1.

[54] H.-D. Schwaben, R. Weiland, V. Dolle, P. Kau, A. Strauss, J. Altschuh, H.-G. Kuball, A. Schönhofer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, *113*, 341.

[55] J. Michl, E.W. Thulstrup, *Spectroscopy with polarized light*, VCH Publishers, New York, **1995**.

[56] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, *Chem. Phys.*, **1980**, *49*, 247.

[57] H.-G. Kuball, A. Strauss, M. Kappus, E. Fechter-Rink, A. Schönhofer, G. Scherowsky, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 1266.

[58] Hl. de Vries, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 219.

[59] G.W. Gray, *Thermotropic Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**.

[60] J. Spang, B. Weiß, H.-G. Kuball, Publikation in Vorbereitung.

[61] R.J. Weiland, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1983**.

[62] H. Sarter, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1985**.

[63] S. Neubrech, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.

[64] Y.K. Yarovoy, M.M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *270*, 101.

[65] A. Moscowitz, *Tetrahedron*, **1961**, *13*, 48.

[66] A. Moscowitz, *Advances in chemical physics, Vol. IV*, J. Prigogine (Hrsg.), Interscience Publ., New York, **1962**.

[67] H. Brüning, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, **1993**.

[68] G. Gottarelli, G.P. Spada, *Liq. Cryst.*, **1986**, *1*, 29.

[69] H. Brüning, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1997**.

[70] B. Suchod, A. Renault, J. Lajzerowicz, G.P. Spada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1992**, 1839.

[71] G. Gottarelli, M.A. Osipov, G.P. Spada, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3879.

[72] M.M. Labes, W. Shang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2773.

[73] M.M. Green, D. Weng, W. Shang, M.M Labes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 88.

[74] W. Shang, M.M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, *239*, 55.

[75] M.M. Labes, V. Ramesh, A. Nunez, W. Shang, X. Luo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, *240*, 25.

[76] Y. Yarovoy, M.M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *264*, 201.

[77] R. Memmer, H.-G.Kuball, A. Schönhofer, *Liq. Cryst.*, **1995**, *19*, 749.

[78] G. Snatzke, in: *Chirality*, R. Janoschek (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, **1991**, 59.

[79] N.Harada, K.Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Oxford University Press, **1983**.

[80] S.F. Mason, R.H. Seal, D.R. Roberts, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 1671.

[81] H.-G. Kuball, B. Schultheis, M. Klasen, J. Frelek, A. Schönhofer, *Tetrahedron Asymmetry*, **1993**, *4*, 517.

[82] M. Klasen, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.

[83] H.-G. Kuball, T. Höfer, S. Kiesewalter, *Encyclopedia of Spectroscopy & Spectrometry*, J. Lindon, G. Tranter, J. Holmes (Hrsg.), Academic Press, London, zur Veröffentlichung eingereicht.

[84] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.

[85] I.O. Kalinovskii, V.I. Mastshenko, R.A. Vinikur, N.I. Boiko, P.V. Shibaev, V.P. Shibaev, *Proc. SPIE*, **1998**, *3319*, 113.

[86] P.V. Shibaev, R. Vinokur, H.J. Deussen, T. Bjornholm, K. Schaumburg, *Proc. SPIE*, **1998**, *3319*, 185.

[87] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, G.R. Luckhurst, Mol. Phys., **1992**, *77*, 1.

[88] C.A. Veracini, in: *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, J.W. Emsley (Hrsg.), D. Reidel Publ. Comp., **1985**, 99.

[89] G.R. Luckhurst, C. Zannoni, P.L. Nordio, U. Segre, *Mol. Phys.*, **1975**, *30*, 1345.

[90] V.I. Minkin, O.A. Osipov, Y.A. Zhadanov, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, **1970**.

[91] V.V. Gagulin, E.N. Gur'yanova, B.A. Chayanov, *Zh. Obs. Khim.*, **1980**, *50*, 2241.

[92] I. Kiesewalter, Dissertation in Vorbereitung, Universität Kaiserslautern, **1999**.

[93] A.J. Petro, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 73.

[94] B. Schultheis, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.

[95] J. Brechtel, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.

[96] E. Fechter-Rink, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1989**.

[97] T. Müller, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.

[98] H. Friesenhan, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.

[99] J. Spang, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**.

[100] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **3**, siehe Anhang Kapitel 9.2.1., G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1998**.

[101] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **4**, siehe Anhang Kapitel 9.2.2., W. Frank, Universität Kaiserslautern, **1997**.

[102] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **5**, siehe Anhang Kapitel 9.2.3., G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1997**.

[103] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **6**, siehe Anhang Kapitel 9.2.4., G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1998**.

[104] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **7**, siehe Anhang Kapitel 9.2.5., G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1998**.

[105] K. Mori, Y. Masuda, S. Kashino, *Acta Cryst.* **1993,** *C49,* 1225.

[106] G.V. Gridunova, V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, B.A. Chayanov, *Kristallografiya,* **1983**, *28*.

[107] E. Dorr, Dissertation in Vorbereitung, Universität Kaiserslautern, **1999**.

[108] Quanta, Release 97, Molecular Simulations Inc., San Diego, Californien, USA.

[109] M.A. Didi, A.K.T. Maki, M.M. Mostafa, *Spectrochimica Acta*, **1991**, *47A*, 667.

[110] R.J.W. LeFèvre, A. Sundaram, *J. Chem. Soc.,* **1962**, 4756.

[111] A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B.N. Cyvin, S.J. Cyvin, S. Samdal, *J. Mol. Struc.*, **1985**, *128*, 59.

[112] J. Fleischhauer, A. Koslowski, B. Kramer, E. Zobel, G. Bringmann, K.F. Gulden, T. Ortmann, B. Peter, *Z. Naturforsch.*, **1993**, *48b*, 140.

[113] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, *Chem. Phys.*, **1979**, *43*, 67.

[114] H.-G. Kuball, J. Altschuh, R. Kulbach, A. Schönhofer, *Helv. Chim. Acta*, **1978**, *61*, 578.

[115] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of electric polarization*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1978**.

[116] S. Ashish, M. Srivastava, *Regression Analysis - Theory, Methods and Applications*, Springer-Verlag, New York, **1990**.

[117] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3902.

[118] D. Bauman, C. Killet, S.E. Boiadjiev, D.A. Lightner, A. Schönhofer, H.-G. Kuball, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11546.

[119] P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1974**.

[120] R. Kolling, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1998**.

[121] ORTEP-3 für Windows, L.J. Farrugia, Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow, Schottland.

[122] J. Brussee, J.L.G. Groenedijk, J.M. te Koppele, A.C.A. Jansen, *Tetrahedron* **1985**, *41*(16), 3313.

[123] G. Gottarelli, G.P. Spada, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*(6), 2096.

[124] D.S. Lingenfelter, R.C. Helgeson, D.J. Cram, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*(2), 393.

[125] M. Zhang, G.B. Schuster, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(7), 3063.

[126] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441.

[127] A. Mannschreck, D. Andert, A. Eiglsperger, E. Gmahl, H. Buchner, *Chromatographia*, **1988**, *25*, 182.

[128] S.G. Allenmark, *Chromatographic enantioseparation: Methods and applications,* Ellis Horwood Ltd., Chichester, **1988**.

[129] G.D.Y. Sogah, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3035.

9. Anhang

9.1. Synthese der Dotierstoffe und deuterierten Analoga

9.1.1. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl, 1a

Als Edukt für diese Synthese wurde hoch deuteriertes 3,4,5,6,7,8-d_7-2-Hydroxy-naphthalin (Deuterierungsgrad etwa 95%) eingesetzt, das von Herrn H. Zimmermann, MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg, zur Verfügung gestellt wurde.
Die Kupplungsreaktion wurde nach der Methode von Brussee et al. [122] durchgeführt.

Ansatz: 0.27 g 3,4,5,6,7,8-d_7-2-Hydroxy-naphthalin (1.77 mmol)
0.48 g Kupfer-(II)-chlorid (3.55 mmol)
1.72 g α-Methylbenzylamin (14.2 mmol)

Ausbeute Reinprodukt: 65 mg (25 %)

Summenformel: $C_{20}H_2D_{12}O_2$

Molmasse: 298.42 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	80.50	4.73	0.0
gefunden / %	80.85	5.09	0.0

Schmelzpunkt: 217.7°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 298.1 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 100 %

^{1}H-NMR (200 MHz, Aceton):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
2.5 - 3.2	2	s, br	-	OH
7.04	-*	s	-	H_3
7.20	-*	s	-	$H_{6/7}$
7.27	-*	s	-	$H_{6/7}$
7.33	-*	s	-	H_8
7.87	-*	s	-	H_4
7.90	-*	s	-	H_5

* durch die Breite des OH-Signals kein Vergleich möglich

9.1.2. *R*-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl, *R*-2

0.25 g 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (0.875 mmol) werden in 12 ml Benzol dispergiert. Unter heftigem Rühren mit mehreren Rührfischen, um für eine gute Durchmischung zu sorgen, werden 12 ml 50-prozentige Natronlauge, 5 ml Dimethylsulfat (52.8 mmol) und 50 mg Tetrabutylammoniumbromid (0.16 mmol) als Phasentransferkatalysator zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden zeigt Reaktionskontrolle per DC mit Hexan/Essigsäureethylester=4/1 als Laufmittel eine vollständige Umsetzung an. Zur Reaktionsmischung wird ein Überschuß von Wasser gegeben, um überschüssiges Dimethylsulfat zu hydrolisieren; danach wird bis zum Erkalten der Reaktionsmischung gerührt. Zur Reaktionsmischung wird im Scheidetrichter weiteres Wasser gegeben und drei mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und über eine Kieselgel-Säule mit Hexan/Essigsäureethylester=4/1 als Laufmittel gesäult. Dabei scheint ein Teil der Substanz auf der Säule auszukristallisieren. Die Fraktionen, die die Zielverbindung enthalten werden vereinigt, einrotiert und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute Reinprodukt: 148 mg (54 %).

Summenformel: $C_{22}H_{18}O_2$

Molmasse: 314.38 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	84.05	5.77	0.0
gefunden / %	84.41	6.11	0.0

Schmelzpunkt: 229.5°C (Literatur: 230-232°C [123], 224-225°C [124])

Massenspektroskopie (EI-pos.): 314.0 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 100 %

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
3.78	6	s	-	OCH_3
7.05	2	d	^3J=8.6	H_3
7.21	2	ddd	$^3J_1$=7.6,$^3J_2$=7.6,^4J=1.2	$H_{6/7}$
7.32	2	ddd	$^3J_1$=7.5,$^3J_2$=7.5,^4J=1.2	$H_{6/7}$
7.49	2	d	^3J=9.0	H_8
7.89	2	d	^3J=8.1	H_5
8.01	2	d	^3J=9.1	H_4

9.1.3. 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl, 3

2g 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (7 mmol) werden in 80 ml Benzol dispergiert. Unter heftigem Rühren mit mehreren Rührfischen, um für eine gute Durchmischung zu sorgen, werden 80 ml 50-prozentige Natronlauge, 24 ml Isopropylbromid (52.8 mmol) und 500 mg Tetrabutylammoniumbromid (0.16 mmol) als Phasentransferkatalysator zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden zeigt Reaktionskontrolle per DC mit Hexan/Essigsäureethylester=9/1 als Laufmittel eine vollständige Umsetzung an. Die Reaktionsmischung wird im Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und über eine Kieselgel-Säule mit Hexan/Essigsäureethylester=9/1 als Laufmittel gesäult. Die Fraktionen, die die Zielverbindung enthalten werden vereinigt und einrotiert. Es bleibt ein gelbes, zähes Öl zurück, das sich mit den Lösungsmitteln, die bei dieser Verbindungsklasse üblicherweise geeignet sind, nicht kristallisieren läßt. Aus Methanol können schließlich rohweiße Kristalle erhalten werden, die nochmals aus Methanol unkristallisiert werden.

Ausbeute Reinprodukt: 350 mg (13 %).

Summenformel: $C_{26}H_{26}O_2$

Molmasse: 370.49 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	84.29	7.07	0.0
gefunden / %	84.27	7.12	0.0

Schmelzpunkt: 74.8°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 370.0 (M^+, 29 %)

HPLC-Untersuchung: 100%

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0.98	6	d	3J=5.93	CH_3
1.05	6	d	$^3J_1$=5.92	CH_3
4.41	2	dq	-	CH
7.16	2	ddd	$^3J_1$=8.57	H_8
7.21	2	ddd	$^3J_1$=7.46,$^3J_2$=7.47,^{4}J=1.31	H_6 / H_7
7.32	2	ddd	$^3J_1$=7.36,$^3J_2$=7.36,^{4}J=1.31	H_6 / H_7
7.41	2	d	^{3}J=9.0	H_3
7.86	2	d	^{3}J=8.13	H_5
7.92	2	d	^{3}J=9.0	H_4

9.1.4. *R*-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl, *R*-3

3g *R*-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (10.5 mmol) wurden mit Isopropylbromid (74.6 mmol), 10g Kaliumcarbonat (72.4 mmol) sowie einer katalytischen Menge Natriumjodid in trockenem Aceton (Fa. Aldrich) refluxiert. Nach zwei Tagen zeigte Reaktionskontrolle per DC eine vollständige Umsetzung zum Diether an. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit einem Überschuß Wasser geschüttelt und dreimal mit je 100ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und mit Hexan/Essigsäureethylester=4/1 als Laufmittel über eine Kieselgel-Säule gesäult. Die Fraktionen, die die Zielverbindung enthielten, wurden vereinigt und einrotiert. Das zurückbleibende gelbe, zähe Öl wurde am Hochvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 100°C sublimiert. Nach der Sublimation kristallisierte das am Kühlfinger niedergeschlagene Öl langsam aus. Zur Kontrolle der Enantiomerenreinheit wurde das CD-Spektrum in THF aufgenommen und mit Daten aus der Literatur [41] verglichen; die Verbindung ist - im Rahmen der Meßgenauigkeit - 100% enantiomerenrein.

Ausbeute Reinprodukt: 720 mg (19%)

Summenformel: $C_{26}H_{26}O_2$

Molmasse: 370.49 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	84.29	7.07	0.0
gefunden / %	84.20	7.01	0.0

Schmelzpunkt: 63.1°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 370.0 (M^+, 24.5 %)

HPLC-Untersuchung: 100 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0.98	6	d	^3J=6.3	CH_3
1.05	6	d	^3J=6.1	CH_3
4.41	2	dq	-	CH
7.15	2	ddd	$^3J_1$=8.7	H_8
7.21	2	ddd	$^3J_1$=7.4,$^3J_2$=7.7,^4J=1.5	H_6 / H_7
7.32	2	ddd	$^3J_1$=7.4,$^3J_2$=7.4,^4J=1.5	H_6 / H_7
7.41	2	d	^3J=8.9	H_3
7.86	2	d	^3J=8.2	H_5
7.92	2	d	^3J=8.9	H_4

Zirkulardichroismus: (in Klammern Literaturwerte [41])

$\Delta\varepsilon_{max}$=155.3 l/mol cm / 227 nm ($\Delta\varepsilon_{max}$=159 l/mol cm / 227 nm)
$\Delta\varepsilon_{min}$=-237.8 l/mol cm / 239 nm ($\Delta\varepsilon_{min}$=-247 l/mol cm / 239 nm)
$\Delta\Delta\varepsilon$=393.1 l/mol cm (406 l/mol cm)
Abweichung: 2.3%

9.1.5. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl, 3a

Die Synthese erfolgte wie in 9.1.3. beschrieben.

Ansatz: 0.672 g 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (2.25 mmol)
1.66 g Isopropylbromid (13.5 mmol)
3 g Kaliumcarbonat
40 ml Aceton wasserfrei
katalytische Menge Natriumjodid

Ausbeute Reinprodukt: 367 mg (43 %)

Summenformel: $C_{26}H_{14}D_{12}O_2$

Molmasse: 382.58 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	81.63	6.85	0.0
gefunden / %	81.44	6.85	0.0

Schmelzpunkt: -

Massenspektroskopie (EI-pos.): 382.0 (M^+, 33.9 %)

HPLC-Untersuchung: 100 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0.98	6	d	^3J=6.1	CH_3
1.05	6	d	^3J=6.1	CH_3
4.40	2	dq	-	CH
7.16	(0.06)	s	-	H_8
7.20	(0.07)	s	-	$H_{6/7}$
7.32	(0.07)	s	-	$H_{6/7}$
7.40	(0.07)	s	-	H_3
7.86	(0.07)	s	-	H_5
7.92	(0.07)	s	-	H_4

9.1.6. Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 4

1 g 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (3.5 mmol) werden in 100 ml Benzol dispergiert. Unter heftigem Rühren mit mehreren Rührfischen, um für eine gute Durchmischung zu sorgen, werden 100 ml 50-prozentige Natronlauge, 10 ml Dibrommethan (142 mmol) und 200 mg Tetrabutylammoniumbromid (0.62 mmol) als Phasentransferkatalysator zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden zeigt Reaktionskontrolle per DC mit Hexan/Essigsäureethylester=4/1 als Laufmittel eine vollständige Umsetzung an. Die Reaktionsmischung wird im Scheidetrichter zu einem Überschuß an Wasser gegeben und drei mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und über eine Kieselgel-Säule mit Hexan/Essigsäureethylester=4/1 als Laufmittel gesäult. Die Fraktionen, die die Zielverbindung enthalten, werden vereinigt, einrotiert und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute Reinprodukt: 800 mg (77%).

Summenformel: $C_{21}H_{14}O_2$

Molmasse: 298.34 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	84.55	4.73	0.0
gefunden / %	84.70	4.64	0.0

Schmelzpunkt: 179.1°C (Literatur [125]: 182-184°C)

Massenspektroskopie (EI-pos.): 297.9 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 99.92 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
5.71	2	s	-	$H_{[2,2]}$
7.32	2	ddd	$^3J_1$=7.2,$^3J_2$=7.6,^4J=1.47	H_7
7.46	6	ddd	$^3J_1$=7.0,$^3J_2$=7.54,^4J=1.11	H_6
7.50		d	^3J=8.82	H_3
7.53		d	^3J=8.45	H_8
7.96	2	d	^3J=8.46	H_5
8.00	2	d	^3J=8.82	H_4

9.1.7. *R*-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, *R*-4

Die Umsetzung erfolgt analog zur Synthese des Racemates, siehe 9.1.6.

Ansatz: 500 mg *R*-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (1.75 mmol)
5 ml Dibrommethan (71 mmol)
100 mg Tetrabutylammoniumbromid (0.31 mmol)
50 ml Benzol
50 ml 50-prozentige Natronlauge

Ausbeute Reinprodukt: 320 mg (61%)

Die Kontrolle der Enantiomerenreinheit erfolgte durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie in Deuterochloroform mit Trifluoranthrylethanol (Fa. Aldrich) als chiralem Hilfsstoff. Im Gegensatz zum Racemat, bei dem eine Aufspaltung des Signals der Methylenprotonen in [2,2]-Position des Siebenrings beobachtet wird, erscheint dieses Signal bei der vorliegenden R-Form als Singulett, was eine Enantiomerenreinheit von ca. 100% anzeigt [126]. Unabhängig davon wurde die Enantiomerenreinheit der Verbindung von Prof. Mannschreck, Regensburg, auf einer Cellulose-Säule, die mit einer polarimetrischen Detektionseinheit ausgestattet ist, kontrolliert. Durch Vergleich mit dem Racemat und durch Einsatz eines dafür entwickelten Programms zur Computer-Dekonvolution des Chromatogramms [127,128] konnte die Enantiomerenreinheit der Verbindung zu 100% bestimmt werden.

Summenformel: $C_{21}H_{14}O_2$

Molmasse: 298.34 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	84.55	4.73	0.0
gefunden / %	84.40	4.92	0.0

Schmelzpunkt: 183.6°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 297.9 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 99.96 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
5.71	2	s	-	$H_{[2,2]}$
7.32	2	ddd	$^3J_1$=7.77,$^3J_2$=7.36,^4J=1.26	H_7
7.46	6	ddd	$^3J_1$=7.70,$^3J_2$=7.70,^4J=1.26	H_6
7.50		d	^3J=8.57	H_8
7.53		dd	^3J=8.58,^4J=0.76	H_3
7.96	2	ddd	^3J=8.07	H_5
8.00	2	d	^3J=8.57	H_4

9.1.8. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 4a

Die Synthese wurde wie in 9.1.6. beschrieben durchgeführt, dabei wurde 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl eingesetzt, das wie in 9.1.1. beschrieben hergestellt wurde.

Ansatz: 250 mg 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (0.84 mmol)
2.48 g Dibrommethan (14.3 mmol)
10 ml Benzol
10 ml 50-prozentige Natronlauge
50 mg Tetrabutylammoniumbromid (0.16 mmol)

Ausbeute Reinprodukt: 40 mg (15 %)

Summenformel: $C_{21}H_2D_{12}O_2$

Molmasse: 310.43 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	81.25	4.55	0.0
gefunden / %	81.71	4.25	0.0

Schmelzpunkt: -

Massenspektroskopie (EI-pos.): 310.0 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 99.6 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
5.71	2	s	-	$H_{[2,2]}$
7.32	(0.0881)*	s	-	H_7
7.46	(0.2586)*	s	-	H_6
7.50		s	-	H_3
7.53		s	-	H_8
7.96	(0.0841)*	s	-	H_5
8.00	(0.0813)*	s	-	H_4

* explizite Angabe der Integrale über das entsprechende Signal, die direkt dem Deuterierungsgrad der Position entspricht (1 = 100%).

9.1.9. 6,6'-d_2-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 4b

6,6'-Dibrom-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt [129]. Daraus wurde analog zur in 9.1.6. beschriebenen Synthese das entsprechende 6,6'-Dibrom-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin hergestellt. Dann wurde unter Schutzgas zu 170mg 6,6'-Dibrom-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (0.372 mmol) in 30ml Tetrahydrofuran (über Lithiumaluminiumhydrid destilliert) bei -78°C 0.6ml Butyllithium (1.6 molare Lösung in n-Heptan) getropft. Nach einstündigem Rühren wurden 4ml D_2O zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die Reaktionslösung wurde dann zu einem Überschuß an Wasser gegeben und dreimal mit je 100ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und mit Hexan/Essigsäureethylester=4/1 als Laufmittel über eine Kieselgel-Säule gesäult. Die Fraktionen, die die Zielverbindung enthalten, werden vereinigt, einrotiert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute Reinprodukt: 44 mg (39%).

Summenformel: $C_{21}H_{12}D_2O_2$

Molmasse: 300.36 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	84.55	4.73	0.0
gefunden / %	84.70	4.64	0.0

Schmelzpunkt: -

Massenspektroskopie (EI-pos.): 300.1 (M+,100%)

HPLC-Untersuchung: 99.8%

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
5.71	2	s	-	$H_{[2,2]}$
7.32	2	dd	^3J=8.5, ^4J=1.1	H_7
7.46	(0.24)*	ddd	-	H_6
7.50	2	d	^3J=8.7	H_3
7.53	2	d	^3J=8.5	H_8
7.95	2	s, br	-	H_5
8.00	2	d	^3J=8.5	H_4

* explizite Angabe des Integrals über das entsprechende Signal, die direkt dem Deuterierungsgrad der Position entspricht (1 = 100%).

9.1.10. [2,2]-d_2-Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 4c

Die Synthese wurde analog zur Synthese der entsprechenden undeuterierten Verbindung durchgeführt (siehe 9.1.6.); wobei jedoch d_2-Dibrommethan verwendet wurde.

Ansatz: 250 mg 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (0.87 mmol)
2.51 g d_2-Dibrommethan (14.2 mmol)
10 ml Benzol
10 ml 50-prozentige Natronlauge
50 mg Tetrabutylammoniumbromid (0.16 mmol)

Ausbeute Reinprodukt: 40 mg (15 %)

Summenformel: $C_{21}H_{12}D_2O_2$

Molmasse: 300.36 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	83.98	4.70	0.0
gefunden / %	84.67	4.39	0.0

Schmelzpunkt: -

Massenspektroskopie (EI-pos.): 299.9 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 99.7 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
5.69		s	-	$H_{[2,2]}$
5.71		s	-	$H_{[2,2]}$
7.32	2	ddd	$^3J_1$=7.8,$^3J_2$=7.8,^4J=1.4	H_7
7.46	6	ddd	$^3J_1$=7.5,$^3J_2$=7.5,^4J=1.3	H_6
7.50		d	^3J=8.8	H_3
7.53		dd	^3J=8.5,^4J=0.8	H_8
7.96	4	ddd	^3J=8.3	H_5
8.00		d	3J=8.8	H_4

9.1.11. Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 5

0.8g 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (2.8 mmol) wurden mit 0.21g Cyclohexanon (2.2 mmol) und einer katalytischen Menge Toluolsulfonsäure in 250ml über Molsieb getrocknetem Chloroform einen Tag soxlettiert. Danach wurde die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter gegeben und mit 10-prozentiger wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung sowie zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, abfiltiert, einrotiert und mit Hexan/Essigsäureethylester=4/1 über Kieselgel gesäult. Die Fraktionen, die die Zielverbindung enthalten wurden vereinigt, einrotiert und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute Reinprodukt: 91 mg (9 %)

Summenformel: $C_{26}H_{22}O_2$

Molmasse: 366.46 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	85.22	6.05	0.0
gefunden / %	86.11	6.45	0.0

Schmelzpunkt: 210.5°C (Literatur [125]: 209-211°C)

Massenspektroskopie (EI-pos.): 366.1 (M^+,46.8%)

HPLC-Untersuchung: 98.64 %

^{1}H-NMR (400 Mhz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
1.54 - 1.97	10	m, br	-	Cy
7.24 - 7.31	2	m	-	$H_{6/7}$
7.40 - 7.46	4	m	-	$H_{6/7} + H_{3/8}$
7.51	2	dd	^3J=8.6	$H_{3/8}$
7.93	4	d	^3J=8.2	$H_4 + H_5$

9.1.12. *R*-Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, *R*-5

Die Synthese erfolgte wie in 9.1.11. beschrieben.

Ansatz: 245 mg *R*-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (0.86 mmol)
190 mg Cyclohexanon (1.93 mmol)
60 ml Chloroform, über Molsieb getrocknet
katalytische Menge Toluolsulfonsäure

Ausbeute Reinprodukt: 93 mg (30%)

Summenformel: $C_{26}H_{22}O_2$

Molmasse: 366.46 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	85.22	6.05	0.0
gefunden / %	85.24	6.10	0.0

Schmelzpunkt: 217.6 °C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 365.9 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 100 %

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
1.53 - 1.97	10	m, br	-	Cy
7.25 - 7.31	2	m	-	$H_{6/7}$
7.40 - 7.46	4	m	-	$H_{6/7}$ + $H_{3/8}$
7.51	2	dd	^{3}J=8.5	$H_{3/8}$
7.93	4	dd	^{3}J=8.6	H_4 + H_5

9.1.13. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 5a

Die Synthese wurde wie in 9.1.11. beschrieben durchgeführt, jedoch wurde Benzol (über Lithiumaluminiumhydrid destilliert) als Lösungsmittel verwendet. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl wurde wie in 9.1.1. beschrieben hergestellt.

Ansatz: 295 mg 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (0.99 mmol)
196 mg Cyclohexanon (2 mmol)
120 ml Benzol
katalytische Menge Toluolsulfonsäure

Ausbeute Reinprodukt: 69 mg (18 %)

Summenformel: $C_{26}H_{10}D_{12}O_2$

Molmasse: 378.55 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	82.50	5.86	0.0
gefunden / %	82.63	5.77	0.0

Schmelzpunkt: 210.3°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 378.0 (M^+,58.9%)

HPLC-Untersuchung: 99.1 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
1.53-1.96	10	m, br	-	Cyclohexyl
7.38	(0.1257)*	s	-	H_3 / H_8
7.43	⟩(0.1685)*	s	-	H_6 / H_7
7.44		s	-	H_6/H_7
7.52	(0.0732)*	s	-	H_3 /H_8
7.94	(0.1594)*	s	-	H_4 + H_5

* explizite Angabe des Integrals über das entsprechende Signal, die direkt dem Deuterierungsgrad der Position entspricht (1 = 100%).

9.1.14. [2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin, 6

1.15g 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (4 mmol) und 0.54g Hydroxybenzotriazol (4 mmol) werden unter Schutzgas in 20ml Acetonitril (über Sicapent getrocknet) dispergiert. Es wurden 2.02g Triethylamin (20 mmol) zugegeben worauf alles in Lösung geht. Unter starkem Rühren wurden 0.96 g Di-tert.-butyl-dichlorsilan (4.5 mmol) über eine Stunde zugetropft und anschließend drei Stunden gerührt. Reaktionskontrolle per DC zeigte kein Edukt mehr. Darauf wurde die Reaktionsmischung zu einem Überschuß an Wasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, einrotiert und mit Hexan/Essigsäureethylester=20/1 über Kieselgel gesäult. Die Fraktionen, die die Zielverbindung enthalten wurden vereinigt, einrotiert und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute Reinprodukt: 309 mg (18 %)

Summenformel: $C_{28}H_{30}SiO_2$

Molmasse: 426.63 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	78.83	7.09	0.0
gefunden / %	78.22	6.92	0.0

Schmelzpunkt: 255.0°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 426.8 (M^+,23.4%)

HPLC-Untersuchung: 100 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0.99	18	s	-	$(^tBu)_2$
7.04	2	dd	$^3J_1$=8.53	H_3 / H_8
7.14	2	ddd	$^3J_1$=8.85,$^3J_2$=7.41,^4J=1.12	H_6 / H_7
7.33	2	ddd	$^3J_1$=7.75,$^3J_2$=7.75,^4J=1.51	H_6 / H_7
7.43	2	d	^3J=8.75	H_3 / H_8
7.86	2	dd	^3J=8.75	H_4 / H_5
7.89	2	d	^3J=8.76	H_4 / H_5

9.1.15. *R*-[2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin, *R*-6

Die Umsezung erfolgte wie in 9.1.14. beschrieben.

Ansatz: 286 mg 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (1 mmol)
510 mg Triethylamin (5 mmol)
135 mg Hydroxybenzotriazol (1 mmol)
240 mg Di-tert.-butyl-dichlorsilan (1.1 mmol)
20 ml Acetonitril (über Sicapent getrocknet)

Ausbeute Reinprodukt: 140 mg (33%)

Summenformel: $C_{28}H_{30}SiO_2$

Molmasse: 426.63 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	78.83	7.09	0.0
gefunden / %	78.62	7.07	0.0

Schmelzpunkt: 279.8°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 425.9 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 100 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0.99	18	s	-	$(^tBu)_2$
7.03	2	d (br)	$^3J_1$=8.54	H_3 / H_8
7.13	2	ddd	$^3J_1$=7.68,$^3J_2$=7.68,^4J=1.49	H_6 / H_7
7.33	2	ddd	$^3J_1$=7.44,$^3J_2$=7.44,^4J=1.22	H_6 / H_7
7.42	2	d	^3J=8.73	H_3 / H_8
7.86	2	dd	^3J=8.06	H_4 / H_5
7.88	2	d	^3J=8.73	H_4 / H_5

9.1.16. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-[2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin, 6a

Die Umsetzung erfolgte wie in 9.1.14. beschrieben. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl wurde wie in 9.1.1. beschrieben hergestellt.

Ansatz: 300 mg 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (1 mmol)
510 mg Triethylamin (5 mmol)
135 mg Hydroxybenzotriazol (1 mmol)
240 mg Di-tert.-butyl-dichlorsilan (1.1 mmol)
20 ml Acetonitril (über Sicapent getrocknet)

Ausbeute Reinprodukt: 132 mg (30%)

Summenformel: $C_{28}H_{18}D_{12}SiO_2$

Molmasse: 438.72 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	76.66	6.89	0.0
gefunden / %	76.70	6.92	0.0

Schmelzpunkt: 254.9°C

Massenspektroskopie (EI-pos.): 438.0 (M^+,100%)

HPLC-Untersuchung: 98.8 %

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
0.99	18	s	-	$(^tBu)_2$
7.04	(0.0677)*	s	-	H_3 / H_8
7.13	(0.0700)*	s	-	H_6 / H_7
7.33	(0.0617)*	s	-	H_6 / H_7
7.43	(0.0576)*	s	-	H_3 / H_8
7.86	(0.0621)*	s	-	H_4 / H_5
7.89	(0.0583)*	s	-	H_4 / H_5

* explizite Angabe des Integrals über das entsprechende Signal, die direkt dem Deuterierungsgrad der Position entspricht (1 = 100%).

9.1.17. Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 7

Unter Schutzgas werden in 50 ml über Lithiumaluminiumhydrid getrocknetem Benzol 1 g 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (3.5 mmol) 0.27 g (1.75 mmol) Cyclohexandion-monoethylenacetal mit zwei Spateln p-Toloulsulfonsäure und drei Spatel trockenem Molsieb (5 Å) heftig gerührt. Nach acht Stunden wurden 2 ml Triethylamin zugegeben und kurz weitergerührt. Die Mischung wird nach Filtration in 100 ml 10% NaOH gegossen und geschüttelt und drei mal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden zwei mal mit 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Es wird bis zur Trocken einrotiert, auf Kieselgel aufgezogen und mit Hexan/Essigester=2/1 gesäult. Eine Verunreinigung konnte dabei nicht vollständig abgetrennt werden, deshalb wurde über MPLC (Laufmittel Acetonitril) nachgereinigt und aus Benzol/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute Reinprodukt: 64 mg

Summenformel: $C_{28}H_{24}O_4$

Molmasse: 424.49 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	79.23	5.70	0.0
gefunden / %	79.18	5.60	0.0

Schmelzpunkt: -

Massenspektroskopie (EI-pos.): 424.0 (M^+, 12.7 %)

HPLC-Untersuchung: 99.6 %

^{1}H-NMR (400MHx, CD_2Cl_2):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
1.85 - 2.15	8	m, br	-	Cy
4.01	4	s	-	CH_2
7.32	2	ddd	-	$H_{6/7}$
7.44 - 7.51	6	m	-	$H_{6/7}+H_3+H_8$
7.92 - 8.02	4	m	-	H_4+H_5

9.1.18. *R*-Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, *R*-7

Die Synthese erfolgte wie in 9.1.17. beschrieben.

Ansatz: analog 9.1.17.

Ausbeute Reinprodukt: 150 mg (10 %)

Summenformel: $C_{28}H_{24}O_4$

Molmasse: 424.49 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	79.23	5.70	0.0
gefunden / %	78.80	5.74	0.0

Schmelzpunkt: -

Massenspektroskopie (EI-pos.): 424.0 (M^+, 100 %)

HPLC-Untersuchung: 99.7 %

^{1}H-NMR (400 MHx, $CDCl_3$):

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
1.85 - 2.15	8	m, br	-	Cy
4.00	4	s	-	CH_2
7.27	2	ddd	-	$H_{6/7}$
7.36 - 7.50	6	m	-	$H_{6/7}+H_3+H_8$
7.88 - 7.98	4	m	-	H_4+H_5

9.1.19. 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin, 7a

Die Synthese erfolgte wie in 9.1.17. beschrieben.

Ansatz: 855 mg (2.87 mmol) 3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-d_{12}-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl
250 mg (1.6 mmol) Cyclohexandion-monoethylenacetal
2 Spatel p-Toluolsulfonsäure
3 Spatel trockenes Molsieb (5 Å)
50 ml Benzol, über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet

Ausbeute Reinprodukt: 100 mg (8 %)

Summenformel: $C_{28}H_{12}D_{12}O_4$

Molmasse: 436.59 g/mol

Elementaranalyse	C	H	N
berechnet / %	77.03	5.54	0.0
gefunden / %	76.67	5.48	0.0

Schmelzpunkt: -

Massenspektroskopie (EI-pos.): 436.6 (M^+, 100%)

HPLC-Untersuchung: 99.5 %

^{1}H-NMR: (400 MHz, $CDCl_3$)

δ-Wert / ppm	Anzahl H	Aufspaltung	Kopplungskonstante J / Hz	Zuordnung
1.9-2.2	8	m, br	-	Cy-H's
4.03	4	s	-	Acetal H's
7.29	(0.065)*	s	-	H_3
7.41	(0.090)*	s	-	$H_{6/7}$
7.44	(0.086)*	s	-	$H_{6/7}$
7.51	(0.087)*	s	-	H_8
7.94	(0.207)*	s	-	$H_{4/5}$
7.95		s	-	

* explizite Angabe des Integrals über das entsprechende Signal, die direkt dem Deuterierungsgrad der Position entspricht (1 = 100%).

9.2. Kristallstrukturdaten

9.2.1. Kristallstrukturdaten von Verbindung 3

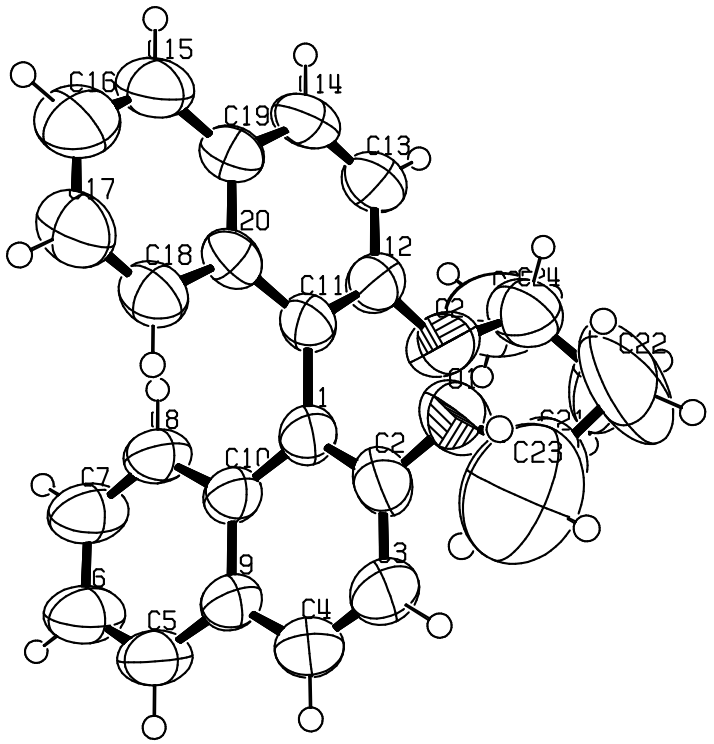


Abb. 97. ORTEP-Plot [121] von 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl (**3**), Molekül 1.[9]

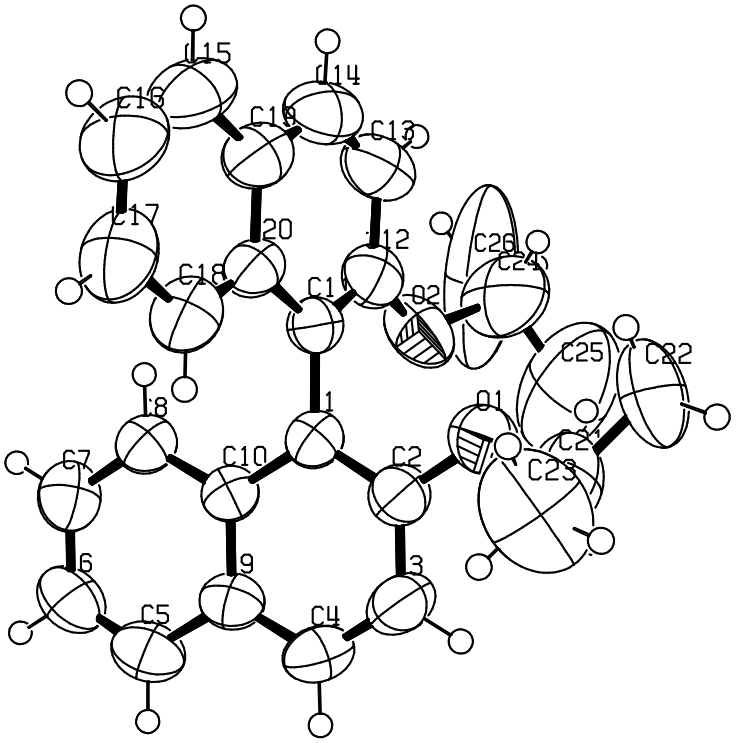


Abb. 98. ORTEP-Plot von 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl (**3**), Molekül 2.[9]

[9] Es existieren zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle

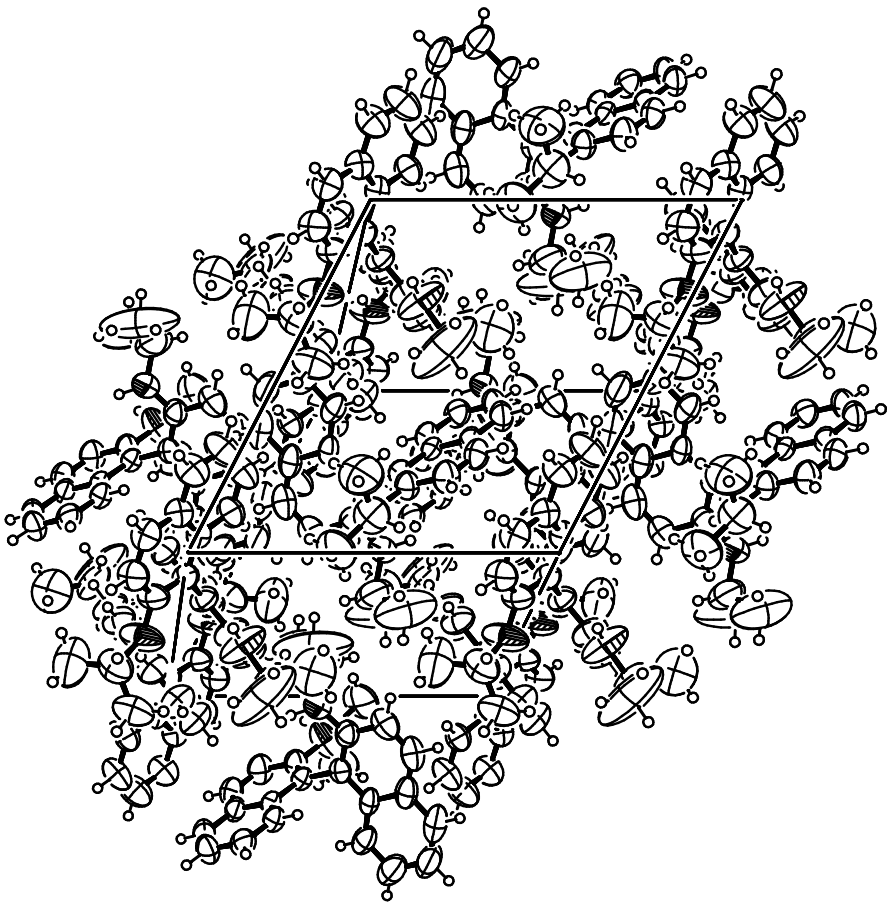


Abb. 99. ORTEP-Plot der Elementarzelle von 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl (**3**); triklines Kristallsystem.

Summenformel:	$C_{26}H_{26}O_2$	Kristallsystem:	triklin	
Molmasse:	370.49 g/mol		a=11.209 Å	α=72.98°
Raumgruppe:	$P\bar{1}$		b=11.985 Å	β=83.48°
			c=18.554 Å	γ=62.61°

Tab. 78. Lageparameter von Verbindung **3** (Molekül 1):

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C20	1.02181	-0.12755	0.15894	H3	0.65144	0.22639	0.30304
C10	0.99038	-0.05325	0.31739	C6	1.10471	-0.20470	0.46301
C11	1.00047	-0.01186	0.17583	H6	1.14219	-0.25626	0.51063
C1	0.92865	0.02080	0.24563	C17	0.99628	-0.32431	0.18626
C19	1.09555	-0.15882	0.09418	H17	0.96415	-0.38062	0.21722
C8	1.12052	-0.15952	0.32836	C24	1.05278	0.28001	0.09897
H8	1.17063	-0.18012	0.28651	H24	1.04953	0.27990	0.04643
C9	0.92184	-0.02324	0.38383	C21	0.61886	0.30082	0.15957
C12	1.05267	0.06586	0.13016	H21	0.61510	0.35448	0.19155
O2	1.02976	0.17571	0.14809	C16	1.06962	-0.35475	0.12230
C14	1.14594	-0.07434	0.04955	H16	1.08553	-0.43073	0.11064
H14	1.19478	-0.09447	0.00728	C22	0.60413	0.37128	0.08530
O1	0.74492	0.18732	0.17096	H22A	0.67648	0.39477	0.07208
C13	1.12599	0.03441	0.06585	H22B	0.52005	0.44902	0.07771
H13	1.16018	0.08906	0.03503	H22C	0.60556	0.31936	0.05412
C2	0.80157	0.12175	0.24093	C23	0.51088	0.26291	0.17858
C18	0.97226	-0.21343	0.20295	H23A	0.52360	0.20929	0.22967
H18	0.92150	-0.19358	0.24475	H23B	0.51144	0.21470	0.14524
C5	0.98188	-0.10147	0.45469	H23C	0.42625	0.33969	0.17340
H5	0.93539	-0.08154	0.49760	C25	1.18220	0.26151	0.11703
C4	0.79504	0.08317	0.37484	H25A	1.24960	0.17973	0.10983
H4	0.74969	0.10539	0.41755	H25B	1.18500	0.26099	0.16865
C7	1.17389	-0.23180	0.39791	H25C	1.19905	0.33136	0.08474
H7	1.25930	-0.30179	0.40268	C26	0.94351	0.40274	0.11153
C15	1.11691	-0.27314	0.07781	H26A	0.85820	0.40916	0.10128
H15	1.16477	-0.29349	0.03533	H26B	0.95384	0.47596	0.07849
C3	0.73565	0.15498	0.30687	H26C	0.94771	0.40261	0.16295

Tab. 79. Lageparameter von Verbindung **3** (Molekül 2):

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C10	0.51909	0.53014	0.33977	H14	0.93170	0.66935	0.42254
C1	0.57168	0.61845	0.30171	C17	0.98196	0.32123	0.33448
C11	0.67577	0.62970	0.33818	H17	1.00636	0.24580	0.31985
C9	0.42039	0.52163	0.30309	C15	1.04025	0.44570	0.39110
O2	0.51114	0.82289	0.35746	H15	1.10396	0.45435	0.41404
C8	0.55971	0.45140	0.41366	C16	1.07769	0.33802	0.36816
H8	0.62345	0.45661	0.43875	H16	1.16668	0.27434	0.37442
O1	0.57487	0.78008	0.19537	C21	0.56835	0.83624	0.11972
C2	0.52412	0.69485	0.22973	H21	0.47445	0.87885	0.10220
C20	0.81010	0.53057	0.34650	C22	0.61575	0.94016	0.10902
C3	0.42419	0.68740	0.19494	H22A	0.55734	1.00344	0.13500
H3	0.39160	0.74135	0.14691	H22B	0.61406	0.98263	0.05625
C4	0.37538	0.60266	0.23073	H22C	0.70577	0.90002	0.12905
H4	0.31008	0.59802	0.20665	C23	0.64973	0.74137	0.07678
C7	0.50743	0.36709	0.44952	H23A	0.61786	0.67684	0.08502
H7	0.53644	0.31517	0.49837	H23B	0.74209	0.69952	0.09330
C5	0.36949	0.43181	0.34211	H23C	0.64227	0.78593	0.02403
H5	0.30666	0.42350	0.31816	C24	0.46880	0.95887	0.35263
C12	0.64157	0.73558	0.36218	H24	0.54146	0.98445	0.33844
C6	0.41100	0.35861	0.41326	C25	0.35344	1.03097	0.29349
H6	0.37496	0.30199	0.43834	H25A	0.31601	1.12334	0.28689
C18	0.85312	0.41826	0.32399	H25B	0.28504	1.00276	0.31023
H18	0.79112	0.40821	0.30046	H25C	0.38722	1.01184	0.24639
C19	0.90684	0.54615	0.38136	C26	0.41147	0.98393	0.41710
C13	0.74071	0.75260	0.39551	H26A	0.47859	0.93975	0.45686
H13	0.71731	0.82650	0.41157	H26B	0.34392	0.95371	0.42946
C14	0.86699	0.65820	0.40232	H26C	0.37080	1.07631	0.41120

9.2.2. Kristallstrukturdaten von Verbindung 4

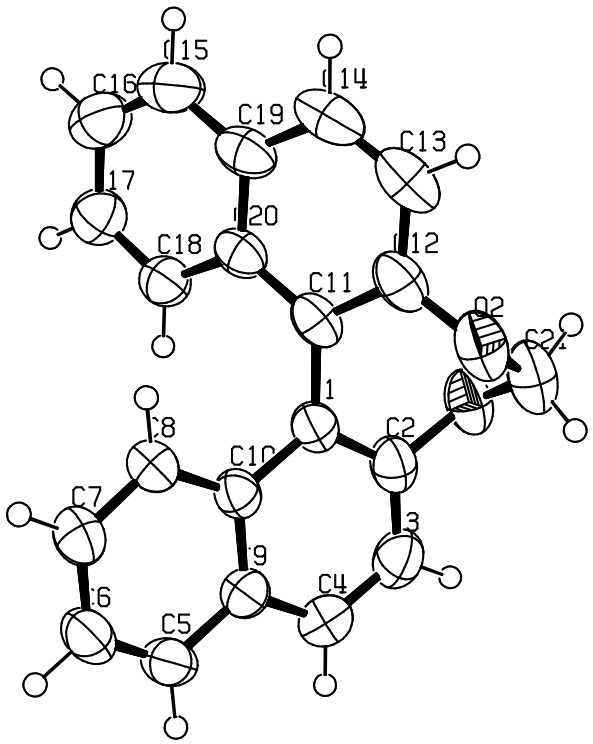


Abb. 100. ORTEP-Plot von Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (**4**).

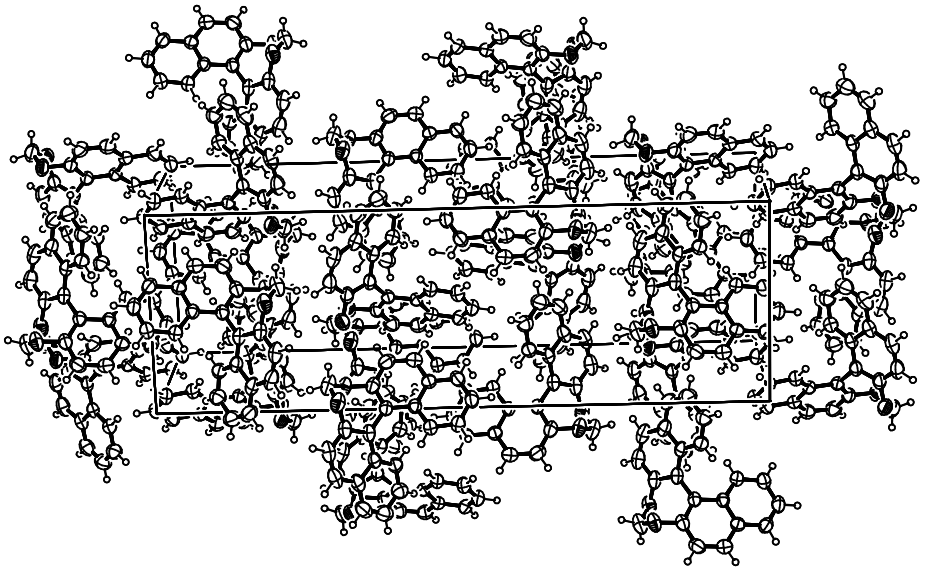


Abb. 101. ORTEP-Plot der Elementarzelle von Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (**4**); orthorhombisches Kristallsystem.

Summenformel:	$C_{21}H_{14}O_2$	Kristallsystem:	orthorhombisch
Molmasse:	298.34 g/mol		a=10.051 Å
Raumgruppe:	Pbca		b=9.936 Å
			c=29.997 Å

Tab. 80. Lageparameter von Verbindung **4**:

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
O1	0.8754	0.0233	0.6899	O2	0.8767	0.2605	0.6955
C1	0.9580	0.1150	0.6219	C11	1.0577	0.1880	0.6494
C2	0.8674	0.0336	0.6433	C12	1.0126	0.2604	0.6858
C3	0.7725	-0.0438	0.6209	C13	1.0965	0.3407	0.7119
C4	0.7634	-0.0342	0.5759	C14	1.2284	0.444	0.7028
C9	0.8453	0.0557	0.5518	C19	1.2843	0.2627	0.6687
C5	0.8298	0.0735	0.5050	C15	1.4240	0.2562	0.6613
C6	0.9059	0.1621	0.4822	C16	1.4760	0.1715	0.6306
C7	1.0036	0.2380	0.5046	C17	1.3924	0.875	0.6055
C8	1.0232	0.2229	0.5494	C18	1.2576	0.930	0.6108
C10	0.9449	0.1313	0.5746	C20	1.1987	0.1818	0.6421
H3	0.7169	-0.1043	0.6375	H13	1.0588	0.3953	0.7351
H4	0.7014	-0.0865	0.5588	H14	1.2891	0.3997	0.7193
H5	0.7627	0.0210	0.4903	H15	1.4801	0.3140	0.6787
H6	0.8952	0.1702	0.4506	H16	1.5701	0.1639	0.6257
H7	1.0596	0.2994	0.4885	H17	1.4299	0.0281	0.5836
H8	1.0889	0.2770	0.5641	H18	1.1996	0.0370	0.5934
				C21	0.8264	0.1371	0.7127
				H21A	0.7313	0.1459	0.7116
				H22B	0.8542	0.1254	0.7431

9.2.3. Kristallstrukturdaten von Verbindung 5

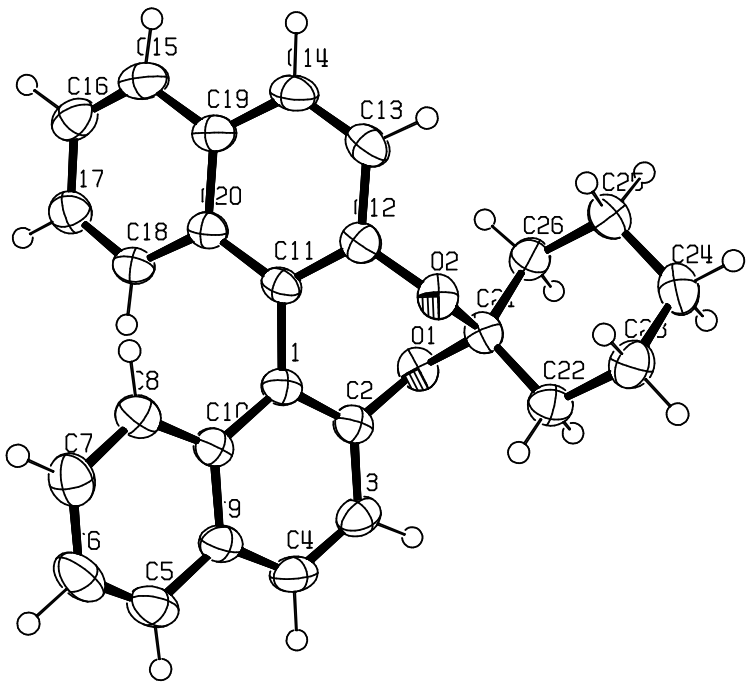


Abb. 102. ORTEP-Plot von Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (**5**).

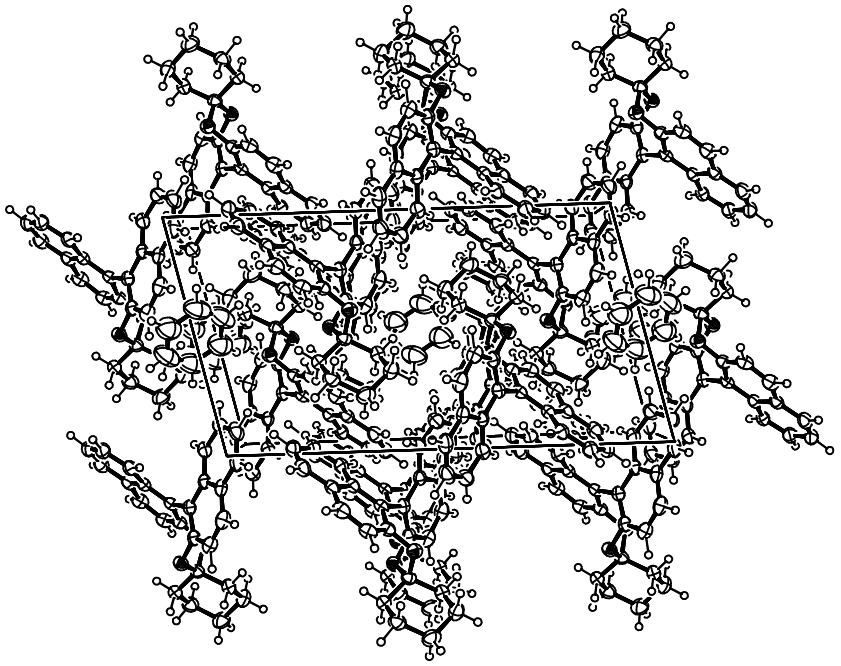


Abb. 103. ORTEP-Plot der Elementarzelle von Spiro-[cyclohexan-1,2']-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (**5**); monoklines Kristallsystem.

Summenformel:	$C_{26}H_{22}O_2$	Kristallsystem:	monoklin
Molmasse:	366.46 g/mol	a=9.9865 Å	β=103.273°
Raumgruppe:	$P2_1/c$	b=12.1043 Å	
		c=29.997 Å	

Tab. 81. Lageparameter von Verbindung **5**:

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
O1	0.48001	0.58883	0.19537	C18	0.06017	0.57798	0.25431
O2	0.41082	0.41597	0.13949	C19	0.13712	0.38870	0.28185
C1	0.23891	0.59323	0.14013	C20	0.13907	0.48793	0.23903
C2	0.36789	0.63686	0.14585	H13	0.37863	0.25026	0.22180
C3	0.39062	0.73408	0.10735	H14	0.21975	0.23114	0.30368
C4	0.28165	0.78383	0.05940	H15	0.05567	0.31738	0.36041
C5	0.03676	0.78446	-0.00775	H16	-0.08512	0.46828	0.38130
C6	-0.09013	0.73706	-0.02255	H17	-0.07025	0.63580	0.31789
C7	-0.11318	0.64090	0.01580	H18	0.05660	0.64063	0.22736
C8	-0.00876	0.59439	0.06932	C21	0.52765	0.48684	0.16942
C9	0.14849	0.73838	0.04652	C22	0.59805	0.50533	0.10475
C10	0.12521	0.64110	0.08667	H221	0.53515	0.53672	0.06244
H3	0.49095	0.76253	0.11539	H222	0.66996	0.56181	0.12311
H4	0.29681	0.85414	0.03201	C23	0.66319	0.40021	0.08376
H5	0.05573	0.84655	-0.03405	H231	0.71104	0.41509	0.04314
H6	-0.16914	0.76963	-0.06105	H232	0.58311	0.34495	0.06413
H7	-0.20254	0.60742	0.00617	C24	0.76253	0.35078	0.15285
H8	-0.03063	0.52837	0.09318	H241	0.80534	0.28216	0.13949
C11	0.22811	0.49377	0.18730	H242	0.84370	0.40438	0.16930
C12	0.31692	0.40764	0.18542	C25	0.69035	0.33081	0.21774
C13	0.31434	0.30936	0.22696	H251	0.61735	0.27318	0.19966
C14	0.22470	0.30042	0.27295	H252	0.76458	0.30084	0.26382
C15	0.05203	0.38448	0.33491	C26	0.62297	0.43540	0.23822
C16	-0.02332	0.47223	0.34705	H261	0.69955	0.49524	0.25744
C17	-0.01803	0.57112	0.30689	H262	0.57076	0.42708	0.27531

9.2.4. Kristallstrukturdaten von Verbindung *R*-6

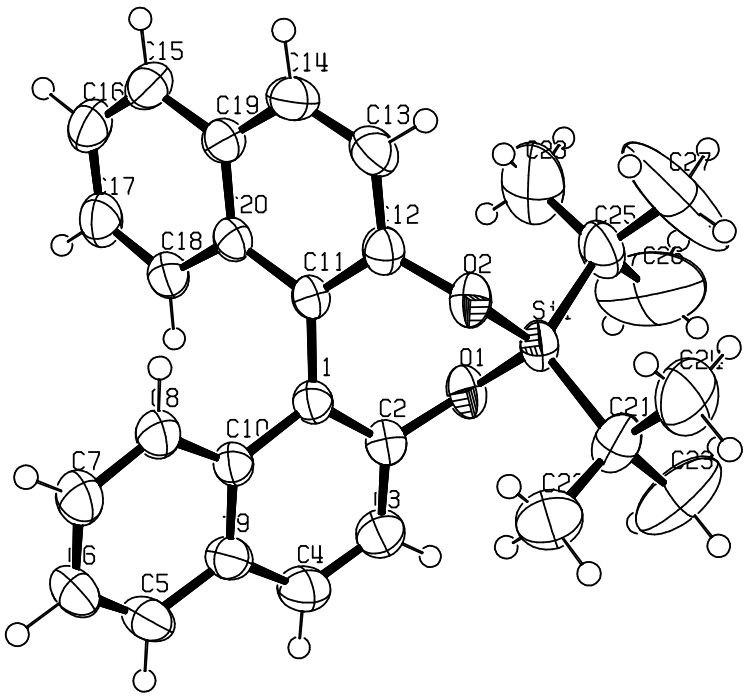


Abb. 104. ORTEP-Plot von [2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin (*R*-**6**).

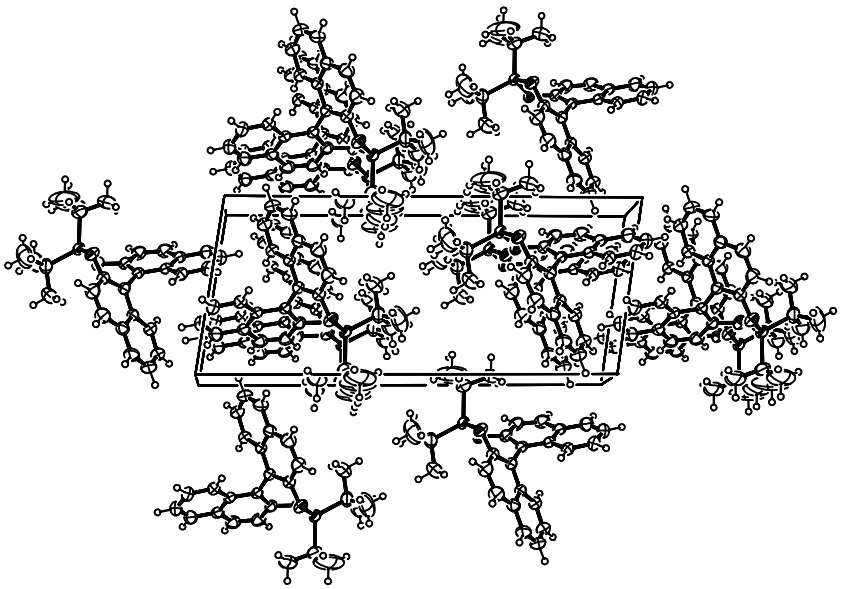


Abb. 105. ORTEP-Plot der Elementarzelle von *R*-[2,2]-Di-tert.-butyl-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][2]-sila-[1,3]-dioxepin (*R*-**6**); monoklines Kristallsystem.

Summenformel:	$C_{28}H_{30}SiO_2$	Kristallsystem:	monoklin	
Molmasse:	426.63 g/mol		a=9.000 Å	β=98.90°
Raumgruppe:	$P2_1$		b=6.470 Å	
			c=20.890 Å	

Tab. 82. Lageparameter von Verbindung *R*-**6** [Å]

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Si1	0.24330	0.57787	0.66178	C13	0.23227	0.93643	0.80018
O1	0.29322	0.36179	0.70157	H13	0.19293	1.04762	0.77215
O2	0.31092	0.77225	0.70902	C3	0.52228	0.17321	0.72271
C18	0.39983	0.44127	0.92117	H3	0.48417	0.08353	0.68735
H18	0.45404	0.33015	0.90491	C1	0.48080	0.46738	0.78982
C10	0.63402	0.44839	0.82123	C28	-0.02358	0.55582	0.71163
C11	0.37900	0.62024	0.81372	H28A	-0.13149	0.55165	0.70527
C20	0.35240	0.61099	0.87997	H28B	0.01580	0.43947	0.73733
C8	0.70162	0.59786	0.86591	H28C	0.01070	0.68141	0.73356
H8	0.64337	0.71342	0.87673	C26	-0.02753	0.38747	0.61156
C19	0.27089	0.77247	0.90481	H26A	-0.13541	0.38918	0.60614
C14	0.21801	0.93742	0.86385	H26B	0.00474	0.40950	0.57039
H14	0.17142	1.05329	0.88150	H26C	0.00872	0.25605	0.62871
C15	0.24280	0.75938	0.96960	C17	0.36824	0.43305	0.98291
H15	0.19082	0.87047	0.98708	H17	0.40070	0.31618	1.00979
C16	0.29003	0.59501	1.00771	C27	-0.03765	0.74744	0.61223
H16	0.26839	0.58843	1.05124	H27A	-0.14561	0.74552	0.60514
C6	0.93389	0.40733	0.88097	H27B	-0.00238	0.84225	0.64658
H6	1.03476	0.39072	0.90325	H27C	-0.00228	0.79057	0.57327
C25	0.03127	0.57021	0.64902	C22	0.51097	0.61152	0.61000
C9	0.72275	0.28091	0.80542	H22A	0.56234	0.62767	0.57332
C7	0.84896	0.57895	0.89442	H22B	0.53632	0.72443	0.63948
H7	0.89392	0.68422	0.92355	H22C	0.54087	0.48368	0.63154
C5	0.87283	0.26305	0.83790	C24	0.29803	0.81688	0.55553
H5	0.93274	0.14744	0.82850	H24A	0.34777	0.83201	0.51833
C2	0.43386	0.33785	0.73868	H24B	0.19113	0.82289	0.54222
C21	0.34058	0.60922	0.58877	H24C	0.32866	0.92645	0.58568
C12	0.30742	0.77290	0.77484	C23	0.30137	0.43639	0.53994
C4	0.66213	0.14147	0.75651	H23A	0.35161	0.45476	0.50301
H4	0.71871	0.02204	0.74749	H23B	0.32802	0.30449	0.55945
				H23C	0.19454	0.44228	0.52641

9.2.5. Kristallstrukturdaten von Verbindung 7

Die Kristallstrukturdaten von Verbindung **7** sind nicht endgültig, da noch eine Verfeinerung der Struktur vorgenommen werden soll. Wegen der schlechten Auflösung der Kohlenstoffatome C_{27} und C_{28a} sind in Abbildung 106 an diesen Atomen keine Wasserstoffatome eingezeichnet.

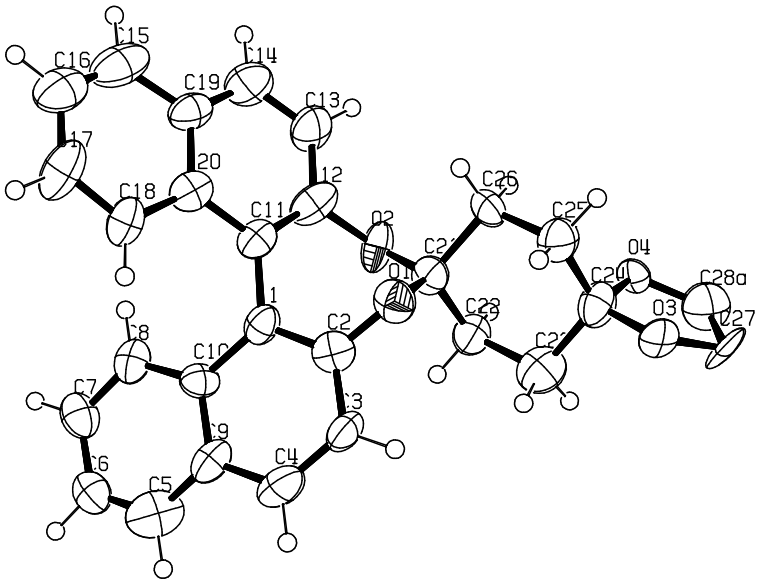


Abb. 106. ORTEP-Plot von Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (**7**).

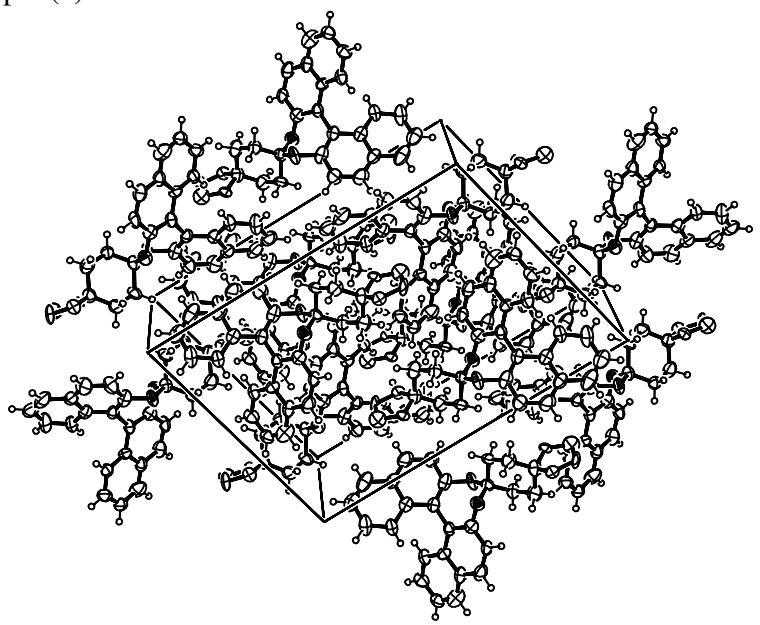


Abb. 107. ORTEP-Plot der Elementarzelle von Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal]-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (**7**).

Summenformel:	$C_{28}H_{24}O_4$	Kristallsystem:	monoklin	
Molmasse:	424.49 g/mol		a=12.825 Å	β=101.57°
Raumgruppe:	$P2_1/c$		b=9.352 Å	
			c=18.120 Å	

Tab. 83. Lageparameter von Verbindung **7** [Å]

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
O1	0.25798	0.05285	0.63830	C25	0.15621	0.09449	0.48093
C10	0.40682	-0.06224	0.82710	H25A	0.16699	0.17944	0.51125
O2	0.23468	-0.19867	0.62863	H25B	0.09401	0.10787	0.44212
O3	0.26490	0.19269	0.40546	O4	0.22960	-0.04115	0.39130
C1	0.31936	-0.04490	0.76088	C21	0.24518	-0.06574	0.59082
C8	0.40583	-0.15902	0.88666	C17	0.11653	-0.04491	0.92745
H8	0.34471	-0.21922	0.88472	H17	0.13656	0.00859	0.97332
C20	0.15136	-0.12038	0.80814	C2	0.33520	0.03809	0.70085
C18	0.18177	-0.03859	0.87647	C15	-0.00373	-0.20579	0.85652
H18	0.24461	0.01979	0.88567	H15	-0.06297	-0.26995	0.85292
C11	0.21465	-0.12077	0.75117	C3	0.42589	0.12195	0.70487
C9	0.50069	0.01998	0.82962	H3	0.43150	0.18571	0.66433
C7	0.49076	-0.17213	0.94546	C5	0.58393	0.00381	0.88998
H7	0.48756	-0.23544	0.98665	H5	0.64709	0.05941	0.89087
C23	0.35364	0.02893	0.50044	C14	0.02386	-0.27946	0.73125
H23A	0.40496	-0.00069	0.47158	H14	-0.03731	-0.34050	0.72648
H23B	0.38201	0.11017	0.53019	C22	0.33481	-0.09317	0.55290
C12	0.17461	-0.19191	0.68710	H22A	0.39856	-0.10889	0.59000
C19	0.05449	-0.20153	0.79526	H22B	0.31984	-0.17917	0.52377
C6	0.58073	-0.08602	0.94585	C24	0.24914	0.06861	0.44516
H6	0.64101	-0.09291	0.98677	C13	0.08105	-0.27021	0.67556
C26	0.14034	-0.03177	0.53072	H13	0.05580	-0.31862	0.62866
H26A	0.12162	-0.11403	0.49915	C16	0.02251	-0.12541	0.91700
H26B	0.08290	-0.01280	0.55610	H16	-0.02240	-0.12202	0.95345
C4	0.50769	0.11541	0.77099	C27	0.28370	0.15881	0.33618
H4	0.56994	0.17414	0.77484	C28A	0.26106	-0.00043	0.32699

9.3. Ergebnisse der HTP-Messungen

9.3.1. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-1 in ZLI-1695

Tab. 84. HTP-Messung von *R*-**1** in ZLI-1695 mit 0.50 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.004283, Linsenradius: 78.310 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.987	-24.7949	-0.0403	-9.42	-9.51	0.1	1.0
30.002	-22.1023	-0.0452	-10.56	-10.42	0.1	1.4
35.016	-20.9334	-0.0478	-11.15	-11.19	0.0	0.4
40.004	-19.6206	-0.0510	-11.90	-11.84	0.1	0.5
44.993	-18.9672	-0.0527	-12.31	-12.35	0.0	0.3
50.012	-18.4466	-0.0542	-12.66	-12.73	0.1	0.6
54.994	-17.9828	-0.0556	-12.98	-12.98	0.0	0.0
60.004	-17.8022	-0.0562	-13.12	-13.10	0.0	0.1
65.012	-17.8190	-0.0561	-13.10	-13.09	0.0	0.1

Tab. 85. HTP-Messung von *R*-**1** in ZLI-1695 mit 0.50 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.004283, Linsenradius: 78.310 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.013	-17.9265	-0.0558	-13.03	-13.00	0.0	0.2
60.003	-18.0465	-0.0554	-12.94	-12.98	0.0	0.4
54.998	-18.0505	-0.0554	-12.94	-12.84	0.1	0.7
50.015	-18.6760	-0.0535	-12.50	-12.58	0.1	0.6
45.003	-19.2471	-0.0520	-12.13	-12.19	0.1	0.5
40.003	-20.0182	-0.0500	-11.66	-11.68	0.0	0.1
35.004	-21.0044	-0.0476	-11.12	-11.04	0.1	0.7
30.018	-22.5280	-0.0444	-10.36	-10.29	0.1	0.7
24.996	-25.0118	-0.0400	-9.34	-9.41	0.1	0.8

Tab. 86. HTP-Messung von *R*-**1** in ZLI-1695 mit 0.50 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.004313, Linsenradius: 70.110 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.003	-24.6806	-0.0405	-9.39	-9.38	0.0	0.1
30.012	-22.5393	-0.0444	-10.29	-10.30	0.0	0.1
35.005	-21.0413	-0.0475	-11.02	-11.07	0.1	0.5
39.996	-19.6564	-0.0509	-11.80	-11.72	0.1	0.6
45.008	-18.8533	-0.0530	-12.30	-12.24	0.1	0.5
49.987	-18.5753	-0.0538	-12.48	-12.62	0.1	1.1
55.005	-17.9729	-0.0556	-12.90	-12.87	0.0	0.2
60.006	-17.7746	-0.0563	-13.04	-12.99	0.1	0.4
64.992	-17.9000	-0.0559	-12.95	-12.98	0.0	0.2

Tab. 87. HTP-Messung von *R*-**1** in ZLI-1695 mit 1.01 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.008686, Linsenradius: 90.792 mm, $T_{i\ ch:}$ 70.5 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.996	-8.8068	-0.1135	-13.07	-13.07	0.0	0.0
60.001	-8.8279	-0.1133	-13.04	-13.06	0.0	0.2
55.013	-8.8913	-0.1125	-12.95	-12.95	0.0	0.0
50.008	-9.0180	-0.1109	-12.77	-12.71	0.1	0.4
45.008	-9.3137	-0.1074	-12.36	-12.37	0.0	0.0
39.999	-9.6938	-0.1032	-11.88	-11.91	0.0	0.2
35.012	-10.1796	-0.0982	-11.31	-11.33	0.0	0.2
30.009	-10.7920	-0.0927	-10.67	-10.64	0.0	0.2
24.997	-11.7002	-0.0855	-9.84	-9.84	0.0	0.0

Tab. 88. HTP-Messung von *R*-**1** in ZLI-1695 mit 1.01 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.008686, Linsenradius: 90.792 mm, $T_{i\ ch:}$ 70.5 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.008	-11.7002	-0.0855	-9.84	-9.86	0.0	0.2
30.014	-10.7076	-0.0934	-10.75	-10.72	0.0	0.3
34.992	-10.0529	-0.0995	-11.45	-11.44	0.0	0.1
39.991	-9.5671	-0.1045	-12.03	-12.05	0.0	0.1
44.996	-9.1870	-0.1088	-12.53	-12.53	0.0	0.0
50.005	-8.9546	-0.1117	-12.86	-12.89	0.0	0.2
55.018	-8.7646	-0.1141	-13.14	-13.12	0.0	0.1
59.993	-8.7012	-0.1149	-13.23	-13.22	0.0	0.1
65.003	-8.7223	-0.1146	-13.20	-13.20	0.0	0.0

9.3.2. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-2 in ZLI-1695

Tab. 89. HTP-Messung von *R*-**2** in ZLI-1695 mit 0.24 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001883, Linsenradius: 22.792 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.989	-57.6875	-0.0173	-9.21	-9.13	0.1	0.9
60.003	-56.0049	-0.0179	-9.48	-9.52	0.0	0.5
55.009	-53.9017	-0.0186	-9.85	-9.92	0.1	0.7
50.010	-51.9667	-0.0192	-10.22	-10.30	0.1	0.8
45.001	-49.3587	-0.0203	-10.76	-10.68	0.1	0.7
40.013	-48.0126	-0.0208	-11.06	-11.06	0.0	0.0
34.998	-46.2880	-0.0216	-11.47	-11.42	0.1	0.4
30.005	-44.8157	-0.0223	-11.85	-11.78	0.1	0.6
24.998	-44.0796	-0.0227	-12.05	-12.13	0.1	0.7

Tab. 90. HTP-Messung von *R*-**2** in ZLI-1695 mit 0.24 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001883, Linsenradius: 22.792 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.997	-44.0796	-0.0227	-12.05	-12.08	0.0	0.2
29.999	-44.9209	-0.0223	-11.82	-11.86	0.0	0.3
35.009	-45.7622	-0.0219	-11.60	-11.58	0.0	0.2
40.018	-46.8138	-0.0214	-11.34	-11.23	0.1	1.0
44.987	-48.4964	-0.0206	-10.95	-10.82	0.1	1.2
49.995	-52.2611	-0.0191	-10.16	-10.34	0.2	1.8
55.002	-54.3644	-0.0184	-9.77	-9.79	0.0	0.3
59.988	-58.4657	-0.0171	-9.08	-9.18	0.1	1.1
64.998	-61.6205	-0.0162	-8.62	-8.50	0.1	1.3

Tab. 91. HTP-Messung von *R*-**2** in ZLI-1695 mit 0.30 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002325, Linsenradius: 22.906 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.017	-55.5839	-0.0180	-7.74	-7.76	0.0	0.3
59.986	-52.6540	-0.0190	-8.17	-8.17	0.0	0.0
55.012	-49.8999	-0.0200	-8.62	-8.56	0.1	0.6
50.007	-47.8909	-0.0209	-8.98	-8.95	0.0	0.4
45.005	-46.3004	-0.0216	-9.29	-9.32	0.0	0.4
39.985	-44.5424	-0.0225	-9.66	-9.69	0.0	0.3
35.014	-43.0356	-0.0232	-9.99	-10.04	0.0	0.4
30.002	-41.1940	-0.0243	-10.44	-10.38	0.1	0.6
24.989	-40.1895	-0.0249	-10.70	-10.71	0.0	0.1

Tab. 92. HTP-Messung von *R*-**2** in ZLI-1695 mit 0.30 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002325, Linsenradius: 22.906 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.988	-40.1895	-0.0249	-10.70	-10.77	0.1	0.6
29.997	-40.6917	-0.0246	-10.57	-10.49	0.1	0.7
35.006	-42.0311	-0.0238	-10.23	-10.20	0.0	0.3
40.016	-43.4542	-0.0230	-9.90	-9.88	0.0	0.2
45.003	-45.5470	-0.0220	-9.44	-9.54	0.1	1.0
50.009	-46.8863	-0.0213	-9.17	-9.17	0.0	0.1
55.018	-49.1465	-0.0203	-8.75	-8.78	0.0	0.3
59.993	-51.0719	-0.0196	-8.42	-8.36	0.1	0.7
64.995	-54.4203	-0.0184	-7.90	-7.92	0.0	0.2

Tab. 93. HTP-Messung von *R*-**2** in ZLI-1695 mit 0.31 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002051, Linsenradius: 22.792 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.05 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.999	-60.8224	-0.0164	-8.02	-8.18	0.2	2.1
60.001	-53.5104	-0.0187	-9.11	-8.88	0.2	2.5
55.002	-50.9180	-0.0196	-9.58	-9.54	0.0	0.4
50.001	-48.5250	-0.0206	-10.05	-10.15	0.1	1.0
44.998	-45.2013	-0.0221	-10.79	-10.71	0.1	0.7
40.000	-43.5395	-0.0230	-11.20	-11.22	0.0	0.2
35.002	-42.1436	-0.0237	-11.57	-11.68	0.1	1.0
30.000	-40.3488	-0.0248	-12.08	-12.10	0.0	0.1
24.999	-38.8865	-0.0257	-12.54	-12.47	0.1	0.6

Tab. 94. HTP-Messung von *R*-**2** in ZLI-1695 mit 0.26 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002051, Linsenradius: 22.792 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.05 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
29.999	-39.9500	-0.0250	-12.20	-12.22	0.0	0.1
35.001	-41.6783	-0.0240	-11.70	-11.71	0.0	0.1
40.000	-43.3401	-0.0231	-11.25	-11.18	0.1	0.6
44.999	-45.6667	-0.0219	-10.68	-10.62	0.1	0.5
50.002	-49.3226	-0.0203	-9.89	-10.05	0.2	1.6
54.997	-51.5162	-0.0194	-9.46	-9.45	0.0	0.2
59.999	-54.7734	-0.0183	-8.90	-8.82	0.1	0.9
65.001	-59.8918	-0.0167	-8.14	-8.17	0.0	0.4

9.3.3. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-3 in ZLI-1695

Tab. 95. HTP-Messung von *R*-**3** in ZLI-1695 mit 1.88 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.012575, Linsenradius: 45.756 mm, $T_{i\ ch:}$ 67.45 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.001	34.9924	0.0286	2.27	2.27	0.0	0.1
60.001	34.6613	0.0289	2.29	2.30	0.0	0.3
54.999	34.3302	0.0291	2.32	2.31	0.0	0.2
50.001	34.3302	0.0291	2.32	2.31	0.0	0.4
45.002	34.9924	0.0286	2.27	2.29	0.0	0.6
40.002	35.3235	0.0283	2.25	2.25	0.0	0.1
35.000	36.3169	0.0275	2.19	2.19	0.0	0.1
30.001	37.3102	0.0268	2.13	2.12	0.0	0.5
25.000	39.2969	0.0254	2.02	2.03	0.0	0.3

Tab. 96. HTP-Messung von *R*-**3** in ZLI-1695 mit 1.88 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.012575, Linsenradius: 45.756 mm, $T_{i\ ch:}$ 67.45 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.000	39.2969	0.0254	2.02	2.01	0.0	0.6
30.002	37.6413	0.0266	2.11	2.12	0.0	0.4
35.001	36.3169	0.0275	2.19	2.21	0.0	0.9
40.002	34.6613	0.0289	2.29	2.28	0.0	0.7
45.002	34.3302	0.0291	2.32	2.32	0.0	0.3
50.000	33.9991	0.0294	2.34	2.35	0.0	0.3
54.998	33.6679	0.0297	2.36	2.35	0.0	0.6
60.001	33.9991	0.0294	2.34	2.33	0.0	0.5
65.001	34.9924	0.0286	2.27	2.29	0.0	0.6

Tab. 97. HTP-Messung von *R*-**3** in ZLI-1695 mit 1.91 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.012785, Linsenradius: 45.756 mm, $T_{i\ ch:}$ 67.55 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.002	32.7802	0.0305	2.39	2.38	0.0	0.4
60.000	32.7802	0.0305	2.39	2.41	0.0	1.0
55.000	32.1180	0.0311	2.44	2.42	0.0	0.5
50.001	32.4491	0.0308	2.41	2.42	0.0	0.3
45.001	32.4491	0.0308	2.41	2.39	0.0	0.8
40.001	33.1113	0.0302	2.36	2.35	0.0	0.7
35.001	34.7669	0.0288	2.25	2.28	0.0	1.4
30.001	35.7603	0.0280	2.19	2.20	0.0	0.5
24.999	37.0847	0.0270	2.11	2.09	0.0	0.7

Tab. 98. HTP-Messung von *R*-**3** in ZLI-1695 mit 1.91 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.012785, Linsenradius: 45.756 mm, $T_{i\ ch:}$ 67.55 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.999	37.0847	0.0270	2.11	2.08	0.0	1.4
30.002	35.7603	0.0280	2.19	2.21	0.0	0.9
34.998	34.4358	0.0290	2.27	2.31	0.0	1.5
39.999	32.7802	0.0305	2.39	2.38	0.0	0.3
45.000	32.4491	0.0308	2.41	2.43	0.0	0.7
49.999	31.4558	0.0318	2.49	2.45	0.0	1.6
54.999	31.7869	0.0315	2.46	2.44	0.0	0.9
60.001	32.7802	0.0305	2.39	2.41	0.0	0.8
64.999	33.4425	0.0299	2.34	2.35	0.0	0.3

Tab. 99. HTP-Messung von *R*-**3** in ZLI-1695 mit 1.92 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.012836, Linsenradius: 45.756 mm, $T_{i\ ch:}$ 67.5 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.999	36.0914	0.0277	2.16	2.16	0.0	0.3
60.001	35.0980	0.0285	2.22	2.21	0.0	0.4
55.002	34.7669	0.0288	2.24	2.24	0.0	0.2
50.001	34.7669	0.0288	2.24	2.24	0.0	0.1
45.000	35.4291	0.0282	2.20	2.22	0.0	1.1
40.000	35.7603	0.0280	2.18	2.18	0.0	0.3
35.001	36.4225	0.0275	2.14	2.13	0.0	0.6
29.999	37.7469	0.0265	2.06	2.04	0.0	0.9
24.998	40.3958	0.0248	1.93	1.94	0.0	0.8

Tab. 100. HTP-Messung von *R*-**3** in ZLI-1695 mit 1.92 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.012835, Linsenradius: 45.756 mm, $T_{i\ ch:}$ 67.5 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.001	40.7270	0.0246	1.91	1.92	0.0	0.5
30.000	38.4092	0.0260	2.03	2.02	0.0	0.2
34.998	36.7536	0.0272	2.12	2.11	0.0	0.6
40.001	35.7603	0.0280	2.18	2.17	0.0	0.3
45.000	35.4291	0.0282	2.20	2.21	0.0	0.7
49.999	34.7669	0.0288	2.24	2.24	0.0	0.1
55.000	34.7669	0.0288	2.24	2.24	0.0	0.1
60.001	35.0980	0.0285	2.22	2.23	0.0	0.3
64.997	35.4291	0.0282	2.20	2.19	0.0	0.3

9.3.4. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-4 in ZLI-1695

Tab. 101. HTP-Messung von *R*-**4** in ZLI-1695 mit 0.37 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.003024, Linsenradius: 92.014 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.009	-5.5810	-0.1792	-59.25	-59.27	0.0	0.0
60.016	-5.6413	-0.1773	-58.62	-58.75	0.1	0.2
54.989	-5.6625	-0.1766	-58.40	-58.12	0.3	0.5
49.986	-5.7767	-0.1731	-57.25	-57.40	0.2	0.3
44.991	-5.8386	-0.1713	-56.64	-56.58	0.1	0.1
39.998	-5.9355	-0.1685	-55.71	-55.67	0.0	0.1
35.002	-6.0417	-0.1655	-54.74	-54.66	0.1	0.1
30.022	-6.2204	-0.1608	-53.16	-53.55	0.4	0.7
25.002	-6.2919	-0.1589	-52.56	-52.33	0.2	0.4

Tab. 102. HTP-Messung von *R*-**4** in ZLI-1695 mit 0.37 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.003024, Linsenradius: 92.014 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.001	-6.2764	-0.1593	-52.69	-52.94	0.2	0.5
30.009	-6.1114	-0.1636	-54.11	-53.97	0.1	0.3
35.006	-5.9756	-0.1673	-55.34	-54.94	0.4	0.7
40.008	-5.9330	-0.1685	-55.74	-55.84	0.1	0.2
44.990	-5.8365	-0.1713	-56.66	-56.67	0.0	0.0
50.017	-5.7790	-0.1730	-57.22	-57.44	0.2	0.4
54.997	-5.7084	-0.1752	-57.93	-58.13	0.2	0.3
60.019	-5.6054	-0.1784	-59.00	-58.76	0.2	0.4
65.013	-5.5736	-0.1794	-59.33	-59.32	0.0	0.0

Tab. 103. HTP-Messung von *R*-**4** in ZLI-1695 mit 0.24 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001984, Linsenradius: 70.110 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.992	-8.5182	-0.1174	-59.19	-59.40	0.2	0.4
59.993	-8.5590	-0.1168	-58.90	-58.58	0.3	0.6
54.985	-8.7357	-0.1145	-57.71	-57.70	0.0	0.0
50.005	-8.8817	-0.1126	-56.76	-56.77	0.0	0.0
44.990	-9.0614	-0.1104	-55.64	-55.78	0.1	0.3
40.006	-9.2202	-0.1085	-54.68	-54.74	0.1	0.1
34.988	-9.4082	-0.1063	-53.59	-53.64	0.1	0.1
30.008	-9.5676	-0.1045	-52.69	-52.50	0.2	0.4
24.991	-9.8420	-0.1016	-51.23	-51.29	0.1	0.1

Tab. 104. HTP-Messung von *R*-**4** in ZLI-1695 mit 0.24 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001984, Linsenradius: 70.110 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.993	-9.8532	-0.1015	-51.17	-50.97	0.2	0.4
30.008	-9.7016	-0.1031	-51.97	-52.19	0.2	0.4
35.002	-9.4728	-0.1056	-53.22	-53.30	0.1	0.1
40.007	-9.2747	-0.1078	-54.36	-54.30	0.1	0.1
44.996	-9.1513	-0.1093	-55.09	-55.20	0.1	0.2
50.018	-8.9728	-0.1114	-56.19	-55.99	0.2	0.3
55.011	-8.8875	-0.1125	-56.73	-56.68	0.0	0.1
60.000	-8.8052	-0.1136	-57.26	-57.26	0.0	0.0
65.002	-8.7439	-0.1144	-57.66	-57.73	0.1	0.1

Tab. 105. HTP-Messung von *R*-**4** in ZLI-1695 mit 0.25 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002107, Linsenradius: 70.080 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.15 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.998	-8.1070	-0.1234	-58.55	-58.48	0.1	0.1
60.002	-8.2151	-0.1217	-57.78	-57.94	0.2	0.3
55.002	-8.2800	-0.1208	-57.33	-57.29	0.0	0.1
50.000	-8.3881	-0.1192	-56.59	-56.54	0.0	0.1
45.000	-8.5178	-0.1174	-55.73	-55.69	0.0	0.1
40.000	-8.6691	-0.1154	-54.75	-54.72	0.0	0.1
34.999	-8.8421	-0.1131	-53.68	-53.65	0.0	0.1
30.000	-9.0799	-0.1101	-52.28	-52.48	0.2	0.4
24.999	-9.2528	-0.1081	-51.30	-51.19	0.1	0.2

Tab. 106. HTP-Messung von *R*-**4** in ZLI-1695 mit 0.25 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002107, Linsenradius: 70.080 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.15 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.998	-9.2312	-0.1083	-51.42	-51.24	0.2	0.3
29.999	-9.0583	-0.1104	-52.40	-52.64	0.2	0.5
34.998	-8.8205	-0.1134	-53.81	-53.89	0.1	0.1
39.999	-8.6259	-0.1159	-55.03	-55.01	0.0	0.0
44.999	-8.4529	-0.1183	-56.15	-55.99	0.2	0.3
49.999	-8.3448	-0.1198	-56.88	-56.83	0.0	0.1
54.999	-8.2584	-0.1211	-57.48	-57.54	0.1	0.1
60.000	-8.1719	-0.1224	-58.08	-58.11	0.0	0.0
64.999	-8.1070	-0.1234	-58.55	-58.54	0.0	0.0

9.3.5. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-5 in ZLI-1695

Tab. 107. HTP-Messung von *R*-**5** in ZLI-1695 mit 0.50 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.003358, Linsenradius: 92.014 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.000	-4.5062	-0.2219	-66.08	-66.00	0.1	0.1
60.015	-4.4594	-0.2242	-66.77	-66.80	0.0	0.0
55.008	-4.4241	-0.2260	-67.31	-67.41	0.1	0.2
49.995	-4.3857	-0.2280	-67.90	-67.85	0.0	0.1
45.011	-4.3825	-0.2282	-67.95	-68.10	0.2	0.2
39.992	-4.3606	-0.2293	-68.29	-68.17	0.1	0.2
34.999	-4.3707	-0.2288	-68.13	-68.05	0.1	0.1
29.992	-4.3900	-0.2278	-67.83	-67.76	0.1	0.1
24.992	-4.4328	-0.2256	-67.17	-67.28	0.1	0.2

Tab. 108. HTP-Messung von *R*-**5** in ZLI-1695 mit 0.50 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.003358, Linsenradius: 92.014 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.992	-4.3511	-0.2298	-68.44	-68.08	0.4	0.5
29.986	-4.3903	-0.2278	-67.82	-68.47	0.6	0.9
34.993	-4.3323	-0.2308	-68.73	-68.68	0.0	0.1
40.017	-4.3103	-0.2320	-69.08	-68.73	0.4	0.5
49.987	-4.3822	-0.2282	-67.95	-68.28	0.3	0.5
54.990	-4.3787	-0.2284	-68.00	-67.80	0.2	0.3
60.007	-4.4257	-0.2260	-67.28	-67.13	0.1	0.2
65.012	-4.5011	-0.2222	-66.16	-66.30	0.1	0.2

Tab. 109. HTP-Messung von *R*-**5** in ZLI-1695 mit 0.17 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001173, Linsenradius: 45.660 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.007	-13.1824	-0.0759	-64.65	-64.58	0.1	0.1
59.989	-13.0508	-0.0766	-65.30	-65.38	0.1	0.1
54.989	-12.9167	-0.0774	-65.98	-66.01	0.0	0.1
49.998	-12.8021	-0.0781	-66.57	-66.48	0.1	0.1
45.008	-12.7779	-0.0783	-66.69	-66.77	0.1	0.1
39.989	-12.7515	-0.0784	-66.83	-66.90	0.1	0.1
34.998	-12.7195	-0.0786	-67.00	-66.86	0.1	0.2
29.988	-12.7741	-0.0783	-66.71	-66.65	0.1	0.1
24.986	-12.8740	-0.0777	-66.20	-66.28	0.1	0.1

Tab. 110. HTP-Messung von *R*-**5** in ZLI-1695 mit 0.17 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001173, Linsenradius: 45.660 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.004	-12.8945	-0.0776	-66.09	-66.33	0.2	0.4
30.003	-12.6816	-0.0789	-67.20	-66.93	0.3	0.4
34.997	-12.6177	-0.0793	-67.54	-67.31	0.2	0.3
39.988	-12.5958	-0.0794	-67.66	-67.48	0.2	0.3
45.004	-12.7332	-0.0785	-66.93	-67.42	0.5	0.7
49.990	-12.7844	-0.0782	-66.66	-67.14	0.5	0.7
55.005	-12.7040	-0.0787	-67.08	-66.64	0.4	0.7
60.010	-12.8619	-0.0777	-66.26	-65.92	0.3	0.5
65.010	-13.1655	-0.0760	-64.73	-64.98	0.2	0.4

Tab. 111. HTP-Messung von *R*-**5** in ZLI-1695 mit 0.33 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002192, Linsenradius: 114.074 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.0 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.998	-6.8664	-0.1456	-66.44	-66.36	0.1	0.1
60.001	-6.8133	-0.1468	-66.95	-67.13	0.2	0.3
55.001	-6.7336	-0.1485	-67.75	-67.73	0.0	0.0
50.001	-6.6805	-0.1497	-68.29	-68.16	0.1	0.2
45.001	-6.6672	-0.1500	-68.42	-68.41	0.0	0.0
40.001	-6.6672	-0.1500	-68.42	-68.50	0.1	0.1
35.000	-6.6672	-0.1500	-68.42	-68.41	0.0	0.0
30.000	-6.6937	-0.1494	-68.15	-68.16	0.0	0.0
24.998	-6.7336	-0.1485	-67.75	-67.73	0.0	0.0

Tab. 112. HTP-Messung von *R*-**5** in ZLI-1695 mit 0.33 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002192, Linsenradius: 114.074 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.0 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.001	-6.7336	-0.1485	-67.75	-67.71	0.0	0.1
30.000	-6.6805	-0.1497	-68.29	-68.24	0.0	0.1
34.999	-6.6539	-0.1503	-68.56	-68.57	0.0	0.0
40.000	-6.6539	-0.1503	-68.56	-68.72	0.2	0.2
44.999	-6.6539	-0.1503	-68.56	-68.67	0.1	0.2
50.000	-6.6539	-0.1503	-68.56	-68.44	0.1	0.2
54.999	-6.6937	-0.1494	-68.15	-68.01	0.1	0.2
59.999	-6.7601	-0.1479	-67.48	-67.39	0.1	0.1
64.999	-6.8664	-0.1456	-66.44	-66.58	0.1	0.2

9.3.6. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-6 in ZLI-1695

Tab. 113. HTP-Messung von *R*-**6** in ZLI-1695 mit 0.26 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001495, Linsenradius: 45.66 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.986	-7.8925	-0.1267	-84.73	-84.83	0.1	0.1
60.016	-7.5727	-0.1321	-88.30	-88.28	0.0	0.0
55.005	-7.3189	-0.1366	-91.37	-91.24	0.1	0.1
49.993	-7.1313	-0.1402	-93.77	-93.67	0.1	0.1
45.008	-7.0006	-0.1428	-95.52	-95.56	0.0	0.0
39.981	-6.9077	-0.1448	-96.81	-96.93	0.1	0.1
35.001	-6.8485	-0.1460	-97.64	-97.77	0.1	0.1
29.988	-6.8111	-0.1468	-98.18	-98.09	0.1	0.1
24.988	-6.8300	-0.1464	-97.91	-97.87	0.0	0.0

Tab. 114. HTP-Messung von *R*-**6** in ZLI-1695 mit 0.26 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001495, Linsenradius: 45.660 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.988	-6.8090	-0.1469	-98.21	-98.04	0.2	0.2
29.987	-6.7986	-0.1471	-98.36	-98.41	0.0	0.0
34.997	-6.8313	-0.1464	-97.89	-98.19	0.3	0.3
40.022	-6.8882	-0.1452	-97.08	-97.38	0.3	0.3
44.997	-6.9186	-0.1445	-96.65	-96.00	0.6	0.7
49.990	-7.1042	-0.1408	-94.13	-94.04	0.1	0.1
54.995	-7.3297	-0.1364	-91.23	-91.49	0.3	0.3
60.015	-7.5699	-0.1321	-88.34	-88.35	0.0	0.0
65.002	-7.8980	-0.1266	-84.67	-84.65	0.0	0.0

Tab. 115. HTP-Messung von *R*-**6** in ZLI-1695 mit 0.21 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001188, Linsenradius: 92.014 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.014	-9.5288	-0.1049	-88.32	-88.20	0.1	0.1
59.976	-9.2039	-0.1086	-91.44	-91.51	0.1	0.1
55.002	-8.9271	-0.1120	-94.28	-94.33	0.0	0.1
49.996	-8.7063	-0.1149	-96.67	-96.70	0.0	0.0
45.002	-8.5493	-0.1170	-98.44	-98.62	0.2	0.2
40.021	-8.4165	-0.1188	-100.00	-100.07	0.1	0.1
34.991	-8.2999	-0.1205	-101.40	-101.08	0.3	0.3
29.994	-8.2627	-0.1210	-101.86	-101.62	0.2	0.2
24.993	-8.2979	-0.1205	-101.43	-101.71	0.3	0.3

Tab. 116. HTP-Messung von *R*-**6** in ZLI-1695 mit 0.21 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.002054, Linsenradius: 92.014 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.993	-8.2982	-0.1205	-101.42	-101.82	0.4	0.4
29.994	-8.2280	-0.1215	-102.29	-101.85	0.4	0.4
34.992	-8.2794	-0.1208	-101.65	-101.38	0.3	0.3
40.019	-8.3904	-0.1192	-100.31	-100.38	0.1	0.1
44.997	-8.5206	-0.1174	-98.77	-98.89	0.1	0.1
49.994	-8.7112	-0.1148	-96.61	-96.89	0.3	0.3
55.004	-8.9037	-0.1123	-94.52	-94.37	0.2	0.2
59.997	-9.2291	-0.1084	-91.19	-91.35	0.2	0.2
65.006	-9.5686	-0.1045	-87.96	-87.80	0.2	0.2

Tab. 117. HTP-Messung von *R*-**6** in ZLI-1695 mit 0.20 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001153, Linsenradius: 90.776 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.2 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.999	-9.9472	-0.1005	-87.16	-87.29	0.1	0.1
59.998	-9.4465	-0.1059	-91.78	-91.54	0.2	0.3
54.998	-9.1127	-0.1097	-95.14	-95.14	0.0	0.0
50.001	-8.8456	-0.1131	-98.01	-98.07	0.1	0.1
45.001	-8.6454	-0.1157	-100.28	-100.34	0.1	0.1
40.000	-8.5119	-0.1175	-101.85	-101.95	0.1	0.1
35.001	-8.4284	-0.1186	-102.86	-102.90	0.0	0.0
29.999	-8.3783	-0.1194	-103.48	-103.18	0.3	0.3
24.999	-8.4451	-0.1184	-102.66	-102.81	0.1	0.1

Tab. 118. HTP-Messung von *R*-**6** in ZLI-1695 mit 0.20 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001153, Linsenradius: 90.776 mm, $T_{i\ ch:}$ 72.2 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.999	-8.4284	-0.1186	-102.86	-103.01	0.1	0.1
29.999	-8.3950	-0.1191	-103.27	-103.02	0.2	0.2
34.999	-8.4618	-0.1182	-102.46	-102.48	0.0	0.0
40.000	-8.5452	-0.1170	-101.46	-101.38	0.1	0.1
44.993	-8.7121	-0.1148	-99.51	-99.73	0.2	0.2
50.002	-8.8957	-0.1124	-97.46	-97.52	0.1	0.1
54.998	-9.1461	-0.1093	-94.79	-94.75	0.0	0.0
60.000	-9.4632	-0.1057	-91.62	-91.43	0.2	0.2
65.000	-9.9138	-0.1009	-87.45	-87.55	0.1	0.1

9.3.7. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-7 in ZLI-1695

Tab. 119. HTP-Messung von *R*-**7** in ZLI-1695 mit 0.31 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001818, Linsenradius: 90.776 mm, $T_{i\ ch:}$ 74.7 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.989	-4.6260	-0.2162	-118.91	-118.79	0.1	0.1
60.010	-4.5204	-0.2212	-121.69	-121.77	0.1	0.1
55.001	-4.4147	-0.2265	-124.60	-124.44	0.2	0.1
50.005	-4.3556	-0.2296	-126.29	-126.76	0.5	0.4
44.999	-4.2711	-0.2341	-128.79	-128.77	0.0	0.0
40.003	-4.2077	-0.2377	-130.73	-130.43	0.3	0.2
35.012	-4.1782	-0.2393	-131.65	-131.77	0.1	0.1
29.986	-4.1317	-0.2420	-133.13	-132.79	0.3	0.3
25.007	-4.1296	-0.2422	-133.20	-133.46	0.3	0.2

Tab. 120. HTP-Messung von *R*-**7** in ZLI-1695 mit 0.31 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001818, Linsenradius: 90.776 mm, $T_{i\ ch:}$ 74.7 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.001	-4.1296	-0.2422	-133.20	-133.37	0.2	0.1
30.009	-4.1465	-0.2412	-132.66	-132.41	0.2	0.2
35.017	-4.1887	-0.2387	-131.32	-131.20	0.1	0.1
40.005	-4.2521	-0.2352	-129.36	-129.73	0.4	0.3
44.996	-4.2943	-0.2329	-128.09	-128.01	0.1	0.1
49.999	-4.3577	-0.2295	-126.23	-126.03	0.2	0.2
54.990	-4.4422	-0.2251	-123.83	-123.80	0.0	0.0
59.986	-4.5478	-0.2199	-120.95	-121.30	0.4	0.3
64.987	-4.6323	-0.2159	-118.75	-118.55	0.2	0.2

Tab. 121. HTP-Messung von *R*-**7** in ZLI-1695 mit 0.29 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001703, Linsenradius: , $T_{i\ ch:}$ 74.65 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
65.002	-4.9208	-0.2032	-119.35	-119.57	0.2	0.2
60.011	-4.7730	-0.2095	-123.05	-122.40	0.6	0.5
54.978	-4.7096	-0.2123	-124.70	-124.92	0.2	0.2
49.999	-4.6463	-0.2152	-126.40	-127.09	0.7	0.5
44.995	-4.5407	-0.2202	-129.34	-128.95	0.4	0.3
40.015	-4.4984	-0.2223	-130.56	-130.46	0.1	0.1
35.001	-4.4562	-0.2244	-131.79	-131.66	0.1	0.1
30.014	-4.4351	-0.2255	-132.42	-132.53	0.1	0.1
24.990	-4.4140	-0.2266	-133.05	-133.08	0.0	0.0

Tab. 122. HTP-Messung von *R*-**7** in ZLI-1695 mit 0.29 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001703, Linsenradius: 90.792 mm, $T_{i\ ch:}$ 74.65 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.996	-4.4140	-0.2266	-133.05	-132.68	0.4	0.3
29.988	-4.4562	-0.2244	-131.79	-131.92	0.1	0.1
34.995	-4.4984	-0.2223	-130.56	-130.88	0.3	0.2
39.989	-4.5407	-0.2202	-129.34	-129.56	0.2	0.2
44.988	-4.6040	-0.2172	-127.56	-127.96	0.4	0.3
50.014	-4.6463	-0.2152	-126.40	-126.07	0.3	0.3
55.015	-4.7096	-0.2123	-124.70	-123.90	0.8	0.6
59.989	-4.8364	-0.2068	-121.43	-121.47	0.0	0.0
64.991	-4.9631	-0.2015	-118.33	-118.74	0.4	0.3

Tab. 123. HTP-Messung von *R*-**7** in ZLI-1695 mit 0.25 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001443, Linsenradius: 114.074, $T_{i\ ch:}$ 74.65 °C)

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
64.985	-5.7655	-0.1734	-120.17	-120.11	0.1	0.0
60.008	-5.6478	-0.1771	-122.67	-122.65	0.0	0.0
55.008	-5.5470	-0.1803	-124.90	-124.92	0.0	0.0
50.009	-5.4629	-0.1831	-126.82	-126.91	0.1	0.1
45.000	-5.3957	-0.1853	-128.40	-128.63	0.2	0.2
40.016	-5.3285	-0.1877	-130.02	-130.06	0.0	0.0
34.999	-5.2612	-0.1901	-131.68	-131.22	0.5	0.3
30.012	-5.2444	-0.1907	-132.11	-132.10	0.0	0.0
25.007	-5.2276	-0.1913	-132.53	-132.71	0.2	0.1

Tab. 124. HTP-Messung von *R*-**7** in ZLI-1695 mit 0.25 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.001443, Linsenradius: 114.074 mm, $T_{i\ ch:}$ 74.65 °C)

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
25.007	-5.2276	-0.1913	-132.53	-132.37	0.2	0.1
30.010	-5.2528	-0.1904	-131.90	-131.85	0.0	0.0
34.989	-5.3033	-0.1886	-130.64	-131.03	0.4	0.3
39.992	-5.3369	-0.1874	-129.82	-129.91	0.1	0.1
44.988	-5.3873	-0.1856	-128.60	-128.49	0.1	0.1
49.993	-5.4545	-0.1833	-127.02	-126.76	0.3	0.2
54.990	-5.5554	-0.1800	-124.71	-124.74	0.0	0.0
59.998	-5.6562	-0.1768	-122.49	-122.41	0.1	0.1
64.986	-5.7907	-0.1727	-119.64	-119.78	0.1	0.1

9.3.8. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-2 in K15.

Tab. 125. HTP-Messung von *R*-**2** in K15 mit 0.45 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.003565, Linsenradius:22.792 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.002	-136.2688	-0.0073	-2.06	-2.07	0.0	0.7
26.002	-125.6332	-0.0080	-2.23	-2.20	0.0	1.3
28.002	-122.3095	-0.0082	-2.29	-2.29	0.0	0.1
30.002	-120.9801	-0.0083	-2.32	-2.35	0.0	1.2
32.001	-118.3212	-0.0085	-2.37	-2.36	0.0	0.6

Tab. 126. HTP-Messung von *R*-**2** in K15 mit 0.50 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.003947, Linsenradius:22.792 mm).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
32.003	-93.4604	-0.0107	-2.71	-2.71	0.0	0.1
30.001	-97.2494	-0.0103	-2.60	-2.61	0.0	0.2
28.001	-100.6395	-0.0099	-2.52	-2.52	0.0	0.0
26.000	-104.0296	-0.0096	-2.44	-2.43	0.0	0.2
24.000	-108.0844	-0.0093	-2.34	-2.35	0.0	0.1

9.3.9. Ergebnisse der HTP-Messungen von *R*-2 in MBBA

Tab. 127. HTP-Messung von *R*-**2** in MBBA mit 0.50 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.004291, Linsenradius: 22.792).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.008	35.1661	0.0284	6.63	6.62	0.0	0.1
26.002	37.8582	0.0264	6.16	6.17	0.0	0.3
27.985	40.8869	0.0245	5.70	5.69	0.0	0.1
29.999	44.9251	0.0223	5.19	5.18	0.0	0.2
32.002	50.3935	0.0198	4.62	4.63	0.0	0.1

Tab. 128. HTP-Messung von *R*-**2** in MBBA mit 0.63 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.005364, Linsenradius: 44.744, $T_{i\ ch:}$ 33.1 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
23.994	27.9196	0.0358	6.68	6.65	0.0	0.4
25.994	30.4909	0.0328	6.11	6.17	0.1	1.0
27.995	32.7407	0.0305	5.69	5.68	0.0	0.2
30.006	35.7405	0.0280	5.22	5.17	0.0	0.8
32.013	40.2403	0.0249	4.63	4.66	0.0	0.5

Tab. 129. HTP-Messung von *R*-**2** in MBBA mit 0.57 Gewichtsprozent Dotierstoff. (Molenbruch: 0.004897, Linsenradius: 45.756, $T_{i\ ch:}$ 32.5 °C).

T [°C]	Pitch [µm]	Pitch^{-1} [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}]	HTP [µm^{-1}] (Anpassung)	ΔHTP [µm^{-1}] (absolut)	ΔHTP (in %)
24.016	33.6091	0.0298	6.08	6.07	0.0	0.1
25.972	36.3749	0.0275	5.61	5.63	0.0	0.3
27.986	39.6017	0.0253	5.16	5.14	0.0	0.3
29.994	44.4209	0.0225	4.60	4.60	0.0	0.1

9.4. Absolute Konfiguration von 1,1'-Binaphthylen - Interpretation von Gottarelli zur Vorzeichenumkehr der HTP und Nomenklatur von Cahn, Ingold und Prelog

Die Überlegung zur Erklärung der Vorzeichenumkehr der HTP bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, die in Kapitel 3.3.2.2.1. dargestellt wurde, geht davon aus, daß in einem 1,1'-Binaphthyl mit *R*-Konfiguration und mit $\theta = 45°$ (cisoide Konformation, siehe Abbildung 108) eine Linkshelix (Drehung gegen den Uhrzeigersinn) vorliegt und das Molekül somit *M*-Helizität besitzt.

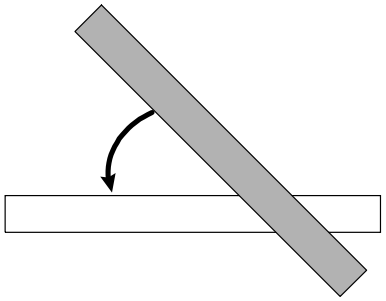


Abb. 108. Schematisch angedeutetes Dotierstoff-Molekül mit 1,1'-Binaphthyl-Struktur. Das Molekül besitzt *R*-Konfiguration und liegt in einer cisoiden Konformation vor. Nach Gottarelli wird dem Molekül *M*-Helizität zugeordnet [37].

In einem 1,1'-Binaphthyl mit *R*-Konfiguration und einem Winkel θ von 135° (transoide Konformation) soll nach Gottarelli eine Rechtshelix realisiert sein (Drehung im den Uhrzeigersinn, siehe Abbildung 109).

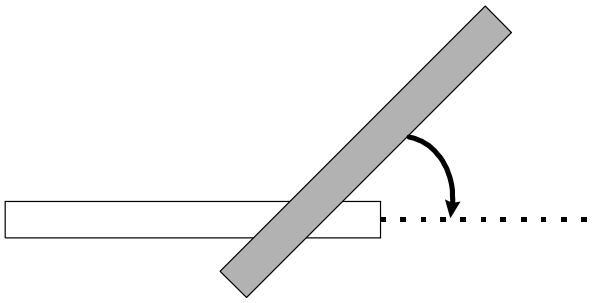


Abb. 109. Schematisch angedeutetes Dotierstoff-Molekül mit 1,1'-Binaphthyl-Struktur. Das Molekül besitzt *R*-Konfiguration und liegt in einer transoiden Konformation vor. Nach Gottarelli wird dem Molekül *P*-Helizität zugeordnet [37].

Im Sinne dieser Interpretation besäße das Molekül dann *P*-Helizität, was nach Cahn, Ingold und Prelog nicht möglich ist. Da die Interpretation von Gottarelli in der Literatur oft aufgegriffen wurde, soll diese Tatsache hier klar herausgestellt werden. Cahn, Ingold und Prelog definieren für den *Schraubensinn* [2]:

> *„Rechts- oder Linkshelizität verknüpft eine Drehung im bzw. gegen den Uhrzeigersinn mit axialer Translation vom Betrachter weg; Umdrehen der Helix in bezug auf den Beobachter ändert den Schraubensinn nicht.“*

Die *Helizitätsregel* besagt:

> *„Je nachdem, ob die identifizierte Helix links- oder rechtsschraubig ist, wird sie mit ‘minus’ bezeichnet und mit dem Symbol M versehen bzw. mit ‘plus’ bezeichnet und mit dem Symbol P versehen.“*

Schließlich fordert die *Auswahlregel für axiale Chiralität*:

> *„Die Bezugsgruppen sollen die am nächsten beieinanderliegenden, direkt an Atome in der Achse gebundenen Gruppenpaare sein, deren Ligandenatome paarweise in je einer von sich entlang der Achse schneidenden Ebenen liegen.“*

Angewendet auf C_2-symmetrische 1,1'-Binaphthyle bedeutet dies, daß die Atome C_2 und C_{10} bzw. $C_{2'}$ und $C_{10'}$ auszuwählen sind und eine Zuordnung der Priorität gemäß Abbildung 110 erfolgen muß.

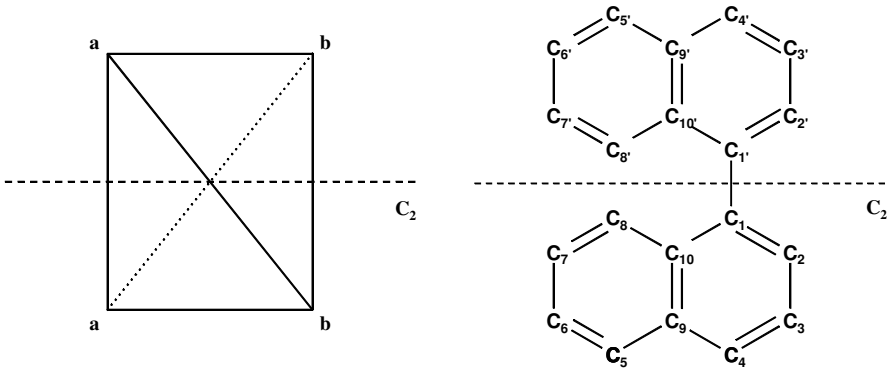


Abb. 110. Unter Beachtung der oben zitierten Auswahlregel für axiale Chiralität, sind als Bezugsatome bei C_2-symmetrischen 1,1'-Binaphthylen die Atome C_2 und C_{10} bzw. $C_{2'}$ und $C_{10'}$ zu wählen. Da C_{10} und $C_{10'}$ tertiäre Kohlenstoffatome sind wird ihnen eine höhere Priorität zugeordnet als C_2 und $C_{2'}$, die sekundäre Kohlenstoffatome sind.

Beim Übergang von cisoider zu transoider Konformation kann kein Wechsel in der Helizität der 1,1'-Binaphthyle erfolgen, da dies gleichbedeutend mit einer Vertauschung der Hierarchie der Atome a (= C_{10} bzw. $C_{10'}$) und b (= C_2 bzw. $C_{2'}$) wäre. Dies bedeutet, daß die Interpretation von Gottarelli eigentlich a und b in ihrer Priorität gleichsetzt und somit die C_2-symmetrischen 1,1'-Binaphthyle als D_2-symmetrisch angesehen werden.

Bezieht man sich auf den Diederwinkel φ_1 (C_2,C_1,$C_{1'}$,$C_{2'}$) so ergibt sich folgende Korrelation zu der Punktgruppensymmetrie der 1,1'-Binaphthyle:

Tab. 130. Punktgruppensymmetrie und absolute Konfiguration von 1,1'-Binaphthylen in Abhängigkeit vom Diederwinkel φ_1 (C_2,C_1,$C_{1'}$,$C_{2'}$).

Diederwinkel φ_1	Punktgruppen-Symmetrie	absolute Konfiguration	absolute Konfiguration
$\varphi_1 = 0°$	C_{2v}	-	-
$0° < \varphi_1 < 180°$	C_2	*S*	*P*
$\varphi_1 = 180°$	C_{2h}	-	-
$180° < \varphi_1 < 360°$	C_2	*R*	*M*

Es existiert also beim Übergang von Winkeln von $\theta < 90°$ zu Winkeln von $\theta > 90°$ kein Wechsel der Helizität und somit auch keine achirale Nullstelle. Möglicherweise hat die Winkelabhängigkeit des Exziton-Couplets von 1,1'-Binaphthylen, die von Mason gefunden wurde [80] (siehe Kap. 3.5.) hier zu einem falschen Analogieschluß geführt. Bei der Exziton-Kopplung, die man bei den 1,1'-Binaphthylen beobachtet, erreicht jedoch die Rotationsstärke gerade bei $\theta = 90°$ ein Maximum (siehe Abb. 36) und die chirale Nullstelle in der Chiralitätsbeobachtung Zirkulardichroismus wird durch den Vorzeichenwechsel der Aufspaltungsenergie ΔE_{NK}^{mn} verursacht.

9.5. Beschreibung der statischen Störung des Direktors in einer nematischen Phase nach de Gennes

De Gennes setzt den Direktor der nematischen Phase $\underline{n}(\underline{r})$ in großer Entfernung von der Störung $(\underline{r} \to \infty)$ aus dem ungestörten Direktor $\underline{n}_0$ und einer kleinen Störung $\delta\underline{n}(n_x, n_y, 0)$ zusammen. Führt man einen Drehvektor $\underline{\omega}$ ein mit

$$\delta\underline{n} = \underline{\omega} \times \underline{n}_0 \tag{154}$$

erhält man

$$\underline{\omega} = \frac{\underline{\underline{\alpha}}}{r} + \underline{\underline{\beta}}\nabla\left(\frac{1}{r}\right) \tag{155}$$

Der axiale Drehvektor $\underline{\omega}$ beschreibt die Drehung des Direktors in großer Entfernung vom störenden Objekt (siehe Abb. 111).

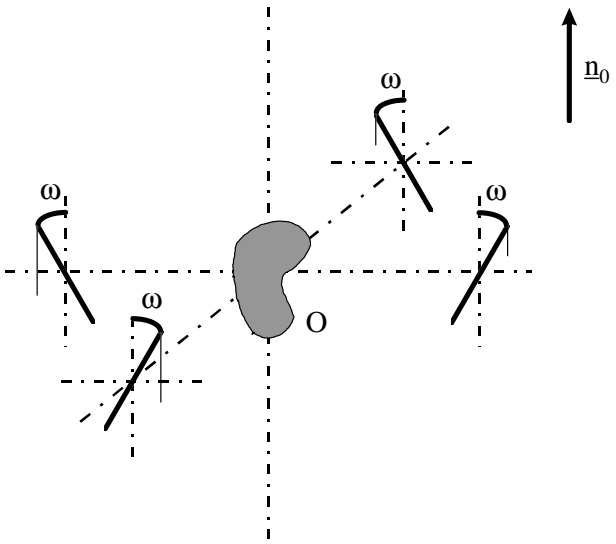


Abb. 111. Statische Störungen in einer nematischen Phase ausgelöst durch ein eingelagertes chirales Objekt O [119].

In Gleichung (155) ist $\underline{\alpha}$ ein Vektor und $\underline{\underline{\beta}}$ ein dyadisches Produkt. Wegen der Kopf-Schwanz-Symmetrie der nematischen Phase entfällt die Abhängigkeit von $\underline{\alpha}$. Von $\underline{\underline{\beta}}$ bleibt nur ein pseudoskalarer Anteil β erhalten; damit wird Gleichung (155) zu

$$\underline{\omega} = -\beta\nabla(\frac{1}{\underline{r}}) = \beta\frac{\underline{r}}{r^3}, \tag{156}$$

Summiert man für verdünnte Lösungen über alle chiralen Objekte p erhält man die Differentialgleichung

$$\underline{\omega}(\underline{r}) = \sum_p (-\beta)\nabla\frac{1}{r_p}. \tag{157}$$

Die Lösung dieser Gleichung führt zu einem Ausdruck für den Wellenvektor des Mediums $\underline{q}_0$ der nur von der Konzentration der Störmoleküle und der pseudoskalaren Größe β abhängt:

$$\underline{q}_0 = 4\pi c\beta. \tag{158}$$

Die Tatsache, daß der Wellenvektor der Phase von einer pseudoskalaren Größe abhängt, legt den Schluß nahe, daß auch bei der quantitativen Beschreibung der HTP eine pseudoskalare Größe zu berücksichtigen ist. Diese kann als ein „isotroper Anteil“ der HTP angesehen werden. Beim Übergang von einem Enantiomeren zum anderen ändert sich das Vorzeichen des „isotropen Anteils“, nicht aber sein Betrag.

9.6. Abbildungen zur quantitativen Beschreibung der HTP

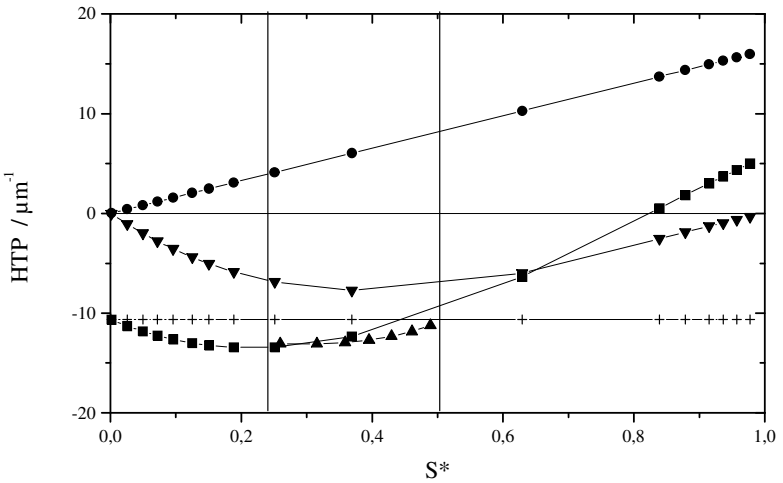


Abb. 112. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**1** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W_{11}^*, W_{22}^* und W_{33}^* berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (, $(W_{33}^* - \frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■).

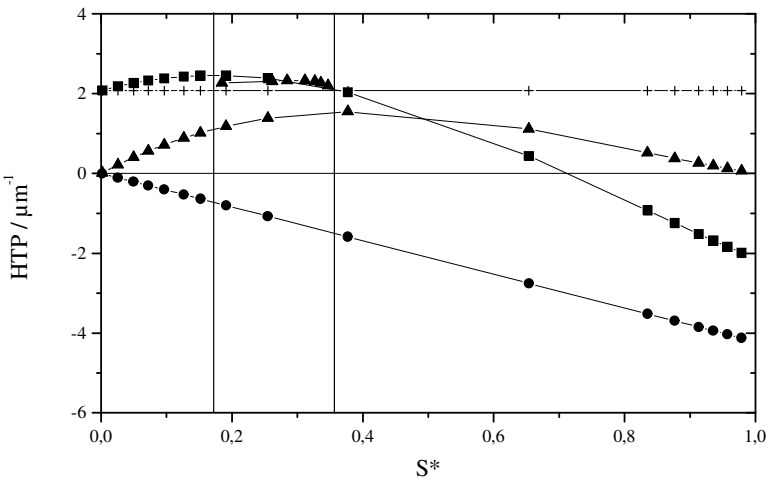


Abb. 113. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**3** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W_{11}^*, W_{22}^* und W_{33}^* berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (, $(W_{33}^* - \frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■).

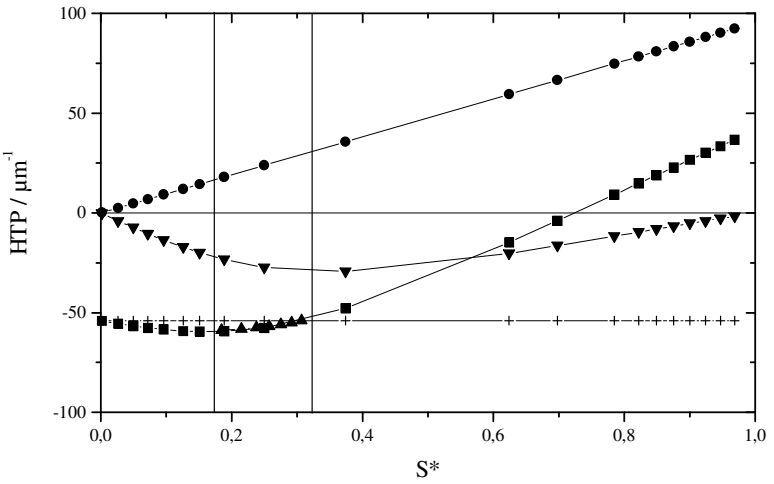


Abb. 114. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**4** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W^*_{11}, W^*_{22} und W^*_{33} berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (, $(W^*_{33}-\frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W^*_{22}-W^*_{11})D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■).

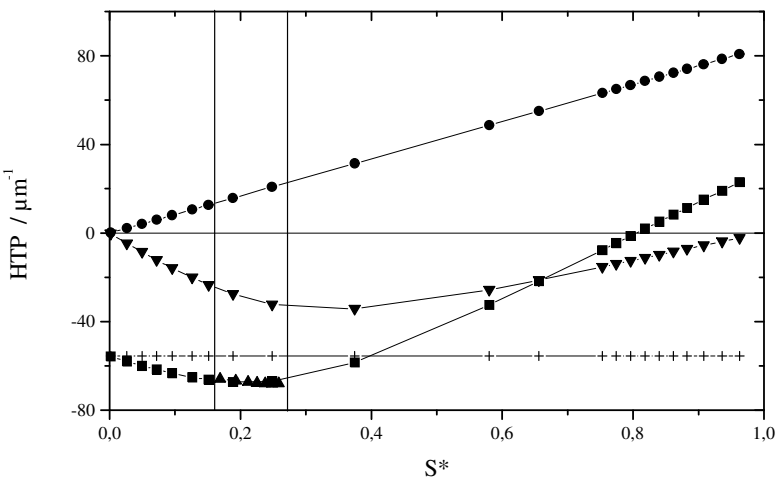


Abb. 115. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**5** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W^*_{11}, W^*_{22} und W^*_{33} berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (, $(W^*_{33}-\frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W^*_{22}-W^*_{11})D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■).

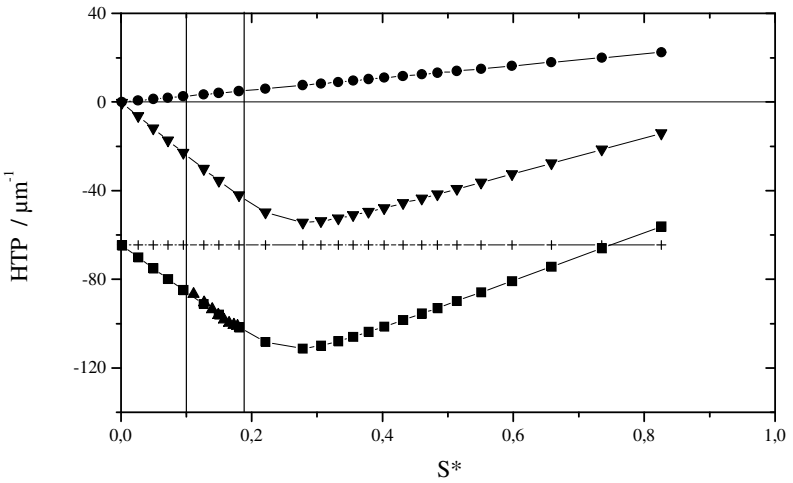


Abb. 116. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**6** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W_{11}^*, W_{22}^* und W_{33}^* berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (, $(W_{33}^* - \frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■).

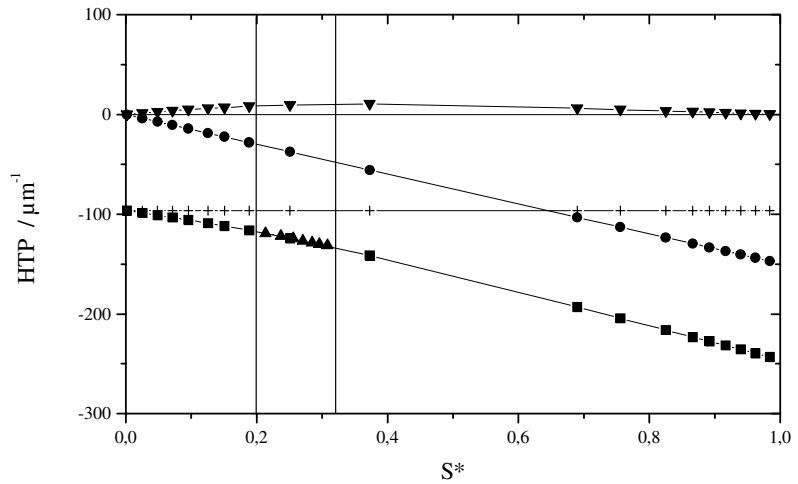


Abb. 117. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**7** in ZLI-1695 (▲), mit den Werten β_0, β_1 und β_2 aus der multiplen Regression gemäß Gleichung (142) bzw. Gleichung (146) (mit Achsenabschnitt) und daraus berechneten Tensorkoordinaten W_{11}^*, W_{22}^* und W_{33}^* berechneter isotroper Anteil (+, $\frac{1}{3}W$), S*-Anteil (, $(W_{33}^* - \frac{1}{3}W)S^*$), D*-Anteil (▼, $\frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)D^*$) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] berechnete HTP-Werte (■).

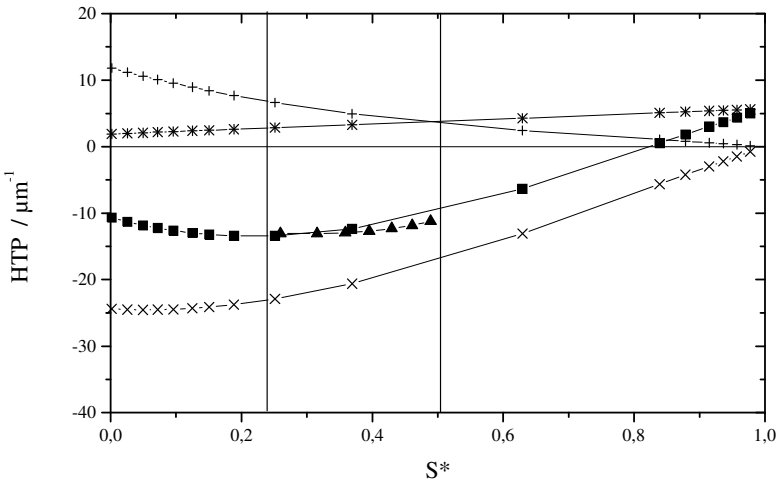


Abb. 118. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**1** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**1** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{22}g^*_{2233}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

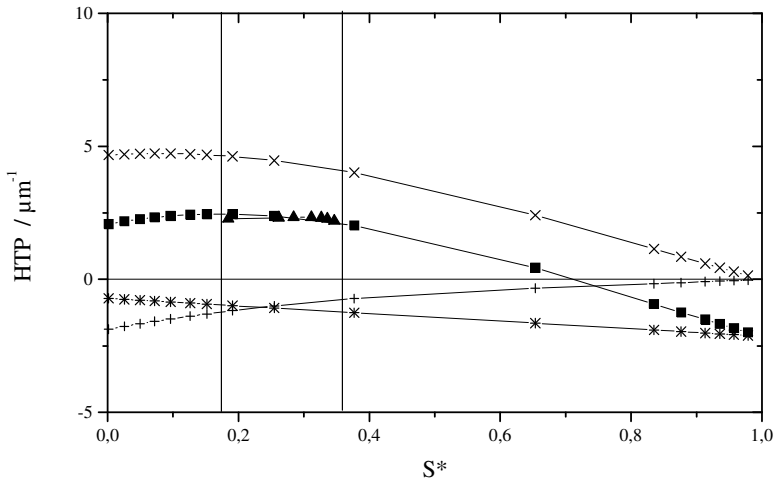


Abb. 119. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**3** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**3** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{22}g^*_{2233}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

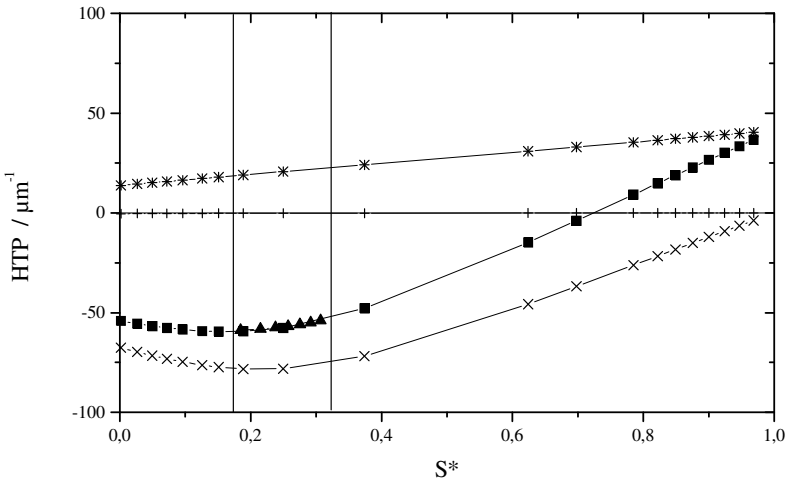


Abb. 120. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**4** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**4** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{22}g^*_{2233}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

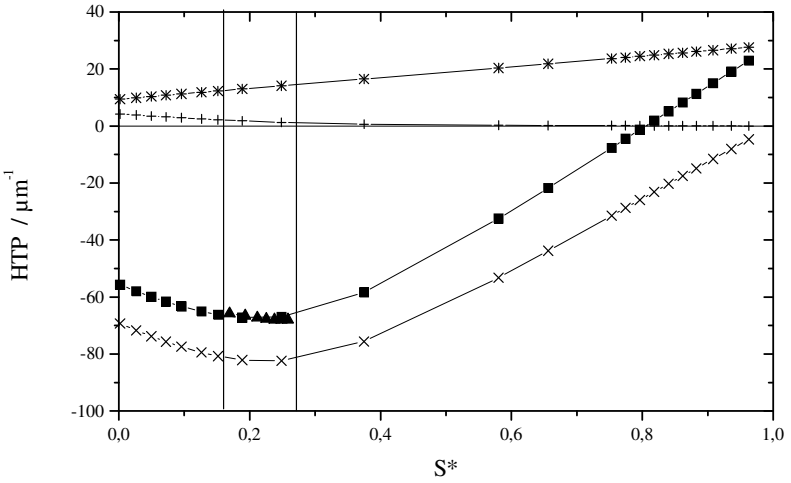


Abb. 121. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**5** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**5** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{22}g^*_{2233}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

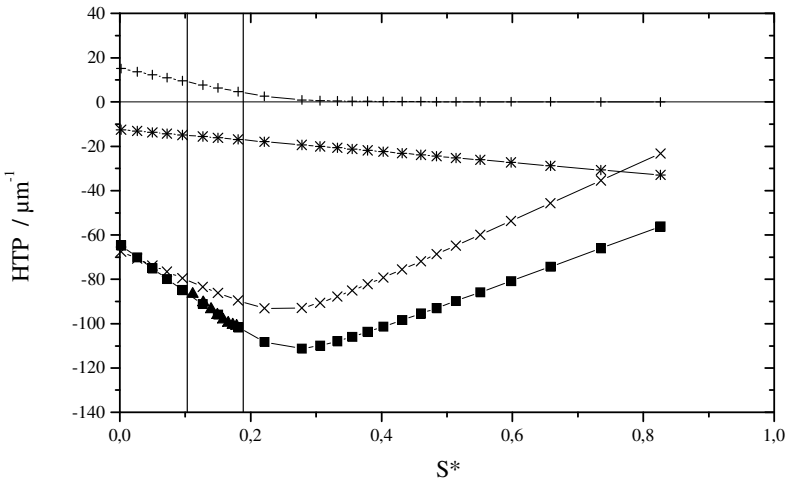


Abb. 122. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**6** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**6** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{22}g^*_{2233}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

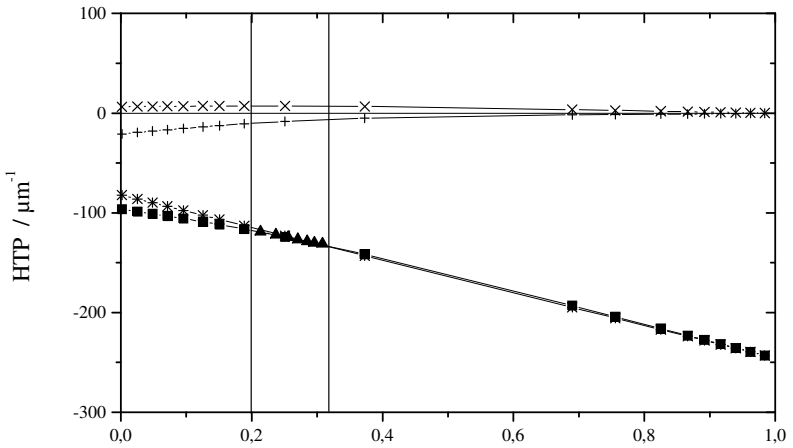


Abb. 123. Die Beiträge der Terme $W^*_{11}g^*_{1133}$ (+), $W^*_{22}g^*_{2233}$ (×) und $W^*_{33}g^*_{3333}$ (✳) zur HTP von Dioxepin *R*-**7** in ZLI-1695 nach Gleichung (139) als Funktion von S*. Experimentelle HTP-Werte von *R*-**7** in ZLI-1695 (▲) und mit theoretischen S*,D*-Wertepaaren nach Luckhurst [89] gemäß Gleichung (139) berechnete HTP-Werte (■) als Funktion von S*. Der Meßbereich wird durch die senkrechten Linien eingegrenzt. Der Term $W^*_{33}g^*_{3333}$ liefert den Hauptbeitrag zur HTP.

Publikationen und Tagungsbandbeiträge

- A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power -
  A non-traceless pseudotensor of second rank for a quantitative description of the HTP
  O. Türk, I. Kiesewalter, E. Dorr, H.-G. Kuball
  Vortrag, 28. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1999**.
- A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power
  H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiesewalter, E. Dorr
  Publikation in Vorbereitung
- A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power - Preliminary Communication
  H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiesewalter, E. Dorr
  Liq. Cryst., zur Publikation eingereicht
- Comments on Chirality
  H.G. Kuball, R. Memmer, O. Türk
  in: *Ferroelectrics*, S. Lagerwall, L. Komitov (Hrsg.), im Druck.
- Helical Twisting Power and Circular Dichroism as Chirality Observations - Development of a sector rule for the intermolecular chirality transfer in a liquid crystal
  H.-G. Kuball, O. Türk
  Pol. J. Chem., **1999**, *73*, 209.
- Structure/response-relationship in chiral induction of cholesteric phases - Configuration of 1,1'-binaphthyls and the connection to size and sign of the pitch
  O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball
  Proceedings of the Polish-German workshop on stereoselective transformations of carbohydrates and other natural products & selected problems of NMR and CD spectroscopy, **1998**.
- Intermolecular Chirality Tranfer with 1,1'-binaphthyls
  O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball
  Tagungsband der 27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1998**.
- Struktur/Wirkungsbeziehungen zur Chiralen Induktion -
  Intermolekularer Chiralitätstranfer bei 1,1'-Binaphthylen
  O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball
  Tagungsband der 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1997**.
- Chirale Induktion und CD-Spektroskopie bei unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen
  O. Türk, E. Dorr
  Tagungsband des 4. Doktorandenkolloquiums „Anisotrope Fluide", TU Berlin, **1996**.
- Helical Twisting Power of Chiral Mono- and Bisaminoanthraquinones - Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer in Liquid-crystal Phases
  H.-G. Kuball, H. Brüning, T. Müller, O. Türk, A. Schönhofer
  J. Mat. Chem., **1995**, *5*, 2167.
- Intra- and intermolecular chirality transfer in chiral induction
  R. Kolling, O. Türk, H.-G. Kuball
  Tagungsband der 24. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1995**.

Dank

Herrn M. Reich für viele, mit großer Sorgfalt durchgeführte Messungen

Frau Ruzek für viele NMR-Messungen

Frau Dr. M. Schmitz und den Herren S. Asmus und Dr. U. Bergsträßer für das Messen von Massenspektren

Frau A. Meffert und Herrn Prof. Dr. Mannschreck für HPLC-Analysen

Herrn Kahle für seine Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit

Herrn H. Zimmermann für d_7-2-Naphthol

Herrn Dr. G.J. Reiß und Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen

Herrn Dr. H. Schulze für die Überlassung von Auswertungsprogrammen

Allen Arbeitskreismitgliedern für ihre Diskussionsbereitschaft

Frau I. Kiesewalter für die Zusammenarbeit am „Binaphthyl-Projekt“

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Dr. R. Memmer für wertvolle Diskussionen

Herrn E. Dorr für viele interessante Diskussionen und die engagierte Zusammenarbeit

Herrn Dr. J. Brechtel für die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit und Herrn Dr. L. Mennicke für seine Sicht der Dinge

Meinen Eltern und meiner Schwester Alexandra

und Alexa für immerwährende Unterstützung.

Lebenslauf

zur Person:

Name	Oliver Marcus Türk
Geburtsdatum	16.3.1968
Geburtsort	Dahn
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulausbildung:

1974 - 1978	Schillerschule Münchweiler
1978 - 1987	Hugo-Ball-Gymnasium Pirmasens
6/1987	Abitur

Wehrdienst:

7/1987 - 9/1988	Instandsetzungsausbildungskompanie 9/III, Bexbach

Studium:

10/1988 - 12/1993	Studium der Chemie, Universität Kaiserslautern
10/1990	Diplom-Vorprüfung
12/1993	Diplom-Hauptprüfung
seit 1/1994	Promotion in Physikalischer Chemie
1/1995 - 3/1997	Mitarbeiter im DFG-Projekt „Chirale Induktion“
2/1995	Steinhofer-Preis für das beste Diplom in Chemie (2. Preis)
4/1997 - 2/1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter