

**Dielektrische organische Moleküle, funktionelle supramolekulare
Aggregate und ein neues Spektrometer zur elektrooptischen
Absorptionsmessung**

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

(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Matthias Stolte

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H.-G. Kuball

Kaiserslautern 2008

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2005 bis September 2008 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Prof. Dr. H.-G. Kuball angefertigt.

Sie basiert auf dem von Prof. Dr. R. Wortmann in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. F. Würthner beantragten Projekt

„New prospects for electrooptical materials through dipole-induced selforganization of merocyanine dyes“

im Rahmen des Schwerpunktprogramms Komplexe Materialien (VW I/79419) der Volkswagen-Stiftung. Nach dem Ableben von Prof. Dr. R. Wortmann wurden die Arbeiten unter der Leitung von Prof. Dr. H.-G. Kuball fortgeführt.

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 08.01.2008

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31.10.2008

Promotionskommission:

Vorsitzender:

Prof. Dr. S. Kubik

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. H.-G. Kuball

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball. Trotz seines wohlverdienten Ruhestands erklärte er sich bereit, mir die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit zu geben. Ich habe mit Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball viele anregende Diskussionen und Gespräche geführt, in denen ich mein Verständnis nicht nur der Physikalischen Chemie vertiefen konnte.

Gleichermaßen bin ich seiner Familie, besonders Frau M. Blauth-Kuball, zu Dank verpflichtet, die zahlreiche Einschränkungen durch unsere gemeinsame Arbeit hinnehmen musste.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. R. Wortmann, der mich im Rahmen meiner Diplomarbeit in die elektrooptische Absorptionsmessung ausführlich eingeführt und mich anschließend in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Ferner wurde mir durch das von ihm beantragte Projekt im Rahmen des Schwerpunktprogramms Komplexe Materialien der Volkswagen-Stiftung überhaupt die Grundlage für diese Arbeit geschaffen.

Herrn Dr. H. Gross danke ich für die Beratung bei der Planung des Strahlengangs des neuen EOA-Spektrometers. Herrn Prof. Dr. W. Baumann danke ich für die bereitwillige Diskussion aller auftretender Probleme während des Baus der Apparatur.

Gleichermaßen bin ich Herrn Dr. U. Rösch und Herrn M. Reich zu großem Dank verpflichtet. Ohne ihren unermüdlichen Einsatz wäre das neue EOA-Spektrometer nicht entstanden.

Dank schulde ich auch allen Arbeitsgruppenleitern für die Überlassung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Ihren fleißigen Mitarbeitern danke ich herzlich für die aufwendigen Synthesen und die sorgfältigen Aufreinigungen der organischen Moleküle.

Meinen Eltern

ZUSAMMENFASSUNG

Organische Moleküle lösen zunehmend anorganische Verbindungen wegen ihrer schnelleren bzw. kostengünstigeren Herstellung sowie der leichteren Modifikation ihrer Eigenschaften als Grundlage neuer hocheffizienter Materialien mit optischen und dielektrischen Anisotropien in der technischen Anwendung ab. Zusätzlich bieten Prozesse der supramolekularen Chemie zur Selbstorganisation niedermolekularer Bausteine nach dem Vorbild der Natur neue Möglichkeiten makroskopische Systeme mit maßgeschneiderter Funktionalität zu erzeugen. Diese supramolekularen Aggregate bilden sich auf Grund unspezifischer und spezifischer Wechselwirkungen ihrer Bausteine, die sich in Veränderungen der elektronischen Struktur sowie anderer molekularer Eigenschaften widerspiegelt. Mittels elektroofptischer Absorptionsmessung (EOAM) können die Dipolmomente des Grund- und Anregungszustandes von Verbindungen in Lösung bestimmt sowie die Anisotropie der (Hyper-)Polarisierbarkeit abgeschätzt werden. Die EOA-Spektroskopie stellte die Methode der Wahl dar, organische Moleküle bzw. ihre supramolekularen Aggregate für Materialien mit gewünschter Funktionalität zu identifizieren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein vollautomatisiertes Spektrometer zur Bestimmung der Elektrochromie von Molekülen in Lösung erfolgreich konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Die computergestützte Automatisierung der Apparatur ermöglichte die schnellere und bessere Charakterisierung einer Vielzahl unterschiedlichster Verbindungen. Durch die höhere spektrale Auflösung konnten überlagerte Absorptionsbanden einer bzw. verschiedener Spezies in Lösung durch neu entwickelte bzw. verfeinerte Analyseverfahren identifiziert und erstmal quantitativ ausgewertet werden. Hierdurch konnte erfolgreich demonstriert werden, dass die EOA-Spektroskopie zahlreiche Beiträge zur Analyse vielfältiger Fragestellungen liefern kann, die mittels anderer Techniken unter den experimentellen Bedingungen nicht zugänglich sind.

Neben der Charakterisierung zahlreicher Verbindungen für die Anwendung in organischen Solarzellen, bei der Frequenzverdopplung und für die holographische Speicherung lag der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten im Nachweis und der Untersuchung der Interaktion von organischen Molekülen durch spezifische und unspezifische Wechselwirkungen. Dabei konnten Veränderungen der Konformation bei Rezeptoren durch die Komplexierung eines Gast-Moleküles nachgewiesen werden. Darüber hinaus gelang es erstmals mit Hilfe der EOA-Spektroskopie, Strukturparameter von Komplexen in flüssiger Lösung zu erhalten. Durch konkurrierende Wechselwirkung der Orientierung dipolarer Merocyanine konnten Komplexe mit sehr kleinen und den derzeit größten bekannten Dipolmomenten erzeugt werden. Die Variation der Feldstärken interner und externer elektrischer Felder bzw. die Konzepte der supramolekularen Chemie bieten in Zukunft neben den bestehenden Verfahren zur Modifikation organischer Moleküle neue Möglichkeiten, effiziente und funktionelle Materialien zu erzeugen.

NOMENKLATUR UND KONSTANTEN

In dieser Arbeit werden skalare Größen kursiv geschrieben, mathematische Funktionen aufrecht. Tensoren erster und höherer Stufen werden aufrecht und fett geschrieben, ihre einzelnen Koordinaten kursiv. Das molekülfeste Koordinatensystem wird mit lateinischen Buchstaben indiziert, während für das raumfeste Koordinatensystem griechische Buchstaben verwendet werden.

Tabelle 1.1: Notation für Skalare und Tensoren.

Skalar:	$D, E, F, G, H, I, \dots a, b, c, \dots \alpha, \beta, \gamma \dots$	
Tensor 1.ter Stufe	$\underline{\mu}_g = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \end{pmatrix} = \{\mu_1, \mu_2, \mu_3\}$	μ_i^g
Tensor 2.ter Stufe	$\underline{\alpha}_g = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$	α_{ij}^g
Tensor 3.ter Stufe	$\underline{\beta}_{=g}$	β_{ijk}^g
Tensor 4.ter Stufe	$\underline{\gamma}_{\equiv g}$	γ_{ijkl}^g

Tabelle 7.2: Naturkonstanten.

GRÖSSE	SYMBOL	WERT
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c_0	$2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Plancksche-Konstante	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$h/2\pi$	\hbar	$1.0545887 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Boltzmann Konstante	k_B	$1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Avogadro-Konstante	N_A	$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$8.85418782 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$1.25663706 \cdot 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Elementarladung	e	$1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

	Parallel
⊥	Senkrecht
∠	Winkel
α / β -Bande	Exzitonbanden
$\alpha, \underline{\alpha}$	molekulare Polarisierbarkeit 1. Ordnung
$\delta\alpha_0$	Anisotropie der Polarisierbarkeit
α_i	Winkel zwischen μ_g und μ_{ag}
a	Optischer Dichte
Abb(n).	Abbildung(en)
AC	engl. <i>alternating current</i> , Wechselspannung
AC-Gain	Verstärkung des Lock-In
AM1	Austin Modell 1
AO	Atomorbital
$\beta, \underline{\beta}$	molekulare Polarisierbarkeit 2. Ordnung
β_0	Hyperpolarisierbarkeit
β_i	Winkel zwischen μ_a und μ_{ag}
B	Magnetische Induktion
Bu	<i>n</i> Butyl
bzw.	beziehungsweise
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c	Konzentration
c^2	Resonanzparameter
$C^{(\omega)}$	Eichkonstante einer Messzelle bei Detektion des ω Signals einer EOAM
$C^{(2\omega)}$	Eichkonstante einer Messzelle bei Detektion des 2ω Signals einer EOAM
CD	Zirkulardichroismus
CT	engl. <i>charge transfer</i> , Ladungsübertragung

Δ, δ	Phasendifferenz
Δ/Σ	Kriterium des EOA-Spektrometers – Quotient aus Differenz und Summe zweier aufeinander folgender Datenpunkte
d	Schichtdicke der Probe
D	Elektrische Verschiebung
D	Dipolstärke
D_{ij}^{NnKk}	Dipolübergangsmoment Tensor
D, E, F, G, H, I	Elektrooptische Regressionsparameter
DC	engl. <i>direct current</i> , Gleichspannung
DFT	Dichte Funktional Theorie
Dioxan, Dx	1,4-Dioxan
$\varepsilon, \varepsilon(\tilde{\nu})$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bzw. Permittivität
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	ε von Licht, das parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse einer uniaxialen Probe polarisiert ist
$\bar{\varepsilon}, \bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})$	Mittlerer molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von Mischungen
$\varepsilon_{ij}, \underline{\varepsilon}$	Koordinate des Permittivität-Tensors; Permittivität-Tensor
ε_0	Elektrische Feldkonstante
ε_r	Dielektrizitätskonstante (Permittivität)
ε_m	Mikroskopische Dielektrizitätskonstante (Permittivität)
E	Energie oder Extinktion
E	Elektrische Feldstärke
E ₀	Statische elektrische Feldstärke
E _{ω}	Mit ω modulierte elektrische Feldstärke
E ^R	Reaktionsfeld
EOAM	Elektrooptische Absorptionsmessung
φ	Azimut der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts in Bezug auf das externe elektrische Feld in der Messzelle
$\Delta\varphi$	Korrekturwinkel, um den der justierte Polarisator gedreht werden muss, damit der Azimut $\varphi = 0^\circ$ beträgt.
$\phi(q; Q)$	elektronische Wellenfunktion
f	Brennweite einer Linse
f^i, F^i	Feldfaktoren

$F(\tilde{\nu})$	Bandenform
FC	Franck Condon
FOM_0^{Kerr}	Kerr-Gütezahl
$\gamma, \underline{\underline{\gamma}}$	molekulare Polarisierbarkeit 3. Ordnung
γ_i	Winkel zwischen μ_g und μ_a
ΔG	Standard-Bindungsenergie
Gl(n).	Gleichung(en)
h	Stunde
H	Magnetische Feldstärke
ΔH^0	Freie Standard-Enthalpie
HOMO	engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> , (energetisch) höchstes besetztes Molekülorbital
HV	engl. <i>high voltage</i> , Hochspannung
Hz	Hertz
I, I_0	Intensitäten
INDO	engl. <i>intermediate neglect of differential overlap</i> , mittlere Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (von AOs)
INDOS	INDO-Methode mit spektroskopischen Daten parametrisiert
IR	Infrarot
J	Stromdichte
κ	Kompressibilität
K	Gleichgewichtskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k	Wellenvektor
λ	Wellenlänge
$L, L(\tilde{\nu}, \varphi)$	Messgröße der EOA-Spektroskopie
K	Kelvin
$L_p, L_p^{t,u}, L_s, L_s^{t,u}$	Linearkombinationen der Messgröße L
LD	Lineardichroismus
LUMO	engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , (energetisch) niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

$\mu_{ij}, \underline{\boldsymbol{\mu}}$	Koordinate des Permeabilität-Tensors; Permeabilität-Tensor
μ_0	Magnetische Feldkonstante
$\mu_{ag}, \boldsymbol{\mu}_{ag}$	Dipolübergangsmoment
$\mu_g, \boldsymbol{\mu}_g$	Dipolmoment im elektronischen Grundzustand
μ_g^{\parallel}	Scheinbares Dipolmoment des Grundzustands bei positiver Elektrochromie, $\mu_g \sqrt{P_2(\alpha)}$
μ_g^{\perp}	Scheinbares Dipolmoment des Grundzustands bei negativer Elektrochromie, $\mu_g \sqrt{-P_2(\alpha)}$
$\mu_g^{H,I}$	Grundzustandsdipolmoment berechnet aus $\Delta\mu^{H,I}$ und den Koeffizienten F und G
$\mu_g^{\text{AMI}}, \mu_g^{\text{DFT}}$	Grundzustandsdipolmoments nach AM1- bzw. DFT-Rechnungen
$\mu_a, \boldsymbol{\mu}_a$	Dipolmoment im elektronisch angeregten Zustand
μ_a^{\parallel}	Scheinbare Dipolmoment des FC-Anregungszustands bei positiver Elektrochromie
μ_a^{\perp}	Scheinbare Dipolmoment des FC-Anregungszustands bei negativer Elektrochromie
$\Delta\mu, \Delta\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g$	Dipoldifferenz
$\Delta\mu^{\parallel}$	Scheinbares Dipoldifferenz bei positiver Elektrochromie
$\Delta\mu^{\perp}$	Scheinbares Dipoldifferenz bei negativer Elektrochromie
$\Delta\mu^{H,I}$	Dipoldifferenz berechnet aus den Koeffizienten H und I
m	Masse
\mathbf{m}	Einheitsvektor in Richtung von $\boldsymbol{\mu}_{ag}$
M	Molare Masse
\mathbf{M}	Magnetisierung (magnetische Dipoldichte)
MCH	Methylcyclohexan
Me	Methyl
MISG	Messsignal der EOAM
ΔMSIG	Fehler des Messsignals der EOAM
MO	Molekülorbital
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
N	Teilchenzahl

n, n^d	Stoffmenge bzw. Brechungsindex
$n\text{Pro}$	$n\text{Propyl}$
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	Kernspinresonanz, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
ω	Kreisfrequenz, Modulationsfrequenz der Wechselspannung
\hat{O}	Operator
$\psi(q, Q)$	Wellenfunktion
\mathbf{P}	Polarisation (elektrische Dipoldichte)
P	Polarisationsgrad
$P_2, P_2(\alpha_i)$	Legendre Polynom
p	Druck
PMT	engl. <i>photomultiplier tube</i> , Photomultiplier
$p\text{NA}$	<i>para</i> -Nitroanilin
PR	Photorefraktivität
q	Koordinaten der Elektronen
Q	Koordinaten der Atomkerne
$Q^{\{i\}}(\mathbf{E}^R)$	Fluktuationsterme
$Q^{L0/L90}, Q^{F,G}$	Quotienten
ρ	Dichte, Assoziationsgrad
$\mathbf{R}^{(1)}, \mathbf{R}^{(2)}$	Feldabhängigkeit des Dipolübergangsmoment
σ	Standardabweichung, Winkel zwischen Partialmomenten $\mu_g^{(i)}$
\mathbf{s}	Stokes Vektor
$S^{(1)}, S^{(2)}$	Feldabhängigkeit des Dipolübergangsmoment
ΔS^0	Standard-Entropie
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis
ϑ_i	Winkel zwischen μ_{ag} und $\Delta\mu$
θ_i	Winkel zwischen μ_g und $\Delta\mu$
T	Temperatur
$T_{\text{Abs.}}$	Temperatur bestimmt mit Präzisionsthermometern

T_{PT100}	Temperatur bestimmt mit geeichtem PT100
$T_{\text{Thermostat}}$	Temperatur bestimmt im Thermostat durch internen Temperaturfühler
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
t	Zeit
$t(\tilde{v})$	Erste Ableitung von $\varepsilon(\tilde{v})\tilde{v}^{-1}$
$u(\tilde{v})$	Zweite Ableitung von $\varepsilon(\tilde{v})\tilde{v}^{-1}$
u. a.	unter anderem, unter anderen
U_{AC}	Wechselspannungsanteil am Messsignal
U_{DC}	Gleichspannungsanteil am Messsignal
UV	Ultraviolett
Vi	Verstärkerstufe des Bandpassfilters
V	Volumen
$\Delta V / V$	Elektrostriktion
V_{m}	molare Volumen
V_{\pm}	Exziton Aufspaltung
$V^{L0/L90}, V^{F,G}$	Steigungen der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$
VIS	Sichtbar, engl. <i>visible</i>
VMi	Vektormodell i
W, W'	Wechselwirkungsenergie
$W^{L0/L90}, W^{E,D,F,G}$	Achsenabschnitt der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$
$\chi(Q)$	Kernwellenfunktion
x	Molenbruch
x_1, x_2, x_3	Kartesische Koordinaten
z. B.	zum Beispiel
ZNM	Zwei-Niveau-Modell

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	7
2.1	Die Lichtwelle und ihre Wechselwirkung mit Materie	7
2.1.1	Im klassischen Bild als elektromagnetische Welle	7
2.1.2	Im klassischen Bild des linearen Vektorraums	13
2.1.2.1	Jones Kalkül.....	14
2.1.2.2	Mueller Kalkül.....	15
2.2	Die Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit einer anisotropen Probe	18
2.2.1	Elektrooptische Absorptionsmessung (EOAM).....	22
2.2.2	Das Messsignal der EOA-Spektroskopie	29
2.2.3	Unterschiedliche Definitionen der Größe L	34
2.2.4	Molekulare Beschreibung der EOA-Spektroskopie.....	35
2.3	Fehlerquellen bei der elektrooptischen Absorptionsmessung.....	39
2.3.1	Störende Beiträge zum Messsignal und ihre Korrekturen	39
2.3.2	Elektrostriktion.....	43
2.3.3	Zersetzung der Substanz im EOA-Spektrometer	45
2.4	Auswertung eines EOA-Spektrums	49
2.4.1	Partielle molare (PMG) und modell-molare Größen (MMG).....	49
2.4.2	Die Messgröße L	51
2.4.3	Identifikation einheitlich polarisierter Bandenabschnitte	53
2.4.4	Selektion von Messpunkten eines EOA-Spektrums.....	60
2.4.5	Allgemeine Näherungen.....	61
2.4.6	Das Dipolmoment im Grundzustand (μ_g)	64
2.4.6.1	Positiver Beitrag: $(E - 6D) > 0$	67

2.4.6.2	Negativer Beitrag: $(E - 6 D) < 0$	69
2.4.7	Die Dipoldifferenz ($\Delta\mu$)	71
2.4.7.1	Positiver Beiträge: $(E - 6 D) > 0$	72
2.4.7.2	Negativer Beiträge: $(E - 6 D) < 0$	73
2.4.8	Analyse der Winkel α , ϑ und θ	74
2.4.9	Bandenüberlagerung.....	77
2.4.9.1	Bandenüberlagerung von Übergängen einer Spezies.....	77
2.4.9.2	Bandenüberlagerung von Übergängen verschiedener Spezies.....	78
2.5	Temperaturabhängige EOA-Spektroskopie	80
2.6	Modelle zur Beschreibung lokaler Felder	82
2.6.1	Die Onsager Kontinuums-Theorie	82
2.6.2	Das Onsager-Lorentz-Modell.....	84
2.6.3	Solvatochromie.....	85
2.7	Materialeigenschaften	87
2.7.1	(Hyper-)Polarisierbarkeiten.....	88
2.7.2	Zwei-Zustands-Zwei-Zentrenmodell	89
2.7.3	Qualitative Trends zur Optimierung von Molekülen (c^2)	90
2.8	Das Exziton Modell.....	93
2.9	Charakterisierung von Gleichgewichten	98
2.9.1	Gast-Wirt-Assoziante.....	99
2.9.2	Dimerisierung.....	100
2.10	Feldabhängigkeit von Gleichgewichten	101
3	EXPERIMENTELLER TEIL	103
3.1	Substanzen.....	103
3.1.1	Substanz zur Eichung der EOA-Spektrometer	104
3.1.2	Sonstige untersuchte Verbindungen.....	104
3.1.3	Substituierte Phenothiazine	107

3.1.4	Chirale Moleküle und ihre Modellsysteme	108
3.1.5	Gast-Moleküle und ihre Analoga	109
3.1.5.1	Barbiturate, Cyanurate	109
3.1.5.2	Merocyanine	109
3.1.6	Wirt-Moleküle	111
3.1.6.1	Diacyldiaminopyridine	111
3.1.6.2	Hamiltonrezeptorsysteme	111
3.1.6.3	Melaminrezeptoren	113
3.1.6.4	Zyklische Peptide.....	114
3.2	Lösungsmittel	115
3.3	Probenbereitung	121
3.4	Verwendete Geräte	122
3.4.1	Waagen.....	122
3.4.2	UV/VIS-Spektroskopie	122
3.4.3	EOA-Spektrometer.....	122
3.4.3.1	Messablauf.....	123
3.5	Aufbau des alten EOA-Spektrometers I (1970er).....	123
3.6	Aufbau des neuen EOA-Spektrometers II.....	125
3.6.1	Die Optik des EOA-Spektrometers II	127
3.6.2	Detektion und Signalverarbeitung.....	146
3.6.3	Störsignale und Offset-Korrektur.....	160
3.7	Steuerprogramme des EOA-Spektrometers II.....	163
3.7.1	Temperaturregulierung - <i>EOAM II Thermo Control</i>	163
3.7.2	Hochspannungsversorgung – <i>EOAM II HV Control</i>	169
3.7.3	Hauptprogramm – <i>EOA Measurement</i>	173
3.7.3.1	Hardwaresteuerung – <i>Hardware Control</i>	175
3.7.3.2	Darstellung des EOA-Spektrums – <i>EOA Spectrum</i>	187
3.7.3.3	Messdaten	197
3.7.3.4	Eichung der Azimutstellung – <i>Polar Calibration</i>	200
3.7.3.5	Lampenprofil - <i>Lamp Profile</i>	203
3.7.3.6	Bestimmung der Eichkonstante einer Messzelle – <i>Calibration</i>	205

3.7.4	Programme zur Steuerung der einzelnen Komponenten.....	210
3.7.4.1	<i>FUG</i>	210
3.7.4.2	<i>Toellner</i>	210
3.7.4.3	<i>Matsusada Precision Inc.</i>	211
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	213
4.1	Die Eichsubstanz <i>p</i> -Amino- <i>p'</i> nitro-biphenyl (E1).....	213
4.2	N-Dimethylamino-N'-nitro-bithiophen (BT1).....	219
4.3	Interpretation der Elektrochromie überlagerter Banden.....	225
4.3.1	Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten bei Bandenüberlagerung.....	225
4.3.1.1	Modellsystem zur Diskussion der Problematik.....	225
4.3.1.2	TICT-Molekül W5	233
4.3.1.3	Bis-Merocyanin 21	248
4.3.1.4	Tautomere von Porphycen WA1 und Tetraazaannulen WA2	257
4.3.2	Chirale Moleküle mit Exziton-Kopplung.....	266
4.3.2.1	Bilirubin.....	266
4.3.2.2	Steroiddibenzoate B1 und B2	271
4.4	Phenothiazine M1 bis M12	277
4.5	Perylene 5PI und 6PI sowie Naphthalimide NI und 5NI	306
4.6	NLO-Chromophore mit Heterozyklus <i>s</i> -Triazolol[3,4- <i>b</i>]-thiadiazol.....	314
4.7	Rezeptoren zur Komplexierung dipolarer Merocyanine.....	332
4.7.1	Charakterisierung der untersuchten Gast-Moleküle und ihrer Analoga.....	332
4.7.2	Rezeptor 11	355
4.7.2.1	Assoziat des Rezeptors 11	365
4.7.3	Rezeptor 10	391
4.7.4	Hamiltonrezeptoren 7 und 8	402
4.7.4.1	Komplexe der Rezeptoren 7 und 8	421
4.7.5	Nicht dimerisierende Rezeptoren 1 und 17 und ihre Analoga.....	448
4.7.5.1	Assoziat der Rezeptoren 1 und 17 mit Merocyaninen 2 , 3 , 4 und 13	466
4.7.5.2	Assoziat des Rezeptors 1 mit Merocyaninen 5 und 6	489

4.7.5.3	Analyse von Assoziaten des Rezeptors 1 mit dipolaren Merocyaninen.....	507
4.7.6	Die dimerisierende Rezeptoren 9 und 12 und ihre Analoga	520
4.7.6.1	Die Assoziante der dimerisierende Rezeptoren 9 und 12	531
4.7.7	Der Rezeptor 30	543
4.7.7.1	Die Assoziante zwischen Gast-Molekülen und dem Rezeptor 30	548
4.7.7.2	Die 2:1 Assoziante zwischen Merocyaninen und dem Rezeptor 30	560
4.7.8	Die Bismelaminrezeptoren 24 und 25	585
4.7.8.1	Die Assoziante der Bismelaminrezeptoren 24 und 25	592
4.7.9	Die Cyclopeptide K1 bis K7	604
4.7.9.1	Die Assoziante von Cyclopeptiden und Merocyaninen	610
4.7.10	Veränderung der Bande I eines Gast-Moleküles bei Komplexierung	617
4.8	Die Materialeigenschaften der untersuchten Verbindungen	625
5	ABSCHLUSSBETRACHTUNGEN	643
6	LITERATUR.....	653
7	ANHANG.....	665
7.1	Untersuchte Verbindungen.....	665
7.2	Mathematischer Anhang	673
7.2.1	Feldabhängigkeit des Dipolübergangsmoments - Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$	673
7.2.2	Unterschiedliche Definitionen von $u(\tilde{\nu})$	674
7.2.3	$t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ überlagerter Absorptionsbanden	675
7.2.4	Bestimmung der Assoziationskonstante K_{Ass} - des Assoziationsgrads ρ	676
7.3	Programm zur Analyse von EOA-Spektren – <i>Converter</i>	679
7.4	Vektormodelle.....	685
7.4.1	Vektormodell des Hamiltonrezeptors.....	685
7.4.2	Vektormodell I der Komplexe $\mathbf{X} \cdots \mathbf{1}$	698

7.5	UV/VIS- und EOA-Spektren sowie ihre Auswertungen.....	702
7.5.1	Legende	702
7.5.2	Bis-Merocyanine 21	704
7.5.3	Porphyren WA1	705
7.5.4	Bilirubin LIG1	706
7.5.5	Steroide Dibenzoate B1 und B2	707
7.5.6	Phenothiazine (M1 bis M12) und Modellssubstanzen (M0 und M13)	708
7.5.7	Perylene 5PI und 6PI sowie Naphthalimide NI und 5NI	740
7.5.8	Push-Pull Chromophore mit <i>s</i> -Triazolo[3,4- <i>b</i>]-thiadiazol Einheiten	743
7.5.9	Gast-Moleküle und ihrer geschützten Analoga	751
7.5.9.1	Analyse der Progressionen von UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle	773
7.5.10	Assoziat des Rezeptors 11	776
7.5.11	Assoziat des Hamiltonrezeptors 7	786
7.5.11.1	Analyse der Assoziat X⁷ im Rahmen des Vektormodells.....	798
7.5.12	Assoziat des Hamiltonrezeptors 8	803
7.5.13	Nicht dimerisierende Rezeptoren 1 und 17	804
7.5.13.1	Rezeptoren 1 in verschiedenen Lösungsmitteln.....	804
7.5.13.2	Rezeptor 1 – Temperaturabhängige EOAM	807
7.5.13.3	Rezeptoren 17 und Merocyanine 27 in verschiedenen Lösungsmitteln.....	810
7.5.13.4	Intensitätsänderung des Spektrums des Assoziates 2¹ in Toluol bei 298 K	815
7.5.13.5	Gast-Moleküle 15 und 19b mit Rezeptor 1	816
7.5.13.6	Gast-Molekül 19b mit Rezeptor 17	819
7.5.13.7	Gast-Moleküle 2 , 3 , 4 und 13 mit Rezeptor 1	822
7.5.13.8	Gast-Molekül 2 mit Rezeptor 17	837
7.5.13.9	Gast-Molekül 6 mit Rezeptor 1 – Bandentrennungen.....	840
7.5.13.10	Gast-Molekül 5 mit Rezeptor 1 – Bandentrennungen.....	846
7.5.13.11	Analyse der Assoziat X¹ im Rahmen des Vektormodells.....	851
7.5.14	Die dimerisierenden Rezeptoren 9 und 12	857
7.5.14.1	Der dimerisierende Rezeptor 12 und sein Assoziat mit 19b	859
7.5.14.2	Die Assoziat des Rezeptors 9	861
7.5.15	Die 1:1 Komplexe des Rezeptors 30	863
7.5.16	Die Assoziat der Bismelaminrezeptoren 24 und 25	873
7.5.17	Die Assoziat des Hexa-Cyclopeptids K7	884
7.5.18	Veränderung der Bande I der Gast-Moleküle bei Komplexierung	895

7.6	Geometrieoptimierte Strukturen der untersuchten Verbindungen	899
7.6.1	Phenothiazin-Derivate M1 bis M12	899
7.6.2	Wirt-Moleküle	906
7.6.2.1	Hamiltonrezeptor 7	906
7.6.2.2	Rezeptor 1	908
7.6.3	Gast-Moleküle und ihre Assoziante	909
7.6.3.1	Gast-Molekül 2	909
7.6.3.2	Gast-Molekül 3	911
7.6.3.3	Gast-Molekül 4	913
7.6.3.4	Gast-Molekül 5 bzw. 6	915
7.6.3.5	Gast-Molekül 13	917
7.6.3.6	Cyanurat 19b	919

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Der technische Fortschritt verlangt in immer kürzeren Zeitabständen nach besseren und kostengünstigeren Materialien mit maßgeschneiderter Funktionalität. Angesichts der rasant wachsenden Menge der zu verarbeitenden Daten im heutigen Informationszeitalter stellt zudem die Entwicklung neuer Medien, welche diese Daten reversibel speichern sowie schneller übertragen und verarbeiten können, wohl eine der größten Herausforderungen unserer Zeit dar. Der zunehmend fortschreitende Übergang vom Trägermedium "Elektron" zu "Licht" führt außerdem dazu, dass mittlerweile Materialien von Interesse sind, die als Schnittstellen zu den derzeit verwendeten elektrischen Systemen eingesetzt werden können oder diese vollständig ersetzen. Darüber hinaus bedingt der steigende Energiebedarf der Industrienationen und die spürbare Verknappung der Energie liefernden Rohstoffe, dass neue Wege gefunden werden müssen, elektrische Energie effizienter zu erzeugen, sie lange in großen Mengen zu speichern sowie sie sparsam zu nutzen.

Dabei zeigen organische Verbindungen eine Reihe von Vorteilen gegenüber anorganischen Materialien. Beispiele für ihre Verwendung finden sich bereits auf dem Gebiet der Nichtlinearen Optik (NLO)^[1-5], bei der Frequenzverdopplung^[6] (SHG, engl. *second harmonic generation*), in photorefraktiven Materialien^[7-13], in organischen Leuchtdioden^[14-18] (OLED; engl. *organic light emitting diode*) sowie in organischen Solarzellen.^[19-22] Organische Moleküle können auf Grund bestehender hocheffizienter Synthesestrategien durch Variation der Substituenten des Grundkörpers in ihren Eigenschaften gezielt an die Problemstellung angepasst werden. Hinzu kommt, dass diese Verbindungen günstig in größeren Mengen mit der geforderten Reinheit hergestellt werden können und dass sie zusätzlich wesentlich leichter zu verarbeiten sind. Durch externe Stimuli ist es in organischen Medien – wie z. B. in Polymeren und niedermolekularen Materialien – möglich, eine Anisotropie durch Orientierung von Molekülen zu erzeugen, die eine bessere Effizienz bzw. höhere Flexibilität des Materials zur Folge hat. Die

Stabilität der Verbindungen und die damit verbundene Nutzungsdauer der Materialien stellen allerdings derzeit den limitierenden Faktor für ihre Anwendung dar.

Die Bemühungen der Arbeitskreise von Prof. Dr. R. Wortmann und Prof. Dr. F. Würthner^[23-26] konzentrierten sich auf die Synthese und Charakterisierung elektrooptisch aktiver Materialien wie photorefraktive und elektrooptische Polymere. Hierbei stellen dipolare Merocyanine vielversprechende Kandidaten für die Anwendung dar. Durch die Untersuchung verschiedener Push-Pull-Systeme, die mittels vielfältiger Kombinationen unterschiedlicher Donor-, Akzeptor- und sie verbindender π -Systeme sowie die Modifikation ihrer Substituenten aufgebaut werden, konnten bereits erfolgreich Struktur-Wirkungs-Beziehungen abgeleitet werden, um hocheffiziente Verbindungen zu erhalten. Maßgebliche molekulare Eigenschaften der Moleküle für das makroskopische Verhalten des Materials sind dabei das Grundzustandsdipolmoment μ_g , die Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ und der Hyperpolarisierbarkeit β_0 sowie die Raumerfüllung der Moleküle im Medium. Eine gleichzeitige Optimierung verschiedener molekularer Größen ist in der Regel nicht erfolgreich, so dass bei der Feinabstimmung des Materials Kompromisse eingegangen werden müssen. Auch führt die molekulare Optimierung nicht immer zu den gewünschten effizienten Materialien, da die Umgebung die molekularen Größen des dotierten Moleküles verändert, dieser Stoff aber umgekehrt die Eigenschaften des Mediums beeinflusst.^[27] Merocyanine können z. B. antiparallele Aggregate auf Grund der großen Dipolmomente schon in verdünnten Lösungen ausbilden, die nur noch schlecht orientiert werden können.^[23-25]

Das Konzept dieser Arbeit beruht zu wesentlichen Teilen auf dem von Prof. Dr. R. Wortmann in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. F. Würthner beantragten Projekt „*New prospects for electrooptical materials through dipole-induced selforganization of merocyanine dyes*“ im Schwerpunktprogramm *Komplexe Materialien* (VW I/79419) der Volkswagen-Stiftung. Ziele dieses Projekts sind es neue Konzepte zu finden, die eine interne und externe Kontrolle der Ordnung von Molekülen im Material ermöglichen. Dem Vorbild der Natur entsprechend sollen erstmals Selbstorganisationsprozesse, wie sie derzeit in der organischen Chemie zahlreiche

Anwendung finden^[28-38], genutzt werden, um effiziente funktionale Materialien aus Merocyaninen herzustellen. Die Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Moleküle sowie der energetischen und entropischen Bedingungen im Medium sollen es hierbei ermöglichen, Einfluss auf verschiedene Stufen der Aggregation zu nehmen. Durch die Abstimmung des Wechselspiels anziehender und abstoßender Kräfte zwischen den Bausteinen, bedingt durch unspezifische und/oder spezifische Wechselwirkungen, sollen supramolekulare Komplexe gewünschter Funktionalität erzeugt werden. Dabei sind u. a. elektrostatische und van der Waals-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen, π -Stacking und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu nennen. Zusätzlich sollen Wege gefunden werden, um eine störende antiparallele Aggregation hoch polarer Verbindungen zu verhindern bzw. zu nutzen. Eine Möglichkeit extern Einfluss auf die Eigenschaften von Materialien auszuüben, können elektrische Felder bieten, da sie z. B. die Dimerisierung beeinflussen, wie Wortmann et al.^[39-41] erstmals anhand von konzentrationsabhängigen elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM) zeigen konnte. Diese unterschiedlichen Interaktionen der molekularen Bausteine und die Struktur der supramolekularen Komplexe spiegeln sich dabei in den Veränderungen ihrer elektronischen Eigenschaften wie z. B. ihrer Dipolmomente wider.

Dielektrische molekulare Größen spielen bei einer Vielzahl der genannten Prozesse eine besondere Rolle, können aber in Lösung nicht immer einfach bestimmt werden. Die EOA-Spektroskopie bietet die Möglichkeit die Dipolmomente des Grund- und Anregungszustands von Molekülen in verdünnter Lösung (10^{-5} bis 10^{-6} M) zu bestimmen. Andere Techniken – wie die Methode von Hildebrand^[42-44] und die lösungsmittelabhängige UV/VIS-Spektroskopie^[45] – sind auf Grund der schlechten Löslichkeit sowie der teilweise geringen Stabilität der Systeme unter den benötigten experimentellen Bedingungen nicht immer anwendbar. Das Gleiche gilt auch für Methoden zur Aufklärung der Strukturen von Komplexen in Lösung wie z. B. die IR- und NMR-Spektroskopie, die außerdem größere Mengen an Substanz benötigt, weil sie teilweise eine geringe Sensitivität aufweisen.

Als erstes Teilziel dieser Arbeit soll ein vollautomatisiertes EOA-Spektrometer auf dem neusten Stand der Technik konstruiert und gebaut werden, welches auf der bereits von Labhart, Czekalla und Liptay verwendeten Modulationstechnik beruht. Diese Apparatur soll es ermöglichen eine große Zahl an Verbindungen und Komplexen in einem sinnvollen Zeitrahmen zu charakterisieren, und soll gleichzeitig die benötigte spektrale Auflösung und Empfindlichkeit besitzen, um neuen Problemstellungen zu behandeln. Die Identifikation effizienter Verbindungen aus einem breiten Spektrum organischer Moleküle steht dabei im Vordergrund. Für die Analyse sind neben der besseren Auflösung und Empfindlichkeit des EOA-Spektrometers die Überarbeitung alt bewährter sowie die Entwicklung neuer Auswertungsstrategien erforderlich, da supramolekulare Aggregate oftmals Bandenüberlagerungen von Übergängen bzw. Exziton Kopplung zeigen. Neben der grundlegenden Bestimmung der molekularen Größen sollten zusätzlich Wege gefunden werden, um die Wechselwirkungen zwischen Wirt-Gast-Systemen nachzuweisen sowie die damit verbundenen strukturellen, optischen und elektronischen Veränderung zu erkennen. Dabei steht eine Vielzahl synthetischer Rezeptoren zur Verfügung, die unterschiedliche Affinitäten zu Cyanuraten und Barbituraten besitzen. Erstmals sollte versucht werden, Strukturparameter von Molekülen und Komplexen in der flüssigen Phase mit Hilfe der EOA-Spektroskopie zu bestimmen. Die Einflüsse interner und externer elektrischer Felder auf die Eigenschaften und Struktur der supramolekularen Aggregate sowie ihrer Bausteine ist ebenfalls von Interesse.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im Kapitel THEORETISCHE GRUNDLAGEN wird zunächst die Wechselwirkung von Licht mit isotropen bzw. anisotropen Proben ausführlich behandelt und das Prinzip der EOAM erläutert. Daraufhin folgt die Diskussion der möglichen Ursachen häufigster Fehlerquellen bei der EOA-Spektroskopie. Es werden Möglichkeiten vorgestellt diese zu erkennen und daraufhin zu vermeiden bzw. zu korrigieren. Die detaillierte Darstellung der Analyse von EOA-Spektren und die ihr zu Grunde liegenden Kriterien werden anschließend erläutert. Dieser theoretische Abschnitt endet mit den verschiedenen Modellen zur Beschreibung lokaler Felder, der Ableitung von Materialeigenschaften aus molekularen Größen

sowie dem Exziton Modell, wie es im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Im EXPERIMENTELLEN TEIL werden zunächst die untersuchten Verbindungen und Lösungsmittel vorgestellt, bevor die Probenbereitung erläutert wird. Daran schließt sich die ausführliche Beschreibung der Konstruktion und Realisierung des neuen EOA-Spektrometers im Vergleich mit der älteren Apparatur der Arbeitsgruppe Wortmann an. Die Erläuterung der Steuerprogramme und ihre Bedienung zur vollautomatischen Detektion der Elektrochromie bilden den Abschluss des Kapitels. Im Abschnitt ERGEBNISSE UND DISKUSSION wird die Problematik bei der Analyse überlagerter Absorptionsbanden einer oder mehrerer Spezies am Beispiel unterschiedlichster Substanzklassen und Problemstellungen vorgestellt. Daran schließen sich mehrere Unterkapitel an, die die Charakterisierung von Molekülen für die Photovoltaik sowie Nichtlineare Optik enthalten. Den Schwerpunkt bilden daraufhin die Untersuchungen zur Wechselwirkung künstlicher Rezeptoren (Wirt-Moleküle) mit Cyanuraten bzw. Barbituraten (Gast-Moleküle) und die damit verbundenen Änderungen ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften. Außerdem wird gezeigt, wie sich mit Hilfe der EOA-Spektroskopie Informationen über ihre Strukturen in Lösung erhalten lassen. Mit der Gegenüberstellung der molekularen Größen aller im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen bzw. Komplexe in Hinblick auf ihre Anwendung in funktionellen Materialien schließt das Kapitel ab. Das Kapitel ABSCHLUSSBETRACHTUNGEN erläutert in Kurzform die Ergebnisse dieser Arbeit und stellt im Rahmen eines Ausblicks mögliche weitere Vorgehensweisen vor. Der ANHANG enthält ausführliche mathematische Herleitungen, die Darstellungen einiger in dieser Arbeit verwendeten Vektormodelle gefolgt von ergänzende Abbildungen und Ergebnissen, die im Rahmen der Diskussion nicht explizit dargestellt werden konnten.

Die verwendete Theorie, der Aufbau und die Bedienung des neuen EOA-Spektrometers sowie die untersuchten Problemstellungen werden in dieser Arbeit sehr ausführlich dargestellt, da sie den Abschluss des Projektes *Komplexe Materialien* der Volkswagen-Stiftung sowie der Untersuchungen auf dem Gebiet der EOA-Spektroskopie darstellen. Darüber hinaus soll diese Arbeit aber auch dazu dienen, einen umfassenden Überblick über das Potential dieses Verfahrens

zu vermitteln und ist zugleich hinsichtlich ihrer beabsichtigten Detailliertheit auch als Grundlage und Anreiz für andere Arbeitsgruppen konzipiert, die bisher auf diesem Gebiet noch nicht tätig sind und diese Methode somit ein- oder weiterführen möchten.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Die Lichtwelle und ihre Wechselwirkung mit Materie

2.1.1 Im klassischen Bild als elektromagnetische Welle

Die makroskopische Beschreibung der elektromagnetischen Felder erfolgt durch die Maxwell Gleichungen:

$$\nabla \times \mathbf{E}(x, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(x, t), \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(x, t) + \mathbf{J}(x, t), \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(x, t) = \rho, \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(x, t) = 0. \quad (1.4)$$

Die Gln. (1.1) bis (1.4) verknüpfen am Ort x zur Zeit t das elektrische Feld \mathbf{E} und die magnetische Flussdichte \mathbf{B} mit der elektrischen Verschiebung \mathbf{D} und der magnetischen Feldstärke \mathbf{H} sowie die Ladungsdichte ρ und der Stromdichte \mathbf{J} . Die Kopplung der elektromagnetischer Felder \mathbf{E} und \mathbf{B} erfolgt über die Materialgleichungen:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M}, \quad (1.6)$$

welche die Auswirkungen äußerer elektromagnetischer Felder auf Materie mit der dielektrischen Polarisation (elektrische Dipoldichte) \mathbf{P} , der Magnetisierung \mathbf{M} (magnetische Dipoldichte) sowie der Permittivität ε_0 und Permeabilität μ_0 des Vakuums beschreiben. Für ein homogenes Medium ohne freie Ladungsträger resultieren die folgenden Gleichungen mit der Permittivität $\underline{\varepsilon}$ und Permeabilität $\underline{\mu}$ des Mediums:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \underline{\varepsilon} \mathbf{E}, \quad (1.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \underline{\mu} \mathbf{H}. \quad (1.8)$$

Für eine elektromagnetische Welle folgt demnach im isotropen Medium:

$$\nabla \times \mathbf{E} + \mu \dot{\mathbf{H}} = 0, \quad (1.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \varepsilon \dot{\mathbf{E}} = 0. \quad (1.10)$$

Leitet man die Gleichungen zweimal nach der Ausbreitungsrichtung x_3 ab, dann ergeben sich die Wellengleichungen:

$$\frac{\partial^2 E_1}{\partial x_3^2} = -\varepsilon \mu \frac{\partial^2 E_1}{\partial t^2}, \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial^2 H_2}{\partial x_3^2} = -\varepsilon \mu \frac{\partial^2 H_2}{\partial t^2}. \quad (1.12)$$

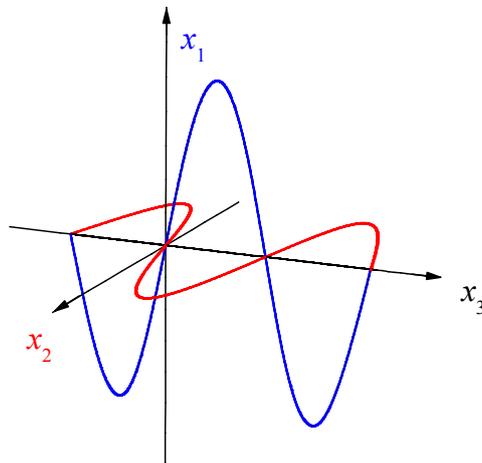


Abb. 2-1: Elektromagnetische Wellen und ihre Ausbreitung.

Als eine Lösung dieser Gleichungen findet man für eine in x_1 -Richtung linear polarisierte Lichtwelle der Wellenlänge λ , die sich in x_3 -Richtung ausbreitet (Abb. 2-1) mit n dem Brechungsindex des Mediums and $\tilde{\nu}$ der Wellenzahl:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \pm i (\omega t - 2\pi n \tilde{\nu} x_3). \quad (1.13)$$

Hierbei entspricht der Wellenvektor \mathbf{k} einem Vielfachen des Einheitsvektors \mathbf{e}_3 in der Ausbreitungsrichtung der Wellenfront:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{e}_3. \quad (1.14)$$

Für Ebenen gleicher Phase Δ gilt für die Ausbreitungsgeschwindigkeit c mit c_0 der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \mu \mu_0}} = \frac{c_0}{n}. \quad (1.15)$$

Die Energie eines Photons lässt sich berechnen zu:

$$E = h \nu = h c_0 \tilde{\nu} = \frac{h c_0}{\lambda} = \hbar \omega = \hbar c_0 k. \quad (1.16)$$

h	:	Planck Konstante	
\hbar	:	$h/2\pi$	
c_0	:	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	
λ	:	Wellenlänge	/ nm
$\tilde{\nu}$:	Wellenzahl	/ cm^{-1}
ν	:	Frequenz	/ s^{-1}
ω	:	Kreisfrequenz	/ s^{-1}
k	:	Betrag des Wellenvektors	

Sein Impuls beträgt:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k. \quad (1.17)$$

Zur Beschreibung der molekularen Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit einzelnen Molekülen oder einem Ensemble derselben, muss es im semiklassischen Verfahren definiert sein. Im Folgenden werden die Rotationen zur Vereinfachung außer Betracht gelassen. Der Hamiltonoperator \hat{H} eines Moleküles aus N Kernen mit Masse M und n Elektronen der Masse m ist nach Schutte^[46] gegeben durch:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_n + \hat{V}(Q, q) \quad (1.18)$$

mit den kinetischen Beiträgen der Kerne \hat{T}_N und Elektronen \hat{T}_n :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar}{2} \sum_a^N M_a^{-1} \frac{\partial^2}{\partial Q_a^2}, \quad (1.19)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_1^n \frac{\partial^2}{\partial q_1^2}, \quad (1.20)$$

sowie der Energie ihrer Coulomb Wechselwirkung $\hat{V}(Q, q)$:

$$\hat{V}(Q, q) = \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Nn} + \hat{V}_{nn}, \quad (1.21)$$

bzw.:

$$\hat{V}(Q, q) = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^N \sum_i^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (1.22)$$

Hierbei stehen die griechischen Indizes (α, β) für die Kerne mit Atomzahl Z und die lateinischen Indizes (i, j, l) für die Elektronen, e für die Elementarladung und r definiert den Abstand zwischen spezifischen Teilchen im Molekül. Q und q repräsentieren die Koordinaten der Kerne und Elektronen. \hat{H} führt dabei zu einer Schrödingergleichung solcher Komplexität, dass sie nur für sehr kleine Moleküle exakt lösbar ist (z.B. H_2^+). In der Born-Oppenheimer oder auch adiabatischen Näherung führt man eine Separation der Kern und Elektronenbewegung durch, was durch die fast instantanen Anpassung der Elektronen an eine kleine Änderung der Kerngeometrie gerechtfertigt werden kann. Der Anteil der elektronischen Energie beträgt einige Elektronenvolt wohingegen die Beiträge durch die Kernbewegungen, die Vibration und Rotation, nur einige hundertstel Elektronenvolt betragen können. Somit lässt sich die elektronische Energie für unterschiedlichste festgehaltene Kerngeometrien in hoher Genauigkeit berechnen. Der Hamiltonoperator \hat{H} wird in diesem Ansatz unterteilt in den Anteil der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_N und den elektronischen Anteil \hat{H}_0 bei einer festen Kerngeometrie Q :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_N. \quad (1.23)$$

\hat{H}_0 in der Schrödingergleichung lässt sich lösen für definierte Kernkoordinaten Q und führt zu orthonormierten elektronischen Wellenfunktionen $\phi(q; Q)$. Durch die Zerlegung des Hamiltonoperators ist ein Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion des Systems $\Psi(q, Q)$ gerechtfertigt:^[47, 48]

$$\Psi(q, Q) = \sum_m \psi_m(Q) \phi_m(q; Q). \quad (1.24)$$

Die Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktion $\phi_m(q; Q)$ von den Kernkoordinaten Q wird dabei durch das Semikolon (;) verdeutlicht. Herzberg und Teller legten 1933^[49] dar, dass sich die Korrektur der elektronischen Wellenfunktionen im Rahmen der adiabatischen Näherung der Born-Oppenheimer Näherung auf Grund der Abhängigkeit von den Kernkoordinaten Q vollziehen lässt und zur Schwingungskopplung führt, welche aber im Rahmen dieser Arbeit außer Acht gelassen wird. Die Wechselwirkung des Lichts mit Materie lässt sich wie folgt beschreiben. Ein monochromatischer Lichtstrahl erfährt eine Schwächung seiner Intensität I_0 bei Durchgang eines isotropen homogenen Mediums nicht nur auf Grund von Streu- und Reflexionsverlusten, sondern auch durch die spezifische Absorption des Mediums, entsprechend des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$E(\tilde{\nu}) = \log \frac{I_0}{I} = c \varepsilon(\tilde{\nu}) d = a(\tilde{\nu}) d. \quad (1.25)$$

Hierbei ist c die Konzentration an absorbierenden Stoff in Lösung, $a = c \varepsilon(\tilde{\nu})$ die optische Dichte, d die Weglänge der Lichts in der Probe und $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der molare dekadische Absorptionskoeffizient^[50]:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \frac{B \tilde{\nu}}{12} \sum_n \sum_{\text{Kk}} D_{ij}^{\text{NnKk}} F^{\text{NnKk}}(\tilde{\nu}). \quad (1.26)$$

Dieser wird beschrieben durch die Bandenform F^{NnKk} , die Konstante B :

$$B = \frac{32\pi^3 N_A}{10^3 h c_0 \ln 10} \quad (1.27)$$

und den elektrischen Dipolübergangsmoment-Tensor D_{ij}^{NnKk} :

$$D_{ij}^{\text{NnKk}} = \langle \text{Nn} | \hat{\mu}_i | \text{Kk} \rangle \langle \text{Kk} | \hat{\mu}_j | \text{Nn} \rangle, \quad (1.28)$$

mit dem Dipoloperator $\hat{\mu}_i$ im Rahmen der elektronischen Dipolnäherung, in welcher alle Beiträge zum vibronischen Übergang durch magnetische oder höhere elektronische Beiträge

vernachlässigt werden. Dies ist für die meisten erlaubten vibronischen Übergänge, wie auch den in dieser Arbeit untersuchten, auf Grund ihres um mehrere Potenzen höheren Beitrags durchaus gerechtfertigt. Im Rahmen der adiabatischen Näherung sowie der Franck-Condon Näherung folgt:

$$D_{ij}^{NnKk} = D_{ij}^{NK} |\langle n|k \rangle|^2. \quad (1.29)$$

Für die Dipolstärke D ergibt sich für eine isolierte Absorptionsbande einer isotropen Probe zu:

$$D = \frac{12}{B} \int_{|N\rangle}^{|K\rangle} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (1.30)$$

Das molekulare Dipolübergangsmoment μ_{ag} für Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen N bzw. K und verschiedenen Vibrationszuständen n bzw. k ergibt sich entsprechend nach der Born-Oppenheimer Näherung zu:

$$\mu_{ag} = \langle Nn | \hat{\mu} | Kk \rangle = \langle N | \hat{\mu} | K \rangle \langle n | k \rangle. \quad (1.31)$$

Für die Intensität eines elektronischen Übergangs muss jedoch hierbei über alle Zustände integriert werden. Berücksichtigt man nur die Franck-Condon Integrale $\langle n|k \rangle$ möglicher Schwingungsübergänge dann ergibt sich:

$$\mu_{ag} = \langle N | \hat{\mu} | K \rangle \sum_1^n \sum_1^k \langle n | k \rangle. \quad (1.32)$$

Sind alle diese Übergänge gleich polarisiert und treten keine gekoppelten Schwingungen auf, dann lässt sich eine Beziehung zwischen makroskopischem Absorptionsverhalten und dem elektronischen Dipolübergangsmoment μ_{ag} des Moleküles durch die integrale Absorption I_A einer isolierten Elektronenanregungsbande herstellen:

$$I_A = \frac{DB}{12} = \frac{1}{3} S |\mu_{\text{ag}}^2|, \quad (1.33)$$

mit:

$$S = \frac{2\pi^2 N_A}{\varepsilon_0 c_0 h \ln 10} = 2,9356 \cdot 10^{60} \frac{1}{\text{mol C}^2}. \quad (1.34)$$

Es wird über die gesamte Bande eines isolierten Übergangs vom elektrischen Grund- zum Anregungszustand integriert. Dabei kennzeichnen c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, h die Plancksche-Konstante, N_A die Avogadro-Konstante und ε_0 die Permittivität des Vakuums.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Dipolübergangsmoment immer für Substanzen in Lösung $\bar{\mu}_{\text{ag}}$ bestimmt und müsste dementsprechend für die Gasphase μ_{ag} korrigiert werden. Da sich die Korrekturen im Rahmen der Onsager bzw. Lorentz-Modells bewegen, der mit dem Brechungsindex der Lösung und der Polarisierbarkeit der Substanz korreliert^[51] und diese entweder nicht bekannt bzw. wie experimentelle Untersuchungen^[52, 53] zeigen konnten, sich nur wenig ändern, wird im Rahmen dieser Arbeit auf jegliche Korrektur verzichtet und:

$$\mu_{\text{ag}} \approx \bar{\mu}_{\text{ag}} \quad (1.35)$$

angenommen.

2.1.2 Im klassischen Bild des linearen Vektorraums

Neben der klassischen Berechnung der Licht-Materie Wechselwirkung sind zwei Techniken nützlich, die Wechselwirkung von Licht mit einem optischen Element zu beschreiben. In beiden Fällen beschreibt man das Element durch eine Matrix, sowie den ein und austretenden Lichtstrahl als Vektor. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschreiben die Indizes 1, 2 und 3 Größen in den drei Raumrichtungen x_1 , x_2 und x_3 .

2.1.2.1 Jones Kalkül

Mit Hilfe des Jones Kalkül lässt sich eine kohärente Lichtwelle beim Durchtritt eines Mediums in x_3 -Richtung beschreiben durch:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Mit E_i :

$$E_1 = E_{01} \exp+i(\omega t - 2\pi n_1 \tilde{\nu} x_3), \quad (2.2)$$

$$E_2 = E_{02} \exp+i(\omega t - 2\pi n_2 \tilde{\nu} x_3). \quad (2.3)$$

Wobei durch n_i die Brechungsindizes des Medium beschrieben werden und damit seine Anisotropie (Abb. 2-2).

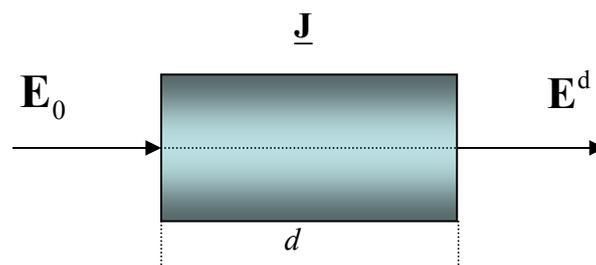


Abb. 2-2: Beschreibung des Durchtritts einer Lichtwelle durch ein Medium nach dem Jones Kalkül.

Das Medium wird durch die 2x2 Matrix $\underline{\mathbf{J}}$ beschrieben (Abb. 2-2):

$$\underline{\mathbf{J}} = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

wobei sich durch die vier komplexen Matrixelemente J_{ij} acht Materialeigenschaften ausdrücken lassen. Alle Einflüsse mehrerer optischer Elemente auf das kohärente Licht beim Durchtritt können als Produkt ihrer Matrizen $\underline{\mathbf{J}}^i$, wie in Abb. 2-3 gezeigt, darstellen werden:

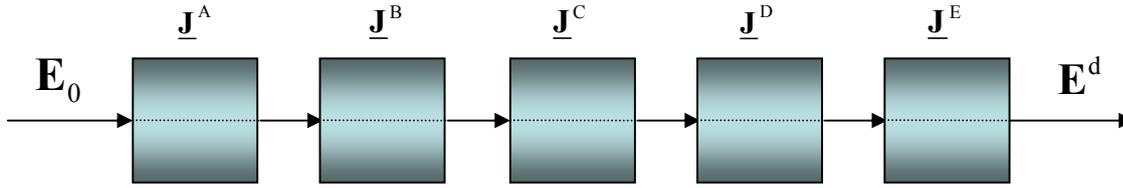


Abb. 2-3: Beschreibung des Durchtritts einer Lichtwelle durch mehrere Medien nach dem Jones Kalkül.

$$\mathbf{E}^d = \underline{\mathbf{J}}^E \underline{\mathbf{J}}^D \underline{\mathbf{J}}^C \underline{\mathbf{J}}^B \underline{\mathbf{J}}^A \mathbf{E}_0. \quad (2.5)$$

2.1.2.2 Mueller Kalkül

Im Gegensatz zum Jones Kalkül, lässt sich durch das Mueller Kalkül auch ein inkohärenter Lichtstrahl beim Durchtritt einer homogenen chiralen anisotropen Probe mit Hilfe eines Stokes-Vektors \mathbf{s} wie folgt beschrieben:

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_0 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \{s_0, s_1, s_2, s_3\}, \quad (2.6)$$

$$s_0^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2. \quad (2.7)$$

$\{\}$ symbolisiert hierbei einen Spaltenvektor. Sein Polarisationszustand wird dabei ausgedrückt durch:

$$\bar{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \{s_1, s_2, s_3\}. \quad (2.8)$$

Hierzu stellt man den Polarisationszustand der Lichtwelle mit Hilfe von drei reellen Größen dar, die alle Erwartungswerten von Intensitätsmessungen entsprechen. s_0 entspricht seiner absoluten Gesamtintensität

$$s_0 = E_{01}^2 + E_{02}^2 \quad (2.9)$$

und für vollständig polarisiertes Licht beschreibt s_1 , s_2 und s_3 den Polarisationszustand:

$$s_1 = 2 E_{01} E_{02} \cos \Delta, \quad (2.10)$$

$$s_2 = 2 E_{01} E_{02} \sin \Delta, \quad (2.11)$$

$$s_3 = E_{01}^2 - E_{02}^2. \quad (2.12)$$

Bei unpolarisiertes Licht gibt es keine Bevorzugung irgendeines Polarisationszustandes und damit ergibt sich:

$$\mathbf{s}_{\text{unp}} = \{s_0, 0, 0, 0\}. \quad (2.13)$$

Partiell polarisiertes Licht ist Licht, das nicht gänzlich polarisiert ist. Seine Gesamtintensität setzt sich somit additiv aus dem polarisierten Lichte (\mathbf{s}_p) und dem unpolarisierten (\mathbf{s}_{unp}) zusammen:

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_{\text{unp}} + \mathbf{s}_p. \quad (2.14)$$

Hierbei ergeben sich die Stokes-Parameter des Lichts als Summe der korrespondierenden Parameter der einzelnen Lichtanteile. Somit lässt sich der Polarisationsgrad von teilweise polarisiertes Licht definieren als:

$$P = \frac{s_0^p}{s_0^{\text{unp}} + s_0^p}, \quad (2.15)$$

wobei \mathbf{s}_p den Stokes-Vektor für die polarisierte Komponente entspricht. Meistens interessiert man sich dafür, ob Polarisation entlang einer beliebigen Ausbreitungsrichtung vorliegt. Experimentell lässt sich dann der Polarisationsgrad P dadurch bestimmen, dass man einen Filter in den Strahl stellt und dabei die Intensität als Funktion des Azimuts aufnimmt. Der Polarisationsgrad ergibt sich dann aus den Extrema zu:

$$P = \frac{s_0^{\max} - s_0^{\min}}{s_0^{\max} + s_0^{\min}}. \quad (2.16)$$

Die vier Komponenten s_0, s_1, s_2 und s_3 des Stokes-Vektors \mathbf{s} lassen sich durch vier Intensitätsmessungen bei verschiedenen Azimut bestimmen: z.B. $0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/2$. Der Azimut φ und die Elliptizität \mathcal{G} eines vollständig polarisierten Lichts wird durch die Stokes Parameter ausgedrückt:

$$\tan 2\varphi = \frac{s_1}{s_3}, \quad (2.17)$$

$$\tan 2\mathcal{G} = \frac{s_2}{\sqrt{s_1^2 + s_3^2}}, \quad (2.18)$$

$$\sin 2\mathcal{G} = \frac{s_2}{s_0}. \quad (2.19)$$

In Abb. 2-4 stellen hierbei a und b die große und kleine Halbachse des Polarisationsellipsoids für linkselliptisch polarisiertes Licht dar, das sich in Richtung von x_3 ausbreitet. Das Vorzeichen der Elliptizität wird durch den Umlaufsinn des elektrischen Feldvektors an einem festen Ort festgelegt:

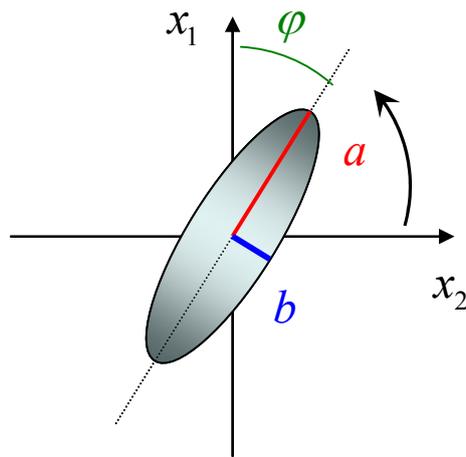


Abb. 2-4: Blick auf die Polarisationsellipse entgegen der Ausbreitungsrichtung.

Mit der Angabe einer relativen Phasendifferenz vgl. Gl. (2.2)f:

$$\Delta = 2\pi \tilde{\nu} x_3 (n_1 - n_2) \quad (2.20)$$

ergibt sich, wenn man einen vollständig polarisierten Lichtstrahl hat, im Vergleich zum Stokes Kalkül im Jones Kalkül für die Lichtwelle folgender Ausdruck:

$$\mathbf{E}(x_3, t) = \begin{pmatrix} E_{01} \\ E_{02} e^{-i\Delta} \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{E}(x_3, t) = \begin{pmatrix} E_{01} e^{i\Delta} \\ E_{02} \end{pmatrix} e^{i\omega t}. \quad (2.21)$$

2.2 Die Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit einer anisotropen Probe

Die Veränderung, die ein Lichtstrahl mit dem Stokes-Vektor \mathbf{s}^0 beim Durchgang durch eine differentielle Schicht einer anisotropen Probe erfährt, folgt der Gleichung (Abb. 2-5):

$$\frac{d\mathbf{s}(x_3)}{dx_3} = -2 N V^{-1} \underline{\mathbf{A}} \mathbf{s}(x_3). \quad (2.1)$$

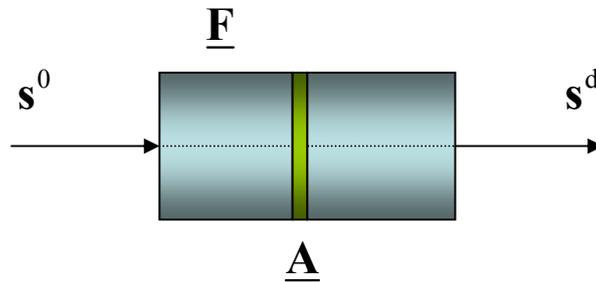


Abb. 2-5: Beschreibung nach des Durchtritts einer Lichtwelle durch ein Medium nach dem Mueller Kalkül.

$\underline{\mathbf{A}}(x_3)$ ist die Mueller-Matrix einer differentiellen Schicht am Ort x_3 . Die Teilchendichte beträgt $n = N V^{-1}$ mit der Teilchenzahl N im Volumen V . Nach Integration folgt für eine homogene Phase:

$$\mathbf{s}^d = \left[\exp\left(-2 N V^{-1} d \underline{\mathbf{A}}\right) \right] \mathbf{s}^0, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{s}^d = \underline{\mathbf{F}} \mathbf{s}^0. \quad (2.3)$$

Dabei ist \mathbf{s}^0 der Stokes-Vektor des einfallenden Lichts, \mathbf{s}^d der Stokes-Vektor des die Probe verlassenden Lichts und $\underline{\mathbf{F}}$ die Mueller-Matrix, welche die Anisotropie der Probe beschreibt. Für eine homogene Probe gilt:

$$\underline{\mathbf{F}} = \exp\left(-2 N V^{-1} \underline{\mathbf{A}} d\right). \quad (2.4)$$

Die Matrix $\underline{\mathbf{A}}$ ergibt sich für ein nicht depolarisierende Schicht des Mediums zu:

$$\underline{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} c' & b_1 & b_2 & b_3 \\ b_1 & c' & a_3 & -a_2 \\ b_2 & -a_3 & c' & a_1 \\ b_3 & a_2 & -a_1 & c' \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Durch Abtrennung der mittleren Absorption c' erhält man die Aufspaltung von $\underline{\mathbf{A}}$:

$$\underline{\mathbf{A}} = c' \mathbf{I} + \underline{\mathbf{A}}'. \quad (2.6)$$

Dieser Ansatz ermöglicht die Trennung der Absorption c' , wenn \mathbf{I} die Einheitsmatrix darstellt:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \underline{\mathbf{A}}' = \begin{pmatrix} 0 & b_1 & b_2 & b_3 \\ b_1 & 0 & a_3 & -a_2 \\ b_2 & -a_3 & 0 & a_1 \\ b_3 & a_2 & -a_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.7), (2.8)$$

Die Matrix $\underline{\mathbf{A}}'$ beschreibt den anisotropen und chiralen Zustand einer differentiellen Schicht der Probe in Wechselwirkung mit dem eingestrahlt Licht. Zur Vereinfachung der Beschreibung des Problems führt man die Vektoren $\vec{\mathbf{a}}$ und $\vec{\mathbf{b}}$ ein (Poincaré Raum):

$$\vec{\mathbf{a}} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \{a_1, a_2, a_3\}, \quad \vec{\mathbf{b}} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \{b_1, b_2, b_3\}. \quad (2.9), (2.10)$$

Sie quantifizieren die Anisotropie des Mediums als Funktion des Brechungsindex n_i und der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_i für verschiedene Polarisationszustände des Lichts und Einfallswinkel i :

$$a_i \sim \Delta n, \quad b_i \sim \Delta \varepsilon. \quad (2.11), (2.12)$$

Mit den Koordinaten der Vektoren $\vec{\mathbf{a}}$ und $\vec{\mathbf{b}}$:

$$a_1 = \frac{\pi \cdot \tilde{\nu}}{n} (n_{45^\circ} - n_{-45^\circ}), \quad (2.13)$$

$$a_2 = \frac{\pi \cdot \tilde{V}}{n} (n_L - n_R), \quad (2.14)$$

$$a_3 = \frac{\pi \cdot \tilde{V}}{n} (n_{0^\circ} - n_{90^\circ}), \quad (2.15)$$

$$b_1 = \frac{10^3 \ln 10}{2 N_A} (\varepsilon_{45^\circ} - \varepsilon_{-45^\circ}), \quad (2.16)$$

$$b_2 = -\frac{10^3 \ln 10}{4 N_A} (\varepsilon_L - \varepsilon_R), \quad (2.17)$$

$$b_3 = -\frac{10^3 \ln 10}{4 N_A} (\varepsilon_{0^\circ} - \varepsilon_{90^\circ}). \quad (2.18)$$

Der die Probe verlassende Lichtstrahl ergibt sich somit zu:

$$\mathbf{s}^d = \left[\exp(-2 N V^{-1} d c' \mathbf{I}) \right] \left[\exp(-2 N V^{-1} d \underline{\mathbf{A}}') \right] \mathbf{s}^0. \quad (2.19)$$

Da die Einheitsmatrix \mathbf{I} eine Diagonalmatrix darstellt, lässt sich der erste Faktor wie folgt vereinfachen:

$$\exp(B \mathbf{I}) = \mathbf{I} \exp(B). \quad (2.20)$$

Im Allgemeinen lässt sich der Exponent $\exp(-2 N V^{-1} d \underline{\mathbf{A}}')$ mit Hilfe des Cayley-Hamilton'schen Theorems als Matrix-Polynom dritter Stufe beschreiben:

$$\exp(-2 N V^{-1} d \underline{\mathbf{A}}') = c_0 \underline{\mathbf{A}}'^3 + c_1 \underline{\mathbf{A}}'^2 + \left[(\lambda^2 - \kappa^2) c_0 + c_2 \right] \underline{\mathbf{A}}' + \left[(\lambda^2 - \kappa^2) c_0 + c_3 \right] \mathbf{I}. \quad (2.21)$$

Die Koeffizienten c_i ($i = 0, 1, 2, 3$) sind gegeben durch:

$$c_0 = \frac{1}{(\lambda^2 + \kappa^2)} \left[\frac{1}{\kappa} \operatorname{sh}(2 N V^{-1} \kappa d) - \frac{1}{\lambda} \sin(2 N V^{-1} \lambda d) \right], \quad (2.22)$$

$$c_1 = \frac{1}{(\lambda^2 + \kappa^2)} \left[\operatorname{ch}(2 N V^{-1} \kappa d) - \cos(2 N V^{-1} \lambda d) \right], \quad (2.23)$$

$$c_2 = \frac{1}{(\lambda^2 + \kappa^2)} \left[\kappa \operatorname{sh}(2 N V^{-1} \kappa d) + \lambda \sin(2 N V^{-1} \lambda d) \right], \quad (2.24)$$

$$c_3 = \frac{1}{(\lambda^2 + \kappa^2)} \left[\kappa^2 \operatorname{ch}(2 N V^{-1} \kappa d) + \lambda^2 \cos(2 N V^{-1} \lambda d) \right]. \quad (2.25)$$

d ist die Schichtdicke der homogenen Probe. Weiterhin stellen λ und κ Eigenwerte der Matrix \underline{A}' dar, wobei für die vier Eigenwerte μ_i gilt:

$$\mu_1 = -\mu_2 = \kappa, \quad (2.26)$$

$$\mu_3 = -\mu_4 = i\lambda. \quad (2.27)$$

Dabei ist:

$$\left. \begin{matrix} \kappa \\ \lambda \end{matrix} \right\} = \left[\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\mathbf{b}^2 - \mathbf{a}^2) + 4(\tilde{\mathbf{b}} \mathbf{a})^2} \pm (\mathbf{b}^2 - \mathbf{a}^2) \right\} \right]^{0.5}. \quad (2.28)$$

Nur die realen Eigenwerte sind von Interesse. Die Bedeutung der komplexen Lösungen und ihrer komplexen Eigenzustände sind für die weiteren Erörterungen nicht von Interesse. Tabelle 2.1 stellt die verschiedenen möglichen Spezialfälle dar:

Tabelle 2.1: Spezialfälle und die daraus resultierenden Stokes Vektoren.^[54]

$\tilde{\mathbf{a}} \mathbf{b} \neq 0$	$\mathbf{a} \times \mathbf{b} \neq 0$	$\mathbf{s} = \pm (\mathbf{s}^0 / \kappa) (\mathbf{a}^2 + \kappa^2)^{-1} [(\tilde{\mathbf{a}} \mathbf{b}) \mathbf{a} + \kappa^2 \mathbf{b} \mp \kappa \mathbf{a} \times \mathbf{b}]$
$\kappa > 0, \lambda > 0$	$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = 0$	$\mathbf{s} = \pm (\mathbf{s}^0 / \mathbf{a}) \mathbf{a}$
	$\kappa = \mathbf{b} , \lambda = \mathbf{a} $	
$\tilde{\mathbf{a}} \mathbf{b} = 0$	$\mathbf{a}^2 > \mathbf{b}^2$	$\mathbf{s} = (\mathbf{s}^0 / \mathbf{a}^2) (\alpha \mathbf{a} - \mathbf{a} \times \mathbf{b}), \quad -\lambda \leq \alpha \leq \lambda^{\text{a)}}$
	$\kappa = 0, \lambda = \sqrt{(\mathbf{a}^2 - \mathbf{b}^2)}$	
	$\mathbf{a}^2 < \mathbf{b}^2$	$\mathbf{s} = \pm (\mathbf{s}^0 / \mathbf{b}^2) (\pm \kappa \mathbf{b} - \mathbf{a} \times \mathbf{b})$
	$\kappa = \sqrt{(\mathbf{a}^2 - \mathbf{b}^2)}, \lambda = 0$	
	$\mathbf{a}^2 = \mathbf{b}^2 > 0$	$\mathbf{s} = -(\mathbf{s}^0 / \mathbf{a}^2) (\mathbf{a} \times \mathbf{b})^{\text{b)}}$
	$\kappa = \lambda = 0$	

^{a)} Hier $\mathbf{s}^2 \leq \mathbf{s}_0^2$ (teilweise polarisiertes Licht), ansonsten $\mathbf{s}^2 = \mathbf{s}_0^2$ (vollständig polarisiertes Licht).

^{b)} Nur ein Eigenpolarisationszustand existiert.

Der Stokes-Vektor des aus einer homogenen nicht depolarisierenden Probe austretenden Lichtstrahls ergibt sich zu:

$$\mathbf{s}^d = \exp\left(-2 N V^{-1} d c'\right) \left\{ c_0 \underline{\mathbf{A}}^3 + c_1 \underline{\mathbf{A}}^2 + \left[(\lambda^2 - \kappa^2) c_0 + c_2 \right] \underline{\mathbf{A}}' + \left[(\lambda^2 - \kappa^2) c_0 + c_3 \right] \underline{\mathbf{I}} \right\} \mathbf{s}^0. \quad (2.29)$$

2.2.1 Elektrooptische Absorptionsmessung (EOAM)

Bei der EOA-Spektroskopie werden Proben mit kleiner linearer Doppelbrechung mit linear polarisiertem Licht untersucht. Der Stokes-Vektor nach der Probe ergibt sich zu:

$$\mathbf{s}^d = \left[\exp\left(-2 N V^{-1} d c'\right) \right] \left[\underline{\mathbf{I}} - 2 N V^{-1} d \underline{\mathbf{A}}' \right] \mathbf{s}^0, \quad (2.30)$$

wenn man die Entwicklung der Reihe nach dem ersten Glied abbricht. Nach Gleichung (2.30) ergibt sich ohne Streuung und Depolarisationseinflüsse für linear parallel zum elektrischen Feld polarisiertes Licht $\parallel = 0^\circ$ nach der Entwicklung bis zur linearen Approximation in $\underline{\mathbf{A}}'$:

$$\exp\left(-2 N V^{-1} d \underline{\mathbf{A}}'\right) \mathbf{s}^0 = \left(\underline{\mathbf{I}} - 2 N V^{-1} d \underline{\mathbf{A}}' \right) \mathbf{s}^0. \quad (2.31)$$

Für polarisiertes Licht gilt beim Durchlaufen einer Probe im elektrischen Feld in x_3 -Richtung (Abb. 2-6):

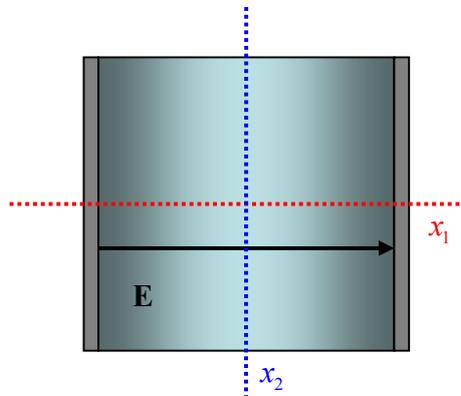


Abb. 2-6: Die Achsen der Eigenzustände von Licht in einer anisotropen Probe.

x_1, x_3 -Ebene entspricht paralleler Polarisation des Lichts in Bezug auf das externe Feld ($\varphi = 0^\circ$)

x_2, x_3 -Ebene entspricht senkrechter Polarisation des Lichts in Bezug auf das externe Feld ($\varphi = 90^\circ$). Ein Lichtstrahl, der sich in Richtung der positiven x_3 -Achse fortpflanzt, lässt sich durch den folgenden Stokes-Vektor beschreiben:

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} E_{01}^2 + E_{02}^2 \\ 2 E_{01} E_{02} \cos \Delta \\ 2 E_{01} E_{02} \sin \Delta \\ E_{01}^2 - E_{02}^2 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Ist er z.B. in der x_1, x_3 -Ebene (vgl. Abb. 2-6) polarisiert, d.h. $E_{02} = 0$, dann ergibt sich:

$$\mathbf{s} = s_0^0 \{1, 0, 0, 1\}. \quad (2.33)$$

Für die zwei senkrecht zueinander stehenden Polarisationsebenen ergibt sich dann:

1. Polarisiert in x_1, x_3 -Ebene 1: ($\parallel = 0^\circ$)

$$\mathbf{s}^d = \underline{\mathbf{F}} \mathbf{s}^0 = \underline{\mathbf{F}} s_0^0 \{1, 0, 0, 1\}. \quad (2.34)$$

2. Polarisiert in x_2, x_3 -Ebene 2: ($\perp = 90^\circ$)

$$\mathbf{s}^d = \underline{\mathbf{F}} \mathbf{s}^0 = \underline{\mathbf{F}} s_0^0 \{1, 0, 0, -1\}. \quad (2.35)$$

Mit (2.34) ergibt sich für einfallendes linear polarisiertes Licht, welches parallel polarisiert zum externen elektrischen Feld ist nach Gl. (2.30):

$$\mathbf{s}^d = s_0^0 \exp(-2 N V^{-1} d c') \cdot \begin{pmatrix} 1 - 2 N V^{-1} d b_3 \\ -2 N V^{-1} d (b_1 - a_2) \\ -2 N V^{-1} d (b_2 + a_1) \\ 1 - 2 N V^{-1} d b_3 \end{pmatrix}. \quad (2.36)$$

Ist die Probe achiral, d.h. es gibt weder eine molekulare noch eine Chiralität der makroskopischen Phase (Phasen-chiralität), dann ist

$$a_2, b_2 \equiv 0. \quad (2.37)$$

Wählt man das Koordinatensystem der Probe so, dass es parallel zu den Hauptachsen des DK Tensors liegt (zu den Hauptachsen der Eigenzustände), dann kann man die vollständige Beschreibung auch erhalten, wenn man

$$a_1, b_1 \equiv 0 \quad (2.38)$$

setzt. Nur wenn a_1, b_1 und a_2, b_2 gleich Null sind, erhält man nach der Probe wieder einen Lichtstrahl, der parallel zum elektrischen Feld ($\mathbf{x}_1 \parallel \mathbf{E}$) polarisiert ist; d. h. einen Lichtstrahl, dessen Polarisationszustand beim Durchlauf der Probe erhalten bleibt, also ein Eigenzustand der Probe ist:

$$\mathbf{s}^d = s_0^0 \exp\left(-2 N V^{-1} d c'\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} (\mathbf{I} - 2 N V^{-1} d b_3), \quad (2.39)$$

bzw.:

$$s_0^d = \left(\exp\left(-2 N V^{-1} d c'\right) (1 - 2 N V^{-1} d b_3)\right) s_0^0. \quad (2.40)$$

Demnach folgt für das Lambert Beersche Gesetz:

$$E = \ln \frac{s_0^0}{s_0^d} = 2 N V^{-1} d c' - \ln(1 - 2 N V^{-1} d b_3), \quad (2.41)$$

bzw.:

$$E_1 = \ln \frac{s_0^0}{s_0^d} = 2 N V^{-1} d (c' + b_3) = 4\pi \tilde{\nu} d \kappa_1. \quad (2.42)$$

Analog ergibt sich für einen einfallenden Lichtstrahl, der senkrecht zum externen elektrischen Feld linear polarisiert ist E_2 ($\perp = 90^\circ$) entsprechend des zweiten Eigenzustands des Lichts in der Probe:

$$E_2 = \ln \frac{s_0^0}{s_0^d} = 2 N V^{-1} d (c' - b_3) = 4\pi \tilde{\nu} d \kappa_1, \quad (2.43)$$

Es muss gelten:

$$\varepsilon_1 = \frac{2 N_A}{10^3 \ln 10} (c' + b_3), \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2 N_A}{10^3 \ln 10} (c' - b_3) = 4\pi \tilde{\nu} \kappa_2 d, \quad (2.45)$$

mit:

$$\frac{4\pi \tilde{\nu} \kappa_2}{\ln 10} = \varepsilon c. \quad (2.46)$$

Wenn man mit unpolarisiertem Licht die Absorption einer anisotropen Probe im elektrischen Feld \mathbf{E} messen würde erhält man:

$$\bar{\varepsilon}^E = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \frac{2 N_A}{10^3 \ln 10} c'. \quad (2.47)$$

Eine Messung mit unpolarisiertem Licht einer isotropen Probe ergäbe jedoch:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3} (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2). \quad (2.48)$$

Bei der EOA-Spektroskopie verwendet man linear polarisiertes Licht mit Azimut φ zum externen Feld \mathbf{E} (Abb. 2-7).

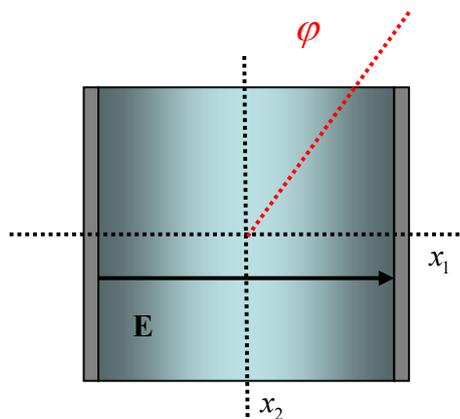


Abb. 2-7: Definition des Winkels φ bzw. Azimut relativ zu \mathbf{E} .

Ein Lichtstrahl für diese Art der Messungen ließe sich beschreiben durch:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 \cos \varphi \\ E_2 \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

Würde man die Messung der EOAM mit einem linear polarisiertem Lichtstrahl mit beliebigem Azimut durchführen, dann ergäbe sich für den Stokes-Vektor (die Phasenverschiebung ist hier Null; $\Delta = 0$):

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} E_{01}^2 + E_{02}^2 \\ 2 E_{01} E_{02} \cos \Delta \\ 2 E_{01} E_{02} \sin \Delta \\ E_{01}^2 - E_{02}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{01}^2 \cos^2 \varphi + E_{02}^2 \sin^2 \varphi \\ 2 E_{01} E_{02} \cos \varphi \sin \varphi \\ 0 \\ E_{01}^2 \cos^2 \varphi - E_{02}^2 \sin^2 \varphi \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

Für die Analyse der Verhaltensweise des Lichts in einem elektrooptischen Experiment ist es sinnvoll einen linear polarisierten Lichtstrahl anzusetzen, der unabhängig von seinem Azimut immer die gleiche Intensität besitzt¹:

$$\mathbf{s} = s_0^0 \begin{pmatrix} 1 \\ \sin 2 \varphi \\ 0 \\ \cos 2 \varphi \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

Der Lichtstrahl nach Durchtritt der Probe ist somit gegeben durch Gl. (2.30). Der Einfluss der Probe auf den Lichtstrahl wird dann beschrieben durch:

$$\underline{\mathbf{A}} \mathbf{s}^0 = \begin{pmatrix} 0 & b_1 & b_2 & b_3 \\ b_1 & 0 & a_3 & -a_2 \\ b_2 & -a_3 & 0 & a_1 \\ b_3 & a_2 & -a_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \sin 2 \varphi \\ 0 \\ \cos 2 \varphi \end{pmatrix} s_0^0 = \begin{pmatrix} b_1 \sin 2 \varphi + b_3 \cos 2 \varphi \\ b_1 - a_2 \cos 2 \varphi \\ b_2 - a_3 \sin 2 \varphi + a_1 \cos 2 \varphi \\ b_3 + a_2 \sin 2 \varphi \end{pmatrix} s_0^0. \quad (2.52)$$

Ist die Probe achiral, d.h. es gibt weder eine molekulare noch eine Phasenchiralität, dann ist

$$a_2, b_2 \equiv 0. \quad (2.53)$$

¹Man erhält einen solchen Strahl am einfachsten dadurch, indem man das linear polarisierte Licht aus unpolarisiertem Licht erzeugt, welches durch einen Polarisator fällt, dessen Azimut φ man variiert.

Wählt man das Koordinatensystem der Probe so, dass es parallel zu den Hauptachsen des DK Tensors liegt (zu den Polarisationsrichtungen der Eigenzustände), dann wird auch

$$a_1, b_1 \equiv 0. \quad (2.54)$$

Für den Fall der isotropen Probe im elektrischen Feld würde das Feld dann parallel der x_1 -Richtung zu legen sein. Damit ergibt sich die Wechselwirkung zu:

$$\underline{\mathbf{A}}' \mathbf{s}^0 = \begin{pmatrix} b_3 \cos 2 \varphi \\ 0 \\ -a_3 \sin 2 \varphi \\ b_3 \end{pmatrix} s_0^0. \quad (2.55)$$

Der austretende Lichtstrahl entspricht:

$$E = \ln \frac{s_0^0}{s_0^d} = (2 N V^{-1} d c') - \ln(1 - 2 N V^{-1} d b_3 \cos 2 \varphi) \quad (2.56)$$

$$E = 2 N V^{-1} d (c' + b_3 \cos 2 \varphi) = 4\pi \tilde{\nu} \kappa_x d. \quad (2.57)$$

Damit ergibt sich für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten:

$$\varepsilon(\varphi) = \frac{2 N_A}{10^3 \ln 10} (c' + b_3 \cos 2 \varphi), \quad (2.58)$$

mit:

$$c' = \frac{10^3 \ln 10}{4 N_A} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2), \quad (2.59)$$

$$b_3 = \frac{10^3 \ln 10}{4 N_A} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2), \quad (2.60)$$

$$\varepsilon(\varphi) = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cos 2 \varphi), \quad (2.61)$$

bzw.:

$$\varepsilon(\varphi) = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \varphi). \quad (2.62)$$

Indem man die Extinktion mit linear polarisiertem Licht misst, dessen elektrischer Feldvektor mit verschiedenen Azimuten auf die Probe trifft, kann man die Orientierung des Azimuts eichen. Untersucht man die Absorption dipolarer Substanzen in Lösung im externen elektrischen Feld \mathbf{E} , dann entspricht ε_{\parallel} der Richtung von \mathbf{E} und damit der optischen Achse der uniaxialen Probe (Abb. 2-8).

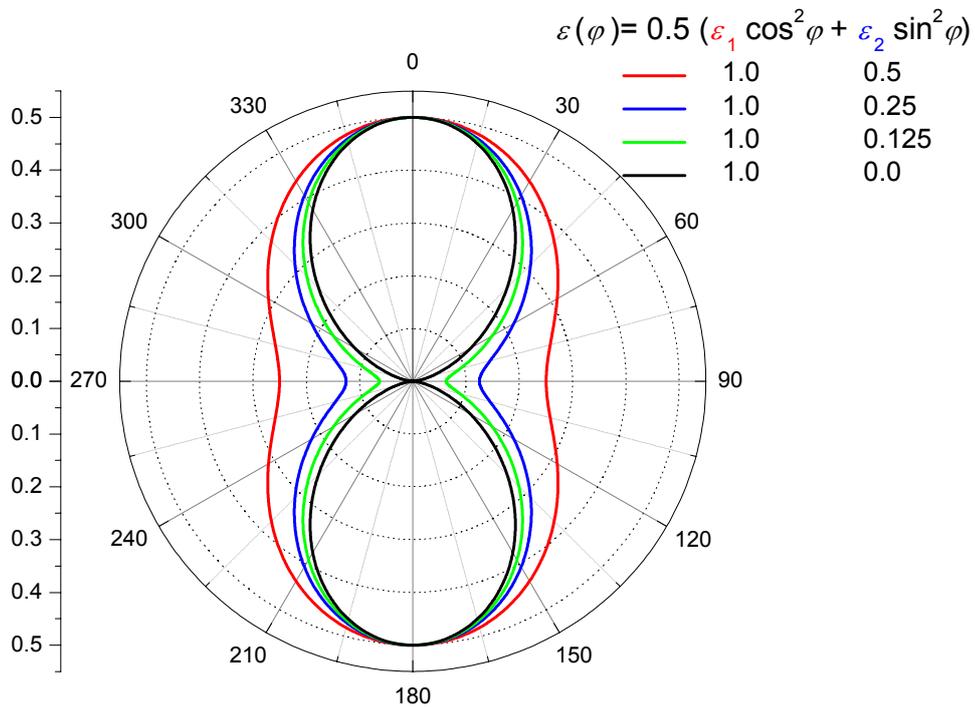


Abb. 2-8: Extinktion einer uniaxialen Probe in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichts.

2.2.2 Das Messsignal der EOA-Spektroskopie

Allgemein erfolgt die Definition der Größe L über die Extinktion der isotropen Probe E sowie der Extinktion der durch das elektrische Feld anisotropen Probe E^E

$$L = \frac{E^E - E^0}{E^0} \frac{1}{\mathbf{E}^2} = \frac{\varepsilon^E c^E d - \varepsilon^0 c^0 d}{\varepsilon^0 c^0 d} \frac{1}{\mathbf{E}^2}, \quad (2.63)$$

mit d der Schichtdicke der Probe und c der Konzentration an gelöster Substanz.

Die Elektrostriktion der Lösungen ist in den meisten Fällen vernachlässigbar (vgl. Kapitel 2.3.2, S. 43^[55]):

$$c^E = c^0. \quad (2.64)$$

Tritt keine Änderung der Konzentration im elektrischen Feld auf so lässt sich die Messgröße L für eine Lösung mit einer absorbierenden Substanz einfacher über die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten einer Probe ε^E im elektrischen Feld \mathbf{E} sowie im feldfreien Zustand ε^0 definieren:

$$L = \frac{\varepsilon^E - \varepsilon^0}{\varepsilon^0} \frac{1}{\mathbf{E}^2}. \quad (2.65)$$

Entsprechend Kapitel 0 S. 25 besitzt der aus der linear dichroitischen Probe austretende Strahl entsprechend der zwei Eigenzustände des Lichts im Medium die Intensität I_φ :

$$I_\varphi = I_1 10^{-\varepsilon_1 c d} + I_2 10^{-\varepsilon_2 c d}, \quad (2.66)$$

wenn das eingestrahlte Licht vollständig linear polarisiert ist und den Azimut φ zu dem an die Probe angelegten äußeren Feld \mathbf{E} besitzt. Wird das Licht mit einem Polarisator aus vollständig unpolarisiertem Licht erzeugt, dann ergeben sich für die beiden Komponenten des auf die Probe auffallenden Lichts parallel (1) und senkrecht (2) zum elektrischen Feld die folgenden Gleichungen:

$$I_1 = I_0 \cos^2 \varphi, \quad (2.67)$$

$$I_2 = I_0 \sin^2 \varphi. \quad (2.68)$$

Ist das Licht vor dem Polarisator unvollständig polarisiert dann wird die Intensität des eingestrahnten linear polarisierten Lichts azimuthabhängig:

$$I_{\varphi} = I_0 \left(\cos^2 \varphi \cdot 10^{-\varepsilon_1 c d} + \sin^2 \varphi \cdot 10^{-\varepsilon_2 c d} \right). \quad (2.69)$$

Nach geeigneter Erweiterung und einigen Umformungen der Exponenten erhält man folgenden Ausdruck für die Intensität in Abhängigkeit von φ :

$$I_{\varphi} = I_{0\varphi} 10^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) c d} \left(\cos^2 \varphi 10^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) c d + \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) c d} + \sin^2 \varphi 10^{+\frac{1}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) c d - \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) c d} \right). \quad (2.70)$$

Nach weiterem Umformen und unter zu Hilfenahme von Gl. (2.63) folgt für I_{φ} :

$$I_{\varphi} = I_{0\varphi} 10^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) c d} \left(\cos^2 \varphi 10^{-\frac{1}{2}\varepsilon_0 c d \mathbf{E}^2(L_1 - L_2)} + \sin^2 \varphi 10^{+\frac{1}{2}\varepsilon_0 c d \mathbf{E}^2(L_1 - L_2)} \right). \quad (2.71)$$

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt für die Extinktion der isotropen Probe im feldfreien Zustand:

$$E = \varepsilon_0 c d. \quad (2.72)$$

Damit lässt sich der Ausdruck weiter vereinfachen zu:

$$I_{\varphi} = I_{0\varphi} 10^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) c d} \left(\cos^2 \varphi e^{-\frac{\ln 10}{2} E \mathbf{E}^2(L_1 - L_2)} + \sin^2 \varphi e^{+\frac{\ln 10}{2} E \mathbf{E}^2(L_1 - L_2)} \right). \quad (2.73)$$

Mit der Abkürzung:

$$Q = \frac{\ln 10}{2} E (L_1 - L_2) \mathbf{E}^2, \quad (2.74)$$

folgt:

$$I_{\varphi} = I_{0\varphi} 10^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) c d} \left(\cos^2 \varphi e^{-Q} + \sin^2 \varphi e^{+Q} \right). \quad (2.75)$$

Über die trigonometrische Beziehung:

$$\sin^2 \varphi = 1 - \cos^2 \varphi, \quad (2.76)$$

ergibt sich weiterhin:

$$I_\varphi = I_{0\varphi} 10^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)cd} \left(e^{-\varrho} \cos^2 \varphi + e^{+\varrho} - e^{+\varrho} \cos^2 \varphi \right). \quad (2.77)$$

Der Exponent vor der Klammer lässt sich umformen wie folgt:

$$-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)cd = -E \left(1 + \frac{1}{2}(L_1 + L_2)E^2 \right), \quad (2.78)$$

so dass sich ergibt:

$$10^{-\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)cd} = 10^{-E \left(1 + \frac{1}{2}(L_1 + L_2)E^2 \right)} \quad (2.79)$$

Nach weiterer verkürzender Schreibweise und unter Verwendung des natürlichen Logarithmus:

$$P = \ln 10 E + R, \quad (2.80)$$

mit:

$$R = \frac{1}{2} \ln 10 E E^2 (L_1 + L_2), \quad (2.81)$$

ergibt sich für Gl. (2.77) Folgender Ausdruck:

$$I_\varphi = I_{0\varphi} e^{-P} \left(e^{\varrho} + (e^{-\varrho} - e^{+\varrho}) \cos^2 \varphi \right). \quad (2.82)$$

Für $L(\varphi)$ folgt:

$$L(\varphi) = L_1 \cos^2 \varphi + L_2 \sin^2 \varphi, \quad (2.83)$$

bzw.:

$$L(\varphi) = L_2 + (L_1 - L_2) \cos^2 \varphi. \quad (2.84)$$

Zur Kontrolle Bestimmen wir die Messgröße L für zwei unterschiedliche Polarisationen:

$$L(0^\circ) = L_2 + (L_1 - L_2) \cos^2 0^\circ = L_2 + (L_1 - L_2)1 = L_1. \quad (2.85)$$

$$L(90^\circ) = L_2 + (L_1 - L_2) \cos^2 90^\circ = L_2 + (L_1 - L_2)0 = L_2, \quad (2.86)$$

$$L(\varphi) = A + B \cos^2 \varphi. \quad (2.87)$$

Als eigentliches Messsignal erhält man:

$$\frac{I_\varphi}{I_{0\varphi}} = e^{-\ln 10 \varepsilon^0 c d} e^{-R} \left(e^Q + (e^{-Q} - e^{+Q}) \cos^2 \varphi \right), \quad (2.88)$$

bzw.:

$$I_\varphi = I_{0\varphi} e^{-\ln 10 E} \left(1 - \ln 10 E \mathbf{E}^2 L_\varphi \right). \quad (2.89)$$

Die Messung der Änderung der Extinktion ($E^E - E$) im externen elektrischen Feld \mathbf{E} ist wegen der üblichen Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-4} nicht direkt mit einem UV/VIS-Spektrometer möglich. Erst durch Anwendung der Modulationstechnik (Kapitel 3.7.2 S. 169) kann die Messung von EL bei praktikablen Feldstärken erfolgen.

Bei dieser Methode wird das externe elektrische Feld zwischen zwei Elektroden durch die Überlagerung einer Gleich- (DC) und einer Wechselspannung (AC) erzeugt:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{0\omega} \cos \omega t, \quad (2.90)$$

so dass folgt:

$$\mathbf{E}^2 = \mathbf{E}_0^2 + \mathbf{E}_{0\omega}^2 \cos^2 \omega t + 2 \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_{0\omega} \cos \omega t \quad (2.91)$$

bzw.:

$$\mathbf{E}^2 = \mathbf{E}_0^2 + \frac{1}{2} \mathbf{E}_{0\omega}^2 + 2 \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_{0\omega} \cos \omega t + \frac{1}{2} \mathbf{E}_{0\omega}^2 \cos 2\omega t \quad (2.92)$$

Das Messsignal ergibt sich zu:

$$\log \frac{I_{0\varphi}}{I_\varphi} = E \left[1 + \left(\mathbf{E}_0^2 + \frac{1}{2} \mathbf{E}_{0\omega}^2 \right) L_\varphi + \left(2 \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_{0\omega} \right) L_\varphi \cos \omega t + \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_{0\omega}^2 \right) L_\varphi \cos 2\omega t \right] \quad (2.93)$$

Durch einen Vorverstärker erhält man eine Separation des statischen DC- und des modulierten AC-Anteil:

$$DC = E \left[1 + \left(\mathbf{E}_0^2 + \frac{1}{2} \mathbf{E}_{0\omega}^2 \right) L_\varphi \right] \quad (2.94)$$

$$AC_\omega = E \left(2 \mathbf{E}_0 \mathbf{E}_{0\omega} \right) L_\varphi \quad (2.95)$$

$$AC_{2\omega} = E \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_{0\omega}^2 \right) L_\varphi \quad (2.96)$$

Der DC-Anteil wird zeitlich gemittelt während aus dem AC-Anteil mit Hilfe einer Lock-In Einheit der eigentliche Messsignalanteil (AC_ω bzw. $AC_{2\omega}$) bestimmt wird. Als Messsignale lassen sich somit ein mit ω - und 2ω -modulierter Anteil detektieren. Für $M(\omega)$ ergibt sich entsprechend:

$$M(\omega) = \frac{AC_\omega}{DC} = \frac{(2 E_0 E_{0\omega}) L_\varphi}{1 + \left(E_0^2 + \frac{1}{2} E_{0\omega}^2\right) L_\varphi}, \quad (2.97)$$

zu:

$$L_\varphi(\omega) = \frac{M(\omega)}{\left[(2 E_0 E_{0\omega}) - \left(E_0^2 + \frac{1}{2} E_{0\omega}^2\right) M(\omega) \right]}, \quad (2.98)$$

bzw.:

$$L_\varphi(\omega) = \frac{M(\omega)}{E_0 E_{0\omega}} \frac{1}{2 - \frac{\left(E_0^2 + \frac{1}{2} E_{0\omega}^2\right) M(\omega)}{E_0 E_{0\omega}}}. \quad (2.99)$$

Analog ergibt sich für den mit 2ω -modulierten Anteil:

$$M(2\omega) = \frac{AC_{2\omega}}{DC} = \frac{\frac{1}{2} E_{0\omega}^2 L_\varphi}{1 + \left(E_0^2 + \frac{1}{2} E_{0\omega}^2\right) L_\varphi}, \quad (2.100)$$

zu:

$$L_\varphi(2\omega) = \frac{M(2\omega)}{\left[\frac{1}{2} E_{0\omega}^2 - \left(E_0^2 + \frac{1}{2} E_{0\omega}^2\right) M(2\omega) \right]}, \quad (2.101)$$

bzw.:

$$L_\varphi(2\omega) = \frac{M(2\omega)}{E_{0\omega}^2} \frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{\left(E_0^2 + \frac{1}{2} E_{0\omega}^2\right) M(2\omega)}{E_0 E_{0\omega}}}. \quad (2.102)$$

Bei gleichen Feldstärken $E_0 = E_{0\omega}$ folgt:

$$\frac{AC_{\omega}}{AC_{2\omega}} = \frac{(2 E_0 E_{0\omega}) L_{\varphi}}{\frac{1}{2} E_{0\omega}^2 L_{\varphi}} = \frac{4 E_0}{E_{0\omega}}. \quad (2.103)$$

2.2.3 Unterschiedliche Definitionen der Größe L

Es finden sich unterschiedliche Definitionen für L in der Literatur, z. B. formuliert durch die Intensität I ^[56] nach der Probe oder auch durch den molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε ^[57] des Mediums ohne und mit angelegtem äußeren elektrischen Feld \mathbf{E} :

$$L^I = \frac{I^{\mathbf{E}} - I}{I} \frac{1}{\mathbf{E}^2} \quad \Leftrightarrow \quad L^{\varepsilon} = \frac{\varepsilon^{\mathbf{E}} - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{\mathbf{E}^2} \quad (2.104), (2.105)$$

Dabei wird jedoch immer vorausgesetzt, dass die Konzentration der zu untersuchenden Verbindung sich auf Grund von Elektrostriktion zwischen der Probe inner- und außerhalb des elektrischen Felds nicht unterscheidet. Ist I_0 die Intensität des eingestrahnten Lichts und I die Intensität nach Durchtritt der Probe ohne bzw. mit äußerem elektrischen Feld \mathbf{E} , so gilt:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon c d \ln 10), \quad (2.106)$$

$$I^{\mathbf{E}} = I_0^{\mathbf{E}} \exp(-\varepsilon^{\mathbf{E}} c d \ln 10). \quad (2.107)$$

Entsprechen sich die Intensitäten, der in die Probe eintretenden Lichtstrahlen

$$I_0 = I_0^{\mathbf{E}} \quad (2.108)$$

so lässt sich nach einigen mathematischen Umformungen zu:

$$L^I = \frac{1}{\mathbf{E}^2} \left(\exp\left(-(\varepsilon^{\mathbf{E}} - \varepsilon) c d \ln 10\right) - 1 \right), \quad (2.109)$$

und linearer Approximation der Exponentialfunktion:

$$L^1 = -c d \varepsilon \ln 10 \frac{(\varepsilon^E - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{1}{E^2} \quad (2.110)$$

folgender Zusammenhang für kleine Extinktionsdifferenzen zwischen den Beiden Definitionen für L finden:

$$L^1 = -c d \varepsilon \ln 10 L^e. \quad (2.111)$$

2.2.4 Molekulare Beschreibung der EOA-Spektroskopie

Die Größe $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ ist zur Beschreibung der relativen Abhängigkeit der Extinktion E vom statischen elektrischen Feld \mathbf{E} wie folgt eingeführt worden (vgl. Kapitel 2.2.3, S. 34):

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) = \frac{E^E(\tilde{\nu}, \varphi) - E(\tilde{\nu})}{E(\tilde{\nu})} \frac{1}{E^2}. \quad (2.112)$$

Drei verschiedene Einflüsse auf die Änderung der Absorption einer Probe im elektrischen Feld sind dabei zu unterscheiden und wurden schon mehrfach im Detail behandelt.^[58, 59] Die Feldabhängigkeit des Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}_{ag}$, und damit der Bandenintensität, kann im Rahmen einer Energiekorrektur durch Störungsrechnung entwickeln werden^[51]:

$$\boldsymbol{\mu}_{ag}(\mathbf{E}) = \boldsymbol{\mu}_{ag}(\mathbf{0}) + \underline{\boldsymbol{\alpha}}_{ag} \mathbf{E} + \frac{1}{2} \underline{\underline{\boldsymbol{\beta}}}_{ag} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (2.113)$$

Die statische Übergangspolarisierbarkeit erster Ordnung $\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{ag}$ wird als Tensor zweiter Stufe mit den Matrixelementen:

$$\alpha_{ag}^{fi} = \sum_{j \neq i} \frac{\mu_a^{fj} \mu_g^{ji}}{E^{ji}} + \sum_{j \neq f} \frac{\mu_g^{fj} \mu_a^{ji}}{E^{jf}} \quad (2.114)$$

und die statische Übergangspolarisierbarkeit zweiter Ordnung $\underline{\underline{\boldsymbol{\beta}}}_{ag}$ als Tensor dritter Stufe mit Komponenten:

$$\begin{aligned} \beta_{abc}^{fi} = & 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq f} \frac{\mu_c^{fk} \mu_a^{kj} \mu_b^{ji}}{E^{kj} E^{ji}} + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_a^{fk} (\mu_c^{kj} - \mu_c^{ii} \delta^{kj}) \mu_b^{ji}}{E^{ki} E^{ji}} + 2 \sum_{j \neq f} \sum_{k \neq f} \frac{\mu_a^{ik} (\mu_c^{kj} - \mu_c^{ff} \delta^{kj}) \mu_b^{ji}}{E^{kf} E^{jf}} \\ & - \sum_{j \neq i} \frac{\mu_a^{fi} \mu_c^{ij} \mu_b^{ji}}{(E^{ji})^2} - \sum_{j \neq f} \frac{\mu_c^{fj} \mu_b^{jf} \mu_a^{fi}}{(E^{jf})^2} \end{aligned} \quad (2.115)$$

dargestellt. Sie ergeben sich aus der statischen Störungsrechnung entwickelt nach Eigenfunktionen des ungestörten Systems mit den Differenzen der Energieeigenwerte $E^{ij} = E^i - E^j$.^[51, 60] Die statischen Polarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung im Zustand i sind entsprechend geben durch:

$$\alpha_{ag}^{ii} = 2 \sum_{j \neq i} \frac{\mu_a^{ij} \mu_g^{ji}}{E^{ji}}, \quad (2.116)$$

$$\beta_{abc}^{ii} = 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_c^{ik} \mu_a^{kj} \mu_b^{ji}}{E^{ki} E^{ji}} + 4 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\mu_a^{ik} (\mu_c^{kj} - \mu_c^{ii} \delta^{kj}) \mu_b^{ji}}{E^{ki} E^{ji}} - 2 \sum_{j \neq i} \frac{\mu_a^{ii} \mu_b^{ij} \mu_c^{ji}}{(E^{ji})^2}. \quad (2.117)$$

Die Änderung des Dipolmoments $\Delta \underline{\mu} = \underline{\mu}_a - \underline{\mu}_g$ und der Polarisierbarkeit $\Delta \underline{\alpha} = \underline{\alpha}_a - \underline{\alpha}_g$ des Moleküles in Lösung führen des Weiteren zu einer Feldabhängigkeit der Wellenzahl, die dem Übergang zugeordnet werden muss (Stark-Effekt):

$$h c_0 \tilde{\nu}_{ag}(\mathbf{E}) = h c_0 \tilde{\nu}_{ag}(\mathbf{0}) - \Delta \tilde{\underline{\mu}} \mathbf{E} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{E}} \Delta \underline{\alpha}_{ag} \mathbf{E} - \dots \quad (2.118)$$

Schließlich führt die Orientierung der Moleküle, auf Grund ihres Dipolmoments $\underline{\mu}_g$ und ihrer (anisotropen) Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}_g$ unter Vernachlässigung höherer Terme im Grundzustand, im elektrischen Feld zu einer Feldabhängigkeit der Orientierungsverteilung:

Geht man von einer gleich bleibenden Konzentration der Substanz im elektrischen Feld sowie der Tatsache aus, dass man nur einen spektral vollständig isolierten Übergang einheitlicher Polarisation untersucht, so lässt sich die Größe $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ mit folgender Gleichung ausdrücken:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) = D r(\varphi) + \frac{1}{6} E s(\varphi) + [F r(\varphi) + G s(\varphi)] t(\tilde{\nu}) + [H r(\varphi) + I s(\varphi)] u(\tilde{\nu}). \quad (2.119)$$

Hierbei ist der Azimut φ zwischen der optischen Achse eines optisch uniaxialen Systems (für eine isotrope Lösung gegeben durch die Richtung des statischen elektrischen Feldes \mathbf{E}) und der Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts. Die Gl. (2.119) beschreibt diese Problematik nur für die Eigenzustände des Lichts entsprechend der Azimute $\varphi = 0^\circ$ und 90° (vgl. Kapitel 2.2.2, S. 29).

Die Größe $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ erhält man durch Messung mit linear polarisiertem Licht des Azimuts $\varphi = 0^\circ$ und 90° , um durch Kombination der beiden Messkurven die Möglichkeit der Interpretation zu erhalten. Die Funktionen $r(\varphi)$ und $s(\varphi)$ sind definiert durch:

$$r(\varphi) = \frac{1}{5}(2 - \cos^2 \varphi), \quad s(\varphi) = \frac{1}{5}(3 \cos^2 \varphi - 1). \quad (2.120), (2.121)$$

Der Bandenverschiebungseffekt führt zu einer Abhängigkeit der Messgröße $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ durch die erste und zweite Ableitung von $(\varepsilon/\tilde{\nu})$ und ist gegeben durch die Funktionen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$:

$$t(\tilde{\nu}) = \frac{1}{hc} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right), \quad u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2c^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \quad (2.122), (2.123)$$

In älteren Publikationen findet sich an Stelle der Gl. (2.123) für $u(\tilde{\nu})$ der Ausdruck:

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2c^2} \left[\left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right] \quad (2.124)$$

Welche aber äquivalent sind (vgl. Mathematischer Anhang 7.2.2, S. 674). Die elektrooptischen Koeffizienten D, E, F, G, H und I werden wie folgt durch die molekularen Eigenschaften der absorbierenden Verbindungen in der Probe definiert:

$$D = \frac{f^2}{k_B T} \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu}_g + S^{(1)} \quad (2.125)$$

$$E = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 \left[3(\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}_g)^2 - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g \boldsymbol{\mu}_g \right] + \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \left[3(\tilde{\mathbf{m}} \underline{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{m}) - sp(\underline{\boldsymbol{\alpha}}) \right] \\ + \left(\frac{3f^2}{k_B T} \right) \left[\tilde{\mathbf{R}}^{(2)} \boldsymbol{\mu}_g \right] + 3S^{(2)} + Q^{(1)}(\mathbf{E}^R) \quad (2.126)$$

$$F = \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g \Delta \boldsymbol{\mu} + \frac{1}{2} f^2 sp(\underline{\boldsymbol{\alpha}}) + f^2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu} + Q^{(2)}(\mathbf{E}^R) \quad (2.127)$$

$$G = \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \left[(\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}_g)(\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) \right] + \frac{1}{2} f^2 \tilde{\mathbf{m}} \Delta \underline{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{m} + \frac{1}{2} f^2 \tilde{\mathbf{R}}^{(2)} \Delta \boldsymbol{\mu} + Q^{(3)}(\mathbf{E}^R) \quad (2.128)$$

$$H = f^2 \Delta \tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu} + Q^{(4)}(\mathbf{E}) \quad (2.129)$$

$$I = f^2 (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2 + Q^{(5)}(\mathbf{E}^R) \quad (2.130)$$

Die auftretenden Größen entsprechen den folgenden molekularen Charakteristika:

- \mathbf{m} : Einheitsvektor in Richtung von $\boldsymbol{\mu}_{ag}$,
- $\boldsymbol{\mu}_g$: Dipolmoment im elektronischen Grundzustand,
- $\boldsymbol{\mu}_a$: Dipolmoment im elektronischen Anregungszustand,
- $\Delta \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g$: Dipoländerung bei Anregung,
- $\underline{\boldsymbol{\alpha}}$: Polarisierbarkeitstensor 2. Stufe,
- $\Delta \underline{\boldsymbol{\alpha}}$: Änderung des Polarisierbarkeitstensors 2. Stufe bei Anregung,
- $Q^{(i)}(\mathbf{E}^R)$: Fluktuationstherme, verursacht durch die statistisch fluktuierenden Moleküle.

Die Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$ sowie die Skalare $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ beschreiben die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsdipolmomentes $\boldsymbol{\mu}_{ag}$:

$$\mathbf{R}^{(1)} = 2 \left| \boldsymbol{\mu}_{ag} \right|^{-2} \underline{\boldsymbol{\alpha}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{ag}, \quad (2.131)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = 2 \left| \boldsymbol{\mu}_{ag} \right|^{-2} \left[\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{ag} + tr(\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{ag}) \mathbf{1} \right] \boldsymbol{\mu}_{ag}, \quad (2.132)$$

$$S^{(1)} = \left| \boldsymbol{\mu}_{ag} \right|^{-2} \left[sp(\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{ag}) + \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag} \boldsymbol{\beta}_{ag} \right], \quad (2.133)$$

$$S^{(2)} = \left| \boldsymbol{\mu}_{ag} \right|^{-2} \left[sp^2(\boldsymbol{\mu}_{ag}) + sp(\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{ag} \boldsymbol{\mu}_{ag}) + 2 \tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag} \boldsymbol{\beta}_{ag} \right]. \quad (2.134)$$

Hierbei ist f ein Korrekturfaktor aus der Kontinuumstheorie, welcher eine Beziehung zwischen dem äußeren und dem tatsächlich auf ein Molekül in Lösung wirkenden Feld herstellt (vgl. Kapitel 2.6, S. 82). Die Größen ${}^1\beta_{ag}$ und ${}^2\beta_{ag}$ stellen Verjüngungen der Übergangspolarisierbarkeit 3. Stufe dar. Sie ergeben sich aus der statischen Störungsrechnung (Gln. (2.114)-(2.115)), wobei es für die meisten Untersuchungen ausreicht, die Störung bis zur zweiten Ordnung in Betracht zu ziehen.^[51, 60]

$${}^1\beta_{ag} = \sum_s \beta_{ag}^{rss}, \quad (2.135)$$

$${}^2\beta_{ag} = \sum_s \beta_{ag}^{srs}. \quad (2.136)$$

Die Gln. (2.125)-(2.130) stellen somit ein Gleichungssystem dar, welches bei der vollständigen Analyse eines EOA-Spektrums Zugang zu neun molekularen Größen, $\mu_g, \Delta\mu, \mathbf{m}, \underline{\alpha}, \Delta\underline{\alpha}, \mathbf{R}^{(1)}, \mathbf{R}^{(2)}, S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ bieten kann. Infolge beschränkte Messgenauigkeit können häufig nicht alle Gln. (2.125)-(2.130) zur Bestimmung der molekularen Parameter herangezogen werden. Besonders die elektrooptischen Koeffizienten H und I sind oft nur ungenügend gut bestimmbar.

2.3 Fehlerquellen bei der elektrooptischen Absorptionsmessung

In den folgenden drei Unterkapiteln werden die drei schwerwiegendsten Fehlerquellen bei der Bestimmung der Elektrochromie einer Probe theoretisch erläutert und ihre Vermeidung bzw. Kompensation beschrieben.

2.3.1 Störende Beiträge zum Messsignal und ihre Korrekturen

Die Ursachen für Störungen der Signalverarbeitung sind vielfältig und können an verschiedenen Stufen der Detektion bzw. Analyse auftreten. Es müssen grundsätzlich zwei unterschiedliche Arten von Störungen unterschieden werden:

1. Entsteht die Störung in der Messzelle, so kommt es zur Interferenz mit dem Messsignal.
2. Die Störung ist unabhängig vom Messsignal und gelangt zu einem späteren Zeitpunkt, zu meist durch Einstreuung, in die Detektionseinheit.

Durch Abschirmung aller beteiligten Komponenten vor Einstreuung wurden das Signal und damit die Detektion weitestgehend entstört. Seine Behandlung wird im Experimentellen Teil Kapitel 3.6.2, S. 146 ausführlich dargestellt. Einen Spezialfall kann man vereinfacht wie folgt erfassen. Die in die Auswertung eingehenden Faktoren sind bei der Lock-In Analyse:

$$\text{Steuerung: } A \cos(\omega_0 t + \delta_S),$$

$$\text{Signal: } B \cos(\omega_0 t + \delta_M).$$

Mit δ_S und δ_M werden die absoluten Verschiebungen der Phase des Messsignals und des Steuersignals gegenüber der Modulation des Hochspannungsfeldes:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (3.1)$$

beschrieben. Ohne Störung erfolgt die Analyse durch Produktbildung von Signal und Referenz:

$$MSIG = B \cos(\omega_0 t + \delta_M) A \cos(\omega_0 t + \delta_S). \quad (3.2)$$

Durch Phasenverschiebung der Steuerung um $\delta_M - \delta_S = \delta_0$ kann das Signal optimiert werden (Gl. (3.3)).

$$MSIG = B \cos(\omega_0 t) A \cos(\omega_0 t + \delta_0). \quad (3.3)$$

Dabei ist δ_0 die Phasenverschiebung, die man dem Steuersignal hinzufügen muss, um das größtmögliche Messsignal *MISG* zu erhalten. Der Lock-In erhält aber zur Analyse eine große Bandbreite an Signalen unterschiedlichster Intensität (a_i, b_i), Frequenz (ω_i) und Phasenlage (Δ_i) als Störung:

$$\sum_i [a_i \sin(\omega_i t + \Delta_i) + b_i \cos(\omega_i t + \Delta_i)], \quad (3.4)$$

wobei Anteile gleicher Frequenz sich zu einem Ausdruck mit Intensität Q_i sowie Phasendifferenz Γ_i zum absoluten Bezugspunkt der Modulation des elektrischen Feldes ausdrücken lassen und wie ein Signal verarbeitet werden:

$$MSIG = \left(\sum_i Q_i \cos(\omega_i t + \Gamma_i) \right) A \cos(\omega_0 t + \delta_s). \quad (3.5)$$

Allerdings können auf Grund des Lock-In Prinzips nur Signale mit Grundfrequenz ω_0 einen Beitrag zum $MSIG$ liefern:

$$M = Q \cos(\omega_0 t + \Gamma) A \cos(\omega_0 t + \delta_s). \quad (3.6)$$

Verarbeitet im Lock-In wird das Eingangssignal wie folgt:

(Signal + Störung) Steuerung.

Der Lock-In nimmt nur eine Störung mit $\omega_i = \omega_0$ ($Q_i = Q$; $\Gamma_i = \Gamma$) wahr:

$$MISG = [B \cos(\omega_0 t + \delta_M) + Q \cos(\omega_0 t + \Gamma)] A \cos(\omega_0 t + \delta_s). \quad (3.7)$$

Signal und Störung lassen sich auf Grund ihrer gleichen Modulationsfrequenz zusammenfassen:

$$MISG = T \cos(\omega_0 t + \alpha_T) A \cos(\omega_0 t + \delta_s). \quad (3.8)$$

Deren Intensität T sowie ihre Phasenlagen α_T zur Steuerung werden durch die Intensitäten des Signals und der Störung bestimmt:

$$T = \sqrt{B^2 + Q^2 + 2BQ \cos(\delta_M - \Gamma)}, \quad (3.9)$$

$$\cos(\alpha_T) = \frac{B \cos(\delta_M) + Q \cos(\Gamma)}{T}. \quad (3.10)$$

Ist kein Signal vorhanden, d.h. bei Messungen weit außerhalb des Absorptionsbereichs ($B = 0$), lassen sich die Intensität Q und Phasenlage Γ der Störung abschätzen. Ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts lässt sich so nicht erfassen, da im Bereich der Absorptionsbande $B \neq 0$ sein wird.

Als größte Schwierigkeit stellt sich die Bestimmung der Phasenverschiebung δ_0 zwischen Referenz und dem Messsignals dar, weil jegliche Abweichungen bei der Anpassung Einfluss auf alle weiteren Messwerte haben. Somit wird dieser Abgleich bei Substanzen/Komplexe mit größtmöglichem Messeffekt der Probe vollzogen, um den Einfluss möglicher Störungen soweit wie möglich zu unterdrücken ($B \gg Q$).

Die Zweite Art der Störung, die vom Messsignal unabhängige Einstreuung, ist bisher unverstanden vom Prinzip der Signalverarbeitung. Mit ihr wird wie folgt verfahren:

Der Off-Set wird außerhalb des Absorptionsbereichs der Probe für die jeweiligen Polarisationszustände bestimmt und anschließend rein subtraktiv von dem gewonnen Messsignal abgezogen und somit als wellenzahlunabhängig erachtet. Als Faktoren hierfür sprechen:

1. Bei der Vermessung reiner Lösungsmittel außerhalb ihrer Absorptionsbanden konnte keine Frequenzabhängigkeit des Störsignals beobachtet werden (Kapitel 3.2, S. 115).
2. Je nach Anzahl und Grad der Abschirmung an Komponenten im System konnte lediglich eine Änderung der Intensität beobachtet werden (Kapitel 3.6.2, S. 146, Abb. 3-52)
3. Die beobachteten Störungen sind von der Größenordnung $MISG < 3 \cdot 10^{-3}$, nur bei ca. 10 % der Messungen zu beobachten und haben je nach Messungen unterschiedliche Vorzeichen.

2.3.2 Elektrostriktion

Die Konzentrationsänderung auf Grund der Änderung des Volumens einer Lösung in einem externen elektrischen Feld \mathbf{E} kann einen Beitrag zum Messsignal des EOA-Spektrometers liefern. Mit Hilfe der Thermodynamik^[61] lässt sich der Vorgang der Volumenänderung einer Probe in einem elektrischen Feld \mathbf{E} dadurch beschreiben, dass man in der freien Energie z.B. deren Änderung durch das Arbeitsdifferential EdP der dielektrischen Polarisation \mathbf{P} :

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \chi^e \mathbf{E} = \mathbf{M}^e V^{-1} \quad (3.11)$$

berücksichtigt. ε_0 ist die Permittivität des Vakuums, $\chi^e = \varepsilon_r - 1$ die elektrische Suszeptibilität und \mathbf{M}^e das elektrische Dipolmoment, das im Volumen V induziert wird. Über die Vertauschbarkeit der zweiten Ableitung im totalen Differential der freien Energie und entsprechenden Zustandsfunktionen ergibt sich der Zusammenhang:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial M^e}{\partial p} \right)_{T,H} . \quad (3.12)$$

Damit folgt für die Elektrostriktion $\Delta V/V_0$ in einem elektrischen Feld der Stärke E in Abhängigkeit der Kompressibilität κ ^[62], der Permittivität ε_r sowie ihrer Änderung mit dem Druck p :

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \ln \frac{V}{V_0} = - \frac{\varepsilon_0}{2} \left[\kappa (\varepsilon_r - 1) - \left(\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial p} \right)_{T,E} \right] E^2, \quad (3.13)$$

wobei die Integration unter Annahme, dass $(\partial \varepsilon_r / \partial p)_{T,E}$ ^[63] nicht von \mathbf{E} sowie $(\partial V / \partial E)_{T,p}$ nicht von p abhängt, erfolgt. Unter Vernachlässigung des Terms der Kompressibilität wurde die Elektrostriktion bereits von Labhart^[64] in Hinblick der Elektrochromie diskutiert.

Eine ausführlichere theoretische Behandlung der Problematik für inkompressible Flüssigkeiten ($\kappa = 0$) findet sich bei Böttcher.^[43] Angaben zu $(\partial\varepsilon_r/\partial p)_{T,E}$ und κ verschiedener Lösungsmittel finden sich im Handbuch Landolt-Brönstein^[65] (Tabelle 2.2):

Tabelle 2.2: Dielektrizitätskonstante ε_r , deren Abhängigkeit vom Druck $(\partial\varepsilon_r/\partial p)_{T,E}$ und Kompressibilitäten κ verschiedener organischer Lösungsmittel.

Lösungsmittel	ε_r / 1	$(\partial\varepsilon_r/\partial p)_{T,E}$ / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	κ / $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
n-Hexan	1.888	1.14	1.59
Benzol	2.274	1.34	0.95
Toluol	2.379	1.14	0.77
Chloroform	4.830	3.88	1.01
Ethanol	24.300	19.1	0.96

Nach Gl. (3.13) ergeben sich die folgenden Änderungen des Volumens bei den Feldstärken des EOA-Spektrometers von $E = 10^7 \text{ V m}^{-1}$ (Tabelle 2.3):

Tabelle 2.3: Elektrostriktion $\Delta V/V_0$ verschiedener organischer Lösungsmittel in einem elektrischen Feld der Stärke $E = 10^7 \text{ V m}^{-1}$.

Lösungsmittel	ε_r	$\Delta V/V_0$ / 10^{-8}
n-Hexan	1.888	12.0
Benzol	2.274	-5.44
Toluol	2.379	-3.65
Chloroform	4.830	-1.08
Ethanol	24.300	146.0

Die daraus resultierenden Beiträge zum Messsignal $\Delta I/I$ einer Probe der Extinktion 1 in Ethanol würden maximal $< 2 \cdot 10^{-6}$ betragen.

Die kleinsten von dem neuen EOA-Spektrometer detektierten Messsignale lagen bei $4 \cdot 10^{-5}$ (Hamiltonrezeptor **8** in Methylcyclohexan bei 298 K). Für die meisten dipolaren Verbindungen liegt sie jedoch eher im Bereich von mindestens 10^{-4} und steigen bei den Komplexe bis zu ca. $3.5 \cdot 10^{-2}$ an. Die Beiträge der Elektrostriktion zur Elektrochromie bei den in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln Methylcyclohexan ($\epsilon_r^{25^\circ\text{C}} = 2.018$) bis Dichloromethan ($\epsilon_r^{25^\circ\text{C}} = 9.0$) sind in Relation zum Messsignal gesehen vernachlässigbar und werden nicht korrigiert.

2.3.3 Zersetzung der Substanz im EOA-Spektrometer

Auf Grund der Tatsache, dass das Messsignals *MSIG* bei einer bestimmten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ im Bereich der Absorptionsbande und einem festen Azimut φ des Lichts relativ zum externen elektrischen Feld \mathbf{E} proportional zur Extinktion $E(\tilde{\nu})$ der Probe ist (vgl. Gl.(2.111)):

$$MSIG \sim E(\tilde{\nu})L(\varphi, \tilde{\nu})\mathbf{E}^2. \quad (3.14)$$

Es folgt nach Gl. (2.112) die Abhängigkeit von den Konzentration c und $c^{\mathbf{E}}$:

$$MSIG \sim \epsilon^{\mathbf{E}}c^{\mathbf{E}}(t)d - \epsilon c(t)d, \quad (3.15)$$

wobei mit \mathbf{E} Größen im elektrischen Feld gekennzeichnet werden. Zersetzt sich die Substanz in Lösung während der Messung mit der Zeit t , so führt man einen systematischen Fehler in die Analyse des EOA-Spektrums ein, wenn man die Größe $L(\varphi, \tilde{\nu})$ durch Gl. (3.14) mit Hilfe einer Eichkonstante (vgl. Kapitel 3.7.3.6, S. 205) berechnet. Bei einem exponentiellen Abfall der Konzentration, ohne dabei Unterschiede in der Geschwindigkeitskonstante k innerhalb bzw. außerhalb des elektrischen Feldes zu berücksichtigen, verhält es sich für das Messsignal analog:

$$MSIG \sim (\epsilon^{\mathbf{E}} - \epsilon)c_0 d e^{-kt}. \quad (3.16)$$

Eine mathematische Beschreibung dieser Störung ist wegen der unterschiedlichen Zeitintervalle, auf Grund z. B. der Anpassung der Photomultiplierspannung, nur aufwendig zu formulieren, und wird deswegen anhand von einem Beispiel diskutiert.

Die Zersetzung kann dabei die unterschiedlichsten Ursachen haben, wie die Bestrahlung mit Licht, Reduktion oder Oxidation im elektrischen Feld oder Umsetzung an der Oberfläche der Messzelle. Dementsprechend kann der Prozess im Vergleich zu den Beobachtungen im UV/VIS-Spektrometer erheblich beschleunigt ablaufen. Deswegen muss vor und nach der Bestimmung der Elektrochromie jeweils durch Messung des UV/VIS-Spektrums kontrolliert werden, wie viel Substanz sich während der Messung zersetzt hat.

Am Extrembeispiel der EOAM des Merocyanines **2** in Dichloromethan sollen die damit verbundenen Probleme bei der Auswertung diskutiert werden. Diese Substanz zersetzt sich innerhalb von nur einer Stunde im EOA-Spektrometer vollständig (Abb. 2-9):

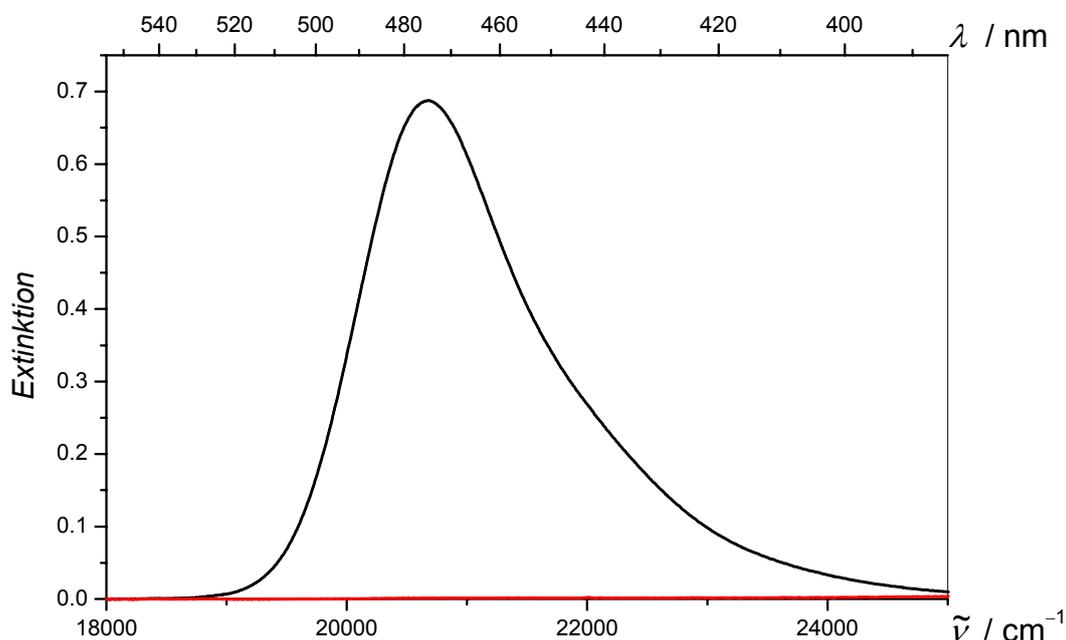


Abb. 2-9: Extinktionsspektrum des Merocyanines **2** in Dichloromethan bei 298 K vor (—) bzw. nach (—) einer einstündigen Elektrochromie-Messung.

Das Messsignal des EOA-Spektrums wird immer ausgehend vom langwelligsten zum kurzwelligsten Messpunkt detektiert. Vergleicht man das EOA-Spektrum in Dichloromethan mit dem derselben Substanz in 1,4-Dioxan bei 298 K, so zeigt sich eine Verminderung von $L \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ mit einer etwas ungewöhnlichen Bandenform (Abb. 2-10):

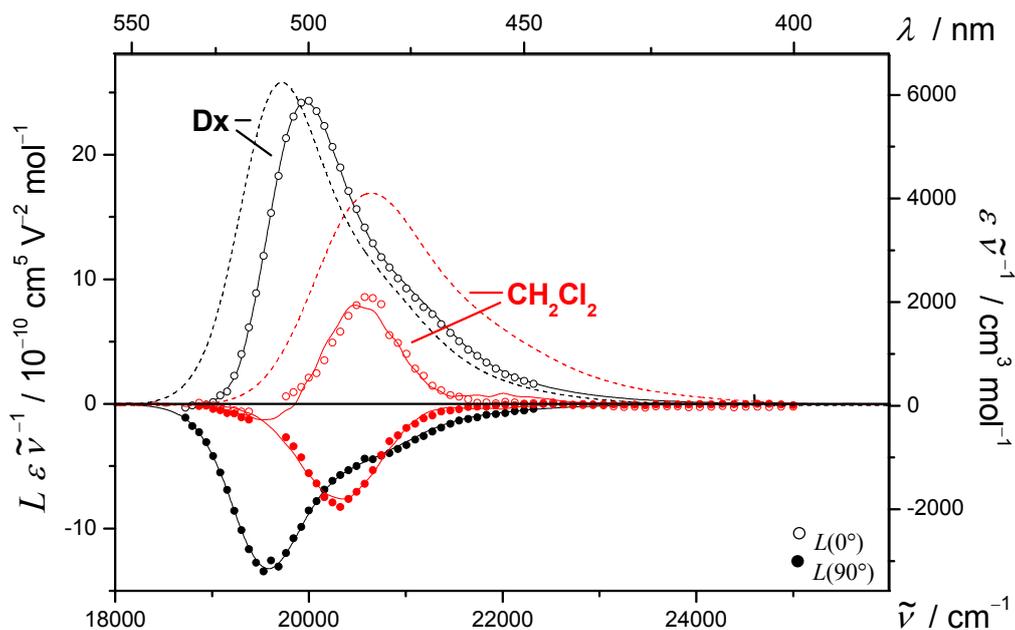


Abb. 2-10: EOA- (1,4-Dioxan: \circ , \bullet , —; Dichloromethan: \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---, ---) der Bande I des Merocyanins 2 bei 298 K.

Dabei ist besonders auffällig, dass die relative Lage des Maximums des EOA- zum UV/VIS-Spektren sich von einer hypsochromen zu einer bathochromen Verschiebung ändert. Wesentlich deutlicher tritt die Zersetzung beim Vergleich der Linearkombinationen L_p mit $L_p^{t,u}$ hervor (Abb. 2-11).

Während bei der Messung in 1,4-Dioxan sich eine Wellenzahlunabhängigkeit sowohl von L_p als auch $L_p^{t,u}$ zeigt, weist L_p bei der Messung in Dichloromethan einen systematischen Verlauf auf. Dennoch lässt sich ihr L_p durch die elektrooptische Koeffizienten und die Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ zu einer nahezu wellenzahlunabhängigen Größe korrigieren.

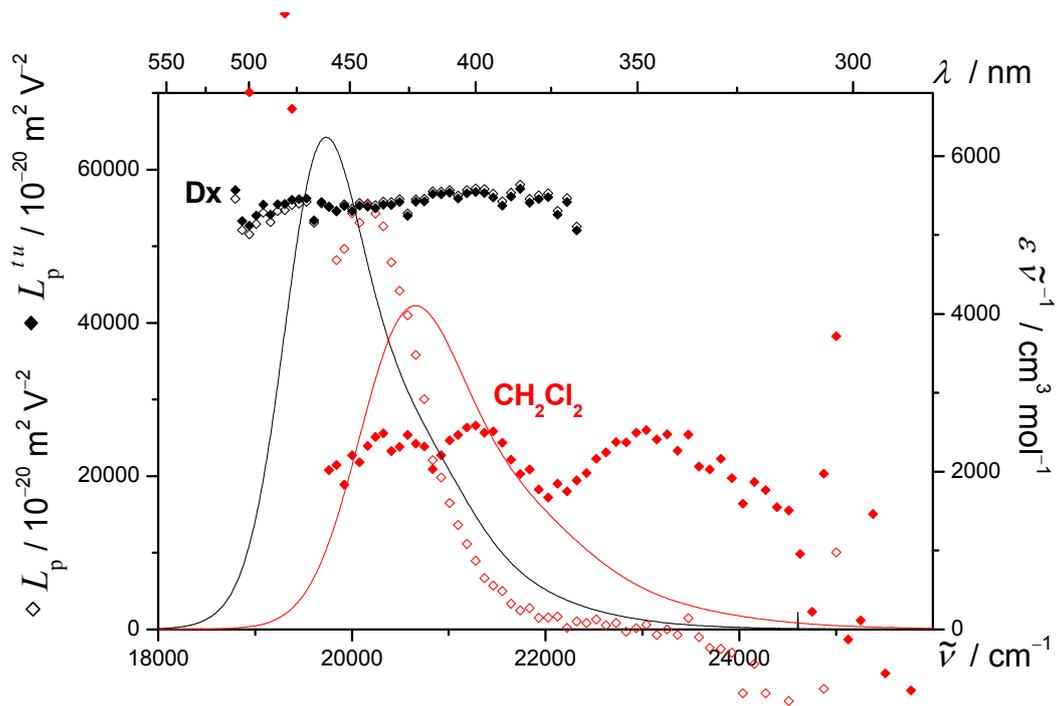


Abb. 2-11: L_p (\diamond) und $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) (1,4-Dioxan: \diamond , \blacklozenge ; Dichloromethan: \diamond , \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) der Bande I des Merocyanines **2** bei 298 K.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde wie folgt mit der Problematik der Zersetzung von Substanzen während der Bestimmung der Elektrochromie verfahren:

1. Vor und nach der Messung der Elektrochromie wurde jeweils durch Vergleich der UV/VIS-Spektrums kontrolliert, wie viel Substanz sich zersetzt hat. Lag der Wert oberhalb von >10% so wurde die Messung verworfen.
2. Bei einer Zersetzung unter <10% wurde als weiteres Kriterium die Linearkombination L_p auf einen systematische Verlauf mit steigender Wellenzahl hin untersucht. Konnte durch Korrektur mit den Termen der ersten und zweiten Ableitung von $\varepsilon(\tilde{\nu})$ ein wellenzahlunabhängiges $L_p^{t,u}$ erzeugen, wurde die Messung verwendet. Andernfalls wurde der zu analysierende Bandenabschnitt soweit verkleinert, bis das Kriterium erfüllt war. Je kleiner der Abschnitt ist, in dem die Analyse durchgeführt wird, um so weniger ändert sich die Konzentration innerhalb der Dauer der Detektion.

3. Des Weiteren wurden mindestens eine Wiederholungsmessung mit deutlich verminderten Integrationszeiten durchgeführt und nur für die Auswertung relevante Bandenabschnitte sowie der Offsets im nicht absorbierenden Spektralbereichen bestimmt, so dass die Abnahme der Extinktion auf unter <3% gesenkt werden konnte.

Abschließend bleibt zusammenzufassen, dass die Zersetzung zu erheblichen Fehlern bei der Analyse eines EOA-Spektrums führen kann, jedoch Kriterien gefunden wurden, diese Problematik zu kontrollieren. Des Weiteren wurde dieser Effekt nur bei Messungen von reinen Substanzen in meist polareren Lösungsmitteln gefunden und tritt nur bei ca. 5% aller dieser Messungen auf.

2.4 Auswertung eines EOA-Spektrums

Da der Zusammenhang zwischen der Messgröße $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ und den molekularen Größen sehr komplex ist, soll in den folgenden Kapiteln die Analyse von EOA-Spektren zunächst am Beispiel einer isolierten Absorptionsbande dargestellt werden. Es wird angenommen, dass die Änderung der Konzentration der untersuchten Substanz auf Grund von Zersetzung (Kapitel 2.3.3), Gleichgewichtsveränderung (Kapitel 2.10) bzw. Elektrostriktion des Lösungsmittels (Kapitel 2.3.2) vernachlässigbar klein ist.

2.4.1 Partielle molare (PMG) und modell-molare Größen (MMG)

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an Mischphasen durchgeführt, die sich aus gelösten Substanzen in einem reinen Lösungsmittel bzw. einem Lösungsmittelgemisch zusammensetzten.

Messbare Größen sind deshalb grundsätzlich als intensive oder extensive (z. T. auch durch spezifische) Größen zu beschreiben. Die Änderung extensiver Größen in Abhängigkeit von der Stoffmenge einer Komponente definiert die Thermodynamik über die partiellen molaren Größen (PMG), die die modellfreie Darstellung der Ergebnisse von Messungen an makroskopischen Systemen ermöglichen. Hierzu gehört auch die Polarisation einer Phase in

einem elektrischen Feld und somit auch die Brechungsindizes, Absorption und die Permittivitäten. Um aus diesen Größen auf molekulare Eigenschaften, wie das Dipolmoment, die Polarisierbarkeit und die Hyperpolarisierbarkeit zu schließen, hat Liptay^[44] diese Größen durch ihren Volumenbezug (Division durch das Volumen) in extensive Größen übergeführt. Zur Behandlung des Einflusses der elektrischen Felder auf diese Größen und damit auf die Moleküle der Phase sind Modelle, wie das Onsager'sche Kontinuumsmodell erforderlich. Dies führt dazu, dass die darüber zu definierenden partiellen molaren Größen modellabhängig werden. Liptay et al. veranlasste es dazu, diese neuen Größen als „modell-molare Größen“ (MMG) zu bezeichnen. Bei der EOA-Spektroskopie müssen drei Effekte^[59] berücksichtigt werden:

1. Die Orientierungsverteilung der Moleküle im elektrischen Feld.
2. Veränderungen der Energien der Grund- bzw. Franck-Condon Anregungszustände durch das elektrische Feld, so dass es zu Verschiebungen der Absorptionsbanden kommt.
3. Das elektrische Feld die Intensität der Absorption.

Eine systematische Ableitung der Zusammenhänge zwischen makroskopischen und mikroskopischen Größen im Rahmen dieser Näherungen wurde von Liptay^[44] in Hinblick auf die EOA-Spektroskopie analysiert. Es zeigte sich, dass bei elastischen Prozessen, wie bei der Bestimmung der molekularen Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten über den Brechungsindex und dessen Feldabhängigkeit, die modell-molaren Größen von besonderer Bedeutung sind, da hier die makroskopischen Messgrößen in Beiträge des Lösungsmittels und der gelösten Substanz getrennt werden müssen.

Bei dissipativen Prozessen, wie der Absorption, müssen lediglich die Veränderung der Substanz auf Grund des Mediums berücksichtigt werden, da die gelöste Substanz nur in sehr geringer Konzentration in Lösung vorkommt und somit die Messgröße nicht in Beiträge beider Stoffe, gelöster Stoff und Lösungsmittel, zerlegt werden muss. Dies ist bei der EOA-Spektroskopie fast immer der Fall, so dass auf die Darstellung mit modell-molaren Größen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde.

2.4.2 Die Messgröße L

Zur Analyse eines EOA-Spektrums führt man eine multilineare Regression der Messwerte:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) = \frac{\varepsilon^E(\tilde{\nu}, \varphi) - \varepsilon(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} \frac{1}{\mathbf{E}^2} \quad (4.1)$$

mit den Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ (Gln. (2.122) und (2.123)) als Variablen durch. Diese werden aus dem UV/VIS-Spektrum der Absorptionsbande $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der isotropen Lösung erhalten.

Für $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ ergibt sich:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) = A(\varphi) + \frac{1}{15} B(\varphi) t(\tilde{\nu}) + \frac{1}{15} C(\varphi) u(\tilde{\nu}). \quad (4.2)$$

$A(\varphi)$, $B(\varphi)$ und $C(\varphi)$ sind die Regressionsparameter. Die numerische Auswertung wird durch das in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Wortmann entwickelte Programm *Converter* realisiert, wie im Anhang 7.3, S. 679 ausführlich erläutert ist.

Die Ableitung $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ lassen sich aus dem Absorptionsspektrum $\varepsilon(\tilde{\nu})$ numerisch durch Ausgleichsrechnungen bestimmen. Hierfür wurden die Spektren mit Routinen, die im Programmpaket ORIGIN 7.5^[66] enthalten sind, mittels FFT-Filter zuerst geglättet und anschließend numerisch differenziert. Dabei ist zu beachten, dass die Spektren nur geglättet werden, um das statische Rauschen, das der Bandenform aufliegt, zu minimieren und nicht die Bandenform selbst sich verändert. Alternativ wurden früher die Ableitungen mehrere UV/VIS-Spektren der gleichen Proben gemittelt. Es konnten nur Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen beim Vergleich beider Vorgehensweisen gefunden werden.

Die Regressionsparameter $A(\varphi)$, $B(\varphi)$ und $C(\varphi)$ lassen sich wie folgt durch die elektrooptischen Koeffizienten D - I , welche den Zugang zu den molekularen Größen bieten, darstellen:

$$A(0^\circ) = \frac{1}{15} (E + 3D), \quad A(90^\circ) = \frac{1}{30} (12D - E), \quad (4.3), (4.4)$$

$$B(0^\circ) = 3(2G + F), \quad B(90^\circ) = 3(2F - G), \quad (4.5), (4.6)$$

$$C(0^\circ) = 3(2I + H), \quad C(90^\circ) = 3(2H - I). \quad (4.7), (4.8)$$

Es sei an diesem Punkt darauf hingewiesen, dass sich die Definitionen der elektrooptischen Koeffizienten D, E, F, G, H und I im Laufe der Zeit geändert haben. Die hier mit dem Exponent „a“ gekennzeichneten Koeffizienten entsprechen den Definitionen vor 1982^[67] und stehen wie folgt mit den heute gebräuchlichen Koeffizienten nach Gln. (2.125) bis (2.130) im Zusammenhang:

$$D = D^a, \quad /10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$$

$$E = E^a + 2 D^a, \quad /10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$$

$$F = F^a, \quad /10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$$

$$G = \frac{1}{3} [G^a + F^a], \quad /10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$$

$$H = H^a, \quad /10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$$

$$I = \frac{1}{3} [I^a + H^a]. \quad /10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$$

$L(\tilde{\nu}, \varphi)$ wird vor der Regression mit dem optischen Absorptionsspektrum $\varepsilon(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1}$ multipliziert, um Bereiche mit größeren Fehlern weniger Gewicht zu geben und somit eine ausgewogenere Anpassung der Messpunkte zu erhalten:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) \varepsilon(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1} = \left[A(\varphi) + \frac{1}{15} t(\tilde{\nu}) B(\varphi) + \frac{1}{15} u(\tilde{\nu}) C(\varphi) \right] \varepsilon(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1}. \quad (4.9)$$

Die Größe $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ wird für zwei Polarisationsrichtungen des linear polarisiert Lichts, parallel ($\varphi = 0^\circ$) und senkrecht ($\varphi = 90^\circ$) zum angelegten elektrischen Feld für einige Wellenzahlen im Bereich der Absorptionsbande bestimmt. Die multilineare Regression erfolgt für jede Einstellung des Azimuts φ getrennt. Die elektrooptischen Koeffizienten D, E, F, G, H und I lassen sich durch folgende Linearkombinationen berechnen:

$$D = [A(0^\circ) + 2A(90^\circ)], \quad (4.10)$$

$$E = 6[2A(0^\circ) - A(90^\circ)], \quad (4.11)$$

$$F = \frac{1}{15}[B(0^\circ) + 2B(90^\circ)], \quad (4.12)$$

$$G = \frac{1}{15}[2B(0^\circ) - B(90^\circ)], \quad (4.13)$$

$$H = \frac{1}{15}[C(0^\circ) + 2C(90^\circ)], \quad (4.14)$$

$$I = \frac{1}{15}[2C(0^\circ) - C(90^\circ)]. \quad (4.15)$$

2.4.3 Identifikation einheitlich polarisierter Bandenabschnitte

Nach einer ersten Anpassung aller experimentellen Messpunkte $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ und der Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten $D - I$ lassen sich mit Hilfe der im Folgenden aufgeführten Analysetechniken Datenpunkte auswählen, welche weitestgehend einheitlich polarisierten Absorptionsbereichen des untersuchten Spektralgebiets entsprechen. Einen Hinweis auf die Anisotropie einer Absorptionsbande liefern die folgenden Linearkombinationen der Messsignale $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ für die Azimute $\varphi = 0^\circ$ und 90° :

$$L_p = 6[L(\tilde{\nu}, 0^\circ) - 3L(\tilde{\nu}, 90^\circ)], \quad (4.16)$$

$$L_s = 6[L(\tilde{\nu}, 90^\circ) - 2L(\tilde{\nu}, 0^\circ)]. \quad (4.17)$$

Wobei L_p und L_s die größte Bedeutung zur Bestimmung einheitlich polarisierter Absorptionsbereiche zukommt. Bei Vernachlässigung aller Polarisierbarkeitsbeiträge sowie der $\mathbf{R}^{(i)}$ - und $\mathbf{S}^{(i)}$ - Terme sollte die Linearkombination L_p für einen parallel zum Dipolmoment polarisierten Übergang konstant und wellenzahlunabhängig werden. Entsprechendes gilt für L_s bei senkrechter Polarisation.

Hat man durch eine erste multilineare Regression die elektrooptischen Koeffizienten D, E, F, G, H und I bestimmt, so lassen sich mit ihrer Hilfe die folgenden Ausdrücke für die Linearkombinationen L_p, L_q, L_s und L_m definieren:

$$L_p = E - 6D + 6[G - F]t(\tilde{\nu}) + 6[I - H]u(\tilde{\nu}), \quad (4.18)$$

$$L_s = -E - 6Gt(\tilde{\nu}) - 6Iu(\tilde{\nu}), \quad (4.19)$$

$$L_m = -6D - 6Ft(\tilde{\nu}) - 6Hu(\tilde{\nu}), \quad (4.20)$$

$$L_q = E + 6D + 6[G + F]t(\tilde{\nu}) + 6[I + H]u(\tilde{\nu}). \quad (4.21)$$

Nach Umformen der Gl. (4.18) und Gl. (4.19) erhält man die korrigierten Größen:

$$L_p^{tu} = L_p - 6[G - F]t(\tilde{\nu}) - 6[I - H]u(\tilde{\nu}) = E - 6D, \quad (4.22)$$

$$L_s^{tu} = L_s + 6Gt(\tilde{\nu}) + 6Iu(\tilde{\nu}) = -E. \quad (4.23)$$

L_p^{tu} und L_s^{tu} stellen Wellenzahl unabhängige Größen dar, soweit für die Analyse der EOA-Spektren ein einheitlich polarisierter Absorptionsbereich gewählt wurde. Ihr Vergleich mit L_p und L_s und den aus der Regression gewonnenen Werten $(E - 6D)$ bzw. $(-E)$ können damit zur Selektion eines Auswertungsbereichs bzw. dem Erkennen von Ausreißern dienen.

Bei einer positiven Elektrochromie sollte L_p^{tu} in erster Stufe als Kriterium dienen, wohingegen L_s^{tu} sich zur Kontrolle nach erneuter Auswertung der selektierten Messpunkte anbietet. Ein entsprechend entgegengesetztes Vorgehen bietet sich bei einer negativen Elektrochromie an.

Die Auswertung gemäß der multilinearen Regression (Kapitel 2.4.2, S. 51) kann ergänzt werden durch eine Analyse der Auftragung von $L(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$. Nach den Gl. (2.119) ergeben sich für $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ bei den Azimutstellungen $\varphi = 0^\circ$ bzw. 90° des Messlichts:

$$L(\tilde{\nu}, 0^\circ) = \frac{1}{5} \left\{ D + \frac{1}{3}E + [F + 2G]t(\tilde{\nu}) + [H + 2I]u(\tilde{\nu}) \right\}, \quad (4.24)$$

$$L(\tilde{\nu}, 90^\circ) = \frac{1}{5} \left\{ 2D - \frac{1}{6}E + [2F - G]t(\tilde{\nu}) + [2H - I]u(\tilde{\nu}) \right\}. \quad (4.25)$$

Die Terme der ersten Ableitung $t(\tilde{\nu})$ lassen sich durch Kombination der Gln. (4.24) und (4.25) eliminieren^[68]:

$$L(\tilde{\nu}, 0^\circ) = \frac{F + 2G}{2F - G} L(\tilde{\nu}, 90^\circ) + \frac{1}{6} \cdot \frac{FE - 6GD}{2F - G} + \frac{(FI - GH)}{2F - G} u(\tilde{\nu}), \quad (4.26)$$

und die Beiträge der zweiten Ableitung $u(\tilde{\nu})$ sind meist sehr klein bzw. lassen sich durch die Kenntnis von $\varepsilon(\tilde{\nu})$ und den elektrooptischen Koeffizienten D, E, F, G, H und I einer ersten multilinearen Regression ebenfalls korrigieren zu $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$:

$$L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ) = L(\tilde{\nu}, 0^\circ) - \frac{(FI - GH)}{2F - G} u(\tilde{\nu}) = \frac{F + 2G}{2F - G} L(\tilde{\nu}, 90^\circ) + \frac{1}{6} \cdot \frac{FE - 6GD}{2F - G}. \quad (4.27)$$

Bei Auftragung dieser korrigierten Messwerte $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ ergibt sich eine Gerade mit Steigung V : (Abb. 2-12)

$$V = \frac{F + 2G}{2F - G} = \frac{1 + 2Q}{2 - Q} = \frac{Q^{-1} + 2}{2Q^{-1} - 1}, \quad (4.28)$$

mit

$$Q = \frac{G}{F} = \frac{2V - 1}{2 + V}, \quad (4.29)$$

sowie dem Achsenabschnitt W :

$$W = \frac{1}{6} \cdot \frac{FE - 6GD}{2F - G}. \quad (4.30)$$

Die Steigung kann dabei jeden positiven, wie negativen reellen Wert annehmen. V besitzt eine Singularität bei $Q = 2$ und strebt für $Q \rightarrow \pm\infty$ einen Wert von -2 an. Der Vergleich der Steigung $V^{L0/L90}$ und des Achsenabschnitts $W^{L0/L90}$ der linearen Anpassung der Auftragung $L(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ bzw. $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ mit den aus den elektrooptischen Koeffizienten $D-I$ nach Gln. (4.28) bzw. (4.30) berechneten $V^{F,G}$ und $W^{E,D,F,G}$ kann zur Analyse benutzt werden. Hierbei besitzen die Größen $V^{L0/L90}$ und $W^{L0/L90}$ gegenüber $V^{F,G}$ und $W^{E,D,F,G}$ eine wesentlich höhere Genauigkeit, da sie durch Linearisierung des Gleichungssystems (4.24) und (4.25) sowie den Koeffizienten $D-I$ von den frequenzabhängigen Termen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ befreit sind.

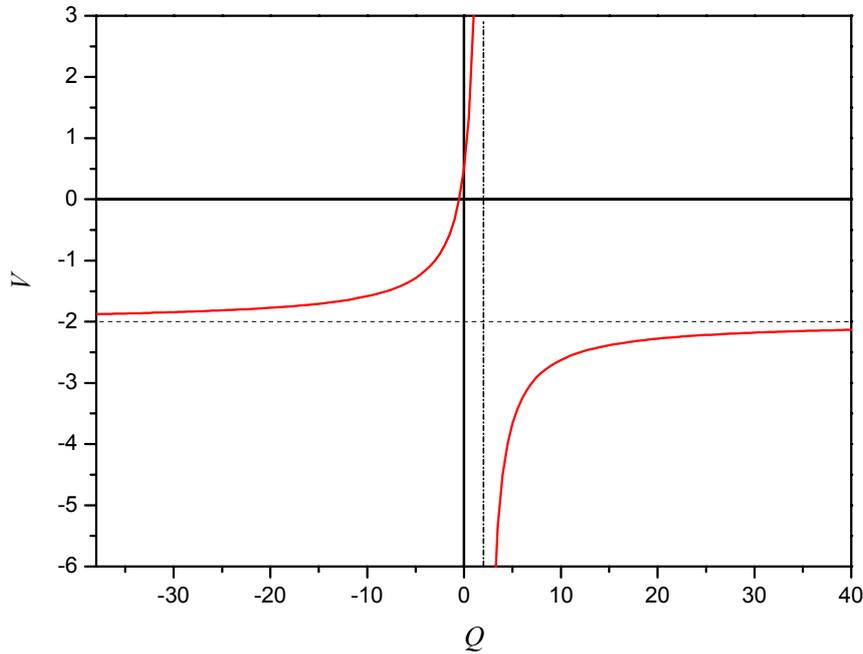


Abb. 2-12: V in Anhängigkeit von Q .

Wenn man die allgemeinen Näherungen in Bezug auf die Anteile der Polarisierbarkeiten bzw. der Fluktuationsterme in Kapitel 2.4.5, S. 61 berücksichtigt, folgt:

$$V = \frac{\tilde{\mu}_g \Delta\mu + 2(\tilde{m} \mu_g)(\tilde{m} \Delta\mu) + 3k_B T \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta\mu}{2\tilde{\mu}_g \Delta\mu - (\tilde{m} \mu_g)(\tilde{m} \Delta\mu) + k_B T \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta\mu}. \quad (4.31)$$

Vernachlässigt man ferner die Terme $\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta\mu$, folgt für V die Beziehung:

$$V = \frac{\cos \vartheta + 2 \cos \alpha \cos \theta}{2 \cos \vartheta - \cos \alpha \cos \theta}, \quad (4.32)$$

bzw. für Q :

$$Q = \frac{\cos \alpha \cos \theta}{\cos \vartheta}. \quad (4.33)$$

Durch den Wert von Q oder Q^{-1} lässt sich in günstigen Fällen eine Aussagen über die drei Winkeln zwischen dem Dipolübergangsmoment, dem Dipolmoment im Grundzustand und der Dipoldifferenz ($\alpha, \vartheta, \theta$) machen, wie es anhand von Beispielen im Experimentellen Teil

dargestellt ist. Eine Auftragung von V gegen Q im am häufigsten vorliegenden Intervall von Q ist in Abb. 2-13 dargestellt (vgl. Abb. 2-12):

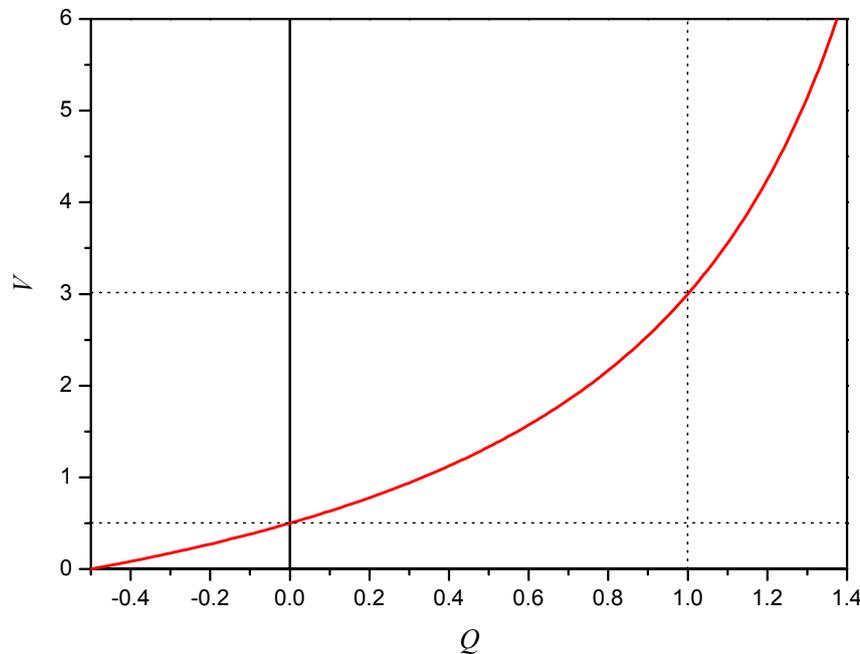


Abb. 2-13: V in Anhängigkeit von Q .

Um optimale Empfindlichkeit bei der Anpassung der Geraden zu erhalten, muss je nach der Lage der Singularität von V , Q oder Q^{-1} für die Analyse herangezogen werden. Liegen alle drei Momente, μ_g , $\Delta\mu$ und μ_{ag} , in einer Ebene, wie es in einigen Fällen für planare, starre, aromatische π -Systeme gegeben ist, so ergibt sich folgende Näherung:

$$\alpha = \theta + \vartheta . \quad (4.34)$$

Und damit:

$$V = \frac{\cos \vartheta + 2 \cos(\theta + \vartheta) \cos \theta}{2 \cos \vartheta - \cos(\theta + \vartheta) \cos \theta} , \quad (4.35)$$

bzw.:

$$Q = \frac{\cos(\theta + \vartheta) \cos \theta}{\cos \vartheta} . \quad (4.36)$$

Abb. 2-14 stellt diese Abhängigkeit Q 's von θ und ϑ dar, welche verständlicherweise eine Singularität bei $\vartheta = 90^\circ$ aufweist:

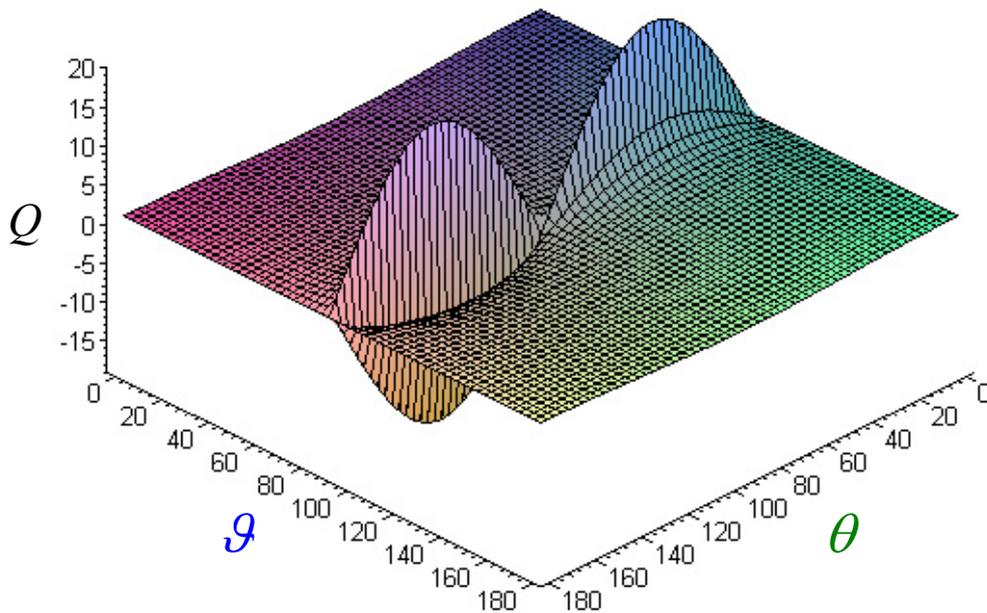


Abb. 2-14: Q für ein planares Molekül in Abhängigkeit von θ und ϑ .

Bei eindimensionalen Push-Pull-Systemen lässt sich nur unter der Annahme, dass die Dipolmomente im Grundzustand und Anregungszustand, und damit auch die Dipoldifferenz, parallel liegen:

$$\vartheta = 0^\circ \quad (4.37)$$

der Winkel $\alpha (= \theta)$ abschätzen:

$$Q = \cos^2 \alpha \quad (4.38)$$

und damit das „scheinbare“ Dipolmoment μ_g^{\parallel} nach Gl. (4.87) korrigieren. Im Gegensatz zu L_p^{tu} und L_s^{tu} bietet die Auftragung von $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ auch bei Molekülen mit kleinem Grundzustandsdipolmoment aber großer Dipoldifferenz doch die Möglichkeit auch diese Bereich sinnvoll zu analysieren.

Betrachten man zwei Spezialfälle (vgl. Abb. 2-13), bei denen man von einem ebenen Molekül ausgeht und nur zwei mögliche Arten der Polarisation von Übergängen, parallel und senkrecht zu

μ_g , in Betracht zieht, so finden sich Größen für die Steigung V , auf welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit mehrfach Bezug genommen wird:

1. Spezialfall: $\mu_g \parallel \Delta\mu \parallel \mathbf{m}$ bzw. $\alpha = \theta = \vartheta = 0^\circ \rightarrow Q = 1$

$$V = \frac{1 + 2Q}{2 - Q} = 3. \quad (4.39)$$

2. Spezialfall: $\mu_g \parallel \Delta\mu \perp \mathbf{m}$ bzw. $\alpha = \theta = 90^\circ, \vartheta = 0^\circ \rightarrow Q = 0$

$$V = \frac{1 + 2Q}{2 - Q} = \frac{1}{2}. \quad (4.40)$$

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das Auffinden von Steigungen gleich oder nahe drei bzw. 1/2 den eindeutigen Rückschluss auf die oben angeführten Spezialfälle nicht erlauben, da die Beiträge der Winkel α, θ und ϑ sich gegenseitig kompensieren können (vgl. Gl. (4.33)).

Als dritte Möglichkeit einen einheitlich polarisierten Bereich in einem Absorptionsspektrum zu finden, bietet sich die vergleichende Auftragung von $L(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ (Gl. (4.24)) und $L_t^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $t(\tilde{\nu})$ an:

$$L_t^u(\tilde{\nu}, 0^\circ) = L(\tilde{\nu}, 0^\circ) - \frac{1}{5}[H + 2I]u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{5}\left(D + \frac{1}{3}E\right) + \frac{1}{5}[F + 2G]t(\tilde{\nu}), \quad (4.41)$$

welche einen linearen Zusammenhang, spätestens nach Korrektur zu $L_t^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$, zeigen sollten.

Eine Auftragung von $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ (Gl. (4.25)) und $L_t^u(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ gegen $t(\tilde{\nu})$:

$$L_t^u(\tilde{\nu}, 90^\circ) = L(\tilde{\nu}, 90^\circ) - \frac{1}{5}[2H - I]u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{5}\left(2D - \frac{1}{6}E\right) + \frac{1}{5}[2F - G]t(\tilde{\nu}), \quad (4.42)$$

sollte zu den gleichen Selektionen führen. Es zeigen sich aber auf Grund des meist kleineren Signals bei einem Azimut von $\varphi = 90^\circ$ deutlich größeren Abweichungen und somit ist $L_t^u(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ nur bei EOA-Spektren mit negativen Elektrochromie von Relevanz.

Zur Bestimmung einheitlich polarisierter Bereiche in einem Absorptionsspektrum bieten sich nunmehr drei unterschiedliche Möglichkeiten zur Selektion:

1. Die Wellenzahlunabhängigkeit von $L_p^{t''}$ und $L_s^{t''}$,
2. Der lineare Zusammenhang der Auftragung von $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$,
3. Der lineare Zusammenhang der Auftragung von $L_i^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ bzw. $L_i^u(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ gegen $t(\tilde{\nu})$.

Unter Zuhilfenahme aller drei Kriterien führt die Analyse der Messpunkte $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ in iterativen Auswertungsschritten zuverlässig zur Bestimmung einheitlich polarisierter Bereiche der Absorptionsbande.

2.4.4 Selektion von Messpunkten eines EOA-Spektrums

In den folgenden fünf Stufen wird für jedes EOA-Spektrum eine Bewertung der vorliegenden Datenpunkte vorgenommen, ob diese für die Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten durch die multilineare Regression in Betracht gezogen werden können:

1. Korrektur aller Messsignale, wenn Störsignale während der Messung aufgetreten sind (vgl. S. 39).
2. Eine erste multilineare Regression aller Datenpunkte gewichtet mit $\varepsilon(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}$ liefert einen ersten Satz elektrooptischer Koeffizienten $(D^{1st}, E^{1st}, F^{1st}, G^{1st}, H^{1st}, I^{1st})$ (vgl. S. 51).
3. Suche nach einheitlich polarisierten Bereichen der untersuchten Absorptionsbande (S. 53):
 - a) Bereiche in denen L_p und $L_p^{t''}$ (bzw. L_s und $L_s^{t''}$) weitestgehend wellenzahlunabhängig sind (vgl. Gl. (4.22)).
 - b) Messbereiche deren Auftragung von $L(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ bzw. $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ eine Gerade widerspiegeln (vgl. Gl. (4.27)).

- c) Messbereiche in denen die Auftragung $L_t^u(\tilde{\nu}, \varphi)$ gegen $t(\tilde{\nu})$ einen linearen Zusammenhang zeigen (vgl. Gl. (4.41)).

Hierbei müssen die Kriterien der Problemstellung und den Eigenschaften der untersuchten Verbindung angepasst sein.

4. Erneute multilineare Regression aller selektierten Datenpunkte (D, E, F, G, H, I).
5. Kontrolle der Regression analog zu 3a)-c) und wenn nötig eine erneute Bewertung der Datenpunkte bis zur gewünschten Genauigkeit.

Die so erhaltenen elektrooptischen Koeffizienten D bis I können unter Abwägung der in Kapitel 2.2.4, S. 35 beschriebenen molekularen Deutung interpretiert werden. Dabei sind nicht alle Koeffizienten mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen. Vor allem die Koeffizienten H und I , die durch die Beiträge der zweiten Ableitung bestimmt werden, ergeben nicht immer physikalisch sinnvollen Werte im Rahmen der Näherungen. Waren die beide Koeffizienten H und I nicht positiv wurden sie nicht für die Bestimmung der molekularen Größen in Betracht gezogen aber als Korrekturfaktoren bei der Bestimmung der Größen $V^{L0/L90}$ bzw. $L_p^{t,u}$ dennoch verwendet. Ob sie ihren Ursprung in den Fluktuationstermen des inneren Feldes $Q^{(i)}(\mathbf{E}^R)$ haben wurde nicht weiter untersucht. Im Experimentellen Teil wird diese Problematik anhand von Beispielen diskutiert

2.4.5 Allgemeine Näherungen

Die vierunddreißig unbekanntes Größen der Gln. (2.125)-(2.130), Skalare bzw. Koordinaten von Vektoren oder Tensoren, lassen sich nicht alle, ohne Zuhilfenahme andere Experimente oder Abschätzungen, aus den sechs elektrooptischen Koeffizienten $D-I$ bestimmen.^[69] Die Analyse eines EOA-Spektrums muss demnach der Problemstellung des jeweils untersuchten Systems angepasst werden.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Substanzen haben sich die im Folgenden diskutierten Näherungen als nötig bzw. ausreichend erwiesen, soweit nicht näher darauf hingewiesen wird:

1. Die Fluktuationsterme $Q^{(i)}(\mathbf{E}^R)$.^[70, 71]

Die Terme $Q^{(i)}(\mathbf{E}^R)$ stellen die Beiträge zu den elektrooptischen Koeffizienten auf Grund von Fluktuationen des elektrischen Felds \mathbf{E}^R am Ort des Moleküles dar.^[71] Der mittlere Beitrag dieser Fluktuationen ist zwar $\langle \mathbf{E}^R \rangle = 0$, nicht aber ihr im statistischen Mittel auftretender quadratischer Anteil $\langle \tilde{\mathbf{E}}^R \mathbf{E}^R \rangle \neq 0$.^[44] Sie können für unpolare aliphatische Lösungsmittel vernachlässigt werden. Lösungsmittel höherer Polarität bzw. mit einem Quadrupolmoment können jedoch zu nicht vernachlässigbaren Beiträgen führen.^[72] Sie werden im Rahmen dieser Arbeit außer Acht gelassen soweit nicht explizit eine Notwendigkeit zur Diskussion, wie z.B. bei Molekülen mit kleinem Dipolmomenten, besteht.

2. Feldabhängigkeit des Dipolübergangsmoment beschrieben durch die Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}, \mathbf{R}^{(2)}$ ^[73] bzw. Skalare $S^{(1)}, S^{(2)}$ (Gln. (2.131)-(2.134)):

Die Beiträge $f^2 \tilde{\mathbf{R}}^{(i)} \mu_g (k_B T)^{-1}$ lassen sich zu einer Größenordnung von 10^{-10} bei $\mu_g \approx 1 \text{ D}$ ($3.3 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$) und Raumtemperatur^[69] abschätzen und müssen dementsprechend berücksichtigt werden, da sie im Bereich der Messgenauigkeit des EOA-Spektrometers liegen. Für Moleküle mit bestimmten Symmetrien lassen sich die Terme allerdings durch folgenden Ausdruck beschreiben:

$$2\mathbf{R}^{(1)} \approx \mathbf{R}^{(2)}, \quad (4.43)$$

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen und Komplexe wurden immer lokale Symmetrien angenommen (Mathematischer Anhang 7.2.1, S. 673), so dass $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$ bei der Berechnung der molekularen Größen durch den Koeffizient D korrigiert werden können.

Die Terme $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ sind unter denselben Bedingungen eine Größenordnung kleiner ($< 10^{-11}$) und lassen sich dementsprechend vernachlässigen. Außerdem haben die Dipolmomente der in dieser Arbeit vorgestellten Systeme zumeist mehr Debye, so dass die Fehler in der

Auswertung durch $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$, $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ als erheblich kleiner eingestuft werden müssen im Vergleich zu den Beiträgen der Dipolmomente im Grund und Anregungszustand.

3. Terme des Polarisierbarkeitstensors: $\underline{\alpha}$, $\Delta\underline{\alpha}$

Für Moleküle mit einem Dipolmoment im Grundzustand von größer zwei Debye ($6.7 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$) dominieren die Dipolbeiträge bei der Änderung der Extinktion im elektrischen Feld über die der Polarisierbarkeiten ($\underline{\alpha}$, $\Delta\underline{\alpha}$).^[69] Können die Polarisierbarkeiten ($\underline{\alpha}$, $\Delta\underline{\alpha}$) durch andere Experimente nicht abgeschätzt werden, so werden sie meist für die weitere Analyse, wie auch im Fall dieser Arbeit, vernachlässigt. Besteht die Notwendigkeit zur Diskussion, wie z.B. bei Molekülen mit kleinen Dipolmomenten, wird dies explizit erwähnt. Auf Grund der Größe der Dipolmomente im Grundzustand von bis zu fast dreißig Debye bei einigen untersuchten Komplexen ist diese Näherung gerechtfertigt.

Die Beiträge der Polarisierbarkeit sind in Form des induzierten Dipolmoments μ_{ind} :

$$\mu_{\text{ind}} = \underline{\alpha} \mathbf{E} \quad (4.44)$$

für die maximal erreichbaren externen elektrischen Feldstärker des neuen EOA-Spektrometers von ca. $\mathbf{E}^{\text{ex}} = 6.7 \cdot 10^4 \text{ V cm}^{-1}$ im Vergleich zu denen der Reaktionsfelder \mathbf{E}^{R} unpolarer bzw. polarer Lösungsmittel (Kapitel 2.6, S. 82) mindestens um drei Größenordnung kleiner:

$$\mathbf{E}^{\text{R}} = f^{\text{R}} \mu_{\text{g}}. \quad (4.45)$$

Am Beispiel der Substanz **2** mit einer statischen Polarisierbarkeit^[74] von ca. $\alpha_0 = 51.3 \cdot 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$ und einem Dipolmoment von $\mu_{\text{g}} = 45.1 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ sind die induzierten Dipolmomente resultierend aus externen und innerem Feld in Tabelle 2.4 gegenübergestellt:

Tabelle 2.4: Größe induzierte Dipolmomente μ_{ind} auf Grund externer und interner (Reaktions-)Felder.

	$ \mathbf{E} $ / V cm^{-1}	μ_{ind} / 10^{-30} C m
\mathbf{E}^{R}	$5 - 23 \cdot 10^7$	< 50.0
\mathbf{E}^{ex} [59]	$5 - 15 \cdot 10^4$	< 0.1

Außerdem kommt die Tatsache hinzu, dass die Reaktionsfelder \mathbf{E}^R in isotropen Lösungen, da es durch das Grundzustandsdipolmoment erzeugt wird, immer parallel zu diesem liegen, wohingegen ein externes elektrisches Feld auf Moleküle unterschiedlichster Orientierung einwirkt.

2.4.6 Das Dipolmoment im Grundzustand (μ_g)

Die Gln. (2.125)-(2.130) vereinfachen sich unter diesen Annahmen und Näherungen des Kapitels 2.4.5, S. 61 zu:

$$D = \frac{f^2}{k_B T} \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu}_g, \quad (4.46)$$

$$E = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 \left[3(\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}_g)^2 - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g \boldsymbol{\mu}_g \right] + \left(\frac{6f^2}{k_B T} \right) \left[\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \boldsymbol{\mu}_g \right], \quad (4.47)$$

$$F = \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g \Delta \boldsymbol{\mu} + f^2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu}, \quad (4.48)$$

$$G = \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \left[(\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}_g)(\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu}) \right] + f^2 \tilde{\mathbf{R}}^{(1)} \Delta \boldsymbol{\mu}, \quad (4.49)$$

$$H = f^2 \Delta \tilde{\boldsymbol{\mu}} \Delta \boldsymbol{\mu}, \quad (4.50)$$

$$I = f^2 (\tilde{\mathbf{m}} \Delta \boldsymbol{\mu})^2, \quad (4.51)$$

mit nunmehr zwölf Unbekannten, $\boldsymbol{\mu}_g, \boldsymbol{\mu}_a, \mathbf{m}$ und $\mathbf{R}^{(1)}$. Für die weitere Analyse bietet es sich zur anschaulicheren Diskussion an, die Winkel $\alpha, \beta, \gamma, \theta$ und ϑ (Abb. 2-15), welche die Orientierung der Dipolmomente von Grund $\boldsymbol{\mu}_g$ und Franck-Condon Anregungszustand $\boldsymbol{\mu}_a$ bzw. die Dipoldifferenz $\Delta \boldsymbol{\mu}$ sowie dem Dipolübergangsmoment \mathbf{m} beschreiben, zu definieren:

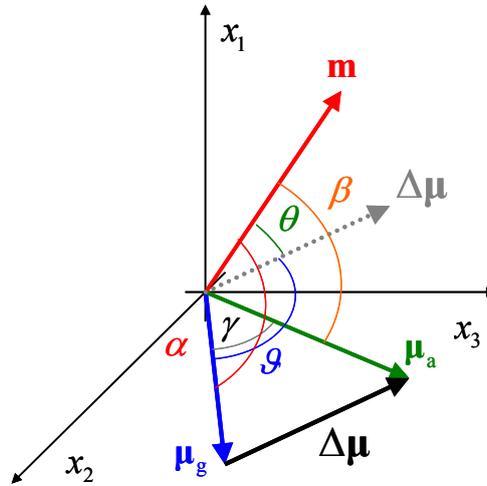


Abb. 2-15: Definition der Winkel zwischen den Dipolmomenten des Grund und Franck-Condon Anregungszustands, der Dipoldifferenz und dem Dipolübergangsmoment.

- α Winkel zwischen Dipolmoment im Grundzustand und Übergangmomentrichtung
- β Winkel zwischen Dipolmoment im angeregtem Zustand und Übergangmomentrichtung
- γ Winkel zwischen Dipolmoment im Grund- und angeregtem Zustand
- ϱ Winkel zwischen Dipolmoment im Grund-Zustand und Dipoldifferenz
- θ Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Dipoldifferenz
- σ_1 Winkel zwischen Dipolmoment im Grundzustand und $\mathbf{R}^{(1)}$
- σ_2 Winkel zwischen Dipoldifferenz und $\mathbf{R}^{(1)}$

Die Gln. (4.46)-(4.51) stellen sich demnach wie folgt dar:

$$D = \frac{f^2}{k_B T} R^{(1)} \mu_g \cos \sigma_1 \quad (4.52)$$

$$E = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 \mu_g^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) + \left(\frac{6f^2}{k_B T} \right) R^{(1)} \mu_g \cos \sigma_1 \quad (4.53)$$

$$F = \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \mu_g \Delta \mu \cos \varrho + f^2 R^{(1)} \Delta \mu \cos \sigma_2 \quad (4.54)$$

$$G = \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \mu_g \Delta \mu \cos \alpha \cos \theta + f^2 R^{(1)} \Delta \mu \cos \sigma_2 \quad (4.55)$$

$$H = f^2 \Delta \mu^2 \quad (4.56)$$

$$I = f^2 \Delta \mu^2 \cos^2 \theta \quad (4.57)$$

Mit Hilfe der Gln. (4.46)-(4.51) sowie der Linearkombinationen Gln. (4.16) und (4.17) kann die Analyse einer isolierten Absorptionsbande mit einheitlich polarisierten Übergangsmoment mit Hilfe der elektrooptischen Absorptionsmessung zur Bestimmung der molekularen Dipolmomente und ihrer Orientierungen zueinander vollzogen werden.

Das Dipolmoment im Grundzustand eines Moleküles lässt sich mit Hilfe der elektrooptischen Koeffizienten E und D in Abhängigkeit vom Winkel α zwischen $\boldsymbol{\mu}_g$ und dem Einheitsvektor des Dipolübergangsmoments \mathbf{m} nach Gln. (4.52) und (4.53) wie folgt berechnen:

$$E - 6D = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 \mu_g^2 (3 \cos^2 \alpha - 1). \quad (4.58)$$

Der Koeffizient D ermöglicht dabei die Korrektur der Beiträge von $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$, den Vektoren zur Beschreibung der Feldabhängigkeit des Dipolübergangsmoments. Betrachtet man die Abhängigkeit $(E - 6D)$ von α bei der Bestimmung des Dipolmoments im Grundzustand, so zeigt sich folgender Verlauf (Abb. 2-16):

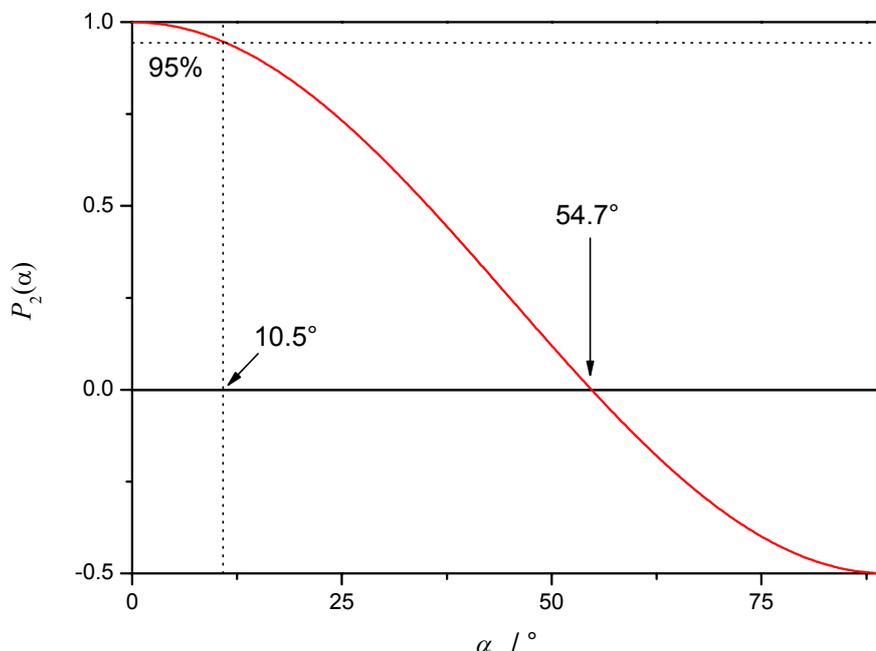


Abb. 2-16: Legendre Polynom.

Das Vorzeichen des Beitrags des Orientierungseffekts in Abhängigkeit von der Orientierung (α) des Dipolübergangsmoments zum Dipolmoment im Grundzustand spiegelt sich im Vorzeichen von $(E-6D)$ wieder. Dabei unterscheidet man zwei grundlegend unterschiedliche Winkelbereich, unterteilt durch den magischen Winkel von 54.7° ($\cos^2 \alpha = \frac{1}{3}$), bei dem $(E-6D)$ gerade Null wird und somit keinen Beitrag zur Elektrochromie liefert. Man beschreibt diese Abhängigkeit von $(E-6D)$ auch durch das Legendre Polynom zweiten Grades ($P_2(\alpha)$):

$$P_2(\alpha) = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2}, \quad (4.59)$$

wodurch sich für Gl. (4.58) ergibt:

$$E - 6D = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 2 \mu_g^2 P_2(\alpha). \quad (4.60)$$

Der magische Winkel trennt Bereiche für negative ($E-6D < 0$) und positiver ($E-6D > 0$) Beiträgen zur Elektrochromie auf Grund des Orientierungseffekts und lässt sich in Hinblick auf die Auswertung am besten durch eine Fallunterscheidung diskutieren.

2.4.6.1 Positiver Beitrag: $(E-6D) > 0$

An Hand eines positiven $E-6D > 0$ lässt sich schlussfolgern, dass für die Orientierung α zwischen Dipolübergangsmoment μ_{ag} und Dipolmoment im Grundzustand μ_g gelten muss:

$$0^\circ \leq \alpha < 54.7^\circ. \quad (4.61)$$

Aus $(E-6D)$ lässt sich somit nur ein „scheinbares“ Dipolmoment μ_g^{\parallel} auf Grund der Unkenntnis von α berechnen:

$$\mu_g^{\parallel} = \mu_g \sqrt{P_2(\alpha)} = \frac{k_B T}{f} \sqrt{\frac{(E-6D)}{2}}. \quad (4.62)$$

Dementsprechend folgt für die korrigierte Linearkombination L_p^{tu} (Gl. (4.22)):

$$L_p^{tu} = E - 6D = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 2 (\mu_g^{\parallel})^2. \quad (4.63)$$

Rückschluss auf das tatsächliche Dipolmoment μ_g der untersuchten Spezies kann die Untersuchung der Steigung V der Auftragung $L''(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ und der Vergleich von F und G (bzw. H und I) liefern.

Allerdings sind die Unterschiede zwischen μ_g und μ_g^{\parallel} für kleine Winkel nicht all zu groß. So liegt bei einer Abwinklung von μ_{ag} zu μ_g bis 14.8° nur eine Abweichung von ca. 5 % vor (Abb. 2-17):

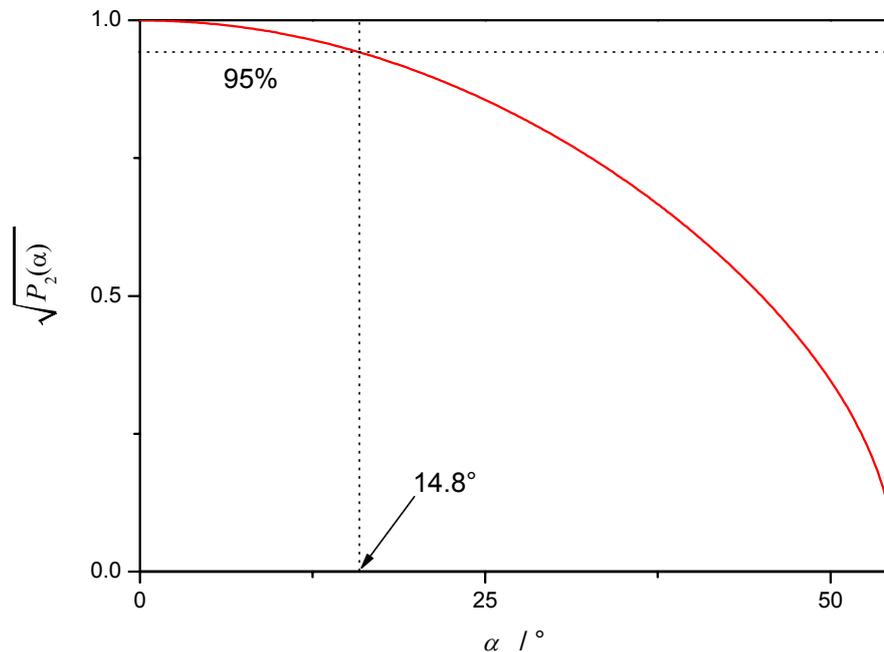


Abb. 2-17: Wurzel aus dem Legendre Polynom im Bereich positiver ($E - 6D$).

Betrachten man wieder den Spezialfall, bei dem man von einem ebenen Molekül und der Parallelität aller beitragenden Dipolmomente ($\mu_g \parallel \Delta\mu \parallel \mathbf{m} \rightarrow \alpha = \theta = \vartheta = 0^\circ$) ausgeht, so lässt sich dies überprüfen durch die Übereinstimmungen von:

$$F = G, \quad (4.64)$$

$$H = I, \quad (4.65)$$

was im Rahmen der Fehler erfüllt sein muss (Gln. (4.54)-(4.57)), wenn nicht die Polarisations- und Fluktuationsterme entscheidende Beiträge liefern. Das Legendre Polynom $P_2(\alpha)$ nimmt

unter diesen Umständen den Wert eins an und die Steigung $V = 3$, bzw. $Q = 1$. Des Weiteren ist nunmehr schon L_p wellenzahlunabhängig:

$$L_p^{t,u} = E - 6D = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 2\mu_g^2. \quad (4.66)$$

2.4.6.2 Negativer Beitrag: $(E - 6D) < 0$

Bei $E - 6D < 0$ führt entsprechend zur Schlussfolgerung, dass für die Orientierung α zwischen Dipolübergangsmoment μ_{ag} und Dipolmoment im Grundzustand μ_g gelten muss:

$$54.7^\circ < \alpha \leq 90^\circ. \quad (4.67)$$

Es lässt sich für den Vektor des Dipolübergangsmoments μ_{ag} nur seine Orientierung α zur μ_g nicht aber seine Richtung bestimmen und dementsprechend sind die Winkel α und $(180^\circ - \alpha)$ äquivalent. Da das Dipolübergangsmoment in seiner Richtung nicht zu unterscheiden ist Analog zum vorherigen Fall (Gl. (4.62)) lässt sich nur ein „scheinbares“ Dipolmoment μ_g^\perp definieren durch:

$$\mu_g^\perp = \mu_g \sqrt{-P_2(\alpha)} = \frac{k_B T}{f} \sqrt{\frac{(6D - E)}{2}}. \quad (4.68)$$

Die Abhängigkeit der Wurzel des Legendre Polynoms von α zeigt Abb. 2-18. Rückschluss auf das tatsächliche Dipolmoment μ_g der untersuchten Spezies kann die Untersuchung der Steigung V der Auftragung $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$, die Größe von G liefern.

Für ein ebenes Molekül dessen Übergang senkrecht polarisiert ist und die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand parallel liegen ($\mu_g \parallel \Delta\mu \perp \mathbf{m} \rightarrow \alpha = \theta = 90^\circ, \vartheta = 0^\circ$), muss für den elektrooptischen Koeffizienten G gelten:

$$G = 0, \quad (4.69)$$

so lange nicht die Polarisations- und Fluktuationsterme entscheidende Beiträge liefern. Als weitere Indizien dient die Wellenzahlunabhängigkeit von L_s :

$$L_s = -E \quad (4.70)$$

sowie die Größe der Steigung V , welche unter diesen Bedingungen $1/2$ betragen sollte.

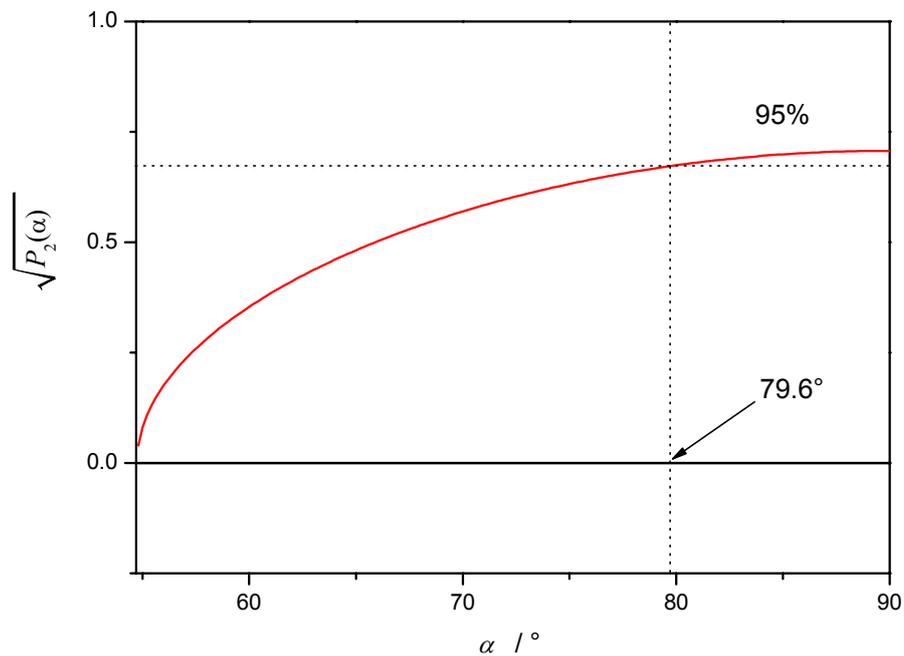


Abb. 2-18: Wurzel aus dem Legendre Polynom im Bereich negativer $(E - 6D)$.

2.4.7 Die Dipoldifferenz ($\Delta\mu$)

Die Bestimmung der Dipoldifferenz $\Delta\mu$, und damit des Dipolmoments im Franck-Condon Anregungszustand μ_a , ist unter Verwendung der elektrooptischen Koeffizienten F bis I in Abhängigkeit der Winkel α , θ und ϑ nach Gln. (4.54)-(4.57), nur unter bestimmten Voraussetzungen bzw. Annahmen durchführbar und muss den Gegebenheiten der Probe angepasst werden.

Der Koeffizient H (Gl. (4.56)) bietet direkten Zugang zum Betrag der Dipoldifferenz $\Delta\mu^H$:

$$\Delta\mu^H = f^{-1}\sqrt{H} \quad (4.71)$$

und sein Vergleich mit I (Gl. (4.57)) kann einen Aufschluss über den Winkel θ zwischen Dipolübergangsmoment μ_{ag} und $\Delta\mu$ liefern ($\Delta\mu^\theta$):

$$\Delta\mu^\theta = \Delta\mu \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} = \frac{1}{f} \sqrt{\frac{H+I}{2}}. \quad (4.72)$$

Leider ist die zuverlässige Bestimmung dieser beider elektrooptischen Koeffizienten nur in seltenen Fällen gegeben, so dass der Weg der Analyse meistens nicht offen steht. Bei Verbindungen mit kleinen bzw. keinem Dipolmoment im Grundzustand bieten sie allerdings die einzige Möglichkeit Zugang zur Dipoldifferenz zu erhalten.^[75] Dennoch kann nach einer Analyse der Koeffizienten F und G ein Vergleich mit denen aus H und I gewonnenen Dipoldifferenzen aufschlussreich sein. Dabei haben sich folgende zwei Zusammenhänge, $\Delta\mu^H$ und $\Delta\mu^\theta$, bewährt. Mit einer höheren Genauigkeit lässt sich für polare Systeme die Dipoldifferenz aus den Koeffizienten F und G abschätzen, in dem man sie wechselseitig vergleicht und als Summe analysiert:

$$\left(\frac{k_B T}{f^2}\right) F + G = \mu_g \Delta\mu (\cos\vartheta + \cos\alpha \cos\theta) + 2k_B TR^{(1)} \Delta\mu \cos\sigma_2. \quad (4.73)$$

Durch Umformung und unter Verwendung der Definition $Q = \cos\alpha \cos\theta / \cos\vartheta$ ergibt sich:

$$\left(\frac{k_B T}{f^2}\right)F + G = \left(\mu_g + 2k_B T R^{(1)} \frac{\cos \sigma_2}{\cos \vartheta (1+Q)}\right) \Delta\mu \cos \vartheta (1+Q), \quad (4.74)$$

wobei σ_2 den Winkel zwischen $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\Delta\boldsymbol{\mu}$ kennzeichnet. Unter Zuhilfenahme des elektrooptischen Koeffizienten D :

$$R^{(1)} = \frac{k_B T D}{f^2 \mu_g \cos \sigma_1} \quad (4.75)$$

lässt sich erneut eine Korrektur für den Feldfluktuationsterm $\mathbf{R}^{(1)}$ durchführen:

$$F + G = \left(\frac{f^2 \mu_g}{k_B T} + \frac{2k_B T D}{\mu_g} \frac{\cos \sigma_2}{\cos \sigma_1 \cos \vartheta (1+Q)}\right) \Delta\mu \cos \vartheta (1+Q), \quad (4.76)$$

wobei σ_1 für den Winkel zwischen $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\boldsymbol{\mu}_g$ steht. Grundsätzlich bietet es sich an dieser Stelle wieder an, eine Fallunterscheidung für positiven und negativen Elektrodichroismus zu vollziehen, wie in den nachfolgenden Kapiteln detailliert dargestellt wird.

2.4.7.1 Positiver Beiträge: $(E - 6D) > 0$

Entsprechend des „scheinbaren“ Dipolmoments im Grundzustand μ_g^{\parallel} wird eine „scheinbare“ Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ bei EOA-Spektren, welche eine positive Elektrochromie ($0^\circ < \alpha \leq 54.7^\circ$) zeigen, in Abhängigkeit der Winkel α , ϑ und θ definiert:

$$\Delta\mu^{\parallel} = \frac{1}{2} \Delta\mu \cos \vartheta (1+Q) = \frac{1}{2} \frac{F + G}{\left(\frac{f^2 \mu_g}{k_B T} + \frac{2k_B T D}{\mu_g} \frac{\cos \sigma_2}{\cos \sigma_1 \cos \vartheta (1+Q)}\right)}. \quad (4.77)$$

Der Term im Nenner der rechten Seite der Gl. (4.77), der die Abhängigkeit von den Winkeln σ_1 , σ_2 , α , ϑ und θ die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ beschreibt, lässt sich in erster Näherung gleich $1/2$ setzen:

$$\frac{\cos \sigma_2}{\cos \sigma_1 \cos \vartheta (1+Q)} \approx \frac{1}{2}. \quad (4.78)$$

Als zweite Näherung ist es nötig $\mu_g \approx \mu_g^{\parallel}$ zu setzen, so dass folgt:

$$\Delta\mu^{\parallel} \simeq \frac{1}{2} \frac{F + G}{\left(\frac{f^2 \mu_g^{\parallel}}{k_B T} + \frac{k_B T D}{\mu_g^{\parallel}} \right)}. \quad (4.79)$$

Das Dipolmoment im Franck-Condon Anregungszustand μ_a^{\parallel} wird definiert durch:

$$\mu_a^{\parallel} = \Delta\mu^{\parallel} + \mu_g^{\parallel}. \quad (4.80)$$

Im Spezialfall eines ebenen Molekül, dessen Übergang parallel polarisiert ist, muss, wenn die Dipolterme in ihren Beiträgen dominieren:

$$F = G,$$

$$H = I,$$

sein und die Gl. (4.77) vereinfacht sich zu:

$$\Delta\mu = \frac{1}{2} \frac{F + G}{\left(\frac{f^2 \mu_g}{k_B T} + \frac{k_B T D}{\mu_g} \right)}. \quad (4.81)$$

Somit kann der Vergleich von F und G (bzw. H und I) einen Anhaltspunkt über die relative Orientierung der Dipolmomente im Molekül bieten.

2.4.7.2 Negativer Beiträge: $(E - 6D) < 0$

Analog zum vorherigen Kapitel ergibt sich für ein EOA-Spektrum, welche eine negativ Elektrochromie ($0^\circ < \alpha \leq 54.7^\circ$) zeigt, die „scheinbare“ Dipoldifferenz $\Delta\mu^\perp$ in Abhängigkeit der Winkel α , ϑ und θ zu:

$$\Delta\mu^\perp = \Delta\mu \cos \vartheta = \frac{F}{\left(\frac{f^2 \mu_g}{k_B T} + \frac{2k_B T D \cos \sigma_2}{\mu_g \cos \sigma_1} \right)}. \quad (4.82)$$

Hierbei kann $\Delta\mu^\perp$ lediglich aus dem Koeffizient F bestimmt werden, da der Koeffizient G sich durch das Vektorprodukt $\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}_g$ verkleinert. In einer ersten Näherung lassen sich die Winkel σ_1

und σ_2 wiederum gleich 0° setzen und das Grundzustandsdipolmoment $\mu_g \approx \mu_g^\perp$, so dass sich der Ausdruck entsprechend vereinfacht zu:

$$\Delta\mu^\perp \approx \frac{F}{\left(\frac{f^2 \mu_g^\perp}{k_B T} + \frac{2k_B T D}{\mu_g^\perp} \right)}. \quad (4.83)$$

Lässt man den Fluktuationsterm $\mathbf{R}^{(1)}$ des Weiteren auch noch außer Acht so wird die Korrektur mit dem Koeffizient D hinfällig:

$$\Delta\mu^\perp \approx \frac{k_B T}{f^2} \frac{F}{\mu_g^\perp}. \quad (4.84)$$

Nur im Spezialfall, dass bei einem senkrecht polarisiert Übergang eines planaren Moleküles, die Dipoldifferenz parallel zum Grundzustandsdipolmoment liegt

$$\left(\mu_g \parallel \Delta\mu \perp \mathbf{m} \rightarrow \alpha = \theta = 90^\circ, \vartheta = 0^\circ \right)$$

muss für den elektrooptischen Koeffizienten G gelten:

$$G = 0, \quad (4.85)$$

Das Dipolmoment im Franck-Condon Anregungszustand μ_a^\perp wird analog zu Gl. (4.80) definiert:

$$\mu_a^\perp = \Delta\mu^\perp + \mu_g^\perp. \quad (4.86)$$

2.4.8 Analyse der Winkel α , ϑ und θ

Gerade in Hinblick auf komplexere Systeme ohne jegliche Symmetrie ist die Analyse der Abhängigkeit von den Winkeln α , ϑ und θ der zu bestimmenden Größen μ_g und $\Delta\mu$ höchst unbefriedigend. Eine Möglichkeit Informationen über ihre gegenseitigen Abwinklungen zu erhalten, bieten Verbindungen die folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Das Molekül oder der Komplex muss in einer starren Konformation vorliegen, so dass seine Orientungsverteilung im elektrischen Feld durch sein definiertes Grundzustandsdipolmoment, welche die Polarisierbarkeitsbeiträge überwiegt, bestimmt wird.

2. Es muss mindestens zwei separierte Absorptionsbanden im zugänglichen Spektralgebiet besitzen, die durch Übergänge mit verschiedenen Übergangsmomenten bestimmt sind. Größen, die zu diesen Übergängen gehören, werden im weiteren Verlauf durch einen Exponent ($i = \text{I, II, III...}$) gekennzeichnet.

Da das Grundzustandsdipolmoment beim Vorliegen einer Spezies immer gleich ist, egal welchen der verschiedenen Übergänge man untersucht, lässt sich somit durch Vergleich der Werte von $(E^i - 6D^i)$ für die einzelnen Banden eine Abschätzung vornehmen:

$$\mu_g^{\parallel}(\alpha^i) = \mu_g \sqrt{P_2(\alpha^i)} = \frac{k_B T}{f} \sqrt{\frac{(E^i - 6D^i)}{2}} \quad i = \text{I, II, ...} \quad (4.87)$$

Jedes nach Gleichung (4.60) berechnetes Dipolmoment entspricht somit einem „scheinbaren“ Dipolmoment $\mu_g^{\parallel}(\alpha^i)$, welches kleiner bzw. gleich dem tatsächlich vorliegenden Moment ist. Es sollte dabei nicht vergessen werden, dass auch wenn beide separierten Übergänge im Molekül als Ergebnis die gleichen Koeffizienten $(E^i - 6D^i)$ haben, dies nur besagt, dass ihre Übergänge die gleiche Abwinklung zum Grundzustandsdipolmoment besitzen, jedoch nicht in einer Ebene liegen müssen, sondern auf Zylinderoberflächen um das Dipolmoment kreisen (Abb. 2-19):

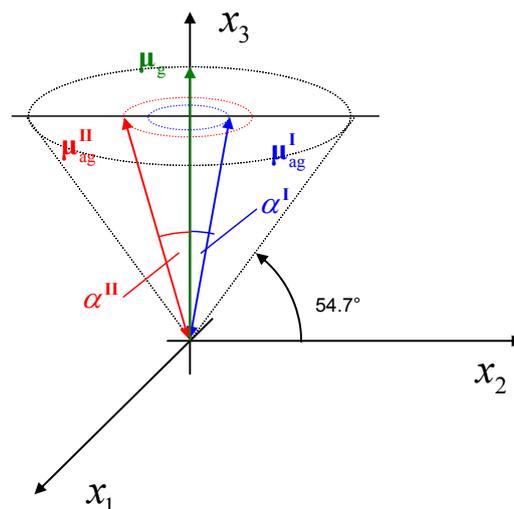


Abb. 2-19: Orientierung mehrerer Dipolübergangsmomente relativ zum Grundzustandsdipolmoment innerhalb eines Moleküles.

Über eine Quotientenbildung kann das Dipolmoment im Grundzustand eliminiert werden. Aus dem Verhältnis der Messwerte M^i folgt:

$$M^i = \frac{E^i - 6D^i}{E^1 - 6D^1} = \left(\frac{\mu_g^{\parallel}(i)}{\mu_g^{\parallel}(1)} \right)^2 = \frac{P_2(\alpha^i)}{P_2(\alpha^1)} = \frac{3 \cos^2 \alpha^i - 1}{3 \cos^2 \alpha^1 - 1}. \quad (4.88)$$

Dadurch erhält man Zugang zu den Winkeln α_1^i der Übergangsdipolmoments μ_{ag}^i in Abhängigkeit der Orientierung α^1 des Dipolübergangsmoments μ_{ag}^1 relativ zum Dipolmoment im Grundzustand μ_g :

$$\cos \alpha_1^i = \sqrt{\frac{1}{3} (2M^i P_2(\alpha^1) + 1)}. \quad (4.89)$$

bzw. in linearer Abhängigkeit:

$$\cos^2 \alpha_1^i = M^i \cos^2 \alpha^1 + \frac{1 - M^i}{3} \quad (4.90)$$

Unter der gerechtfertigten Annahme, dass das größte bestimmte μ_g^{\parallel} dem tatsächlichen Wert am ehesten entspricht, lassen sich untere Grenzen der Winkel α_1^i für alle anderen Dipolübergangsmomente μ_{ag}^i relativ zu μ_g abschätzen (Abb. 2-20):

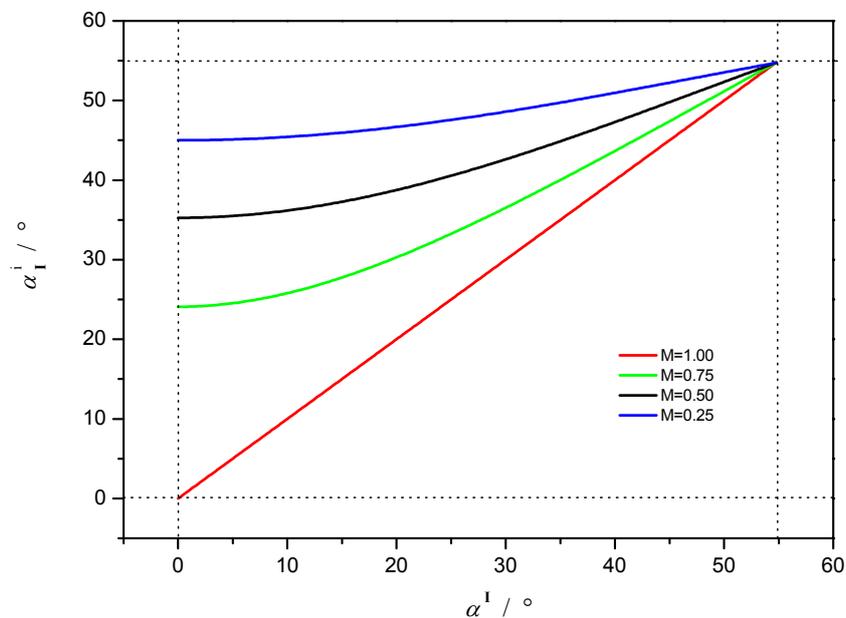


Abb. 2-20: Der Winkel α_1^i in Abhängigkeit von α^1 für $M = 1$ (—), 0.75 (—), 0.50 (—) und 0.25 (—) beim Vergleich zweier Banden mit $(E - 6D) > 0$ im Intervall von $\alpha^1 = 0^\circ \dots 54.7^\circ$.

Unter Berücksichtigung der Art des Vorzeichens des Orientierungsbeitrags:

$$(E - 6D) > 0 \quad 0^\circ < \alpha \leq 54.7^\circ$$

$$(E - 6D) < 0 \quad 54.7^\circ < \alpha \leq 90^\circ$$

erhält man zwar nicht die absolute Größe des Winkels α^i aber zumindest ein engeres Intervall, das als Indikator für die relative Orientierung von Chromophoren Gruppen in einem Molekül bzw. Komplex dienen kann. Es lässt sich für den Vektor des Dipolübergangsmoments μ_{ag} nur seine Orientierung α zur μ_g nicht aber seine Richtung bestimmen und dementsprechend sind die Winkel α und $(180^\circ + \alpha)$ äquivalent.

2.4.9 Bandenüberlagerung

Oft können bei einer Wellenzahl $\tilde{\nu}$ verschiedener Übergänge (k) in einem oder mehreren Molekülen (i) innerhalb der Probe angeregt werden, so dass es zu einer Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden im untersuchten Spektralgebiet kommt. Diese Problematik wurde von Labhart^[76] und Liptay^[69] anhand von Spezialfällen in der Literatur diskutiert. Die Auswertung nach Gl. (4.1) ist dementsprechend nicht mehr zulässig und meistens sind die einzelnen Bandenformen $\varepsilon^k(\tilde{\nu})$ der verschiedenen Übergänge, und damit die Bestimmung von $t^k(\tilde{\nu})$ und $u^k(\tilde{\nu})$, nicht möglich. Für die Interpretation der Elektrochromie solcher Systeme bietet sich grundsätzlich die Einteilung in zwei Kategorien an, je nachdem ob die sich überlagernden Absorptionsbanden ihren Ursprung in einer bzw. mehreren Komponenten (i) der Probe haben.

2.4.9.1 Bandenüberlagerung von Übergängen einer Spezies

Liegen im untersuchten Spektralgebiet mehrere Übergänge (k) einer Spezies vor, so setzt sich der experimentell bestimmbare Extinktionskoeffizient der Probe $\varepsilon(\tilde{\nu})$ aus einer Summe der einzelnen Beiträge $\varepsilon^k(\tilde{\nu})$ zusammensetzt:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \sum_k \varepsilon^k(\tilde{\nu}). \quad (4.91)$$

Jeder Übergang (k) liefert entsprechend Gl. (4.1) einen Beitrag $L^k(\tilde{\nu}, \varphi)$ zum elektrooptischen Antwortverhalten der Probe im Feld \mathbf{E} :

$$L^k(\tilde{\nu}, \varphi) = \frac{(\varepsilon^{\mathbf{E}}(\tilde{\nu}, \varphi) - \varepsilon(\tilde{\nu}))^k}{\varepsilon^k(\tilde{\nu})} \frac{1}{\mathbf{E}^2}, \quad (4.92)$$

wobei angenommen werden darf, dass alle Übergänge vom gleichen Ausgangszustand (Grundzustand) $|N_n\rangle$ ausgehen. Damit ergibt sich für die Messgröße $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ der Probe:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) \varepsilon(\tilde{\nu}) = \sum_k L^k(\tilde{\nu}, \varphi) \varepsilon^k(\tilde{\nu}). \quad (4.93)$$

Analog zu Gl. (4.2) lässt sich für jeden Übergang:

$$L^k(\tilde{\nu}, \varphi) = A^k(\varphi) + \frac{1}{15} B^k(\varphi) t^k(\tilde{\nu}) + \frac{1}{15} C^k(\varphi) u^k(\tilde{\nu}), \quad (4.94)$$

mit den elektrooptischen Regressionsparametern $A^k(\varphi)$, $B^k(\varphi)$ und $C^k(\varphi)$ (Gln. (4.3) bis (4.8)) und der ersten $t^k(\tilde{\nu})$ bzw. zweiten Ableitung $u^k(\tilde{\nu})$ der k-ten Absorptionsbande entsprechend Gln. (2.122) und (2.123) definieren. Für die Analyse einer überlagerten Bandenstruktur einer Spezies in der Probe ist somit die Kenntnis der einzelnen Bandenformen $\varepsilon^k(\tilde{\nu})$ der Übergänge (k) unerlässlich.

2.4.9.2 Bandenüberlagerung von Übergängen verschiedener Spezies

Liegt eine Überlagerung von Übergängen (k) mehrerer Spezies (i) bzw. Konformere einer Spezies der Konzentration c_i innerhalb einer Probe der Schichtdicke d im gleichen Spektralgebiet vor, so setzt sich das Absorptionsspektrum $E(\tilde{\nu})$ der Probe entsprechend:

$$E(\tilde{\nu}) = \sum_i E_i(\tilde{\nu}) \quad (4.95)$$

zusammen. Die Antwort der Probe im EOA-Spektrometer nach Gl. (2.112) besteht aus einer Summe von Beiträgen $L_i \varepsilon_i c_i$ unterschiedlicher Moleküle und oder verschiedener Konformere bzw. Komponenten (i) in der Lösung. Im Rahmen des Lambert-Beerschen Gesetzes muss Gl. (2.112) wie folgt abgeändert werden zu:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) E(\tilde{\nu}) = \left[E^E(\tilde{\nu}, \varphi) - E(\tilde{\nu}) \right] \frac{1}{E^2} = \sum_i L_i(\tilde{\nu}, \varphi) \varepsilon_i(\tilde{\nu}) c_i d \quad (4.96)$$

mit $L(\tilde{\nu}, \varphi) E(\tilde{\nu})$, dem EOA-Spektrum als Mittelwert aller Beiträge einzelner Spezies (i) gewichtet mit ihrer Konzentration c_i und ihrer Extinktion in Lösung entsprechend:

$$E_i(\tilde{\nu}) = \sum_i \varepsilon_i(\tilde{\nu}) c_i d, \quad (4.97)$$

mit ihrem jeweiligen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_i in Abwesenheit des externen elektrischen Felde. $L_i(\tilde{\nu}, \varphi)$ steht für den Elektrodichroismus jeder Komponente bzw. jedes Konformers i. Dabei werden Beiträge zur Konzentrationsänderungen auf Grund der Elektrostriktion des Lösungsmittels vernachlässigt. Jede Spezies, sei sie eine eigenständige Komponente der Probe oder nur ein unterschiedliches Konformer besitzt mehrere Übergänge k, die sich Überlagern analog Gl. (4.91) zu:

$$\varepsilon_i(\tilde{\nu}) = \sum_{k=1}^n \varepsilon_i^k(\tilde{\nu}). \quad (4.98)$$

Nach Gl. (4.2) lässt sich somit der Beitrag $(\varepsilon^E(\varphi, \tilde{\nu}) - \varepsilon(\tilde{\nu}))^k$ der k-ten Absorptionsbande einer Komponente (i) zum EOA-Spektrum definieren durch:

$$L_i^k(\tilde{\nu}, \varphi) = \frac{(\varepsilon^E(\tilde{\nu}, \varphi) - \varepsilon(\tilde{\nu}))_i^k}{\varepsilon_i^k(\tilde{\nu})} \frac{1}{E^2}, \quad (4.99)$$

bzw.:

$$L_j^k(\tilde{\nu}, \varphi) = A^k(\varphi) + \frac{1}{15} B^k(\varphi) t^k(\tilde{\nu}) + \frac{1}{15} C^k(\varphi) u^k(\tilde{\nu}). \quad (4.100)$$

Des Weiteren hängt jeder Beitrag zu $L(\tilde{\nu}, \varphi) E(\tilde{\nu})$ einer Komponente (j) von der Orientierung α^k ihres k-ten Übergangsdipolmoments zum Grundzustandsmoment des Moleküles ab (vgl. Gl. (4.53)). Für die Analyse überlagerter Bandenstrukturen ist somit die Kenntnis der Bandenformen der einzelnen Übergänge sowie die Konzentration der einzelnen Spezies im

Voraus zu bestimmen. In Kapitel 2.4.9, S. 77 wird diese Problematik anhand experimenteller Beispiele eingehender diskutiert und es sei auf die Arbeit von Heck et. al.^[77] verwiesen.

2.5 Temperaturabhängige EOA-Spektroskopie

Die nachfolgenden Ausführungen wurden ohne Änderungen der Dissertation von Dr. S. Lebus^[78] entnommen und sind hier der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Führt man temperaturabhängige EOAM an flüssigen Lösungen durch, so kann man weitere Größen bzw. die Dipolmomenten im Grund- und Anregungszustand genauer bestimmen.^[69, 78] Die Änderung der Temperatur kann bei Molekülen mit inneren Freiheitsgraden zu einer Veränderung ihrer Eigenschaften führen, die sich in der Temperaturabhängigkeit der elektrooptischen Koeffizienten äußert.

Die apparativen Eigenschaften, wie die Dichtigkeit der Messzelle, und sowie die Löslichkeitsprobleme der Substanzen bei tieferen Temperaturen in unpolaren Lösungsmitteln bieten nur einen kleinen Temperaturbereich für die experimentelle Durchführung. Die Koeffizienten werden deshalb zweckmäßigerweise um $T_0 = 298$ K entwickelt. E zeigt eine signifikante quadratische Abhängigkeit von der Temperatur während F eine lineare Abhängigkeit zeigen:

$$E(T) = E_{T_0} + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{T_0} (T - T_0) + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_{T_0} (T - T_0)^2 + \dots \quad (5.1)$$

$$F(T) = F_{T_0} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T_0} (T - T_0) + \dots \quad (5.2)$$

G lässt sich gemäß Gl. (5.2) analog linear um T_0 entwickeln. Führt man wieder die Näherungen ein, dass die Übergangsmomente und Dipolmomente bei den Merocyaninen weitestgehend parallel liegen und $\mathbf{R}^{(2)} \approx 2\mathbf{R}^{(1)}$ so kommen nur Komponenten entlang der Dipolachse zum Tragen und es folgt für Gl. (2.126):

$$E = \frac{1}{(k_B T_0)^2} \left[2 \left(f \mu_g \right)_{T_0}^2 \right] + \frac{1}{k_B T_0} \left[2 \left(f \alpha_g \right)_{T_0} \right] + 6(D)_{T_0} \quad (5.3)$$

Es folgt für die Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{T_0} &= \frac{4}{(k_B T_0)^2} \left[(f)_{T_0} (\mu_g)_{T_0}^2 \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{T_0} + (f)_{T_0}^2 (\mu_g)_{T_0} \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_{T_0} - (f \mu_g)_{T_0}^2 T_0^{-1} \right] \\ &+ \frac{1}{k_B T_0} \left[2(\alpha_g)_{T_0} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{T_0} - 2 T_0^{-1} (f \alpha_g)_{T_0} \right] + 6 \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{T_0}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Stehen Information zu α_g durch Refraktionsmessungen zur Verfügung oder lassen sich diese Terme auf Grund ihrer Größe Vernachlässigen dann kann eine Aussage über μ_g bzw. $(\partial \mu_g / \partial T)_{T_0}$ getroffen werden. Ansonsten kann für hinreichend starre Systeme die Komponente α_g bestimmt werden. Der elektrooptische Koeffizient F kann nach Gl. (2.127) wie auch G unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeitsänderung wie folgt dargestellt werden:

$$F = \frac{1}{k_B T_0} \left[(f^2 \mu_g \Delta \mu)_{T_0} + \frac{1}{2} (f^2 \Delta \alpha)_{T_0} \right] + (R^{(1)} f \Delta \mu)_{T_0} \quad (5.5)$$

Die Temperaturabhängigkeit stellt sich wie folgt dar:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T_0} &= \frac{1}{k_B T_0} \left[(\mu_g \Delta \mu)_{T_0} \left(\frac{\partial f^2}{\partial T}\right)_{T_0} + (f^2 \Delta \mu)_{T_0} \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_{T_0} \right. \\ &+ (f^2 \mu_g)_{T_0} \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_{T_0} - T_0^{-1} (f^2 \mu_g \Delta \mu)_{T_0} \left. \right] + \frac{1}{2} (\Delta \alpha)_{T_0} \left(\frac{\partial f^2}{\partial T}\right)_{T_0} \\ &+ (R^{(1)})_{T_0} \left[(\Delta \mu)_{T_0} \left(\frac{\partial f^2}{\partial T}\right)_{T_0} + (f)_{T_0} \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_{T_0} \right]. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Ist die Dipoldifferenz an sich temperaturunabhängig so lassen sich $\Delta \mu$ und $\Delta \alpha_g$ hierdurch bestimmen. Ansonsten erhält man zu ihnen nur Zugang, wenn H und I bei der elektrooptischen Analyse signifikant genug sind. H und I zeigen allein auf Grund ihrer Feldkorrekturen eine Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T_0} 2(f)_{T_0} (\Delta \mu)_{T_0}^2 \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{T_0}. \quad (5.7)$$

Eine analoge Beziehung findet sich auch für I und bietet eine quantitative Überprüfung des verwendeten molekularen Modells für die Feldkorrektur.

2.6 Modelle zur Beschreibung lokaler Felder

Die in dieser Arbeit aufgeführten Darstellungen der Behandlung lokaler Felder beruhen auf den Darstellungen von Wortmann^[51] und wurden ohne Änderungen verwendet.

Seit Anfang des letzten Jahrhunderts ist der Einfluss elektrischer Felder auf die Absorptionseigenschaften von Atomen aber auch Molekülen in der flüssigen aber auch Gasphase bekannt.^[58] Onsager entwickelte in den 1930er ein Modell zur Quantifizierung der Felder die am Ort eines gelösten Moleküles wirken im Rahmen eine Kontinuums-Theorie.^[79, 80] Dieses lokale Feld unterscheidet sich erheblich gegenüber dem im Mittel wirkenden Maxwellfeld im Medium je nach Polarität der gelösten Verbindung. Es resultiert aus einer Nahordnung der das Molekül umschließenden Lösungsmittelmoleküle auf Grund seines permanenten Dipolmoments μ_g und der Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors $\underline{\alpha}$.

Zum korrekten Vergleich molekularer Größen und damit für die Anwendung in Materialien ist somit auf die Angabe und Grad der Feldkorrektur genauestens zu achten (Gl. (6.24)).^[27]

2.6.1 Die Onsager Kontinuums-Theorie

Nach dem Onsager-Modell wird das Lösungsmittel als ein isotropes dielektrisches Kontinuum angesehen, in dem sphärische Hohlräume mit Radius a mit als Punktdipolen approximierten Molekülen besetzt sind. Das auf den Punktdipol einwirkende lokale Feld \mathbf{E}^L setzt sich additiv aus einem Hohlraumfeld \mathbf{E}^H und dem Reaktionsfeld \mathbf{E}^R zusammen:

$$\mathbf{E}^L = \mathbf{E}^H + \mathbf{E}^R. \quad (6.1)$$

Das Hohlraumfeld resultiert aus den Ladungen auf der Oberfläche der Kavität entsprechend der Stärke des externen auf das Medium einwirkenden Feldes \mathbf{E} :

$$\mathbf{E}^H = f^H \mathbf{E}, \quad (6.2)$$

während das Reaktionsfeld den Einfluss des Moleküles durch sein Gesamtdipolmoment \mathbf{p}_g :

$$\mathbf{p}_g = \boldsymbol{\mu}_g + \underline{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{E}^L \quad (6.3)$$

auf das Lösungsmittelkontinuum beschreibt:

$$\mathbf{E}^R = f^R \mathbf{p}_g = f^R (\boldsymbol{\mu}_g + \underline{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{E}^L) \quad (6.4)$$

f^H und f^R stehen hierbei für die statischen Hohlraum- und Reaktionsfeldfaktoren:

$$f^H = \frac{3 \varepsilon_r}{2 \varepsilon_r + 1}, \quad (6.5)$$

$$f^R = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{(2 \varepsilon_r + 1)}, \quad (6.6)$$

mit ε_0 als Permittivität des Vakuums, ε_r der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und a dem sogenannten Onsager-Radius des Hohlraums. Für anisotrope Systeme müssen zur Beschreibung von $\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}$ und $\underline{\mathbf{f}}$ Tensoren verwendet werden. Da im Rahmen dieser Arbeit isotrope Systeme diskutiert werden kann, kann man die Skalare ε_r und f verwenden. Ebenso verfährt man mit dem Polarisierbarkeitstensor $\underline{\boldsymbol{\alpha}}$. Dabei wurde angenommen, dass das Molekül ausreichende Symmetrie besitzt, um die Molekülachsen so wählen zu können, dass sie mit den Halbachsen des Lösungsmittelhohlraumes und des Polarisierbarkeitsellipsoids zusammenfallen. Somit lässt sich die statische Polarisierbarkeit α_0 verwenden. In einer verfeinerten Variante lässt sich der Hohlraum auch durch Halbachsen eines Ellipsoiden Körpers ausdrücken, der der wahren Molekülgeometrie eher entspricht.^[43, 81] Allerdings ist die Bestimmung zuverlässiger Werte für diese Halbachsen beliebig kompliziert, so dass man sich oft einer Näherung bedient (siehe Kapitel 2.6.2). Fallen die Halbachsen des Polarisierbarkeitsellipsoid mit denen des Hohlraums zusammen, wie es für viele Moleküle geeigneter Symmetrie gerechtfertigt ist, dann lässt sich mit folgender Kurznotation:

$$F^R = \frac{1}{1 - f^R \alpha_0} \quad (6.7)$$

das Gesamtdipolmoment \mathbf{p}_g im lokalen Feld ausdrücken durch:

$$\mathbf{p}_g = F^R \boldsymbol{\mu}_g + \alpha_0 f^H F^R \mathbf{E}. \quad (6.8)$$

Für das gesamte lokale Feld am Ort des Moleküles ergibt sich daher nach Gl. (6.1):

$$\mathbf{E}^L = f^H \mathbf{E} + f^R F^R \boldsymbol{\mu}_g + \alpha_0 f^R f^H F^R \mathbf{E} \quad (6.9)$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass einige Lösungsmittel, wie z.B. 1,4-Dioxan, Abweichungen zu den eben ausgeführten Darstellungen auf Grund von Quadrupolmomenten aufweisen. Es lassen sich dann empirische mikroskopische Permittivitäten ϵ_m für diese Lösungen aufstellen.^[59]

$$\text{1,4-Dioxan} \quad \epsilon_r = 2.209 \quad \rightarrow \quad \epsilon_m = 6.000 \quad (6.10)$$

und entsprechend der Permittivitäten in Gl. (6.5)ff verwenden.

2.6.2 Das Onsager-Lorentz-Modell

Durch bekannte Daten des Lösungsmittels lässt sich eine gute Näherung für die Dimensionen der Kavität sowie die Polarisierbarkeit des Moleküles finden, die durch die Reaktionsfeldfaktoren und das induzierte Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \underline{\alpha} \mathbf{E}^R \quad (6.11)$$

die Lösung der Gleichungen erschweren bzw. unmöglich gestalten. Auf dem sphärische Onsager Modell aufbauend verwendet man die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels an Stelle dessen des gelösten Moleküles wie es durch die Clausius-Mosotti-Beziehung^[43] bestimmbar ist:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha_0}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (6.12)$$

mit n als Brechungsindex. Diese Substitution wird für viele Moleküle nur eine grobe Näherung darstellen, bedingt aber kleinere systematische Fehler als die schwer bestimmbar GröÙen von Halbachsen des Hohlraums bzw. die Polarisierbarkeit des Moleküles. Es gibt sich daraus für die Feldfaktoren:

$$F^R = \frac{2\epsilon_r + 1}{2\epsilon_r + n^2} \frac{n^2 + 2}{3} \quad (6.13)$$

bzw. ihre Produkte für polare:

$$\left(f^{\text{R}} F^{\text{R}}\right)_{\text{pol}} = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{d}{M} N_{\text{A}} \frac{2(\epsilon_r - 1)(n^2 + 2)}{(2\epsilon_r + n^2) \cdot 3} \quad (6.14)$$

und unpolare Lösungsmittel

$$\left(f^{\text{H}} F^{\text{R}}\right)_{\text{unpol}} = \frac{\epsilon_r + 2}{3}. \quad (6.15)$$

Was dem Lorentz-Faktor entspricht. Für Lösungsmittel mit einer mikroskopische Permittivität wie z.B. 1,4-Dioxan enthält man:

$$\left(f^{\text{H}} F^{\text{R}}\right)_{\text{Dioxan}} = \frac{\epsilon(2\epsilon_m + 1)(n^2 + 2)}{(2\epsilon_m + n^2)(2\epsilon + 1)}. \quad (6.16)$$

Eine detaillierte Behandlung mit ausführlicher Herleitung dieser Thematik findet sich bei Matschiner.^[82]

2.6.3 Solvatochromie

Die in den vorangegangenen Kapiteln 2.6.1f gefunden Beziehungen erklären anschaulich die Stabilisierung eines dipolaren Chromophoren in flüssiger Lösung im Grundzustand auf Grund des Reaktionsfeldes \mathbf{E}^{R} :

$$W_{\text{g}}(\mathbf{E}^{\text{R}}) = W_{\text{g}}(\mathbf{0}) - \boldsymbol{\mu}_{\text{g}} \mathbf{E}^{\text{R}} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{E}}^{\text{R}} \underline{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{g}} \mathbf{E}^{\text{R}} - \dots \quad (6.17)$$

Die Änderung der Absorptionseigenschaften wie Bandenlage und -form lassen sich allerdings nur unter Berücksichtigung einiger weiterer Näherungen für den Anregungszustand treffen. Eine Ausführliche Behandlung dieser Thematik findet sich bei Liptay^[45, 70] und es sollen hier nur die Grundlagen und verwendeten Beziehungen vorgestellt werden.

Eine besondere Eigenschaft von Reaktionsfeldern ist neben ihrer erheblichen Größe ($\mathbf{E}^{\text{R}} \approx 10^8 \text{ V m}^{-1}$) im Vergleich zu externen elektrischen Feldern die Tatsache, dass sie sich immer parallel zu dem herrschenden Gesamtdipolmoment des Moleküles aufbauen und es somit keine Winkelabhängigkeiten gibt:

$$\mathbf{p}_{\text{g}} \parallel \mathbf{E}^{\text{R}} \quad (6.18)$$

(vgl. Kapitel 2.4.5, S. 63). Dennoch sind die Einflüsse die sie auf das Übergangsmoment und damit die Intensität einer Absorptionsbande haben eher unbedeutend und werden im weiteren Verlauf nicht ausführlich diskutiert.^[45, 69] Allerdings besitzt ein Molekül im Anregungszustand meistens ein anderes Dipolmoment, so dass eine Zerlegung des Reaktionsfeldes in Beiträge der Orientierung \mathbf{E}^{RO} und der Elektronenpolarisation \mathbf{E}^{RE} angebracht sind:

$$\mathbf{E}_g^{\text{R}} = \mathbf{E}_g^{\text{RO}} + \mathbf{E}_g^{\text{RE}} . \quad (6.19)$$

Unmittelbar nach der Anregung befindet sich nicht nur das Molekül sondern auch die sie umgebende Lösungsmittelhülle in einem Franck-Condon Zustand mit endlicher Lebensdauer, so dass sich das Reaktionsfeld \mathbf{E}_a^{R} im Anregungszustand wie folgt zusammensetzt:

$$\mathbf{E}_a^{\text{R}} = \mathbf{E}_a^{\text{RO}} + \mathbf{E}_a^{\text{RE}} . \quad (6.20)$$

Nur die Elektronenpolarisation des Lösungsmittelkäfigs:

$$\mathbf{E}_a^{\text{RE}} = f^{\text{R}\omega} \boldsymbol{\mu}_a \quad (6.21)$$

nicht aber seine Orientierungsverteilung kann dem schnellen Prozess der Absorption folgen. Der Anregungszustand wird dementsprechend anders stabilisiert und es kommt zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Permittivität und Brechungsindex des Lösungsmittels und der Dipolmomente in den Zuständen:

$$h c_0 \tilde{\nu}_{\text{ag}} = h c_0 \tilde{\nu}_{\text{ag}}^0 - \frac{1}{2} f^{\text{R}\omega} \Delta\mu^2 - f^{\text{R}} \mu_g \Delta\mu , \quad (6.22)$$

mit:

$$f^{\text{R}\omega} = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \frac{2(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} . \quad (6.23)$$

Hierbei beschreibt $\tilde{\nu}_{\text{ag}}^0$ die Lage des Absorptionsmaximums der Bande in der Gasphase bzw. im Lösungsmittel $\tilde{\nu}_{\text{ag}}$ und $\Delta\mu$ die Dipoldifferenz. Für die Analyse wird zumeist $\tilde{\nu}_{\text{ag}}$ gegen f^{R} aufgetragen, wobei man als Näherung $f^{\text{R}\omega}$ konstant auf Grund der kleinen Unterschiede der Brechungsindizes n von Lösungsmitteln setzt.

Des Weiteren benötigt man das Dipolmoment im Grundzustand und den Onsager-Radius a , wie sie durch Permittivitätsmessungen zugänglich sind. Man erhält lineare Abhängigkeiten des Maximums der Absorption $\tilde{\nu}_{\text{ag}}$ von f^{R} , deren Steigungen durch das Vorzeichen der

Dipoldifferenz bei steigender Lösungsmittelpolarität bestimmt wird. Je nachdem welcher der beiden Zustände auf Grund der Größe seines Dipolmoments stärker stabilisiert wird, kommt es zu einer bathochromen oder hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande.

Neben dem hier beschriebenen Verfahren nach Liptay^[83] gibt es noch weitere berühmte Beispiele und Verfahren zur Analyse der lösungsmittelabhängigen Bandenverschiebung. Es soll der Brooker Farbstoff^[84] mit einer positiven Solvatochromie (χ_R Skala, Bathochrome Verschiebung mit steigender Lösungsmittelpermittivität) und besonders ein Farbstoff von Reichard^[85] mit einer deutlichen negativen Solvatochromie ($E_T(30)$ Skala, Hypsochrome Verschiebung mit steigender Lösungsmittelpermittivität) genannt werden.

Abschließend bleibt hervorzuheben, dass die Korrekturen molekularer Größen um entsprechende Feldfaktoren je nach verwendetem Lösungsmittel und externem elektrischen Feld nicht zu unterlassen sind und der Grad ihre Stufe mit anzugeben sind:

$$\bar{\bar{\mu}}_g = f^H \bar{\mu}_g = f^H F^R \mu_g. \quad (6.24)$$

$\bar{\bar{\mu}}_g$: Effektives Dipolmoment unter Einfluss des Lösungsmittels und externer elektrischer Felder

$\bar{\mu}_g$: Dipolmoment unter Einfluss des Lösungsmittels

μ_g : Dipolmoment für die Gasphase

Außerdem stellt die Solvatochromie neben der deutlich exakteren elektrooptischen Absorptionsmessung die einzige experimentelle Methode zur Bestimmung der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ dar. Die EOAM zeichnet sich durch ihren deutlich kleineren Substanz- bzw. Materialbedarf sowie der gleichzeitigen Bestimmung des Grundzustandsdipolmoments μ_g aus.

2.7 Materialeigenschaften

Als Masszahl für die Effizienz eines organischen Farbstoffes für die Verwendung in photorefraktiven bzw. elektrooptische Materialien dient die molare Kerr Gütezahl FOM_0^{Kerr} ^[86] extrapoliert auf unendliche Wellenlänge, die nach Wortmann et. al.^[87] sich wie folgt durch den

Orientierungsverstärkung ($2\mu_g^2\delta\alpha_0/k_B T$) und zu kleineren Teilen (<25 %) durch den linearen elektrooptischen Effekt ($9\mu_g\beta_0$) ausdrücken lässt^[26]:

$$FOM_0^{Kerr} = \frac{1}{M} \left(9\mu_g\beta_0 + 2\mu_g^2 \frac{\delta\alpha_0}{k_B T} \right). \quad (7.1)$$

Neben dem Dipolmoment im Grundzustand μ_g sind die Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ sowie die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 in dessen Richtung von μ_g von entscheidender Bedeutung. Des Weiteren beschreibt die reziproke Abhängigkeit von der molaren Masse M die Packungsdichte und damit die Raumerfüllung im Material. Die Optimierung zielt deswegen auf ungeladene hochpolare Push-Pull-Systeme, wie Merocyanine, ab, die von Wortmann und Würthner eingehend in Hinblick auf ihre Struktur-Wirkung Beziehung untersucht wurden.^[14, 26, 88-91]

2.7.1 (Hyper-)Polarisierbarkeiten

Merocyanine setzen sich aus einer Akzeptor- und Donor-Einheiten zusammen, die durch ein variables π -System verbunden sind. Nach einem störungstheoretischen Zwei-Niveau-Modell (ZNM) für eindimensionale Chromophore^[14, 87, 92] und unter der Annahme, dass die Dipolmomente von Grund- bzw. Anregungszustand sowie das Dipolübergangsmoment parallel liegen, lässt sich eine Abschätzung der (Hyper-)Polarisierbarkeiten vornehmen:

$$\delta\alpha_0 = \frac{2\mu_{ag}^2\lambda_{ag}}{hc_0}, \quad (7.2)$$

$$\beta_0 = \frac{6\mu_{ag}^2\Delta\mu\lambda_{ag}^2}{(hc_0)^2}. \quad (7.3)$$

Hierbei beschreiben c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, h das Planksche Wirkungsquantum, λ_{ag} die Lage des kurzwelligsten Absorptionsmaximums sowie μ_{ag} für das Dipolübergangsmoment des kurzwelligsten Übergangs und $\Delta\mu$ die Dipoldifferenz. Selbst für Farbstoffe, welche die Parallelität ihrer Momente nicht streng erfüllen, bieten diese Formeln eine gute Abschätzung der (Hyper-)Polarisierbarkeiten $\delta\alpha_0, \beta_0$.

2.7.2 Zwei-Zustands-Zwei-Zentrenmodell

Einen qualitativeren Blick auf die Problematik bietet in Anlehnung an Mulliken^[93], Barzoukas^[94] und Oudar^[92, 95] die Anwendung eines Zwei-Zentren-Modells (ZZM) mit dem damit verbundenen Parameter c^2 . Dieser wurden in Hinblick der NLO von Wolff und Wortmann^[96] eingeführt. In Anlehnung der in dieser Arbeit ausgeführten Herleitungen wird im Folgenden eine verkürzte Darstellung vorgenommen.

Als einfachstes Modell lassen sich NLO-Chromophore als eindimensionale Push-Pull-Systeme, bestehend aus einer Donor- und Akzeptor-Einheit im Abstand l , auf Grund des sie verbindenden π -Systems, auffassen.

Diese Molekülorbitale (MO: ψ_1, ψ_2) können durch Linearkombinationen mit dem Linearkombinationsparameter c , welcher zwischen 0 und 1 variiert, aus Atomorbitalen (AO: ϕ_1, ϕ_2) konstruiert werden:

$$\psi_1 = c \phi_1 + \sqrt{1-c^2} \phi_2, \quad (7.4)$$

$$\psi_2 = \sqrt{1-c^2} \phi_1 - c \phi_2. \quad (7.5)$$

Dies ist vergleichbar mit der Einführung des MIX Parameters, der von Barzoukas eingeführt wurde.^[97] Das doppelt besetzte HOMO des Grundzustands $|g\rangle$, sowie das nach Anregung einfach besetzte LUMO im Singulettzustand, entsprechend dem Anregungszustand $|a\rangle$, lassen sich wie folgt beschreiben durch:

$$\text{HOMO: } \psi_1^2 \quad (7.6)$$

$$\text{LUMO: } \psi_1^1 \psi_2^1 \quad (7.7)$$

Für die optische Anregung betrachtet man ausschließlich diese zwei elektronische Zustände. Im Rahmen dieses Modells lassen sich die Dipoldifferenz und das Dipolübergangsmoment durch Verwenden des Dipoloperators $\hat{\mu} = e l / 2$, mit e als Elementarladung, durch einfach Ausdrücke für die molekularen Größen:

$$\mu_{\text{ag}} = e l c \sqrt{1-c^2}, \quad (7.8)$$

$$\Delta\mu = e l (1-2c^2), \quad (7.9)$$

beschreiben.

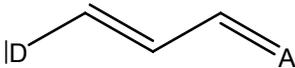
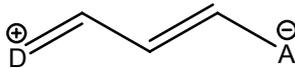
2.7.3 Qualitative Trends zur Optimierung von Molekülen (c^2)

Aus den experimentell zugänglichen Größen $\Delta\mu$ und μ_{ag} der Farbstoffe lässt sich im Rahmen dieses vereinfachten Modells zur Charakterisierung von NLO-Chromophoren das Quadrat des Parameters c^2 nach Wortmann^[98] wie folgt berechnen:

$$c^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta\mu}{\sqrt{4\mu_{\text{ag}}^2 + \Delta\mu^2}} \right). \quad (7.10)$$

Dieser Parameter beschreibt den elektronischen Grundzustand des π -konjugierter Systeme:

Tabelle 2.5: Klassifizierung konjugierter Polyene durch den Parameter c^2 .

		
$c^2 = 0$	$c^2 = 0.5$	$c^2 = 1$
$\Delta\mu > 0$	$\Delta\mu \approx 0$	$\Delta\mu < 0$
polyenartig	cyaninartig	betainartig
unpolar	delokalisierte π -Elektronen	polarisiert

Die Auftragung der Momente gegen das Quadrat des Resonanzparameters c^2 zeigt deutlich den Übergang der Push-Pull Systeme von einer polyenartigen zu einer zwitterionischen Grenzstruktur (Abb. 2-21):

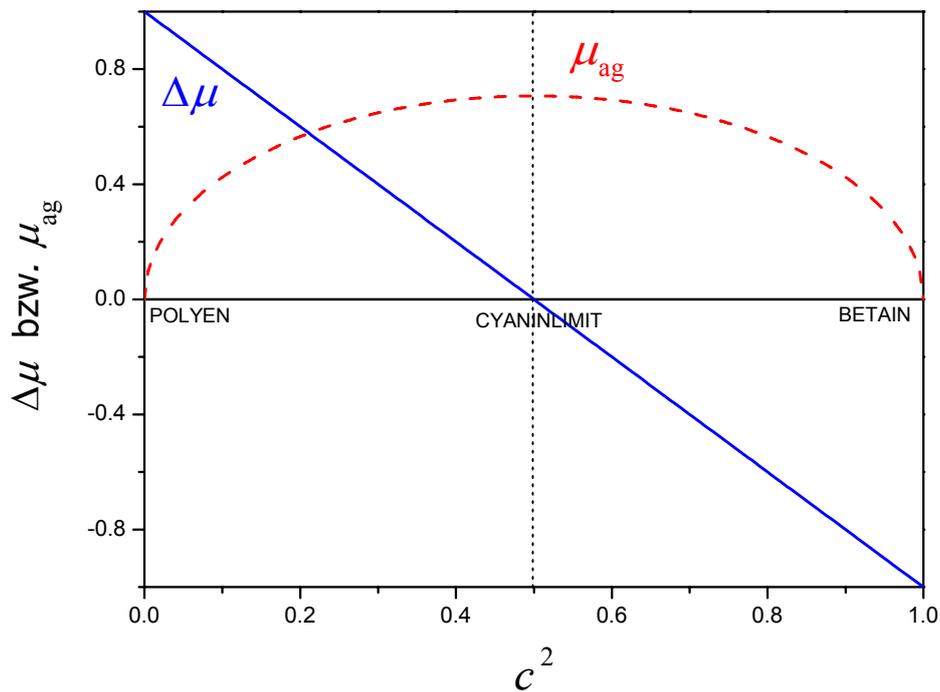


Abb. 2-21: μ_{ag} und $\Delta\mu$ in Einheiten von $e l$.

Aus einem polyenartigen Zustand wird der Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor im Grundzustand mit steigendem c^2 vollzogen. Dementsprechend fällt die Dipoldifferenz linear bis auf Null während das Übergangsmoment seinem Maximum bei $c^2 = 0.5$, dem sogenannten Cyaninlimit, zustrebt. Daraufhin fällt das Übergangsmoment wieder ab und die Dipoldifferenz steigt bei gewechselten Vorzeichen bis zum Zustand des Zwitterions, auch Betain genannt, an. Es wird deutlich, dass sich die molaren (Hyper-)Polarisierbarkeiten nicht unabhängig von einander durch Wahl von Donor, Akzeptor und π -System optimieren lassen (Abb. 2-22), weil sich das Dipolübergangsmoment und die Dipoldifferenz nicht gleichzeitig optimieren lassen.

Somit sollte man für die photorefraktive Anwendung Farbstoffe nahe oder beim Cyaninlimit suchen. Chromophore für die nicht-linear optische Anwendung hingegen sollten entweder ein c^2 von ca. 0.211 bzw. 0.789 aufweisen, da hier die Hyperpolarisierbarkeit β_0 maximal ist.

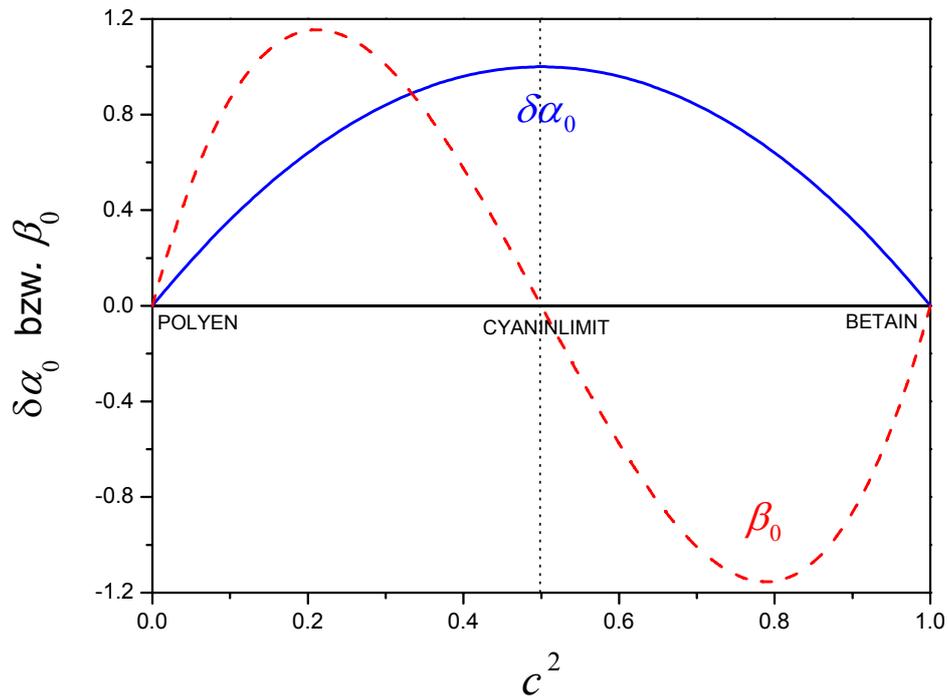


Abb. 2-22: $\delta\alpha_0$ und β_0 in Einheiten von $\lambda_{ag}/(hc_0)$ bzw. $\lambda_{ag}^2/(hc_0)^2$.

Es soll an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass der Parameter c^2 als Modellgröße nur ein Richtwert für die Optimierung von Farbstoffen und Komplexen sein kann. Die meisten Moleküle erfüllen auf Grund der fehlenden Symmetrie die strenge Bedingung:

$$\boldsymbol{\mu}_{ag} \parallel \boldsymbol{\mu}_g \parallel \boldsymbol{\mu}_a \quad (7.11)$$

des Zwei-Zentrenmodell nicht, um dem Bild des eindimensionalen Chromophors zu entsprechen. Dennoch hat c^2 sich als sehr hilfreiche Größe erwiesen, im Bestreben effiziente Chromophor-Systeme zu entwerfen.^[25] Durch UV/VIS- und EOA-Spektroskopie lässt sich somit neben der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) und der Feldinduzierten Frequenzverdopplung (EFISHG) ein experimenteller Zugang zu den molekularen Größen $\mu_g, \Delta\mu, \mu_{ag}, \delta\alpha_0, \beta_0$ und somit dem Parameter c^2 finden.

2.8 Das Exziton Modell

Schon seit Anfang des letzten Jahrhunderts sind Aggregationsphänomene von Farbstoffe auf Grund unterschiedlichster molekularer Wechselwirkungen bekannt. Diese resultieren aus langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, über Beiträge der Dispersion, welche die Nahordnung bestimmt, bis hin zu kovalent gebundenen Systemen. Das Auftreten von Dimeren oder supramolekularen Molekülverbänden lässt sich spektroskopisch durch eine Verschiebung und oder Aufspaltung der Absorptionsbanden nachweisen.

Diese spektroskopischen Veränderungen haben ihren Ursprung in der Exziton-Kopplung benachbarter chromophorer Einheiten entsprechend der Orientierung ihrer Übergangsdipolmomente.^[99] In organischen Molekülen bleiben die Elektronen am Molekül lokalisiert wohingegen sie in kristallinen anorganischen Materialien frei beweglich sind.^[100, 101] Zwei spezielle Grenzfälle sind für die Beschreibung der Exziton-Kopplung bei dipolaren Merocyaninen von besonderer Bedeutung:

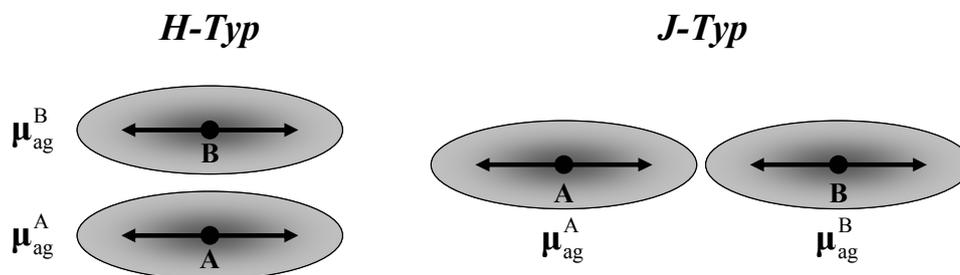


Abb. 2-23: Orientierung der Chromophore in einem Aggregat des *J-Typs* bzw. *H-Typs*.

Die Ovale symbolisieren hierbei die Molekülgestalt und die Doppelpfeile stellen die Übergangsmomentrichtung des untersuchten elektronischen Übergangs dar.

Der *J-Typ* wurde nach dem von Jelley^[102, 103] im Jahre 1936 untersuchten Aggregationsverhalten des Cyaninefarbstoffs Pseudoisocyanin (PIC) benannt, bei dem eine konzentrationsabhängige Rotverschiebung der Absorptionsbande beobachtet wird. Zeitgleich schloss Scheibe^[104] durch Experimente an strömenden Lösungen auf eine längliche Struktur der

sich stapelnden PIC-Moleküle. Diese Kopf-Schwanz-Orientierung steht im Kontrast zu der Seite-an-Seite-Anordnung (side-on) eines *H-Typ* Aggregates, wie man es bei zahlreichen dipolaren Merocyaninen finden konnte.^[39, 88, 105, 106] Diese weisen eine hypsochrome Verschiebung ihrer Absorptionsbande schon in verdünnten Lösungen auf. Es sei hervorgehoben, dass *J-Typ* und *H-Typ* Aggregate Spezialfälle von Strukturen bei der Exziton-Kopplung darstellen und es beliebig viele Zwischenformen geben kann.

Das Modell zur Beschreibung der Exziton-Kopplung molekularer Farbstoffverbände wurde von McRae und Kasha^[107, 108] aus der Theorie von Davydov^[100] aufgebaut und soll hier anhand Wechselwirkung zweier gleicher dipolarer Moleküle A und B in einem Dimer vorgestellt werden. Da die Wechselwirkung zwischen beiden Chromophore klein ist, geht man von einem Störungstheoretischen Ansatz, auf der Basis des ungestörten Systems aus. Der Grundzustand Ψ_g des ungestörten Systems lässt sich durch das Produkt der Wellenfunktionen ψ_g^A und ψ_g^B der einzelnen Chromophore beschreiben:

$$\Psi_g = \psi_g^A \psi_g^B. \quad (8.1)$$

Der Hamilton Operator des Dimeren setzt sich:

$$\hat{H} = \hat{H}^A + \hat{H}^B + \hat{V}^{AB} \quad (8.2)$$

aus denen der isolierten Moleküle (\hat{H}^A, \hat{H}^B) und einem Wechselwirkungspotential \hat{V}^{AB} zusammen, welches dem Störoperator entspricht. Er stellt ein Coulomb-Potential dar und entspricht der elektrostatischen Wechselwirkung im Rahmen einer Multipolentwicklung bis zum Dipol-Dipol-Glied. Die Energie des Dimeren im Grundzustand wird erniedrigt um den attraktiven Teil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen W :

$$W = \iint \psi_g^A \psi_g^B \hat{V}^{AB} \psi_g^A \psi_g^B d\tau^A d\tau^B \quad (8.3)$$

und entspricht:

$$E_g = E_g^A + E_g^B + W. \quad (8.4)$$

Gemäß der Phasenbeziehung lassen sich durch Überlagerung der Wellenfunktionen des Grundzustands ψ_g^i und Anregungszustands ψ_a^i der Moleküle i , die Wellenfunktion des Anregungszustands Ψ_a^\pm des Dimers folgendermaßen darstellen:

$$\Psi_a^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a^A \psi_g^B \pm \psi_g^A \psi_a^B). \quad (8.5)$$

Die Energien E^\pm der beiden angeregten Zustände ergeben sich zu:

$$E^\pm = E_g + E_a + W' \pm \eta, \quad (8.6)$$

wobei W' der Wechselwirkungsenergie jeweils eines Moleküles im angeregten Zustand mit dem Grundzustand des jeweils anderen entspricht und immer zu einer Erniedrigung von E_a^\pm führt:

$$W' = \iint \psi_a^A \psi_g^B \hat{V}^{AB} \psi_a^A \psi_g^B d\tau^A d\tau^B. \quad (8.7)$$

η ist der Exziton-Aufspaltungs-Term:

$$\eta = \iint \psi_a^A \psi_g^B \hat{V}^{AB} \psi_g^A \psi_a^B d\tau^A d\tau^B, \quad (8.8)$$

welcher die Delokalisierung der Anregungsenergie im Dimer beschreibt und die Entartung der Niveaus aufhebt. Nach der lokalen Anregung eines Chromophoren verteilt sich die Anregungsenergie auf Grund der Kopplung der Anregungszustände über das gesamte Aggregat, wie es allgemein einem Frenkel-Exziton^[109, 110] entspricht. Für die Anregung aus dem Grundzustand kann somit in zwei Zustände erfolgen und man benötigt hierfür die Energien ΔE^\pm :

$$\Delta E^\pm = E_a - E_g + W' - W \pm \eta, \quad (8.9)$$

Es sind aber nicht immer beide Übergänge erlaubt. Die Verschiebung einer Absorptionsbande und ob sie sich aufspaltet hängt somit ganz entscheidend von Größen W, W' und η ab. Die Exziton-Aufspaltung V_\pm

$$V_{\pm} = \Delta E^{+} - \Delta E^{-} = 2\eta. \quad (8.10)$$

hängt im Rahmen dieser Näherung von der relativen Orientierung der Dipolübergangsvektoren $(\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{A}}, \boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{B}})$ der Chromophore und deren Abstand \mathbf{r} ab:

$$V_{\pm} = 2\eta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \left[\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{A}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{B}} - 3(\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{A}} \cdot \hat{\mathbf{r}})(\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{B}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \right]. \quad (8.11)$$

$\hat{\mathbf{r}}$ symbolisiert hierbei den Einheitsvektor des Vektors \mathbf{r} zwischen beiden Punktdipolen. Für die beiden Aggregattypen, *J-Typ* und *H-Typ*, ergeben sich die folgenden Energie-Diagramme (Abb. 2-24):

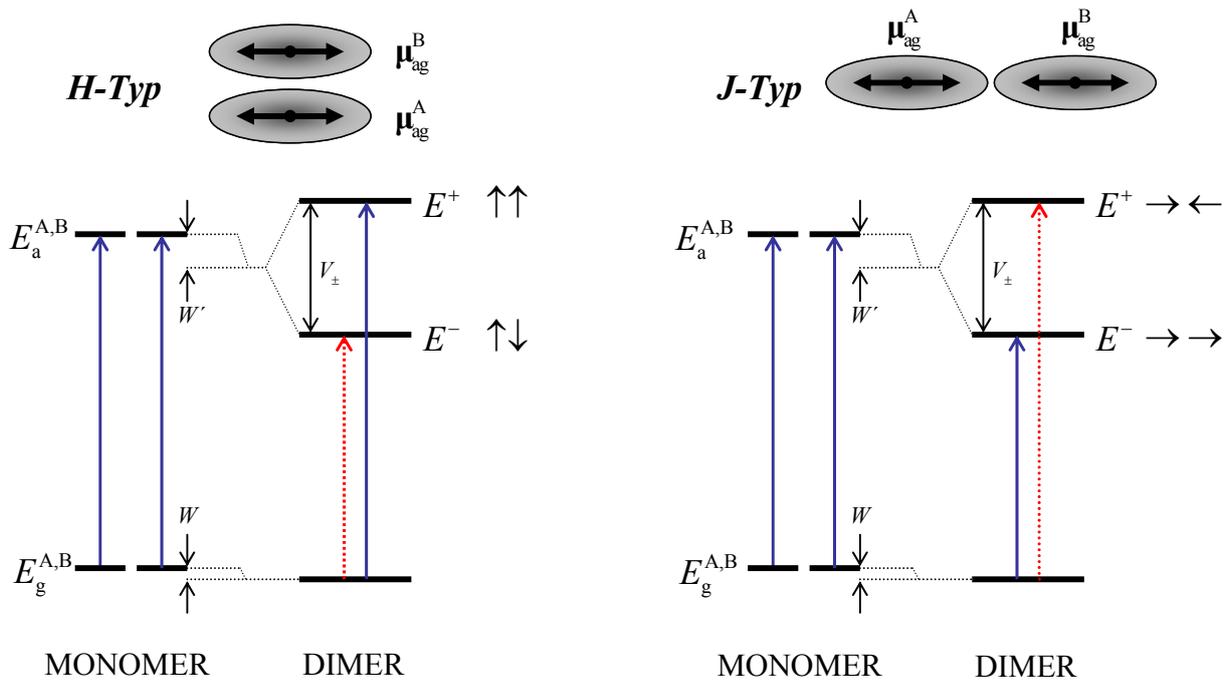


Abb. 2-24: Energie-Diagramme bei Dimeren des *J-Typs* bzw. *H-Typs*. Erlaubte Übergänge sind durch blaue durchgezogene und verbotene Übergänge durch gestrichelte rote Linien gekennzeichnet. Die relative Phasenbeziehung der Übergangsdipolmomente beider Chromophore wird durch die Pfeilpaare: $\rightarrow \rightarrow$, $\rightarrow \leftarrow$, $\uparrow \uparrow$, $\uparrow \downarrow$ angedeutet. Die Stabilisierung des Grund- und Anregungszustandes im Dimer (W, W') sind hierbei der Anschaulichkeit halber nur verkleinert angedeutet.

Es kann sowohl in Lösung als auch im Kristall zu einer relativen Verschiebung (R, θ) oder Verdrehung (α) der beiden Farbstoffe kommen (Abb. 2-25):

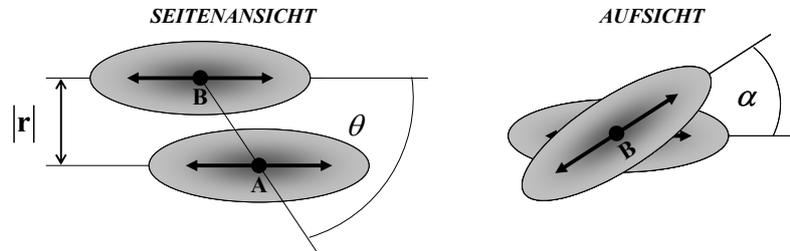


Abb. 2-25: Die Seitenansicht stellt die Relative Verschiebung θ zweier Monomere mit Abstand $|\mathbf{r}|$ dar. Die Aufsicht veranschaulicht eine Verdrehung α zweier Monomere zueinander. Die Doppelpfeile symbolisieren die Orientierung der Dipolübergangsmomente $\mu_{\text{ag}}^{\text{A}}, \mu_{\text{ag}}^{\text{B}}$ beider Chromophore.

Für idealisierte kugelsymmetrische Punktdipole resultiert aus der Verschiebung (\mathbf{r}, θ) ein Übergang vom J -Typ zu einem H -Typ Aggregat, wenn die beiden koppelnden Übergangsmomente ($\mu_{\text{ag}}^{\text{A}}, \mu_{\text{ag}}^{\text{B}}$) immer parallel zueinander orientiert bleiben (Abb. 2-26):

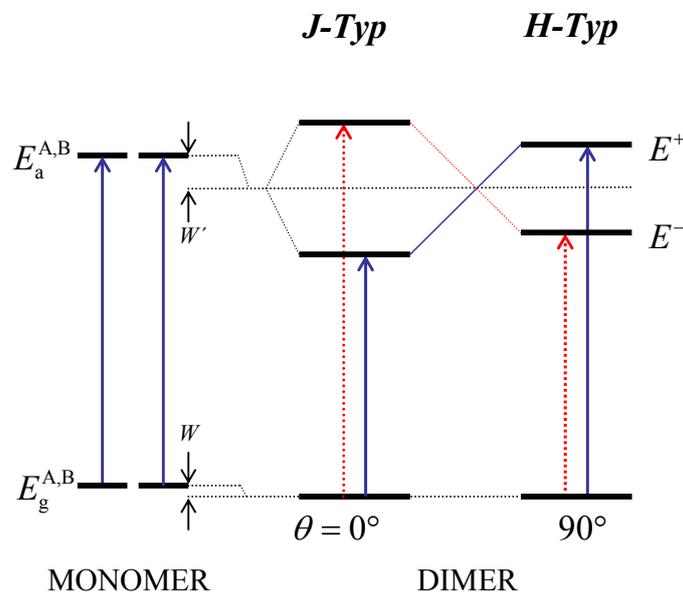


Abb. 2-26: Abhängigkeit der Exziton-Aufspaltung in Abhängigkeit von θ am Beispiel kugelsymmetrischer Körper in der Punktdipolnäherung. In Anlehnung an Kasha.^[108]

Beim Winkel $\theta = 54.7^\circ$ ist $V_{\pm} = 0$ und es vollzieht sich der Übergang zwischen beiden Formen.

Die Verdrehung α beider Übergangsmomente zueinander führt teilweise zum Aufheben des Verbots des jeweils verbotenen Übergangs und es können zwei Banden beobachtet werden. Die Exziton-Aufspaltung V_{\pm} zwischen beiden angeregten Zuständen in Abhängigkeit der Winkel α und θ lässt sich beschreiben durch:

$$V_{\pm} = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{|\mathbf{\mu}_{\text{ag}}|^2}{|\mathbf{r}|^3} (\cos \alpha - 3 \cos^2 \theta) \sin^3 \theta, \quad (8.12)$$

wenn die beiden Übergangsmomente in parallelen Ebenen liegen.

2.9 Charakterisierung von Gleichgewichten

Spektroskopische Daten können unter bestimmten Bedingungen genutzt werden, um Aussagen über thermodynamische Eigenschaften von Gleichgewichten zu machen. Die Änderungen der Extinktion oder chemischen Verschiebung mit Änderung des Molenbruchs x_i bei Titrationen kann Aufschluss geben, über die Gleichgewichtskonstante K^x :

$$K^x = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_K}{x_A x_B} \quad (9.1)$$

eines einstufigen Gleichgewichts von zwei Komplexpartnern A und B zum Komplex K :



und die zugehörigen Standard-Bindungsenergie ΔG :

$$\Delta G = -RT \ln K^x. \quad (9.3)$$

Führt man diese Untersuchungen noch bei unterschiedlichen Temperaturen aber konstantem Druck (Van't Hoff'sche Reaktionsisobare) durch, kann auch auf die freie Standard-Enthalpie ΔH^0 und Standard-Entropie ΔS^0 geschlossen werden:

$$\Delta H^0 = -R \left(\frac{\partial \ln K^x}{\partial (1/T)} \right)_p, \quad (9.4)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \quad (9.5)$$

Oft wird die Gleichgewichtskonstante über die Konzentrationen c_i beschrieben. Der Zusammenhang zwischen beiden Konstanten liegt im molaren Volumen \bar{V} der Mischphase, bzw. in guter Näherung im molaren Volumen des Lösungsmittels V_0 :

$$K^c = \frac{c_K}{c_A c_B} = \bar{V} K^x \approx V_0 K^x. \quad (9.6)$$

2.9.1 Gast-Wirt-Assoziante

Untersucht man die Bildung von 1:1 Komplexen, wie sie im Fall der Assoziation von Merocyanine durch Rezeptoren in Form von Gast-Wirt-Assoziaten geschieht, so setzt sich die Gesamtkonzentration c_{0i} einer der Komponenten i der Komplexes K wie folgt zusammen:

$$c_{0i} = c_K + c_i. \quad (9.7)$$

Mit Gl. (9.6) lässt sich die Komplexkonzentration c_K in Abhängigkeit der Einwaagekonzentrationen von Wirt und Gast c_{0G} , c_{0W} und der Assoziationskonstanten K_{Ass} beschreiben mit:

$$c_K = \frac{1}{2} (c_{0G} + c_{0W} + K_{Ass}^{-1}) \left[1 \mp \sqrt{1 - (4c_{0G}c_{0W}) / (c_{0G} + c_{0W} + K_{Ass}^{-1})^2} \right], \quad (9.8)$$

wobei lediglich das negative Vorzeichen vor dem Wurzelterm für die Berechnung von c_K verwendet werden muss. Zur Bestimmung der Assoziationskonstante K_{Ass} ermittelt man die UV/VIS-Spektren verschiedener Mischungen an Wirt und Gast, wobei bei der hier verwendeten Methode die Konzentration an Gast konstant gehalten wird ($c_{0G} = const.$). Für die Analyse werden hierbei Bereiche der UV/VIS-Spektren ausgewählt, in denen lediglich der Gast Absorptionen zeigt – der Wirt somit transparent ist ($\varepsilon_w = 0$) und sich Veränderungen bei

Komplexierung mit dem Wirt zeigen. Bei Auftragung der Extinktion E der Mischungen für eine bestimmte Wellenzahl in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Wirt und Gast (c_{0W}/c_{0G}) ermöglichen es, die Assoziationskonstanten K_{Ass} zu bestimmen nach:

$$E = E_{0G} + \frac{(\varepsilon_K - \varepsilon_G)c_{0G}d}{2} \left[\left(1 + \frac{c_{0W}}{c_{0G}} + \frac{1}{c_{0G}K_{Ass}} \right) - \sqrt{\left(1 + \frac{c_{0W}}{c_{0G}} + \frac{1}{c_{0G}K_{Ass}} \right)^2 - \left(\frac{4c_{0W}}{c_{0G}} \right)} \right]. \quad (9.9)$$

Für eine ausführliche Diskussion dieser Thematik sei auf den Mathematischer Anhang 7.2.4, S. 676 verwiesen. Es lässt sich ein Komplexierungsgrad ρ als Quotient der Konzentration des Assoziates c_K zur Einwaagekonzentration c_{0G} des zu untersuchenden Gast-Moleküles definieren zu:

$$\rho = \frac{c_K}{c_{0G}}. \quad (9.10)$$

2.9.2 Dimerisierung

Im Fall einer Dimerisierung zweier gleicher Merocyanine M zu einem Aggregat D :



folgt für die Gesamtkonzentration c_{0M} von M :

$$c_{0M} = c_M + 2c_D. \quad (9.12)$$

Man erhält für die Konzentration des Monomeren in Lösung in Abhängigkeit der Einwaage c_{0M} und Gleichgewichtskonstanten K_D den Ausdruck:

$$c_M = \frac{1}{4K_D} \left(+\sqrt{8c_{0M}K_D + 1} - 1 \right). \quad (9.13)$$

Damit lässt sich folgende Gleichung zwischen der mittleren Extinktion E einer Probe der Schichtdicke d in Abhängigkeit der Einwaagekonzentration c_{0M} aufstellen:

$$E d^{-1} = \frac{(\varepsilon_D - 2\varepsilon_M)}{8K_D} \left[\sqrt{8c_{0M}K_D + 1} - 1 \right] + \varepsilon_D c_{0M}, \quad (9.14)$$

welche nur die drei Parameter ε_M , ε_D und K_D enthält. Anpassungen von Spektren unterschiedlich konzentrierter Lösungen eines dimerisierenden Merocyanines liefern mit Hilfe des Programms *MultiLinReg*, das von Dr. U. Rösch in der Arbeitsgruppe Wortmann entwickelt wurde, die gesuchten Parameter.^[41]

2.10 Feldabhängigkeit von Gleichgewichten

Wie in Kapitel 2.2.1 ausführlich beschrieben, untersucht die EOA-Spektroskopie die Änderung der Extinktion E in quadratischer Abhängigkeit von der Feldstärke \mathbf{E} eines externen elektrischen Feldes sowie des Azimut des linear polarisierten Lichts. Entscheidend für die Auswertung hierbei war die Aussage, dass sich die Konzentration der einzelnen Komponenten nicht ändert. Betrachtet man aber Gleichgewichte entsprechend dem Kapitels 2.9, deren Spezies erhebliche Polaritätsunterschiede aufweisen, so werden selbst die kleinen Feldstärken von ca. $7 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts nehmen. Somit kann man nach Wortmann^[40] die Größe $L(\varphi, \tilde{\nu})$ wie folgt über die optische Dichte $a = \varepsilon c$ beschreiben:

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) = \frac{1}{a(\tilde{\nu})} \frac{\partial a^E(\tilde{\nu})}{\partial E^2}. \quad (10.1)$$

Zur quantitativen Analyse muss nicht nur die Änderung des Extinktionskoeffizienten sondern auch die Änderung der Konzentration jeder einzelnen Spezies i berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial a^E}{\partial E^2} = \sum_i \left(c_i^E \frac{\partial \varepsilon_i^E}{\partial E^2} + \varepsilon_i^E \frac{\partial c_i^E}{\partial E^2} \right). \quad (10.2)$$

Die Feldabhängigkeiten von ε_i wurden in den Kapiteln 2.2.4ff ausführlich diskutiert und gründet auf den Analysen von Liptay. Die Änderung der Gleichgewichtskonzentration c_i kann unter Berücksichtigung lokaler Feldeffekte nach der Theorie von König^[111] ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial \mathbf{E}} \right)_{p,T} = \frac{f^2 \mathbf{E}}{3k_B^2 T^2} \sum_i \nu_i \mu_{gi}^2. \quad (10.3)$$

Hierbei steht ν_i für die stöchiometrischen Koeffizienten während μ_i das Dipolmoment im Grundzustand darstellt. Die Stabilisierung der polaren Körper im elektrischen Feld bedingt die Verlagerung des Gleichgewichts auf die Seite der polarerer Spezies.

Wortmann et. al.^[112] konnte dies eindrucksvoll am Beispiel der antiparallelen Dimerisierung hochpolarer Merocyanine demonstrieren. Als Ansatz dienten EOAM unterschiedlich Konzentrierter dimerisierender Farbstofflösungen, deren Gleichgewicht und optische Eigenschaften aller Spezies analog zu Kapitel 2.9.2 bestimmt wurden. Mit den stöchiometrischen Koeffizienten ($\nu_M = -2, \nu_D = 1$) und mit der Näherung, dass die Beiträge der fast unpolaren Dimere zur Messgröße $L(\varphi, \tilde{\nu})$ verschwindend kleine Beiträge liefern kann Gl. (10.3) mit Gl. (10.2) zur Beschreibung der Änderung der einzelnen Konzentrationen der beiden Spezies verwendet werden:

$$\frac{1}{c_M} \frac{\partial c_M^E}{\partial E^2} = \frac{c_{0M} - c_M}{(2c_{0M} - c_M)} \frac{f^2 \mu_{gM}^2}{3k_B^2 T^2} \quad (10.4)$$

$$\frac{1}{c_D} \frac{\partial c_D^E}{\partial E^2} = - \frac{c_M}{(2c_{0M} - c_M)} \frac{f^2 \mu_{gM}^2}{3k_B^2 T^2} \quad (10.5)$$

Wie zu erwarten ist führt das elektrische Feld zu einer kleinen Aufspaltung der unpolaren Dimere zu stärker stabilisierbaren Monomeren von ca. 0.1% bei den zu Verfügung stehenden Feldstärken.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

In diesem Kapitel sollen zunächst die verwendeten Substanzen und Lösungsmittel vorgestellt werden. Danach wird auf die verwendete Probenbereitung und die Messtechniken eingegangen. Besonderes Augenmerk soll dabei auf den Aufbau des neuen EOA-Spektrometers II gelegt werden. Dieses wurde im Rahmen der Promotion konstruiert und erfolgreich vollautomatisiert in Betrieb genommen. Abschließend werden die Programme, welche für die Bedienung des Spektrometers entwickelten wurden, detailliert vorgestellt und erläutert.

3.1 Substanzen

Für die untersuchten Substanzen werden im weiteren Verlauf der Diskussion der Einfachheit halber Kürzel verwendet. Diese Kürzel orientieren sich an der chronologischen Bereitstellung der Substanz sowie – zumindest teilweise – an den Initialen der betreffenden Arbeitsgruppenleiter. Um die Kürzel dem Verlauf der Arbeit anzupassen, wäre es notwendig gewesen, die Verbindungen und das daraus resultierende Datenmaterial vollständig zu überarbeiten. Aus Effizienzerwägungen wurde darauf verzichtet.

Sowohl die Aufreinigung mittels Umkristallisieren bzw. HPLC als auch die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse bzw. Massenspektroskopie der untersuchten Verbindungen wurde von den jeweiligen Arbeitsgruppen vorgenommen, die sie zur Verfügung gestellt haben. Die Substanzen wurden über Blaugel in einem geschwärzten Exzikator unter Vakuum aufbewahrt, um Zersetzung durch Bestrahlung, Reaktionen z.B. mit Sauerstoff und die Adsorption von Wasser weitestgehend zu unterdrücken.

3.1.1 Substanz zur Eichung der EOA-Spektrometer

Das *p*-Amino-*p*'-nitro-biphenyl **E1** wurde als Eichsubstanz für EOA-Spektrometer in 1975 von Dr. K. D. Loosen im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Liptay der Johannes-Gutenberg Universität Mainz erstmals verwendet.^[113]

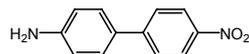


Abb. 3-1: Eichsubstanz *p*-Amino-*p*'-nitro-biphenyl **E1** für EOA-Spektrometer.

3.1.2 Sonstige untersuchte Verbindungen

Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg stellte das 4-Dimethylamino-4'-Nitrobithiophen **BT1**^[114] zur Verfügung (Abb. 3-2):

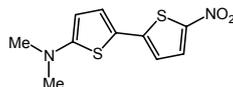


Abb. 3-2: 4-Dimethylamino-4'-Nitrobithiophen (**BT1**).

Das 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5** (Abb. 3-3) wurde von Frau Dr. C. Alayrak im Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Witulski^[115, 116] der Technischen Universität Kaiserslautern synthetisiert. Als Modellsubstanzen standen des Weiteren das Cyanoanthracen **W0** und das 9-Aziridino-10-cyano-anthracen **W1** zur Verfügung:

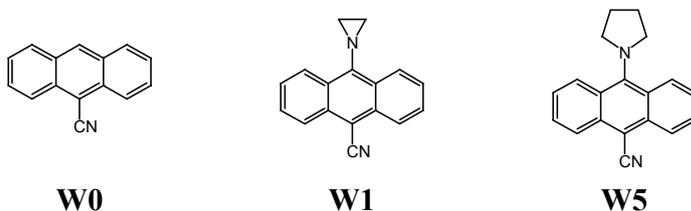


Abb. 3-3: Die Cyanoanthracene **W0**, **W1** und **W5**.

Würthner et al.^[28] beschrieben erstmals 2004 die Synthese von hoch dipolaren Bis-Merocyaninen des Typs **21**, die auf Grund ihrer große Neigung zur antiparallelen Dimerisierung helikale supramolekulare Strukturen in unpolaren Lösungsmitteln ausbilden (Abb. 3-4):

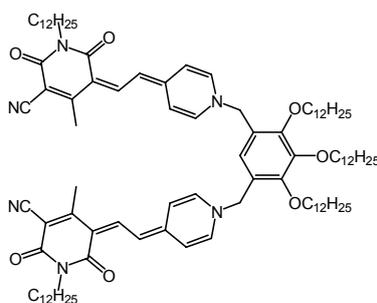


Abb. 3-4: Bis-Merocyanine **21**.

Die amino-substituierten Perylene **5PI** und **6PI** sowie das Naphthalimid **5NI** (Abb. 3-5) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. M. Brouwer vom Van't Hoff Institute für Molekularwissenschaften der Universität Amsterdam synthetisiert und charakterisiert.^[117] Das Naphthalimid **NI** wurde mit einer Reinheit von >99 % kommerziell von der Firma Aldrich bezogen und diente als Referenzsubstanz zu **5NI**:

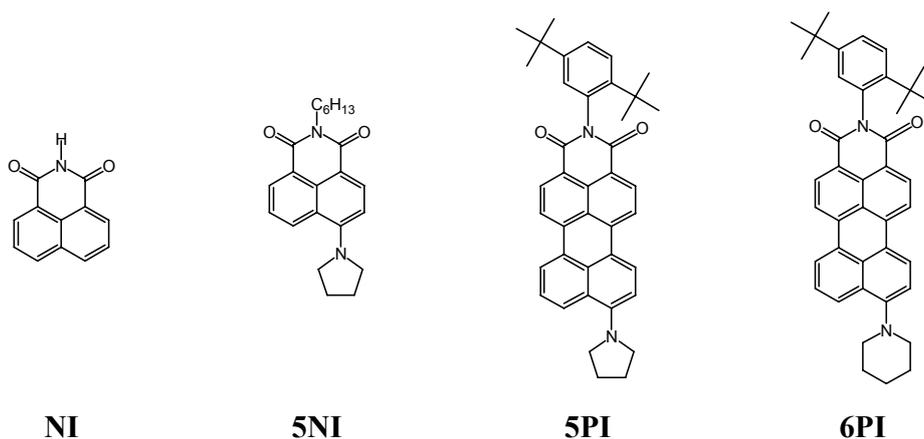


Abb. 3-5: Die Naphthalimide **NI** und **5NI** sowie die Perylene **5PI** und **6PI**.

Die Azofarbstoffe **4/SF-7/SF** sowie ihre Vorstufen **AN4/SF-AN7/SF** (Abb. 3-6) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Centore der Universität von Neapel - Federico II synthetisiert und charakterisiert^[118].

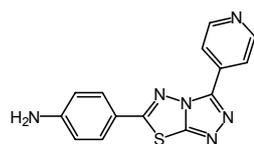
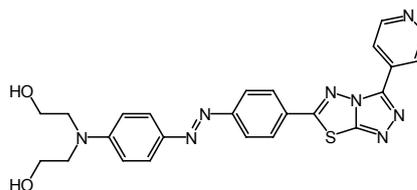
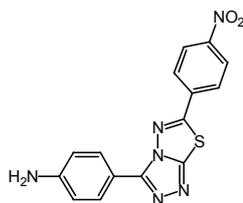
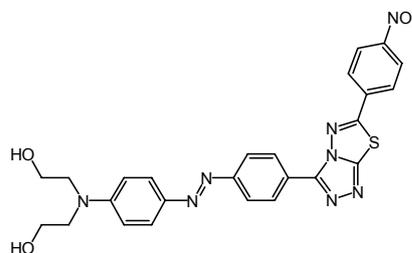
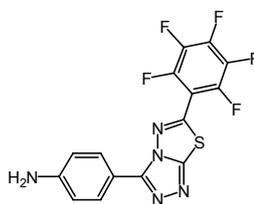
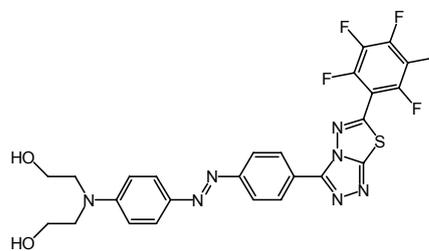
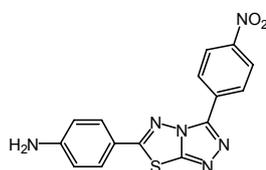
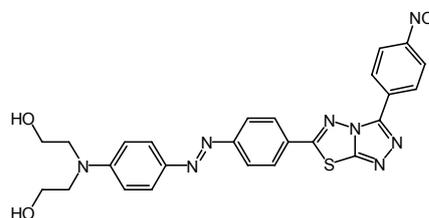
**AN4/SF****4/SF****AN5/SF****5/SF****AN6/SF****6/SF****AN7/SF****7/SF**

Abb. 3-6: Die Verbindungen **AN4/SF-AN7/SF** sowie die Azofarbstoffe **4/SF-7/SF**.

Die Porphycene **WA1** und **WA2** (Abb. 3-7) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Waluk vom Institut für Physikalische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Warschau bereitgestellt^[119, 120].

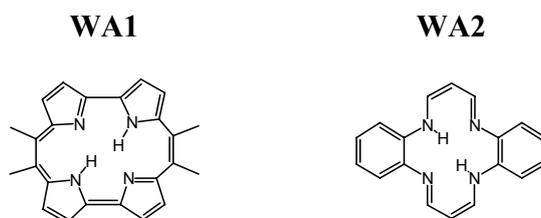


Abb. 3-7: 9,10,19,20-Tetramethyl-porphycen **WA1** und Tetraazaannulen **WA2**.

3.1.3 Substituierte Phenothiazine

Die Phenothiazine **M0** bis **M12** (Abb. 3-8):

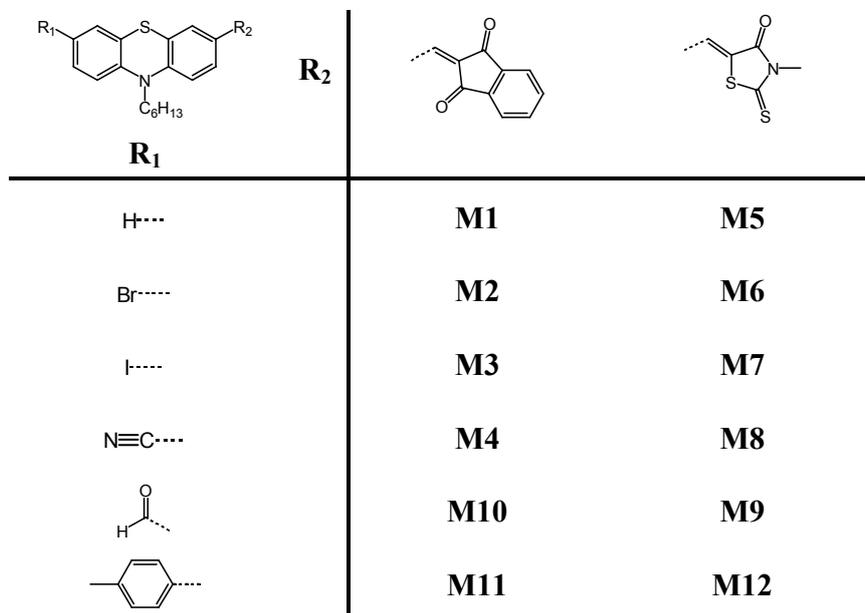


Abb. 3-8: Phenothiazine **M0** bis **M12** und das Merocyanin **M13**.

sowie das Merocyanine **M13** (Abb. 3-9) wurden von Frau Dipl.-Chem. M. Hauck im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. J. J. Müller vom Institut für Makromolekulare Chemie und Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf synthetisiert und charakterisiert:

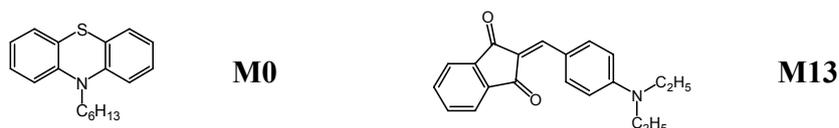


Abb. 3-9: Phenothiazin **M0** das Merocyanin **M13**.

3.1.4 Chirale Moleküle und ihre Modellsysteme

Prof. Dr. N. Berova vom Institute für Chemie der Columbia Universität stellte die Steroiddibenzoate **B1** und **B2** (Abb. 3-10) zur Verfügung.^[121] Das Benzoat **B3** (E2405) wurde mit einer Reinheit von >99% von der Firma Aldrich bezogen und nicht weiter aufgearbeitet:

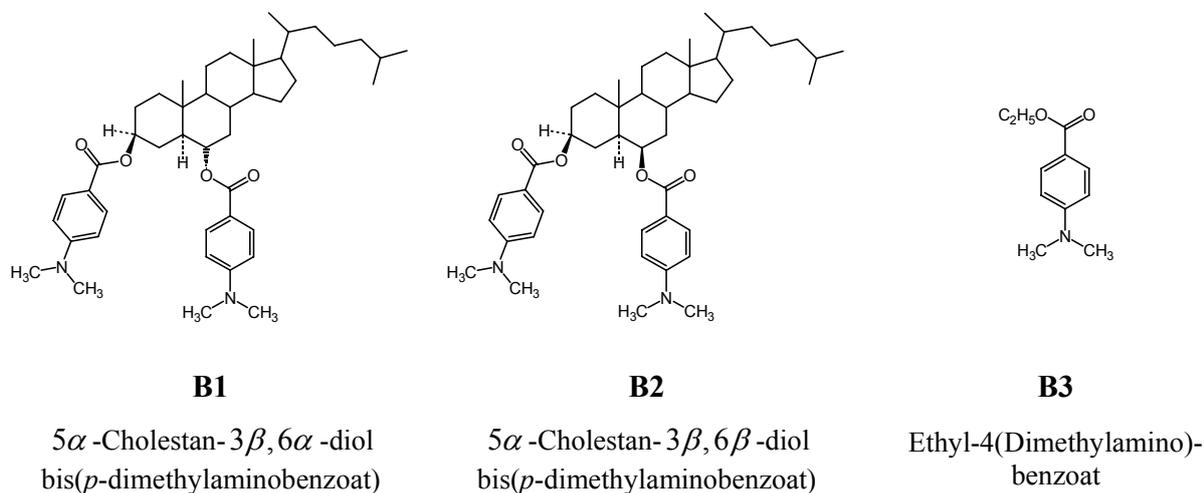


Abb. 3-10: Die Steroide **B1** und **B2** sowie die Modells substanz **B3**.

Das β,β -Dimethyl-mesobilirubin-XIII α **LIG1** und das Dipyrinon **LIG2** (Abb. 3-11) wurden von Prof. Dr. D. A. Lightner der Universität Nevada bereitgestellt.^[122]

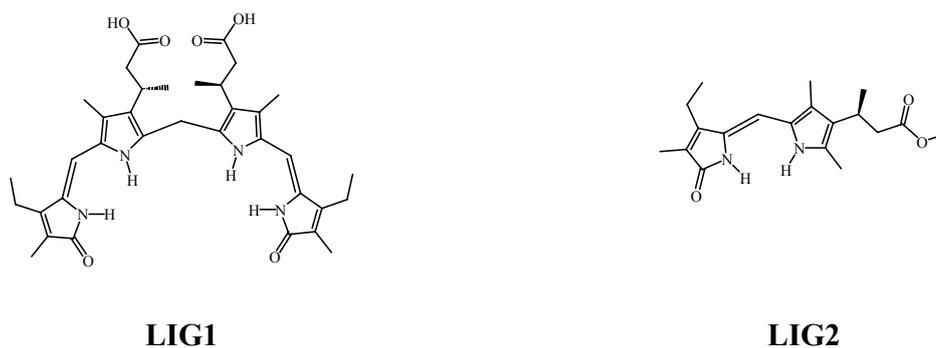


Abb. 3-11: β,β -Dimethyl-mesobilirubin-XIII α **LIG1** und Dipyrrinon **LIG2**.

3.1.5 Gast-Moleküle und ihre Analoga

3.1.5.1 Barbiturate, Cyanurate

Das Allobarbital **15** (>99 %, D5761) wurde kommerziell von den Firmen *Sigma* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Dipl.-Chem. R. Schmidt vom Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg synthetisierte und charakterisierte das Cyanurat **19b** (Abb. 3-12):^[35]

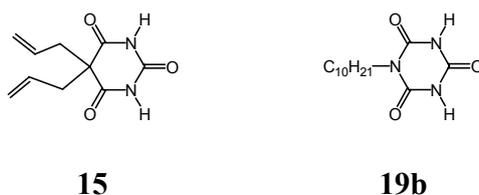


Abb. 3-12: Allobarbital **15** und Cyanurat **19b**.

3.1.5.2 Merocyanine

Die Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihre alkylierten Analoga (Abb. 3-13) wurden von Dr. J. Schmidt, Dipl.-Chem. R. Schmidt und M. Deppisch im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg synthetisiert und charakterisiert:

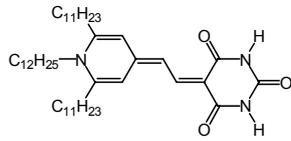
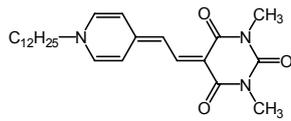
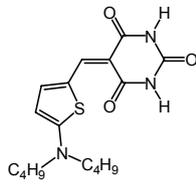
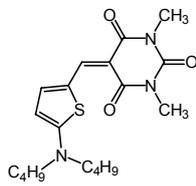
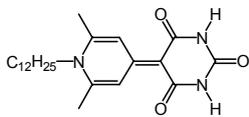
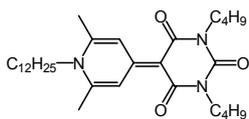
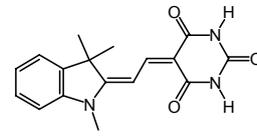
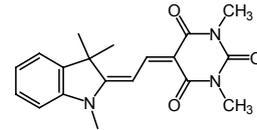
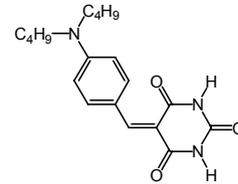
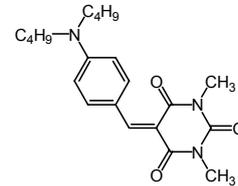
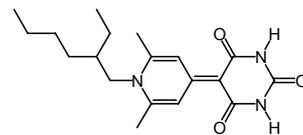
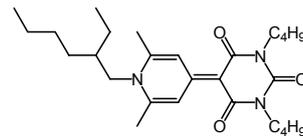
2**2-Me****3****3-Me****5****5-Bu****13****13-Me****4****4-Me****6****6-Bu**

Abb. 3-13: Gast-Moleküle 2, 3, 4, 5, 6 und 13, ihre alkylierten Analoga.

3.1.6 Wirt-Moleküle

3.1.6.1 Diacyldiaminopyridine

Die Diacyldiaminopyridin **11** und **10** (Abb. 3-14) wurden von Dipl.-Chem. R. Schmidt und M. Deppisch im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg synthetisiert und charakterisiert:

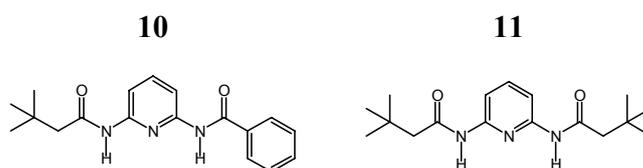


Abb. 3-14: Diacyldiaminopyridin **11** und **10**.

3.1.6.2 Hamiltonrezeptorsysteme

Die unsubstituierten Hamiltonrezeptoren **7** und **8** (Abb. 3-15) wurden von Dipl.-Chem. R. Schmidt und M. Deppisch im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg synthetisiert und charakterisiert.^[123]

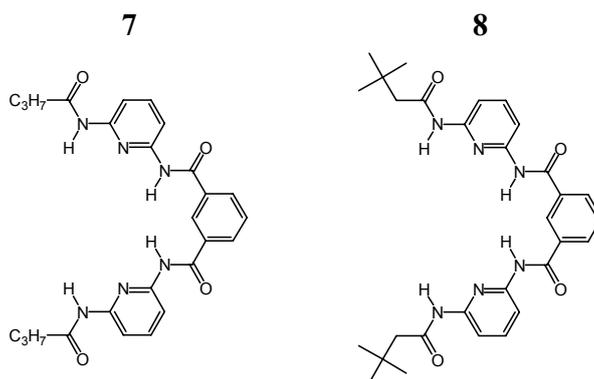


Abb. 3-15: Hamiltonrezeptoren **7** und **8**.

Die kovalent mit Merocyaninen verbundenen Hamiltonrezeptoren in Abb. 3-16 wurden von Dr. J. Schmidt und Dipl.-Chem. R. Schmidt im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg synthetisiert und charakterisiert:

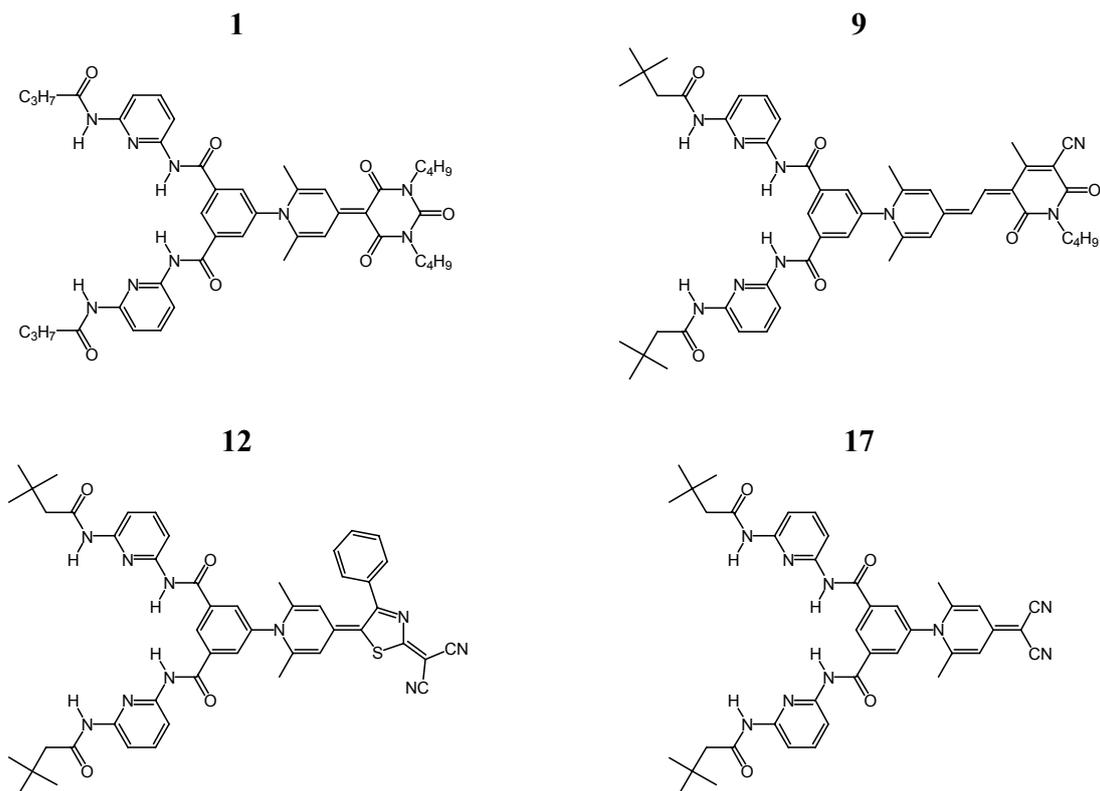


Abb. 3-16: Mit Merocyaninen substituierte Hamiltonrezeptoren **1**, **9**, **12** und **17**.

Das von Prof. J.-M. Lehn entworfene Rezeptorsystem **30** (Abb. 3-17) wurde von Dipl.-Chem. R. Schmidt im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg synthetisiert und charakterisiert.^[35]

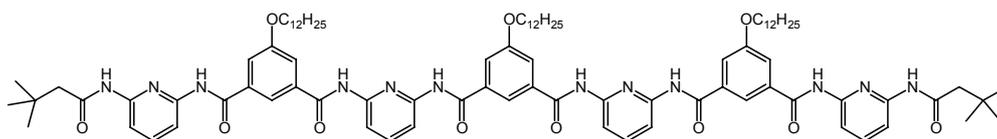


Abb. 3-17: Rezeptor **30** nach Lehn.

3.1.6.3 Melaminrezeptoren

Die Melaminrezeptoren **24** und **25** (Abb. 3-18) wurden von Dipl.-Chem. R. Schmidt im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg synthetisiert und charakterisiert.^[123]

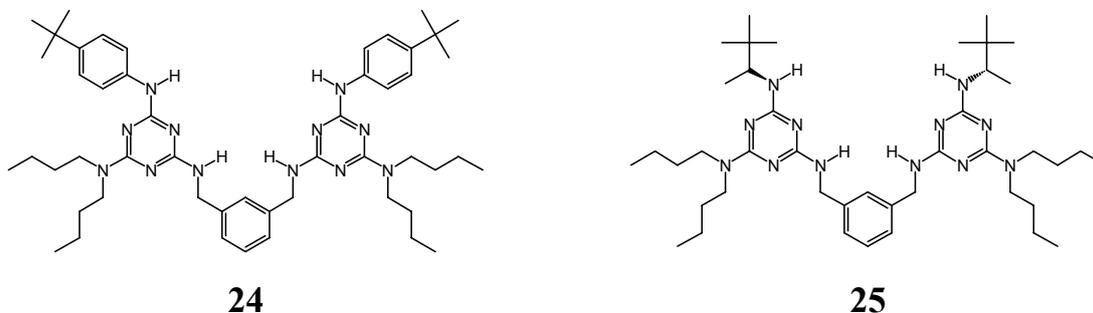


Abb. 3-18: Melaminrezeptoren **24** und **25**.

3.1.6.4 Zyklische Peptide

Die zyklischen Peptide **K1** bis **K7** (Abb. 3-19) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Kubik Technischen Universität Kaiserslautern synthetisiert und charakterisiert.^[124-126]

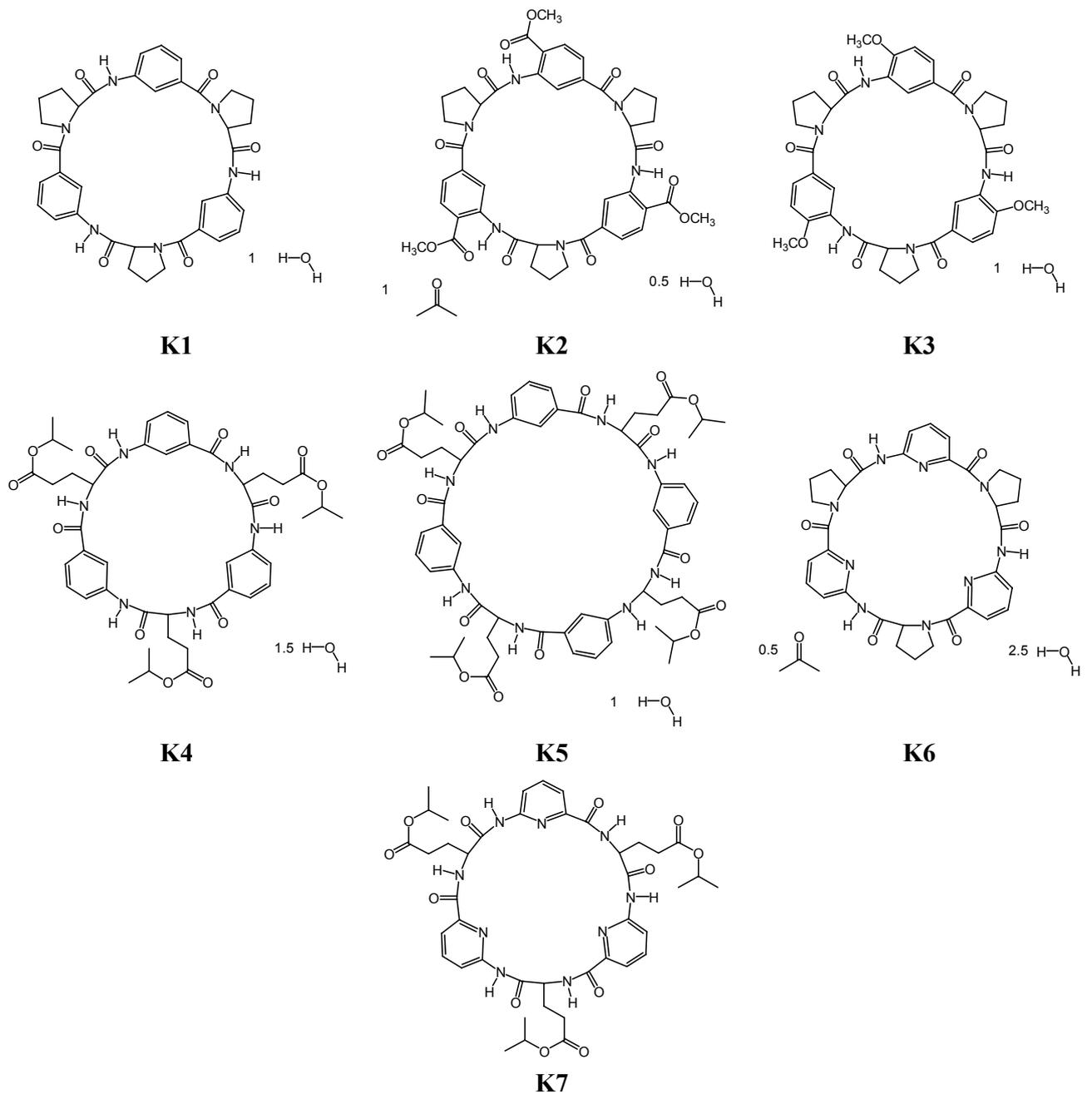


Abb. 3-19: Zyklische Peptide **K1** bis **K7** sowie die im Kristall enthaltenen Lösungsmittel.

3.2 Lösungsmittel

Um Substanzen mittels UV/VIS- und EOA-Spektroskopie zu untersuchen und dabei einen möglichst großen Bereich unterschiedlicher Reaktionsfelder (Kapitel 2.6, S. 82) und spezifischer Wechselwirkungen zu realisieren, benötigt man Lösungsmittel unterschiedlicher Permittivität ϵ_r , Brechungsindizes n^d , Dichte ρ und molarer Masse M (Tabelle 3-1). Darüber hinaus müssen die Lösungsmittel, besonders für die EOAM, eine hohe Reinheit besitzen.

1,4-Dioxan bzw. Toluol wurde unter Argonatmosphäre über Natrium im Rückfluss getrocknet und anschließend destilliert. Alle weiteren Lösungsmittel wurden kommerziell bei den Firmen Sigma-Aldrich (SA), Aldrich (A), Fluka (F), Merck (M) und Fischer Scientific (FS) vom Grad Uvasol (Uv), pro Analysis (pA) oder Anhydrous (An) gekauft und ohne weitere Behandlung verwendet (Tabelle 3-1).

Lösungsmittel im elektrischen Feld können Beiträge zum Messsignal (MSIG) bei der EOA-Spektroskopie liefern. Diese Beiträge müssen bei einer Analyse berücksichtigt werden. Zuvor beim EOA-Spektrometer I wurden keine Beiträge beobachtet, da nur bei einem Viertel der im EOA-Spektrometer II verwendeten Feldstärken gemessen sowie das um einen Faktor vier kleinere 2ω -Signal detektiert wurde (Kapitel 3.7.3.6, S. 205). Außerdem ist das Spektralgebiet unter 300 nm, wo es zu einem erheblichen Beitrag der Störsignale kommt, nur unter besonderen Umständen zugänglich.

Diese Störungen haben in der Messzelle ihren Ursprung und können nach Kapitel 2.3.1, S. 39 korrigiert werden. Dass sie tatsächlich durch das Lösungsmittel erzeugt werden, wurde ausführlich durch Messungen von reinen Lösungsmitteln untersucht:

Tabelle 3-1: Verwendete Lösungsmittel und ihre stoffspezifischen Größen bei 298 K.^[55, 127]

LÖSUNGSMITTEL	ϵ_r	n^d	ρ	M	Anbieter	Reinheit
			/ g ml ⁻¹	/ g mol ⁻¹		
Methylcyclohexan	2.018	1.4200	0.76514	89.190	F	An
1,4-Dioxan ^{*)}	2.209	1.4200	1.02820	88.106	M	pA
Tetrachlorkohlenstoff	2.259	1.4580	1.59400	153.82	M	Uv
Toluol	2.379	1.4942	0.86243	92.140	FS	pA
Diethoxymethan	2.530	1.3710	0.82500	104.150	F	An
Dimethoxymethan	2.650	1.3513	0.84750	76.095	F	An
<i>n</i> -Dibuthylether	3.080	1.3968	0.76400	130.230	A	An
Diethylether	4.330	1.3520	0.71380	74.122	A	An
Chloroform ^{+))}	4.806	1.4429	1.47200	119.380	A	An
Ethoxyacetat	6.020	1.3700	0.89468	88.106	A	An
2-Me-Tetrahydrofuran	6.970	1.4051	0.85400	86.133	SA	An
Tetrahydrofuran	7.390	1.4030	0.88241	72.110	F	An
Dichlormethan	9.000	1.3250	1.31650	84.930	F	An
<i>o</i> Dichlorbenzol	9.930	1.5490	1.30600	147.000	A	An
Pyridin	12.30	1.5070	0.97800	79.110	A	An
3-Methyl-Butanol	15.190	1.4050	0.80920	88.150	SA	An
Aceton	20.700	1.3560	0.78429	58.000	SA	An
Benzonitril	25.200	1.5270	1.01000	103.120	A	An
Acetonitril	36.050	1.3420	0.77674	41.050	A	An

^{*)} Bei 1,4-Dioxan ist auf Grund seines Quadrupolmoments noch die mikroskopische Permittivität

$\epsilon_m = 6.000$ zu berücksichtigen.^[128]

^{+))} Bei 293 K.

1. Das Störsignal ist abhängig von den verwendeten Feldstärken E_0 und $E_{0\omega}$, bei der die Messung durchgeführt wird:
 - a. Messzellen, deren Elektroden unterschiedliche Abstände aufweisen, zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen diesem Abstand und dem Störsignal bei gleich großen Spannungen zwischen Erd- und Hochspannungselektrode.
 - b. Eine Veränderung einer der beiden Spannungen (AC, DC) bei derselben Messzelle führt zu einer proportionalen Änderung der Störung.
2. Die Veränderung der Signale des reinen Lösungsmittels folgt den Proportionalitäten der unterschiedlichen Verstärkungsstufen V1-V7 des Bandpasses (Kapitel 3.6.2, S. 157).
3. Unterschiedliche Aufarbeitung, Reinigung und Trocknung bzw. Herkunft (Hersteller) eines Lösungsmittels führte zu gleichen und mehrfach reproduzierbaren Antwortverhalten im EOA-Spektrometer.
4. Das Verhalten der einzelnen Lösungsmittel weist Unterschiede auf, die vermutlich stofflich bedingt sind.

Dabei muss man grundsätzlich drei Fälle unterscheiden:

1. Lösungsmittel, die keine elektrooptische Antwort zeigen und demnach uneingeschränkt in allen Spektralgebieten eingesetzt werden können, wie z. B. 1,4-Dioxan und Methylcyclohexan (Abb. 3-20).

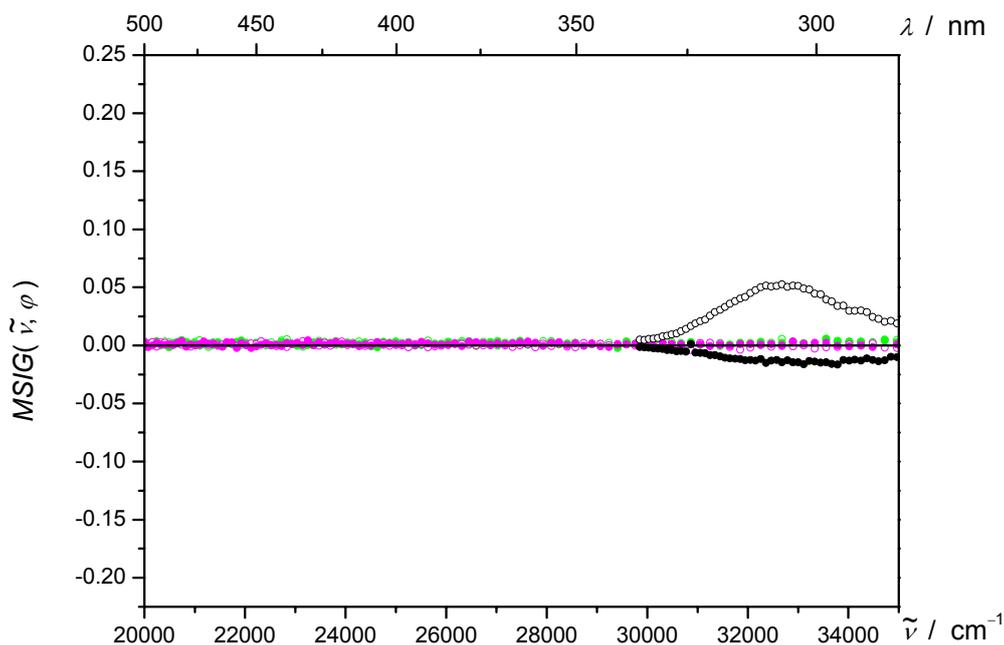


Abb. 3-20: Messsignale der Lösungsmittel 1,4-Dioxan (●) und Methylcyclohexan (●) für Licht mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ (○) bzw. $\varphi = 90^\circ$ (●) bei einer Feldstärke von ca. 66 kV cm^{-1} bei 298 K im Vergleich zu dem Messsignal von **8** in Methylcyclohexan.

In der Abb. 3-20 sind ihre Störsignale zusammen mit dem Messsignal des Hamilton-Rezeptors **8** aufgetragen, welcher von denen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen die kleinsten Werte liefert. Somit eignen sich diese Lösungsmittel am besten, um Verbindungen zu untersuchen, sofern die Löslichkeit ausreicht. Ihre Polarität ist klein, so dass sie intermolekulare Wechselwirkungen unterstützen bzw. begünstigen.

2. Lösungsmittel, welche für Licht mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ bzw. $\varphi = 90^\circ$ eine im Vorzeichen unterschiedliche, aber weitestgehend symmetrische Elektrochromie aufweisen. Hierzu zählen die chlorierten Lösungsmittel Dichlormethan und Chloroform (Abb. 3-21).

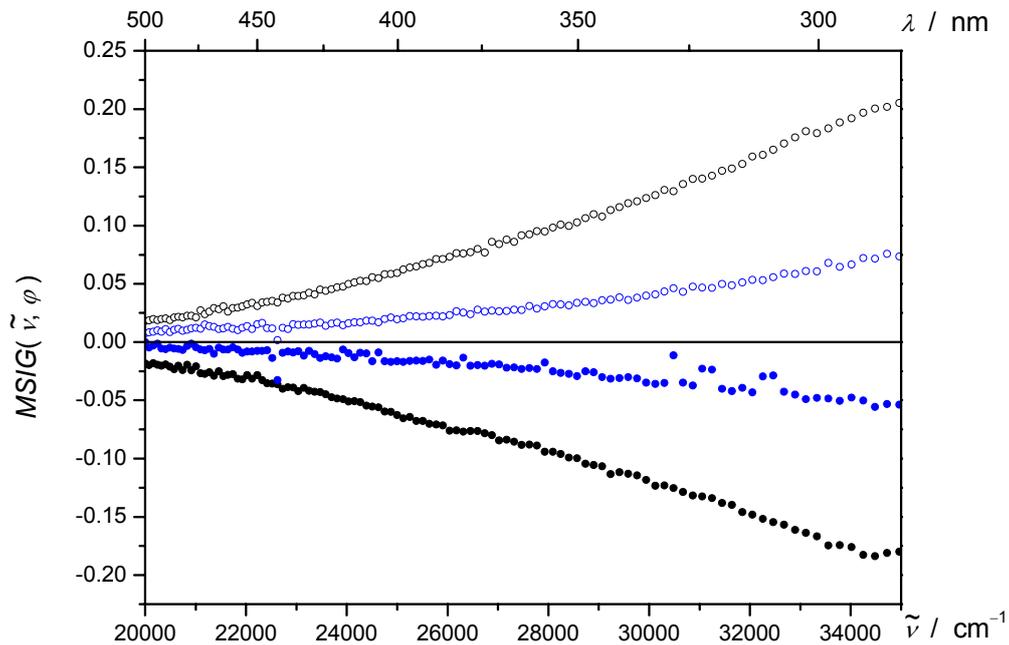


Abb. 3-21: Messsignale der Lösungsmittel Dichlormethan (●) und Chloroform (●) für Licht mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ (○) bzw. $\varphi = 90^\circ$ (●) bei einer Feldstärke von ca. 66 kV cm^{-1} bei 298 K.

Sie weisen eine Wellenlängenabhängigkeit auf die näherungsweise, mit dem Brechungsindex $n(\lambda)$ korreliert.

3. Lösungsmittel, deren elektrooptische Antwort ungleich Null und dazu noch für Licht mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ bzw. $\varphi = 90^\circ$ unterschiedlich ist. Beispiele sind die Lösungsmitteln Toluol und Tetrahydrofuran (Abb. 3-22).

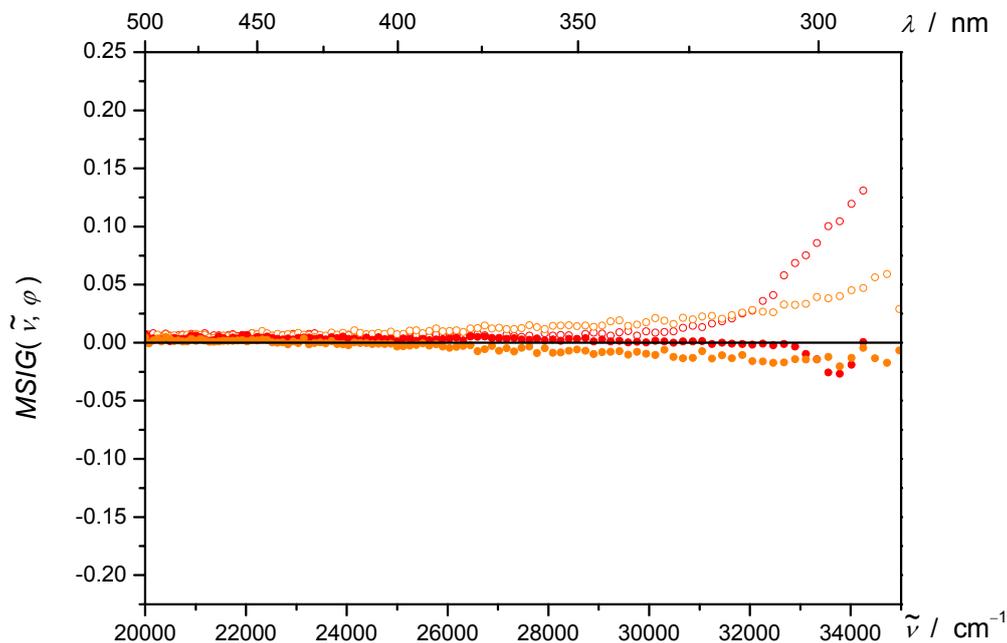


Abb. 3-22: Messsignale der Lösungsmittel Tetrahydrofuran (●) und Toluol (●) für Licht mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ (○) bzw. $\varphi = 90^\circ$ (●) bei einer Feldstärke von ca. 66 kV cm^{-1} bei 298 K.

Diese Besonderheit lässt sich vermutlich zum einen mit der eben dargestellten Korrelation zum Brechungsindex erklären, zum anderen mit der Eigenabsorption der Lösungsmittel und der daraus resultierenden Elektrochromie. Bei einer Schichtdicke d der Probe von ca. 3 cm kann dies zu erheblichen Beiträgen führen.

Es eignen sich also nicht alle Lösungsmittel zur Untersuchung von Molekülen in allen Spektralgebieten. Grundsätzlich sollte man es entweder vermeiden, in den Spektralgebieten größter Störung zu messen, oder die Eigensignale der Lösungsmittel - wie im Kapitel 3.6.3, S. 160 beschrieben - korrigieren. Entsprechend muss für jede Messzelle mit jedem Lösungsmittel bei der jeweilig gewählten Verstärkungsstufe und Feldstärke eine Korrekturkurve aufgenommen werden.

3.3 Probenbereitung

Alle Substanzen ließen sich in polareren Lösungsmittel ($\epsilon_r > 2.5$) durch Rühren vollständig lösen. Für Proben in Toluol bzw. Methylcyclohexan wurde die Substanz, wenn nötig, in drei Tropfen eines Gemisches aus 1,4-Dioxan und CHCl_3 (10:1) vorgelöst, daraufhin ließ man möglichst viel Lösungsmittelgemisch im trockenen Stickstoffstrom verdunsten. Anschließend wurde dieser Film in Toluol bzw. Methylcyclohexan aufgenommen, so dass die Menge an Fremdlösungsmittel unter 1 % lag. Es wurde jedoch durch Vergleichsmessungen an Proben, die durch und ohne diese Prozedur bereitet wurden, nachgewiesen, dass keine Abweichungen bei den UV/VIS- und EOA-Spektren auftreten.

Für die Herstellung einer Probe definierter Zusammensetzungen wurde für jede Komponente, wie beschrieben, jeweils eine Stammlösung angesetzt. Zur Kontrolle der Konzentration wurde die Extinktion der Stammlösungen bestimmt und anschließend die gewünschte Mischung gravimetrisch aus den Stammlösungen erzeugt.

Für Proben mit einem großen Überschuss an einer Komponente, wurde diese Substanz in der Stammlösung der jeweils anderen Verbindung, nach Kontrolle deren Konzentration durch Extinktionsmessung, durch Rühren gelöst.

Vor der Messung eines UV/VIS- bzw. EOA-Spektrums wurden Schwebstoffen aus der Probe mit Hilfe von OPTI-Flow[®] PTFE Filtern mit einer Porengröße von 0.2 μm der Firma *WICOM* entfernt. Hierdurch können Durchschläge der Hochspannung in der Messzelle und Störungen durch Streulicht vermieden werden.

Um ungewollte Zersetzung zu vermeiden, wurden die Lösungen unter Argon in einem Kolben aufbewahrt, der mit Alufolie abgedunkelt war.

3.4 Verwendete Geräte

3.4.1 Waagen

Die Einwaage der Farbstoffe erfolgte an einer *SC2 Ultramikrowaage* der Firma Satorius mit einem Fehler von $\pm 0.4 \mu\text{g}$ bei 500 mg Substanz. Die verwendeten Lösungsmittel wurden an einer *Präzisionswaage CP225D* (Satorius) eingewogen. Der Fehlerbereich der Waage liegt bei 80 g bei ca. 0.1 mg.

3.4.2 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden in einem Spektralbereich von 200 bis 1200 nm in einer Schrittweite von 0.1 nm, einer Bandbreite zwischen 0.5 und 1 nm und einer Integrationszeit von 0.20 s mit einem Spektralphotometer der Firma Perkin Elmer vom Typ *Lambda 900* aufgenommen. Es besitzt eine Genauigkeit der Wellenlängeneinstellung von 0.08 nm sowie eine photometrische Genauigkeit von 0.003 bei einer Extinktion von eins. Die verwendeten zylindrischen Küvetten haben Schichtdicken zwischen 0.01 cm und 5 cm und sind aus Quarzglas Suprasil gefertigt.

3.4.3 EOA-Spektrometer

Die EOA-Spektroskopie beruht auf dem von Kuhn^[129] erstmals 1940 geführten Nachweis, dass eine Lösung dipolarer Moleküle in einem externen elektrischen Feld einen linearen Dichroismus zeigt. Labhart^[76] und Czekalla^[130] erweiterten die Interpretation, um den Einfluss der Dipoldifferenz zur Bandenverschiebung und Liptay^[58] verfeinerte und vollendete sowohl den experimentellen Aufbau sowie die theoretische Interpretation. Der Leser sei für eine detaillierte geschichtliche Entwicklung auf die Übersichtsartikel von Baumann^[59] sowie Fredericq und Houssier^[131] verwiesen. Es wurden zwei Spektrometer für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet, die ausführlich in den Kapiteln 3.5 (Altes EOA-Spektrometer I) und 3.6 (Neues EOA-Spektrometer II) beschrieben werden.

3.4.3.1 Messablauf

1. Einwaage der Substanz und des Lösungsmittels, um eine Lösung der Extinktion von ca. 1 zu erhalten.
2. Aufnahme eines UV/VIS-Spektrums in einer 3 cm zylindrischen Quarzküvette nach Thermostatisierung auf die gewünschte Temperatur.
3. Messung eines elektrooptischen Absorptionsspektrums bei einem Azimut φ von 0° und 90° des linear polarisierten Lichts relativ zur Richtung des externen elektrischen Feldes. Der Messbereich wird so gewählt, dass ca. 20 nm vor Beginn der Absorption begonnen wird, um eine Abschätzung des Offsets zu erhalten.
4. Aufnahme eines weiteren UV/VIS-Spektrums, um die Zersetzung bzw. das Ausfallen der Substanz während der Messung zu überprüfen.

3.5 Aufbau des alten EOA-Spektrometers I (1970er)

Die alte Apparatur zur EOAM entspricht in ihrem Aufbau einem Einstrahl-Spektrometer, wobei zusätzlich eine Hochspannung an die Messzelle angelegt wird. Der Aufbau ihrer Komponenten und deren Interaktion sind eingehend in der Dissertation von Dr. T. Reuters^[132] beschrieben:

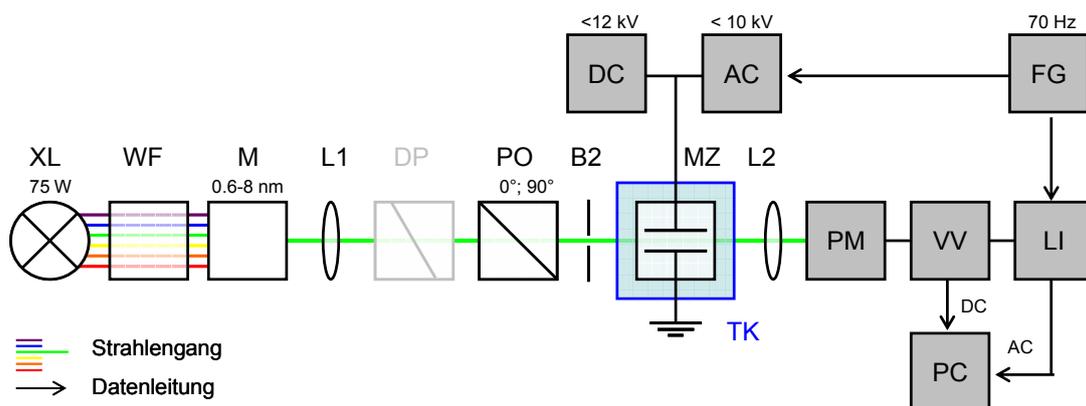


Abb. 3-23: Schematischer Aufbau des alten EOA-Spektrometers I.

- XL : Osram 75 W Xenon Hochdrucklampe
- WF : Wasserfilter
- M : Zeiss MM12 Prismenmonochromator
- Bn : Schlitz-Blenden
- Ln : Plankonvexe Linsen
- DP : Depolarisator nach Hanle
- PO : Glan-Polarisator
- MZ : Messzelle
- TK : PT100 Temperaturfühler und Thermostat Lauda E200
- DC : Heinzinger Transistornetzgerät HN 60000-1
- AC : Wechselspannungsverstärker PASO
- FG : Funktionsgenerator Volt Craft FG1617
- PM : Hamamatsu Photomultiplier R928
- VV : Princeton applied research Vorverstärker 5002
- LI : Princeton applied research Lock-In Verstärker 5208
- PC : Personal Computer

Eine Xenon Hochdrucklampe 75 W, deren Infrarotanteile durch einen Wärmefilter (Wasser) herausgefiltert werden, stellt die Lichtquelle der EOA-Apparatur dar. Mit einem MM12 Prismenmonochromator (Firma Zeiss) wird während der Messung die Änderung des Wellenlängenbereichs in 2 bis 5 nm-Schritten vorgenommen. Während der Entwicklung des neuen EOA-Spektrometers wurde auch für dieses Spektrometer ein Depolarisator nach Hanle eingebaut, der zu einem Ausgleich der Intensität beim linear polarisierten Licht jeglichen Azimuts führt. Ihm folgt ein Polarisator, der es ermöglicht die Polarisationssebene des Lichts relativ zum externen elektrischen Feld einzustellen. Die Messzelle entspricht im Wesentlichen einer 3 cm Quarzküvette, in der Elektroden mit einem Abstand von 3 mm eingefasst sind. Die verwendete Hochspannungsquelle (Firma Heinzinger) ist über einen Funktionsgenerator mit 70 Hz moduliert, der das Referenzsignal für den Lock-In Verstärker (Firma EG&G Princeton applied research) generiert. Das optische Signal wird mit einem Photomultiplier R928 (Firma Hamamatsu) erfasst und durch einen Princeton applied research Vorverstärker 5002 in

Spannungen umgewandelt. Die Bestimmung des Messsignals mittels des Lock-In Verstärkers kann sich auf die Modulationsfrequenz ω oder ihre zweite Harmonische beziehen (Kapitel 2.2.2, S. 29, Gl. (2.102)).

3.6 Aufbau des neuen EOA-Spektrometers II

Bevor im Folgendem ausführlich der Aufbau, die Funktionsweise und die Automatisierung des EOA-Spektrometers II vorgestellt wird, soll einleitend anhand einer Gegenüberstellung der Parameter der beiden verwendeten EOA-Spektrometer I und II die Weiterentwicklung schematisch dokumentiert werden (Tabelle 3-2):

Tabelle 3-2: Parametervergleich der beiden EOA-Spektrometer I und II.

#	Parameter	EOA-Spektrometer I	EOA-Spektrometer II	Ref.
1.	Xenonlampe XBO	75 W	450 W	S. 127
2.	Spektralbereich	300-700 nm	250-850 nm (-1400 nm)	S. 123
3.	Kleinster Punktabstand	2-5 nm	0.1 nm	S. 123
4.	Bandbreite des Lichts	Variiert mit λ 0.6-6 nm	Konstant 0.15-0.40 nm	S. 177
5.	UV/VIS-Messung	-	Möglich	S. 205
6.	Polarisatorstellung	Manuell 0° bzw. 90°	Schrittmotorsteuerung 0°-360° / $\pm 0.1^\circ$	S. 134
7.	Azimuthbestimmung	Manuell	Automatisch	S. 203
8.	Temperaturregelung	Ohne Nachregulierung 12 bis 40 °C / ± 0.1	Kontrolliert -15 bis +70 °C / ± 0.1	S. 141
9.	Hochspannungen	DC: 12 kV AC: 10 kV	DC: 15 kV AC: 10 kV	S. 145
10.	Hochspannungsentkopplung	-	Vollständig autark	S. 170
11.	Modulationsfrequenz der HV	70 Hz	900-1200 Hz Standard: 977 Hz	S. 170
12.	Elektrodenabstand	3-3.2 mm	2.5-3.8 mm	S. 139

#	Parameter	EOA-Spektrometer I	EOA-Spektrometer II	Ref.
13.	Schichtdicken der Probe	ca. 30 mm	ca. 16 oder 30 mm	S. 140
14.	ϵ_r - Lösungsmittel	Bis ca. 10 (CH_2Cl_2)	Bis ca. 10 (CH_2Cl_2)	S. 116
15.	Filtersysteme	-	Bandpass 1.5 kHz Notchfilter 50/100 Hz	S. 148
16.	Verstärkung	-	V1-5, V7 V1-12	S. 151
17.	Detektion	$\omega, 2\omega$	$\omega, 2\omega$	S. 188
18.	Kleinstmögliches AC-Signal	1 mV	20 nV	S. 153
19.	Photomultiplierschutz	-	Shutter	S. 181
20.	Kriterien der Signalverarbeitung	-	$n\sigma$ Δ/Σ	S. 183
21.	Bestimmung einer Eichkonstanten	Manuell	Automatisch	S. 206
22.	Automatisierung	Datenaufnahme	Vollständig	S. 163
23.	Durchschnittliche Messdauer	4 h	2-3 h	

Für die vollautomatisierte Detektion der Elektrochromie einer Probe waren die Konstruktion und der Bau eines neuen EOA-Spektrometers, dessen Elemente computergestützt ansteuerbar sind, erforderlich. Als Ergebnis entstand die in Abb. 3-24 skizzierte Messanordnung:

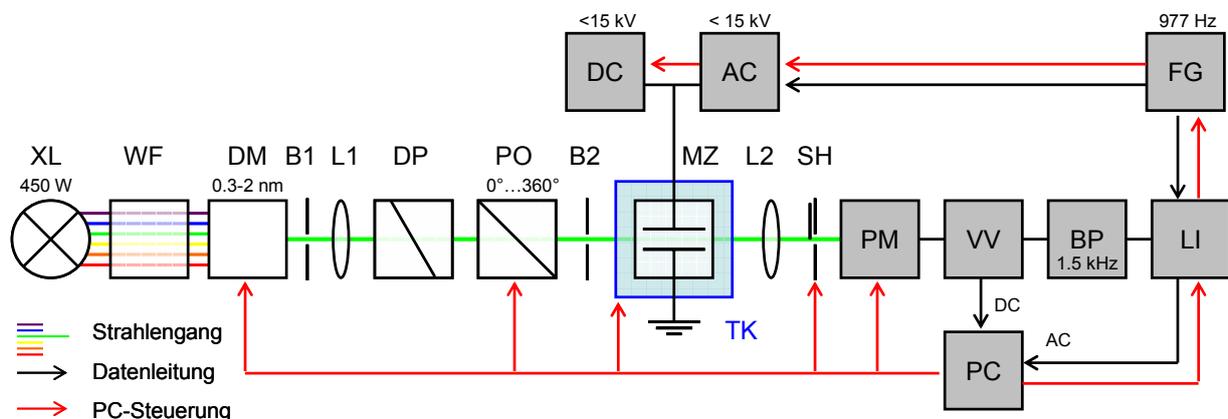


Abb. 3-24: Schematischer Aufbau des neuen EOA-Spektrometers II.

XL :	Osram 450 W Xenon Hochdrucklampe
WF :	Wasserfilter
DM :	Gemini 180 Doppelmonochromator (Jobin Yvon)
Bn :	Schlitz-Blenden
Ln :	Plankonvexe Linsen
DP :	Depolarisator nach Hanle
PO :	Glan-Polarisator
MZ :	Messzelle
TK :	PT100 Messfühler und Lauda Thermostat E200
SH :	Shutter
DC :	Hochspannungsnetzteil AU 15N10 (Hivolt: Matsusada Precision Inc)
AC :	Hochspannungsverstärker AMT 10B10 (Hivolt: Matsusada Precision Inc)
FG :	Toellner Funktionsgenerator TOW 7723
PM :	Hamamatsu Photomultiplier R928
VV :	Vorverstärker Model 5182 (Firma Perkin Elmer instruments)
BP :	Bandpass
LI :	DSP Lock-In Verstärker Model 7265 der Firma Signal Recovery
PC :	Personal Computer

3.6.1 Die Optik des EOA-Spektrometers II

Als Lichtquelle der neuen Apparatur wird eine Xenon Hochdrucklampe XBO 450 W der Firma Osram in einen Lampengehäuse FL-1039 der Firma Yobin Yvon verwendet. Allerdings war die Restwelligkeit des eingebauten Netzteils zu hoch. Deshalb wurde die Spannungsversorgung der Lampe durch das Netzteil TNX-900 der Firma Heinzinger, mit einer Restwelligkeit von unter 0.5 %, sichergestellt und die Lampe selbst mit Hilfe eines umgebauten Zündgeräts (Abb. 3-25) aus einem Lampengehäuse Typ0102 der Firma Schoeffel Instruments GmbH gezündet.

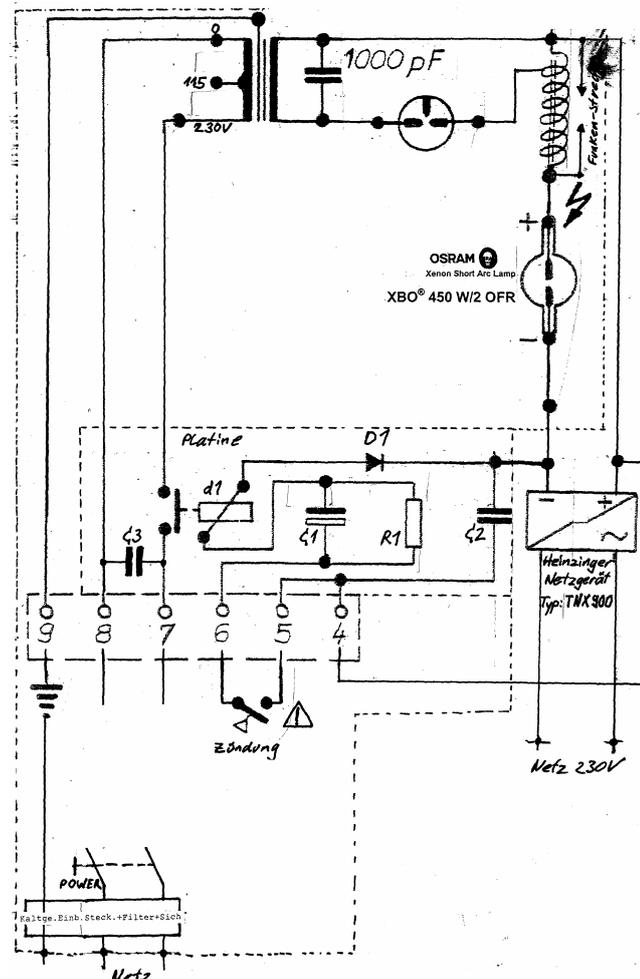


Abb. 3-25: Schaltung des Zündgeräts der 450 W XBO Xenonlampe.

Um zu verhindern, dass die Zündspannung (130 V bei 44 A) beim Zünden der Lampe auf das Lampengehäuse überspringt, wurde die Lampenhalterung mit Teflon isoliert. Außerdem wurden die eingebauten Lüfter mit Schaltnetzteil aus dem Gehäuse entfernt, da die von ihnen erzeugten mechanischen Schwingungen von ca. 200 bis 230 Hz sich auf den Austrittsspalt übertragen, und somit dem Lichtstrom aufmodulierten. Des Weiteren streuten die Schaltnetzteile in den Lampenstrom ein und führt ebenfalls zu Störsignalen.

An ihrer Stelle wurden externe Lüfter der Firma Pabst zur Kühlung der Xenon Lampe im Betrieb verwendet. Vor dem Austrittsspalt kann optional ein durch Wasser gekühlter Wasserfilter (Abb. 3-26) mit 20 mm Schichtdicke in den Strahlengang eingebracht werden, um die Intensität

der Infrarotstrahlung, welche die Spalte des Monochromators und seine Gitter belasten und derzeit nicht für die Messung genutzt werden können, zu reduzieren.

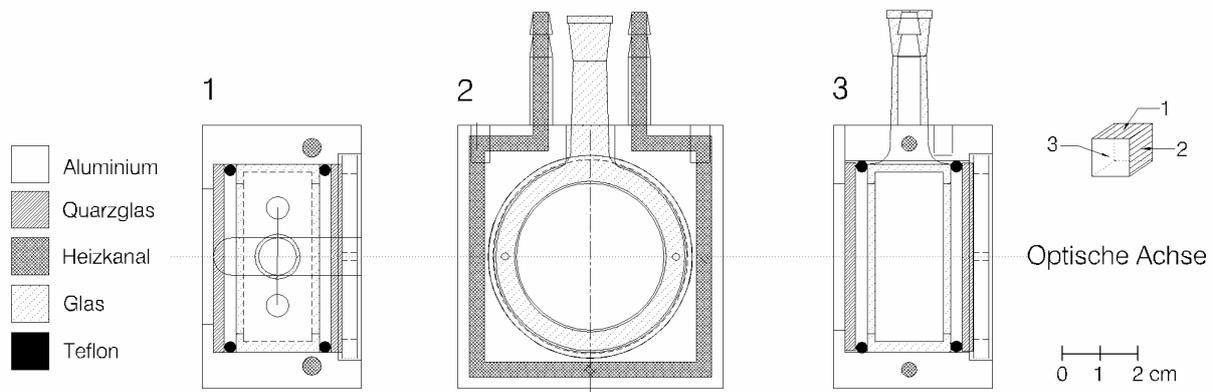


Abb. 3-26: Konstruktionspläne der Glasküvette und ihrer gekühlten Fassung aus Aluminium des Wasserfilters.

Der Wasserfilter besteht aus einem von Kühlwasser durchströmten Aluminiumblock, in den eine Glasküvette mit Fenstern aus Quarzglas Suprasil eingefasst ist. Abgedichtet werden die Fenster durch Teflondichtungen. Die Bilder der Lampe werden durch zwei Kollimatorspiegel auf den Eintrittspalt des Doppelmonochromators GEMINI 180 der Firma Jobin Yvon abgebildet, der eine Dispersion von 2.1 nm/mm (Öffnungswinkel 40°) besitzt. Dabei werden Gitter mit 1202 mm^{-1} Linien und einem Blazewinkel von 330 nm verwendet. Der Spektralbereich kann zwischen 200 und 850 nm bei einer Auflösung von 0.15 nm und einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0.06 \text{ nm}$ ausgewählt werden. Die Spalte des GEMINI 180 lassen sich zwischen $10 \text{ }\mu\text{m}$ und 2 mm (7 mm für den Mittelspalt) variieren. Die Bandbreite des Lichts wird durch die Größe des Ein- bzw. Austrittspalts bestimmt. Der Mittelspalt dient dazu, Streulicht zu unterdrücken.

Alle Spalte sollten nach Möglichkeit gleich weit geöffnet sein. Man kann allerdings den Mittelspalt bis zur doppelten Größe des Ein- bzw. Austrittspalts öffnen, um Intensität zu gewinnen ohne dass Probleme mit Streulicht auftreten. Die Eichung des Doppelmonochromators erfolgt mit Hilfe des Linienspektrums einer Quecksilber-Niederdrucklampe.

Das Profil der Xenonlampe ist in Abb. 3-27 in Abhängigkeit der Empfindlichkeit des verwendeten Photomultipliers bei einer Spaltöffnung von 0.19 mm für Licht, das entweder senkrecht (90°) oder parallel (0°) zum später beschriebenen externen elektrischen Feld der Messzelle polarisiert ist, dargestellt:

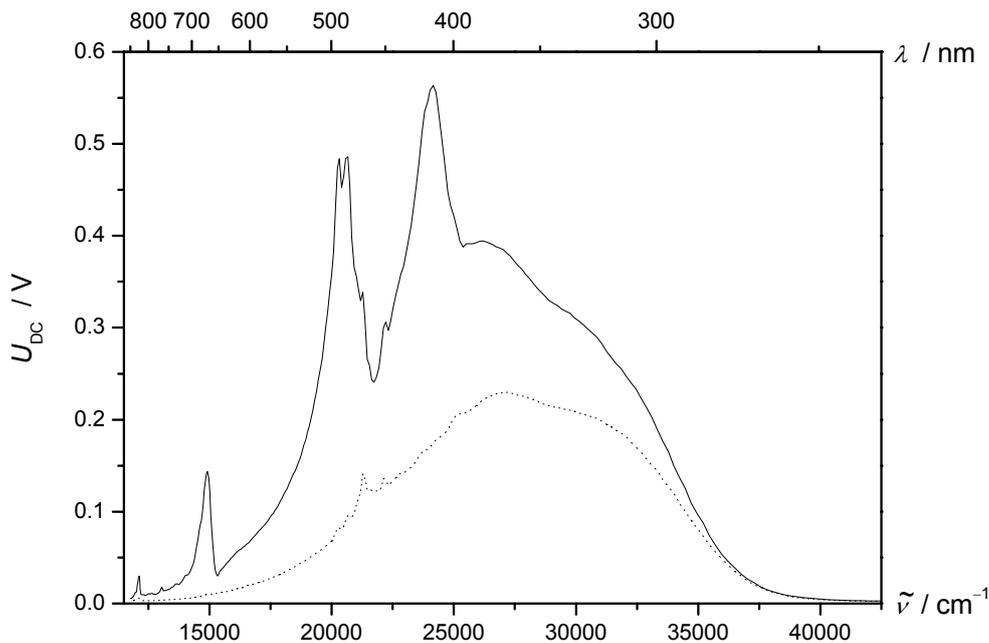


Abb. 3-27: Intensitätsprofil in Form des Gleichlichtanteils U_{DC} der Xenonlampe in Abhängigkeit des Azimut $\varphi = 0^\circ$ (—) bzw. $\varphi = 90^\circ$ (---) und gefaltet durch die Empfindlichkeitskurve des Photomultipliers bei einer Spaltbreiter von 0.19 mm.

Ihre Anteile des linear polarisierten Lichts mit Azimut 0° bzw. 90° sind auf Grund der Polarisation durch die Gitter im Monochromator nicht gleich. Zum Ausgleich wurde ein Depolarisator nach Hanle der Firma Bernard Halle Nachfolger GmbH aus synthetischem Quarzkristall und einem Gegenkeil aus Quarzglas Suprasil in den Strahlengang gebracht. Die Abb. 3-28 zeigt seine Funktionalität bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit des Azimut φ :

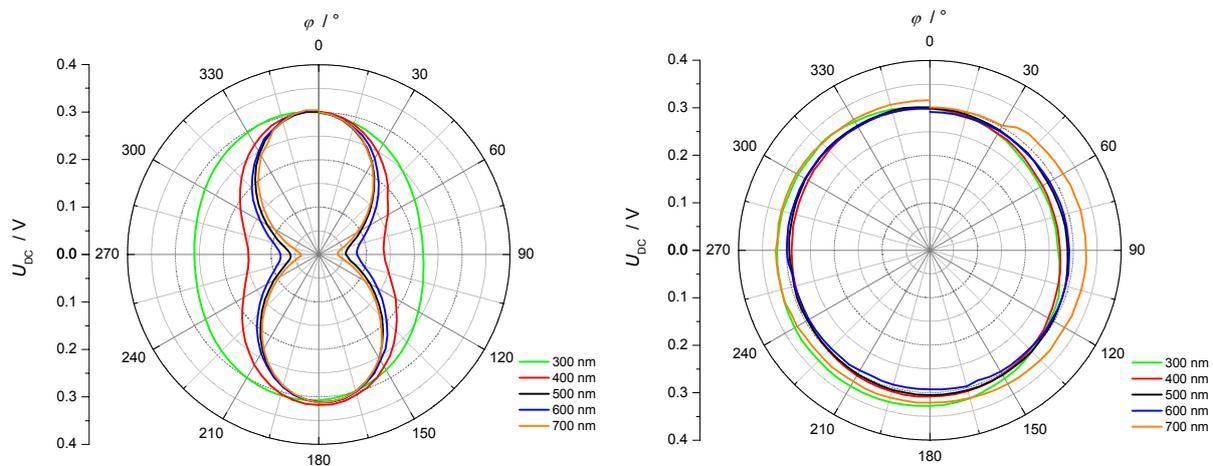


Abb. 3-28: Intensität in Abhängigkeit von Azimut – ohne (links) und mit Depolarisator (rechts).

Alle weiteren in den Strahlengang eingebrachten optischen Elemente wurden durch Autokollimation zweier Laser bzw. der Abbildung der Xenonlampe bei 500 nm und ihrer Reflexion über den gesamten optischen Weg der Anlage zentriert bzw. justiert. Auf eine Entspiegelung des verwendeten Elemente aus Quarz wurde auf Grund des kleinen Transmissionsgewinn von nur ca. 1 bis 2% verzichtet. Nach dem Doppelmonochromator beschneidet eine einstellbare Schlitz-Blende (maximal 10 mm) die Strahlgeometrie, um die diffusen Ränder der Abbildung auszublenden.

Um nicht zu viel Licht auf Grund des großen Austrittswinkels des Monochromators zu verlieren bzw. überhaupt eine Lichtstrahl passender Geometrie zu erzeugen, wurde Dr. H. Gross der Carl Zeiss AG hinzugezogen. Seinen Berechnungen zufolge sollte eine meniskusförmige Linse die von ihm empfohlene „kaustische“ Abbildung erzeugen. Hierdurch sollte ein Lichtflecks mit 2.5 mm Breite und 12 mm Höhe auf einer Länge von 3 cm im Bereich des Zellvolumens zu realisieren sein. Aus kommerziellen Gründen wird eine der Meniskusform ähnlich plankonvexe Linse (L1) der Brennweite $f = 60$ mm verwendet, die durch eine Mikrometerschraube axial frei verstellbar ist (Abb. 3-29):

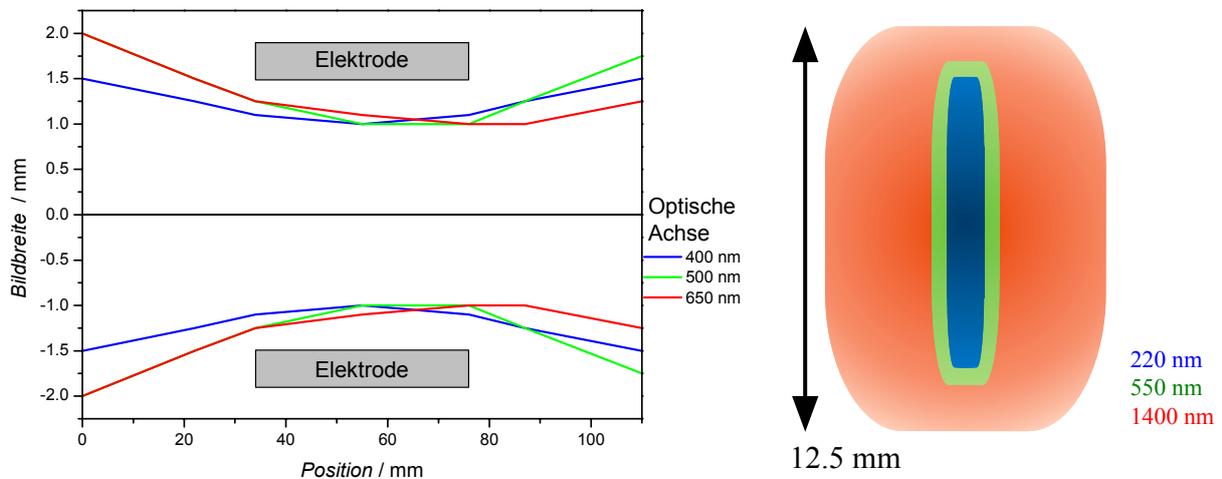


Abb. 3-29: Breite (links) und Ausdehnung (rechts) des Lichtflecks bei „kaustischer“ Abbildung im Elektrodenbereich ohne Nachjustage der Linse L1.

Allerdings wird hierdurch das Bild extrem hoch und muss durch eine weitere Blende in seiner Höhe begrenzt werden. Abhängig davon welcher Spektralbereich bei der Messung untersucht wird, ist es notwendig, die Linse L1 nachzujustieren. Grund hierfür ist, dass sich die Brechzahl von Quarz bei Abnahme der Wellenlänge des Lichts vergrößert. Durch eine Mikrometerbank lässt sich der Abstand d_1 der Linse zum Austrittsspalt entsprechend dem zu untersuchenden Spektralbereich anpassen (Tabelle 3-3):

Tabelle 3-3: Abstand d_1 der Linse (L1) zum Austrittsspalte in Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichts.

λ	d_1
nm	mm
300	22.0
400	23.0
500	23.6
800	24.0
1100	24.3
1500	24.6

Unterhalb von 280 nm bzw. oberhalb von 1500 nm ist die Fokussierung nicht mehr durch eine einzelne Linse zu erzielen und der Öffnungswinkel muss unter Verlust von Lichtintensität durch die Blende B2 abgeblendet werden.

Das für die EOA-Spektroskopie benötigte linear polarisierte Licht wird durch einen Glan-Polarisator der Firma Bernard Halle Nachfolger GmbH erzeugt, welcher ein Löschungsvermögen von mindestens 10^{-5} besitzt. Die Prismen werden aus schlieren- und blasenfreiem Kalkspat hergestellt und sind in einem Luftabstand von ca. 0.07 mm montiert. Das Löschvermögen und die Justage des Polarisators wurden überprüft, indem die Intensität des linear polarisierten Lichts nach Durchtritt eines feststehenden Polarisator gleicher Bauart in Abhängigkeit des Azimuts φ verfolgt wurde (vgl. Kapitel 2.2.1, **Abb. 2-8**, S. 28):

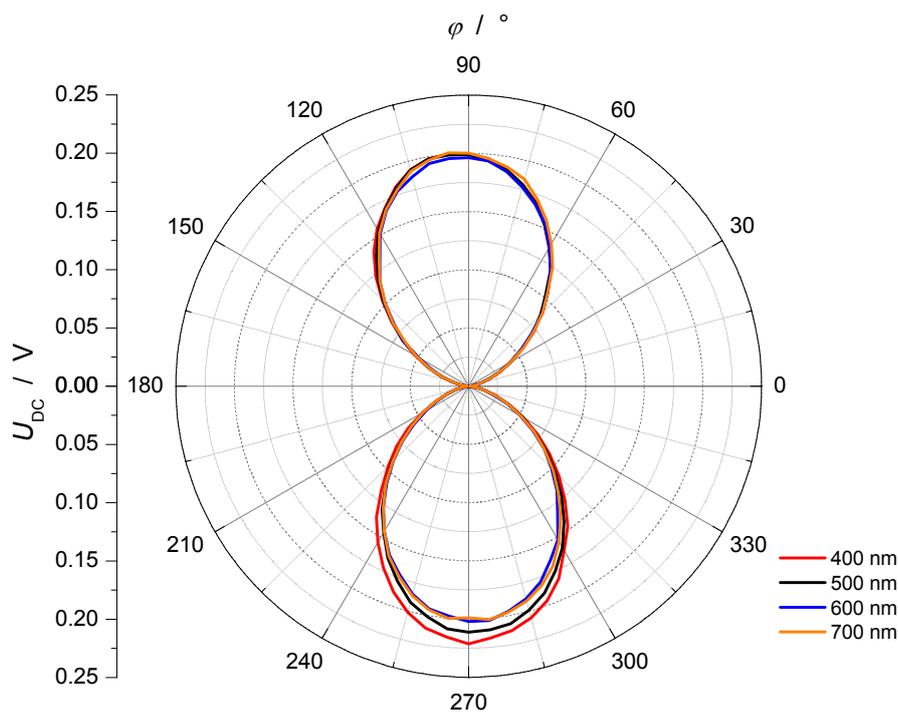


Abb. 3-30: Intensität des linear polarisierten Licht in Abhängigkeit des Azimuts φ nach Durchtritt durch einen zweiten Polarisator bei verschiedenen Wellenlängen.

Der Polarisator ist in der Halterung des zweiphasen Schrittmotors SH4009X0204 (Firma Nanotec GmbH) gefasst und kann computergestützt angesteuert werden. Dabei kann über eine

Achsensteuerungskarte APCI-8001 (Firma ADDI-DATA) sowie Mikroschritt Leistungsendstufen SMC42-0.3-1 (Firma Nanotec GmbH) der Azimut φ auf 0.1° genau eingestellt werden:

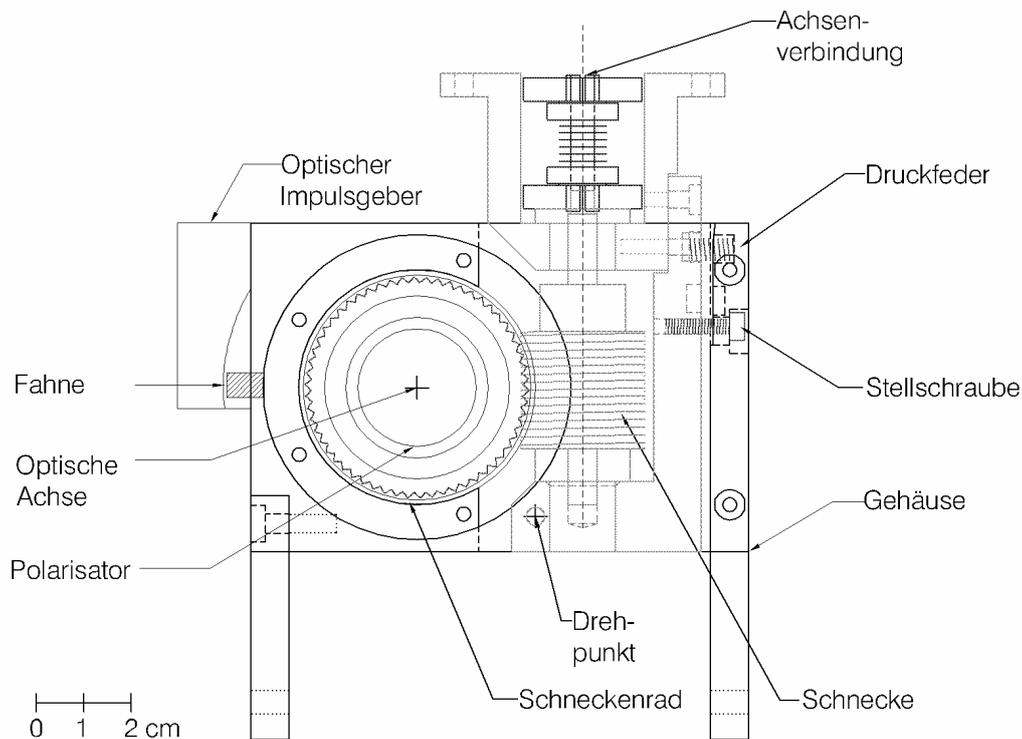


Abb. 3-31: Halterung des Polarisators mit Schrittmotor.

Ein optischer Impulsgeber & Encoder HEDS5540-E14 (Firma Nanotec GmbH) liefert beim Initialisieren der Steuerung den Abgleich zu einer vorgegebenen mechanischen Grundeinstellung. In Relation zu dieser Position wird die parallele Orientierung des Azimuts des linear polarisierten Lichts zum elektrischen Feld bestimmt (siehe Kapitel 3.7.3.4, S. 200). Die Steuereinheit wurde in der Elektronikwerkstatt der Technischen Universität Kaiserslautern konstruiert und ermöglicht es, zwei gleichwertiger zweiphasen Schrittmotoren getrennt anzusteuern. Außerdem lässt sich im Handbetrieb der Polarisator in 90° -Schritten in bzw. gegen den Uhrzeigersinn ohne Computerunterstützung verdrehen (Abb. 3-32):

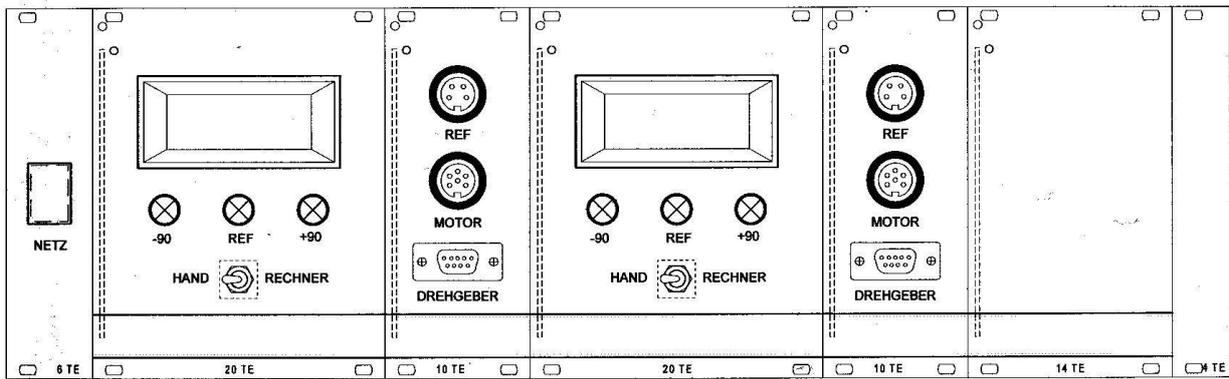


Abb. 3-32: Frontansicht der Schrittmotorsteuerung.

Die Details der elektronischen Elemente sind in den Schaltbildern der Abb. 3-33 bis Abb. 3-35 ausführlich dargestellt:

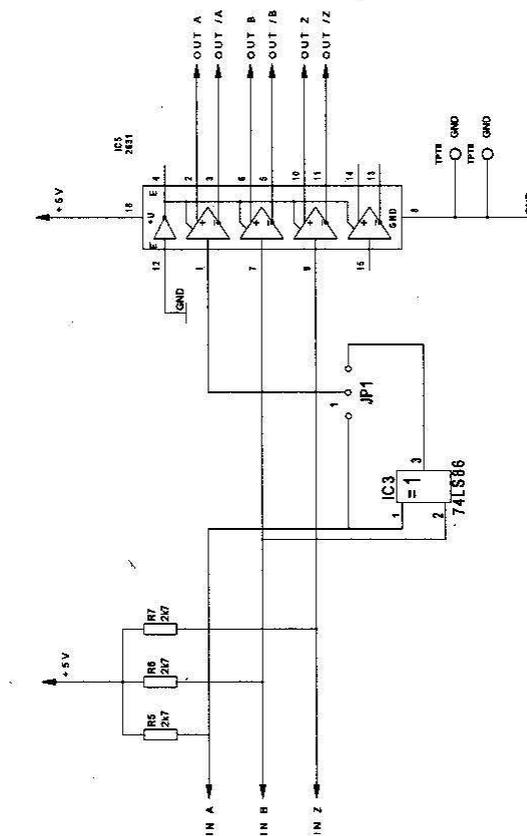


Abb. 3-33: 1. Schaltplan der Schrittmotorsteuerung.

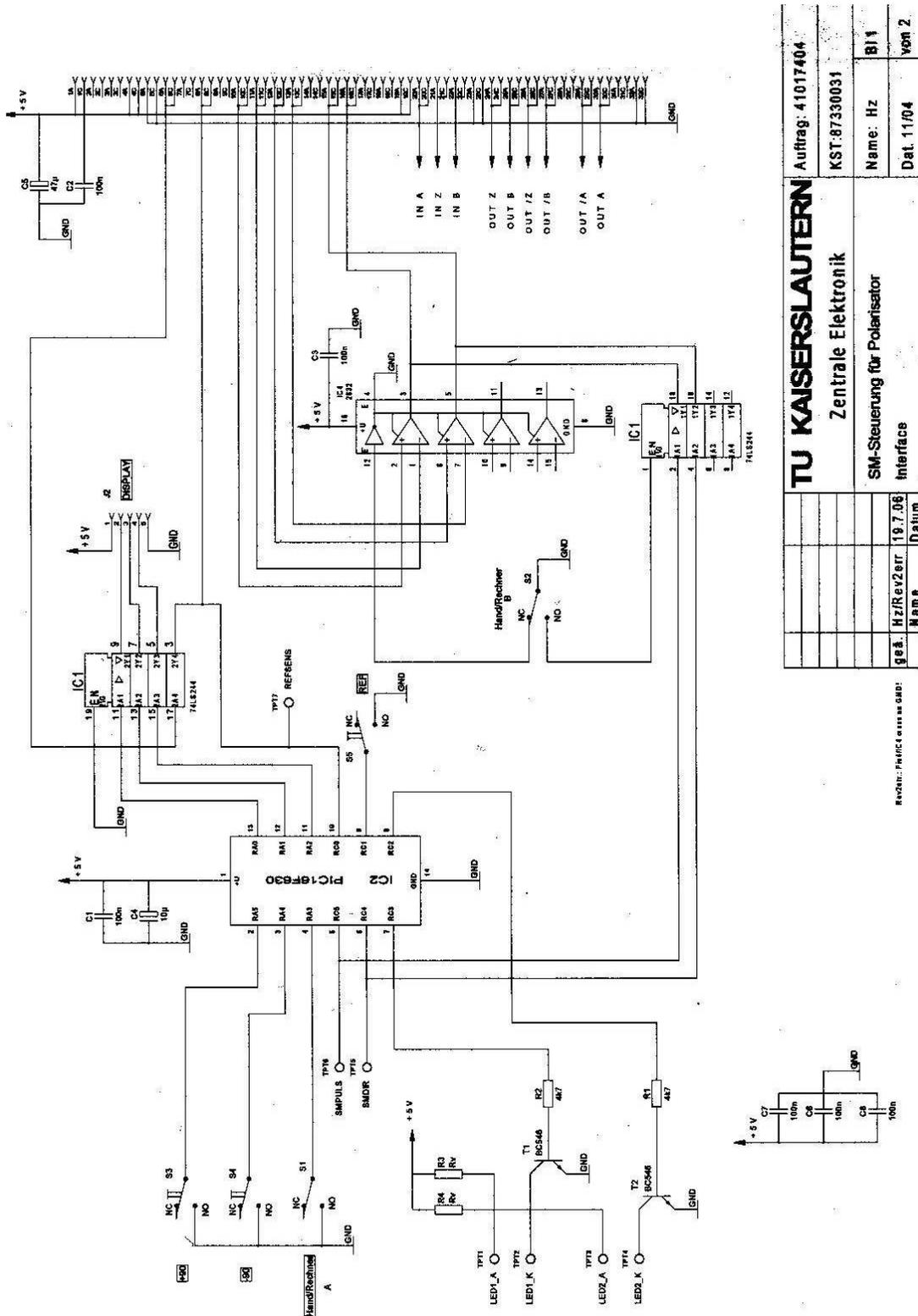


Abb. 3-34: 2. Schaltplan der Schrittmotorsteuerung.

TU KAISERSLAUTERN		
Zentrale Elektronik		
SM-Steuerung für Polarisator		
Interface		
Auftrag: 41017404	KST: 87330031	Name: Hz
		von 2
		Dat. 11/04

Rev 02: 19.7.06

ges. Hz/Rev200r

Name

Datum

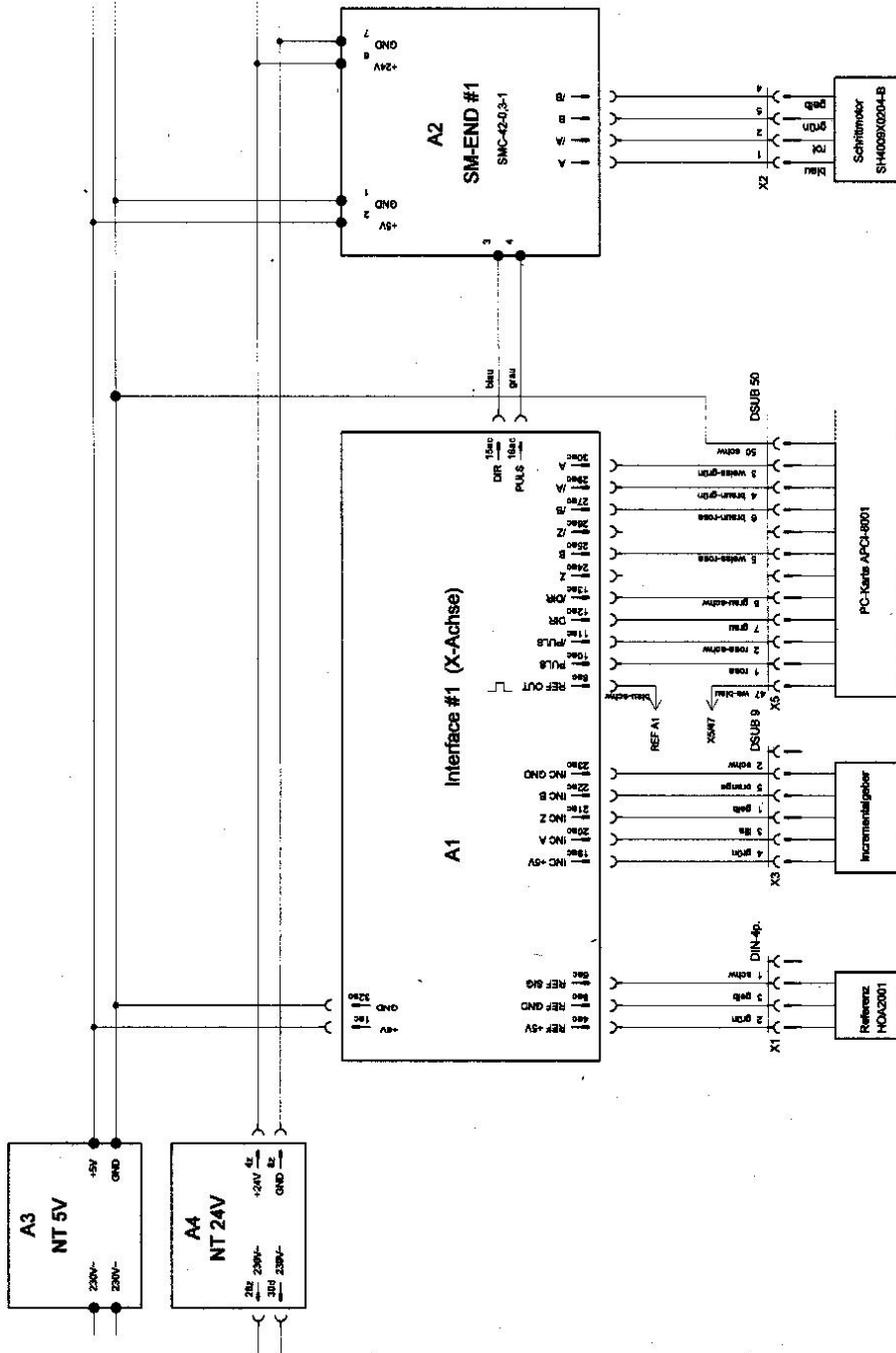


Abb. 3-35: 3. Schaltplan der Schrittmotorsteuerung.

TU KAISERSLAUTERN		Auftrag: 41017404	
Zentrale Elektronik		KST:87330031	
SM-Polarisator		Name: Hz	Bl1
Verdrahtung Rev.4		Dat.	von
geb.	Hz	4/2007	Datum
Name			

Es besteht die Möglichkeit, einen Schott Kantenfilter (RG 635) in den Strahlengang zu bringen, um Licht höherer Ordnungen bei Wellenlängen über 700 nm und Spaltöffnungen über 0.8 mm zu unterdrücken.

Die neu konstruierte Messzelle wurde aus Stahl AV4A(4571) gefertigt, besitzt Fenster aus Quarzglas Suprasil und ist wie folgt aufgebaut (Abb. 3-36):

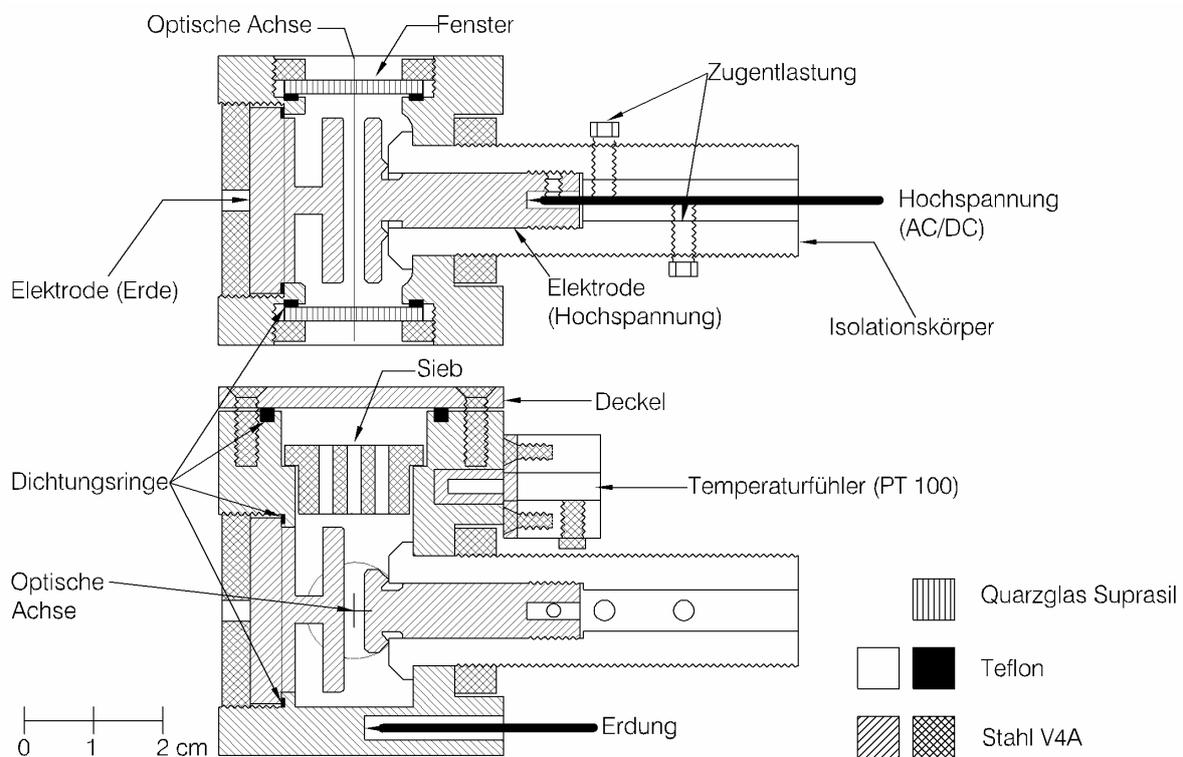


Abb. 3-36: Neue Messzelle für die EOAM.

Die Hochspannung liegt zwischen einer Hochspannungselektrode und dem Zellkörper an. Die Hochspannungselektrode wird durch einen variablen Isolationskörper aus Teflon abgeschirmt und auf einem definierten Abstand zur Gegenelektrode, die über den Zellmantel geerdet ist, gehalten. Als Neuerung wurde die Hochspannungselektrode so konzipiert, dass sie sich selbstdichtend in den variablen Abstandshalter aus Teflon drehen lässt (Abb. 3-37):

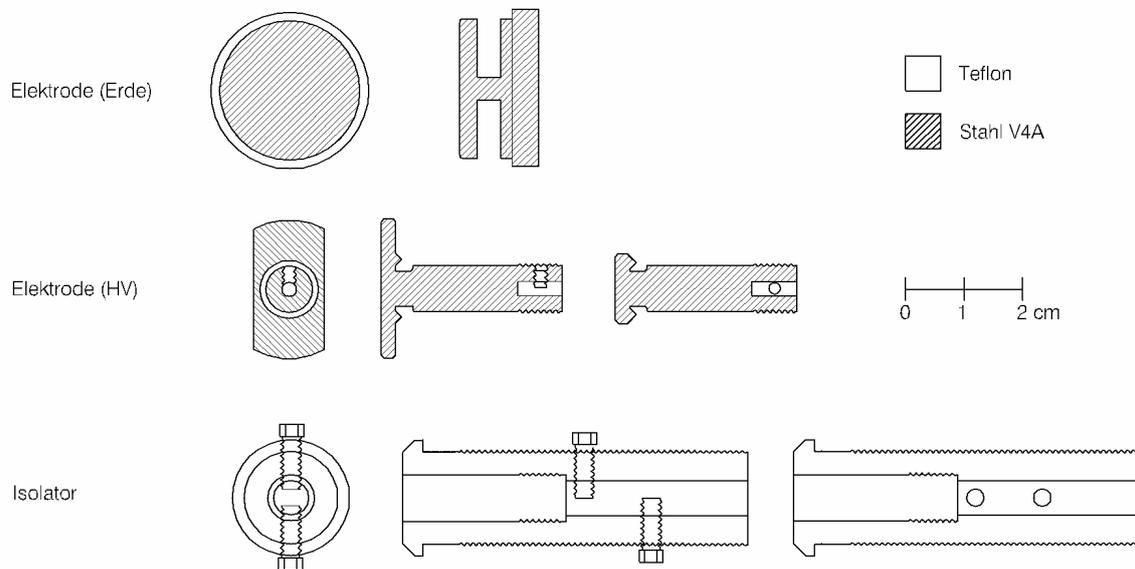


Abb. 3-37: Erdelektrode, Hochspannungselektrode und Isolationskörper.

Hierdurch konnte auf einen Dichtungskleber verzichtet werden, der ansonsten direkten Kontakt mit der Messlösung hat. Außerdem lässt sich durch die Länge des Abstandshalters der Abstand zwischen den Elektroden zwischen 2.5 und 3.5 mm variieren, was sich bei Variation der Spaltöffnungen und der damit verbundenen Breite des Lichtstrahls als Vorteil erweist. Bei der Reinigung der Küvette sollten sowohl der Zellkörper als auch die Hochspannungselektrode geerdet werden. So lässt sich verhindern, dass durch statisches Aufladen beim Trocknen Staub in die Messzelle eindringt (vgl. Kapitel 3.6.3, S. 160).

Es soll an dieser Stelle auf das Problem der Teilentladung hingewiesen werden, wie sie sich zwischen dem Gewinde der Hochspannungselektrode und dem Teflonkörper ausbilden kann. Es ist auf das genaueste darauf zu achten, dass in den Gewindeführungen keine Lufteinschlüsse vorliegen. Durch Silikonfett lassen sich diese Hohlräume beim Zusammenführen der Elektrode mit dem Isolationskörper ausfüllen und damit die Teilentladungen, die sonst zum dessen Durchbrennen führen können, vermeiden. Zum anderen sind die Grate der Gewinde abgeflacht worden und befinden sich ausreichend weit entfernt vom geerdeten Zellmantel.

Als eine weitere entscheidende Neuerung gegenüber dem älteren EOA-Spektrometer, ist die verbesserte Temperierungen zu nennen. Ein Stahlsieb in der Flüssigkeit (Abb. 3-36) sorgt auf Grund der erheblich größeren Kontaktfläche für eine schnellere Wärmeleitung zwischen Zellkörper und Lösung. Hinzu kommt die computergestützt Kontrolle und Regulierung einer vorgegebenen Temperatur (Siehe 3.7.1, S. 163).

Die Schichtdicke lässt sich variieren, indem man die Fensterdicke zwischen 17 und 30 mm festlegt. Dies ermöglicht es, auch höher konzentrierte Proben zu vermessen. Es wurden keine Störungen auf Grund von Spannungsdoppelbrechung beobachtet. Zur Bestimmung der Schichtdicken der einzelnen Messzellen diente die Aufnahme eines UV/VIS-Spektrums von N-Amino-N'-nitro-biphenyl im EOA-Spektrometer im Vergleich zum dem im UV/VIS-Spektrometer Perkin Elmer (Abb. 3-38):

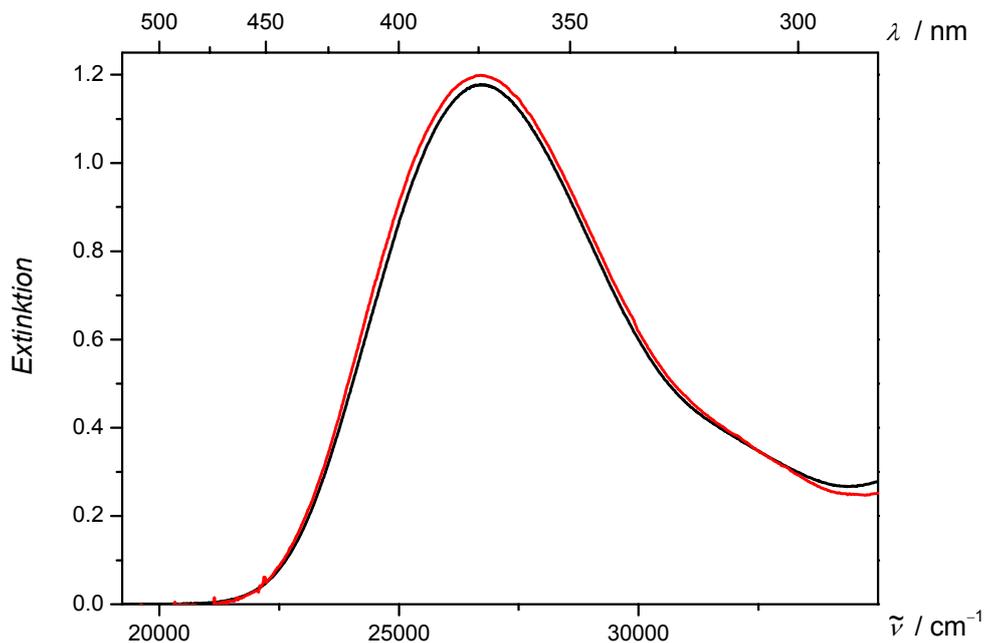


Abb. 3-38: Absorptionsspektren der Eichsubstanz in 1,4-Dioxan bei 298 K, gemessen mit dem EOA- (—) bzw. UV/VIS-Spektrometer (—).

Die Unterschiede der Schichtdicke zwischen den Messzellen/Küvetten des EOA- bzw. UV/VIS-Spektrometers sowie die Inhomogenitäten des elektrischen Feldes werden durch Bestimmung einer Eichkonstante für jede einzelne Messzelle ausgeglichen (Kapitel 3.7.3.6, S. 205).

Der Zellkasten ist aus Messing gefertigt, da Messing eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Der Zellkasten besteht aus zwei Mänteln, die die Messzelle umschließenden. Das temperierte Wasser durchläuft erst den inneren Kreislauf, bevor es in den Außenmantel geführt wird (Abb. 3-39):

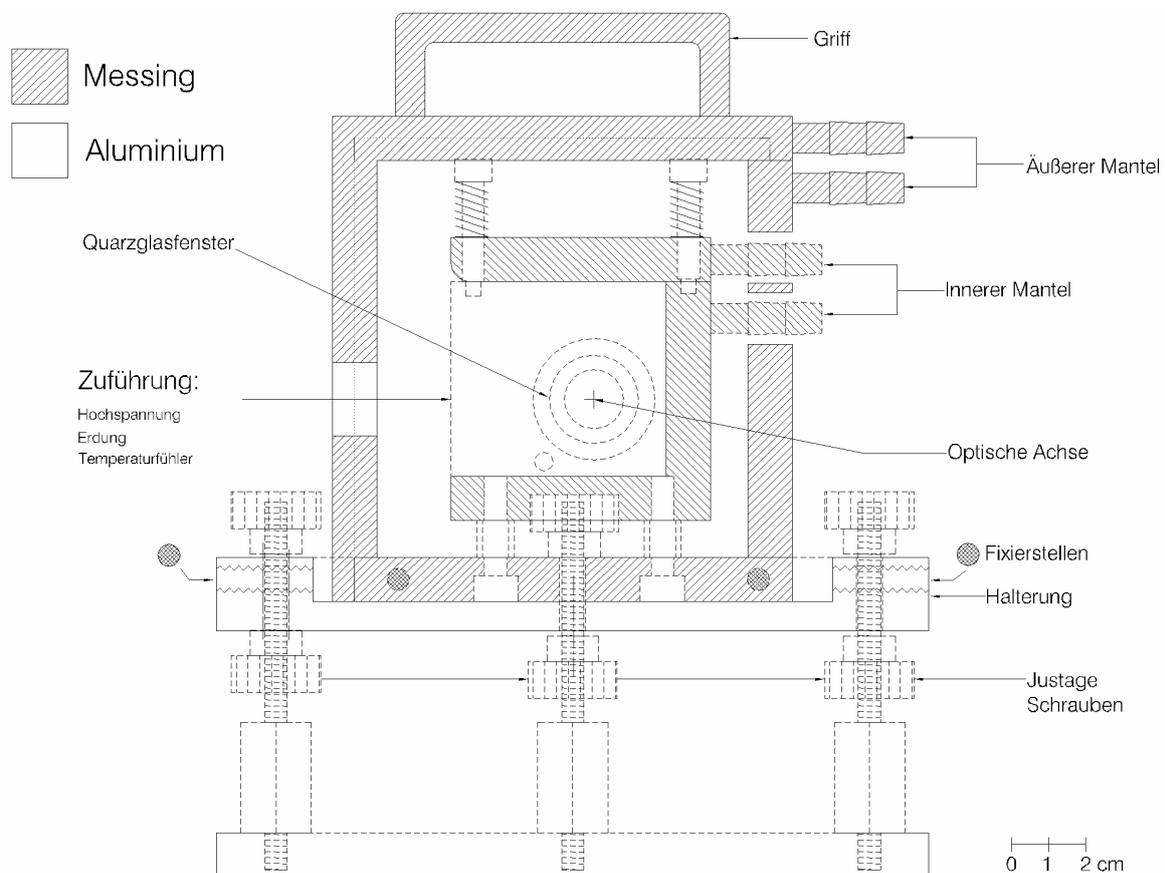


Abb. 3-39: Zellkasten zur Thermostatisierung der Messzelle.

Um die bestmögliche Temperierung der Probe zu gewährleisten, wurden den einzelnen Mantelstufen Heizkanäle vorgegeben (Abb. 3-40, Abb. 3-41, Abb. 3-42):

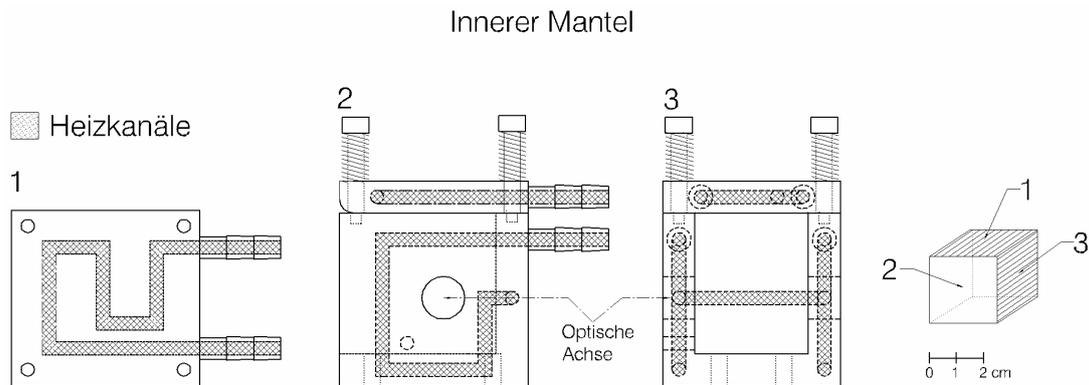


Abb. 3-40: Heizkanäle des inneren Zellmantels.

Der innere Mantel umschließt die Messzelle von fünf Seiten, mit Ausnahme der Seite, an der die Hochspannung zugeführt wird. Der äußere Mantel besteht aus einem abnehmbaren Deckel (Abb. 3-41) und einem Zellkasten (Abb. 3-42), der den inneren Mantel von allen Seiten umschließt:

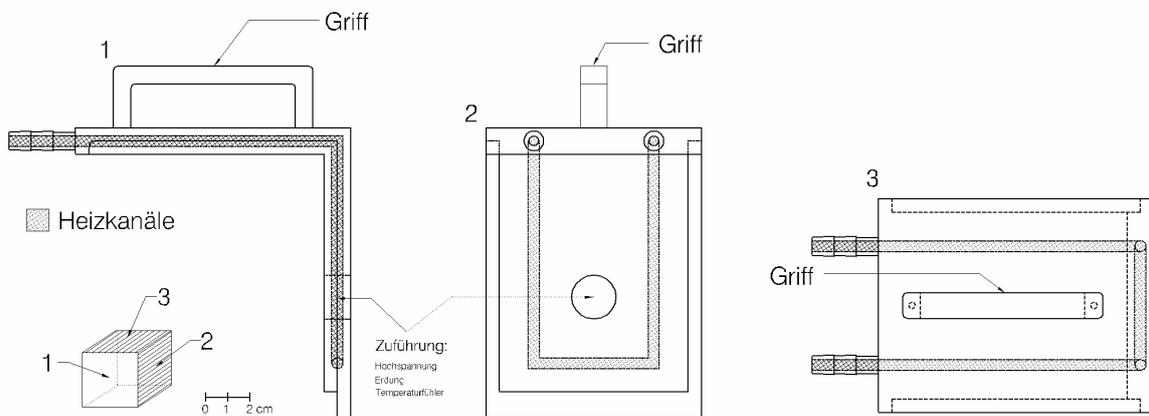


Abb. 3-41: Heizkanäle des Deckels des äußeren Zellmantels.

Im Kasten des äußeren Mantels sind Fenster aus Quarzglas Suprasil eingefasst, so dass er bis auf die Hochspannungszuführung und Erdung keinerlei Öffnung zur Umgebung aufweist:

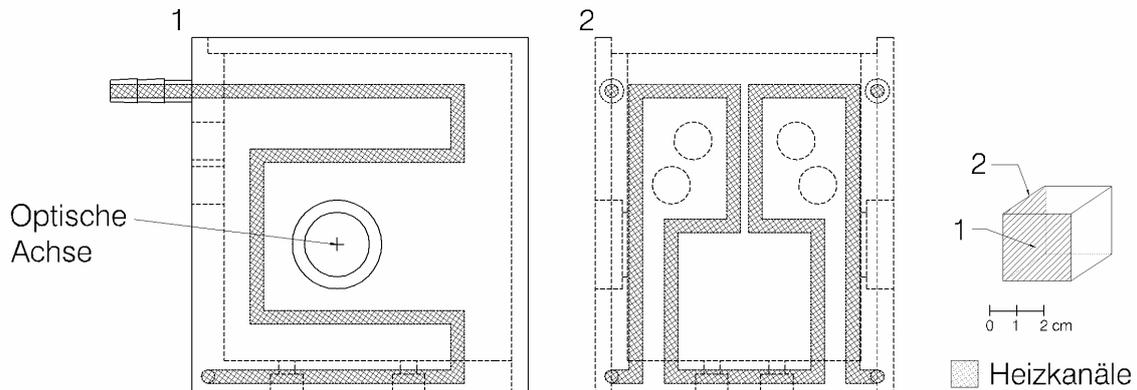


Abb. 3-42: Heizkanäle des Kastens des äußeren Zellmantels.

Das Wasser wird durch den Thermostat Ecoline E200 (Firma Lauda) mit einer Temperatur zwischen 15 und 90 °C und einer Genauigkeit von 0.01 °C temperiert und durch den Kreislauf gepumpt. Alternativ steht ein Haake F3 Thermostat mit einer Wasser/Ethylenglycol-Mischung zur Verfügung, um Messungen bei -20 °C bis 15 °C zu ermöglichen. Die Kontrolle der Temperatur erfolgt mit einem PT100 Temperaturfühler, der direkt im Mantel der Messzelle platziert werden kann (siehe Abb. 3-36) und dessen Widerstand durch ein Präzisionsmessgerät Kelvimat 4322 (Firma Burster) gemessen wird. Die Eichung des Temperaturfühlers inklusive des Messgerätes erfolgt im Voraus mit Hilfe von Präzisionsthermometern und kann als Eichkurve dem Regulierungsprogramm vorgegeben werden (siehe Kapitel 3.7.1).

Die an der Elektrode anliegende Hochspannung setzt sich aus einem Gleich- und Wechselspannungsanteil zusammen und wird über ein Koppelglied zur Messzelle geführt. Der Wechselspannungsanteil wird durch Transformation der vom Funktionsgenerator TOW 7723 (Firma Toellner Electronic Instrumente GmbH) gelieferten Wechselspannung durch den Hochspannungsverstärker AMT 10B10 (Firma Hivolt: Matsusada Precision Inc) mit einem maximalen Output von 10 kV effektiv generiert. Dabei kann der Frequenzgenerator einen Bereich von 10 Hz bis 10 MHz abdecken und liefert das Referenzsignal, das für die Detektion des Lock-In erforderliche ist. Der Gleichspannungsanteil wird vom Hochspannungsnetzteil AU 15N10 (Firma Hivolt: Matsusada Precision Inc) mit einem maximalen Output von 15 kV

geliefert. Der AU-AMT Summierer kombiniert die Gleich- und Wechselspannungen, bevor sie über das Koppelglied an die Messzelle geführt (Abb. 3-43) werden und wurde von der Firma Hivolt speziell für dieses Vorhaben konzipiert und gefertigt:

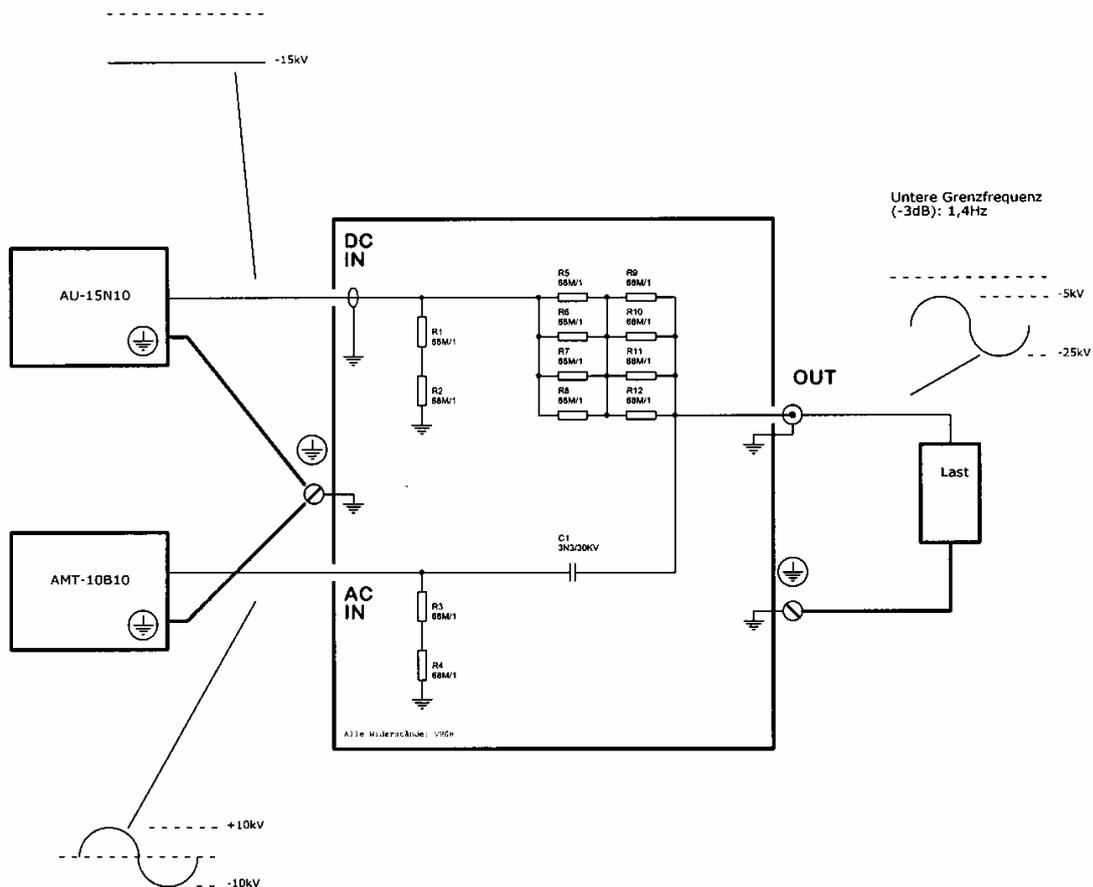


Abb. 3-43: Schaltplan des AMT-AU Summieres (Hivolt).

Linearität und Unabhängigkeit der Gleich- und Wechselspannungen wurden mit Hilfe eines Hochspannungsmesskopfes P60151 von Tektronix geprüft:

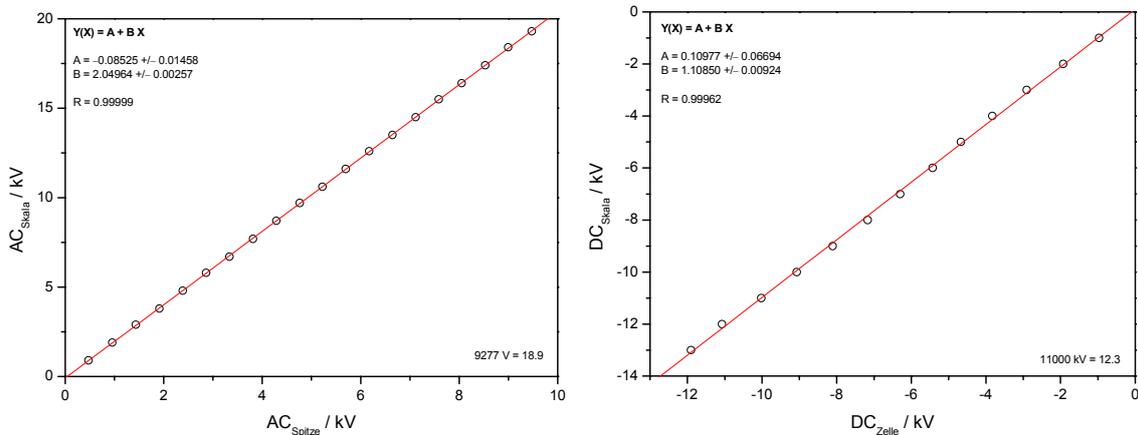


Abb. 3-44: Eichkurven der Hochspannungsquellen.

Es treten kleinere Abweichungen auf Grund der Verluste über die Entladewiderstände auf. Um Abstrahlung abzufangen, wurden alle Elemente, die mit der Wechselspannung in Verbindung stehen, soweit als möglich mit Drahtgittern abgeschirmt. Die Kabel, die sie verbindenden, wurden so zu kurz wie nur möglich gehalten. Zur Sicherheit des Benutzers werden vier orange Warnleuchten eingeschaltet, sobald Hochspannung am Koppelglied und damit auch an der Leitung zur Messzelle liegt.

Nachdem der Lichtstrahl den Zellkasten verlassen hat, wird sein Lichtfleck mit einer weiteren plankonvexen Linse, mit einer Brennweite $f = 40$ mm, auf den verwendeten Photomultiplier abgebildet. Vor dem Photomultiplier befinden sich ein Shutter, der innerhalb von 1 ms den Lichtstrahl unterbrechen kann, falls zuviel Intensität den Detektor erreicht, sowie zwei Abschirmungen aus μ -Metall, die den Multiplier vor elektro-magnetischen Störfeldern abschirmen. Sobald der Shutter geöffnet ist und somit möglicherweise Licht auf den Photomultiplier fällt, wird dem Benutzer dies durch zwei rote Warnleuchten (Abb. 3-45) angezeigt. Der Photomultiplier selbst ist auf einer Mikrometerbank montiert, um ihn optimal zu justieren, und wiederum durch einen Drahtkäfig geschirmt.

Abschließend sind alle Komponenten nach dem Doppelmonochromator durch ein mit Deckeln versehenes Aluminiumgehäuse umschlossen, um die Einstreuung von elektromagnetischen Störsignalen bzw. Streu-/Falschlicht zu verhindern:

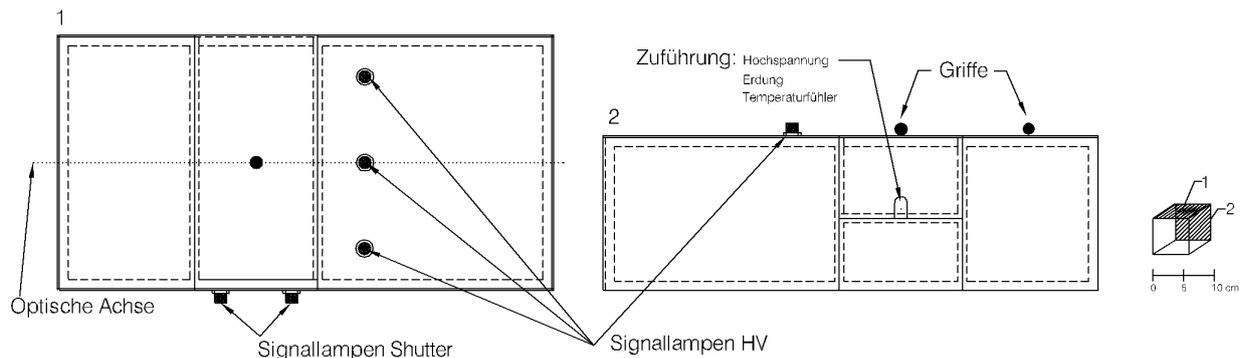


Abb. 3-45: Verdunklung der optischen Elemente des EOA-Spektrometers.

3.6.2 Detektion und Signalverarbeitung

Für die Detektion stehen drei Photomultiplier der Firma Hamamatsu zur Verfügung, die je nach Wahl des untersuchten Spektralgebiets bzw. vorliegenden Lichtintensität verwendet werden können:

1. Side on Photomultiplier R928 (Firma Hamamatsu)
 Spektralbereich 185-900 nm
 Sockel: E717-21 (Firma Hamamatsu)
2. Side on Photomultiplier R5108 (Firma Hamamatsu)
 Spektralbereich 400-1200 nm
 Sockel: E717-63 (Firma Hamamatsu)
3. Head on Photomultiplier R5509-72 (Firma Hamamatsu)
 Spektralbereich 300-1700 nm
 Sockel: PC178SCE006 mit Kühlung (Firma Hamamatsu)

Die Photomultiplier 2 und 3 sind optionale Erweiterungen des EOA-Spektrometers für den NIR-Bereich bzw. für besondere Anwendungen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird immer Bezug auf den Photomultiplier R928 genommen, weil er den Standard-Detektor des EOA-Spektrometers im UV/VIS-Bereich und bei den Intensitäten der 450 W XBO Xenon Hochdrucklampe darstellt.

Die benötigte Hochspannung wird von dem Netzgerät HCN35-3500 MOD (Firma F. u. G. Elektronik GmbH) zwischen 0 und 1200 V bei einer Strombegrenzung von 1.5 mA bereit gestellt. Der im Normalbetrieb verwendete Photomultiplier R928 wird über den Sockel E717-63 betrieben. Alle bisherigen Versuche, das Signal zu Rauschen Verhältnis durch eine Veränderung der Sockelschaltung zu verbessern, waren erfolglos.

Die Ströme, die von der Anode des Detektors kommen, werden von einem Vorverstärker Model 5182 (Firma Perkin Elmer instruments) in Spannungen (Wechselspannung: 10^{-7} V/A und Gleichspannung 10^{-4} V/A) umgewandelt und verstärkt. Der Ausgang dieses Strom-Spannungswandlers ist auf 15 V beschränkt. Der Gleichspannungsanteil (U_{DC} -Anteil) wird durch das Präzisionsmultimeter BI046 (Firma Siemens) detektiert und ist ein Maß für den Gleichlichtanteil. Um eine Überlastung des Photomultipliers zu verhindern, wird nach Überschreiten einer einstellbaren Grenzspannung der Shutter geschlossen.

Der Wechselspannungsanteil (U_{AC} -Anteil) wird auf einen neu konstruierten Bandpassfilter mit dem Maximum der Durchlässigkeit bei ca. 1 kHz gegeben. Er setzt sich aus einem Butterworth Hochpassfilter achter Ordnung (780 Hz), einem Butterworth Tiefpassfilter achter Ordnung (1.5 bzw. 2.5 kHz) und einer Verstärkerstufe zusammen. Er wurde in der Elektronik-Werkstatt der Technischen Universität Kaiserslautern entworfen und konstruiert. Die Schaltpläne seiner Bestandteile sind in den folgenden Abb. 3-46ff detailliert ausgeführt:

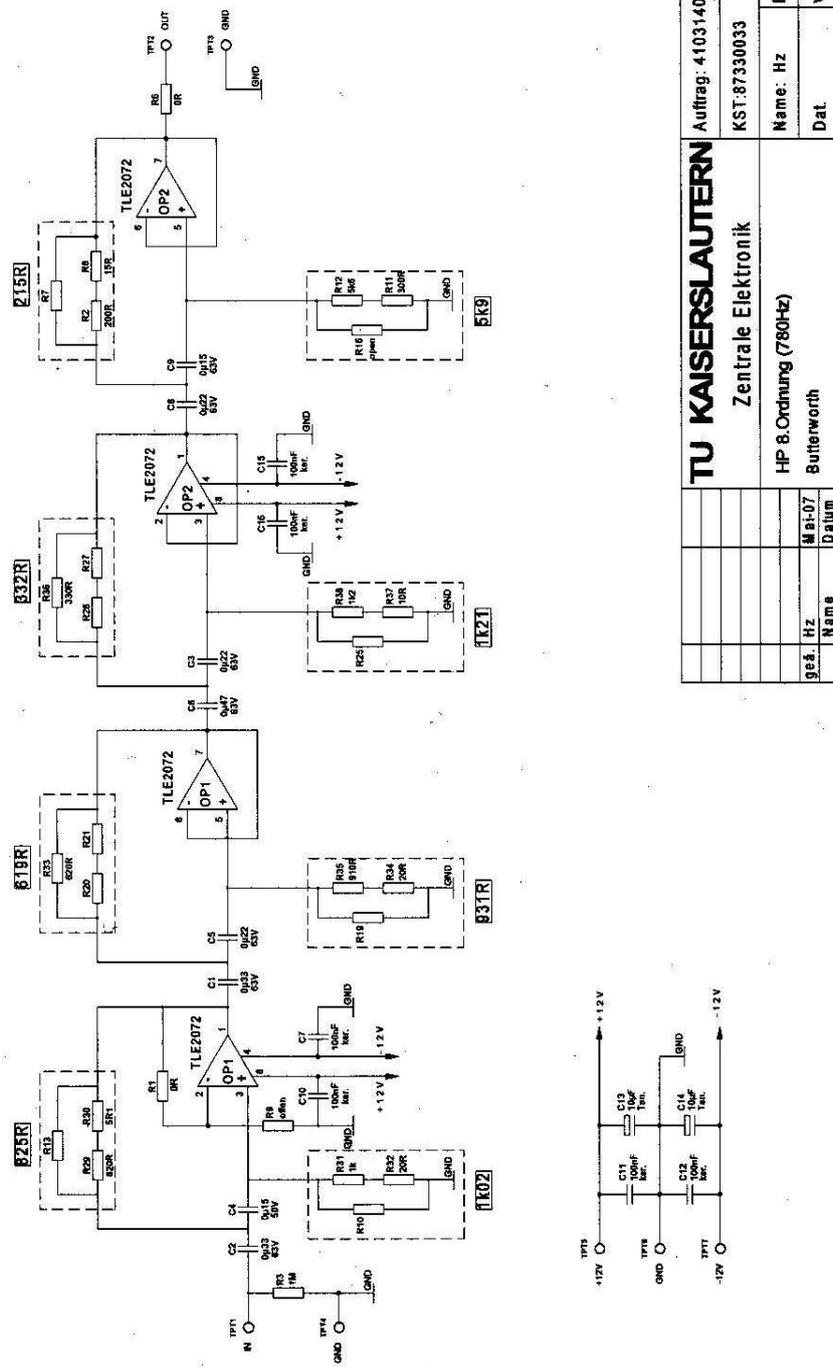


Abb. 3-46: Butterworth Hochpass achter Ordnung (780 Hz).

TU KAISERSLAUTERN		Auftrag: 41031406	
Zentrale Elektronik		KST:87330033	
HP 8.Ordnung (780Hz)		Name: Hz	BI
Butterworth		Dat.	V00
g&g.	Hz	si-07	Datum
Name			

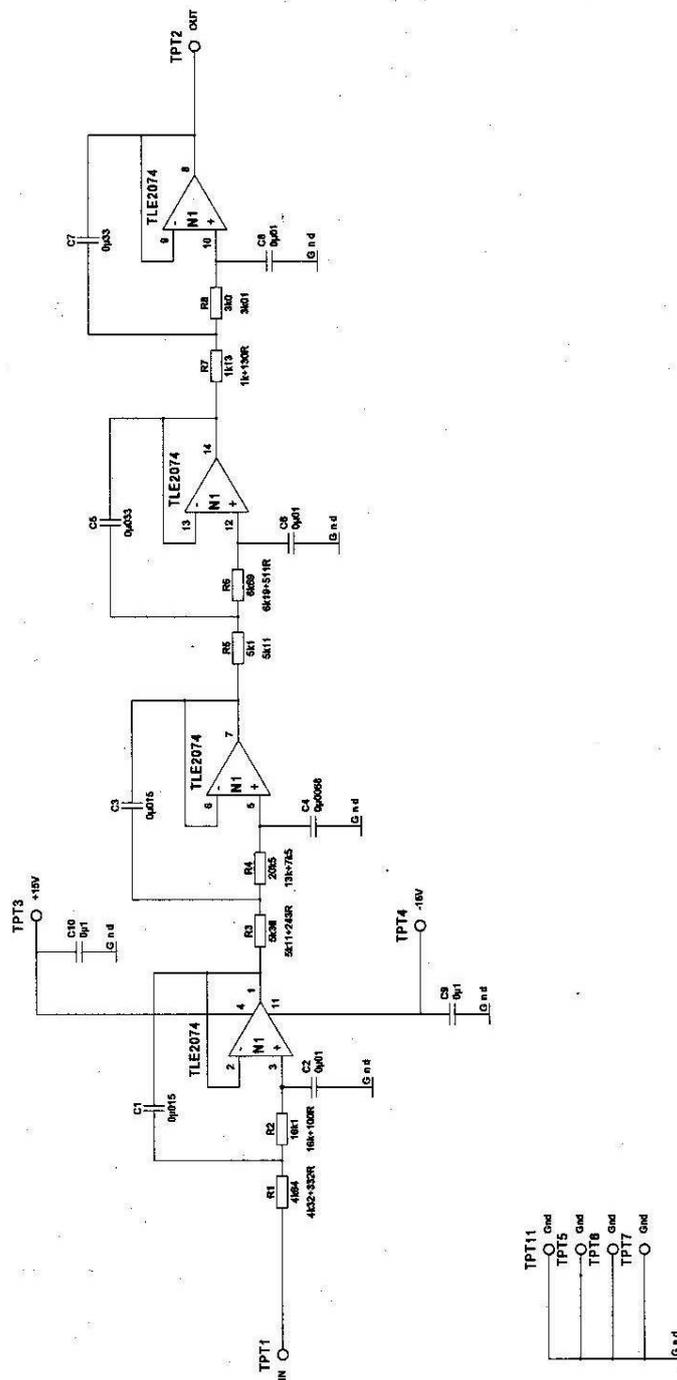


Abb. 3-47: Butterworth Tiefpass achter Ordnung (1.5 kHz).

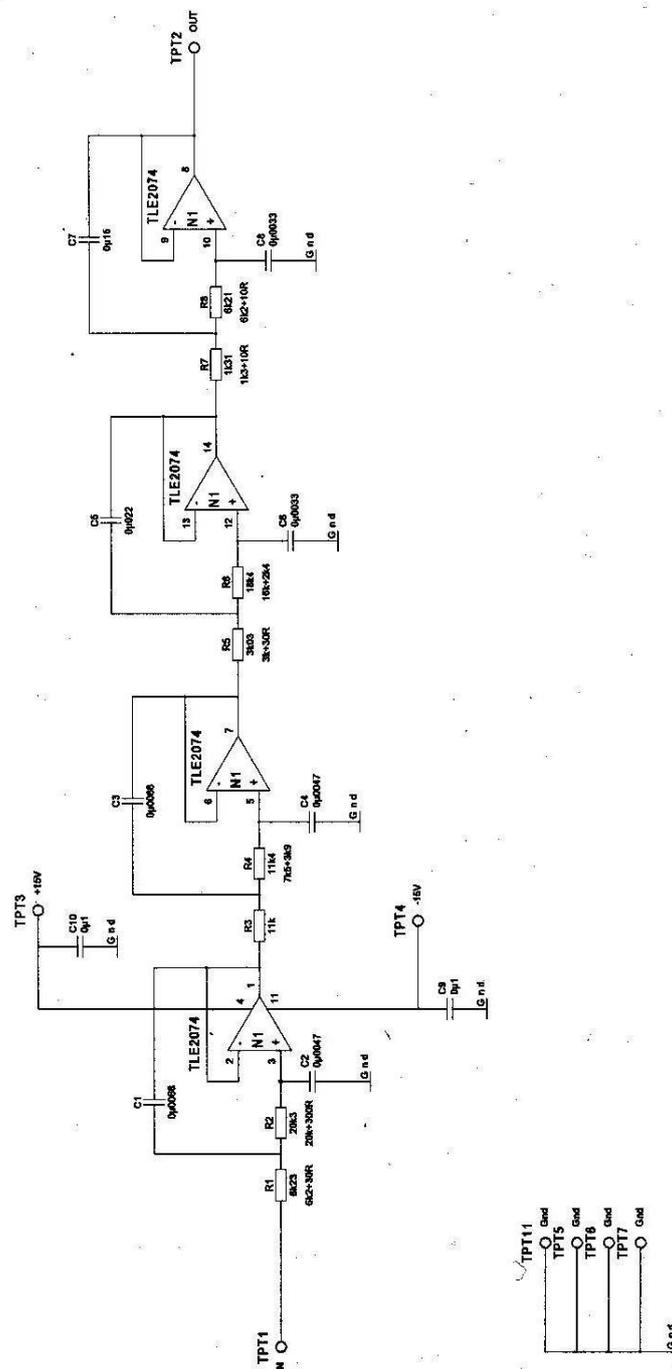


Abb. 3-48: Butterworth Tiefpass achter Ordnung (2.5 kHz).

An seinen Ausgang schließt sich eine Verstärkerstufe (V) an, welche in Stufen von V1 bis 5 und V7 in Abhängigkeit des verwendeten Widerstands bei S1 bzw. S2 das restliche Wechselstromsignal noch einmal verstärken, um die Grenzen des Eingangs des Lock-In Systems voll auszuschöpfen:

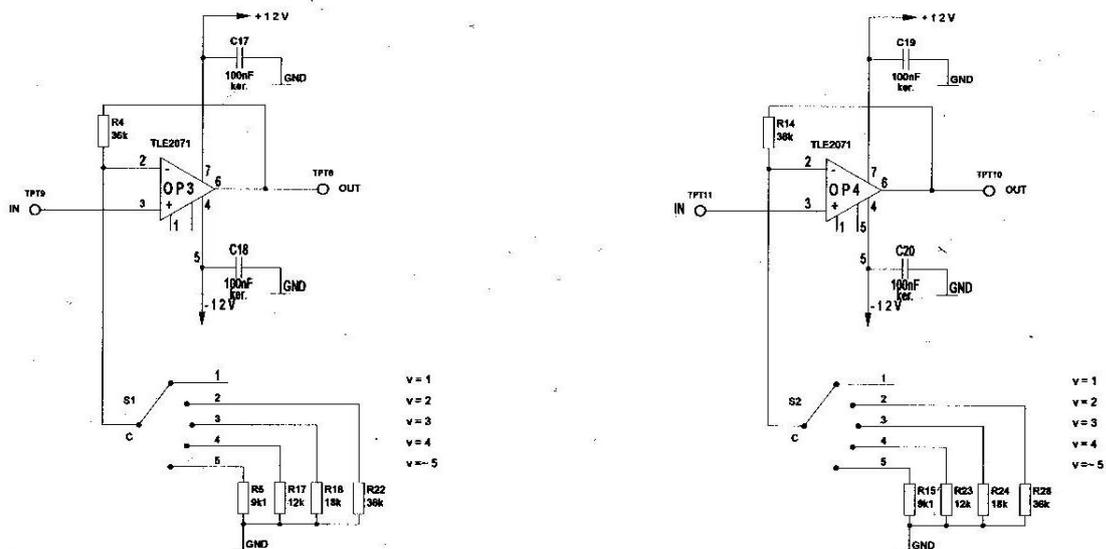


Abb. 3-49: Verstärkerstufen nach Bandpass.

Die Wechselspannungssignale werden sowohl vor als auch nach dem Bandpass mit Hilfe von Oszilloskopen dargestellt, um dem Benutzer mögliche Störungen aufzuzeigen. Die eigentliche Bestimmung des Wechselspannungsanteils, der durch die Probe generiert wird, erfolgt mit Hilfe eines DSP Lock-In Verstärker (Model 7265) der Firma Signal Recovery, wobei der FET Eingang mit einer Eingangsimpedanz von $10\text{ M}\Omega$ gewählt wurde und die Referenz vom Funktionsgenerator genutzt wird. Bei einer Frequenz von 1 kHz beträgt das Rauschen der Spannung nur $5\text{ nV}\sqrt{\text{Hz}}$. Des Weiteren besitzt der Lock-In eigene Notchfilter zur Unterdrückung der Netzfrequenzen bei 50 Hz bzw. 100 Hz .

Seine Empfindlichkeit (Sensitivity) erstreckt sich zwischen 1 nV bis maximal 3 V und wird in diesem Zusammenhang durch die dazugehörige Verstärkung (*AC Gain*) limitiert, welche die maximale Spannung am Eingang des Lock-In vorgibt (Tabelle 3-4):

Tabelle 3-4: Maximale Spannung am Eingang des Lock-In in Abhängigkeit vom *AC Gain*.

<i>AC Gain</i>	V
dB	mV
0	3000
10	1000
20	300
30	100
40	30
50	10
60	3
70	1
80	0.3
9	0.1

Es wird deutlich, dass bei der Bestimmung des kleinen Messsignals aus einem großen Rauschband nur kleine *AC Gain* Werte gewählt werden können. Die Genauigkeit des Lock-In beträgt für das Messsignal $\pm 0.2\%$ der maximalen Sensitivität der Analyse und $\pm 0.25^\circ$ bei der Phasenanpassung zwischen Referenz und Messsignal.

Indem man die Zeitkonstante wählt, ist es möglich eine interne Mittlung des Messsignals vorzunehmen und somit bei kleinen Signalen die Verarbeitungen am Computer zu erleichtern. Die Zeitkonstante wird je nach Messsignalgröße zwischen 0.5 und 5 s gewählt. Außerdem steht es dem Benutzer offen, die erste Harmonische ω bzw. auch höher Moden $n \cdot \omega$ ($n = 1, 2, \dots, 65535$) der Referenzfrequenz allein sowie simultan zu detektieren. Auf Grund der verwendeten Methodik sind allerdings nur die Grundfrequenz und die erste Harmonische von Interesse.

Diese Detektionseinheit aus Photomultiplier, Vorverstärker, Multimeter, Bandpass sowie Lock-In wurde ausführlich getestet. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert:

Um die einwandfreie Funktionsweise jeder Komponente der Detektionseinheit zu prüfen, wurde jede einzelne gemäß den Herstellerangaben getestet. Anschließend wurde die gesamte Einheit geprüft. Hierfür wurde bei Spaltöffnungen von 0.17 mm durch Variation der Photomultiplier-Spannung die Linearität der Detektion von U_{DC} - bzw. U_{AC} -Anteil sowie die Konstanz des Messsignals (MSIG) überprüft (Abb. 3-50):

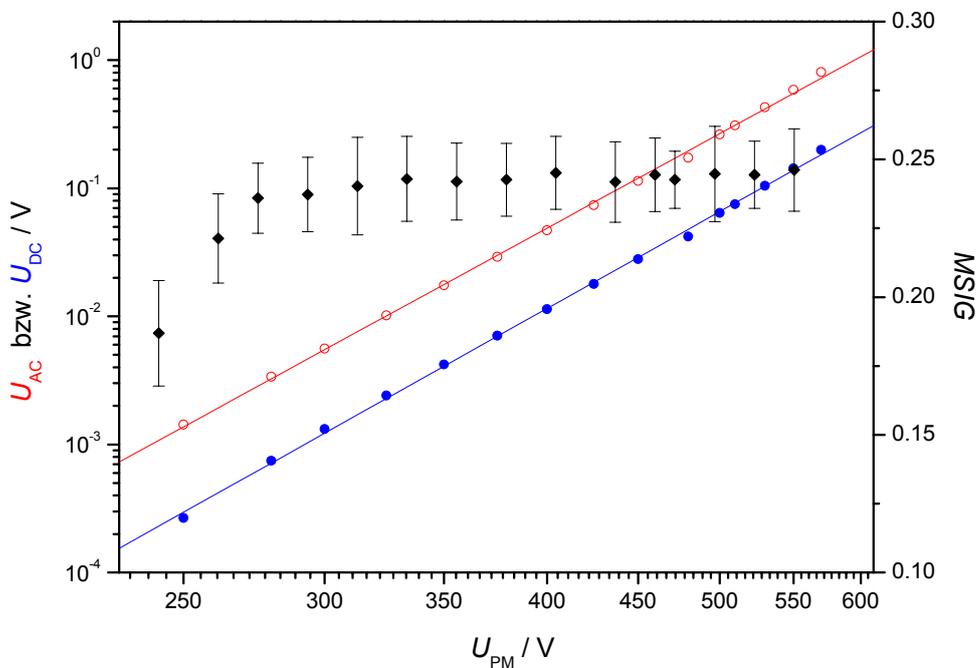


Abb. 3-50: Linearität der Detektionseinheit. Messsignal (◆), Gleich- (●) und Wechselspannung (○) in Abhängigkeit der Photomultiplier-Spannung.

Es wird deutlich, dass unterhalb einer Grenzspannung des Photomultipliers von ca. 280 V bei dieser kleinen Lichtintensität keine Konstanz des Messsignals erzielt werden kann, was sich mit den Angaben des Herstellers deckt und auf die zu kleinen erzeugten Anodenströme zurückzuführen ist. Durch höhere Lichtintensität lässt sich dieser Bereich bis zu einer Grenze von

200 V herabsetzen. Oberhalb dieser Grenzspannung arbeitet somit die gesamte Einheit einwandfrei. Größere Spannungen als 700 V sind nur bei mehr Licht zu erreichen, weil ansonsten das schlechte Signal zu Rauschen Verhältnis (S/N) die Grenzen der Eingangsspannung des Lock-Ins überschreiten. Je nach gewählter Sensitivitätsstufe des Lock-Ins dürfen nur maximal 3 V auf den Eingang gegeben werden. Wird dieses Limit überschritten, sperrt der Lock-In als Schutzmaßnahme automatisch seinen Eingang und meldet „AC-Gain“.

Bei Detektion der Fundamentalen, muss sich das Messsignals linear in Abhängigkeit der an der Zelle anliegenden Gleich- bzw. Wechselspannungen verändern. Diese Zusammenhang wurde durch die Variation jeweils einer der Spannungen am Beispiel der Eichsubstanz N-Amino-N'-nitro-biphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K für parallel polarisiertes Licht und 410 nm experimentell überprüft:

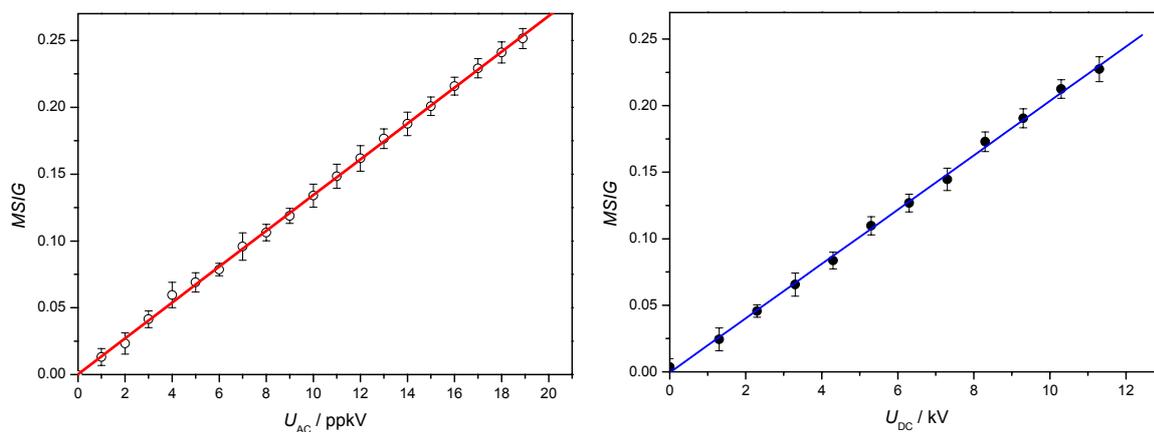


Abb. 3-51: Änderungen des Messsignals (MSG) bei Variation einer der an der Messzelle anliegenden Hochspannungen (U_{AC} : \circ und U_{DC} : \bullet) und ihre linearen Regressionen (—) bzw. (—).

Ändert man eine der beiden Hochspannungen, zeigt das Messsignal den erwarteten linearen Verlauf und bestätigt die Theorie (Kapitel 2.2.2, Gl. (2.99)).

Probleme mit der Einstreuung der modulierten Hochspannung (Abb. 3-52) in die Detektionseinheit lassen sich am besten durch den Verlauf des Messsignals in Abhängigkeit der

Wellenlänge sowie der verschiedenen Stadien der geschirmten Komponenten verdeutlichen. Bei der Suche nach Störquellen zeigte sich, dass sowohl die Abschirmung des Photomultipliers als auch die des Koppelgliedes zwischen Zelle und Hochspannungsquelle zur größten Verminderung von Störsignalen führte.

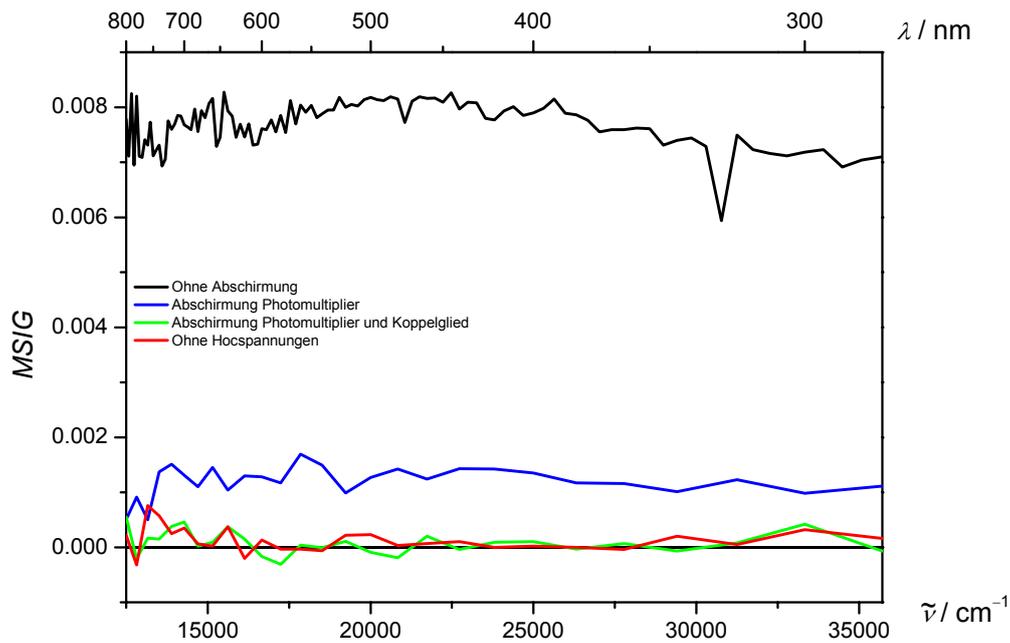


Abb. 3-52: Messsignal von reinem 1,4-Dioxan mit (—) bzw. ohne (—) Hochspannungen, sowie nach Abschirmung des Photomultipliers (—) und des Koppelgliedes (—) durch Drahtkäfige.

Für die Interpretation dieser Störersignale wurde die elektrooptische Antwort mit und ohne Hochspannung von reinem 1,4-Dioxan zwischen 280-800 nm untersucht, welches in diesem Spektralbereich keine Signale liefert (Kapitel 3.2, S. 115). Daraufhin wurden der Photomultiplier sowie das Koppelglied mit Drahtkäfigen ummantelt und erneut 1,4-Dioxan vermessen. Es zeigte sich deutlich, dass sich diese Störung fast bis auf den Wert ohne Hochspannungen absenken lässt, indem man die einzelnen Komponenten abschirmt.

Der Einfluss der Verstärkungsstufen (V1-V5, V7) nach dem Bandpass auf den Offset (Abb. 3-53) wurde durch den Vergleich des Messsignals von 1,4-Dioxan zwischen 280-800 nm bei verschiedenen Stufen untersucht:

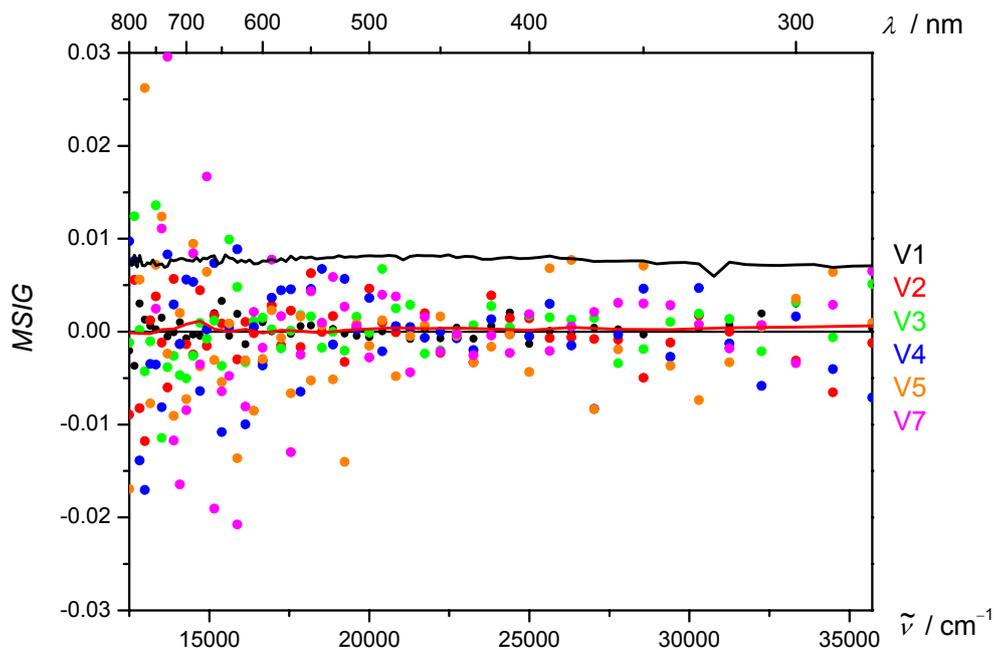


Abb. 3-53: Messsignal von reinem 1,4-Dioxan mit (—) bzw. ohne (—) Hochspannungen sowie in Abhängigkeit der Verstärkungsstufe des Bandpasses V1 (●), V2 (●), V3 (●), V4 (●), V5 (●) und V7 (●).

Unter gleichen Messbedingungen änderte sich nur die Intensität des Messsignals, nicht aber ihre Streuung um den Referenzwert, der wie in Abb. 3-52 ohne Hochspannung detektiert wurde.

Das Profil des Bandfilters mit dazugehörigen Verstärkerstufen wurde mit Hilfe des Funktionsgenerators überprüft. Dabei wurde eine Wechselspannung von $U_{AC} = 1$ ppV unter Variation der Frequenz ν vom Funktionsgenerator an den Eingang des Bandpasses gelegt und die Spannung an dessen Ausgang in ppV detektiert (Abb. 3-54):

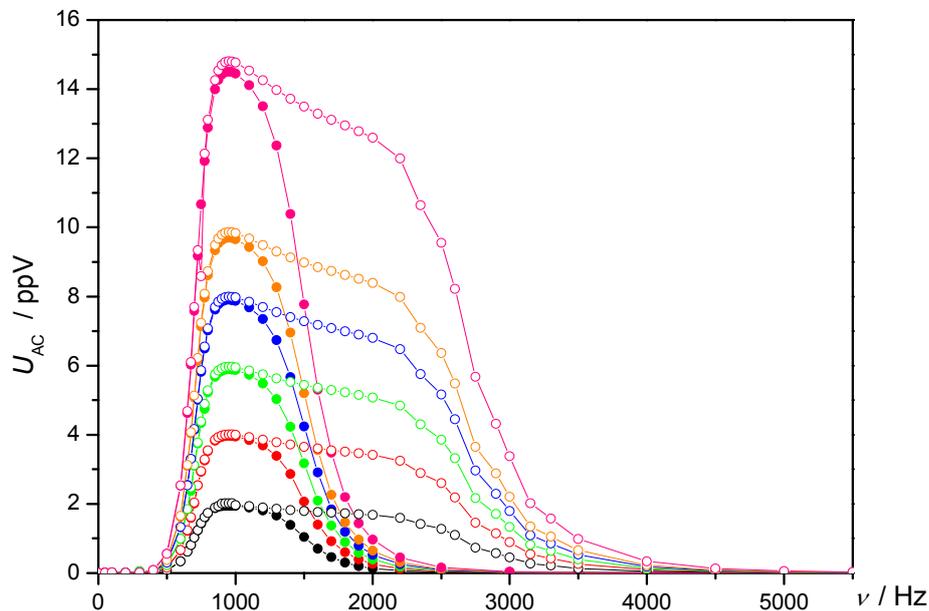


Abb. 3-54: Profil der Bandpassse 1.5 kHz (●) bzw. 2.5 kHz (○) in Abhängigkeit der Frequenz und der Verstärkungsstufe V1 (●), V2 (●), V3 (●), V4 (●), V5 (●) und V7 (●).

Die Kurven zeigen den erwarteten Verlauf eines Hoch-Tiefpasssystems mit einem Maximum der Transmission bei einer Frequenz von ca. 977 Hz, welche der gewünschten Messfrequenz entspricht. Ein Vergleich der einzelnen Verstärkungsstufen zeigt, dass sie frequenzunabhängig arbeiten. Auch einer Variation der Spannung des Funktionsgenerators ($U_{AC}(\text{FG})$) zwischen 0.01 V und 7 V (Abb. 3-55) bei 977 Hz folgen der Bandpass und die Verstärker wie erwartet linear in den Stufen 1 bis 5 und 7 mit einer Abweichung unter 1 %. Auf Grund dieser Linearität und den konstanten Verhältnissen zwischen den einzelnen Verstärkungsstufen lassen sich exakte Umrechnungsfaktoren zwischen den einzelnen Stufen bestimmen.

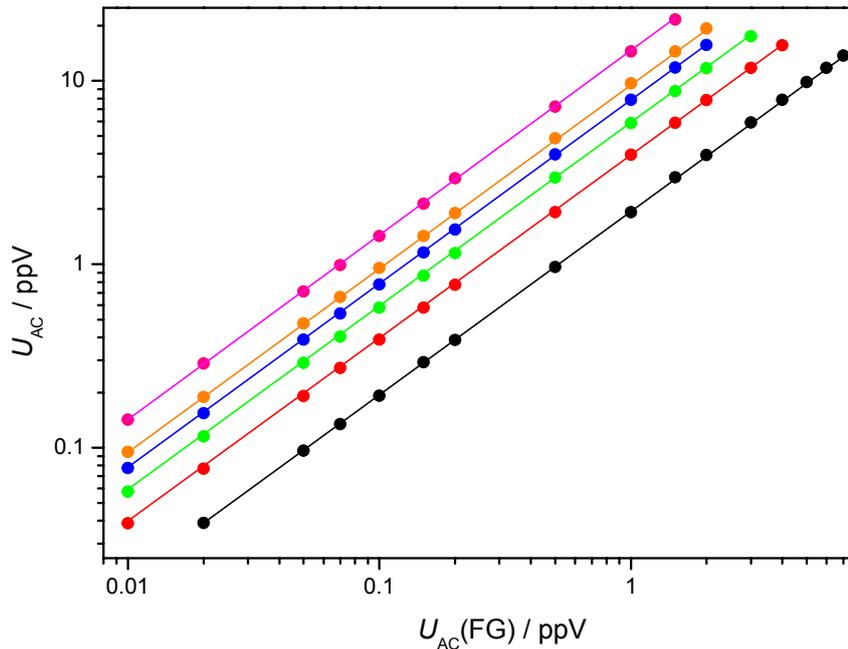


Abb. 3-55: Linearität der Ausgangsspannung des Bandpassfilters (1.5 kHz) bei der Variation des Eingangssignals mit 977 Hz für die Verstärkungsstufen V1 (●), V2 (●), V3 (●), V4 (●), V5 (●) und V7 (●) sowie ihre Regressionen

Diese Faktoren werden in der später folgenden Diskussion der Eichung des EOA-Spektrometers von Bedeutung sein (Tabelle 3-5). Wurde eine Eichkonstante bei einer Verstärkerstufe bestimmt, ist es durch die Umrechnungsfaktoren möglich, alle Eichkonstanten bei den anderen Verstärkungen zu berechnen:

Tabelle 3-5: Umrechnungsfaktoren zwischen den Verstärkerstufen des Bandpasses.

Verstärkung	U_{AC}	Vergleich zu V1	
	V	%	Faktor
V1	1.94	100	1.00
V2	3.96	49	2.04
V3	5.88	33	3.02
V4	7.89	25	4.06
V5	9.69	20	4.98
V7	14.5	13	7.46

Es war möglich, das Frequenzband des Eingangssignals am Lock-In durch eine Analog-Digitalwandlerkarte zu erfassen und mit Hilfe der Software *DAYSILAB V.4* eine FT-Analyse mit 1.2 Hz Auflösung in Hinblick auf die Frequenzverteilung zu untersuchen (Abb. 3-56). Das vom Vorverstärker kommende Signal der Eichsubstanz N-Amino-N'-nitro-biphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K bei einem Azimut φ von 0° und 410 nm wurde einmal mit und einmal ohne Bandpassfilter (1.5 kHz) vom FT-Analysator in Hinblick auf die Anteile einzelner Frequenzen ν untersucht. Die Modulation der Wechselspannung an der Messzelle betrug 977 Hz:

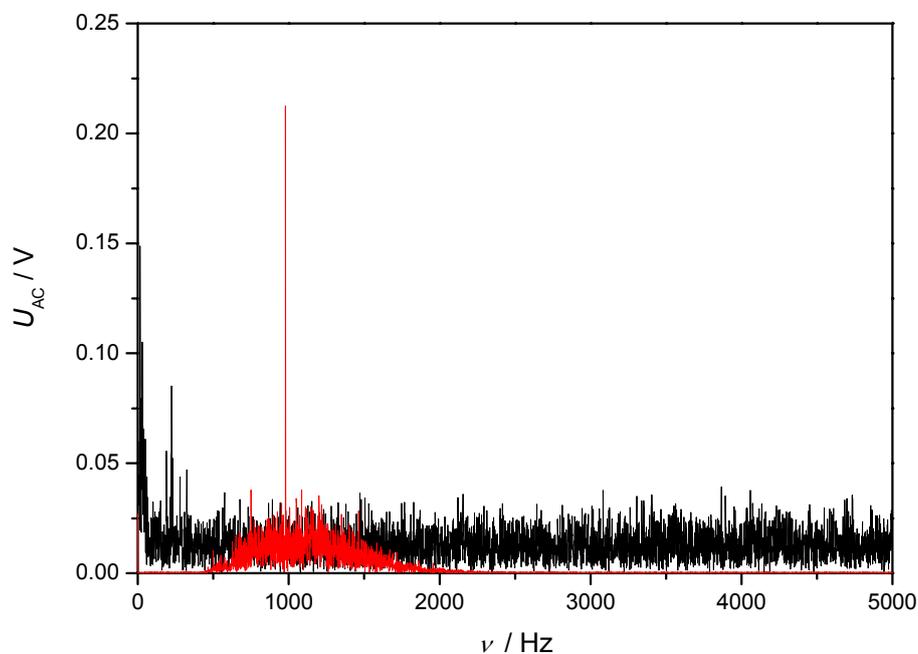


Abb. 3-56: Analyse des Frequenzbandes am Lock-In mit (—) und ohne (—) Bandpass (1.5 kHz).

Während der Lock-In ohne Filter ein vom Rauschen kaum zu unterscheidendes Messsignal aus einem breiten Störband filtern muss, tritt mit Bandpass das Messsignal deutlich hervor. Dem Lock-In wird ein deutlich größeres Messsignal in Anwesenheit einer deutlich kleineren Rauschbanden übergeben, was die Analyse erheblich vereinfacht und die Messfehler reduziert.

Alle Komponenten zur Einstellung der Messbedingungen bzw. Detektion lassen sich über IEEE oder serielle Schnittstellen mit Hilfe eines Computers und denen dazu entwickelten Programmen steuern. Die Programme zur Regulierung wurden von Dr. Ulrich Rösch mit dem Programm *Borland Delphi*[®] Version 5.0 der Firma Borland geschrieben und getestet.

3.6.3 Störsignale und Offset-Korrektur

Wie schon in Kapitel 2.3.1, S. 39 im Theorieteil dieser Arbeit ausführlich erklärt wurde, können grundsätzlich zwei Phänomene zur Verfälschung des Messsignals führen:

1. Störersignale, die ihren Ursprung in der Messzelle bzw. Probe selbst haben, weisen, wie im Fall der unterschiedlichen Lösungsmittel, eine Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts auf (Kapitel 3.2, S. 115).

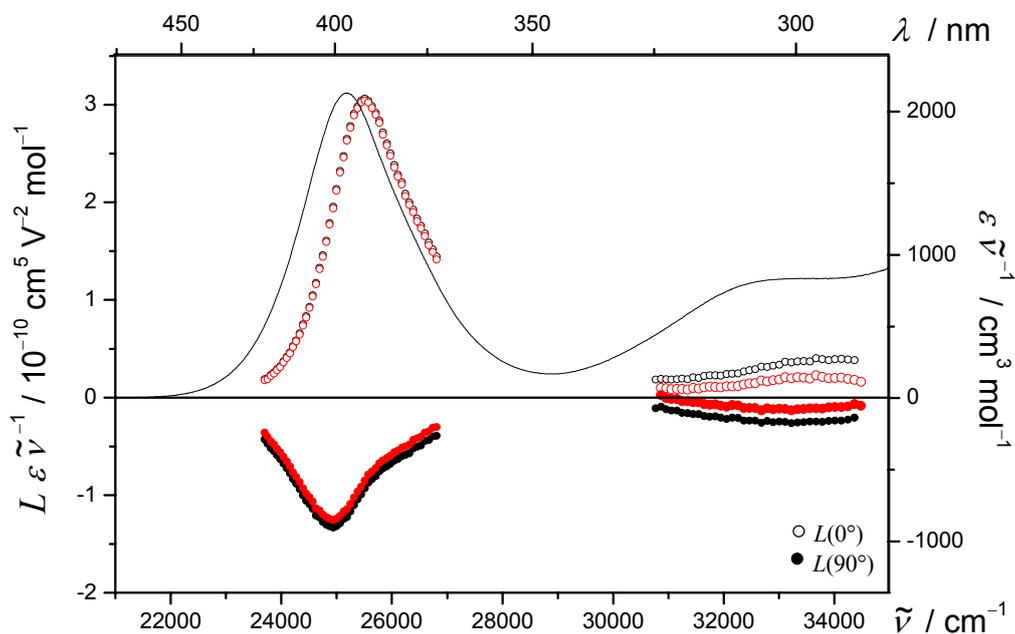


Abb. 3-57: UV/VIS- (—) und EOA-Spektren der Verbindung 1 in Toluol bei 298 K mit (○, ●) und ohne (○, ●) Korrektur der Störersignale des Lösungsmittels.

Abb. 3-57 bestätigt, dass die Abweichungen besonders im Bereich der Bande **III** des Rezeptor-Moleküles **1** nicht unerheblich sind und hier zu Fehlinterpretation der Elektrochromie führen können. Es ist somit bei jeder Probe abzuwägen, ob die Größen des Messsignals und die der Störung noch tolerierbar sind, um eine einfache subtraktiv Korrektur zu rechtfertigen.

2. Durch Einstreuung bei der Detektion bzw. Signalverarbeitung moduliert sich ein konstantes Störsignal dem Messsignal auf (Abb. 3-58).

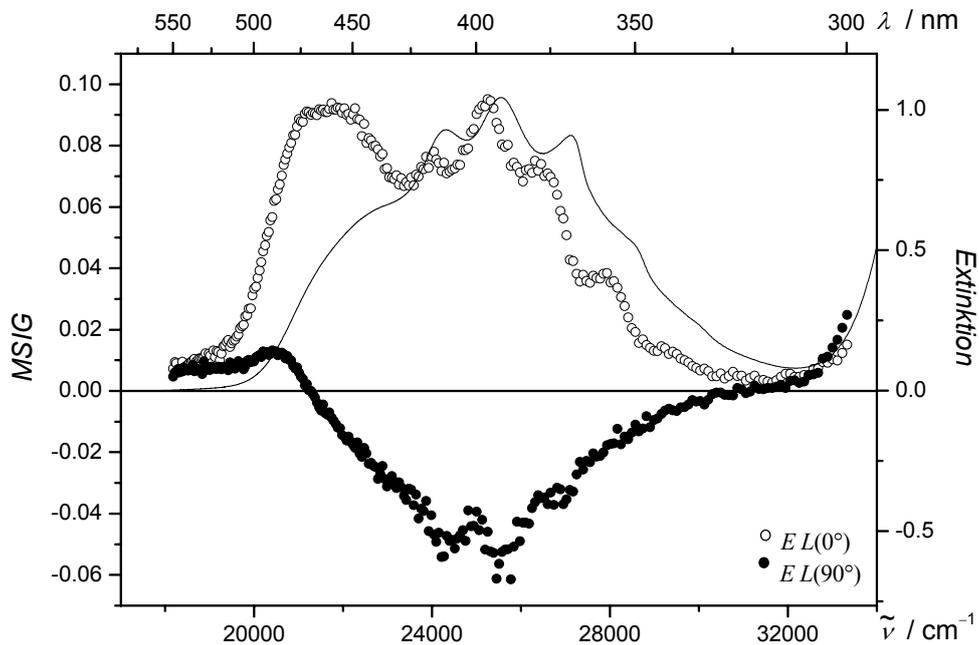


Abb. 3-58: Messsignal für Licht mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ (○) und $\varphi = 90^\circ$ (●) sowie UV/VIS-Spektrum (—) der Verbindung **W5** gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

In diesem Fall ist das Hauptproblem, dass das Messsignal und die Störung nicht dieselbe Phase ($\Delta\varphi$) zur Referenz aufweisen müssen und es somit zu einer Verfälschung bei der Detektion des Signals kommen kann (Abb. 3-59).

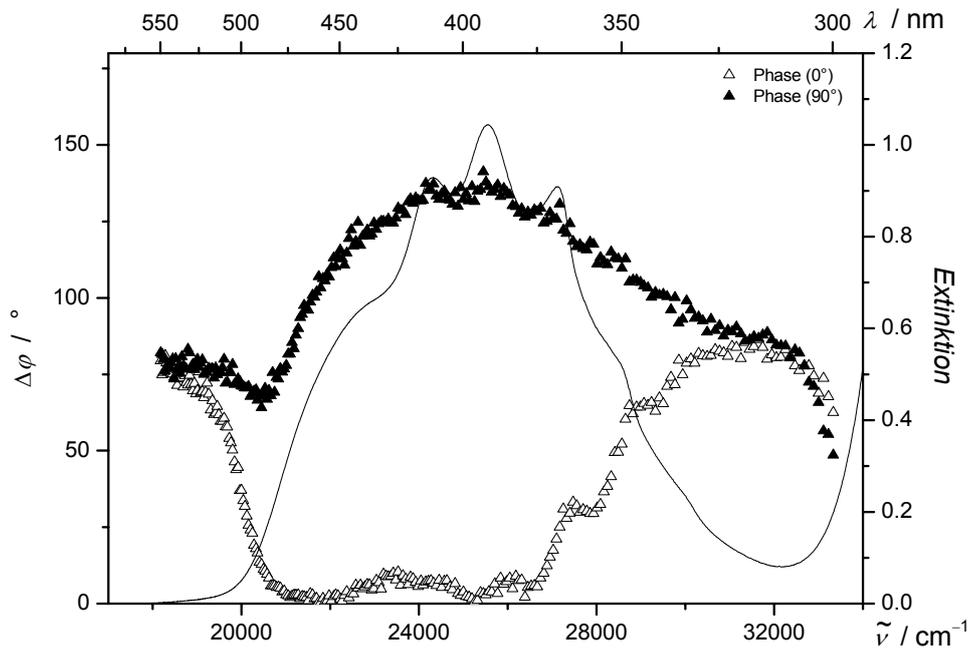


Abb. 3-59: Phasendifferenz $\Delta\varphi$ zwischen Referenzsignal und Messsignal für Licht mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ (\triangle) und $\varphi = 90^\circ$ (\blacktriangle) sowie UV/VIS-Spektrum (—) der Verbindung **W5** gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Je nach Größe des Messsignals und der daraus resultierenden Abweichungen ($\Delta\varphi$) ist in diesen Fällen eine Wiederholung der Messung meistens unvermeidbar. Bei nur geringen Abweichungen ($\Delta\varphi \leq 10^\circ$) hat es sich als ausreichend und praktikabel erwiesen, die jeweilige Störung vom Messsignal lediglich abzuziehen.

3.7 Steuerprogramme des EOA-Spektrometers II

3.7.1 Temperaturregulierung - *EOAM II Thermo Control*

Zum leichteren Verständnis des Programms *EOAM II Thermo Control* wird in Abb. 3-60 seine Interaktion mit den Komponenten des EOA-Spektrometers schematisch dargestellt:

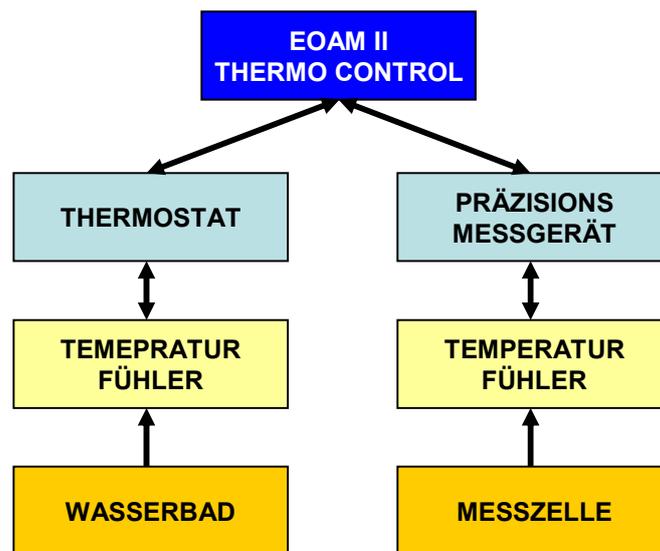


Abb. 3-60: Schema zur Funktionsweise des Programms *EOAM II Thermo Control* und der sie betreffenden Komponenten des EOA-Spektrometers.

Unter Standardbedingungen wird die Messzelle, umschlossen von zwei durch Wasser durchflossene Mäntel aus Messing, durch den Thermostat Ecoline E200 (Firma Lauda) temperiert. Um über einen längeren Zeitraum die Temperierung der Probe konstant zu halten, wurde das Programm *EOAM II Thermo Control* neu entwickelt. Es bezieht seine Daten von zwei Messpunkten, ein PT100 am Zellkörper (Abb. 3-36) sowie der Eigentemperaturfühler im Thermostat, durch die die jeweils vorliegende Temperaturen von Wärmemedium sowie der Probe überprüft werden und digital ausgelesen werden können. Um die exakte Temperierung der Probe zu gewährleisten, sind folgenden Eichungen auszuführen:

1. Abgleich der Detektionseinheit aus PT100 sowie des Burster Präzisionsmessgeräts Kelvimat (T_{PT100}) am Zellkörper mit Hilfe von Präzisionsthermometern und einem Wasserbad ($T_{Abs.}$) (Abb. 3-61).
2. Bestimmung der Kennlinie zwischen Zellkörper und Thermostat. Auf Grund des Verlust durch Wärmeabstrahlung hat der Zellkörper (PT100) nicht dieselbe Temperatur wie das im Thermostat befindliche Medium (Abb. 3-62).

Mit Hilfe von Präzisionsthermometern und einem Wasserbad wird die Kennlinie des PT100 einschließlich des Präzisionsmessgeräts Kelvimat bestimmt (Abb. 3-61):

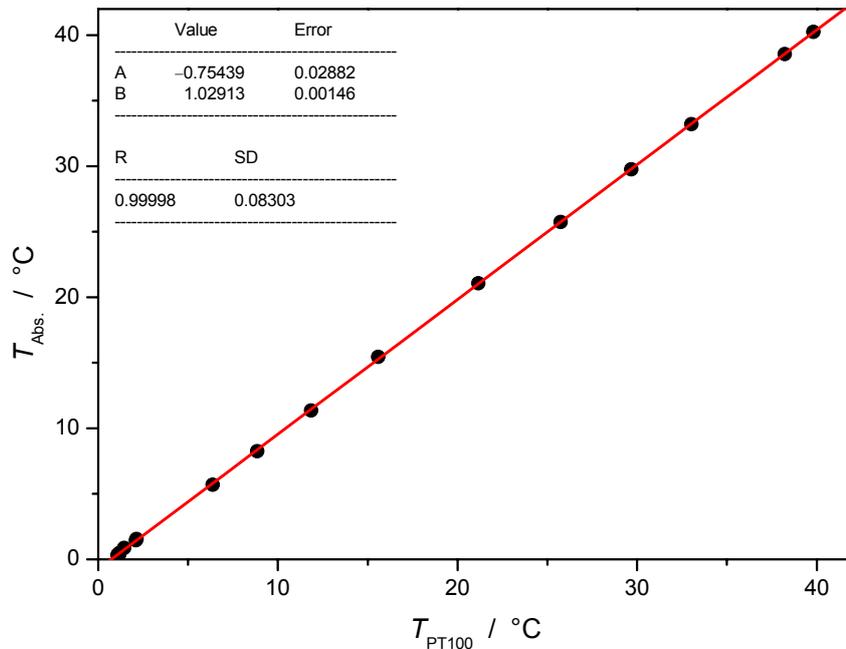


Abb. 3-61: Eichung – PT100: Messpunkte (●) und ihre lineare Regression (—).

Zum anderen treten Wärmeverluste zwischen Thermostat ($T_{Thermostat}$) und Zellkasten (T_{PT100}) durch Abstrahlung auf (Abb. 3-62). Sie werden durch Isolation der Schläuche allerdings weitestgehend unterdrückt und führen erst bei Temperaturen oberhalb von 70 °C zu größeren Abweichungen.

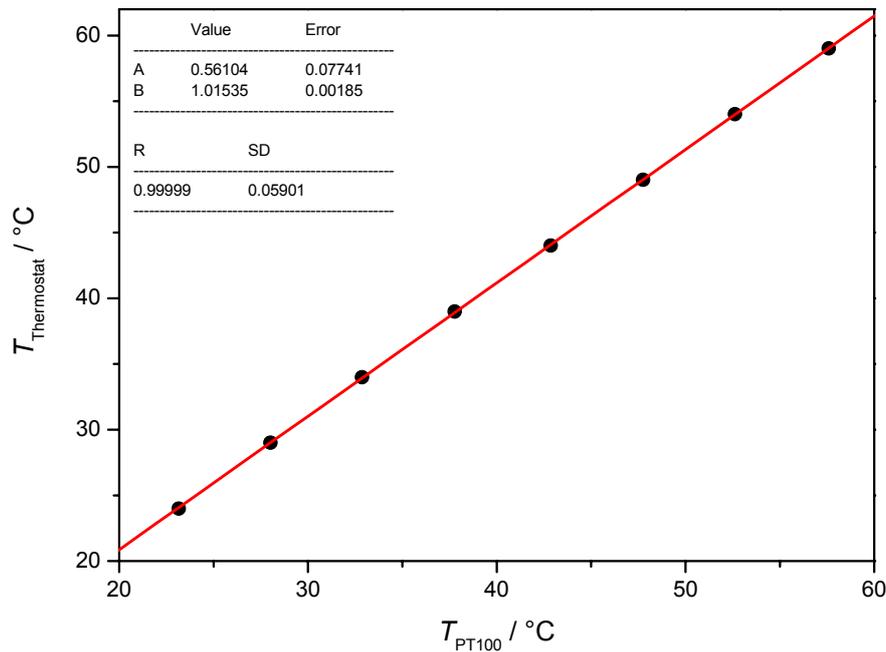


Abb. 3-62: Eichung – Wärmeverluste zwischen Thermostat und Messzelle: Messpunkte (●) und ihre lineare Regression (—).

Durch Kenntnis dieser beiden linearen Regressionen kann ein Zusammenhang zwischen der Temperatur des Mediums ($T_{\text{Thermostat}}$) und der tatsächlich in der Probe herrschenden Temperatur ($T_{\text{Abs.}}$) aufgestellt werden:

$$T_{\text{Thermostat}} = \frac{A_2}{A_1} T_{\text{Abs.}} + \left(\frac{A_2}{A_1} B_1 + B_2 \right) \quad (11.1)$$

Hierdurch lässt sich der vom Messgerät angezeigte Wert auf den tatsächlich Wert der Temperatur korrigieren. Die Parameter dieser Gradengleichung müssen dem Programm vorgegeben werden.

Es bleibt zu Berücksichtigen, dass der Thermostat ca. vier Liter Medium exklusive der Schläuche, Probenkammer und Zelle inklusive der Probe temperieren muss und somit eine gewisse Zeitverzögerung zwischen Änderungen der Temperatur des Thermostaten und der Probe vorliegt:

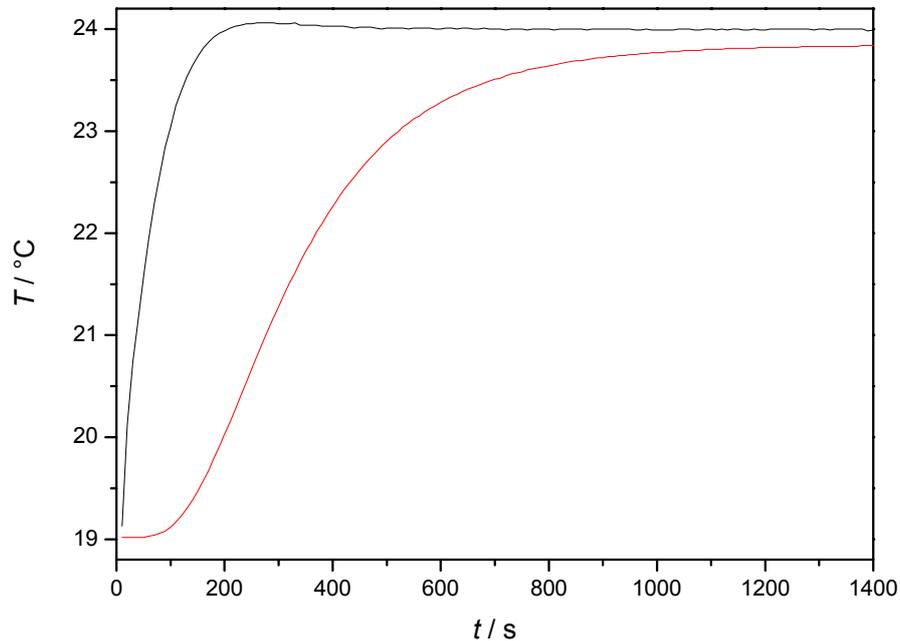


Abb. 3-63: Zeitliche Verzögerung der Temperaturregulierung zwischen der Temperatur des Wärmemediums ($T_{\text{Thermostat}}$: —) und der tatsächlich an der Messzelle vorliegenden Temperatur ($T_{\text{Abs.}}$: —).

Wie die Abb. 3-63 zeigt, vergehen ca. 20 Minuten bis die eingestellte Temperatur des Thermostaten ($T_{\text{Thermostat}} = 24^\circ\text{C}$) nur mit ca. 23.8°C bei der Probe ($T_{\text{Abs.}}$) realisiert ist. Es hat sich als ausreichend erwiesen alle zehn Minuten einen Abgleich zwischen dem Temperaturfühler im Thermostat und dem Zellkörper vorzunehmen und die Temperatur des Thermostaten entsprechend anzupassen, so dass nach ca. einer halben Stunde die Probe die angestrebte Temperatur besitzt.

Der Thermostat Ecoline Lauda 900 sowie das Präzisionsmessgerät Kelvimat der Firma Burster, welches den Widerstand des PT100 misst, werden dabei über serielle Schnittstellen über die Programmoberfläche (Abb. 3-64) des Programms *EOAM II Thermo Control* vom Computer ausgelesen und gesteuert:

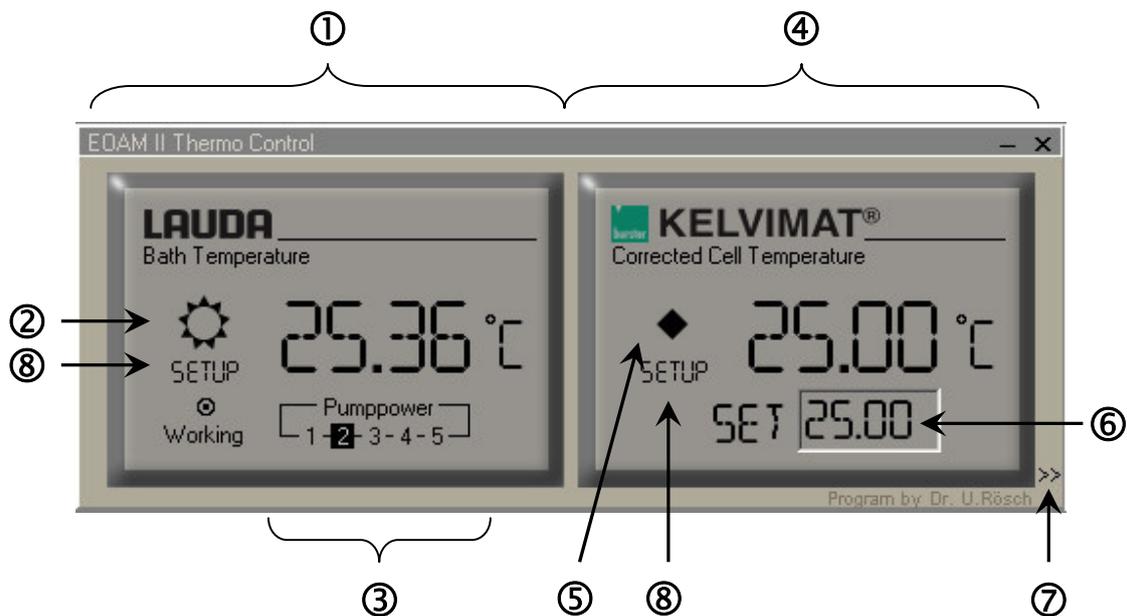


Abb. 3-64: Programmoberfläche - EOAM II Thermo Control.

Die linke Seite (①) zeigt die aktuelle Temperatur des Thermostaten Lauda 900 sowie symbolisch die Aktion (②), die er zurzeit ausführt:



Heizen



Kühlen

Es lassen sich die Stärke der Pumpe (③) von Stufen 1 bis 5 variieren, wobei vom Hersteller die Stufe 2 als Norm vorgegeben ist. Die Temperatur der Probe wird über die Widerstandsmessung eines PT100 durch das Präzisionsmessgerät Kelvimat der Firma Burster vorgenommen und auf der rechten Seite (④) mit einer Anzeige der Änderungstendenz (⑤) dargestellt:



Steigend



Fallend



Konstant



Unbestimmt

Die gewünschte Temperatur (⑥) kann eingegeben und durch Return bestätigt werden. Das Programm weist daraufhin den Thermostat an, die aus der Eichung vorgegebene entsprechende Temperatur einzuregeln. Nach der ersten Anpassung wird anschließend nur der relative

Temperaturunterschied zwischen Ist- und Soll-Temperatur abgeglichen. Dabei lässt sich eine gewünschte Temperatur von 25 °C durch Nachregelung für mehrere Tage mit einer Variabilität von 0.1 °C halten.

Indem der Benutzer den Setup Buttons (Ⓣ) betätigt, kann der er Zugang zu den Parametern der seriellen Schnittstellen erlangen und Parameter verändern. Durch den Doppelpfeil (↔) am unteren rechten Rand des Programms lässt sich die Programmoberfläche wie folgt erweitern (Abb. 3-65):

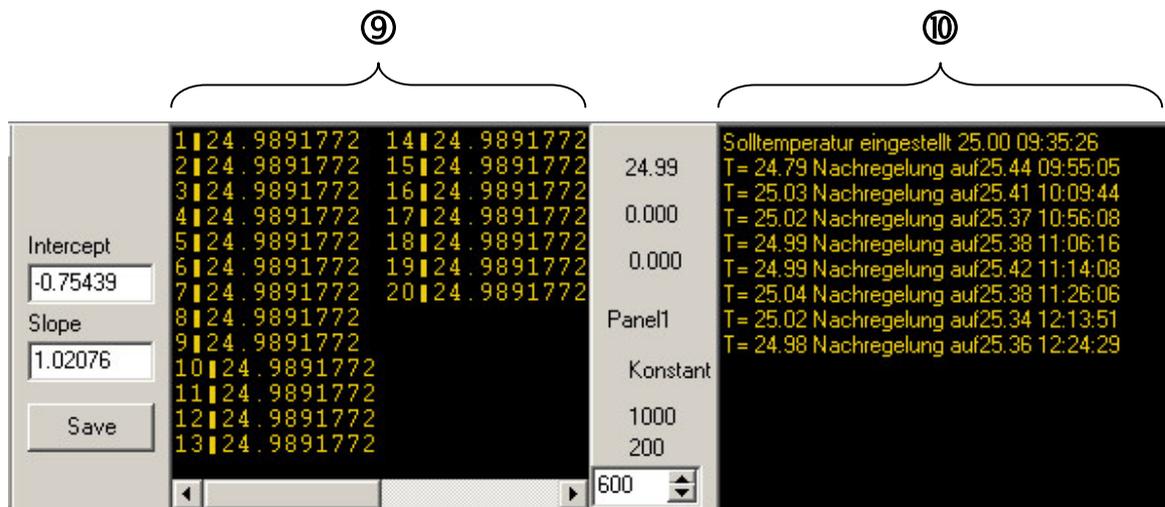


Abb. 3-65: Programmerweiterung - EOAM II Thermo Control.

Der Benutzer kann hierdurch eine detaillierte Auflistung der letzten zwanzig Messpunkte (Ⓣ) (ein Messpunkt pro Sekunde) sowie aller bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Nachregelungen (↔) erhalten. Außerdem muss er in diesem Menü die Steigung und den Achsenabschnitt der Eichung zwischen der am Thermostat vorgegebenen ($T_{\text{Thermostat}}$) und der tatsächlich an der Probe vorliegenden Temperatur ($T_{\text{Abs.}}$) eintragen.

3.7.2 Hochspannungsversorgung – *EOAM II HV Control*

Zum leichteren Verständnis des Programms *EOAM II HV Control* wird in Abb. 3-66 seine Interaktion mit den Komponenten des EOA-Spektrometers schematisch dargestellt:

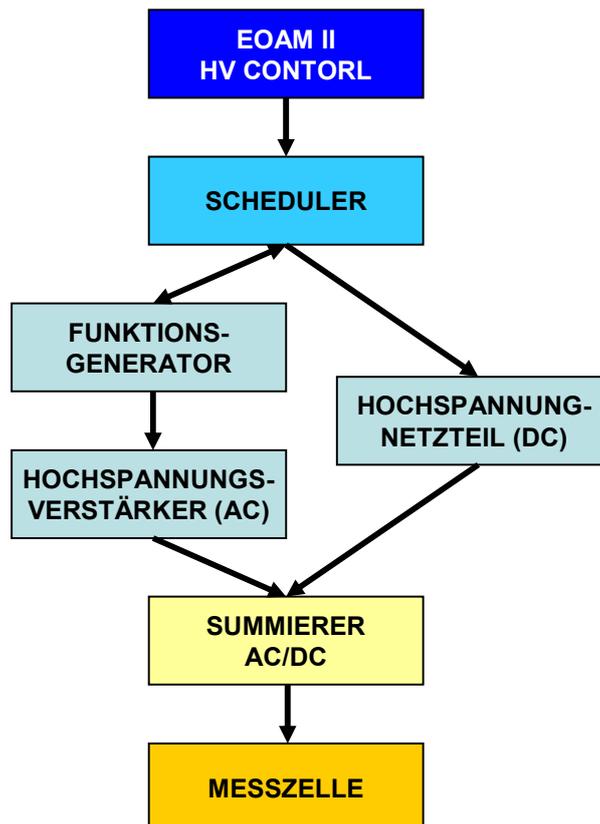


Abb. 3-66: Schema zur Funktionsweise des Programms *EOAM II HV Control* und der sie betreffenden Komponenten des EOA-Spektrometers.

Zur Steuerung und Regulierung der Hochspannungen dient das Programm *EOAM II HV Control*. Über die Programmoberfläche lassen sich der Funktionsgenerator TOW 7723 (Ⓢ) sowie das Hochspannungsnetzteil AU 15N10 (Ⓢ) direkt ansteuern bzw. auslesen (Abb. 3-67). Über die Ausgabe des Funktionsgenerators wird wiederum der Hochspannungsverstärker AMT 10B10 und somit die Wechselspannung an der Messzelle gesteuert.

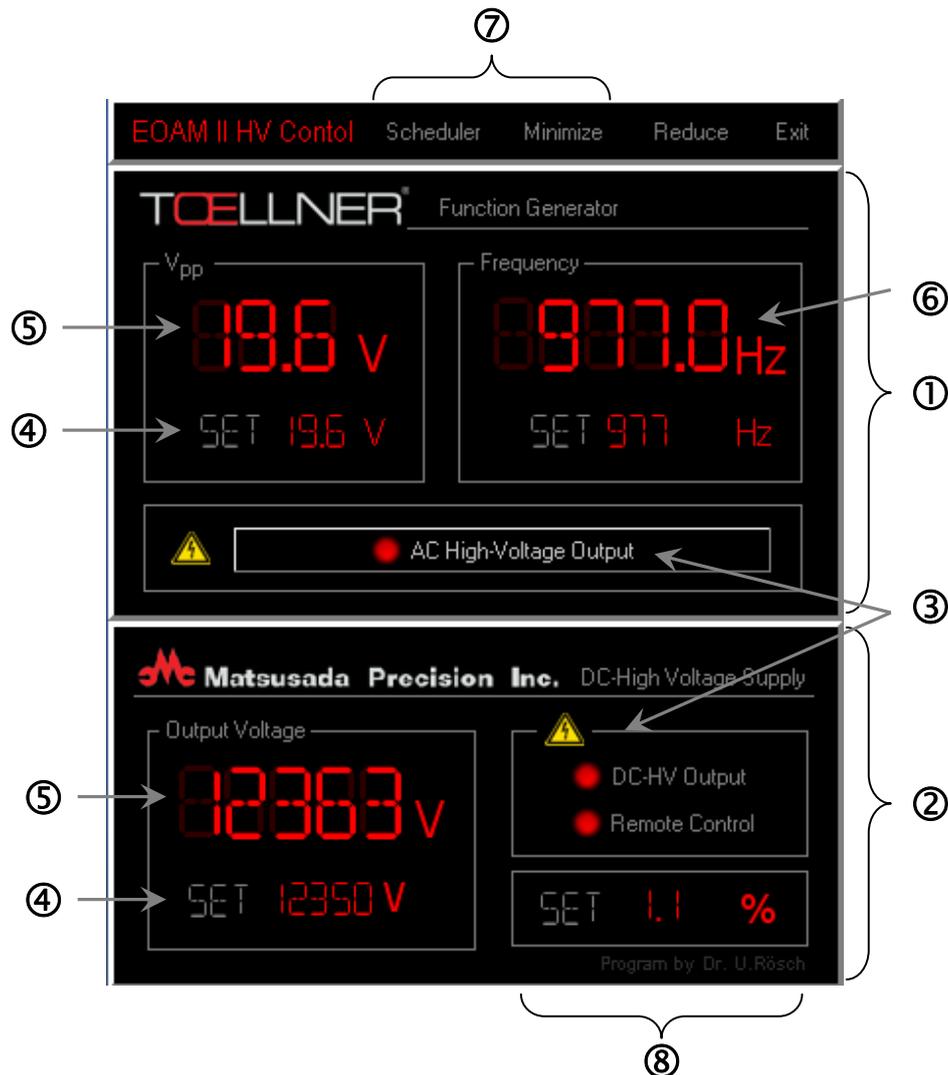


Abb. 3-67: Programmoberfläche - EOAM II HV Control.

Bevor Spannung von dem Hochspannungsverstärker und Hochspannungsnetzteil an das Koppelglied ausgegeben wird, müssen die Buttons *AC High-Voltage Output* und *DC-HV Output* (③) gesetzt sein. Erst danach lassen sich auch die gewünschten Spannungen im Menü einstellen (④). Hierauf wird dem Benutzer durch gelbe Warnlampen am Zellkasten (Abb. 3-45) angezeigt, dass Hochspannungen an der Messzelle anliegen.

Der Wechselspannungsgenerator gibt für jedes Volt (V) an seinem Eingang, welches vom Funktionsgenerators ausgehen wird, ein Kilovolt (kV) Wechselspannung der Frequenz ω am

Ausgang aus. Außerdem lässt sich die Modulationsfrequenz ω der Wechselspannung variieren (⑥). Eine voreingestellte Strombegrenzung im Hochspannungsverstärker AMT 10B10 limitiert bei Leitfähigkeit in der Messzelle die maximal vom Gerät angelegte Spannung.

Das Matsusada Hochspannungsnetzteil erhöht nach Eingabe des gewünschten Gleichspannungswertes in Schritten von 300 V die angelegte Spannung. Hierbei wird durch eine variable Strombegrenzung, die in der Regel auf 1.1 % (⑧, Abb. 3-67), was 0.15 mA entspricht, gesetzt ist, wiederum bei Leitfähigkeit in der Messzelle die maximale Spannung am Ausgang limitiert. Im Display (⑤) werden die ausgehenden Spannungen des Funktionsgenerators und des Hochspannungsnetzteils dargestellt.

Durch den Button *Scheduler* (⑦) kann der Benutzer eine erweiterte Oberfläche des Programms *EOAM II HV Control* erreichen. Hierdurch lässt sich auf die Sekunde genau der Zeitpunkt festsetzen (⑨), an dem beide Hochspannungsquellen kontrolliert heruntergefahren werden, so dass keine Spannungen mehr an der Probe anliegen. Die verbleibende Restzeit (⑩) bis zum Abschalten wird als Count Down dargestellt (Abb. 3-68):

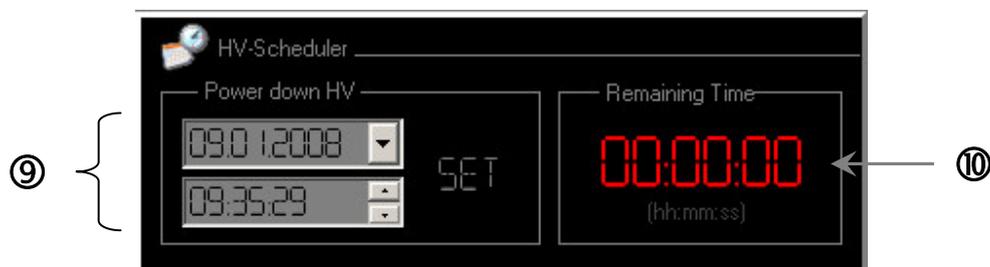


Abb. 3-68: HV-Scheduler - *EOAM II HV Control*.

Da die Programmoberfläche von *EOAM II HV Control* aus Sicherheitsgründen immer im Vordergrund des Bildschirms gehalten wird, erweist es sich als nützlich, die Oberfläche durch den Button *Minimize* (⑦, Abb. 3-67) verkleinern zu können, ohne dass wichtige Informationen verloren gehen (Abb. 3-69). Allerdings lässt sich in dieser Form keine Änderung der Einstellungen vornehmen. Durch den Button *Expand* verlässt man die minimierte Darstellung und gelang auf die gewohnte Programmoberfläche.

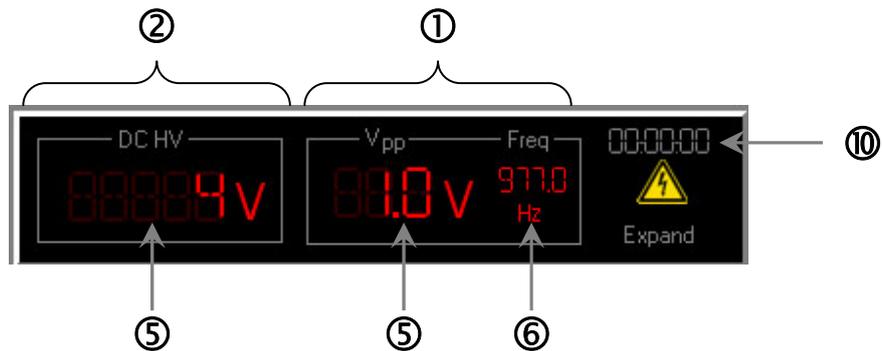


Abb. 3-69: Minimize - EOAM II HV Control.

Alle Funktionen, mit Ausnahme der automatischen Abschaltung des Steuerungsprogramms *EOAM II HV Control* für die Hochspannungen, sind auch im Hauptprogramm *EOAM II* des EOA-Spektrometers enthalten (siehe Abb. 3-71). Allerdings hat es sich als Vorteil erwiesen, mit dem separaten Programm *EOAM II HV Control* die Hochspannungen zu steuern. Die Sicherheit beim Umgang mit den Hochspannungen ist dann größer.

3.7.3 Hauptprogramm – EOA Measurement

Zum leichteren Verständnis des Programms *EOAM II Measurement* wird in Abb. 3-72 seine Interaktion mit den Komponenten des EOA-Spektrometers schematisch dargestellt:

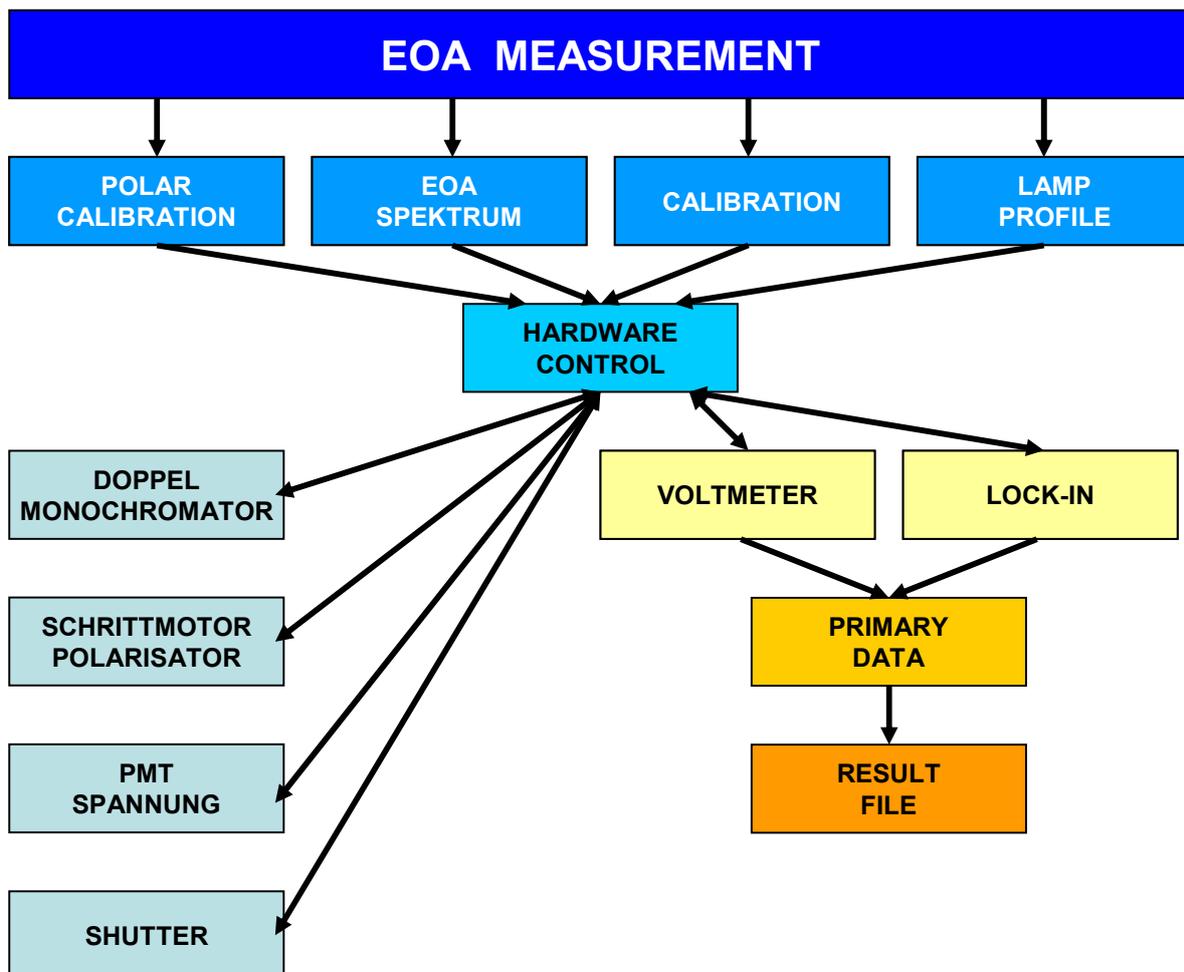


Abb. 3-70: Schema zur Funktionsweise des Programms *EOA Measurement* und der sie betreffenden Komponenten des EOA-Spektrometers.

Das Hauptprogramm *EOA Measurement* (Abb. 3-71) ist grundlegend in fünf separierte Oberflächen (①-⑤) unterteilt, deren detaillierte Handhabung in den folgenden Unterkapiteln zum passenden Zeitpunkt erläutert wird.



Abb. 3-71: Programmoberfläche - EOAM II.

Im Bereich ① lassen sich Angaben zur Probe und dem zu untersuchenden Spektralgebiet festhalten. Außerdem können die vom Benutzer gewählten Einstellungen bzw. der Name der Ergebnisdateien eingegeben werden. Der Prozess, den das Spektrometer gerade vollzieht, wird im Abschnitt ② veranschaulicht. Das tatsächliche Messsignal sowie der Status der gesamten Messung werden im Bereich ③ dargestellt. Abschnitt ④ bietet dem Benutzer die Möglichkeit, verschiedene Anwendungen auszuwählen. Sie werden durch Label der verschiedenen Kategorien (Abb. 3-72) wie folgt untergliedert:



Abb. 3-72: Untereinheiten des Programms EOA –Measurement.

Hinter den Labeln verbergen sich die folgenden Funktionen:

1. *EOA-Spectrum*: Graphische Darstellung des EOA-Spektrums gegenüber dem UV/VIS-Spektrum.
2. *Result Data Table*: Matrix aller Messpunkte und ihrer Fehler.
3. *Result File*: Darstellung der Ergebnisdatei mit dazugehörigen Messwerten und Messparametern.
4. *Hardware Control*: Ermöglicht es dem Benutzer Messeinstellungen an den Geräten der Detektion und Optik vorzunehmen sowie einige Kriterien für die Signalverarbeitung zu setzen.
5. *Primary Data*: Listet jeden einzelnen Rohdatenpunkt auf.
6. *Calibration*: Führt zur Programmoberfläche, die eine automatische Bestimmung der Eichkonstante einer Messzelle initiiert.
7. *Polar Calibration*: Bietet die Möglichkeit das Messsignal einer Probe in Abhängigkeit des Azimuts des linear polarisierten Lichts zu bestimmen.
8. *Lamp Profil*: Mit Hilfe dieses Menüs kann man die Intensität des den Photomultiplier erreichenden Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufnehmen, wie es für die Bestimmung eines UV/VIS-Spektrums benötigt wird.

Die Programmoberflächen ① und ⑤ verändert sich nach Wahl der Kategorie in ④ entsprechend der für diesen Bereich benötigten Parameter. In den folgenden Unterkapiteln wird ihre Funktionsweise und Bedienung eingehend erklärt und jeweils ihr Zusammenhang mit den anderen Oberflächen erläutert.

3.7.3.1 Hardwaresteuerung – *Hardware Control*

Hardware Control (Abb. 3-73) bietet dem Benutzer die Möglichkeit computergestützt einzelne Komponenten der Apparatur zu steuern bzw. die Parameter für eine Messung einzustellen:

- ① : Doppelmonochromator
- ② : Polarisatorsteuerung
- ③ : Lock-In
- ④ : Shutter
- ⑤ : Bandpass
- ⑥ : Kriterien der Detektion
- ⑦ : Photomultiplier
- ⑧ : Hochspannungen (Kapitel 3.7.2)

Darüber hinaus wird dem Benutzer der derzeitige Zustand jeder einzelnen Komponente angezeigt, weil alle Anzeigen alle zwei Sekunden aktualisiert werden. Änderungen der Einstellung nach Start einer Messung sind nicht mehr möglich, da sie überblendet bzw. grau hinterlegt werden. Somit muss eine laufende Messung erst unterbrochen und dann mit neuen Parametern erneut gestartet werden, wenn fehlerhafte Einstellungen gewählt wurden

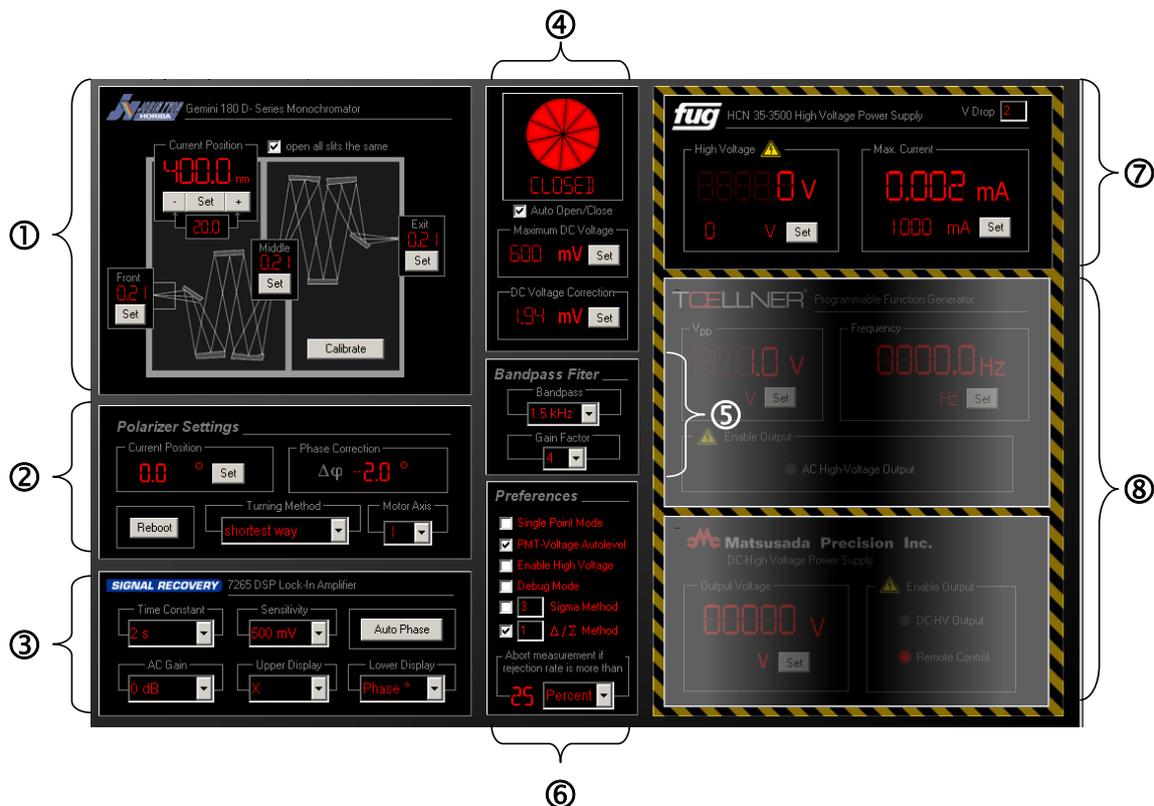


Abb. 3-73: Programmoberflächen - Hardware Control.

Die einzelnen Elemente und Kriterien werden im Folgenden anhand ihrer Menüoberflächen erläutert:

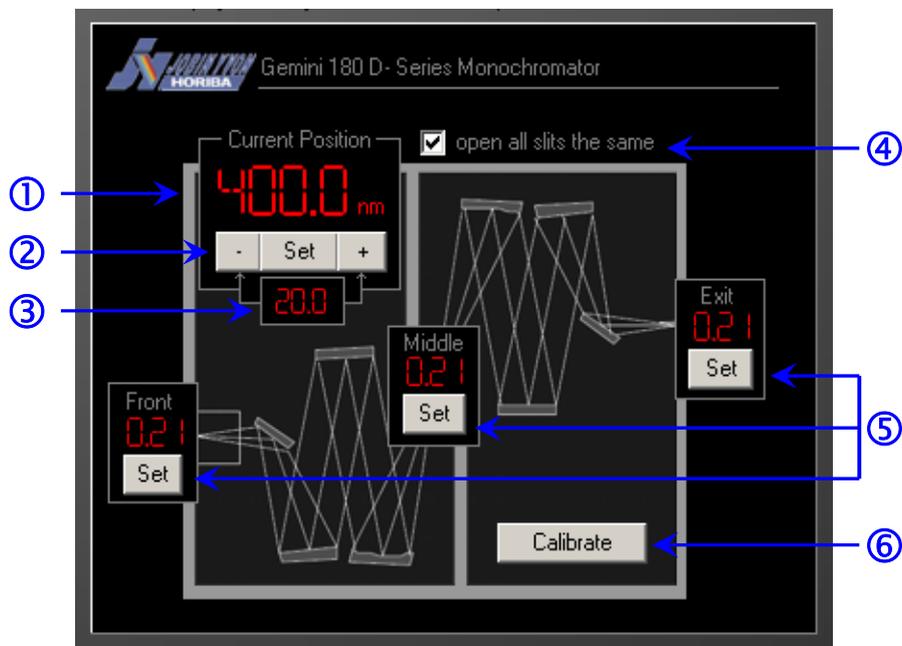


Abb. 3-74: Hardware Control – Doppelmonochromator.

Der Doppelmonochromator Gemini 180 (①) kann gezielt auf eine gewünschte Wellenlänge, nach deren Eingabe (①) und Bestätigung mit **Set**, eingestellt werden. Alternativ ist es auch möglich, die derzeit eingestellte Wellenlänge um das variable Wellenlängenintervall (③) durch die Buttons ② - **-** und **+** - zu verändern. Ebenfalls steht es dem Benutzer frei, durch ④ den Eintritts-, Mittel- und Austrittsspalt gleich bzw. durch ⑤ unterschiedlich einzustellen. Mit ⑥ kann der Doppelmonochromator angewiesen werden, die Position seiner Gitter anhand eines mechanischen Bezugspunktes neu zu kalibrieren bzw. das Interface zum Computer neu zu initiieren. Über die Oberfläche (②) kann die Schrittmotorsteuerung angesprochen werden (Abb. 3-75).

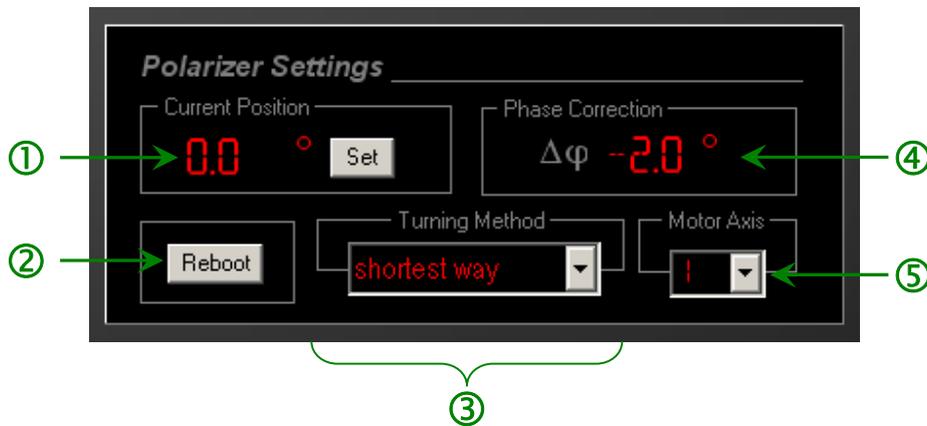


Abb. 3-75: Hardware Control – Polarisatorsteuerung.

Im Dialog *Current Position* (①) wird der derzeitige Azimut des Polarisators bezüglich einer vorher bestimmten Bezugsposition angegeben oder diese kann durch dessen Eingabe und Bestätigung mit *Set* angefahren werden. Mit *Reboot* (②) kann das Interface der Achsensteuerungskarte APCI-8001 neu initialisiert werden. Des Weiteren hat der Benutzer die Wahl zwischen verschiedenen Drehmodi (③) (*clock wise*, *anti-clock wise* und *shortest way*). Er kann festlegen, welcher der beiden Achsen der Schrittmotorsteuerung (⑤) der Befehl übergeben werden soll (vgl. Abb. 3-33ff). Es hat sich gezeigt, dass die Drehrichtung des Polarisators bei einer Messung auf Grund des kleineren Schlupfs im Vergleich zur Einstellungsgenauigkeit des Schrittmotors keinen Einfluss auf den Verlauf des EOA-Spektrums hat. Deswegen wird zur Zeitersparnis und der damit verbundenen kürzeren Belastung der Probe im elektrischen Feld standardmäßig mit dem Modus *shortest way* gearbeitet, bei dem der Polarisator jeweils den kürzesten Verfahrensweg zwischen zwei Einstellungen zurück legt.

Die Orientierung $\Delta\varphi$ des Azimuts des linear polarisierten Lichts zum externen elektrischen Feld der Messzelle (Kapitel 3.7.3.4) lässt sich unter *Phase Correction* (④) auf ein Zehntel Grad genau korrigieren. Bei jeder neuen Initialisierung des Programms wird diese Phasenkorrektur des Polarisators automatisch ausgeführt, sofern die Einstellung gespeichert wurde.

Durch den Dialog ③ kann Einfluss auf den DSP-Lock-In Verstärker genommen werden (Abb. 3-76).

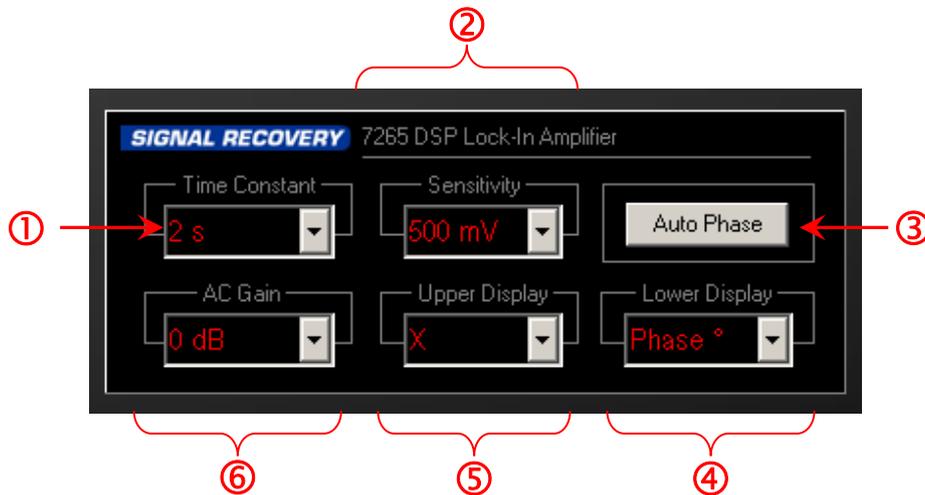


Abb. 3-76: Hardware Control – Signal Recovery (Lock-In).

Für die Bestimmung des Wechselspannungsanteils des Messsignals durch den Photomultiplier lassen sich drei entscheidende Parameter – Zeitkonstante (①), Sensitivität (②) und *AC Gain* (⑥) – am Lock-In einstellen.

Die Zeitkonstante beschreibt das Zeitintervall, in dem der Lock-In eine eigenständige Mittelwertbildung des Messsignals vornimmt. Durch die Sensitivität, der maximal möglichen Messsignalgröße und dem *AC Gain*, welches die Grenzspannung für die Wechselspannung am Eingang des Lock-In repräsentiert und wie eine Dämpfung behandelt wird, lassen sich je nach Signal zu Rauschen Verhältnis (S/N) optimale Bedingungen für die Frequenzanalyse finden. Der Parameter „Sensitivität“, der mit einer Toleranz von $\pm 110\%$ das maximale Eingangssignals widerspiegelt, wird im Normalfall etwas größer als das maximal von der Probe gefundene Messsignal am Absorptionsmaximum der Probe gewählt, während das *AC Gain* nur bei außerordentlich großem Messsignal höher als 10 dB gesetzt wird. Durch den Button *Auto Phase* (③) kann man den Lock-In anweisen, durch Variation der Phasendifferenz δ (Kapitel 2.3.1, S. 39) zwischen Messsignal und Referenz die elektrooptische Antwort zu maximieren. Diese

automatische Phasen Anpassung wird für jede Messzelle am Maximum der Elektrochromie der Eichsubstanz N-Amino-N'-nitro-biphenyl beim Azimut von 0° des linear polarisierten Lichts und 410 nm vorgenommen und liegt bei ca. $\delta = 132^\circ$. δ wird für jede weitere Messung in der jeweiligen Zelle konstant gehalten. Als Kontrolle werden bei jeder Messung für jeden Messpunkt die Phasenverschiebung zwischen Messsignal und Referenz mit den Messwerten ausgegeben. Diese Unterschiede sind im Allgemeinen bei einem Wechselspannungsanteil größer 10 mV nur kleiner $\pm 10^\circ$ – was wiederum einem Messfehler kleiner 2 % entspricht. Neben der Wahl von Messparametern des Lock-In kann durch ④ und ⑤ die dargestellte Messgröße in den beiden Displayzeilen am Lock-In eingestellt werden. Es stehen die folgenden Anzeigen zur Auswahl:

Tabelle 3-6: Anzeigen in den beiden Displayzeilen des Lock-In.

Anzeige	Bedeutung
X / mV	Gesamtamplitude des Messsignals bei fixer Phasendifferenz θ
Y / mV	Gesamtamplitude des Messsignals bei fixer Phasendifferenz $\theta + \pi$
R / mV	Gesamtamplitude des Messsignals
N / $V\sqrt{\text{Hz}}$	Rauschen am Eingang des Lock-In
X / %	X in % der gesetzten Sensitivität
Y / %	Y in % der gesetzten Sensitivität
R / %	R in % der gesetzten Sensitivität
N / %	N in % der gesetzten Sensitivität
θ / $^\circ$	Phasenverschiebung zwischen Messsignal und Referenz
ν / Hz	Frequenz der Referenz

Zum Schutz des Photomultipliers besteht im Panal ④ die Möglichkeit, Parameter für den Shutter sowie die detektierte Intensität in Form des Gleichspannungsanteils (U_{DC}) nach dem Vorverstärker zu setzen:

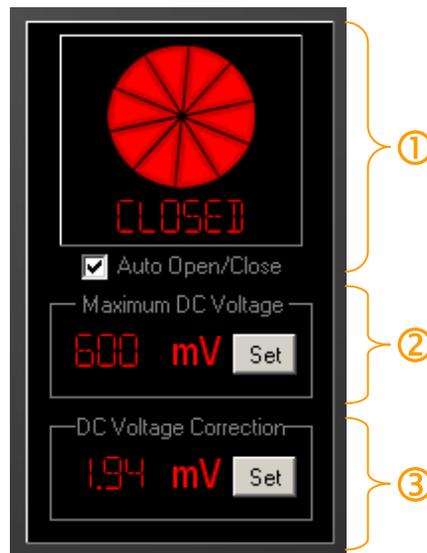


Abb. 3-77: Hardware Control – Shutter und DC-Kriterien.

Der Benutzer kann durch setzen des Hakens bei *Auto Open/Close* (①) wählen, ob der Shutter computergesteuert nach den nun folgenden beschriebenen Kriterien geschlossen werden soll. Als Kriterium dient der Gleichlichtanteil (②) in Form von U_{DC} , die proportional zum Anodenstrom des Photomultipliers ist. Er sollte keinesfalls größer 800 mV gewählt werden, weil dies schon 80 % des maximal zulässigen Anodenstroms des Photomultipliers R928 entspricht. Wird der gesetzte Wert überschritten, weist das Programm den Shutter an, sich zu schließen, unterbricht die derzeitigen anderen Operationen und gibt neben der akustischen Warnung „*Caution*“ die folgende Fehlermeldung aus (Abb. 3-78):



Abb. 3-78: Fehlermeldung beim Überschreiten der zulässigen Gleichlichtanteils (U_{DC}).

Beim Messbetrieb wird U_{DC} durch die Photomultiplierspannung maximal auf einen Wert von 300 mV geregelt. Des Weiteren lässt sich der Shutter durch anklicken seines Symbols mit dem Cursor auch vom Benutzer öffnen bzw. schließen (Abb. 3-79):



Abb. 3-79: Graphische Veranschaulichung für einen geöffneten (links) und geschlossenen (rechts) Shutter.

Neben der graphischen Darstellung (Abb. 3-79) wird das Öffnen des Shutters dem Benutzer durch zwei rote Warnlampen angezeigt (Abb. 3-45). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Gleichspannungsanteil (U_{DC}) durch einen Grundstrom im Photomultiplier vom Multimeter BI046 immer etwas zu hoch bestimmt wird. Dieser Anteil lässt sich bestimmen, wenn kein Licht auf den Photomultiplier trifft sowie keine Spannung am Sockel anliegt. Er beträgt ca. 1.95 mV, was etwa 0.6 % der Gesamtspannung entspricht. Dieser Korrekturwert kann in ③ (Abb. 3-77) eingetragen werden, und jeder Messwert wird entsprechend korrigiert.

Die Art des Bandpasses (①) sowie die gewählte Verstärkungsstufe (②) sollten in den dazugehörigen Feldern eingetragen werden, da sie in die späteren Ausgabedateien übernommen werden und entscheidende Parameter für die Auswertung darstellen (Abb. 3-80).

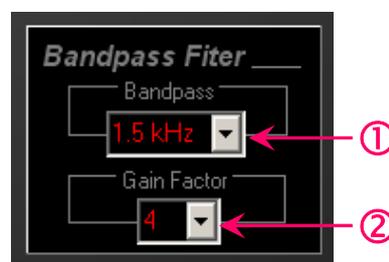


Abb. 3-80: Hardware Control – Parameter des Bandpasses.

Der Bandpass ist nicht durch den PC ansteuerbar und muss somit per Hand vom Benutzer eingestellt werden. Der Dialog *Preferences* (©, Abb. 3-71) bietet dem Benutzer die Möglichkeit verschiedene Messmodi zu aktivieren bzw. Kriterien für die Detektion zu setzen:

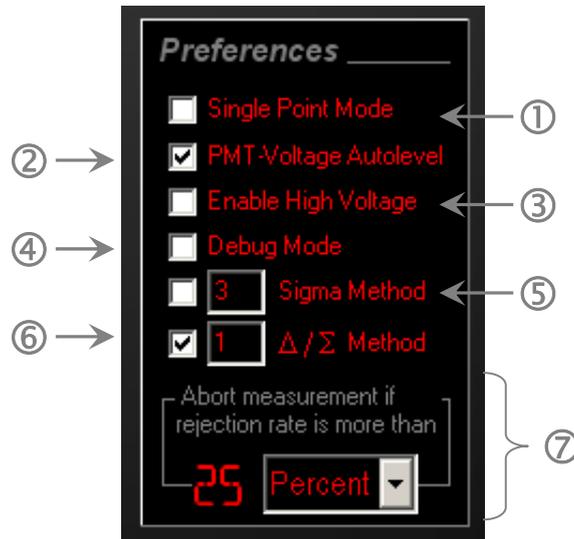


Abb. 3-81: Hardware Control – Preferences.

Zum einen kann der Benutzer das Spektrometer durch Setzen des Hakens bei *Single Point Mode* (①) veranlassen, einen einzelnen Punkt unter den derzeitigen Einstellungen zu messen, wie es für Nachmessungen fehlerhafter Messpunkte, zur Kontrolle oder aber auch für einige Testmessungen von Nöten ist. Die Teile der Programmoberfläche ① (Abb. 3-71) ändert sich entsprechend Abb. 3-82:

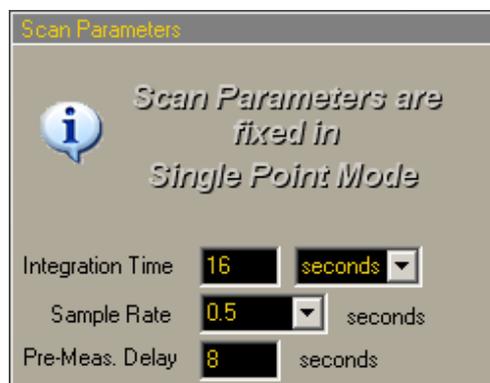


Abb. 3-82: Programmoberfläche im *Single Point Mode*.

Ob die Photomultiplierspannung vom Programm der Lichtintensität angepasst oder konstant auf einem vorgegebenen Wert gehalten werden soll, kann durch *PMT-Voltage Autolevel* (②) bestimmt werden (siehe Kapitel 3.6.2, S. 146).

Der *Debug Mode* (③) dient der Entwicklung des gesamten Messprogramms, weil hierbei alle Aktionen, die das Programm anweist, nur simuliert und nicht tatsächlich ausgeführt werden. Somit können allein die Übertragung eines Befehls und dessen Antwort beobachtet werden, ohne dass zeitraubende Prozesse, wie die Photomultiplierspannungsregulierung, tatsächlich stattfinden.

Mit *Enable High Voltage* (④) können, wie in Kapitel 3.7.2, S. 169 ausführlich beschrieben, der Funktionsgenerator und das Hochspannungsnetzteil auch über die Programmoberfläche (Abb. 3-67) des Messprogramms *EOA -Measurement* bedient werden.

Zur Diskriminierung von fehlerhaften Messpunkten auf Grund von Datenübertragungsfehlern stehen dem Benutzer die folgenden drei Kriterien zur Verfügung:

⑤ *Sigma Method*: Nach der Verarbeitung der ersten drei Messpunkte bestimmt die Software automatisch die Standardabweichung, und der Benutzer kann die Größe der gestatteten Abweichung sich anschließender Datenpunkte während der Integration eines Messwertes in Form von Vielfachen der Standardabweichung vorgeben.

⑥ *Δ/Σ Method*: Bei der Datenübertragung von negativen Messwerten vom Lock-In zum Computer geht aus bisher unerfindlichen Gründen zuweilen das Bit für das Vorzeichen verloren. Hierdurch kommt es bei der Bestimmung (siehe ⑤ *Sigma Method*) der Standardabweichung zu einer Aufweitung und zur Bildung eines fehlerhaften Mittelwertes. Mit der Δ/Σ -Methode lassen sich durch die Bildung des Quotienten aus der Differenz und der Summe aufeinander folgender Datenpunkte diese Ausreißer automatisch erkennen, verwerfen und nachmessen.

⑦ *Rejection Rate*: Unter schlechten Messbedingungen, wie kleinen Lichtintensitäten und hohen Versorgungsspannungen am Photomultiplier, kann es zeitweise zu einer Überlastung des Eingangs am Lock-In kommen, der dies als *AC-Gain* ausgibt. Die Anzahl bzw. der prozentuale Anteil an diesen Punkten während der Integration eines Messwertes kann als Kriterium zum Beenden einer Messung dienen, um keine Beschädigung der Detektionseinheit zu riskieren. Tritt

dennoch während der Messung eine Überlastung öfter auf, dann weißt das Messprogramm den Shutter an, sich zu schließen, die Spannungsversorgung vom Photomultiplier einzustellen und gibt neben der akustischen Warnung “*Something is wrong*” die folgende Fehlermeldung aus (Abb. 3-83):

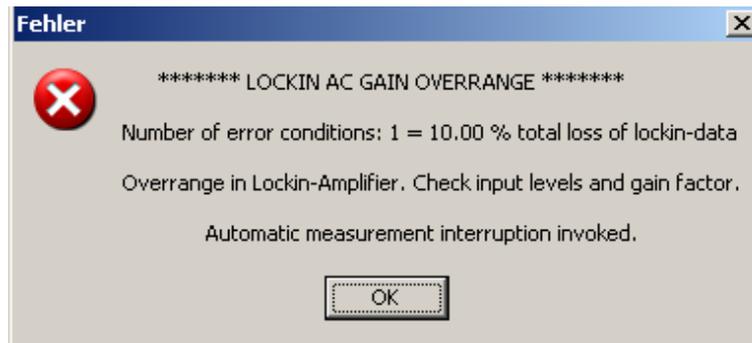


Abb. 3-83: Fehlermeldung bei Überlastung des Eingangs am Lock-In.

Die Versorgungsspannung am Sockel des Photomultipliers lässt sich durch die Programmoberfläche ⑦ bedienen und überwachen (Abb. 3-84):

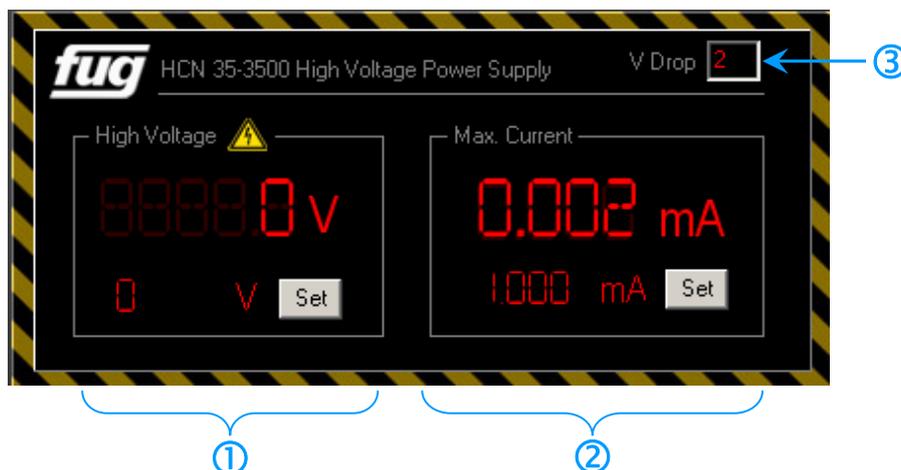


Abb. 3-84: Hardware Control – Versorgungsspannung des Photomultipliers.

Die Versorgungsspannung (①) des Photomultipliers lässt sich vom Benutzer wählen bzw. während einer Messung kontrollieren. Dadurch lässt sich überprüfen, welche Lichtintensität bei der derzeitigen Wellenlänge des Monochromators auf den Detektor fällt. Gegebenenfalls müssen dann die Spalte verändert werden, um den Detektor nicht zu überlasten. Für jeden Messwert wird die dazugehörige Photomultiplierspannung im Messprotokoll mit ausgegeben. Außerdem wird der benötigte Strom (②), den das Netzteil HCN 35-3500 liefern muss, ebenfalls angezeigt. Es ist zu beachten, dass die Strombegrenzung des Netzteils in ② im Standardbetrieb auf 1 mA gestellt wird.

Bei fester Spaltbreite ist bei einem Gittermonochromator die Bandbreite des Lichts wellenlängenunabhängig. Allerdings variiert durch das Intensitätsprofil der Lampe, der Empfindlichkeit des Photomultipliers und der Extinktion der Probe die Lichtintensität, welche auf den Detektor fällt, stark (vgl. Abb. 3-27). Es hat sich als nützlich erwiesen, die Versorgungsspannung am Photomultiplier vor der Einstellung einer neuen Wellenlänge beim Doppelmonochromator etwas zu reduzieren, um keine Überlastung des Photomultipliers zu erzeugen. Da der Intensitätsunterschied mit der Größe des Abstands zweier benachbarter Messpunkte zunimmt, wird die Spannung am Sockel proportional geändert. Der Faktor *V-Drop* (③) multipliziert mit dem Abstand zweier benachbarter Messpunkte in Nanometern gibt die Spannungsdifferenz vor, um deren Betrag die Versorgungsspannung zum Schutz der Detektionseinheit reduziert wird. Darauf beginnt die Regelroutine erneut damit, die Versorgungsspannung schrittweise zu erhöhen, bis der vorgegebene Gleichspannungsanteil (U_{DC}) erreicht ist.

Wie in Kapitel 3.7.2, S. 169 beschrieben, findet sich im Menü ⑤ optional die Möglichkeit die Hochspannungen zu setzen und zu steuern. Normalerweise sind die Bedienelemente, wie in Abb. 3-85 veranschaulicht, durch eine transparente Oberfläche deaktiviert. Die Oberflächen lassen sich durch einen Haken bei *Enable High Voltage* unter *Preferences* und einem Neustart des Programms initialisieren:



Abb. 3-85: *Hardware Control* – Hochspannungssteuerung.

3.7.3.2 Darstellung des EOA-Spektrums – *EOA Spectrum*

Zum vollautomatisierten Messen eines EOA-Spektrums benötigt der Benutzer die Oberflächen *Hardware Control* und *EOA-Spectrum* (Abb. 3-86). Wie im Kapitel 3.7.3.1 ausführlich erläutert, können im Bereich *Hardware Control* (Abb. 3-20, S. 175) grundlegende Einstellung an den Geräten des EOA-Spektrometers vorgenommen werden sowie einzelne Kriterien für die Signalverarbeitung gesetzt werden. *EOA-Spectrum* dient einerseits dazu, dem Programm Angaben über die Probe (①), den Messbereich (②-③), die Ausgabeformate (④) vorzugeben, andererseits zur graphischen Veranschaulichung der Rohdatenmittlung (⑤) und der Gesamtmessung im Vergleich zum UV/VIS-Absorptionsspektrum (⑦).

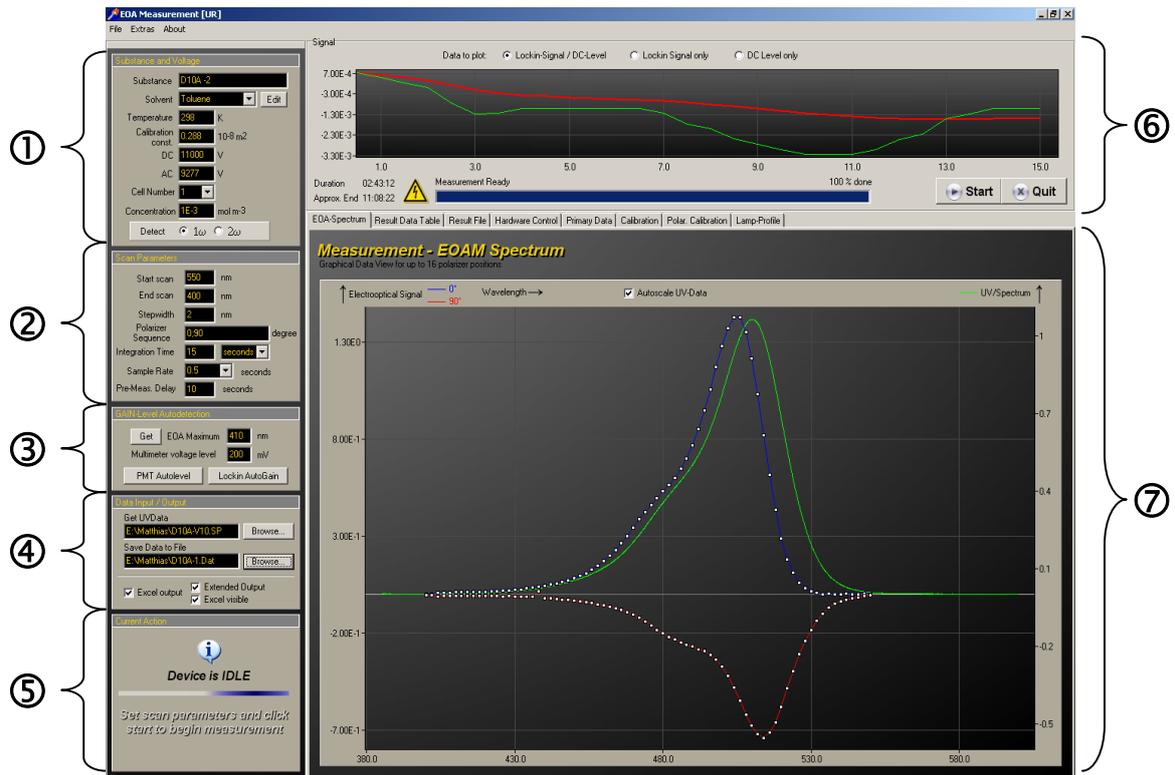


Abb. 3-86: Programmoberfläche - *EOA-Spectrum*.

Darüber hinaus wird der derzeit ausgeführte Prozess des Spektrometers im Bereich ⑤ illustriert:

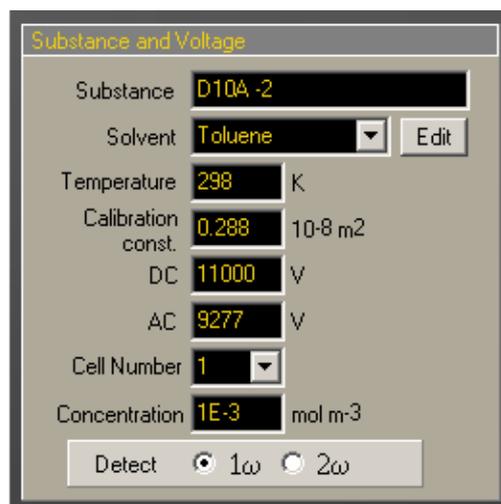


Abb. 3-87: *EOA-Spectrum* – Angaben zur Probe.

Vor dem Beginn einer Messung müssen dem Programm unter ① (Abb. 3-86) Informationen zur Probe und den Messbedingungen gegeben werden (Abb. 3-87). Hierbei sind der Name bzw. das Kürzel der untersuchten Substanz sowie das Lösungsmittel und die gewählte Temperatur einzugeben. Um eine korrekte Auswertung später zu ermöglichen, sollte der Benutzer Angaben zur verwendeten Messzelle und ihrer Eichkonstante bei den eingestellten Feldstärken machen. Im Bereich *Detect* weist er den Lock-In durch Setzen von 1ω bzw. 2ω an, auf welche Harmonische (vgl. Kapitel 3.6.2, S. 152) die Analyse sich konzentriert. Eine Angabe der Konzentration der gelösten Substanz ist optional.

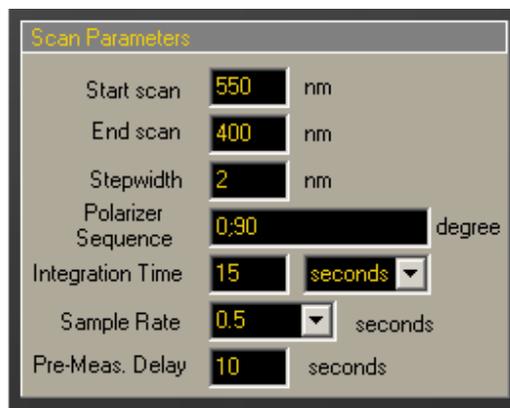


Abb. 3-88: EOA-Spectrum – Parameter des Messbereich und der Datenaufnahme.

Über die Oberfläche ② (Abb. 3-88) werden dem Programm Angaben über den Spektralbereich in Form von Start- und Endwellenlänge sowie dem gewünschten Datenintervall mitgeteilt.

Zur Kontrolle der Justage des Polarisators besteht die Möglichkeit, während einer Messung sechzehn EOA-Spektren bei verschiedenen Polarisationsrichtungen des linear polarisierten Lichts zum elektrischen Feld aufzunehmen, von denen aber nur zwei ($\varphi = 0^\circ, 90^\circ$) relevant sind. Die gewünschten Orientierungen können im Feld *Polarizer Sequence* eingetragen werden. Abschließend müssen die Integrationszeit, das Delay sowie die Abtastrate (*Sample Rate*) gesetzt werden. Die Integrationszeit entspricht der Dauer der Mittelwertbildung über das Messsignal durch das Messprogramm. Vom Lock-In wird die Amplitude des modulierten

Messsignals im Intervall der Abtastrate an den Computer übermittelt. Da sich eine Zeitverzögerung zwischen den Einstellungen der optischen Elemente und elektronischen Geräte bei jedem einzelnen Messpunkt ergibt, wird eine gewisse Zeit gewartet, bevor mit der Mittelwertbildung begonnen wird. Die Wartezeit bezeichnet man als *Delay*. Diese Parameter hängen extrem von der Größe des Messsignals, der Stabilität des Signals und der Probe ab und sind diesen Bedingungen anzupassen.



Abb. 3-89: EOA-Spectrum – Photomultipliersteuerung.

Entscheidend für die absolute Größe des Messsignals ist neben den Eigenschaften der Probe und der Messzelle die Wahl des Levels des zu erreichenden Gleichspannungssignals ③ (Abb. 3-89) (*Multimeter voltage level*: U_{DC}). Hierdurch kann Einfluss sowohl auf die Signalgröße als auch das Signal zu Rauschen Verhältnis genommen werden. Mit *PMT Autolevel* wird das Messprogramm angewiesen den vorgegebenen Gleichspannungsanteil mit maximal $\pm 2\%$ Abweichung dem vorgegebenen Wert U_{DC} anzupassen. Dies bietet die Möglichkeit, einzelne Messpunkte vor bzw. nach einer EOAM erneut zu vermessen, um entweder Ausreißer des EOA-Spektrums zu korrigieren oder die Zersetzung der Substanz im elektrischen Feld zu überprüfen.

Nach dem Betätigen von *Lock-In AutoGain* erhöht das Messprogramm die Versorgungsspannung am Photomultiplier solange in 5 V Schritten, bis es am Lock-In zu einer Überlastung des Eingangs und damit zur Meldung *AC Gain* kommt. Dies bietet sich vor allem bei Proben unbekannter bzw. kleinster Signalgröße bei einem Azimut $\varphi = 90^\circ$ im Bereich der kleinsten Lichtintensität an, da hier das schlechteste Signal zu Rauschen Verhältnis (S/N) der Messungen zu erwarten ist.

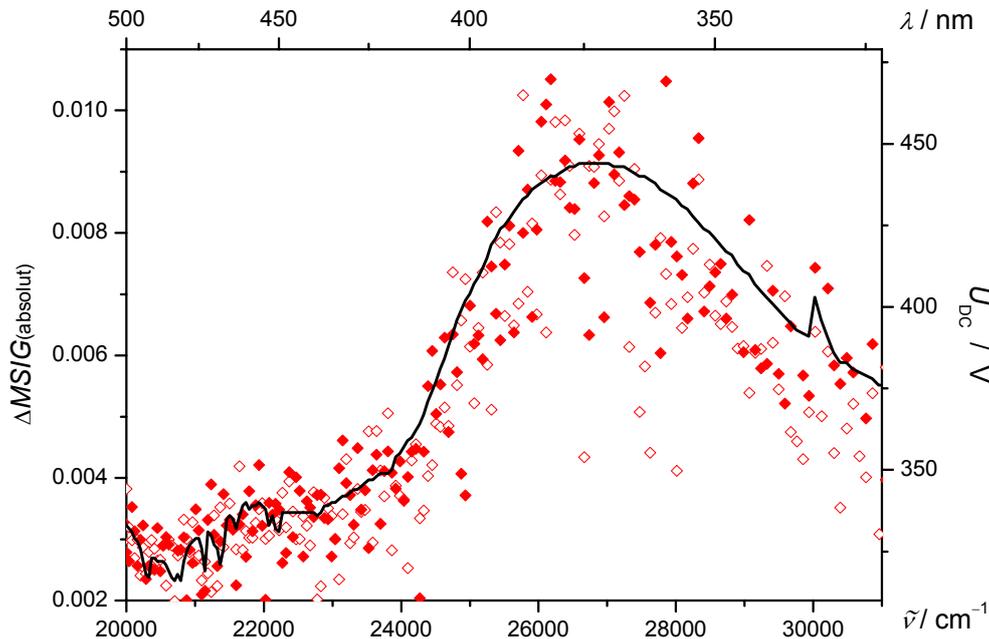


Abb. 3-90: Absolute Messfehler in Abhängigkeit von der Lichtintensität am Photomultiplier und seiner Empfindlichkeit (U_{DC} , —) für Licht mit dem Azimut $\varphi = 0^\circ$ (\diamond) und 90° (\blacklozenge).

Je weniger Licht auf den Photomultiplier trifft bzw. je höher die Versorgungsspannung für die Verstärkungskaskade ist, umso größer wird auch der absolute Fehler des Messsignals, der jedoch unabhängig vom Azimut φ des linear polarisierten Lichts ist. Dies wird in Abb. 3-90 anhand der Auftragung des absoluten Messfehlers $\Delta MSIG$ in Abhängigkeit der Lichtintensität am Photomultiplier und seiner Empfindlichkeit (U_{DC}) am Beispiel der Eichsubstanz N-Amino-N'-nitro-biphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K verdeutlicht.

Andererseits zeigt ein Vergleich des relativen Messfehlers mit dem dazugehörigen Messsignal (Abb. 3-91), dass diese Größen nicht unabhängig sind. Bei kleinen Messsignalen in Nähe der Bandenfüße bzw. bei Nulldurchgängen werden die relativen Messfehler verständlicherweise am größten. Als Beispiel dient die Eichsubstanz N-Amino-N'-nitro-biphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K, wobei dieser Zusammenhang bei der langwelligsten Flanke des

Spektrums als auch beim Nulldurchgang des Lichts mit einem Azimut von $\varphi = 90^\circ$ bei 412 nm zu beobachten ist:

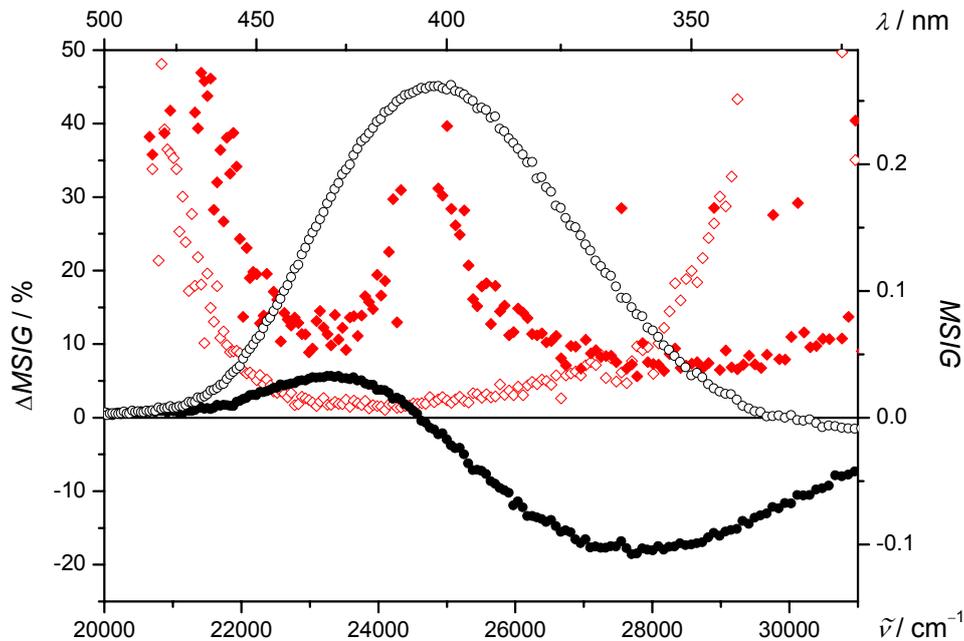


Abb. 3-91: Relative Messfehler beim Azimut $\varphi = 0^\circ$ (\diamond) und 90° (\blacklozenge) in im Vergleich zum Messsignal bei Azimut $\varphi = 0^\circ$ (\circ) und 90° (\bullet).

Durch Betätigen des Buttons *Start* wird eine Prozesskette zum automatisierten Bestimmen eines EOA-Spektrums ausgelöst, die im nachfolgenden Abschnitt ausführlich erläutert wird. Eine Messung bzw. das gesamte Messprogramm lässt sich jederzeit durch Drücken des *Quit* Buttons beenden. Sind alle Parameter für eine Messung dem Antwortverhalten der Probe unter den gewählten Messbedingungen angepasst worden, kann der Benutzer das Programm *EOA Measurement* im Bereich © (Abb. 3-86) durch Drücken der Taste *Start* (Abb. 3-92) anweisen das EOA-Spektrum aufzunehmen:



Abb. 3-92: Kontrollen zum Starten einer Messung bzw. zum Beenden des Programms.

Der Button *Start* wandelt sich daraufhin zu den Buttons (Abb. 3-93) zum Unterbrechen  bzw. Abbrechen  **Stop** der Messung um:



Abb. 3-93: Kontrollen zum Unterbrechen und Abbrechen einer Messung sowie zum Beenden des Programms.

Daraufhin beginnt das Programm automatisiert, das EOA-Spektrum unter den gesetzten Bedingungen mit dem Spektrometer, beginnend beim langwelligsten Messpunkt, zu bestimmen. Für die Untersuchung kinetischer Phänomene sowie bei Proben mit schneller Zersetzung im elektrischen Feld bzw. bei Bestrahlung wäre es wünschenswert, auch in umgekehrter Reihenfolge das EOA-Spektrum aufzunehmen. Diese Erweiterung des Messprogramms befindet sich derzeit in der Erprobungsphase. Dabei wird der folgende Zyklus für jeden Messpunkt durchlaufen, wobei im linken unterem Menü ⑤ (Abb. 3-86) der derzeitige Prozess bzw. Status graphisch dargestellt wird:



Abb. 3-94: Veranschaulichung der Polarisatorsteuerung.

1. Als erste Aktion (Abb. 3-94) wird durch den Schrittmotor der Polarisator angewiesen die erste Position des gewünschten Azimuts einzustellen. Dabei werden dem Benutzer die aktuelle Position (*Current*), die angestrebte Position (*Desired*) sowie die verbleibende Zeit (*Rem. time*) dieser Aktion dargestellt.

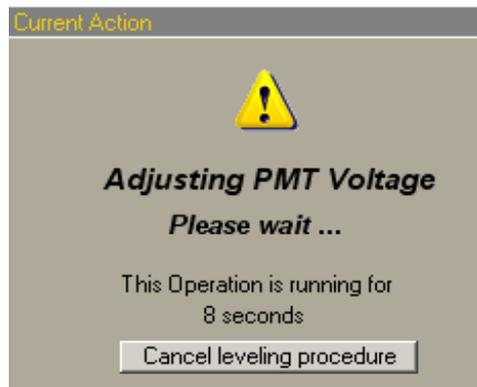


Abb. 3-95: Visualisierung der Regulierung der Photomultiplierspannung.

2. Daraufhin beginnt eine Regelroutine (Abb. 3-95) damit, die Photomultiplierspannung schrittweise so zu erhöhen, so dass der Gleichlichtanteil (U_{DC}) nach der Vorverstärkerstufe den gewünschten Wert unter *Multimeter voltage level* (Abb. 3-89) mit maximal $\pm 2\%$ Abweichung erfüllt.

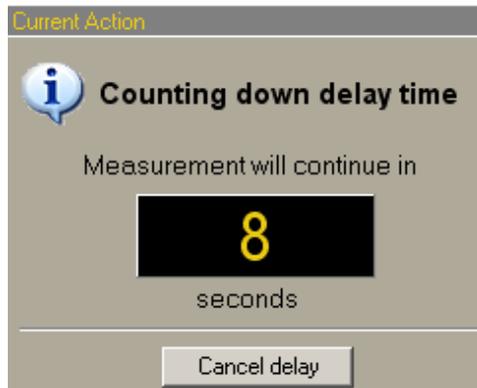


Abb. 3-96: Count Down des Delays vor Datenaufnahme.

3. Vor Beginn der Datenaufnahme wird das voreingestellte Delay (Abb. 3-88) abgewartet, um dem Lock-In die benötigte Zeit zum Analysieren des Messsignals zu geben. Es ist wichtig, diese Zeit entsprechend der verwendeten Zeitkonstante und Signalgröße zu setzen, um nicht artifiziell Daten vor der Endanpassung des Lock-In's zu sammeln (Abb. 3-96).

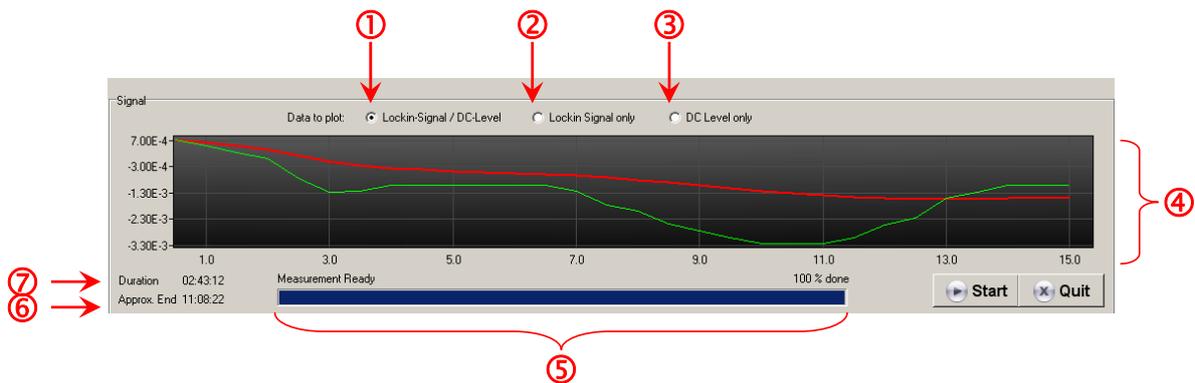


Abb. 3-97: Darstellung der Mittelwertbildung während der Datenaufnahme sowie des Status der EOAM.

4. Ist das Delay verstrichen, beginnt das Messprogramm mit der Mittelwertbildung von Datenpunkten entsprechend der im Setup *Hardware* unter *Preferences* gesetzten Kriterien (Abb. 3-81). Graphisch wird dem Benutzer im oberen Displaybereich (4) durch Linien in grün der tatsächliche Messwert x_i sowie rot der derzeitigen Mittelwert aus N Messwerten gegen die Integrationszeit aufgetragen (Abb. 3-97). Die Standardabweichung σ wird permanent nach Gl. (11.2) für die auflaufenden Messwerte berechnet:

$$\sigma = \sqrt{\frac{N \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N \cdot (N-1)}}, \quad (11.2)$$

Hierbei kann sich der Benutzer neben dem Messsignal (1) auch dessen einzelne Komponenten, den Wechsel- (2) bzw. den Gleichlichtanteil (3), darstellen lassen. Außerdem wird dem Benutzer eine Abschätzung der absoluten Messdauer (7) sowie des vermutlichen Endes der Messung (6) angegeben. Im Bereich 5 wird prozentual der schon gemessene Spektralbereich visualisiert.

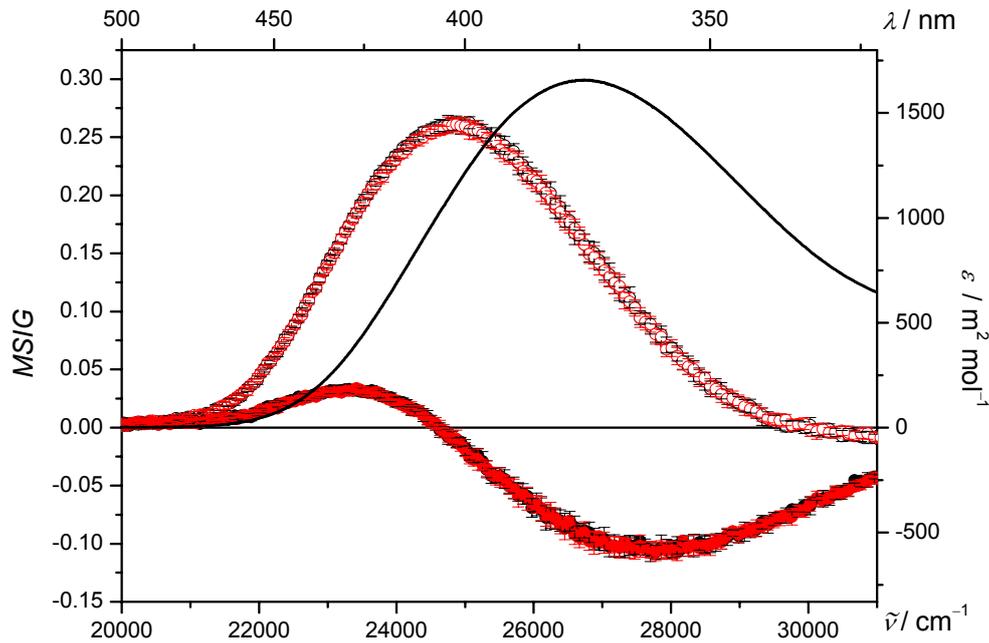


Abb. 3-98: Reproduzierbarkeit von Messpunkten mit Azimut $\varphi = 0^\circ$ (○), 90° (●), 180° (○) und 270° (●) im Vergleich zum Extinktionsspektrum $\varepsilon(\tilde{\nu})$ (—) von N-Amino-N'-nitro-biphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Das aktuelle EOA-Spektrum in Form von $MSIG(\varphi, \lambda)$ wird für maximal vier Polarisationsrichtungen mit dem dazugehörige UV/VIS-Spektrum im Bereich \textcircled{D} *EOA-Spektrum* (Abb. 3-86) dargestellt, wobei beide Graphen auf ihr derzeitiges Maximum aufeinander normiert sind. Dabei ist zur Veranschaulichung der Übereinstimmung und Reproduzierbarkeit von äquivalenten Polarisationsrichtungen ($\varphi = 0^\circ = 180^\circ = 360^\circ$ bzw. $\varphi = 90^\circ = 270^\circ$) in Abb. 3-98 für die Eichsubstanz N-Amino-N'-nitro-biphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K dargestellt. Die Messfehler der EOA-Spektrometers bewegen sich in der Regel in der Größenordnung der zur Darstellung verwendeten Symbole und werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. Die unterste Detektionsgrenze^[133] in der Extinktionsänderung beträgt wie bei der alten Apparatur ca. $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Nach Beendigung der letzten Datenaufnahme wird der Shutter geschlossen, die Versorgungsspannung des Photomultipliers abgeschaltet sowie der Polarisator in die Ausgangsposition ($\varphi = 0^\circ$) gefahren. Die Apparatur signalisiert daraufhin, dass sie für weitere Aufgaben bereit steht (Abb. 3-99).

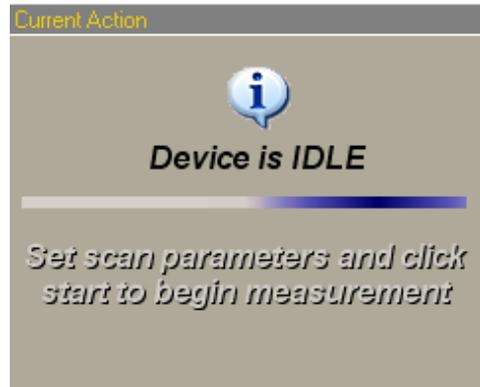


Abb. 3-99: Anzeige nach Beendigung einer EOAM.

3.7.3.3 Messdaten

Vor Beginn jeder Messung muss dem Programm ein Absorptionsspektrum (*.sp) im Dialog „Get UV Data“ (Abb. 3-100, ①) vorgegeben werden. Anschließend muss unter „Save Data to File“ (②) der Dateiname sowie der Speicherort, lokal oder auf dem Server, der Ergebnisdateien (*.dat) ausgewählt werden.

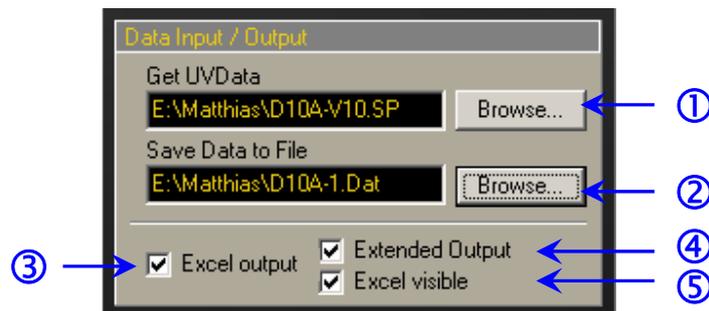


Abb. 3-100: Ausgabedateien und Extinktionsspektrum.

Hierdurch erzeugt das Messprogramm automatisch den für die Auswertung nötigen ASCII File (*.dat), der auch während der Messungen unter *Result File* dargestellt wird (Abb. 3-101):

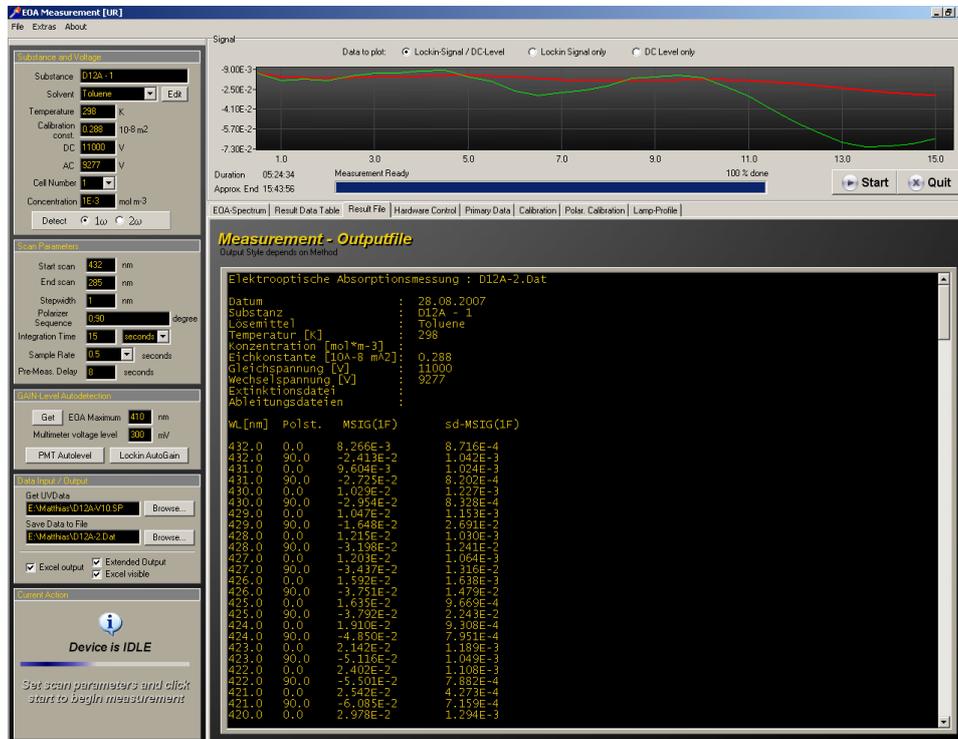


Abb. 3-101: Programmoberfläche – *Result File*.

Die Ausgabedatei (*.dat) enthält neben allen charakteristischen Größen der Probe und Einstellungen der Messung, welche bei der Programmoberfläche in Abb. 3-87 und Abb. 3-88 auf S. 188 eingegeben werden können, auch die einzelnen Messerwerte sowie ihre Fehler für verschiedene Wellenlängen und Azimut-Einstellungen des linear polarisierten Licht. *.dat dient als Eingabefile für das Auswertungsprogramm *Converter* (Anhang 7.3, S. 679). Zusätzlich wird jeder einzelne Datenpunkt, der bei der Mittelwertbildung berücksichtigt wird, in einem ASCII File (*.primary.txt) ausgegeben und kann im Menü *Raw Data* vom Benutzer während der Messung überwacht werden (Abb. 3-102):

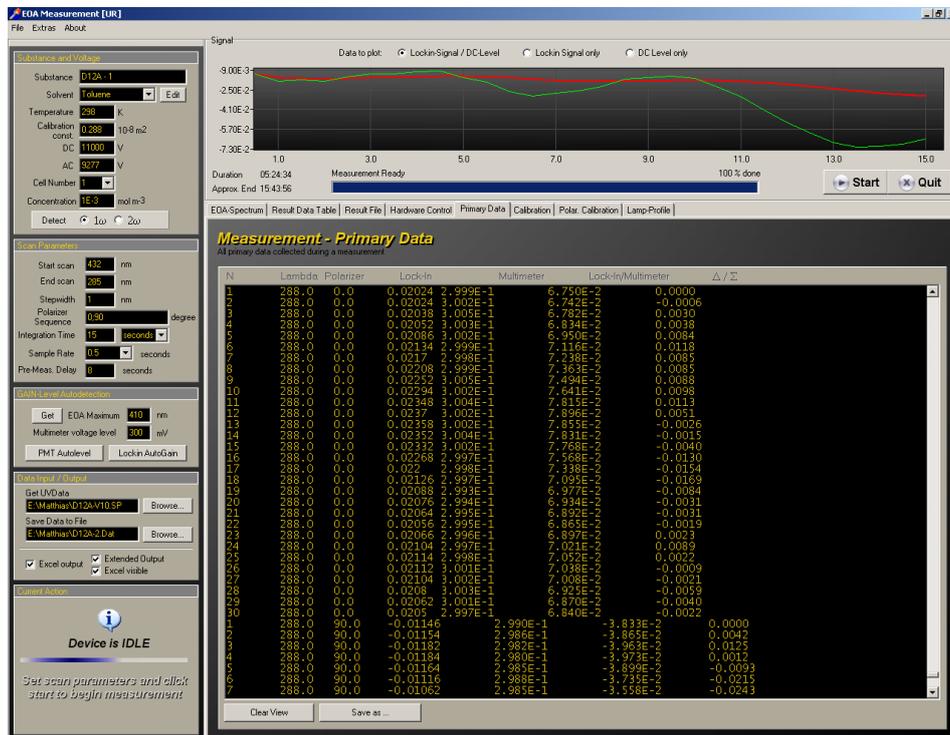


Abb. 3-102: Programmoberfläche - Raw Data.

Des Weiteren kann der Benutzer durch Setzen des Hakens bei *Excel output* (Abb. 3-100, ③) das Messprogramm anweisen, während der Messung zusätzlich ein Excel-Dokument (*.xls) mit dem gleichen Namen wie der ASCII-File zu erstellen (Abb. 3-103). Im Excel-File werden alle weiteren Messbedingungen inklusive der Informationen des ASCII-Files festgehalten. Der Benutzer kann durch Setzen des Hakens bei *Extended Output* (Abb. 3-100, ④) entscheiden, ob in der Datei zusätzlich die Angaben zu Phase und Photomultiplierspannung bei jedem Messpunkt mit aufgelistet werden sollen:

The screenshot shows an Excel spreadsheet titled 'Messprotokoll EOAM II'. The spreadsheet is organized into sections for measurement parameters and a data table.

Measurement Parameters (Rows 6-17):

- 6. Datum: 28.08.2007
- 7. Substanz: D12A - 1
- 8. Lösungsmittel: Toluene
- 9. Messzelle: 1
- 10. Temperatur: 298.00
- 11. Konzentration: 1.000E-03
- 12. Eichkonstante: 0.288
- 14. Gleichspannung: 11000
- 15. Wechselspannung: 9277
- 16. Modulation: ω
- 18. UV/Vis-Spektrum: D12A-V10.SP
- 19. Polarisatorstellungen: 0.90

Instrument Parameters (Rows 10-17):

- Startwellenlänge: 432.0 nm
- Endwellenlänge: 285.0 nm
- Schrittweite: 1 nm
- Delayzeit: 8 s
- Integrationszeit: 15 s
- Zeitkonstante: 2 s
- Sensitivity: 200 mV
- Abtastrate: 0.5 s
- Eintrittsspalt: 0.25 mm
- Mittelspalt: 0.23 mm
- Austrittsspalt: 0.23 mm
- DC-Level: 300 mV
- Bandpass: 1.5 kHz
- Verstärkung: 4

Data Table (Rows 23-48):

Wellenlänge	Phi / °	MSig	SD	Teta / °	PMT-HV / V	DC / mV	Phi / °	MSig	SD	Teta / °	PMT-HV / V	DC / mV
432.0	0.0	8.270E-3	8.716E-4	-011.7	302	-0.299	90.0	-2.413E-2	1.042E-3	178.4	305	-0.301
431.0	0.0	9.600E-3	1.024E-3	005.5	302	-0.300	90.0	-2.725E-2	8.202E-4	-174.7	305	-0.301
430.0	0.0	1.029E-2	1.227E-3	005.3	303	-0.300	90.0	-2.954E-2	8.326E-4	-177.0	305	-0.301
429.0	0.0	1.047E-2	1.153E-3	-008.1	303	-0.300	90.0	-1.648E-2	2.691E-2	179.6	305	-0.301
428.0	0.0	1.215E-2	1.030E-3	-001.7	302	-0.298	90.0	-3.186E-2	1.241E-2	-179.6	305	-0.302
427.0	0.0	1.203E-2	1.064E-3	003.3	303	-0.300	90.0	-3.437E-2	1.316E-2	-177.5	305	-0.300
426.0	0.0	1.592E-2	1.636E-3	-007.0	303	-0.299	90.0	-3.751E-2	1.479E-2	077.6	306	-0.300
425.0	0.0	1.636E-2	9.699E-4	009.3	303	-0.300	90.0	-3.792E-2	2.243E-2	-178.7	306	-0.302
424.0	0.0	1.910E-2	9.308E-4	002.4	303	-0.300	90.0	-4.850E-2	7.951E-4	-176.1	306	-0.301
423.0	0.0	2.142E-2	1.189E-3	003.7	304	-0.300	90.0	-5.116E-2	1.049E-3	-178.5	307	-0.301
422.0	0.0	2.402E-2	1.108E-3	002.9	304	-0.300	90.0	-5.501E-2	7.682E-4	-177.6	307	-0.301
421.0	0.0	2.542E-2	4.273E-4	004.8	305	-0.298	90.0	-6.085E-2	7.159E-4	-177.1	307	-0.302
420.0	0.0	2.976E-2	1.294E-3	004.5	304	-0.300	90.0	-6.686E-2	9.366E-4	-179.4	307	-0.301
419.0	0.0	3.343E-2	1.385E-3	003.4	304	-0.298	90.0	-7.149E-2	1.497E-3	-178.4	307	-0.300
418.0	0.0	3.766E-2	1.478E-3	003.4	308	-0.300	90.0	-7.703E-2	1.001E-3	-177.4	311	-0.302
417.0	0.0	4.193E-2	8.103E-4	005.0	310	-0.300	90.0	-8.206E-2	9.638E-4	-177.7	313	-0.301
416.0	0.0	4.843E-2	1.344E-3	002.0	312	-0.299	90.0	-8.950E-2	1.169E-3	-176.9	314	-0.300
415.0	0.0	5.453E-2	1.984E-3	001.7	313	-0.299	90.0	-9.473E-2	1.395E-3	-177.5	316	-0.301
414.0	0.0	6.084E-2	8.599E-4	001.2	315	-0.299	90.0	-1.021E-1	8.947E-4	-176.7	318	-0.301
413.0	0.0	6.938E-2	1.295E-3	003.3	318	-0.300	90.0	-1.102E-1	1.563E-3	-177.3	321	-0.300
412.0	0.0	7.733E-2	7.096E-4	000.5	321	-0.300	90.0	-1.165E-1	6.102E-4	-178.0	324	-0.301
411.0	0.0	8.703E-2	5.667E-4	004.1	324	-0.300	90.0	-1.241E-1	1.601E-3	-179.4	328	-0.300
410.0	0.0	9.934E-2	1.350E-3	003.2	329	-0.300	90.0	-1.327E-1	7.639E-4	-178.4	332	-0.302
409.0	0.0	1.107E-1	1.524E-3	002.8	333	-0.300	90.0	-1.465E-1	1.239E-3	-178.1	336	-0.300
408.0	0.0	1.241E-1	2.095E-3	001.2	337	-0.301	90.0	-1.459E-1	6.447E-4	-178.6	341	-0.301
407.0	0.0	1.401E-1	1.125E-3	001.7	342	-0.300	90.0	-1.523E-1	1.185E-3	-178.2	346	-0.300

Abb. 3-103: Excel Ausgabedatei der EOAM II.

Soll diese Datei zwar vom Programm erzeugt, aber nicht dargestellt werden, so kann dies durch Setzen des Hakens *Excel visible* (Abb. 3-100, ⑤) erzielt werden. Die Excel-Datei wird im gleichen Verzeichnis, wie unter ② angegeben, entsprechend den ASCII-Files (*.dat, *.primary.dat) gespeichert.

3.7.3.4 Eichung der Azimutstellung – *Polar Calibration*

Der Abgleich zwischen der Polarisationssebene des eingestrahlenen Lichts und der des extern an der Probe anliegenden elektrischen Feldes kann durch die Oberfläche *Polar Calibration* durchgeführt werden (⊙, Abb. 3-72). Es bietet sich dafür an, im Voraus den Polarisator (vgl. S. 134) durch den Schrittmotor und den optischen Impulsgeber in die mechanische Grundstellung zu bringen. Relativ zu dieser Position lässt durch Bestimmung des Messsignals in Abhängigkeit der Polarisatorstellung ein Korrekturwinkel $\Delta\varphi$ bestimmen, um den der Polarisator grundsätzlich

verdrehen muss, um eine Parallelität der elektrischen Feldvektoren zu erzielen ($\varphi = 0^\circ$). Dabei sollte das Messsignal einen Cosinus-Quadrat-Verlauf in Abhängigkeit des Azimut φ entsprechend Gl. (11.3) zeigen:

$$MSIG = A - B \cos^2 \left[\pi \frac{(\varphi - C)}{180^\circ} \right] \quad (11.3)$$

Zwei Strategien haben sich als erfolgreich erwiesen: Zum einen kann die Kalibrierung bei der Wellenlänge, bei der das größtmögliche Messsignal für $\varphi = 0^\circ$ auftritt, zum anderen bei einer Wellenlänge bei der die Messsignale für $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$ ungefähr gleich groß sind, durchgeführt werden. Beim Vergleich beider Methoden zeigten sich weniger als 2 % Abweichung bei der Bestimmung des Korrekturwinkels $\Delta\varphi$.

Im Menü *Polar Calibration* ändert sich die Programmoberfläche ② (Abb. 3-86) für die Eingabe der Messparameter zu (Abb. 3-104):



Abb. 3-104: Messparameter im Dialog *Polar Calibration*.

Hierbei lässt sich nur noch eine Wellenlänge vorgeben, bei welcher das Messsignal in einem variablen Polarisationsintervall und Intervallabständen detektiert wird. Wiederum sollten die Integrationszeit und das Delay der Signalgröße und den Messbedingungen angepasst sein (vgl. S. 189ff). Im Bereich ⑦ (Abb. 3-86) werden die Datenpunkte der Messung (○) in Abhängigkeit vom Drehwinkel des Polarisators aufgetragen und durch eine gelbe Linie

verbunden. Zusätzlich wird als rote gepunktete Linie (---) die Phase des Messsignals in Relation zur Referenz graphisch mit ausgegeben (Abb. 3-105).

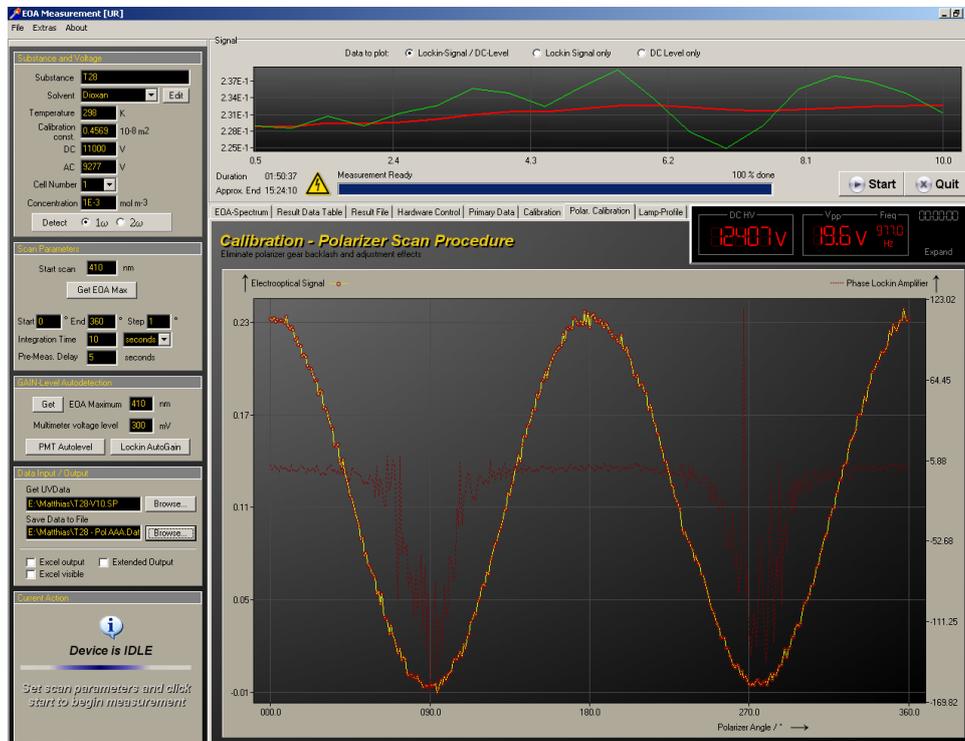


Abb. 3-105: Programmoberfläche - Polar Calibration.

Nach Starten der Kalibrierung wird das Messsignal einer Probe detektiert, wobei der Polarisator bei einer festen Wellenlänge im gewünschten Winkelabschnitt in vorgegebenen Schritten verdreht wird. Es ist erforderlich, diese Eichung vor Bestimmung der Eichkonstanten durchzuführen, da diese sonst fehlerhaft ist. Die Messpunkte werden gegen den Verdrehwinkel φ des Polarisators relativ zur Grundeinstellung aufgetragen und sollten den erwarteten Cosinus-Quadrat-Verlauf zeigen. Mit diesem Datensatz lässt sich unter Fehlergewichtung der Korrekturwinkel $C = \Delta\varphi$ bestimmen, um den der Polarisator verdreht sein muss, um Parallelität der Polarisations Ebene des Lichts und des elektrischen Feldvektors des externen elektrischen Feldes zu erhalten. Dies ist in Abb. 3-106 am Beispiel der Eichsubstanz N-Amino-N'-nitro-biphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K und einer Wellenlänge von 410 nm dargestellt:

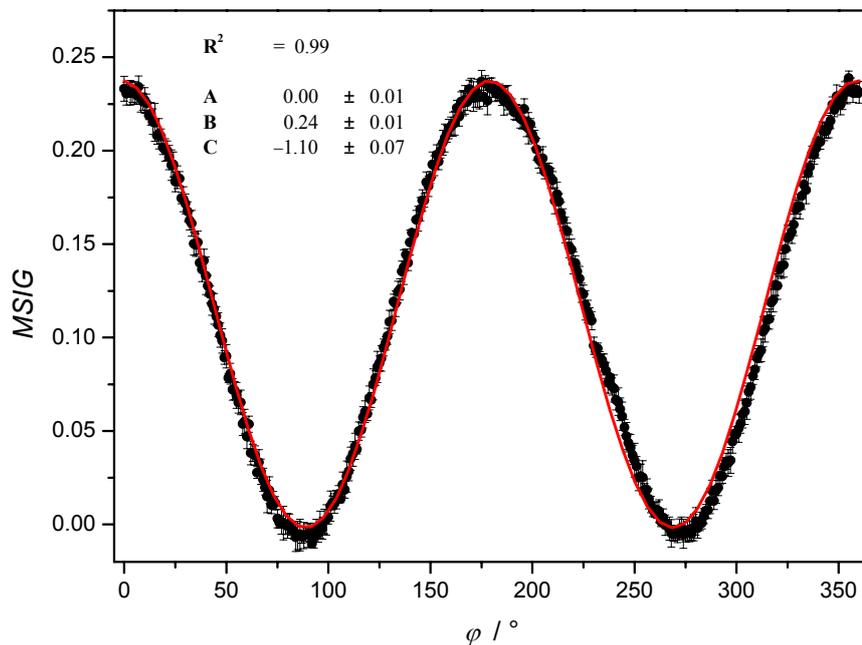


Abb. 3-106: Bestimmung des Korrekturwinkels $\Delta\varphi$ aus Messpunkten (○) durch Anpassung (—) nach Gl. (11.3) unter Berücksichtigung ihrer Fehler.

Der Korrekturwinkel $\Delta\varphi$ muss unter ④ Abb. 3-75 (S. 178) dem Messprogramm vorgegeben und gespeichert werden, um automatisch berücksichtigt zu werden. Dies ist unerlässlich, da die daraufhin durchzuführende Eichung der Messzellen (Kapitel 3.7.3.6, S. 205) sowie alle weiteren Messungen bei verkehrter Justage des Polarisators fehlerhafte Messwerte liefern.

3.7.3.5 Lampenprofil - *Lamp Profile*

Mit dem Programmteil *Lamp Profile* kann der Benutzer ein Intensitätsprofil des durch die Apparatur tretenden Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge sowie der Empfindlichkeit des Photomultipliers aufnehmen. Im Menü *Lamp Profile* ändert sich die Programmoberfläche ② (Abb. 3-86) für die Eingabe der Messparameter zu (Abb. 3-104):



Abb. 3-107: Messparameter im Dialog *Lamp Profile*.

Hierbei wird die wählbare Versorgungsspannung des Photomultipliers (*PMT Voltage*) während der Messung konstant gehalten und das Profil in einem vergebenen Welllängenintervall (*Start/End scan*) mit variablem Datenintervall (*Stepwidth*) aufgenommen. Mit der Wahl der Zahl an Integrations-Zyklen, die vom verwendeten Doppelmonochromator und der internen Steuerung der Schrittmotoren bestimmt sind, bestimmt das Programm dann selbstständig die Intensität als Gleichspannungsanteil $U_{DC}(\lambda, \varphi)$. Diese Funktion ist sehr hilfreich beim Auffinden des Bereichs kleinster Intensität eines zu untersuchenden Spektralbereichs, zur Kontrolle der Positionierung des Depolarisators, bei der Bestimmung eines Extinktionsspektrums sowie beim Überwachen der Alterung der verwendeten Xenonlampe.

Der Gleichspannungsanteil des Messsignals (U_{DC}) wird während der Messung durch das Präzisions-Multimeter BI046 (Firma Siemens) ausgelesen, simultan auf der Oberfläche ⑦ (Abb. 3-86) gegen die Wellenlänge aufgetragen und in die ASCII-Datei *.lamp.DAT gespeichert (Abb. 3-108):

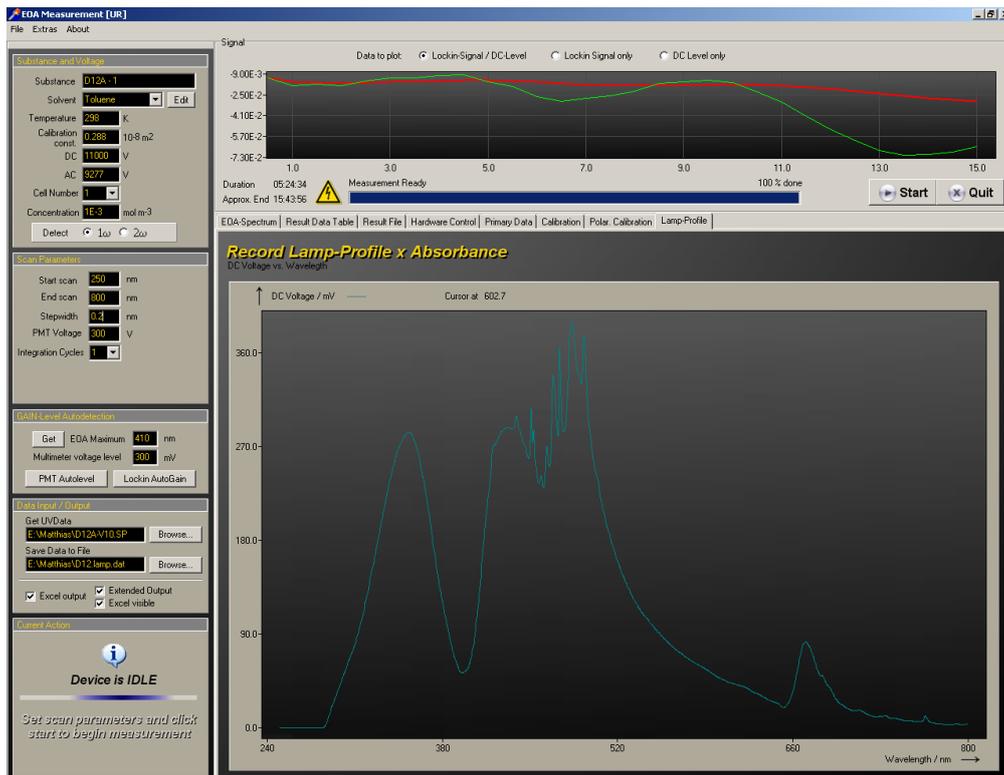


Abb. 3-108: Programmoberfläche - Lamp Profile.

3.7.3.6 Bestimmung der Eichkonstante einer Messzelle – Calibration

Bevor man die Eichkonstante(n) einer Messzelle ermittelt kann, muss eine möglichst exakte Bestimmung des Korrekturwinkels $\Delta\varphi$ (Kapitel 3.7.3.4,S. 200) zum Abgleich des Azimuts des linear polarisierten Lichts zum externen elektrischen Feld an der Messzelle erfolgen, da ansonsten die Eichkonstante(n) und alle weiteren Messungen fehlerbehaftet sind.

Die Eichkonstante lässt sich vollautomatisch für jede Messzelle, Verstärkungsstufe, Detektionsfrequenz (ω bzw. 2ω) sowie für jede angelegte Spannung über den Dialog *Calibration* bestimmen. Im Menü *Lamp Profile* ändert sich die Programmoberfläche ② (Abb. 3-86) für die Eingabe der Messparameter zu (Abb. 3-109):

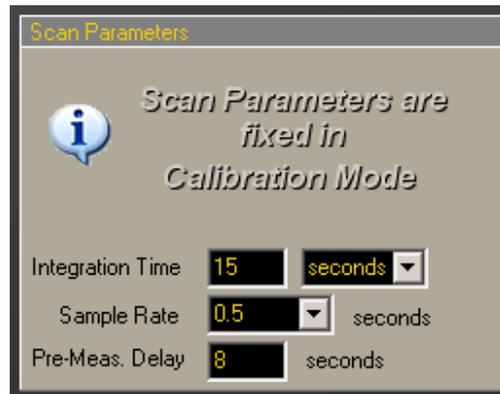


Abb. 3-109: Messparameter im Dialog *Calibration*.

Lediglich die Integrationszeit, die Rate zur Datenabfrage und das Delay können bei der Bestimmung der Eichkonstante den Bedingungen der Probe und des Setups angepasst werden. Für die Kalibrierung muss dem Messprogramm das Absorptionsspektrum der verwendeten Eichlösung (*.sp) vorgegeben werden. Zusätzlich ändert sich die Programmoberfläche im Bereich ⑦ (Abb. 3-86). Nach dem Initialisieren der Kalibrierung beginnt das Messprogramm automatisch damit, für vorgegebene Wellenlängen das Messsignal bei einem Azimut von $\varphi = 90^\circ$ zu bestimmen und diese in eine Tabelle einzutragen (Abb. 3-110).

Hierbei steuert die Anlage selbstständig vorgegebene Messpunkte (*MSIG*) innerhalb und außerhalb des Absorptionsbereichs der Eichsubstanz 4-Amino-2'-Nitrobiphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K für $\varphi = 90^\circ$ an und berechnet anschließend unter Zuhilfenahme des Absorptionsspektrums $E(\tilde{\nu})$ sowie der bekannten Größen $L(\varphi, \tilde{\nu})$ für diese Messpunkte je nach Detektionsmodus (ω bzw. 2ω) eine Eichkonstante nach folgenden Formeln:

Detektion	Eichkonstante
ω	$C^{(\omega)} = \frac{E(\tilde{\nu}) \cdot U_0 \cdot U_\omega}{-MSIG} \cdot L(90^\circ, \tilde{\nu}). \quad (11.4)$
2ω	$C^{(2\omega)} = \frac{E(\tilde{\nu}) \cdot U_\omega^2}{-MSIG} \cdot L(90^\circ, \tilde{\nu}). \quad (11.5)$

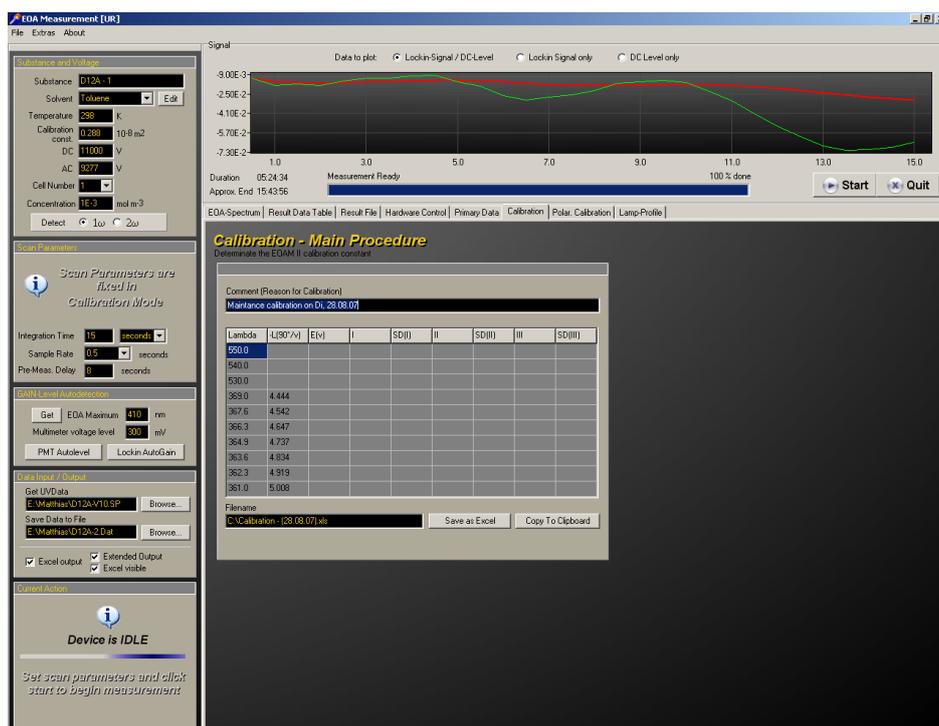


Abb. 3-110: Programmoberfläche – Calibration.

U_0 und U_ω stehen hierbei für die an der Messzelle anliegenden Gleich- und Wechselspannungsanteile. Für 4-Amino-2'-Nitrobiphenyl sind für einige Wellenzahlen mit einer speziellen Eichzelle die absoluten Größen $L(90^\circ, \tilde{\nu})$ bestimmt worden^[113, 134, 135] (Tabelle 3-7):

Tabelle 3-7: Wellenzahlen der Eichung und die dazugehörigen $L(90^\circ)$ -Werte der Eichsubstanz 4-Amino-2'-Nitrobiphenyl in 1,4-Dioxan bei 298 K.^[113, 134, 135]

λ	$\tilde{\nu}$	$L(90^\circ)$
nm	cm^{-1}	$10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$
369.0	27100	4.444
367.6	27200	4.542
366.6	27300	4.647
364.9	27400	4.737
363.6	27500	4.834
362.3	27600	4.919
361.0	27700	5.006

Zuvor werden jedoch die Messpunkte durch Subtraktion der Mittelwerte der Messpunkte außerhalb des Absorptionsbereichs, um einen möglichen Offset korrigiert (Kapitel 3.6.3, S. 160). Neben dem üblichen Ausgabefile (*.dat) kann wahlweise eine Excel-Datei mit allen Messparametern der Kalibrierung und den Messwerten erzeugt werden (Abb. 3-111):

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Kalibrierungsprotokoll EOAM II										
2											
3	Kommentar	Maintenance calibration on Fr, 17.08.07									
4											
5											
6	Datum			17.08.2007		Startwellenlänge	/ nm	520			
7	Substanz			D		Endwellenlänge	/ nm	340			
8	Lösungsmittel			Dioxan		Schrittweite	/ nm	5			
9	Messzelle			2		Delayzeit	/ s	20			
10	Temperatur	/ K		298		Integrationszeit	/seconds	60			
11	Konzentration	/ mol m ⁻³		1.00E-03		Zeitkonstante	/ ms	5 s			
12						Sensitivity	/ mV	100 mV			
13	Eichkonstante	/ 10 ⁻⁸ m ²		0.4569		Abtastrate	/ s	0.5			
14	Gleichspannung	/ V		5500		Eintrittsspalt	/ mm	0.24			
15	Wechselspannung	/ V		9277		Mittelspalt	/ mm	0.24			
16	Modulation	ω		x		Austrittsspalt	/ mm	0.24			
17		$Z\omega$									
18	UV/Vis-Spektrum			T30-V10.SP		Bandbreite	/ nm	300			
19						DC-Level	/ mV	1.5 kHz			
20	Polarisatorstellungen	/ °		0,90	x			4			
21											
22	Lambda	-L(90°v)	E(v)	I	SD(I)	II	SD(II)	III	SD(III)	C	
23	550			6.648E-04	8.206E-04	1.403E-03	9.625E-04	1.273E-03	1.019E-03		
24	540			8.334E-04	8.208E-04	1.250E-03	6.740E-04	-4.114E-04	7.087E-04		
25	530			8.289E-04	6.342E-04	2.289E-04	1.012E-03	-1.697E-03	1.096E-03		
26	369	4.444	1.254895	-5.031E-02	2.177E-03	-6.856E-02	1.954E-03	-6.820E-02	2.281E-03	4.58E-09	
27	367.6	4.542	1.244943	-4.950E-02	1.305E-02	-6.806E-02	3.956E-03	-7.020E-02	1.379E-03	4.57E-09	
28	366.3	4.647	1.235433	-5.351E-02	2.371E-03	-6.892E-02	2.975E-03	-6.816E-02	1.890E-03	4.58E-09	
29	364.9	4.737	1.22193	-5.497E-02	1.731E-03	-6.902E-02	2.425E-03	-7.146E-02	1.088E-03	4.50E-09	
30	363.6	4.834	1.208837	-5.797E-02	1.307E-03	-7.236E-02	2.299E-03	-7.009E-02	1.577E-03	4.43E-09	
31	362.3	4.919	1.194629	-6.004E-02	1.922E-03	-7.168E-02	1.409E-03	-7.243E-02	1.433E-03	4.37E-09	
32	361	5.008	1.178294	-6.418E-02	2.284E-03	-7.180E-02	1.847E-03	-7.283E-02	2.328E-03	4.30E-09	
33											
34			Baseline	0.00049							
35											
36											
37			Neue Eichkonstante	/ m ²		4.48E-09	±	1.1E-10			
38											

Abb. 3-111: Ausgabedatei einer Eichung im Excelformat.

Man erhält für jede Messzelle eine Eichkonstante, die nur streng für die jeweiligen Messbedingungen gilt. Einfluss auf die Eichkonstante und ihren Fehler können die folgenden Faktoren haben:

1. Die Hochspannungen (E_0, E_ω). →(S. 145)
2. Die Inhomogenitäten des elektrischen Feldes im Bereich der Kaustik. →(S. 138)
3. Der Elektrodenabstand. →(S. 139)
4. Die Schichtdicke d und Spannungsdoppelbrechung der Messzelle. →(S. 140)
5. Die Temperierung der Messzelle. →(S. 141)
6. Die korrekte Einstellung des Azimut ($\Delta\varphi$). →(S. 200)
7. Die Dämpfung des Messsignals durch den Bandpass. →(S. 157)

8. Die Verstärkungsstufen des Bandpasses. →(S. 151)
9. Die Detektionsfrequenz (ω bzw. 2ω). →(S. 29)
10. Das herrschende Offset während der Messung. →(S. 160)
11. Die Messsignalgröße und das Rauschen (S/N). →(S. 154)

Allerdings lassen die Eichkonstanten sich durch die Proportionalität der Verstärkerstufen (Abb. 3-49ff) sowie der Feldstärken (Abb. 3-44) im Rahmen eines 2-5 %-igen Fehlers ineinander überführen, so dass nicht immer für alle Messbedingungen eine Eichung durchgeführt werden muss:

Tabelle 3-8: Eichkonstanten einer Messzelle bei verschiedenen Verstärkungsstufen V1-V5 und V7 des Bandpasses, die bei einer Messfrequenz von $\omega = 977$ Hz, einer Integrationszeit von 30 s und einem Delay von 5s bestimmt wurden.

Verstärkung	Eichkonstante $C^{(\omega)}$	Vergleich zu V1	
	10^{-8} m^2	%	Faktor
V1	1.873 ± 0.038	100	1.00
V2	0.940 ± 0.012	50	1.99
V3	0.617 ± 0.008	33	3.03
V4	0.457 ± 0.007	24	4.10
V5	0.378 ± 0.008	20	4.95
V7	0.250 ± 0.005	13	7.49

Der Vergleich der prozentualen Zusammenhänge der einzelnen Eichkonstanten bei verschiedenen Verstärkungen mit denen der Verstärkung selbst, jeweils bezogen auf die Stufe V1 (Tabelle 3-5, S. 158), zeigen sehr gute Übereinstimmung. Somit lassen sich nach der Bestimmung einer Eichkonstante einer Messzelle die jeweils anderen mit guter Genauigkeit berechnen. Dies wurde auch experimentell mehrfach überprüft. Der Benutzer erhält hierdurch eine weitere Möglichkeit, die Messbedingungen der Probe optimal anzupassen.

3.7.4 Programme zur Steuerung der einzelnen Komponenten

Im Rahmen der Programmentwicklung sind zuerst einzelne Programme entstanden, die verschiedene Komponenten der Apparatur separat ansprechen. Sie sind als Backups, zur Diagnostik bei Störungen und bei den Justagen der optischen Elemente von entscheidendem Vorteil.

3.7.4.1 *FUG*

Analog zum Kapitel 3.7.3.1, S. 175 lässt sich mit dem Programm *FUG* die Versorgungsspannung des Photomultipliers setzen sowie durch eine Strombegrenzung regulieren (Abb. 3-112):

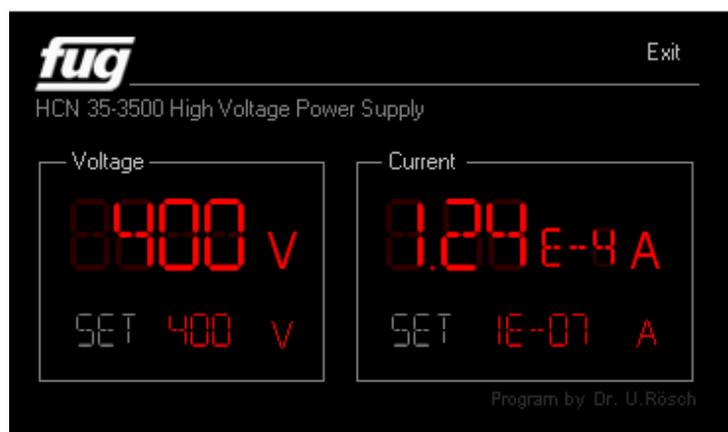


Abb. 3-112: Programmoberfläche - *FUG*.

3.7.4.2 *Toellner*

Der Funktionsgenerator Toellner und damit auch der Hochspannungsgenerator Matsusada lassen sich mit der Oberfläche *Toellner* entsprechend Kapitel 3.7.2, S. 169 in Hinblick auf Feldstärke und Frequenz der Wechselspannung steuern (Abb. 3-113):

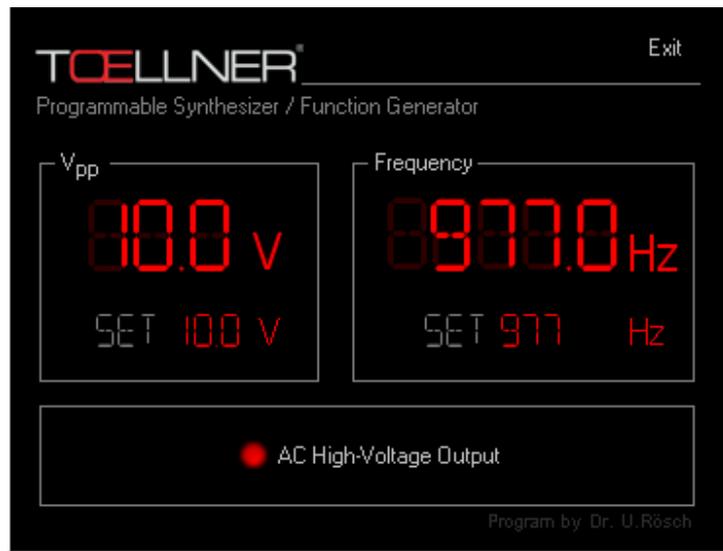


Abb. 3-113: Programmoberfläche - Toellner.

3.7.4.3 Matsusada Precision Inc.

Das Hochspannungsnetzteil der Firma Matsusada und damit die Gleichspannung an der Messzelle lassen sich mit der Oberfläche *Matsusada Precision Inc.* entsprechend Kapitel 3.7.2, S. 169 steuern (Abb. 3-114).

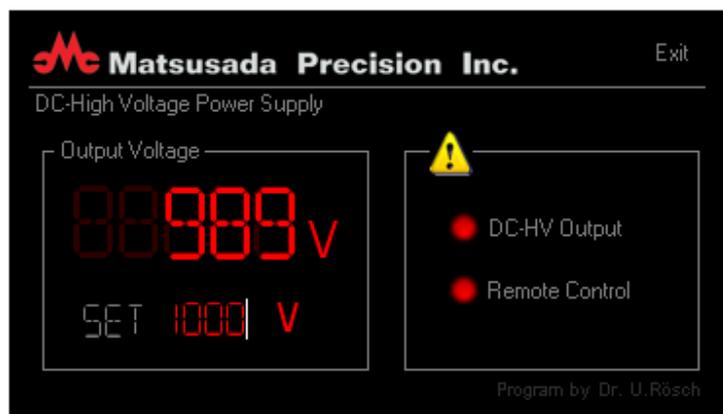


Abb. 3-114: Programmoberfläche - Matsusada.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der verwendeten Messmethoden dargestellt. Dabei werden Problemstellungen und Verbindungen mit steigender Komplexität behandelt und ihre Charakterisierungen diskutiert.

4.1 Die Eichsubstanz *p*-Amino-*p'*-nitro-biphenyl (**E1**)

Das *p*-Amino-*p'*-nitro-biphenyl (**E1**) wurde als Eichsubstanz für EOA-Spektrometer 1975 von Dr. K. D. Loosen im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Liptay der Johannes-Gutenberg Universität Mainz verwendet.^[113]

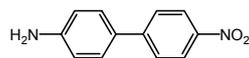


Abb. 4-1: Eichsubstanz *p*-Amino-*p'*-nitro-biphenyl **E1** für EOA-Spektrometer.

Im Zuge der Entwicklung und der Tests des neuen vollautomatisierten EOA-Spektrometers II wurden mehrfach Messungen der Eichsubstanz in 1,4-Dioxan bei 298 K vorgenommen. Die Messungen wurden dabei jeweils an frisch bereiteten Proben in drei unterschiedlichen Messzellen mit entsprechend unterschiedlichen Eichkonstanten durchgeführt. Die Integrationszeiten und die Intervalle zwischen einzelnen Messungen weisen dabei Unterschiede auf. Die für jede Probe bestimmten Extinktionskoeffizienten des UV/VIS-Spektrums variierten hierbei um weniger als 2 % und die Substanz zeigt keine Zersetzung bei der Bestrahlung mit Licht bzw. im elektrischen Feld.

Eine Darstellung eines dieser EOA-Spektren befindet sich in Kapitel 3.7.3.2, Abb. 3-98, S. 187. Abb. 4-2 stellt die durch 19 Messungen erhaltenen Messwerte $L(\varphi, \tilde{\nu})$ für Licht mit einem Azimut von 0° bzw. 90° zum externen an der Probe anliegenden elektrischen Feld in Abhängigkeit der Wellenzahl dar.

Für alle 19 Messungen ergibt sich der gleiche Gang von $L(\varphi, \tilde{\nu})$ mit steigender Wellenzahl, wobei sich hauptsächlich Unterschiede bei der langwelligen Flanke des CT-Übergangs zeigen, was mit dem dort verständlicherweise kleineren Messsignal zusammenhängt.

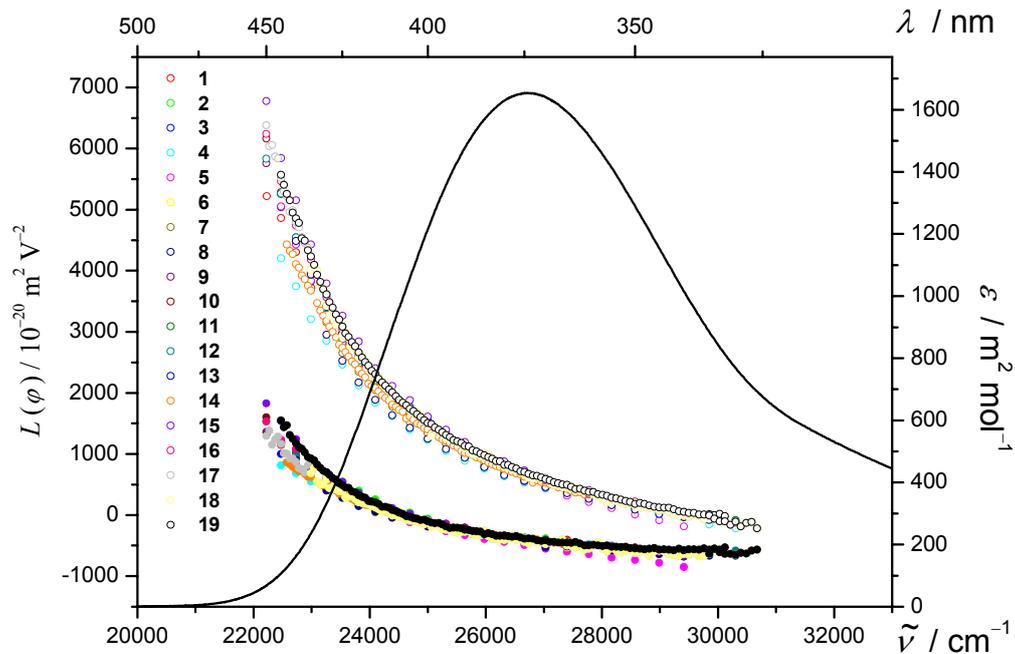


Abb. 4-2: Auftragung von $L(0^\circ)$ (○) und $L(90^\circ)$ (●) gegen die Wellenzahl von neunzehn EOA-Spektren des CT-Übergangs der Eichsubstanz, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K. Das UV/VIS-Spektrum (—) ist ebenfalls dargestellt.

Nach Analyse der EOA-Spektren nach dem in Kapitel 2.4, S. 49 ausgeführten Verfahren unter der Berücksichtigung der Kriterien für einheitlich polarisierte Bandenbereiche lässt sich das Dipolmoment des Grundzustands μ_g^{\parallel} und die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ der Eichsubstanz für jede Messung berechnen (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Das Dipolmoment des Grundzustands und die Dipoldifferenz der Eichsubstanz nach Analyse von neunzehn EOA-Spektren des CT-Übergangs, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	μ_g^{\parallel} / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}$ / 10^{-30} C m
1	19.8 ± 0.2	59.7 ± 1.2
2	19.2 ± 0.5	65.4 ± 2.8
3	20.4 ± 0.2	62.2 ± 1.1
4	19.2 ± 0.2	57.8 ± 0.9
5	21.5 ± 0.3	63.2 ± 1.7
6	20.0 ± 0.4	60.3 ± 1.8
7	20.4 ± 0.5	57.5 ± 2.3
8	19.8 ± 0.2	56.4 ± 1.2
9	20.2 ± 0.2	61.6 ± 1.1
10	19.9 ± 0.2	59.7 ± 1.1
11	20.0 ± 0.3	61.3 ± 1.3
12	19.9 ± 0.2	61.7 ± 1.2
13	20.9 ± 0.2	62.7 ± 1.2
14	20.1 ± 0.2	58.2 ± 0.7
15	20.3 ± 0.3	65.6 ± 1.5
16	20.3 ± 0.3	62.2 ± 1.4
17	20.6 ± 0.2	63.9 ± 1.2
18	20.2 ± 0.3	60.7 ± 1.5
19	19.8 ± 0.1	63.8 ± 0.7
Mittel	20.1 ± 0.5	61.3 ± 2.6

Die Abfolge der Messungen **1** bis **19** spiegelt dabei den chronologischen Verlauf des Baus bzw. Tests des EOA-Spektrometers II wider. Dabei nehmen die Unterschiede in μ_g^{\parallel} und $\Delta\mu^{\parallel}$ zwischen den einzelnen Messungen in der späteren Entwicklungsphase ab. Die Mittelwerte über alle Messungen besitzen dabei Standardabweichungen von unter 2.5 % bei μ_g^{\parallel} sowie 4.5 % bei $\Delta\mu^{\parallel}$.

Hingegen findet sich bei der Bestimmung der Steigung $V^{L0/L90}$ und des Achsenabschnitts $W^{L0/L90}$ der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung, wie die Abb. 4-3 zeigt. Diese Größen sind für die neunzehn Messungen in Tabelle 4-2 zusammengestellt und können helfen, Aussagen über Orientierungen von μ_g , $\Delta\mu$ und μ_{ag} relativ zueinander zu treffen.

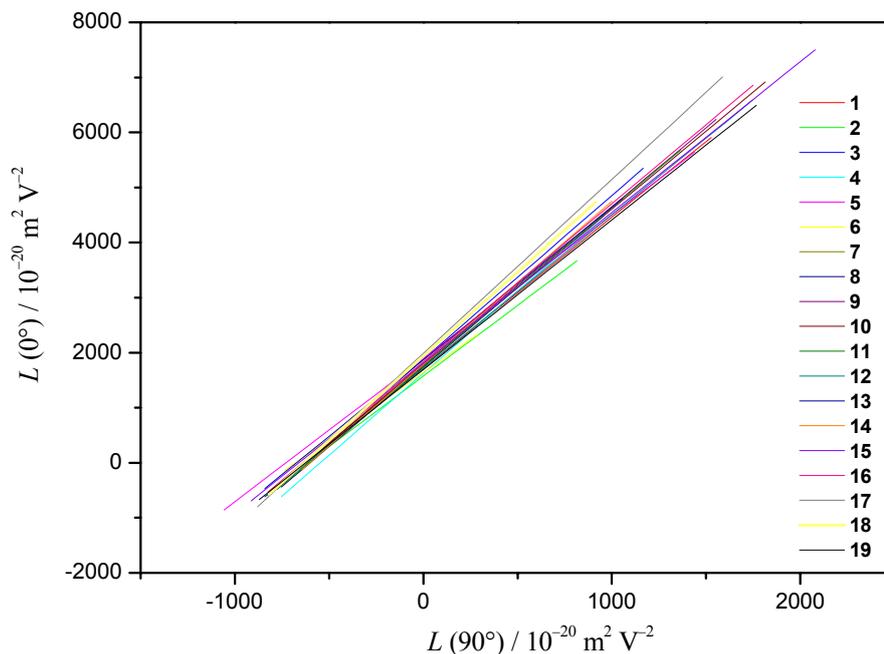


Abb. 4-3: Die linearen Anpassungen der Auftragungen von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ von 19 EOA-Spektren des CT-Übergangs der Eichsubstanz, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Obwohl die linearen Anpassungen der experimentellen Daten nur Fehler im Bereich von 1-2 % zeigen, sind doch große Unterschiede von mehreren Zehnteln bei $V^{L0/L90}$ zu beobachten. Nach Mittelung aller Ergebnisse der 19 Messungen ergeben sich für $V^{L0/L90}$ und $W^{L0/L90}$ Standardabweichung in einer Größe von über 6 %, ähnlich den Fehlern bei μ_g^{\parallel} und $\Delta\mu^{\parallel}$. Nur reagieren die auf $V^{L0/L90}$ basierenden Analysen der relativen Orientierungen von μ_g , $\Delta\mu$ und μ_{ag} zueinander wesentlich sensibler, so dass eine Vielzahl von Messungen nötig sind, um zuverlässige Aussagen mit Hilfe von $V^{L0/L90}$ zu treffen.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der linearen Anpassungen der Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ von 19 EOA-Spektren des CT-Übergangs der Eichsubstanz, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die durch sie erhalten Dipolmomente des Grundzustands.

1,4-Dioxan 298 K	$V^{L0/L90}$ / 1	$W^{L0/L90}$ / 10^{-20} V^{-2}	$\mu_g^{L0/L90}$ / 10^{-30} C m	R / 1
1	2.75 ± 0.03	1709.4 ± 14.3	19.9 ± 0.2	0.999
2	2.57 ± 0.05	1575.2 ± 22.4	19.5 ± 0.3	0.996
3	2.97 ± 0.03	1884.0 ± 17.0	20.4 ± 0.2	0.999
4	2.98 ± 0.03	1627.8 ± 12.3	19.0 ± 0.1	0.999
5	2.60 ± 0.02	1896.4 ± 11.2	21.3 ± 0.1	0.999
6	2.41 ± 0.03	1636.9 ± 11.0	20.2 ± 0.1	0.999
7	2.92 ± 0.05	1812.5 ± 18.5	20.2 ± 0.2	0.998
8	2.89 ± 0.04	1738.2 ± 13.7	19.8 ± 0.2	0.999
9	2.86 ± 0.02	1793.3 ± 14.1	20.2 ± 0.2	0.999
10	2.84 ± 0.03	1770.3 ± 15.4	20.1 ± 0.2	0.999
11	2.88 ± 0.02	1752.9 ± 11.6	19.9 ± 0.1	0.999
12	2.79 ± 0.02	1716.9 ± 14.9	19.9 ± 0.2	0.999
13	2.77 ± 0.03	1866.6 ± 15.4	20.8 ± 0.2	0.999
14	2.97 ± 0.02	1783.1 ± 6.2	19.9 ± 0.1	0.999
15	2.74 ± 0.03	1808.5 ± 19.6	20.5 ± 0.2	0.999
16	2.87 ± 0.02	1834.8 ± 13.4	20.4 ± 0.1	0.999
17	3.16 ± 0.02	1984.4 ± 12.5	20.6 ± 0.1	0.997
18	3.06 ± 0.03	1935.0 ± 13.1	20.5 ± 0.1	0.994
19	2.72 ± 0.02	1694.5 ± 10.0	19.9 ± 0.1	0.997
Mittel	2.83 ± 0.18	1780 ± 107	20.2 ± 0.5	-

Durch die Kombination von $V^{L0/L90}$ und $W^{L0/L90}$ lässt sich unter Vernachlässigung der Beiträge der Polarisierbarkeit sowie der Näherung, dass $Q^{L0/L90}$ fast eins entspricht, in einer alternativen Auswertung das Dipolmoment im Grundzustand $\mu_g^{L0/L90}$ bestimmen:

$$6W^{L0/L90}(1 - Q^{L0/L90}) = E - 6DQ^{L0/L90} \approx \left(\frac{f}{k_B T}\right)^2 2(\mu_g^{L0/L90})^2. \quad (4.1)$$

Die $\mu_g^{L^0/L^90}$ der 19 Messungen des Biphenyl **E1** zeigt hervorragende Übereinstimmung mit μ_g^{\parallel} , so dass bewiesen ist, dass beide Verfahren für die Analyse eines EOA-Spektrums verwendet werden können.

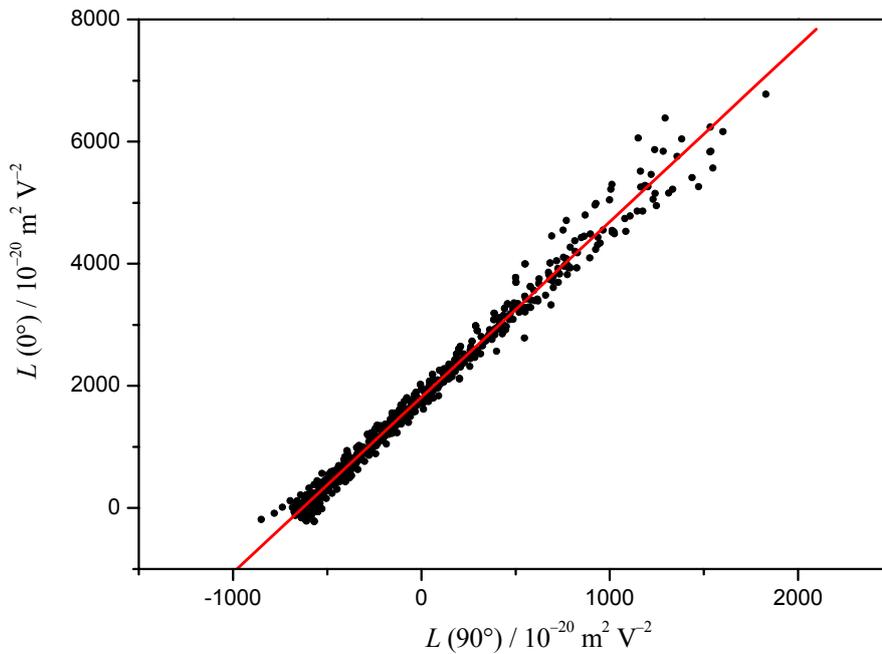


Abb. 4-4: Lineare Anpassung (—) der Auftragung von $L''(0^\circ)$:● gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} gemittelt über vierzehn EOA-Spektren des CT-Übergangs der Eichsubstanz, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Eine gemeinsame lineare Anpassung aller 780 Messpunkte der 19 einzelnen Messungen ergibt Werte für V^{L^0/L^90} und W^{L^0/L^90} von der gleichen Größenordnung wie die der Mittelwerte, allerdings sind ihre Fehler wieder deutlich kleiner als die Standardabweichung:

$$\bar{V}^{L^0/L^90} = 2.87 \pm 0.01, \quad \bar{W}^{L^0/L^90} = (1812.9 \pm 6.0) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}.$$

Auf Grund dieser Befunde werden die Steigung V^{L^0/L^90} und der Achsenabschnitt W^{L^0/L^90} im Rahmen dieser Arbeit zwar für alle Messungen angegeben, jedoch wird ihre Analyse auf einem qualitativen Niveau erfolgen, da zumeist nicht mehr als zwei einzelne Messungen jeder Probe vorgenommen wurden.

4.2 N-Dimethylamino-N'-nitro-bithiophen (BT1)

Das 4-Dimethylamino-4'-Nitrobithiophen (**BT1**, Abb. 3-2) wurde von Prof. Dr. F. Würthner vom Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg zur Verfügung gestellt.^[114]

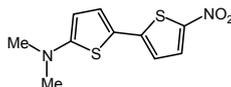


Abb. 4-5: 4-Dimethylamino-4'-Nitrobithiophen (**BT1**).

Im Rahmen eines Vertiefungspraktikums unter der Leitung von Prof. Dr. H.-G. Kuball^[136] wurden Vergleichsmessungen zur Bestimmung des Dipolmoments im Franck-Condon Anregungszustands am Bithiophen **BT1** mittels Untersuchung der Solvatochromie als auch der Elektrochromie des langwelligsten CT-Übergangs durchgeführt. Dabei wurde das Bithiophen in 28 Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ($\epsilon_r = 1.84 \dots 50.56$) aufgenommen und sein UV/VIS-Spektrum bestimmt. Zur besseren Veranschaulichung werden diese Spektren in Abb. 4-6 normiert zusammen dargestellt.

Dabei ist eine deutliche bathochrome Verschiebung um 3300 cm^{-1} des Maximums der untersuchten Absorptionsbande mit steigender Lösungsmittelpolarität zu beobachten, was auf eine positive Dipoldifferenz $\Delta\mu$ bei optischer Anregung des langwelligsten CT-Übergangs hindeutet. In den unpolaren Lösungsmitteln, den Alkanen, ist des Weiteren eine Veränderung der Bandenform durch das Auftreten einer Schulter auf der langwelligen Flanke der Bande zu bemerken. Für eine quantitative Analyse der Solvatochromie benötigt man im Rahmen des Onsager-Lorentz-Modells (vgl. Kapitel 2.6, S. 82) den Onsager-Radius a und das Dipolmoment im Grundzustand μ_g . Eine ausführliche Behandlung dieser Thematik findet sich bei Liptay.^[45, 70]

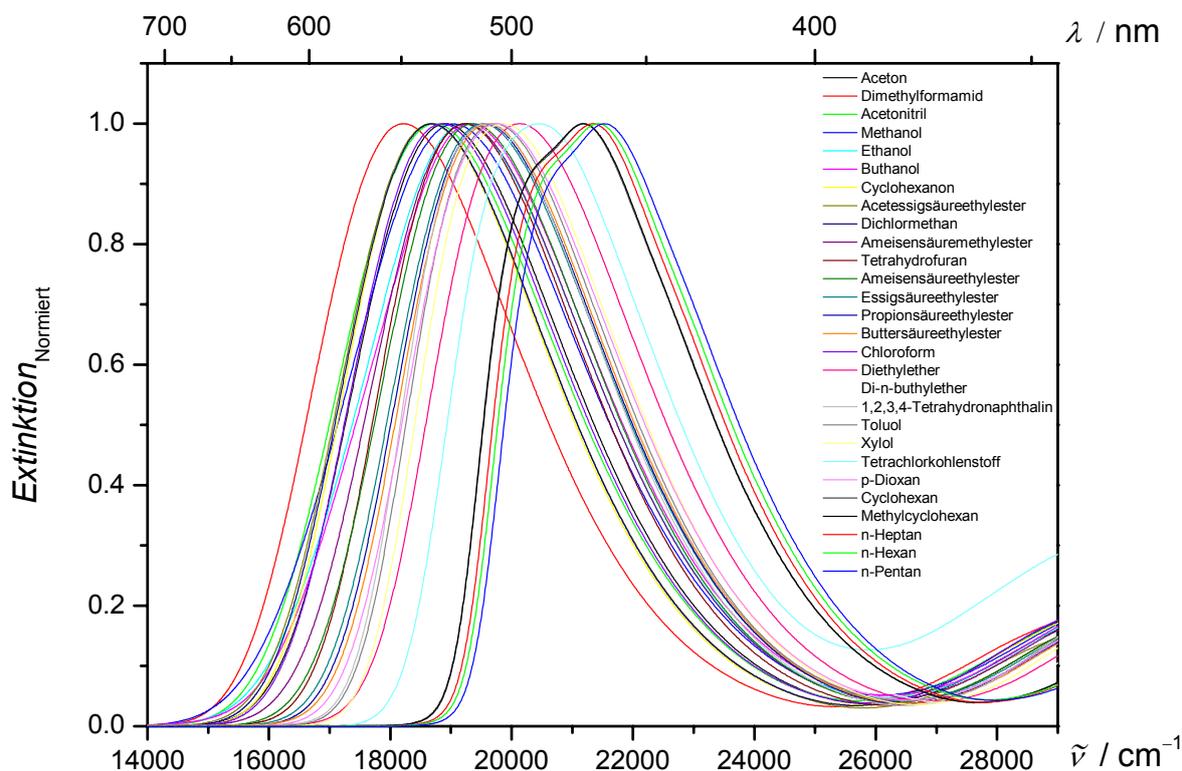


Abb. 4-6: Die normierten UV/VIS-Spektren (—) des CT-Übergangs von N-Dimethylamino-N'-nitrobithiophen, gemessen in achtundzwanzig Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bei 298 K.

Der Radius a wurde zu 4.95 \AA aus dem Volumen einer geometrieoptimierten Struktur des Bithiophens übertragen auf eine Kugelform bestimmt. Mit Hilfe des durch EOA-Spektroskopie bestimmten Dipolmoments μ_g^{\parallel} lässt sich durch die Daten der Solvatochromie das Dipolmoment im Franck-Condon Anregungszustand μ_a bestimmen. Hier für führt man die Analyse entsprechend Kapitel 2.6.3, S. 85 durch.

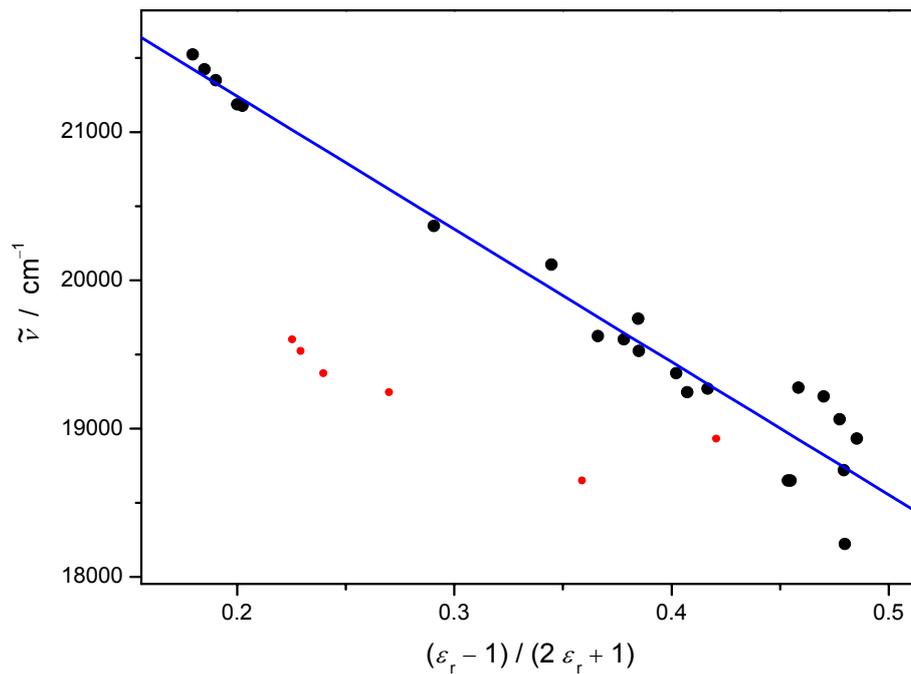


Abb. 4-7: Auftragung des Maximums $\tilde{\nu}_{\text{ag}}$ (●) des CT-Übergangs des Bithiophens **BT1** gegen den Reaktionsfeldfaktor f^R und die lineare Anpassung (—) bei 298 K.

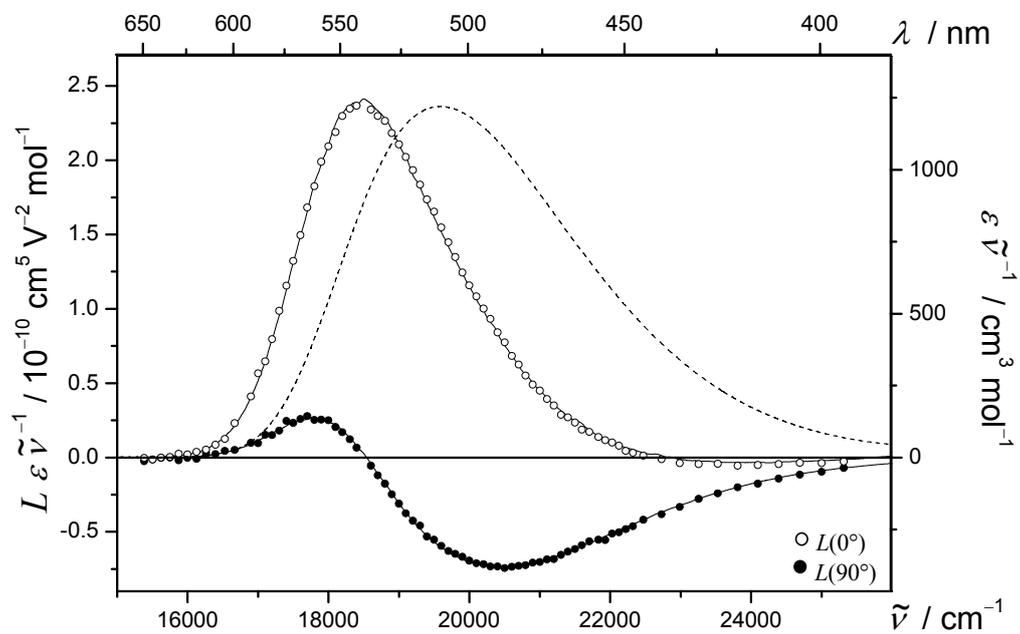


Abb. 4-8: EOA- ($\varphi = 0^\circ$: O; 90° : ●) und UV/VIS-Spektrum (---) des CT-Übergangs von N-Dimethylamino-N'-nitrobithiophen, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Mit Ausnahme der aromatischen und chlorierten Lösungsmittel, welche durch rote Punkte in Abb. 4-7 gekennzeichnet sind, zeigt sich ein linearer Gang der Messpunkte und man erhält die in Tabelle 4-3 zusammengestellten molekularen Größen, die im Vergleich mit den Ergebnissen der EOA-Spektroskopie diskutiert später werden.

Die Elektrochromie des Bithiophens **BT1** wurde mit Hilfe des EOA-Spektrometers I bei einer Konzentration von $c = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ in 1,4-Dioxan bei 298 K bestimmt. Neben einer positiven Elektrochromie zeichnet sich das EOA-Spektrum durch eine ebenfalls bathochrome Lage des Maximums im Vergleich zum dem des UV/VIS-Spektrums aus (Abb. 4-8). Dieser Befund kennzeichnet ebenfalls Verbindungen mit positiver Dipoldifferenz $\Delta\mu$.

Die Linearkombination $L_p^{l,u}$ (Abb. 4-9) sowie die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-10) bestätigen, dass für die Analyse der Elektrochromie nur Messpunkte eines einheitlich polarisierten Bereichs des Absorptionsbande, mit kleinen Abweichungen im Bandenfuß, des Bithiophens **BT1** verwendet wurden.

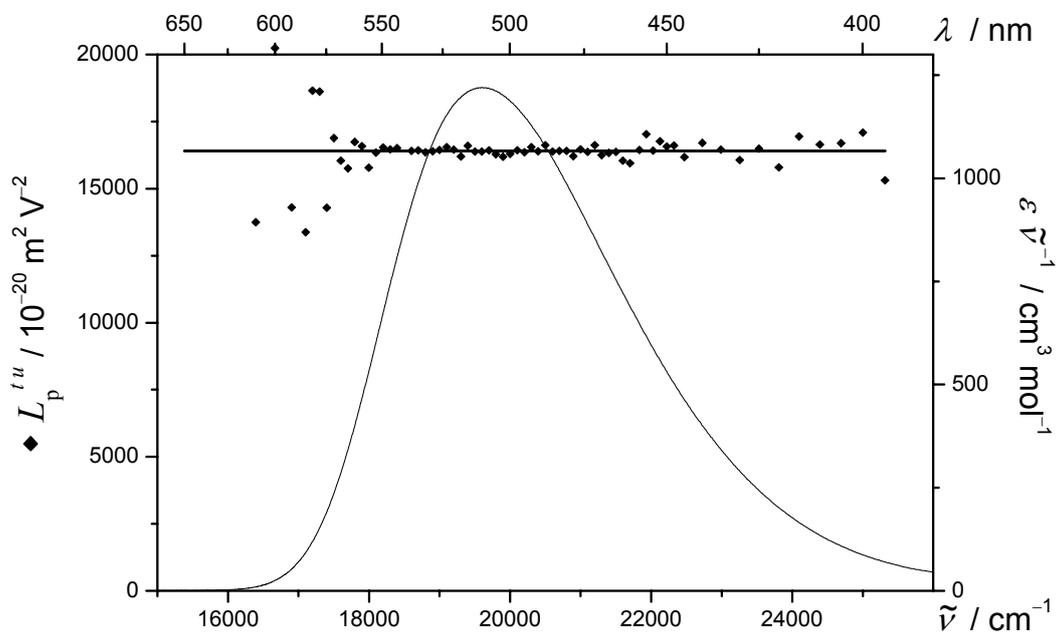


Abb. 4-9: $L_p^{l,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) des CT-Übergangs von N-Dimethylamino-N'-nitrobithiophen, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

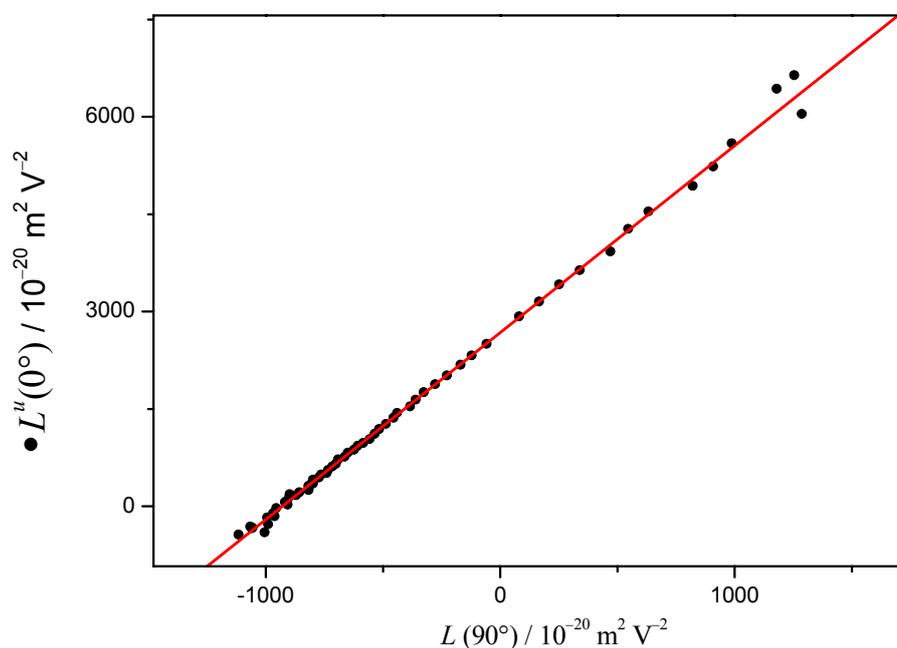


Abb. 4-10: Auftragung von $L''(0^\circ)$ (●) gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des CT-Übergangs von N-Dimethylamino-N'-nitrobithiophen, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Beide Methoden, die Solvatochromie und die EOA-Spektroskopie, liefern Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur^[137, 138], welche durch Messungen mit einem EOA-Spektrometer der Universität Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Liptay erhalten wurden (Tabelle 4-3):

Tabelle 4-3: Dipolmomente des Grund- μ_g^{\parallel} und Anregungszustands μ_a^{\parallel} bzw. die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ des Bithiophens **BT1** bei 298 K.

298 K	Solvatochromie	EOAM ⁺⁾	Literatur ^{*)}
μ_g^{\parallel} / 10^{-30} C m	24.5 ± 0.1	24.5 ± 0.1	26.5
μ_a^{\parallel} / 10^{-30} C m	73.5 ± 3.2	74.0 ± 0.4	73.3
$\Delta\mu^{\parallel}$ / 10^{-30} C m	49.0 ± 2.1	49.4 ± 0.4	46.8

⁺⁾ gemessen in 1,4-Dioxan; ^{*)} gemessen in Hexan

Wenn man jedoch den Arbeitsaufwand sowie die benötigte Menge an Bithiophen **BT1** und Lösungsmitteln der Solvatochromie ($m = 2.2 \text{ mg}$) und der EOA-Spektroskopie ($m = 94 \mu\text{g}$) vergleicht, ist der große Vorteil der Bestimmung der Dipolmomente mittels der Untersuchung der Elektrochromie offensichtlich. Des Weiteren benötigt man zur Analyse der Solvatochromie das Dipolmoment des Grundzustands μ_{g} , welches durch andere Methoden unter hohem Substanzeinsatz zu bestimmen ist bzw. im Fall von Komplexen nicht zugänglich ist. Der Nachteil der EOA-Spektroskopie liegt in der Abhängigkeit der Analyse von den relativen Orientierungen der Dipolmomente des Grund- und Anregungszustands in Bezug auf das Dipolübergangsmoment, welche für viele unsymmetrische Moleküle nicht bekannt sind. Es lassen sich somit nur die Größen $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ und $\Delta\mu^{\parallel}$ bestimmen (vgl. Kapitel 2.4.6, S. 64ff).

4.3 Interpretation der Elektrochromie überlagerter Banden

4.3.1 Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten bei Bandenüberlagerung

4.3.1.1 Modellsystem zur Diskussion der Problematik

Um die Probleme zu untersuchen, welche sich durch die Überlagerung von Absorptionsbanden unterschiedlicher Spezies in Lösung in Hinblick auf die Analyse der Elektrochromie ergeben, wurde eine equimolare Mischung der Merocyanine **3** und **13** in 1,4-Dioxan bei 298 K mittels UV/VIS- und EOA-Spektroskopie untersucht (Abb. 4-11):

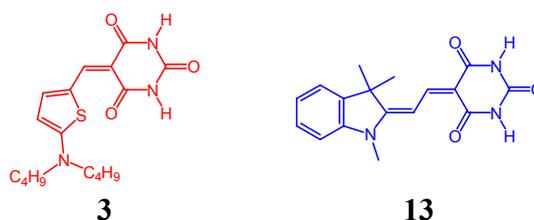


Abb. 4-11: Die Merocyanine **3** und **13**.

Diese Verbindungen werden ausführlich im Kapitel 4.7.1, S. 332 bei der Untersuchung von Wirt-Gast Systemen diskutiert. Die beiden Substanzen wurden ausgewählt, weil sie sich in 1,4-Dioxan gut lösen und ihre Absorptionsbanden einerseits nicht separiert sind, sich aber andererseits auch nicht vollständig überlagern. In Abb. 4-213 sind die UV/VIS-Spektren der reinen Substanzen, deren Summe und das Spektrum der equimolaren Mischung im Vergleich dargestellt.

Abgesehen von einer kleinen Intensitätsdifferenz ($< 1\%$ im Maximum) auf Grund der Fehler bei den zahlreichen Einwaagen der Substanzen, des Lösungsmittels und bei Vereinigung der Stammlösungen zur Mischung zeigen sich kaum Unterschiede. Das Absorptionsspektrum der Mischung setzt sich entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz aus den Spektren der Einzelkomponenten wie folgt zusammen:

$$E = c_3 \varepsilon_3 d + c_{13} \varepsilon_{13} d . \quad (12.1)$$

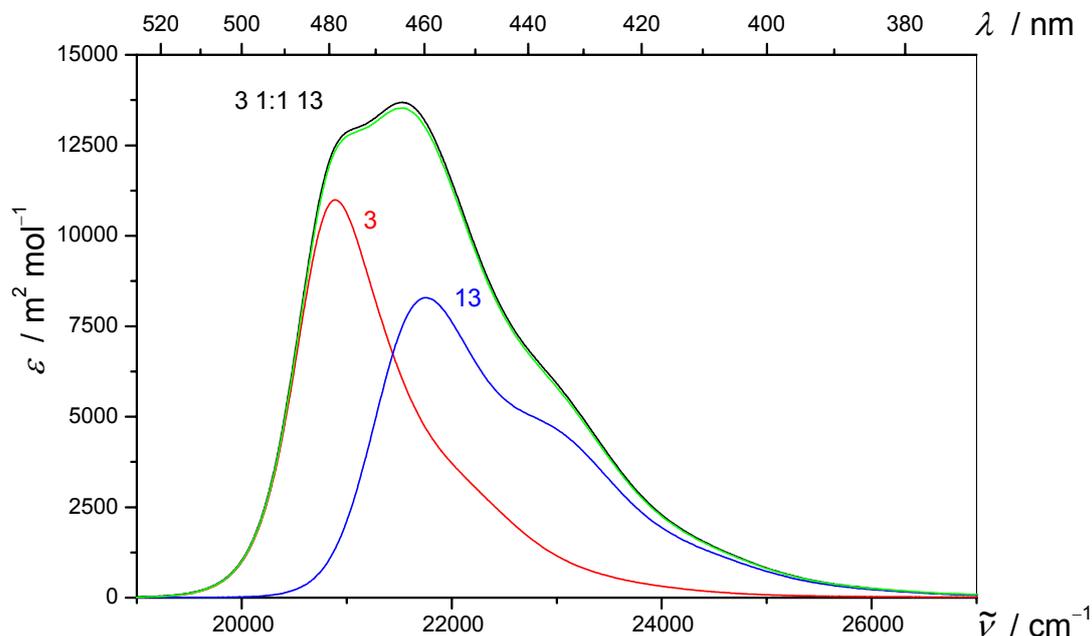


Abb. 4-12: UV/VIS-Spektren der CT-Banden der Merocyanine **3** (—) und **13** (—) sowie einer equimolaren Mischung von **3** und **13** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K. Die Summe der Spektren von **3** und **13** sind zum Vergleich (—) ebenfalls dargestellt.

Unter der Voraussetzung, dass eine equimolare Mischung vorliegt:

$$c_3 = c_{13}, \quad (12.2)$$

folgt daraus:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_3 + \varepsilon_{13}. \quad (12.3)$$

Der Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes \mathbf{E} auf die Absorption eines Moleküles in Lösung wird durch die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε und ε^E der Probe außerhalb und innerhalb von \mathbf{E} als Größe L definiert:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) = \frac{\varepsilon^E(\tilde{\nu}, \varphi) - \varepsilon(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} \frac{1}{\mathbf{E}^2}. \quad (12.4)$$

Die Darstellung von $L \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ der beiden Reinverbindungen einer Messung bei 298 K in 1,4-Dioxan zeigt in beiden Fällen einen positiven Elektrodichroismus sowie eine bathochrome

Bandenverschiebung entsprechend ihrer Dipolmomentsvergrößerung bei optischer Anregung. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Summe der EOA-Spektren der Substanzen **3** und **13** sowie ihrer Mischung. Die Abweichungen liegen bei Extinktionen über 0.5 bei maximal 8 % (Abb. 4-215):

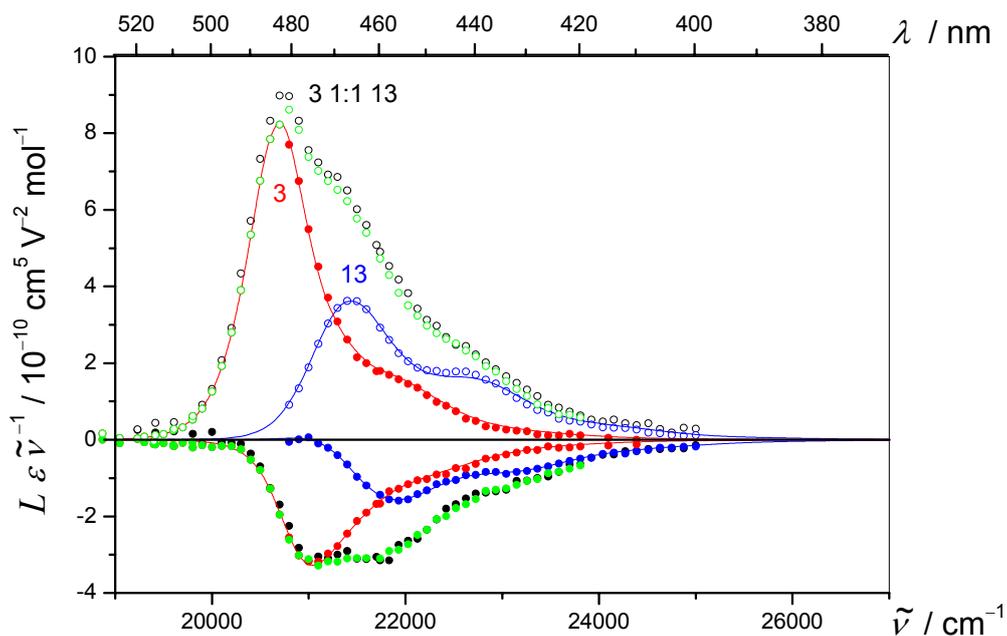


Abb. 4-13: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der CT-Banden der Merocyanine **3** ($\circ, \bullet, \text{---}$) und **13** ($\circ, \bullet, \text{---}$) sowie einer equimolaren Mischung von **3** und **13** (\circ, \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K. Die Summe der Spektren von **3** und **13** sind zum Vergleich (\circ, \bullet) ebenfalls dargestellt.

Die Auftragung $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-211) sowie die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (Abb. 4-216) verdeutlichen, dass eine Überlagerung mehrerer Banden vorliegt, da sie die Kriterien für einheitlich polarisierte Bandenbereich nicht erfüllen.

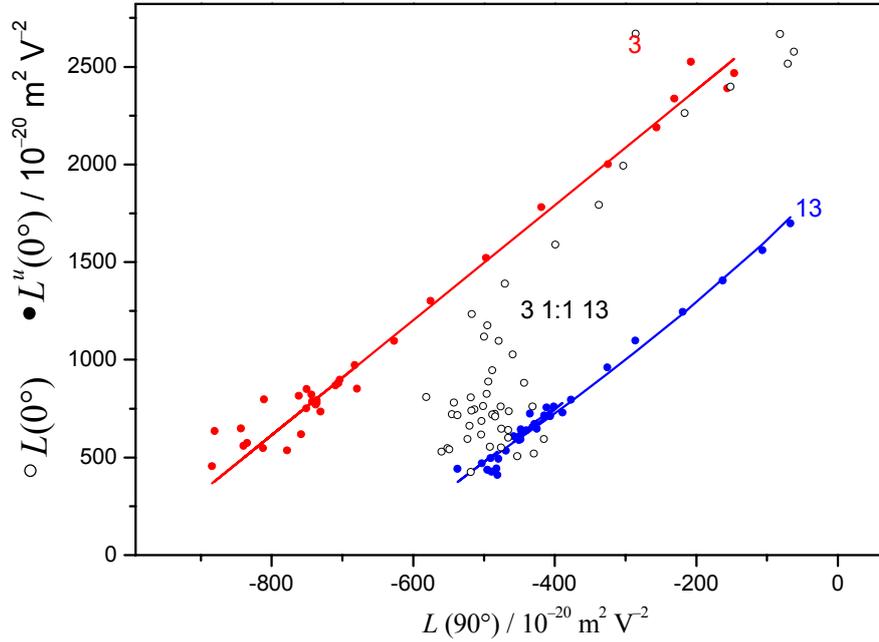


Abb. 4-14: Auftragung von $L(0^\circ)$:○ bzw. $L^u(0^\circ)$:● gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der CT-Banden der Merocyanine **3** (●, —) und **13** (●, —) sowie einer equimolaren Mischung von **3** und **13** (○), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Bei Kenntnis der Bandenform $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$ zweier sich überlagernder Übergänge 1 und 2 lassen sich Ableitungen $\bar{t}(\tilde{\nu})$ und $\bar{u}(\tilde{\nu})$ des Gesamtspektrums $\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})$ der Probe aus den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$ und deren Ableitungen $t_i(\tilde{\nu})$ bzw. $u_i(\tilde{\nu})$ der einzelnen Komponenten entsprechend:

$$\bar{t}(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon_1(\tilde{\nu})}{\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})} t_1(\tilde{\nu}) + \frac{\varepsilon_2(\tilde{\nu})}{\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})} t_2(\tilde{\nu}) \quad (12.5)$$

bzw.

$$\bar{u}(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon_1(\tilde{\nu})}{\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})} u_1(\tilde{\nu}) + \frac{\varepsilon_2(\tilde{\nu})}{\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})} u_2(\tilde{\nu}), \quad (12.6)$$

berechnen, wobei gilt:

$$1 = \frac{\varepsilon_1(\tilde{\nu})}{\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})} + \frac{\varepsilon_2(\tilde{\nu})}{\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})}. \quad (12.7)$$

Auch hier zeigen sich neben kleinen Abweichungen in den Bandenfüßen der untersuchten Absorptionsbande nur geringe Unterschiede zwischen Theorie und Experiment (Abb. 4-15):

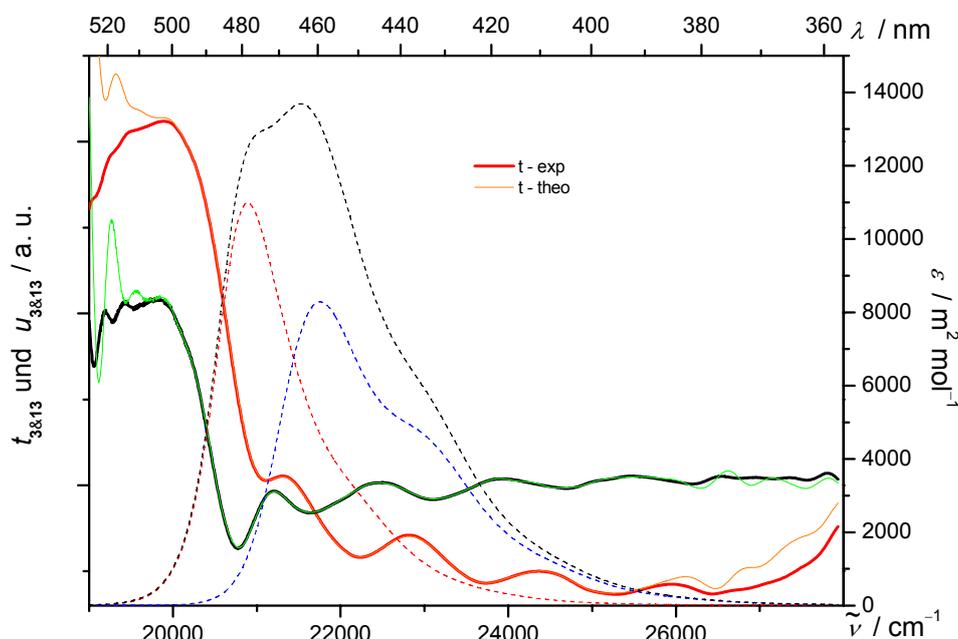


Abb. 4-15: Die UV/VIS-Spektren (----) und die Ableitungen $t_{3\&13}(\tilde{\nu})$ und $u_{3\&13}(\tilde{\nu})$ der CT-Bande einer equimolaren Mischung von **3** und **13** (----), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K. Der Vergleich der experimentell (t : —, u : —) bestimmten und theoretisch (t : —, u : —) berechneten Ableitungen $\bar{t}(\tilde{\nu})$ und $\bar{u}(\tilde{\nu})$ sowie die UV/VIS-Spektren (----) der Merocyanine **3** (----) und **13** (----) sind ebenfalls dargestellt.

Entscheidend für die Separation und Auswertung der überlagerten Band ist die Kenntnis der für die multilineare Anpassung benötigten Funktionen $t_i(\tilde{\nu})$ und $u_i(\tilde{\nu})$, die sich im Fall der Mischung von **3** und **13** durch Ableitungen der Absorptionsspektren der Reinverbindungen bestimmen lassen. Die multilineare Anpassung erfolgt jeweils für $\varphi = 0^\circ$ bzw. 90° mit sechs anstelle von drei verschiedenen Variablen, entsprechend:

$$L(\varphi, \tilde{\nu})(\varepsilon_3(\tilde{\nu}) + \varepsilon_{13}(\tilde{\nu}))\tilde{\nu}^{-1} = \sum_{i=3,13} [A_i(\varphi) + B_i(\varphi)t_i(\tilde{\nu}) + C_i(\varphi)u_i(\tilde{\nu})]\varepsilon_i(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}. \quad (12.8)$$

Versucht man eine Auswertung der Messung einer 1:1 Mischung der Substanzen **3** und **13** in 1,4-Dioxan bei 298 K mit den Funktionen $\bar{t}(\tilde{\nu})$ und $\bar{u}(\tilde{\nu})$ der überlagerten Absorptionsbanden mit jeweils dann nur drei anstelle sechs verschiedener Variablen, so sieht man eine schlechte Anpassung der Regressionskurve an die Messpunkte sowohl für $\varphi = 0^\circ$ als auch $\varphi = 90^\circ$, wohingegen die Regression nach Gl. (12.8) sehr gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Messpunkte zeigt:

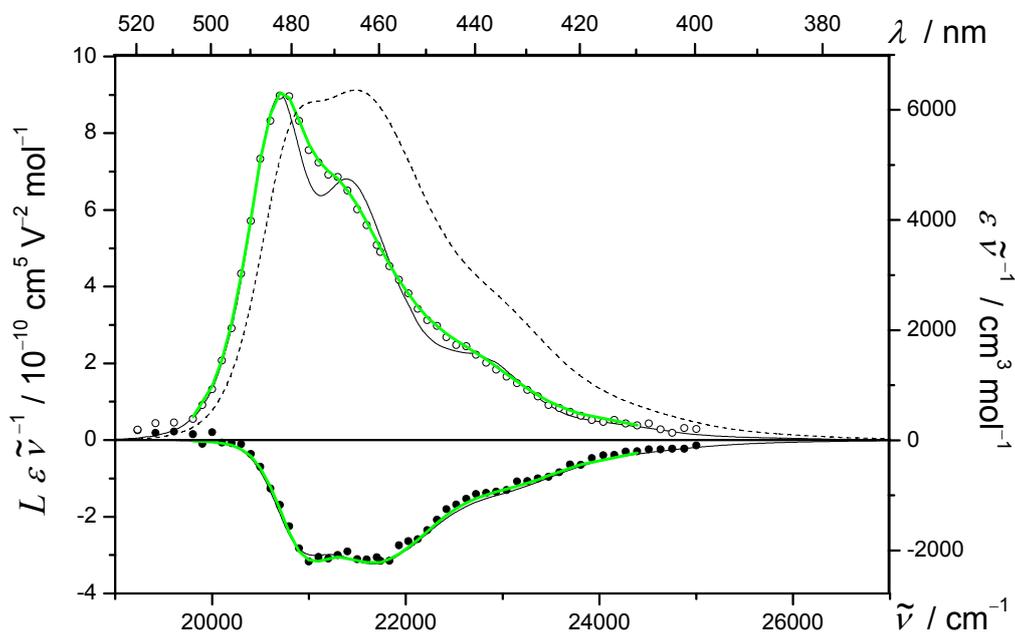


Abb. 4-16: Das UV/VIS-Spektrum (---) und die multilineare Regressionen (—) des EOA-Spektrums ($\varphi = 0^\circ$: O; 90° : ●) einer equimolaren Mischung von **3** und **13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K. Dabei wurden die Anpassungen sowohl mit der Bandenform der Mischung (—, je drei Variablen) als auch den bekannten Bandenformen der Merocyanine **3** und **13** (—, je sechs Variablen) vollzogen.

Die Ergebnisse beider Regressionen lassen sich anhand der Werte $(E - 6D)$ und dem Verlauf von L_p bzw. $L_p^{t,u}$ der reinen Substanzen bzw. der Mischung interpretieren (Abb. 4-216). Dabei zeigt das L_p der Mischung je nach Anteil der einzelnen Komponente an der Gesamtabsorption mit steigender Wellenzahl einen systematischen Gang von dem Wert $(E - 6D)$ der Verbindung **3** zu dem der Verbindung **13**:

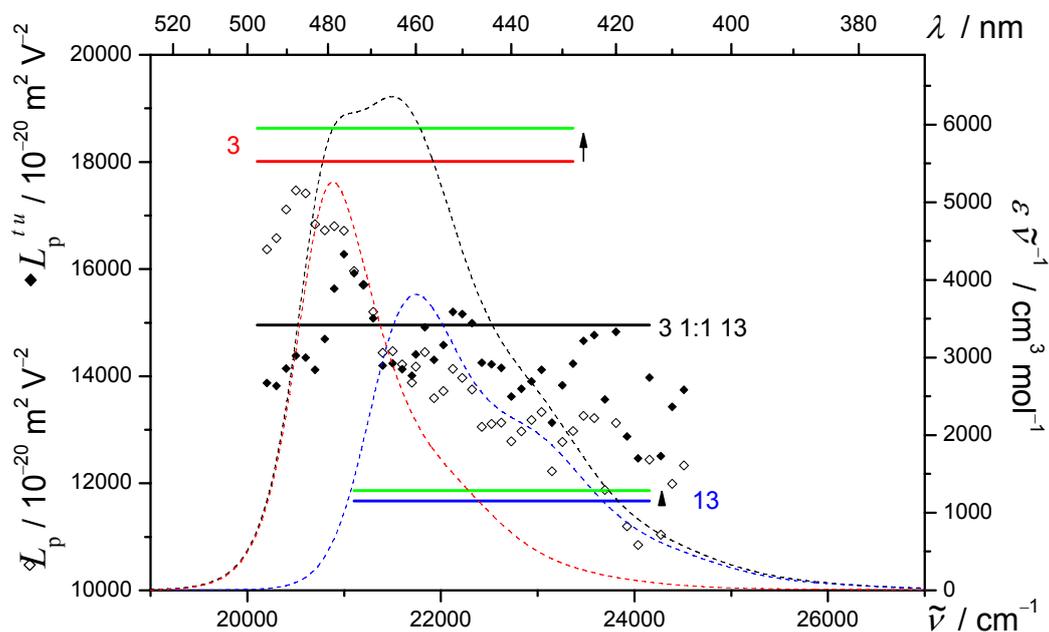


Abb. 4-17: UV/VIS-Spektren (---), Linearkombination L_p (\diamond) bzw. $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) sowie $E - 6D$ (—) der CT-Banden der Merocyanine **3** (---, —) und **13** (---, —) sowie einer equimolaren Mischung von **3** und **13** (---, \diamond , \blacklozenge), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K. Zusätzlich ist $(E - 6D)$ nach Anpassung des EOA-Spektrums mit der Bandenform der Mischung (—) als auch den bekannten Bandenformen der Merocyanine **3** und **13** (—) dargestellt.

Während die Multilineare Regression des EOA-Spektrums mit der experimentell gefundenen Bandenform der Mischung fast exakt den Mittelwert von $(E - 6D)$ der einzelnen Komponenten liefert, führt die Anpassung nach Gl. (12.8) zu zwei Werten $(E_i - 6D_i)$, die denen der Spezies in Lösung mit maximal 4 % Abweichung entsprechen. Die quantitative Auswertung der Elektrochromie nach diesem Verfahren ist in Tabelle 4-4 zusammengestellt.

Aus den elektrooptischen Koeffizienten D, E, F, G, H und I nach Regression entsprechend Gl. (12.8) ergeben sich im Rahmen der Fehler gleiche Dipolmomente μ_g^{\parallel} und Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$, wie sie für die Verbindungen **3** und **13** eigenständig bestimmt wurden. Die Koeffizienten selbst weisen jedoch Unterschiede zu denen der Referenzmessungen auf und

haben meistens größere Fehler. Dies zeigt sich auch in der schlechteren Übereinstimmung in der Steigung $V^{F,G}$, welche empfindlich auf das Verhältnis F/G reagiert.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Analyse des EOA-Spektrums einer equimolaren Mischung von **3** und **13** mit Hilfe der bekannten Bandenformen der Merocyanine **3** und **13** gemäß Gl. (12.8), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K, im Vergleich mit den Werten nach Analyse der reinen Merocyanine.

Substanz	3	3 & 13	13	3 & 13
<i>D</i>	75 ± 31	182 ± 90	55 ± 30	25 ± 108
<i>E</i>	18461 ± 185	19721 ± 485	11999 ± 182	12016 ± 582
<i>F</i>	1173 ± 41	1165 ± 68	959 ± 56	1023 ± 127
<i>G</i>	1160 ± 41	1117 ± 61	925 ± 56	783 ± 114
<i>H</i>	-130 ± 56	-17 ± 50	128 ± 104	265 ± 99
<i>I</i>	-127 ± 56	33 ± 45	186 ± 104	181 ± 89
μ_g^{\parallel}	25.7 ± 0.3	26.2 ± 0.6	20.7 ± 0.3	20.9 ± 1.0
μ_a^{\parallel}	33.7 ± 0.3	33.8 ± 0.4	28.7 ± 0.5	28.6 ± 1.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	8.0 ± 0.3	7.6 ± 0.4	8.0 ± 0.5	7.7 ± 1.0
$V^{F,G}$	2.95 ± 0.34	2.80 ± 0.50	2.83 ± 0.54	2.05 ± 0.67
$Q^{F,G}$	0.99 ± 0.14	0.96 ± 0.20	0.96 ± 0.22	0.77 ± 0.29

Abschließend bleibt festzustellen, dass bei Kenntnis der Bandenformen der einzelnen sich überlagernden Absorptionsbanden eine Analyse der Elektrochromie vorgenommen werden kann, welche zu zuverlässigen Aussagen über die Dipolmomente und die Dipoldifferenzen der Spezies in der Probe führen. Die hier gegebene Darstellung gibt aber auch einen deutlichen Hinweis auf mögliche Fehler bei der Auswertung. Sind die Bandenformen der einzelnen Übergänge nicht bekannt, so führt die Analyse des EOA-Spektrums mit Hilfe des mittels UV/VIS-Spektroskopie erhaltenen Gesamtspektrums $\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})$ und dessen Ableitungen $\bar{i}(\tilde{\nu})$ und $\bar{u}(\tilde{\nu})$ nur in Bereichen, in denen einer der beiden Übergänge deutlich dominiert ($\varepsilon_i/\bar{\varepsilon}$), zu korrekten Ergebnissen. Ansonsten erhält man Mittelwerte für $(E-6D)$ und es sind Abweichungen bei der Regression von $L\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ und Wellenzahlabhängigkeiten bei $L_p^{t,u}$ zu beobachten, welche als Kriterien dienen können, überlagerte Banden zu identifizieren.

4.3.1.2 TICT-Molekül **W5**

Das 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5** (Abb. 3-3) wurde von Frau Dr. C. Alayrak im Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Witulski^[115, 116] der Technischen Universität Kaiserslautern synthetisiert. Als Modellsubstanzen standen des Weiteren das Cyanoanthracen **W0** und das 9-Aziridino-10-cyano-anthracen **W1** zur Verfügung:

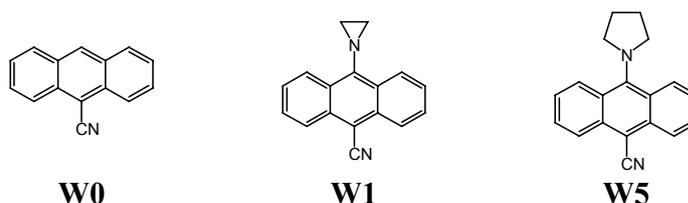


Abb. 4-18: Die Cyanoanthracene **W0**, **W1** und **W5**.

Vergleicht man das UV/VIS-Spektrum der Verbindung **W5** in 1,4-Dioxan bei 298 K mit denen der Referenzsubstanzen, so wird deutlich, dass **W5** sowohl einen CT-Übergang ähnlich der Substanz **W1** als auch Schwingungsstrukturen wie das Cyanoanthracen **W0** zeigt.

Dr. U. Rösch^[139-143] konnte im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Wortmann mittels EOA-, UV/VIS- bzw. Fluoreszenz-Spektroskopie und DFT-Rechnungen zeigen, dass in Lösung zwei unterschiedliche Konformationen der Verbindung **W5** vorliegen müssen, welche sich durch die Stellung des Amins zum aromatischen System unterscheiden. Nur eines der beiden Konformere zeigt einen dem Derivat **W1** entsprechenden CT-Übergang, welcher durch die Stellung des freien Elektronenpaares am Stickstoff der rotationsfähigen Amino-Funktion ermöglicht wird. Man unterscheidet eine planare Konformation des Amins (engl. *charge transfer*: CT), die eine Überlappung mit dem π -System des Aromaten und der Akzeptor-Funktion erzeugen kann und eine verdrehte Stellung (engl. *locally excited*: LE), deren Absorption nur eine Schwingungsstruktur aufweist.

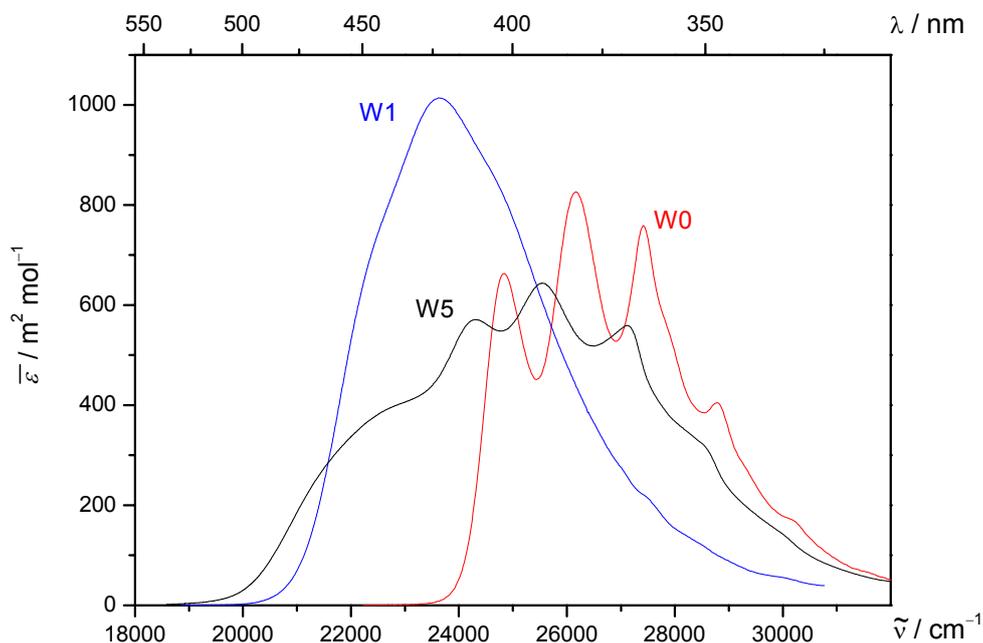


Abb. 4-19: UV/VIS-Spektren der Cyanoanthracene **W0** (—), **W1** (—) und **W5** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Experimentell konnte gezeigt werden, dass beim Protonieren des Amins der CT-Übergang verschwindet und bei Variation der Temperatur sowie der Polarität des Lösungsmittels sich die Bandenform und damit das Verhältnis der beiden Konformere von **W5** verändert.^[139-143] Hinzu kommt, dass bei verschiedenen Anregungswellenlängen unterschiedliche Fluoreszenzspektren sowie zwei Abklingzeiten bei der Bestimmung der Lebensdauer gefunden wurden.

Das UV/VIS-Spektrum $E(\tilde{\nu})$ der Verbindung **W5** in Lösung setzt sich somit aus den Beiträgen beider Spezies, deren Übergänge aber unterschiedliche Bandenformen und -lagen haben, wie folgt zusammen:

$$E(\tilde{\nu})d^{-1} = \varepsilon_{\text{CT}}(\tilde{\nu})c_{\text{CT}} + \varepsilon_{\text{LE}}(\tilde{\nu})c_{\text{LE}} = \bar{\varepsilon}(\tilde{\nu})c_0. \quad (12.9)$$

Dabei muss gelten:

$$c_0 = c_{\text{CT}} + c_{\text{LE}}. \quad (12.10)$$

Für die Analyse eines EOA-Spektrums der Verbindung **W5** stehen somit weder die Absorptionsspektren der einzelnen Spezies $\varepsilon_{\text{CT}}(\tilde{\nu})$ und $\varepsilon_{\text{LE}}(\tilde{\nu})$ noch ihre Konzentrationen c_{CT} und c_{LE} zur Verfügung.

In Anlehnung an die Untersuchungen von K. Yates^[144] mit ähnlichen Anthracen-Verbindungen und W. Rettig^[145, 146] mit N,N-Dimethylaminobenzonitril und dessen Konformeren-Verhalten wurde versucht, die Bandenformen der CT- und LE-Übergänge der Verbindung **W5** zu separieren und zu analysieren.

Betrachtet man zuerst die EOA-Spektren der beiden Referenzsubstanzen **W0** und **W1**, so zeigen beide eine positive Elektrochromie in ihrer langwelligsten Absorptionsbande und das Maximum des EOA- liegt bathochrom zu dem des UV/VIS- Spektrums, so dass beide eine positive Dipoldifferenz besitzen müssen (Abb. 4-20).

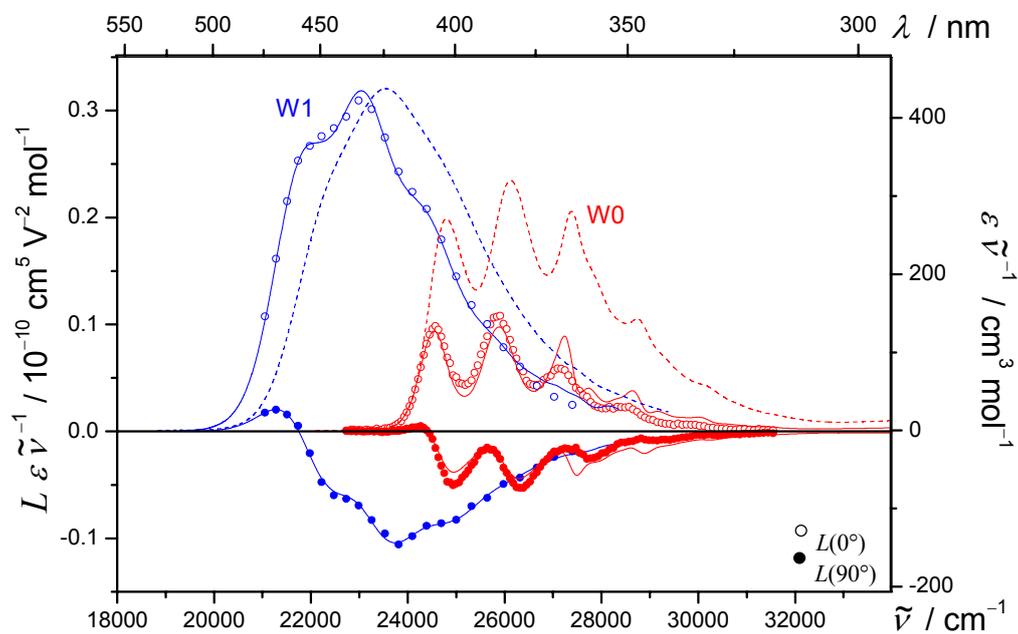


Abb. 4-20: UV/VIS- (---), EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) und die multilineare Anpassungen (—) der gesamten langwelligsten Absorptionsbanden der Referenzsubstanzen **W1** ($\circ, \bullet, \text{—}$) und **W0** ($\circ, \bullet, \text{—}$), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Während die multilineare Anpassung der Messpunkte beim 9-Aziridino-10-cyano-anthracen **W1** über den gesamten Bandenbereich kaum Abweichungen zeigt, ist dies beim Cyanoanthracen **W0** nicht möglich. Demzufolge lässt sich L_p bei **W1** auch zu einem wellenzahlunabhängigen $L_p^{t,u}$ korrigieren, wohingegen $L_p^{t,u}$ von **W0** einen deutlichen Gang zeigt (Abb. 4-21).

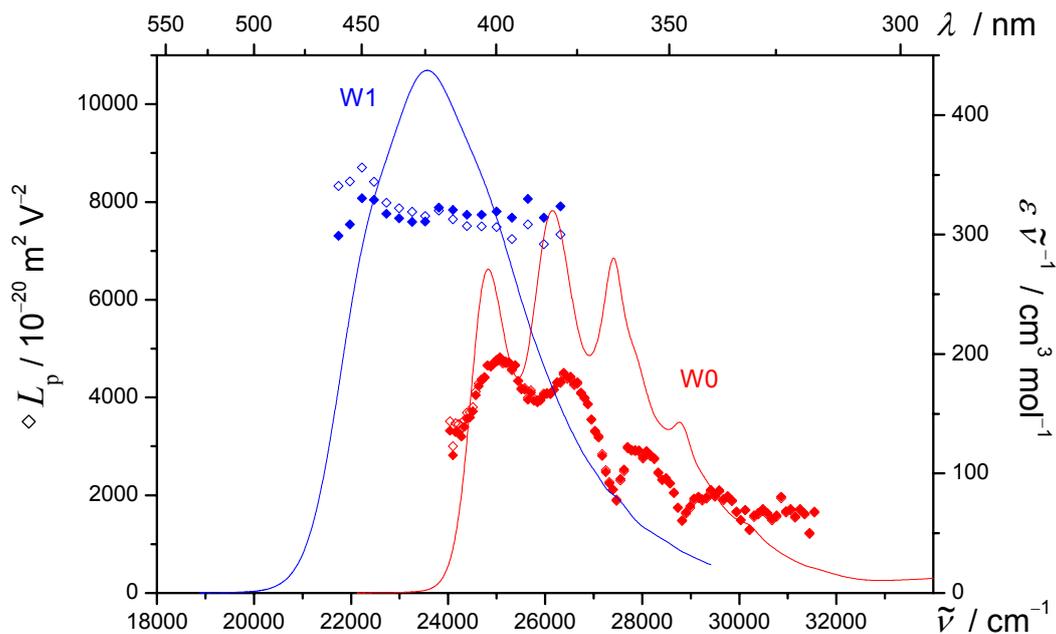


Abb. 4-21: Die Linearkombinationen L_p (\diamond) und $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) sowie die UV/VIS-Spektren (—) der gesamten langwelligsten Absorptionsbanden der Referenzsubstanzen **W1** ($\diamond, \blacklozenge, \text{—}$) und **W0** ($\diamond, \blacklozenge, \text{—}$), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Eine multilineare Anpassung der einzelnen Elektronenschwingungsübergänge ist zwar erfolgreich (Abb. 4-22) und führt auch zu wellenzahlunabhängigen $L_p^{t,u}$ (Abb. 4-23), aber man erhält nach der Analyse für jeden Übergang einen unterschiedlichen Wert für $(E - 6D)$ (Tabelle 4-5).

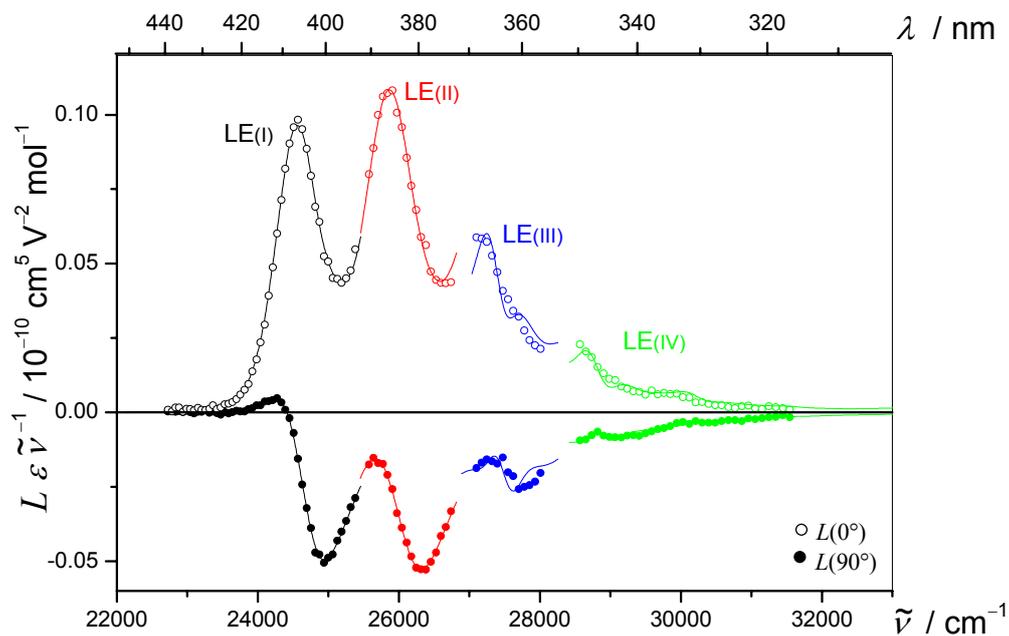


Abb. 4-22: EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: O; 90° : ●) und die multilinearen Anpassungen (—) der einzelnen Elektronenschwingungsübergänge LE(i) des 9-Cyano-anthracen **W0**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

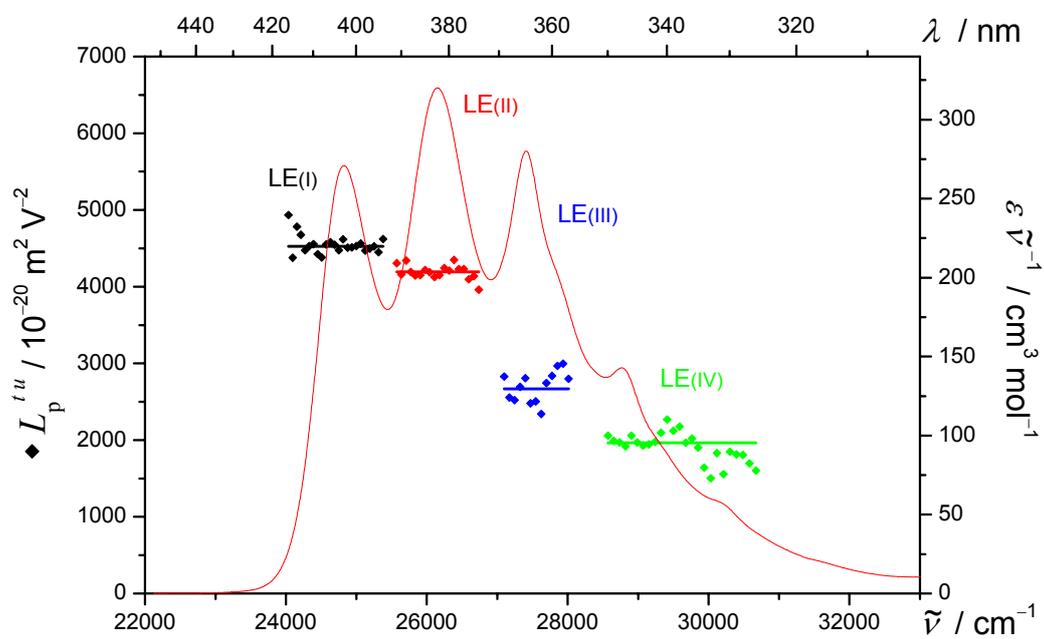


Abb. 4-23: UV/VIS-Spektrum (—), $L_p^{t,u}$ (◆) und $(E - 6D)$ (—) der einzelnen Elektronenschwingungsübergänge LE(i) des 9-Cyano-anthracen **W0**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Dies würde bedeuten, dass jedes Dipolübergangsmoment $\mu_{ag}(i)$ eine unterschiedliche Orientierung $\alpha(i)$ zum Grundzustandsdipolmoment μ_g besitzen muss, was für ein Molekül der Symmetrie C_{2v} nicht möglich ist, da nur senkrecht- oder parallel polarisierte Übergänge zur C_2 -Achse möglich sind.

Tabelle 4-5: Elektrooptische Analyse der einzelnen Elektronenschwingungsübergänge LE(i) des 9-Cyano-anthracen **W0**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	W0 LE(I)	LE(II)	LE(III)	LE(IV)
<i>D</i>	-23 ± 8	3 ± 11	9 ± 35	6 ± 25
<i>E</i>	4390 ± 48	4209 ± 63	2721 ± 212	2001 ± 147
<i>F</i>	368 ± 11	421 ± 24	179 ± 86	165 ± 76
<i>G</i>	289 ± 11	367 ± 24	194 ± 86	240 ± 76
<i>H</i>	75 ± 12	90 ± 26	-34 ± 60	-40 ± 48
<i>I</i>	62 ± 12	94 ± 26	70 ± 60	48 ± 48
μ_g^{\parallel}	12.9 ± 0.1	12.4 ± 0.1	9.9 ± 0.6	8.5 ± 0.5
μ_a^{\parallel}	17.5 ± 0.1	18.1 ± 0.3	13.2 ± 1.2	12.7 ± 1.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	4.6 ± 0.1	5.7 ± 0.3	3.3 ± 1.11	4.2 ± 1.1
$V^{F,G}$	2.12 ± 0.17	2.43 ± 0.42	3.45 ± 5.92	7.14 ± 18.92
$Q^{F,G}$	0.79 ± 0.07	0.87 ± 0.18	1.08 ± 2.26	1.45 ± 5.08
$W^{E,D,F,G}$	616.8	618.8	484.3	594.4
$V^{L0/L90}$	2.11 ± 0.02	2.45 ± 0.08	2.46 ± 0.36	2.55 ± 0.73
$Q^{L0/L90}$	0.78 ± 0.01	0.88 ± 0.03	0.88 ± 0.15	0.90 ± 0.31
$W^{L0/L90}$	615.6 ± 2.9	622.3 ± 11.2	401.7 ± 33.6	251.2 ± 51.8

Nach Michel und Thulstrup^[147] setzt sich jedoch der langwelligste Übergang beim Anthracen aus zwei senkrecht zueinander polarisierten Übergängen zusammen, sodass eine Bandenüberlagerung dieser beiden Übergänge auch beim Cyanoanthracen **W0** zu erwarten ist. Die wird durch den Gang von L_p mit steigender Wellenzahl (Abb. 4-21), die schlechte multilineare Anpassung

(Abb. 4-20) und den unterschiedlichen Steigungen $V^{L0/L90}$ (Abb. 4-24) für jeden Elektronenschwingungsübergang bestätigt.

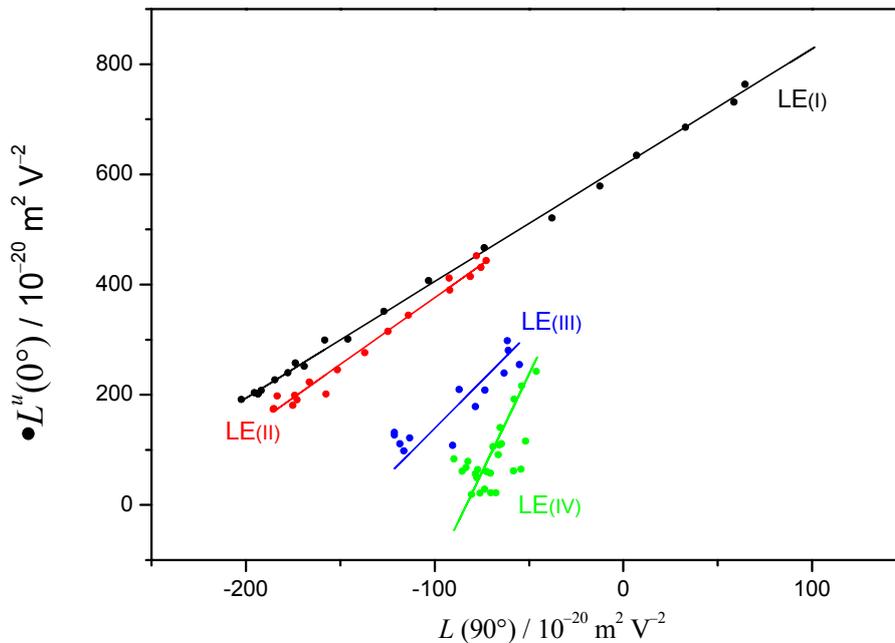


Abb. 4-24: Auftragung von $L''(0^\circ)$ (●) gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung der Steigung $V^{L0/L90}$ (—) der einzelnen Elektronenschwingungsübergänge LE(i) des 9-Cyano-anthracen **W0**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Für die Analyse wurde entsprechend nur der erste Elektronenschwingungsübergang verwendet (vgl. Tabelle 4-7). Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Dr. L Kettner^[148] bestimmten Werten gut überein.

Mit Hilfe des neuen EOA-Spektrometers II, welches in der Lage ist, in kleineren Wellenlängenintervallen und mit kleinerer einheitlicher Bandbreite des Lichts die Elektrochromie zu messen, sollten aufbauend auf den Analysen der Verbindungen **W0** und **W1** die elektronischen Eigenschaften der beiden Spezies (CT bzw. LE) aus den überlagerten langwelligsten Übergängen der Verbindung **W5** in Lösung bestimmt werden (Abb. 4-25). Auf

Grund der Unkenntnis der Konzentrationen der Spezies LE und CT von **W5** in der Probe, sind die erhaltenen Spektren noch vom Verhältnis c_i/c_0 mit $i = \text{LE, CT}$ abhängig.

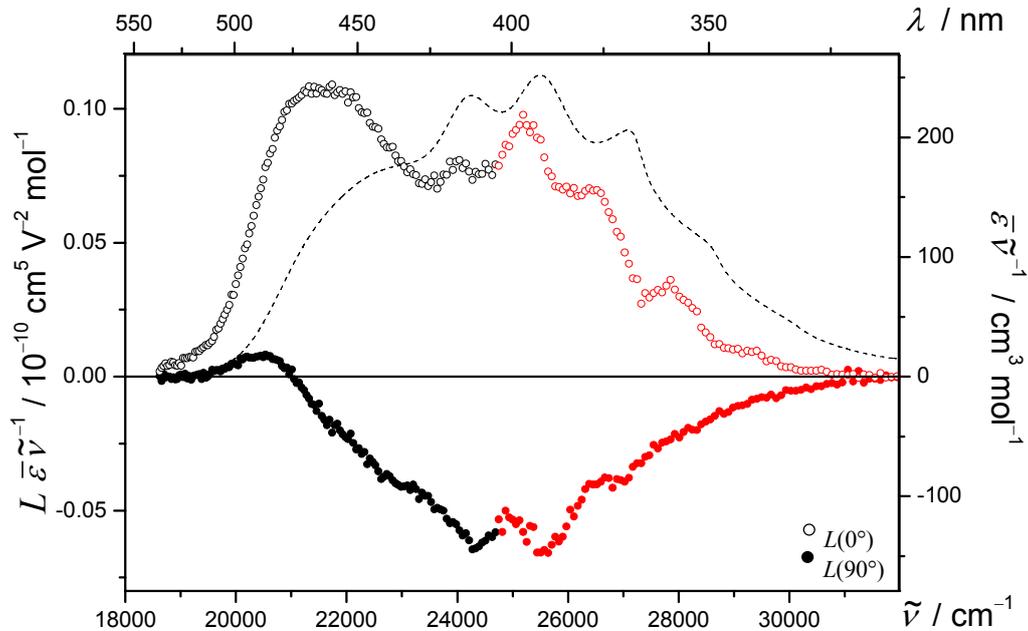


Abb. 4-25: UV/VIS- (----) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet), unterteilt in die Bereiche des CT- (\circ ; \bullet) und LE-Übergangs (\circ , \bullet) des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

W5 zeigt im gesamten Absorptionsbereich eine positive Elektrochromie, so dass das Dipolübergangsmoment mit dem Dipolmoment im Grundzustand bei beiden Spezies, CT und LE, einen Winkel zwischen 0° und 54.7° haben muss. Die Maxima des CT-Übergangs als auch der Progressionen sind im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum entsprechend den Befunden bei **W0** und **W1** bathochrom verschoben, so dass beide Konformere eine positive Dipoldifferenz bei optischer Anregung des langwelligsten Übergangs erfahren müssen.

Deutlicher wie das EOA-Spektrum selbst zeigt die Wellenzahlabhängigkeit der Linearkombination L_p (Abb. 4-26) sowie der Verlauf der Auftragung von $L(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$

(Abb. 4-27), dass sich unter der untersuchten Absorptionsbande mindestens zwei unterschiedlich polarisierte Banden verbergen müssen, die den Spezies LE und CT gehören.

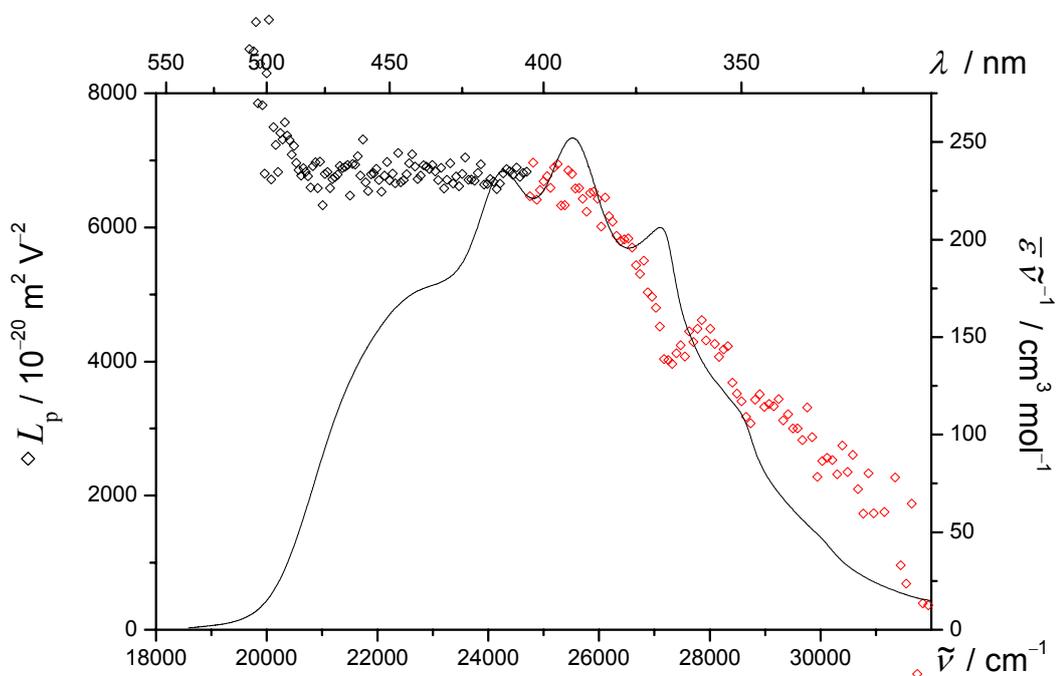


Abb. 4-26: L_p (\diamond) unterteilt in die Bereiche des CT- (\blacklozenge) und LE-Übergangs (\redlozenge) und das UV/VIS-Spektrum (—) des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Dabei ist wie beim Cyanoanthracen **W0** ein deutlicher Gang von L_p mit steigender Wellenzahl im Bereich der LE-Bande zu beobachten, der wiederum die Überlagerung zweier senkrecht zueinander polarisierter Übergänge des Chromophoren andeutet. Demzufolge wurden für die Analyse der Elektrochromie von **W5** nur Messwerte bis 26000 cm^{-1} verwendet, um größere Beiträge des senkrecht polarisierten Übergangs ausschließen zu können.

Die Analyse der Elektrochromie ist entweder nur in einheitlich polarisierten Bereichen der Absorptionsbande zulässig oder bei Kenntnis der Bandenformen der sich überlagernden Übergänge möglich. Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Analysen vorgestellt, deren Ergebnisse abschließend im Vergleich mit den Referenzverbindungen **W0** und **W1** diskutiert werden.

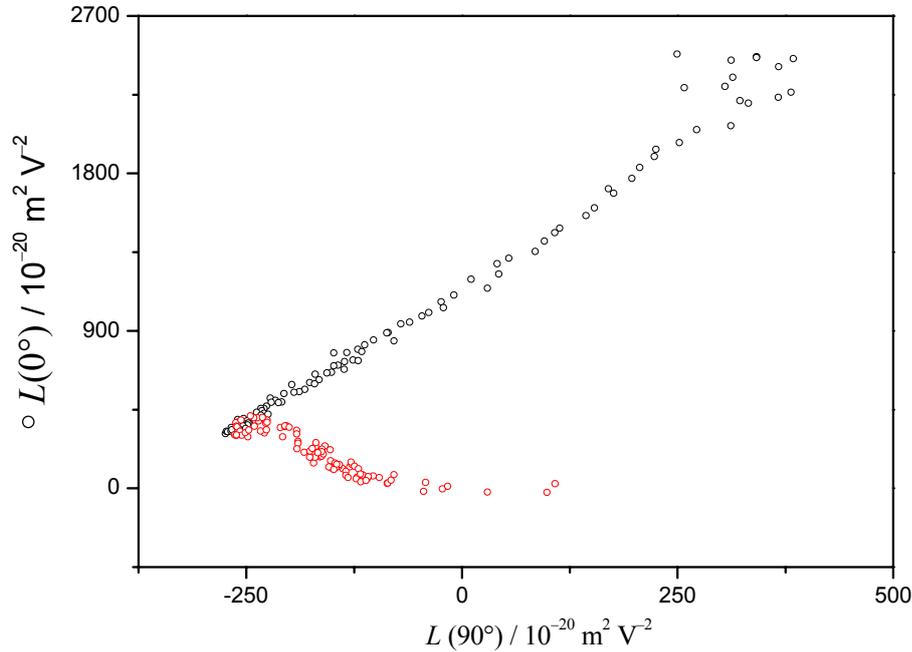


Abb. 4-27: Auftragung von $L(0^\circ)$ (○) gegen $L(90^\circ)$, unterteilt in die Bereiche des CT- (○) und LE-Übergangs (○) des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

A) Methode A

Die langwellige Flanke des EOA-Spektrums lässt sich unter der Annahme auswerten, dass sie einem Bereich entspricht, in dem keine Überlagerungen der beiden Übergänge vorliegen und demnach auch ihre Bandenformen für die Analyse durch das UV/VIS-Spektrum bekannt sind:

$$\bar{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = \frac{E(\tilde{\nu})}{c_0 d} = \frac{c_{\text{CT}}}{c_0} \varepsilon_{\text{CT}}(\tilde{\nu}) + \frac{c_{\text{LE}}}{c_0} \varepsilon_{\text{LE}}(\tilde{\nu}). \quad (12.11)$$

Des Weiteren kann man die ersten beiden Schwingungselektronenübergänge im LE-Bereich mit den Bandenformen der überlagerten Absorptionsbanden anpassen, ohne größere Beiträge des senkrecht polarisierten weiteren Übergangs berücksichtigen zu müssen. Die Anpassung in diesen beiden Bereichen zeigt einige Abweichung im Vergleich zum Verlauf der Messpunkte (Abb. 4-28):

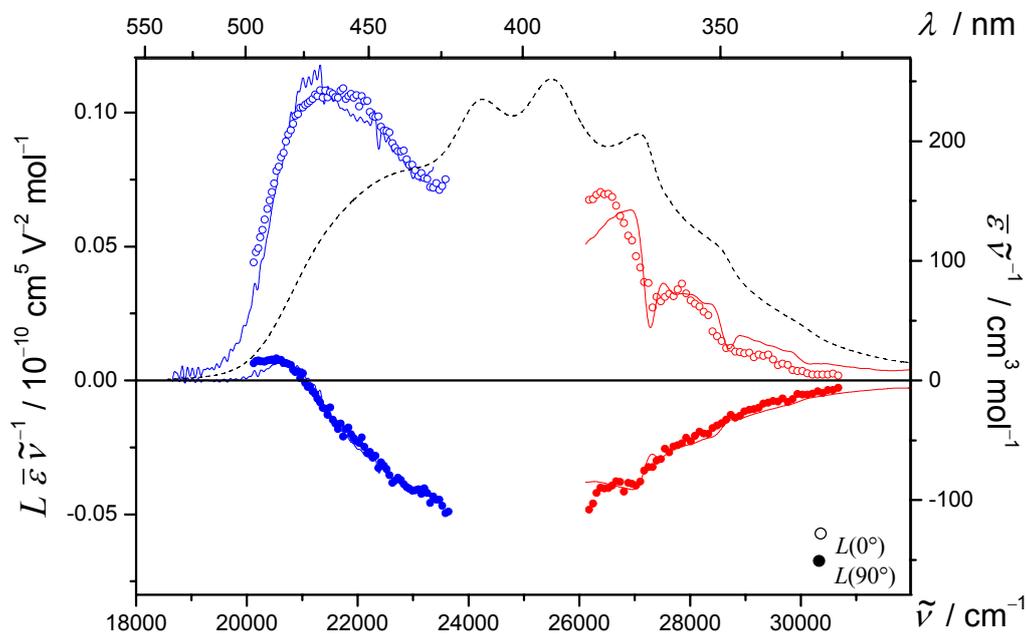


Abb. 4-28: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet), unterteilt in die Bereiche des CT- (\circ ; \bullet) und LE-Übergangs (\circ , \bullet) des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5** nach Methode A, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

B) Methode B

Der Bereich der CT-Bande des UV/VIS-Spektrums der Verbindung **W5** wird durch die Bandenform des Spektrums des 9-Aziridino-10-cyano-anthracen **W1**, welches nur diesen Übergang aufweist, angepasst und die Bandenform des LE-Übergangs durch Differenzbildung mit dem experimentellen Spektrum erhalten. Des Weiteren wurde des Spektrum der Verbindung **W1** mittels vier Gauß-Funktionen angepasst, da der CT-Übergang bei **W5** keine Strukturen auf der Bande wie bei **W1** zeigte und die Anpassung nicht durchführbar war (Abb. 4-29):

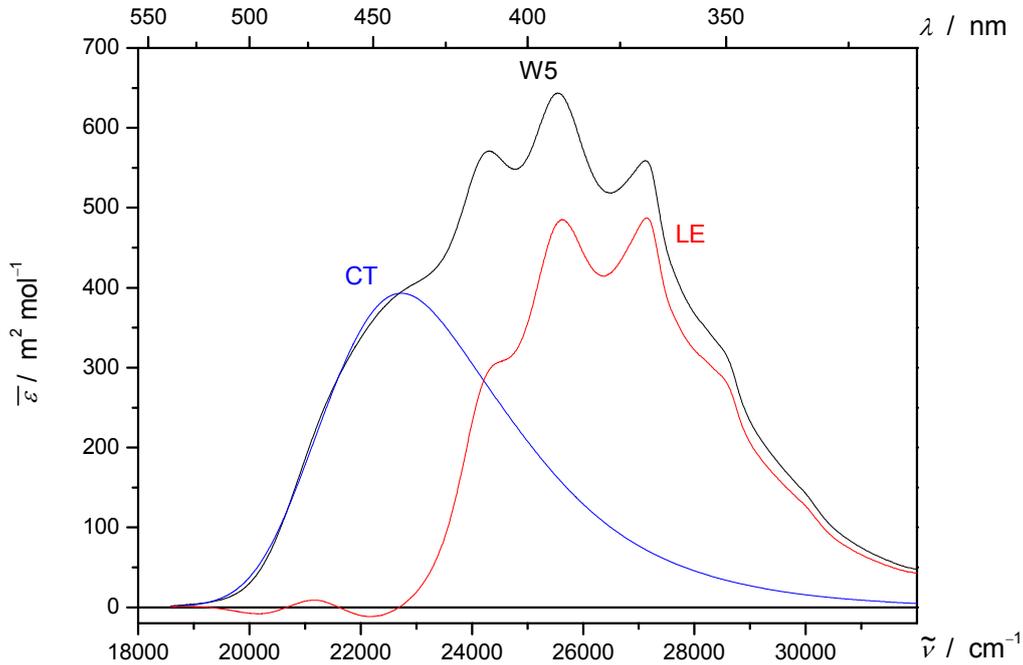


Abb. 4-29: Bandenformen des LE- (—) und CT-Übergangs (—) nach der Bandentrennung der Methode B sowie das experimentelle Spektrum von **W5** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Dies ist insofern nicht verwunderlich, da die Beweglichkeit des Amins bei den Spezies, CT und LE, zu Bandenverbreiterungen führen kann (vgl. Abb. 4-19). Mit diesen Bandenformen des CT- und LE-Übergangs lässt sich eine multilineare Anpassung mit Hilfe der Funktionen $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$, $t_i(\tilde{\nu})$ und $u_i(\tilde{\nu})$ entsprechend

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) \frac{E}{c_0 d} \tilde{\nu}^{-1} = \sum_{i=CT,LE} L_i(\varphi, \tilde{\nu}) \frac{c_i}{c_0} \varepsilon_i(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1}, \quad (12.12)$$

bzw.

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) \frac{E}{c_0 d} \tilde{\nu}^{-1} = \sum_{i=CT,LE} [A_i(\varphi) + B_i(\varphi)t_i(\tilde{\nu}) + C_i(\varphi)u_i(\tilde{\nu})] \frac{c_i}{c_0} \varepsilon_i(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1}, \quad (12.13)$$

mit sechs anstelle der drei Parametern bei Methode **A** durchführen. Man erhält je einen Satz elektrooptischer Parameter $A_i(\varphi)$, $B_i(\varphi)$ und $C_i(\varphi)$ für jede Spezies (vgl. Kapitel 4.3.1.1, S. 225). Die Regression des EOA-Spektrums zeigt gute Übereinstimmungen entsprechend dem Gang der Messpunkte in beiden Bereichen der Konformere von **W5** (Abb. 4-30).

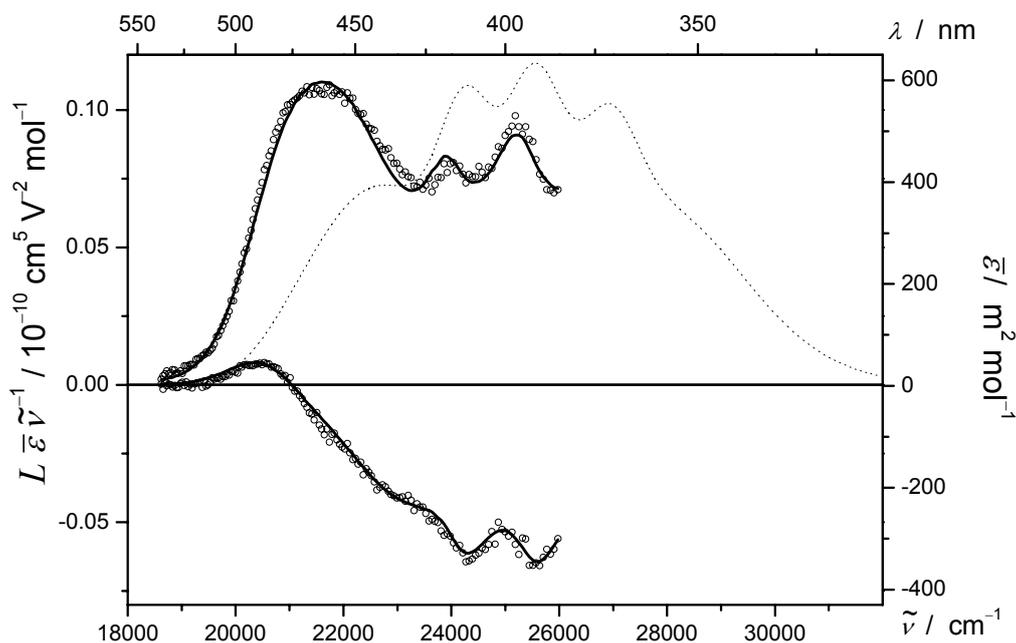


Abb. 4-30: UV/VIS- (---) und EOA- Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5** sowie die multilineare Regression (—) nach Bandentrennung nach Methode **B** in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Nach Analyse des EOA-Spektrums des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5** in 1,4-Dioxan bei 298 K ergeben sich nach den Methoden **A** und **B** die folgenden elektrooptischen Koeffizienten und molekularen Größen (Tabelle 4-107).

Dabei ergeben sich nach Methode **B** kleinere Fehler bei den elektrooptischen Koeffizienten und dementsprechend auch bei den molekularen Größen. Bei den Steigungen $V^{F,G}$ verhält es sich hingegen genau umgekehrt. Nach beiden Methoden ergeben sich für die beiden Konformere im Rahmen der Fehler die gleichen Dipolmomente im Grundzustand $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$, die ungefähr der Größe der Referenz, dem 9-Aziridino-10-cyano-anthracen **W1**, entsprechen. Das CT-Konformer besitzt eine um mindestens den Faktor fünf größere Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ im Vergleich zum LE-Konformer. Die Analyse im Bereich der LE-Bande ergibt für $\Delta\mu^{\parallel}$ nach beiden Methoden ebenfalls Werte in der Größe des Cyanoanthracens **W0** (Tabelle 4-7):

Tabelle 4-6: Elektrooptische Analyse der überlagerten CT- und LE-Übergänge der Verbindung **W5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K nach Methode **A** und **B**.

Methode Übergang	A		B	
	CT	LE	CT	LE
<i>D</i>	-98 ± 44	-152 ± 15	89 ± 21	-39 ± 14
<i>E</i>	6253 ± 266	5732 ± 90	7236 ± 149	6176 ± 100
<i>F</i>	2568 ± 203	236 ± 117	2189 ± 39	351 ± 38
<i>G</i>	2572 ± 204	342 ± 117	2142 ± 47	373 ± 46
<i>H</i>	-1879 ± 542	219 ± 131	518 ± 230	283 ± 42
<i>I</i>	-1693 ± 561	224 ± 131	526 ± 277	277 ± 50
μ_g^{\parallel}	15.8 ± 0.4	15.6 ± 0.1	16.3 ± 0.3	16.0 ± 0.3
μ_a^{\parallel}	45.3 ± 1.7	19.1 ± 1.0	41.3 ± 0.5	20.4 ± 0.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	29.5 ± 1.8	3.5 ± 1.0	24.9 ± 0.5	4.4 ± 0.5
$V^{F,G}$	2.99 ± 0.02	1.94 ± 0.44	2.90 ± 0.19	3.33 ± 1.40
$Q^{F,G}$	1.00 ± 0.01	1.45 ± 2.74	0.98 ± 0.08	1.06 ± 0.54

Ein anderes Bild zeigt jedoch der Vergleich von $(E-6D)$ mit der Linearkombination L_p nach beiden Methoden. Während nach Methode **A** keine Übereinstimmung der Werte im Bereich der CT- und LE-Bande gefunden wird, ist nach Methode **B** $(E-6D)$ für beide annähernd gleich (Abb. 4-31).

Tabelle 4-7: Elektrooptische Analyse des CT-Übergangs der Verbindung **W0** und **W1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Messung Bande	W0 LE	W1 CT
μ_g^{\parallel}	12.9 ± 0.1	16.9 ± 0.2
μ_a^{\parallel}	17.5 ± 0.1	33.5 ± 0.6
$\Delta\mu^{\parallel}$	4.6 ± 0.1	16.6 ± 0.6

Es konnte mittels EOA-Spektroskopie gezeigt werden, dass die untersuchte langwelligste Absorptionsbande des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5** aus mindestens drei

unterschiedlichen Übergängen aufgebaut sein muss. In Einklang mit den Analysen von Dr. U. Rösch ist auf Grund des Vergleich mit den beiden Referenzsubstanzen **W0** und **W1** davon auszugehen, dass **W5** in Form zweier Konformere in Lösung vorliegt, welche entweder einen CT- oder einen LE-Übergang zeigen.

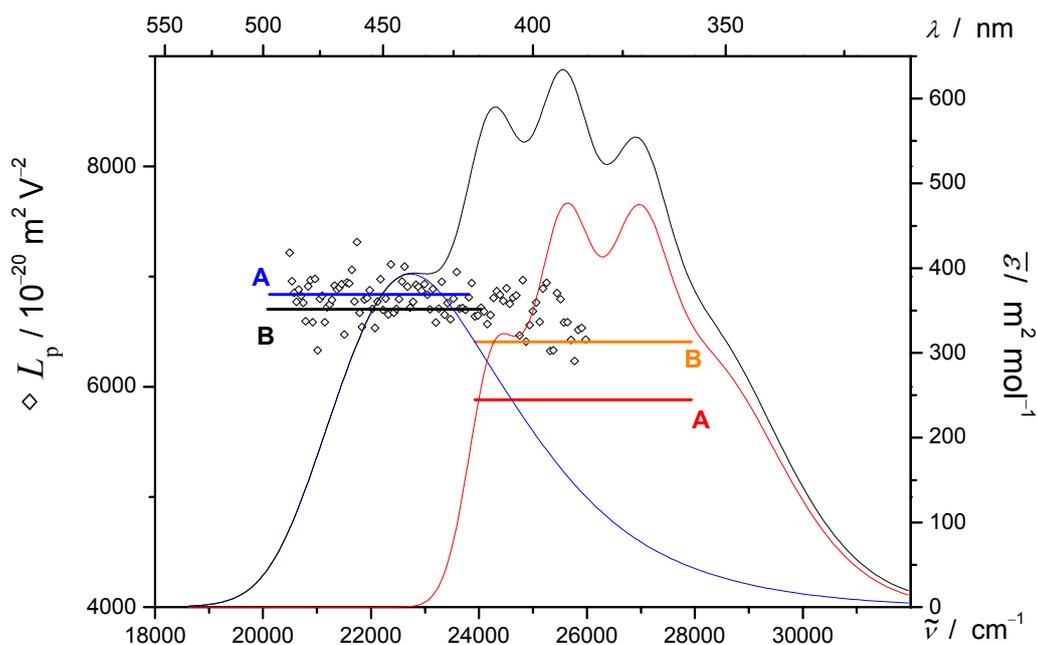


Abb. 4-31: L_p (\diamond) und $(E - 6D)$, nach Methode **A** und **B** unterteilt in die Bereiche des CT- und LE-Übergangs, und das UV/VIS-Spektren (—) des 9-Cyano-10-Pyrrolidin-1-yl-anthracen **W5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Trotz der Unkenntnis der Konzentrationen und Bandenformen dieser beiden Spezies war eine Auswertung der Elektrochromie der überlagerten Absorptionsbanden erfolgreich. Zwei unterschiedlichen Analysen zufolge besitzen diese Konformere gleich große Dipolmomente im Grundzustand, zeigen aber deutlich unterschiedliche Dipoldifferenzen. Das dem CT-Übergang zugeordnete Konformer der Verbindung **W5** weist nach beiden Analysen entsprechend der größeren Ladungsverschiebung beim CT-Übergang das größere $\Delta\mu^{\parallel}$ auf. Es lassen sich gute Übereinstimmungen zwischen den elektronischen Eigenschaften der Konformere von **W5** und der Referenzverbindungen **W0** und **W1** feststellen.

4.3.1.3 Bis-Merocyanin **21**

Farbstoffe, welche zu makroskopischen supramolekulare Strukturen mit spezifischer Funktionalität aggregieren, sind in der Natur häufig vorzufinden, wie. z.B. die Chlorin-Farbstoffe in einigen Bakterienarten^[149, 150], die sich über nicht-kovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und π -Stacking zu lichtspeichernden Chlorosomen organisieren.

Würthner et al.^[28] beschrieben erstmals 2004 die Synthese von hoch dipolaren Bis-Merocyaninen des Typs **21**, die auf Grund ihrer großen Neigung zur antiparallelen Dimerisierung helikale supramolekulare Strukturen in unpolaren Lösungsmitteln ausbilden (Abb. 3-4):

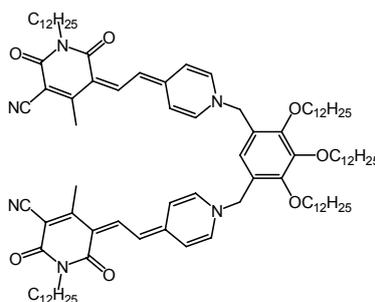


Abb. 4-32: Bis-Merocyanine **21**.

Die beiden Merocyanine der Verbindung **21** sind vom Typ **PYOP** (*Dihydropyridin Oxo Pyridon*) und sind über einen Aromaten, welcher lange Alkylketten für die bessere Löslichkeit besitzt, kovalent verbunden (vgl. Kapitel 4.7.6, S. 520). **PYOP** ist für seine großen Aggregationskonstanten von bis zu 10^8 M^{-1} in aliphatischen Lösungsmitteln bekannt.^[31, 40, 105] Bis-Merocyanine wurden bisher eingehend durch UV/VIS- und CD-Spektroskopie, AFM und Viskositätsmessungen untersucht.^[28] Dabei konnten kinetische und thermodynamische Prozesse der Selbstaggregation verfolgt werden^[34, 151] (Abb. 4-33).

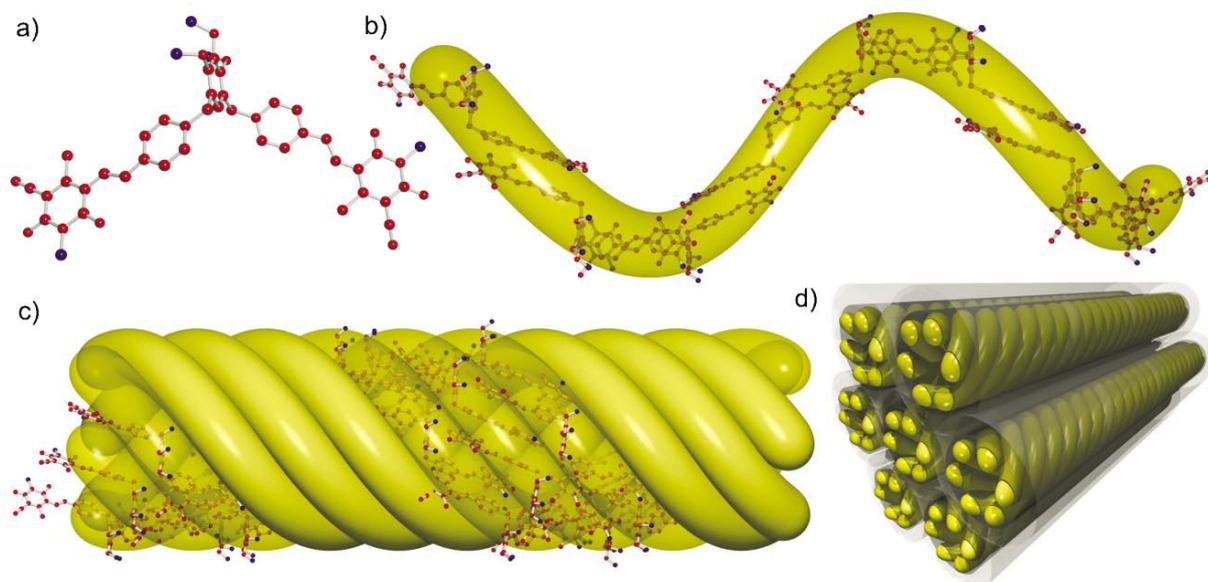


Abb. 4-33: Verlauf der supramolekularen Aggregation von Bis-Merocyanin **21**, ausgehend von einer kraftfeldoptimierten Molekülstruktur (a) über die Bildung eines helikalen supramolekularen Polymers durch antiparallele Aggregation der dipolaren Merocyanine (b) bis hin zu stabförmigen H-Aggregaten aus sechs ineinander gewundenen polymeren Ketten (c) bzw. der hexagonalen Anordnung dieser Bündel (d). Dabei weisen alle Tridodecyloxyphenyl-Einheiten, welche zur einfacheren Darstellung und Berechnung durch Methylgruppen ersetzt wurden, nach außen.^[28, 152, 153]

Des Weiteren konnte durch Zugabe eines chiralen Bis-Merocyanins zu achiralen **21** homochirale supramolekulare Aggregate erzeugt werden (*Majority-Rules-Effekt*).^[154, 155]

Beim dipolaren Merocyanin **PYOP** konnte durch EOA-Spektroskopie eine Abhängigkeit der Aggregationskonstante von der Feldstärke des externen elektrischen Feldes experimentell nachgewiesen werden.^[40] Ob auch bei den supramolekularen Aggregaten (**H**) von **21** eine Veränderung des Gleichgewichts im elektrischen Feld zu beobachten ist, sollte durch Messen der Elektrochromie überprüft werden.

Diese Aggregate bilden sich in unpolaren Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen im Laufe mehrerer Tage aus und können im UV/VIS-Spektrum durch eine zur Monomeren- und Dimeren-Bande hypsochrom verschobenen schmalen und intensiven Bande, welche durch eine

Exziton-Kopplung der Merocyanine entsteht, mit Hilfe der CD-Spektroskopie identifiziert werden. Diese Prozesse wurden intensiv von Dipl.-Chem. A. Lohr^[34, 151, 153-155] untersucht. Die meisten Analysen wurden dabei in einer Mischung aus Methylcyclohexan und Tetrahydrofuran (7:3) durchgeführt. Bei Proben gleicher Zusammensetzung wurde im elektrischen Feld der EOA-Messzelle eine Abscheidung der Verbindung auf der Oberfläche der Hochspannungselektrode innerhalb weniger Stunden beobachtet, welche bisher noch nicht erklärt werden kann.

Deswegen wurden alle weiteren Messungen mit dem EOA-Spektrometer nur an Proben in reinem Methylcyclohexan durchgeführt, die diese Abscheidung nicht zeigten. Hier verlief die supramolekulare Aggregation sehr langsam und dementsprechend musste bis zu einer Woche gewartet werden, bis sich keine Veränderungen im UV/VIS-Spektrum mehr zeigten. Die Messsignale der höheren Aggregate waren so groß, dass schon bei 5.5 kV Gleich-, 9.8 kV Wechselspannung und dem geringsten Sensitivitätsbereich (500 mV) sowie der kleinsten Verstärkung nach dem Bandpass (VI) gerade noch keine Überlastung des Lock-Ins mehr vorlag. Das unter diesen Bedingungen erhaltene EOA-Spektrum ist in Abb. 4-34 abgebildet:

Es ist ein deutlicher Wechsel des Vorzeichen zwischen negativer, positiver und negativer Elektrochromie bei 542.5 nm und 503.4 nm zu beobachten, wobei diese Bereiche in etwa denen bei der Aggregations-Kinetik beobachteten Bandlagen des Monomeren (M), Dimeren (D) und der höheren Aggregate (H) entsprechen. Dabei zeigt das EOA-Spektrum nicht den charakteristischen Verlauf, der bei der Aufspaltung von Dimeren des **PYOP**'s im elektrischen Feld beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 4.7.6, S. 520 und Wortmann et al.^[40, 41]). Ein Unterschied zwischen der Lage der Maxima des EOA- zum UV/VIS-Spektrums ist nicht festzustellen, so dass die Dipoldifferenz sehr klein sein muss.

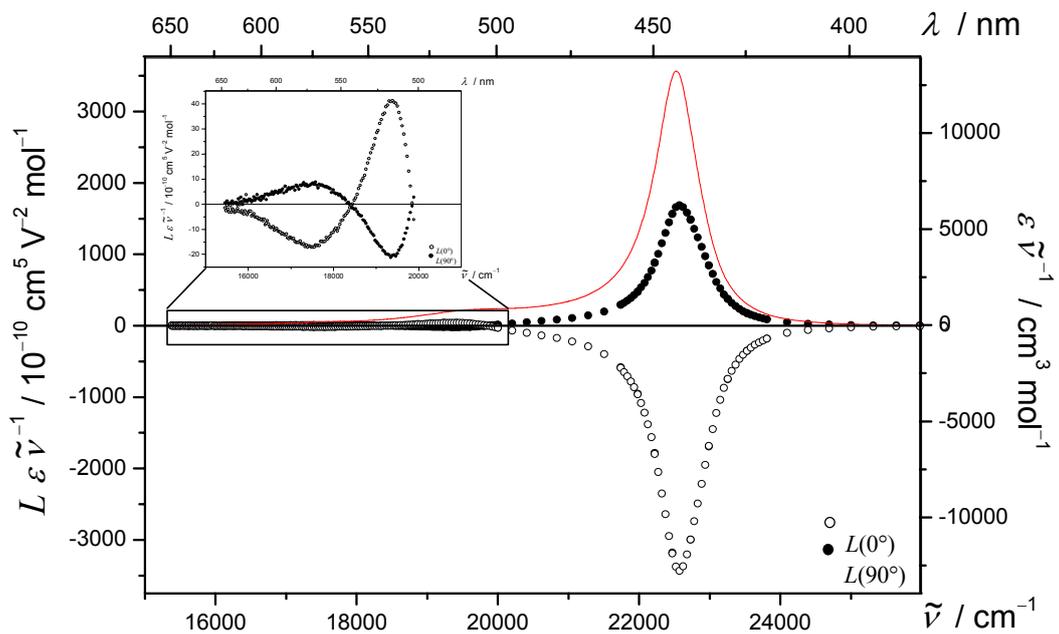


Abb. 4-34: EOA- ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) und UV/VIS-Spektrum (—) des Bis-Merocyanines **21**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

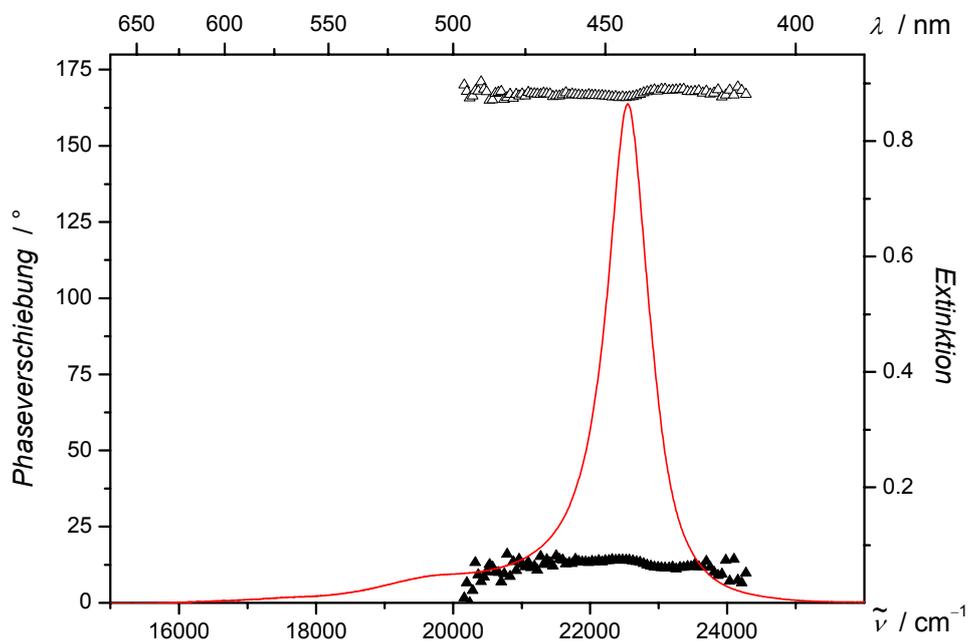


Abb. 4-35: Die relative Phasenverschiebung zwischen Mess- und Referenzsignal für Messpunkte bei einem Azimut $\varphi = 0^\circ$ (\triangle) bzw. 90° (\blacktriangle) des Lichts sowie das UV/VIS-Spektrum (—) des Bis-Merocyanines **21**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Ein interessantes Phänomen stellt die Phasenverschiebung von 10° bis 20° zwischen Mess- und Referenzsignal des Funktionsgenerators dar. Bei anderen Messungen, besonders mit so großen Signalen, wurden bisher Verschiebungen zwischen 0 - 5° beobachtet (Abb. 4-35). Dieser Befund war reproduzierbar, konnte aber bisher noch nicht interpretiert werden.

Die Linearkombinationen L_p und L_s (Abb. 4-36) zeigen deutliche Abhängigkeiten von der Wellenzahl, so dass auf mehrere sich überlagernde Übergänge einer oder mehrerer Spezies in Lösung geschlossen werden muss. Außerdem zeigen sich unterschiedlich große Werte in den Bereichen des Monomeren (**M**), Dimeren (**D**) und der höheren Aggregate (**H**), welche für den Übergang **H** mit Werten von $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ noch nie beobachtete Größen erreichen.

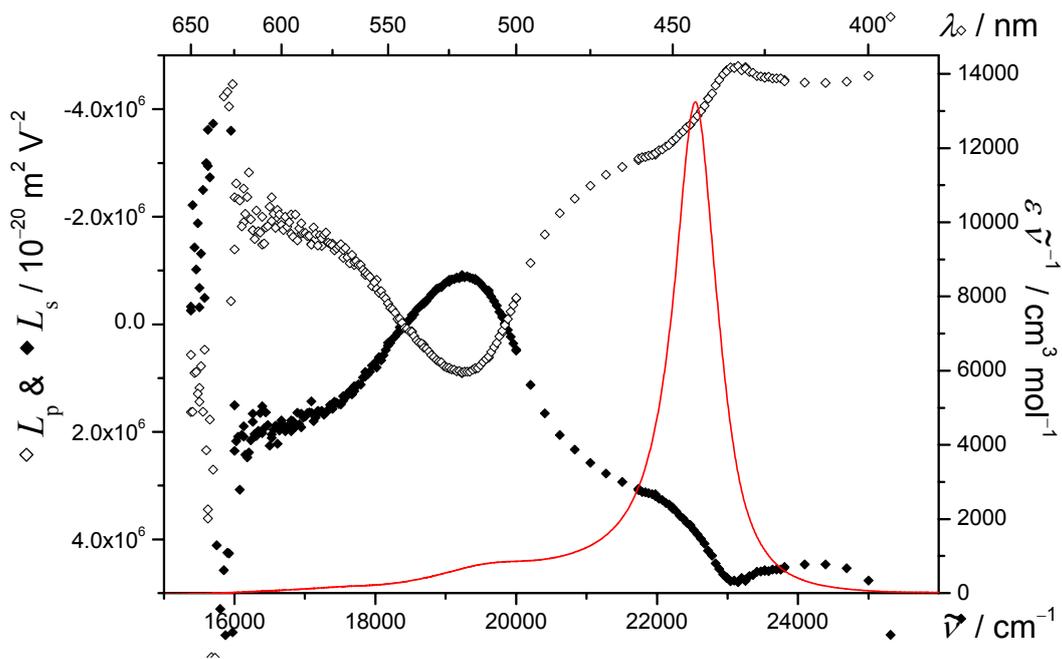


Abb. 4-36: UV/VIS-Spektrum (—) sowie die Linearkombinationen L_p (◇) und L_s (◆) des Bis-Merocyanines **21**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

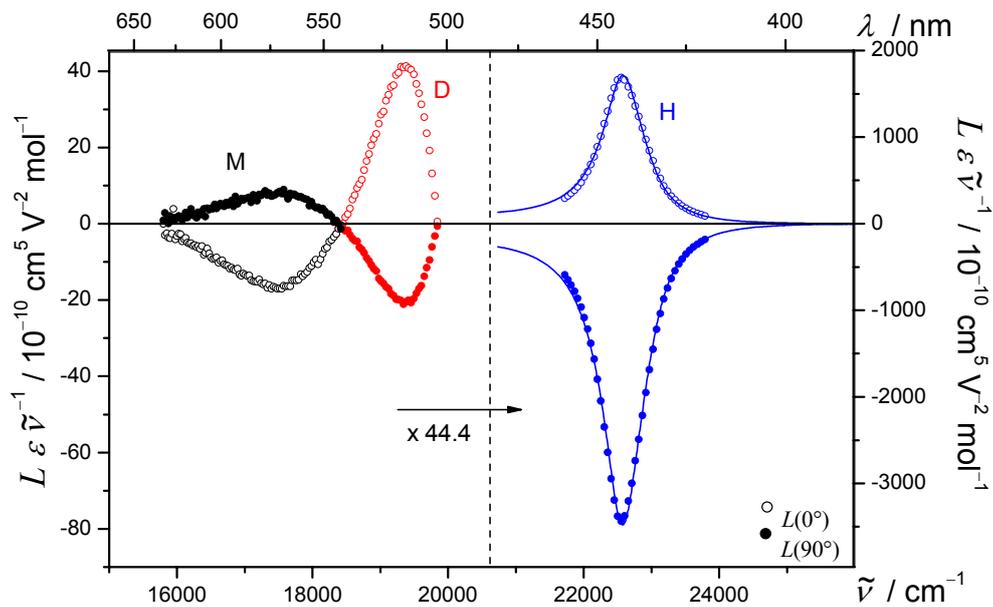


Abb. 4-37: EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet), unterteilt in die Bereiche des Monomeren (M: \circ , \bullet), Dimeren (D: \circ , \bullet) und der höheren Aggregate (H: \circ , \bullet) des Bis-Merocyanines **21**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K. Dabei sind M und D zur besseren Veranschaulichung um einen Faktor 44.4 vergrößert dargestellt.

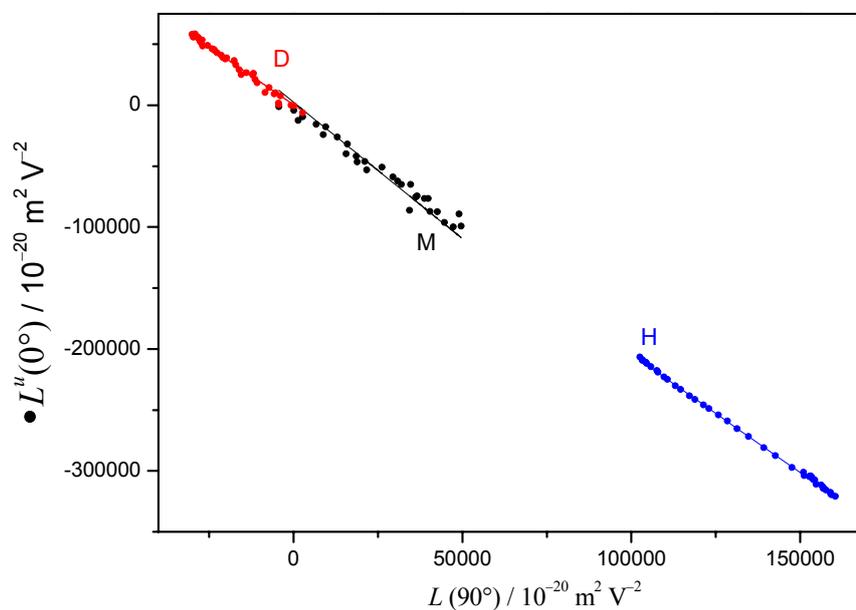


Abb. 4-38: Auftragung von $L''(0^\circ)$ (\circ) gegen $L(90^\circ)$ des Bis-Merocyanines **21**, unterteilt in die Bereiche des Monomeren (M: \bullet), Dimeren (D: \bullet) und der höheren Aggregate (H: \bullet), gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Die Analyse des EOA-Spektrums (Abb. 4-37) des Bis-Merocyanines **21** in Methylcyclohexan bei 298 K der höheren Aggregate war auf Grund der Unkenntnis der Bandenformen der langwelligen Übergänge im Bereich **M** und **D**, obwohl sich auch dort eindeutige Linearitäten bei der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zeigen, nicht durchführbar (Abb. 4-38). Demzufolge wurde nur der kurzwelligste Übergang **H** der höheren Aggregate untersucht (Abb. 4-37), wobei sich für alle Bereiche gleiche, sonderbarer Weise negative, Werte für V^{L^0/L^90} von -1.96 finden.

Entsprechend der negativen Elektrochromie sowie der Größe der Linearkombination L_p im Bereich **H** führt die multilineare Regression des EOA-Spektrums zu einem negativen und bisher noch nie erhaltenen Wert von -3889646 für den elektrooptischen Koeffizienten E (Tabelle 4-8).

F , wie auch H und I , ist im Rahmen seiner Fehler Null, so dass keine Dipoldifferenz $\Delta\mu^\perp$ bei optische Anregung auftreten kann. Die Alternative, dass eine Orientierung nahe 90° zwischen μ_g und $\Delta\mu$ vorliegt, kann auf Grund der C_2 -Symmetrie der Helix ausgeschlossen werden. Berechnet man nach dem Standardverfahren das Dipolmoment μ_g^\perp , obwohl sich sicherlich viele der Modellannahmen nicht auf ein helikales supramolekulares Aggregat **H** übertragen lassen, so ist dessen Wert von ca. $430 \cdot 10^{-30}$ C m zwar beeindruckend, aber auch höchst unwahrscheinlich.

Da die Supramolekularen Aggregate des Bis-Merocyanines **21** eine helikale Struktur ausbilden, können sie bestenfalls eine C_2 -Symmetrie besitzen, so dass die Dipolübergangsmomente μ_{ag} nur parallel oder senkrecht zur C_2 -Achse orientiert sein können, wohingegen das Dipolmoment μ_g parallel zu ihr liegen muss (Abb. 4-39).

Tabelle 4-8: Ergebnisse der Analyse des UV/VIS- und des EOA-Spektrums des Bis-Merocyanines **21**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K im Bereich der höheren Aggregate.

Substanz	21
Bande	H
λ_{ag}	443.6
$\tilde{\nu}$	22542.8
$\varepsilon^*)$	29850.8
$\mu_{\text{ag}}^*)$	1576.2
<i>D</i>	-2654 ± 7807
<i>E</i>	-3889646 ± 46840
<i>F</i>	-754 ± 7583
<i>G</i>	68656 ± 7583
<i>H</i>	1177 ± 7400
<i>I</i>	-3419 ± 7400
μ_{g}^{\perp}	427.8 ± 5.2
μ_{a}^{\perp}	427.3 ± 2.0
$\Delta\mu^{\perp}$	-0.4 ± 2.0
$V^{F,G}$	-1.95 ± 0.53
$Q^{F,G}$	-91 ± 120
$W^{E,D,F,G}$	-9568

*) bezogen auf die Einwaage

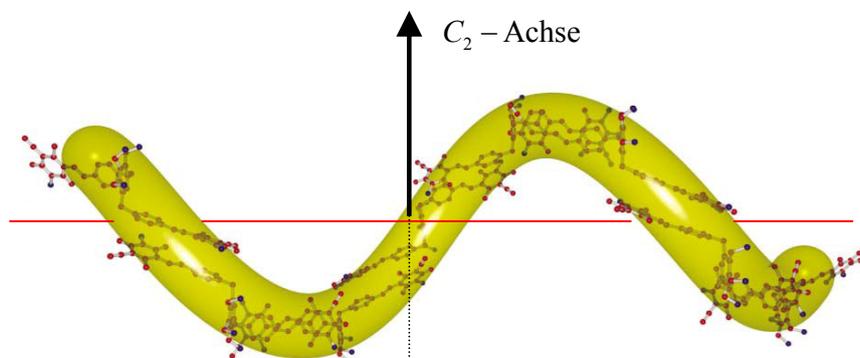


Abb. 4-39: Eine Helix aus Bis-Merocyanin **21** als Grundbaustein der höheren Aggregate **H**.^[28, 152, 153]

Wie ein derart großes Dipolmoment μ_g^\perp aus ineinander verdrehten Helices von Bis-Merocyaninen **21** resultieren soll, ist nicht leicht nachzuvollziehen, so dass weitere Untersuchungen dieses Systems sowie die Aufklärung der anormalen Phasenverschiebung zwischen Mess- und Referenzsignal zuerst überprüft und verstanden werden muss, bevor ausgeschlossen werden kann, dass nicht ein anderes Phänomen Ursache für die extrem große Elektrochromie ist.

4.3.1.4 Tautomere von Porphycen **WA1** und Tetraazaannulen **WA2**

Das Porphycen **WA1** und das Tetraazaannulen **WA2** wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Waluk vom Institut für Physikalische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Warschau bereitgestellt (Abb. 4-40):

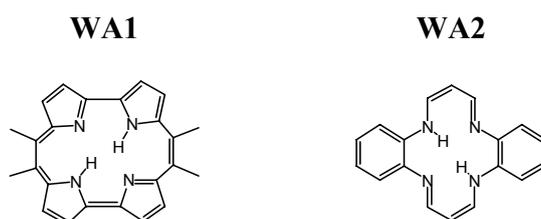


Abb. 4-40: 9,10,19,20-Tetramethyl-porphycen **WA1** und Tetraazaannulen **WA2**.

WA1 ist ein Homologes des Porphyrins und konnte erstmals in 1986 von Vogel^[156] synthetisiert werden. Diese Klasse von Verbindung ist wegen ihrer elektronischen Struktur^[119] sowie einer möglichen Anwendung in der Phototherapie^[120] von Interesse.

Bei der Untersuchung dieser Substanzklasse wurde ein schneller doppelter Protonentransfer im S_1 -Zustand, welcher einer Pseudorotation des Moleküles entspricht, durch die Depolarisation der Fluoreszenz^[157] orientierter Porphycene in Polymeren nachgewiesen. Zusätzlich wird im Rahmen dieser Phototautomerisierung des unpolares *trans*-Tautomers ein dipolares *cis*-Tautomer diskutiert, für dessen Existenz sich bisher nur durch NMR-Spektroskopie im Kristall^[158] Indizien ergaben (Abb. 4-41):

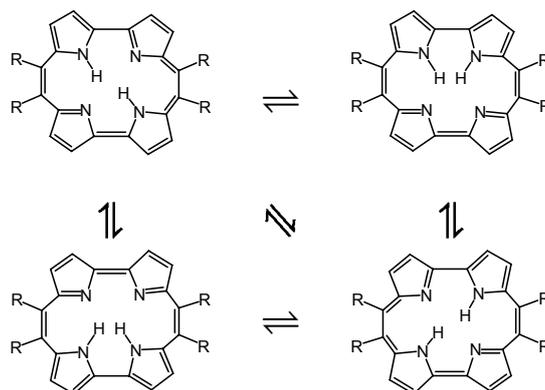


Abb. 4-41: Tautomerisierung der Porphycene.

Im UV/VIS-Spektrum zeigen sowohl das Porphycen **WA1** als auch das Tetraazaannulen **WA2** mehrere strukturierte Banden, wobei für ein Derivat von **WA1** ($R = n\text{Pro}$) die Orientierungen der dazugehörigen Dipolübergangsmomente für das *trans*-Tautomer in Bezug auf das Molekülgerüst von Waluk et al.^[157] bestimmt wurden (Abb. 4-42, vgl. Abb. 4-43).

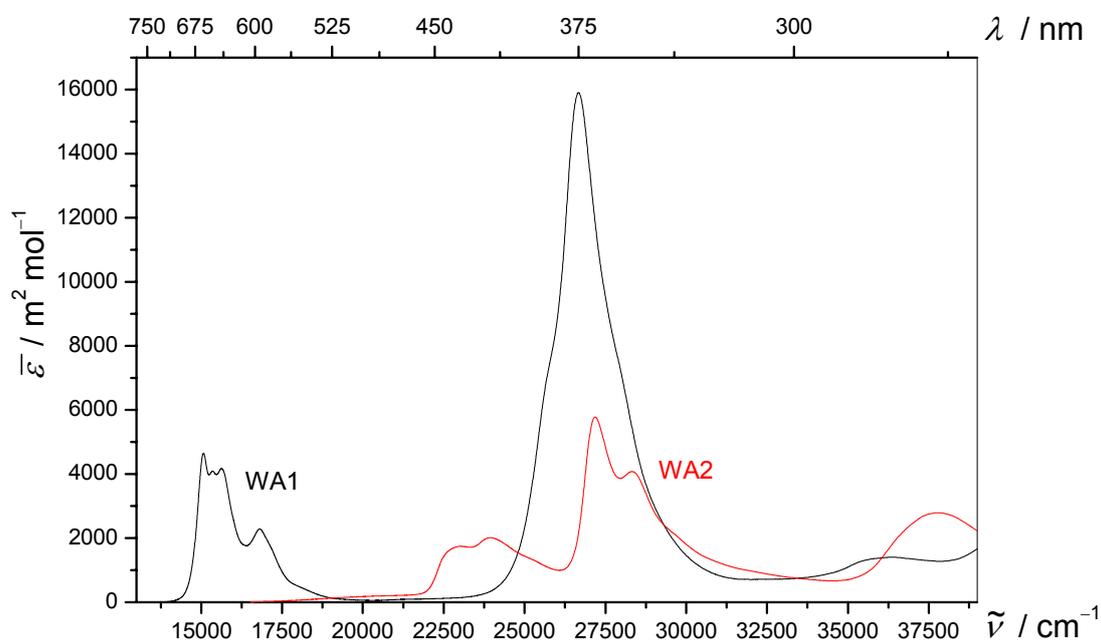


Abb. 4-42: UV/VIS-Spektren der Verbindungen **WA1** (—) und **WA2** (—), gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Mit Hilfe der EOA-Spektroskopie wurde versucht, erstmals in Lösung das polare *cis*-Tautomer nachzuweisen. Hierfür wurde die Elektrochromie der jeweils intensivsten Absorptionsbande bei ca. 375 nm bestimmt (Abb. 4-44). Diese Absorptionsbande setzt sich nach Waluk et al.^[157] aus zwei sich überlagernden Übergängen unterschiedlicher Polarisierung zusammen (Abb. 4-43):

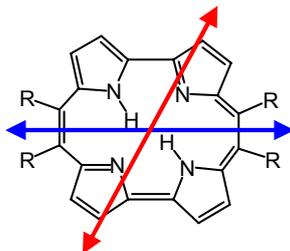


Abb. 4-43: Orientierung der zu den Absorptionsbanden bei 25400 cm^{-1} (\leftrightarrow) und 26500 cm^{-1} (\leftrightarrow) gehörenden Dipolübergangsmomente der *trans*-Form eines Porphycens mit $R = n\text{Pro}$.^[157]

Auf Grund der kleinen Messsignale bei der EOA-Spektroskopie mussten längere Integrationszeiten von bis zu zwei Minuten bei der Bestimmung jedes Messpunkts verwendet werden, so dass die Probe ca. 20 Stunden dem elektrischen Feld ausgesetzt war, um ein Spektrum entsprechend Abb. 4-44 zu erhalten. In diesem Zeitraum zersetzten sich höchstens 10 % der zu untersuchenden Substanz. Für beide Verbindungen findet man im ganzen untersuchten Spektralbereich eine positive Elektrochromie, welche den Bandenformen des UV/VIS-Spektrums ähneln, die Strukturen aufweisen (Abb. 4-44).

Eine multilineare Anpassung war nur bei dem Porphycen **WA1** erfolgreich (Abb. 4-45), wobei zwei sich überlagernde unterschiedlich polarisierte Übergänge identifiziert werden konnten, wie auf Grund der Untersuchungen von Waluk et al.^[157] zu erwarten war. Ferner liegt das Maximum des EOA-Spektrums bei einem Azimut von $\varphi = 0^\circ$ bathochrom zu dem des UV/VIS-Spektrums verschoben.

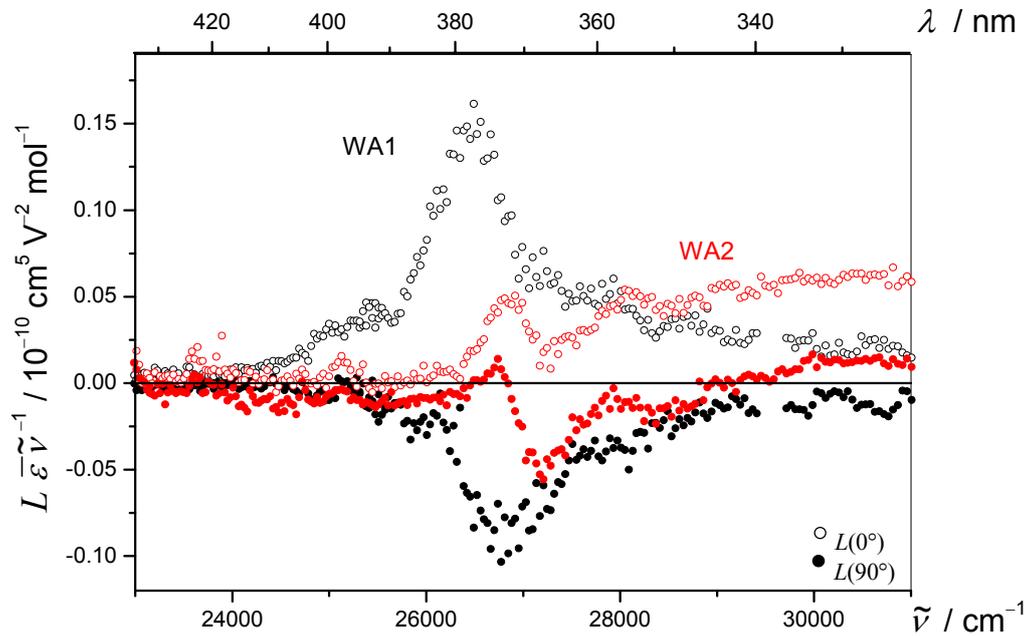


Abb. 4-44: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Verbindungen WA1 (\circ , \bullet) und WA2 (\circ , \bullet), gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

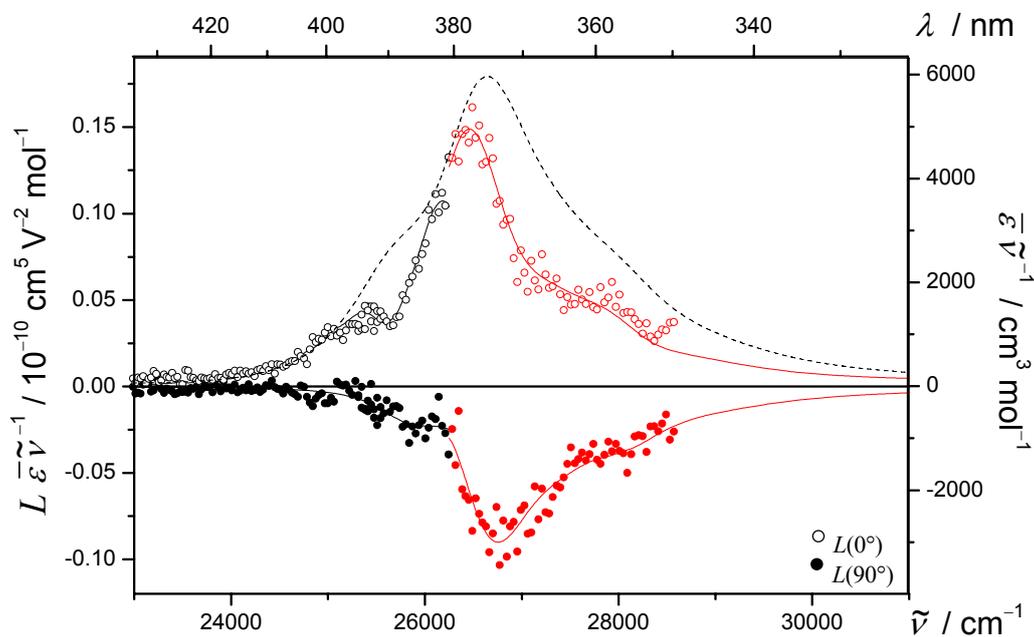


Abb. 4-45: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet), unterteilt in zwei Bereiche der untersuchten Bande (I: \circ , \bullet ; II: \circ , \bullet) des Porphycens WA1, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Für beide identifizierten Übergänge lassen sich wellenzahlunabhängige Linearkombinationen $L_p^{t,u}$ erhalten, welche eine deutliche Streuung um den Wert $(E-6D)$ der mittels Analyse der EOA-Spektren bestimmten elektrooptischen Koeffizienten zeigen. $(E-6D)$ ist für beide Bereich nicht gleich, so dass die beiden Dipolübergangsmomente eine unterschiedliche Orientierung zum Dipolmoment oder zur Achse der größten Polarisierbarkeit des Moleküles besitzen müssen, falls $\mu_g = 0$ bzw. sehr klein ist. Dies bestätigt die Ergebnisse der Untersuchungen von Waluk et al. (Abb. 4-46, vgl. Abb. 4-43):

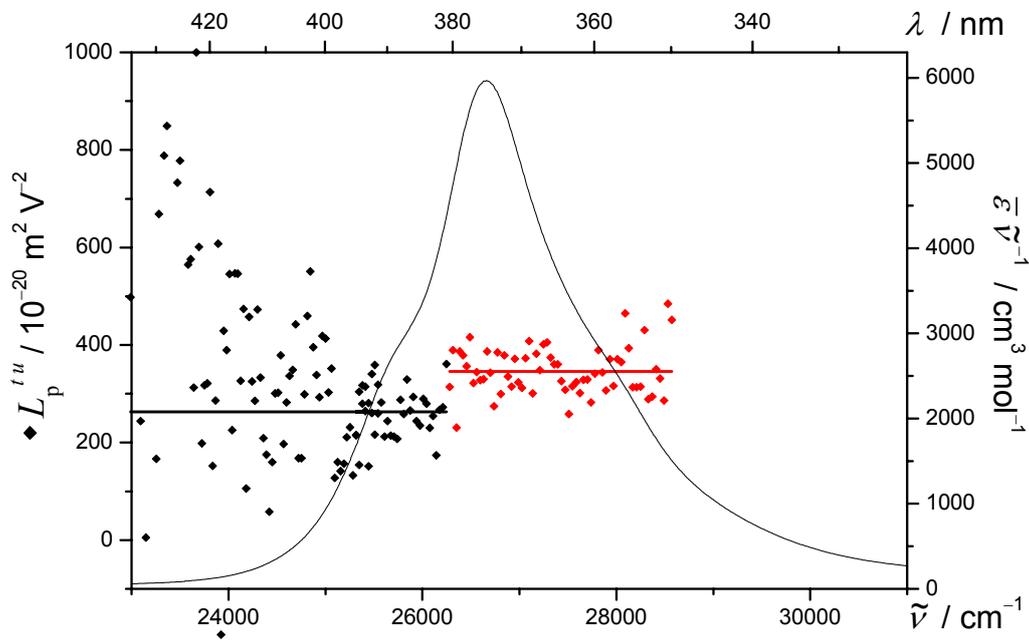


Abb. 4-46: UV/VIS-Spektrum (---), $L_p^{t,u}$ (\diamond) und $(E-6D)$ (—), unterteilt in zwei Bereiche der untersuchten Bande (I: \blacklozenge , —; II: $\color{red}\blacklozenge$, —) des Porphycens WA1, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Die multilinearen Regressionen in beiden Bandenabschnitten führen entsprechend

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) E(\tilde{\nu}) = \sum_{i=cis,trans} L_i(\tilde{\nu}, \varphi) \varepsilon_i(\tilde{\nu}) c_i d, \quad (12.14)$$

bzw.

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) \bar{\varepsilon} \tilde{\nu}^{-1} = \sum_{i=cis,trans} [A_i(\varphi) + B_i(\varphi) t_i(\tilde{\nu}) + C_i(\varphi) u_i(\tilde{\nu})] \frac{c_i}{c_0} \varepsilon_i(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1}, \quad (12.15)$$

zu Mittelwerten der elektrooptischen Parameter, die mit der Konzentration der unterschiedlichen Tautomere von **WA1** gewichtet sind. Bei der Analyse der $L(\varphi, \tilde{\nu})$ muss von der berechtigten Annahme ausgegangen werden, dass die Bandenformen der *cis*- bzw. *trans*-Form sich nicht wesentlich unterscheiden:

$$\varepsilon_{trans}(\tilde{\nu}) = \varepsilon_{cis}(\tilde{\nu}). \quad (12.16)$$

In Tabelle 4-9 sind die durch die multilinearen Regressionen der beiden Bandenbereiche erhaltenen elektrooptischen Koeffizienten für die beiden Teilbereiche sowie die charakteristischen Größen der intensivsten Absorptionsbande bei 26500 cm^{-1} des UV/VIS-Spektrums zusammengestellt. Gemäß den Näherungen Gl. (12.16) wurden dabei $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ aus der Gesamtbande für die Anpassung verwandt.

Tabelle 4-9: Ergebnisse der Analyse des UV/VIS- und des EOA-Spektrums des Porphycens **WA1**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Substanz Bande	WA1	
	I	II
λ_{ag}	375.1	
$\tilde{\nu}$	26659.6	
$\bar{\varepsilon}$	15912.5	
μ_{ag}	38.4	
$\delta\alpha_0$	55.6 ± 0.1	
<i>D</i>	-1 ± 6	-4 ± 3
<i>E</i>	259 ± 34	322 ± 16
<i>F</i>	16 ± 10	30 ± 7
<i>G</i>	4 ± 10	20 ± 7
<i>H</i>	20 ± 8	7 ± 10
<i>I</i>	42 ± 8	-9 ± 10
$V^{F,G}$	0.86 ± 1.30	1.82 ± 1.10
$Q^{F,G}$	0.25 ± 0.57	0.69 ± 0.49
$W^{E,D,F,G}$	24.8	43.1

In beiden Bandenabschnitten finden sich entsprechend der positiven Elektrochromie des EOA-Spektrums positive Werte für $(E - 6D)$. Der elektrooptische Koeffizient D ist fast Null, so dass die Beiträge durch die Feldabhängigkeit beider Dipolübergangsmomente nicht relevant sein können. $(E - 6D)$ setzt sich gemäß Gl. (12.17) aus den Beiträgen der Polarisierbarkeiten und der Dipolterme der *cis*- und *trans*-Formen des Porphycens **WA1** zusammen:

$$(E - 6D)_i = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 \left[3(\tilde{\mathbf{m}} \boldsymbol{\mu}_g)^2 - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g \boldsymbol{\mu}_g + 3k_B T (\tilde{\mathbf{m}} \underline{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{m}) - sp(\underline{\boldsymbol{\alpha}}) \right]_i \frac{c_i}{c_0}. \quad (12.17)$$

Da die *trans*-Form des Porphycens aus Symmetriegründen kein Dipolmoment besitzen sollte, sind alle Beiträge zum Wert $(E - 6D)$ auf den Dipolterm der dipolaren *cis*-Formen und den Polarisierbarkeitstermen der *cis*- und *trans*-Formen zurückzuführen. Die Anteile der Terme am Gesamteffekt werden durch das Konzentrationsverhältnis gewichtet.

Die Steigung $V^{F,G}$ ist jeweils deutlich kleiner als drei, was auf einen Winkel α zwischen $\boldsymbol{\mu}_g$ bzw. dem induzierten Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$ und $\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}$ schließen lässt. Auf Grund der Größe der Koeffizienten F und G sowie ihrer Fehler, ist die Aussagekraft schwer zu beurteilen. Die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zeigt eine zu große Streuung, so dass zum Vergleich keine zuverlässigen Werte für $V^{L0/L90}$ bestimmt werden können.

Zur weiteren Auswertung müsste zuerst das Konzentrationsverhältnis bekannt sein. Zum ersten ist auf Grund der Untersuchungen von Waluk et al. anzunehmen, dass dieses Verhältnis für die *cis*-Form klein ist. Zum zweiten müsste die Größe der Polarisierbarkeitsterme abgeschätzt werden. Die Anisotrope der Polarisierbarkeit lässt sich durch das UV/VIS-Spektrum der untersuchten Bande zu $\delta\alpha_0 = 55.6 \cdot 10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$ abschätzen (Tabelle 4-10). Geht man in erster Näherung davon aus, dass:

$$\delta\alpha_0 \simeq (\tilde{\mathbf{m}} \underline{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{m}) \simeq sp(\underline{\boldsymbol{\alpha}}), \quad (12.18)$$

ist, so beläuft sich der Beitrag der Polarisierbarkeit pro Spezies auf $(E - 6D)^{\alpha} = 626 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$, was fast dem doppelt Wert der experimentell bestimmten Größe entspricht, wenn man den Faktor c_i/c_0 nicht berücksichtigt. Somit ist entweder die Polarisierbarkeit überschätzt worden oder ihr Beitrag wird durch eine negative Elektrochromie einer möglichen *cis*-Form des Porphycens vermindert.

In Tabelle 4-10 sind die berechneten molekularen Größen unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeitsbeiträge aufgelistet. Sie stellen einen mit den Konzentrationen gewichteten Mittelwert dar.

Tabelle 4-10: Molekulare Größen des Porphycens **WA1**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K nach Analyse des UV/VIS- und des EOA-Spektrums.

Substanz	WA1	
Bande	I	II
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	3.5 ± 0.3	4.0 ± 0.1
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	4.2 ± 0.5	5.5 ± 0.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	0.6 ± 0.5	1.5 ± 0.3

Nimmt man als obere Grenze dieses Verhältnis c_i/c_0 als eins an, dann ergeben sich unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeitseffekte, Dipolmomente $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ zwischen 3 bis $4 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ sowie eine kleine positive Dipoldifferenzen von $\Delta\mu^{\parallel}$ $0.6\text{-}1.5 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Dies hat sich schon durch die relative Lage des Maximums des EOA- zu dem des UV/VIS-Spektrum angedeutet. Allerdings sind die Beiträge der Polarisierbarkeiten bei derart kleinen $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ nicht unerheblich, so dass die Größe der Dipolmomente sicher überschätzt sind.^[159, 160]

Berücksichtigt man dagegen, dass die Konzentration der *cis*-Form klein im Verhältnis zu der *trans*-Form ist, dann müssen die Beiträge der *trans*-Form das bestimmende Element der experimentellen Messung sein.

Der Schluss, dass der Messeffekt nur durch einen Polarisierbarkeitsterm oder durch einen Dipolterm, bedingt durch das Vorliegen einer *cis*-Form, auftritt, beruht auf Annahmen, die durch

elektrooptische Messungen nicht überprüft werden können. Das Vorliegen einer positiven Elektrochromie bei **WA1** kann daher nicht als Indiz für eine Spezies mit Polarität in Lösung dienen.

Berücksichtigt man die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Orientierungen der Dipolübergangsmomente in der Molekülebene einer Verbindung, die anstelle der Methyl-*n*Propyl-Gruppen aufweist, von Waluk et al., dann könnte die Symmetrie des Moleküles durch mögliche Konformationen auf Grund der längeren Alkyl-Ketten vermindert sein, so dass auch das *trans*-Isomer ein Dipolmoment besitzt.

4.3.2 Chirale Moleküle mit Exziton-Kopplung

4.3.2.1 Bilirubin

Das β,β -Dimethyl-mesobilirubin-XIII α **LIG1** und das Dipyrrinon **LIG2** (auch Anthobilirubinate genannt) wurden von Prof. Dr. D. A. Lightner der Universität Nevada bereitgestellt (Abb. 3-11):

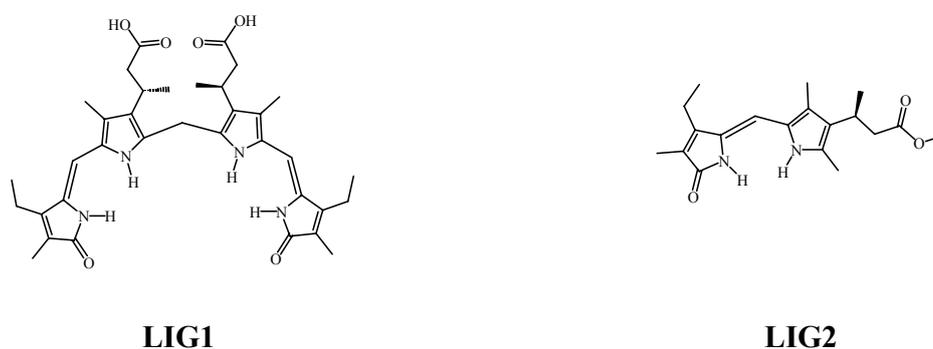


Abb. 4-47: β,β -Dimethyl-mesobilirubin-XIII α **LIG1** und Dipyrrinon **LIG2**.

Bilirubin-IX α ist ein lipophiler zytotoxischer Farbstoff, der als Abbauprodukt des Hämoglobins in der Milz gebildet wird. Nachdem es sich an Serumalbumin gebunden hat, wird es in der Leber zum Gallenfarbstoff umgewandelt, welcher genügend Löslichkeit in Wasser besitzt, um mit anderen Bestandteilen der Galle ausgeschieden zu werden.^[161] Das Bilirubin und seine Analogen besteht aus zwei durch eine Methylgruppe kovalent verknüpften Dipyrrinon-Gruppen entsprechend **LIG2**, welche über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung treten. Dennoch können diese Molekülteile frei rotieren, so dass von einer Vielzahl an Konformationen in Lösung ausgegangen werden muss. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen resultiert bevorzugt eine gefaltete Konformation des **LIG1**, bei der ein Diederwinkel von ca. 100° zwischen den Ebenen der beiden planaren Dipyrrinon-Gruppen vorliegt, wie anhand von Molekular-Dynamik-Rechnungen^[162, 163] und Röntgenstrukturanalysen^[164-166] einiger analoger Derivate^[167-170] bestätigt werden konnte. Die

Verbindungen **LIG1** und **LIG2** wurden mittels UV/VIS- und CD-Spektroskopie schon in isotropen und anisotropen Solventien in Bezug auf die Exziton-Kopplung der beiden Chromophore untersucht.^[122, 171]

Ihre UV/VIS-Spektren in 1,4-Dioxan bei 298 K zeigen eine deutliche CT-Bande im Bereich von 22-27000 cm^{-1} , welche auf der kurzwelligen Seite der Bande eine Schulter zeigen (Abb. 4-48). Die Banden der CT-Übergänge von **LIG1** und **LIG2** besitzen ungefähr gleiche Halbwertsbreiten von $\tilde{\nu}_{1/2} = 3600 \text{ cm}^{-1}$. Der molare dekadische Absorptionskoeffizient ε wie auch die integrale Absorption I_A ist bei **LIG2** wie erwartet halb so groß wie bei **LIG1**. Ferner liegt die langwelligste Bande von **LIG1** um 2100 cm^{-1} bathochrom zum Maximum der Absorption von **LIG2**.

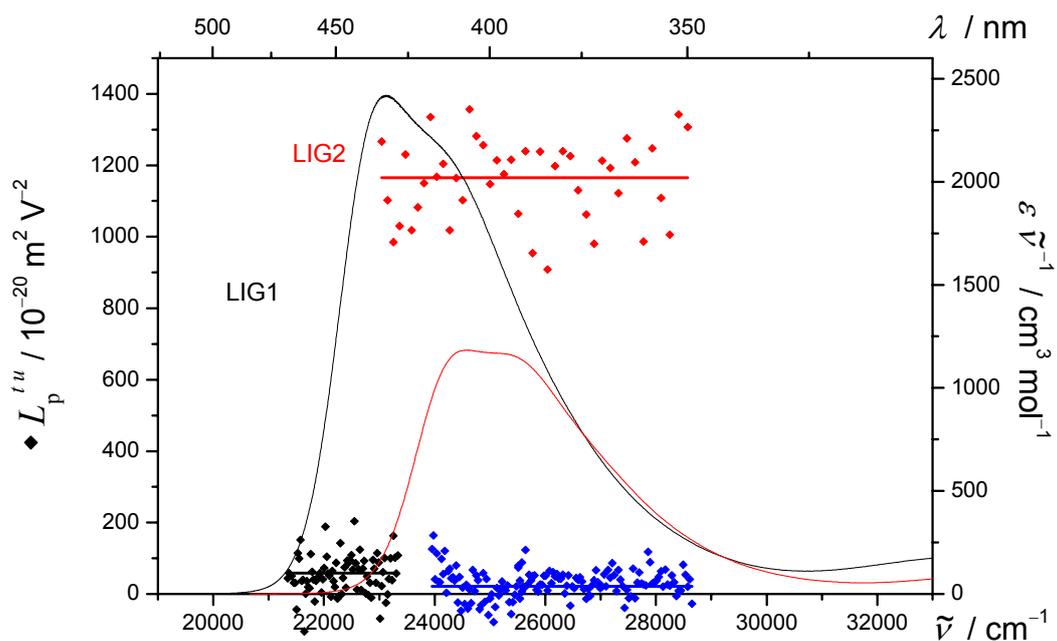


Abb. 4-48: UV/VIS-Spektren (---), die Linearkombination $L_p^{I,II}$ (◆) sowie $(E-6D)$ (—) der Banden der Verbindungen **LIG2** (---, ◆, —) und **LIG1** (---, I: ◆, —; II: ◆, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Die Elektrochromie beider Verbindungen ist im Bereich dieser CT-Banden positiv und die Maxima der EOA- im Vergleich zu denen der UV/VIS-Spektren liegen bathochrom, so dass eine positive Dipoldifferenz bei optischer Anregung auftreten muss (Abb. 4-49). Auf Grund der kleinen Messsignale von **LIG1** wurden längere Integrationszeiten von bis zu zwei Minuten bei der Detektion jedes Messpunkts benötigt, so dass die Verbindung ca. 32 Stunden dem elektrischen Feld ausgesetzt war, um ein Spektrum entsprechend Abb. 4-49 zu erhalten. In diesem Zeitraum zersetzten sich höchstens 10 % der zu untersuchenden Verbindung.

Während für **LIG2** bei der Analyse seines EOA-Spektrums alle Datenpunkte im untersuchten Spektralbereich verwendet werden konnten, zeigten sich bei **LIG1** ein systematischer Gang bei L_p (Abb. 4-48) sowie zwei lineare Trends bei der Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-50). Demzufolge müssen mindestens zwei sich überlagernde Übergänge an der untersuchten Absorptionsbande beteiligt sein (vgl. Anhang 7.5.4, S. 706).

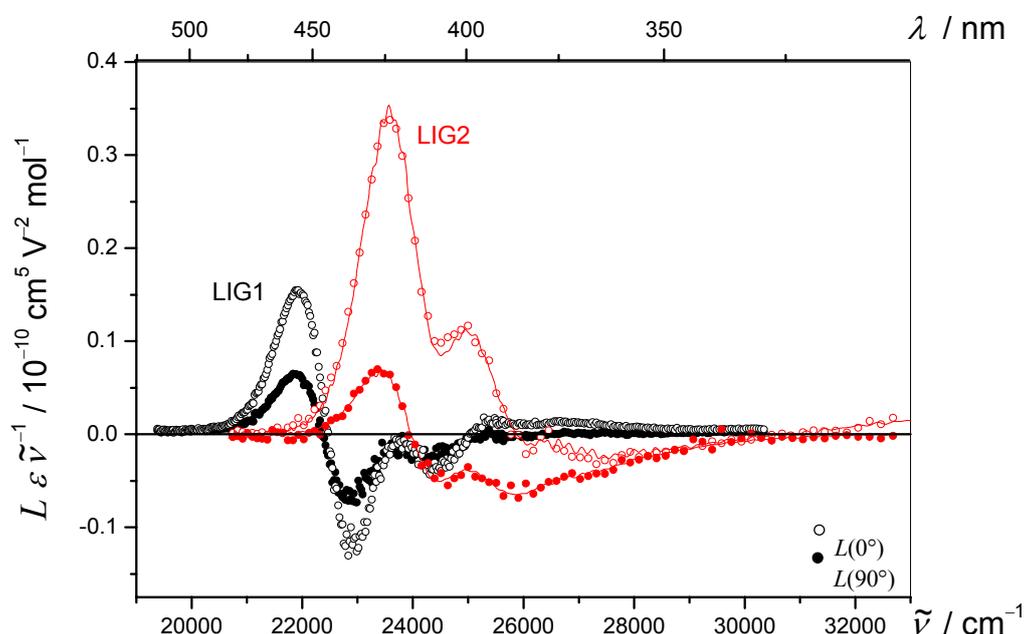


Abb. 4-49: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) und die multilineare Regression (—) der Verbindungen **LIG1** (\circ ; \bullet) und **LIG2** (\circ , \bullet , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

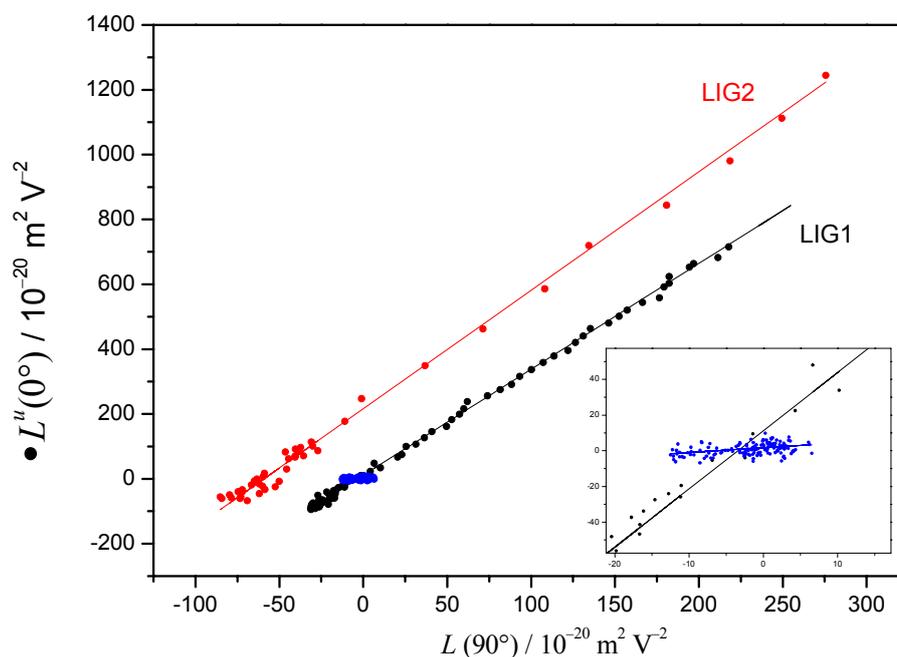


Abb. 4-50: Auftragung von $L''(0^\circ)$:● gegen $L(90^\circ)$ der Verbindungen **LIG1** (●,●) und **LIG2** (●), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Somit wurde die lang- und kurzwellige Flanke des EOA-Spektrums von **LIG1** separat angepasst und es ließen sich trotz der großen Streuung der Messpunkte klare Linearitäten von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ bzw. eine Wellenzahlunabhängigkeit von $L_p^{t,u}$ durch die Korrekturen mit den elektrooptischen Koeffizienten in beiden Bereichen erhalten (Abb. 4-48, Abb. 4-50). Wenn eine Mischung unterschiedlicher Konforme in Lösung des Bilirubins **LIG1** vorliegen, so müssen ihre Übergänge annähernd gleiche Bandenformen aufweisen. Dementsprechend lassen sich die durch die multilineare Regression erhaltenen Koeffizienten D bis I als Mittelwerte interpretieren.

Während die Analyse des EOA-Spektrums des Dipyrrinon **LIG2** zu einem Dipolmoment von $\mu_g^{\parallel} = 6.5 \cdot 10^{-30}$ C m und einer positiven Dipoldifferenz führt, finden sich nach Auswertung beider Bereiche der CT-Bande des Bilirubins **LIG1** nur verschwindend kleine Dipolmomente μ_g^{\parallel} (Tabelle 4-11). Entweder heben sich die Partialmomente der Dipyrrinone durch eine spezifische Konformation des Bilirubins im Mittel auf oder aber das Dipolübergangsmoment schließt mit μ_g einen Winkel nahe dem magischen Winkel von 54.7° ein, so dass bei der EOA-Spektroskopie

kein Signal zu finden ist. Dies würde jedoch der Vorstellung einer bevorzugten Konformation mit C_2 -Symmetrie widersprechen, deren Dipolübergangsmomente nach der Exziton Theorie nur parallel oder senkrecht zur C_2 -Achse liegen dürfen.^[122, 171]

Tabelle 4-11: Ergebnisse der Analyse der UV/VIS- und der EOA-Spektren der Verbindungen **LIG1** und **LIG2**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	LIG2		LIG1	
	I		I	II
λ_{ag}	395.4		431.2	
$\tilde{\nu}$	25290.8		23191.1	
ε	2946.1		5604.5	
I_A	480.3		961.3	
μ_{ag}	22.2		31.3	
D	26 ± 8		-19 ± 5	-
E	1322 ± 49		-57 ± 31	22 ± 46
F	814 ± 27		132 ± 10	37 ± 8
G	908 ± 27		139 ± 10	-8 ± 40
H	658 ± 83		603 ± 22	963 ± 63
I	607 ± 83		450 ± 22	836 ± 126
μ_g^{\parallel}	6.5 ± 0.2		1.5 ± 0.8	0.9 ± 0.7
μ_a^{\parallel}	29.0 ± 0.6		49.5 ± 3.5	3.8 ± 4.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	22.5 ± 0.7		48.1 ± 3.5	2.9 ± 4.3
c^2	0.274 ± 0.006		0.196 ± 0.008	0.477 ± 0.034
$V^{F,G}$	3.65 ± 0.45		3.27 ± 0.85	0.26 ± 1.15
$Q^{F,G}$	1.12 ± 0.17		1.05 ± 0.33	-0.21 ± 0.40
$W^{E,D,F,G}$	216.0		11.3	1.7
$V^{L0/L90}$	3.60 ± 0.04		3.24 ± 0.01	0.27 ± 0.05
$Q^{L0/L90}$	1.11 ± 0.01		1.05 ± 0.01	-0.21 ± 0.02
$W^{L0/L90}$	214.2 ± 3.5		11.4 ± 1.3	1.5 ± 0.3

4.3.2.2 Steroiddibenzoate **B1** und **B2**

Die Steroiddibenzoate **B1** und **B2** (Abb. 3-10) wurden von Prof. Dr. N. Berova des Institutes für Chemie der Columbia Universität zur Verfügung gestellt. Das Benzoat **B3** (*E2405*) wurde mit einer Reinheit von >99% von der Firma Aldrich bezogen und nicht weiter aufgearbeitet:

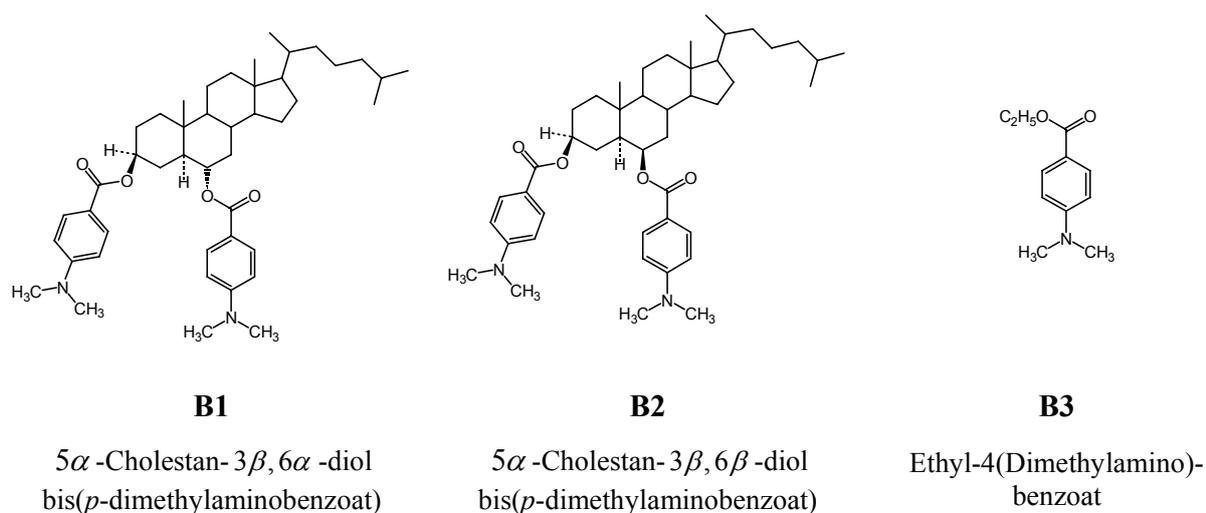


Abb. 4-51: Die Steroiddibenzoate **B1** und **B2** sowie die Modells substanz **B3**.

Harada et al.^[121] untersuchte 1974 die Exziton Wechselwirkung α -glykolischer Steroiddibenzoate mittels CD-Spektroskopie, um im Vergleich mit Rechnungen die Abhängigkeit der Rotationsstärke vom Abstand der beiden Chromophore zu bestimmen. Selbst bei großen Abständen ($>12 \text{ \AA}$) wurde ein bisignoides Signal im CD-Spektrum beobachtet und es konnten gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Theorie erzielt werden. Die absolute Konfiguration der organischen Moleküle ließ sich aus den CD-Spektren ablesen (Exziton Chiralitäts Methode^[172, 173]).

Da die Steroiddibenzoate **B1** und **B2** auf Grund der unterschiedlichen Orientierung der beiden dipolaren Chromophore und dementsprechend deren Partialmomenten verschiedene Polaritäten besitzen, sollte mit Hilfe der EOA-Spektroskopie versucht werden, die beiden Stereoisomere zu unterscheiden. Als Referenzsubstanz diene das Ethyl-4(Dimethylamino)-

benzoat **B3**, um die Größe der Partialmomente der beiden Chromophore von **B1** und **B2** zu bestimmen.

Die Absorptionsbanden des langwelligsten CT-Übergangs von **B1** und **B2** unterscheiden sich nur geringfügig in der Form und der Lage des Maximums. **B1** hat einen um ca. 10 % größeren molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (Abb. 4-52). ϵ des einfachen Benzoats **B3** beträgt wie erwartet ungefähr die Hälfte der Steroiddibenzoate **B1** und **B2** (Tabelle 4-12):

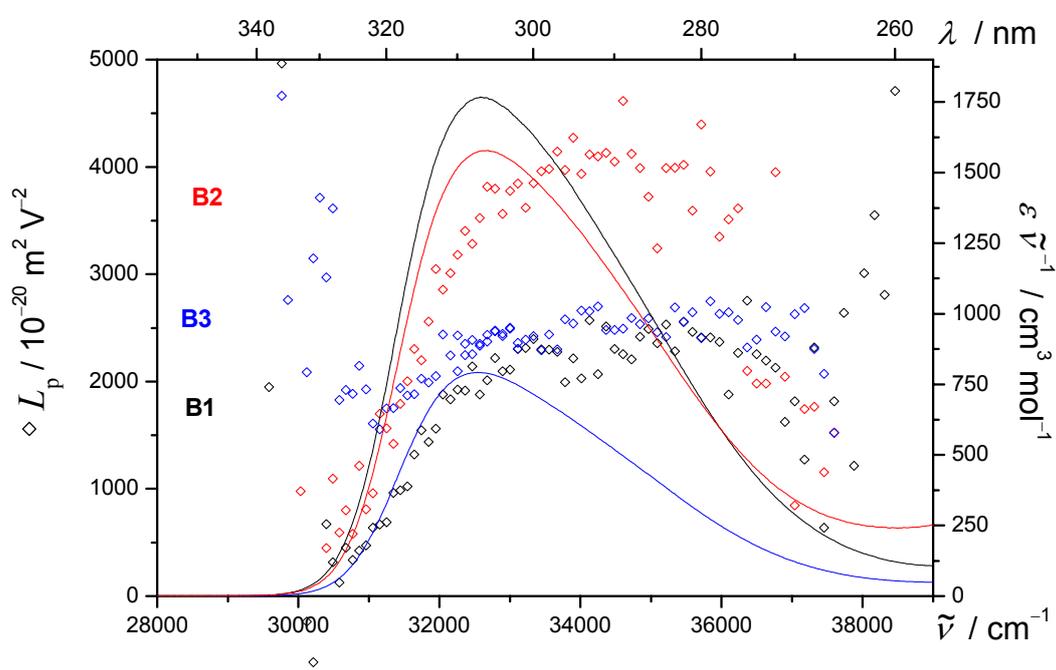


Abb. 4-52: UV/VIS-Spektren (—) und die Linearkombination L_p : \diamond der Verbindungen **B1** (—, \blacklozenge), **B2** (—, \blacklozenge) und **B3** (—, \blacklozenge), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Alle drei Verbindungen zeigen eine positive Elektrochromie (Abb. 4-53) und das Maximum des EOA-Spektrums liegt bathochrome zu dem des UV/VIS-Spektrums, so dass auf eine positive Dipoldifferenz zu schließen ist. Während ϵ beim Steroid **B1** größer als bei **B2** ist, findet sich im Kontrast dazu ein größeres $L\epsilon\tilde{\nu}^{-1}$ für **B2**, so dass es das größere Dipolmoment besitzen muss. Dies bestätigt sich auch beim Vergleich der Größe der Linearkombination $L_p^{t,u}$ bzw. $(E-6D)$ der untersuchten Verbindungen (Abb. 4-54). Der Betrag von $(E-6D)$ ist für **B2** größer, für **B1**

sogar kleiner, als der Wert der Referenzsubstanz **B3**. Außerdem lassen sich bei den Dibenzoaten keine multilinearen Anpassungen über die gesamte Absorptionsbande durchführen, da die Wellenzahlunabhängigkeit von L_p und die Linearität der Auftragung $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ nicht für den gesamten Bereich der Bande gegeben sind (vgl. Abb. 4-52 mit Abb. 4-54).

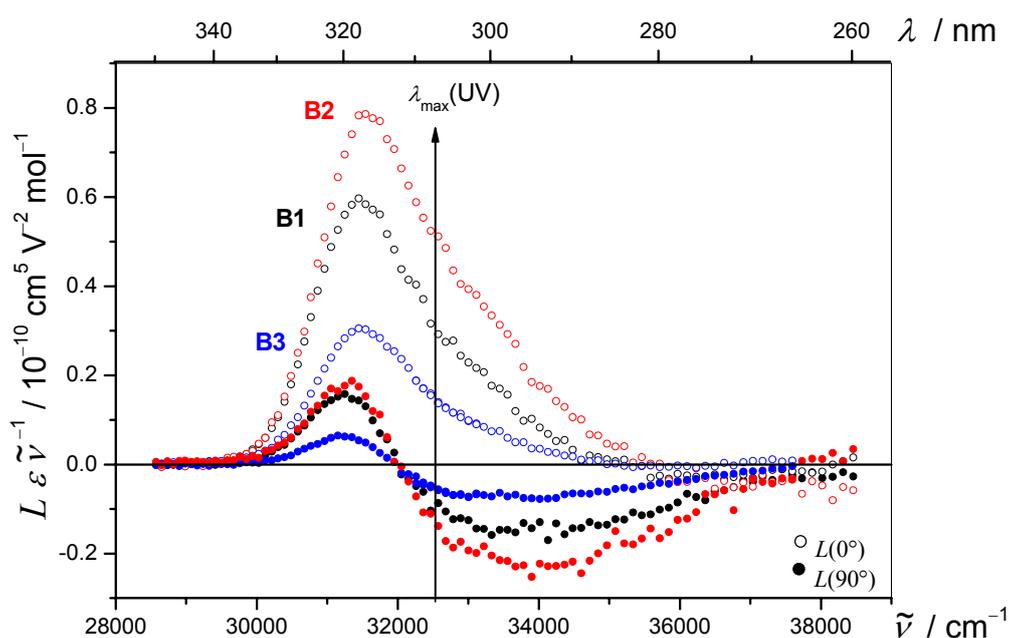


Abb. 4-53: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Verbindungen **B1** (\circ ; \bullet), **B2** (\circ , \bullet) und **B3** (\circ , \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Es müssen somit mindestens zwei unterschiedlich polarisierte Übergänge zu den untersuchten CT-Banden der Verbindungen **B1** und **B2** beitragen, was das einzige Indiz für die mittels CD-Spektroskopie nachgewiesene Exziton-Kopplung der beiden Anregungszustände der Benzoate in den Steroiddibenzoaten darstellt. Eine separate Analyse der kurzwelligen Flanke des EOA-Spektrums war nicht erfolgreich. Vermutlich ist der zweite Übergang auf Grund der deutlichen Überlagerung und der geringeren Intensität, die nach Abschätzung nur ein Fünftel bis ein Achtel des ersten Übergangs betragen kann, nicht besser mit EOA-Spektroskopie aufzulösen.

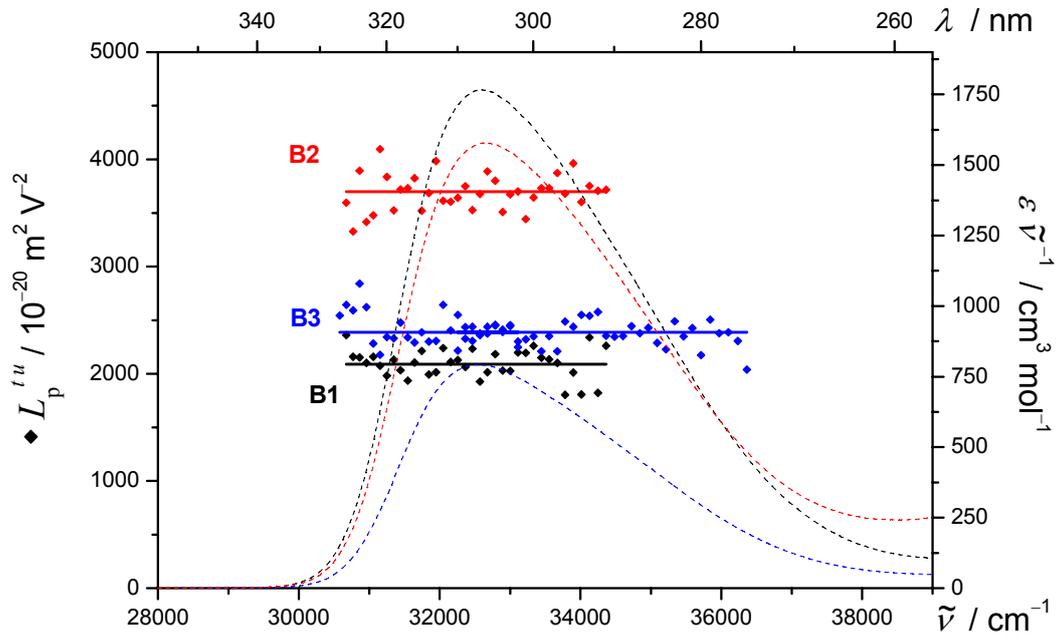


Abb. 4-54: UV/VIS-Spektren (---), die Linearkombination L_p^u : \blacklozenge sowie $(E-6D)$:— der Verbindungen **B1** (---, \blacklozenge , —), **B2** (---, \blacklozenge , —) und **B3** (---, \blacklozenge , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

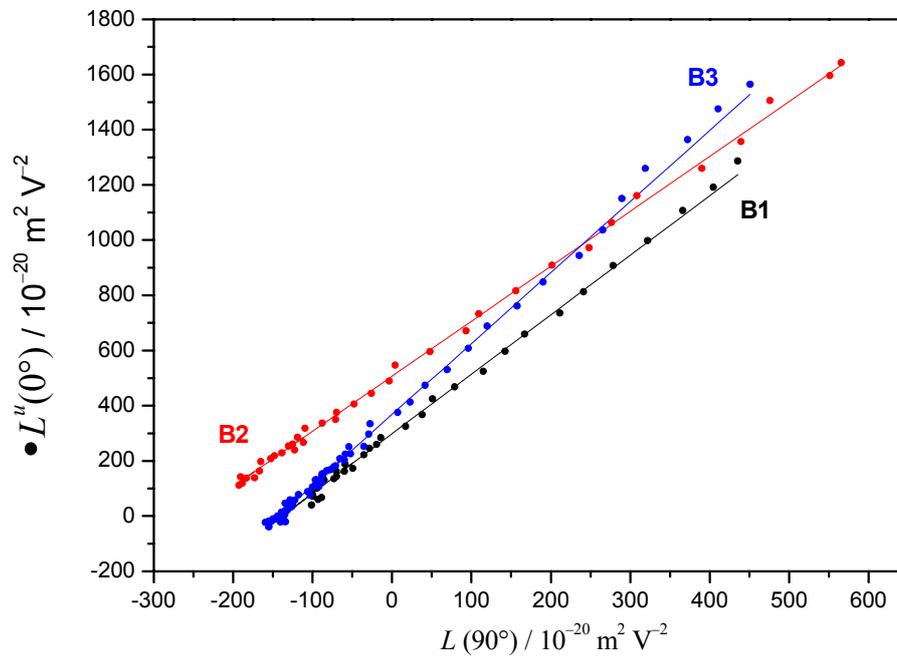


Abb. 4-55: Auftragung von $L^u(0^\circ)$: \circ gegen $L(90^\circ)$ der Verbindungen **B1** (\bullet), **B2** (\bullet) und **B3** (\bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Abb. 4-55 zeigt die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung der Steigung $V^{L0/L90}$, bei der sich ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen der Referenz **B3** und den Steroiddibenzoaten zeigen. $V^{L0/L90}$ ist aber für alle Verbindungen kleiner drei.

Da die Messwerte im verwendeten Spektralbereich der Analyse eine Wellenzahlunabhängigkeit von $L_p^{t,u}$ und die Linearität der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zeigen, müssen die verschiedenen Konformere der Dibenzoate **B1** und **B2** Absorptionen mit annähernd gleicher Bandenform besitzen und es lassen sich Mittelwerte für die elektrooptischen Koeffizienten und die molekularen Größen bestimmen (Tabelle 4-12).

Das Steroiddibenzoat **B2**, mit zwei Benzoaten in β -Position, besitzt nach Analyse der EOA-Spektren das größere Dipolmoment μ_g^{\parallel} , wie eine naive Abschätzung auf Grund der Molekülgeometrie erwarten ließ. Außerdem zeigen alle drei Verbindungen positive Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ von gleicher Größe. Ferner findet sich eine gute Übereinstimmung zwischen $V^{F,G}$ und $V^{L0/L90}$ sowie $W^{E,D,F,G}$ und $W^{L0/L90}$, so dass der für die Analyse gewählte Spektralbereich weitestgehend von einem Übergang bestimmt sein muss (vgl. Abb. 4-54).

Korrigiert man die Dipolmomente μ_g^{\parallel} noch mit den aus der Steigung $V^{L0/L90}$ erhaltenen Winkeln $\alpha^{L0/L90}$ zu μ_g , so lassen sich Winkel σ zwischen den beiden Partialmomenten der Benzoate im Steroide berechnen. Auch hier zeigt sich, dass der Winkel beim $3\beta,6\alpha$ -Derivat **B1** größer als beim $3\beta,6\beta$ -Derivat **B2** ist. Durch den Vergleich mit der Referenz **B3** war es entsprechend möglich, die beiden stereoisomeren Steroiddibenzoate zu unterscheiden.

Tabelle 4-12: Ergebnisse der Analyse der UV/VIS- und EOA-Spektren der Steroiddibenzoate **B1** und **B2** sowie des Benzoats **B3**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Benzoate Bande	B3 I	B1 „3 β ,6 α “ I	B2 „3 β ,6 β “ I
λ_{ag}	306.7	306.2	305.9
$\tilde{\nu}$	32605.2	32658.4	32690.4
ε	2581.9	5769.4	5160.3
μ_{ag}	18.0	27.3	26.1
<i>D</i>	46 \pm 10	52 \pm 14	72 \pm 23
<i>E</i>	2661 \pm 59	2404 \pm 81	4127 \pm 134
<i>F</i>	1356 \pm 37	1307 \pm 45	1860 \pm 76
<i>G</i>	1229 \pm 37	1041 \pm 45	1391 \pm 76
<i>H</i>	215 \pm 132	254 \pm 169	-44 \pm 280
<i>I</i>	298 \pm 132	345 \pm 169	243 \pm 280
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	9.4 \pm 0.2	8.8 \pm 0.3	11.7 \pm 0.4
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	33.1 \pm 0.7	31.5 \pm 0.9	35.6 \pm 1.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	23.7 \pm 0.7	22.8 \pm 0.9	24.0 \pm 1.1
c^2	0.225 \pm 0.008	0.307 \pm 0.008	0.292 \pm 0.008
$V^{F,G}$	2.57 \pm 0.22	2.16 \pm 0.22	1.99 \pm 0.23
$Q^{F,G}$	0.91 \pm 0.09	0.80 \pm 0.09	0.75 \pm 0.10
$W^{E,D,F,G}$	367.7	298.3	506.5
$V^{L0/L90}$	2.63 \pm 0.02	2.19 \pm 0.02	2.00 \pm 0.01
$Q^{L0/L90}$	0.92 \pm 0.01	0.81 \pm 0.01	0.75 \pm 0.01
$W^{L0/L90}$	371.2 \pm 2.4	298.5 \pm 3.1	506.5 \pm 3.2
$\alpha^{F,G}$	17.8	26.8	30.2
$\alpha^{L0^\circ/L90}$	16.5	26.1	30.0
σ	-	117	85
μ_{g}	10.0	10.4	14.8

4.4 Phenothiazine M1 bis M12

Seitdem Grätzel et al.^[21] in 1991 zeigte, dass auf Basis von organischen Farbstoffen Solarzellen mit hoher Effizienz und kostengünstiger Herstellung zu erhalten sind, wurden große Anstrengungen unternommen, effiziente Verbindungen zu finden bzw. zu optimieren. Neben den Metall-Ligand Komplexen stellen in den letzten Jahren heterozyklische Push-Pull-Systeme vielversprechende Ausgangsstoffe dar. Push-Pull-Systeme, die als Donor eine Phenothiazin-Einheit besitzen, könnten auf Grund ihres schnellen photoinduzierten Ladungstransfers interessante Chromophore für die Anwendung darstellen.^[174-180] Das Phenothiazin selbst ist ein elektronenreicher Heterozyklus und ist reversibel oxidierbar.^[179] Seine Derivate finden als Neuroleptika Verwendung in der Medizin.

Frau Dipl.-Chem. M. Hauck im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. J. J. Müller vom Institut für Makromolekulare Chemie und Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf synthetisiert und charakterisiert die mit den Akzeptoren Indan-1,3-dion und 2-Thioxo-thiazolidin-4-on substituierten *n*Hexyl-phenothiazine **M1** bis **M12** (Abb. 3-8):

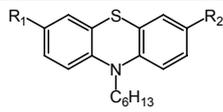
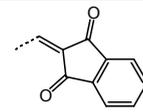
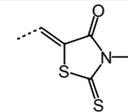
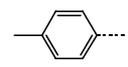
 R₂ R₁		
H····	M1	M5
Br····	M2	M6
I····	M3	M7
N≡C····	M4	M8
	M10	M9
	M11	M12

Abb. 4-56: Phenothiazine M1 bis M12.

Darüber hinaus tragen diese Phenothiazin-Derivate als Rest R_1 unterschiedliche polare Substituenten, die eine Variation des Halbstufenpotentials in Abhängigkeit von der Akzeptorstärke der Substituenten ermöglichen.^[181] Als Referenzverbindungen zu Verbindung **M1** stehen ferner das unsubstituierte Phenothiazin **M0** und das Merocyanin **M13** zu Verfügung (Abb. 3-9):

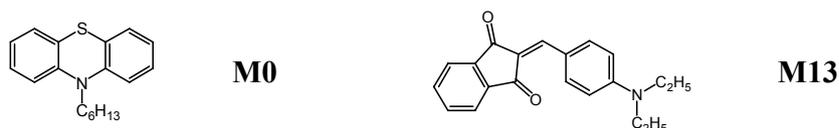


Abb. 4-57: Phenothiazin **M0** das Merocyanin **M13**.

In Abb. 4-58 sind die UV/VIS-Spektren des Phenothiazin **M0**, des Merocyanine **M13** und des Push-Pull-Systems **M1** abgebildet, sowie in Tabelle 4-13 die charakteristischen Größen ihrer jeweils langwelligsten Absorptionsbande zusammengestellt. Am auffälligsten ist der Unterschied in Form und Intensität der langwelligsten Absorptionsbande von **M1** und **M13** zu vermerken.

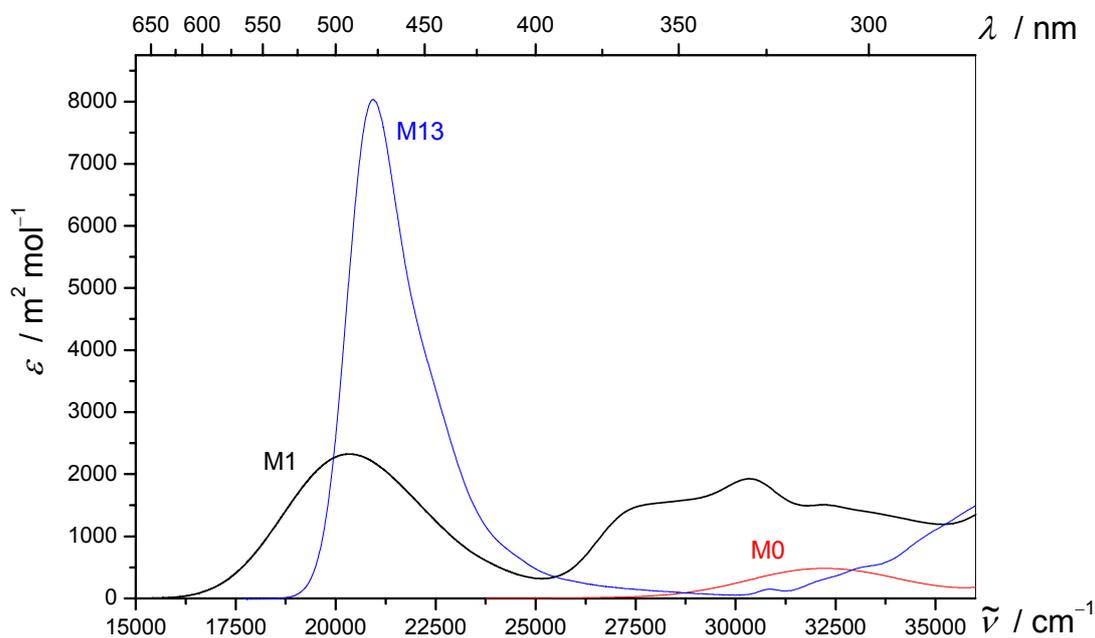


Abb. 4-58: UV/VIS-Spektren der Phenothiazine **M1** (—), **M0** (—) und **M13** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Während das Merocyanin **M13** einen schmalen CT-Übergang mit steiler Flanke aufweist, ist bei **M1** eine breite Absorptionsbande mit einem Extinktionskoeffizienten zu beobachten, der weniger als ein Drittel von **M13** beträgt. ε von **M13** ist von gleicher Größe wie die Werte der von Wortmann et al.^[182] untersuchter analogen Push-Pull-Systeme, die ein Dialkyl-aminothiophen als Donor-Einheit besitzen.

Tabelle 4-13: Lage (λ_{ag} , $\tilde{\nu}$) und Intensität (ε , μ_{ag}) des langwelligsten Übergangs der Verbindungen **M0**, **M13** und **M1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

		M0	M13	M1	
				I	II
λ_{ag}	/ nm	310.2	477.7	491.2	329.7
$\tilde{\nu}$	/ cm^{-1}	32237.3	20933.6	20358.3	30330.6
ε	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	483.8	8037.6	2325.4	1927.7
I_{A}	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	72.7	904.8	499.6	446.8
μ_{ag}	/ 10^{-30} C m	8.9	30.4	22.6	21.4

M1 zeigt unterhalb von 400 nm eine weitere Absorptionsbande, die annähernd gleiche Intensität besitzt wie der langwelligste Übergang. Die Summe der integralen Absorptionen I_{A} dieser beiden Banden entspricht in etwa der Summe der Banden von **M13** und **M0**. Die Unterschiede in der Bandenform müssen durch das Phenothiazin, anstelle des Anilin, verursacht werden.

Beim Vergleich ihrer in 1,4-Dioxan bei 298 K, gemessenen EOA-Spektren (Abb. 4-59) zeigt **M0** als einzige Verbindung eine negative Elektrochromie. Das Maximum des EOA- im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum liegt bei allen Substanzen bathochrom, so dass von einer positiven Dipoldifferenz ausgegangen werden kann.

Die Linearkombination $L_{\text{p}}^{l,u}$ (Abb. 4-60) und die Linearität der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-61) bestätigen, dass einheitlich polarisierte Bandenbereiche für die Analyse verwendet wurden.

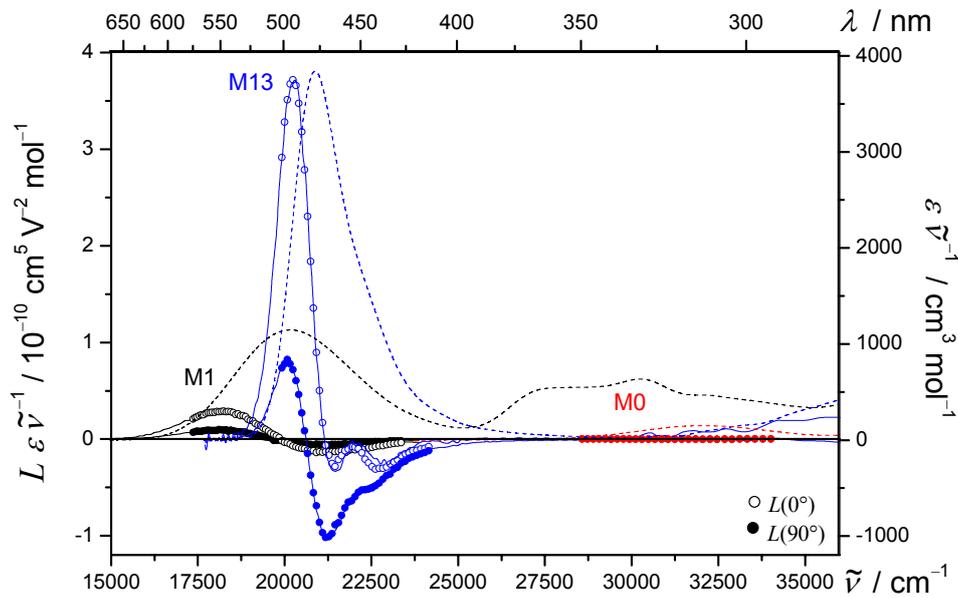


Abb. 4-59: UV/VIS- (---), EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) sowie die multilinenen Anpassungen (—) der Verbindungen **M1** (---, \circ ; \bullet , —), **M0** (---, \circ , \bullet , —) und **M13** (---, \circ , \bullet , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

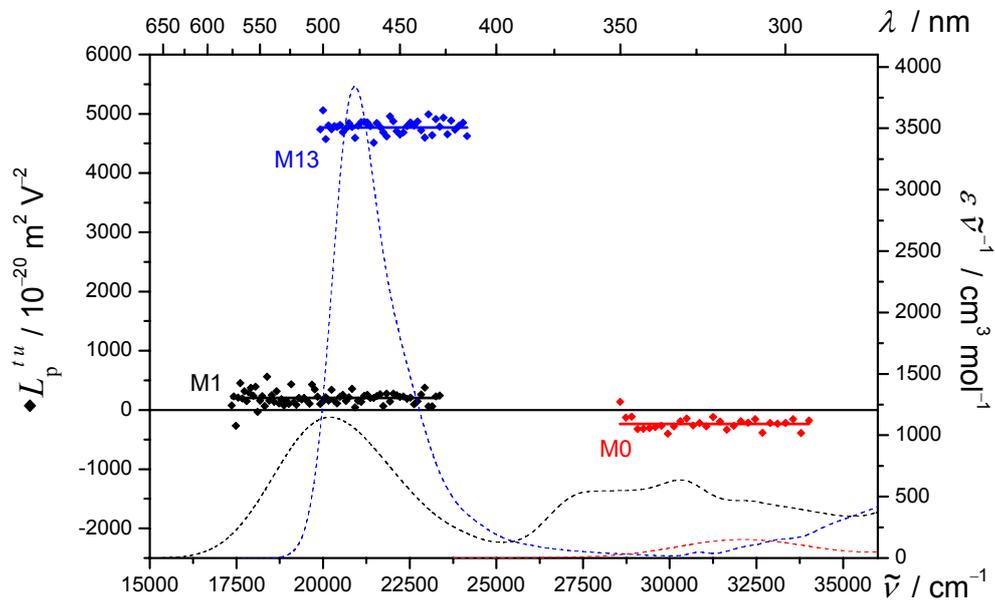


Abb. 4-60: Das UV/VIS-Spektren (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und $(E - 6D)$ (—) der Banden **I** des Merocyanines **M1** (---, \blacklozenge , —) sowie der Phenothiazine **M0** (---, \blacklozenge , —) und **M13** (---, \blacklozenge , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

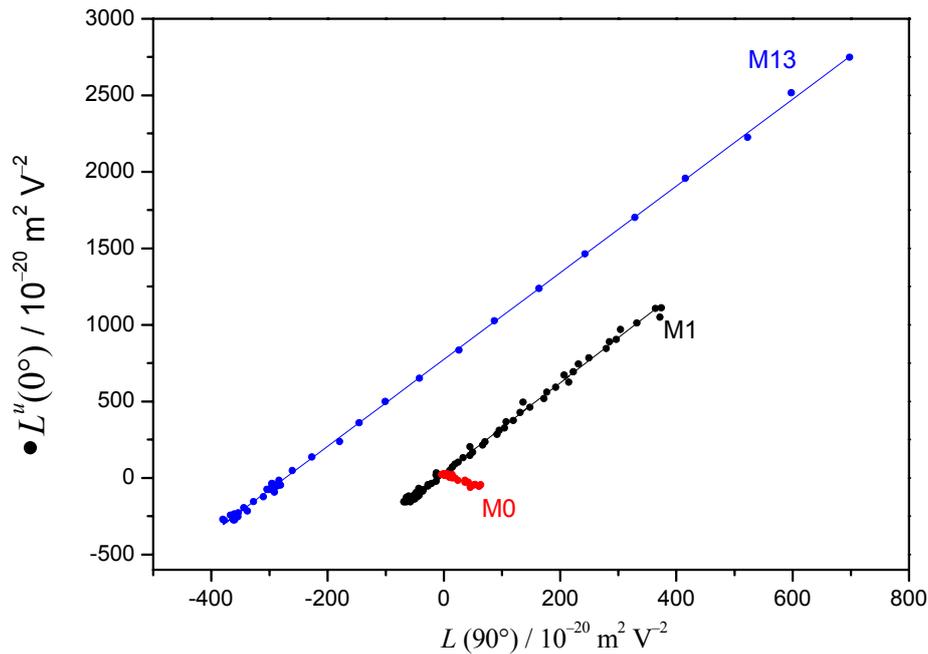


Abb. 4-61: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden **I** des Merocyanines **M1** (\bullet , —) sowie der Phenothiazine **M0** (\bullet , —) und **M13** (\bullet , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Der Vergleich von $L_p^{t,u}$ bzw. $(E-6D)$ verdeutlicht, dass **M13** das größte μ_g^{\parallel} besitzen muss, wohingegen **M0** und **M1** kleine Dipolmomente vergleichbarer Größe haben. Dies bestätigt auch die quantitative Auswertung der elektrooptischen Koeffizienten (Tabelle 4-14). Die Fehler bei **M0** sind auf Grund der sehr kleinen Messsignale allerdings deutlich größer.

Warum das Dipolmoment μ_g^{\parallel} von **M1** weniger als ein Viertel von **M13** beträgt, ist nicht nachvollziehbar. Ebenso verhält es sich mit der fast doppelt so großen Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$. Die Analysen von **M13** und **M1** führen zu gleichen Ergebnissen, die keinen Schluss nahe legen, dass Winkel α größer 10° zwischen μ_g und μ_{ag} vorliegt, wie sich durch den Vergleich von $V^{F,G}$ und $V^{L0/L90}$ bzw. $W^{E,D,F,G}$ und $W^{L0/L90}$ feststellen lässt.

Tabelle 4-14: Ergebnisse der Analyse der EOA-Spektren der Verbindungen **M0**, **M13** und **M1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M0 I	M13 I	M1 I
<i>D</i>	33 ± 9	135 ± 25	78 ± 9
<i>E</i>	-35 ± 52	5582 ± 149	671 ± 53
<i>F</i>	19 ± 38	2471 ± 50	1611 ± 34
<i>G</i>	-120 ± 38	2388 ± 50	1591 ± 34
<i>H</i>	1288 ± 307	1062 ± 132	4280 ± 239
<i>I</i>	443 ± 307	1044 ± 132	4031 ± 239
μ_g^{\parallel}	2.9 ± 4.3	13.2 ± 0.3	2.7 ± 0.5
μ_a^{\parallel}	4.1 ± 2.3	44.2 ± 0.5	61.9 ± 3.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	1.2 ± 2.3	31.0 ± 0.6	59.2 ± 3.2
c^2	0.496 ± 0.023	0.273 ± 0.004	0.103 ± 0.008
$V^{F,G}$	-1.39 ± 1.05	2.84 ± 0.19	2.94 ± 0.20
$Q^{F,G}$	-6.19 ± 8.93	0.97 ± 0.08	0.99 ± 0.08
$W^{E,D,F,G}$	24.5	773.5	34.4
$V^{L0/L90}$	-1.32 ± 0.07	2.84 ± 0.00	2.95 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	-5.38 ± 0.48	0.97 ± 0.00	0.99 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	23.5 ± 2.1	775.1 ± 1.4	35.3 ± 0.8

Beim Vergleich der UV/VIS-Spektren der unterschiedlich substituierten *n*Hexyl-phenothiazine mit den Akzeptoren Indan-1,3-dion (**M1** bis **M4**, **M10** bis **M11**; Abb. 4-62) und 2-Thioxo-thiazolidin-4-on (**M5** bis **M9**, **M12**; Abb. 4-63) sind kaum Veränderungen der langwelligsten Absorptionsbande zu beobachten (Tabelle 4-15), während sich deutlichere Unterschiede in der Struktur der Absorptionsbanden unterhalb von 320 nm zeigen:

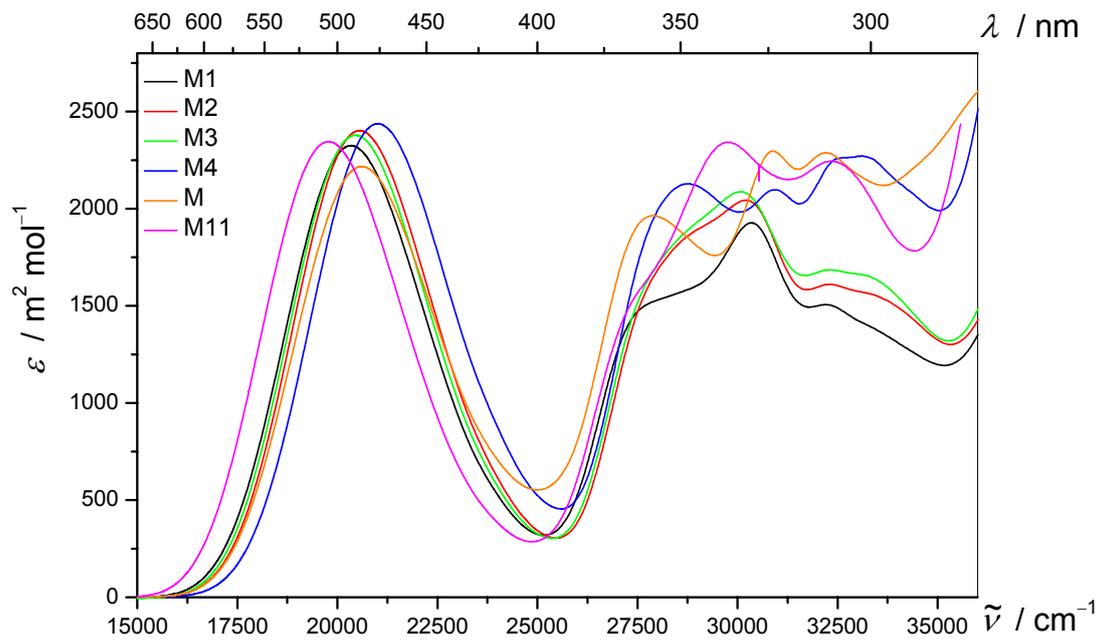


Abb. 4-62: UV/VIS-Spektren der Phenothiazine **M1** (—), **M2** (—), **M3** (—), **M4** (—), **M10** (—) und **M11** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

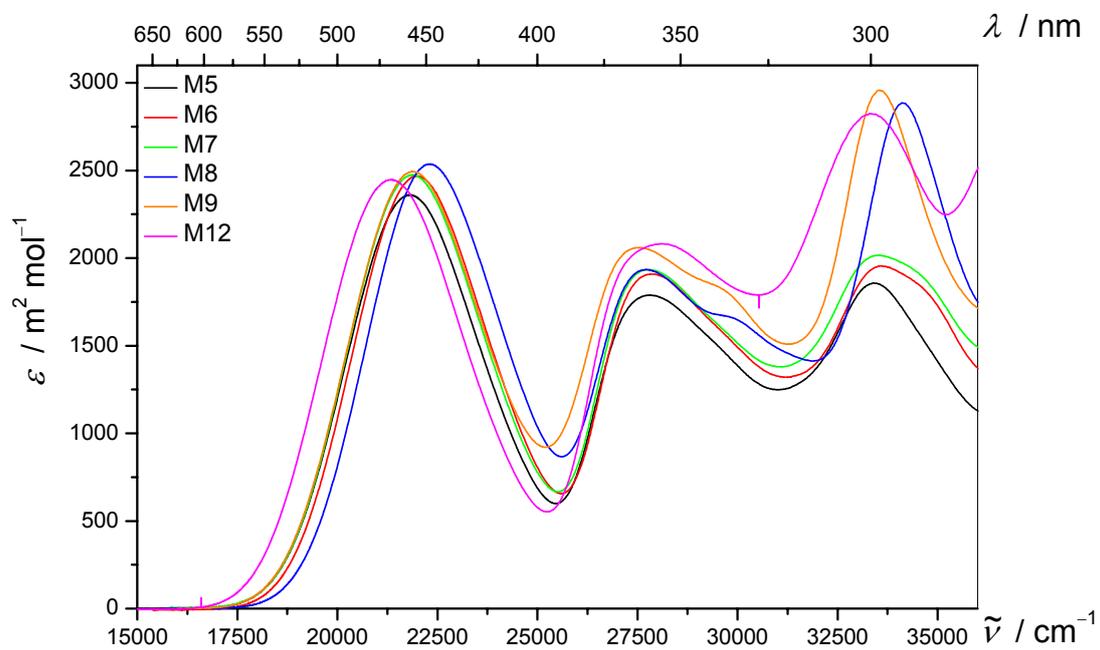


Abb. 4-63: UV/VIS-Spektren der Phenothiazine **M5** (—), **M6** (—), **M7** (—), **M8** (—), **M9** (—) und **M12** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Dabei ist besonders auffällig, dass beim Vergleich der Lage der Absorptionsmaxima des langwelligsten Übergangs die Derivate mit Cyano-Gruppe (**M4**, **M8**) am weitesten hypsochrom, die Derivate mit Aldehyd als Substituent **R₁** (**M11**, **M12**) am deutlichsten bathochrom liegen. Die Unterschiede zwischen diesen Verbindungen betragen dabei 1223 cm^{-1} (**M4**, **M11**) und 967 cm^{-1} (**M8**, **M12**). Die Form und Intensität sind bei allen Derivaten des Phenothiazins annähernd gleich. Der Substituent **R₁** hat somit nur geringen Einfluss auf den langwelligsten Übergang. Lediglich die Verbindung **M10** zeigt innerhalb ihrer Reihe etwas größere Abweichungen in ε (Tabelle 4-15):

Tabelle 4-15: Lage (λ_{ag} , $\tilde{\nu}$) und Intensität (ε , μ_{ag}) des langwelligsten Übergangs der Phenothiazine **M1** bis **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	M1	M2	M3	M4	M10	M11
λ_{ag} / nm	491.2	486.6	489.3	475.8	485.2	505.2
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	20358.3	20550.8	20437.4	21017.2	20610.1	19794.1
ε / $\text{m}^2\text{ mol}^{-1}$	2325.4	2402.6	2379.6	2438.2	2218.1	2346.0
μ_{ag} / 10^{-30} C m	22.6	22.8	22.8	23.0	22.1	23.1

	M5	M6	M7	M8	M9	M12
λ_{ag} / nm	458.3	454.8	457.3	448.2	456.7	468.5
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	21819.8	21987.7	21867.5	22311.5	21896.2	21344.7
ε / $\text{m}^2\text{ mol}^{-1}$	2362.1	2468.3	2474.8	2537.0	2494.2	2448.2
μ_{ag} / 10^{-30} C m	21.5	21.8	22.1	21.8	22.1	22.6

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d,p) wurden die Geometrien der Phenothiazin-Derivate **M1** bis **M12** von Dipl.-Chem. A. Lagutschenkov optimiert. Dabei wurden die *n*Hexyl-Gruppen am Stickstoff durch Methyl-Gruppen ersetzt. Es werden wie im Kristall Schmetterlings-Konformationen und eine planare Anordnung der Akzeptor-Gruppe zum kovalent gebundenen Aromat des Donors vorgefunden (Abb. 4-64):

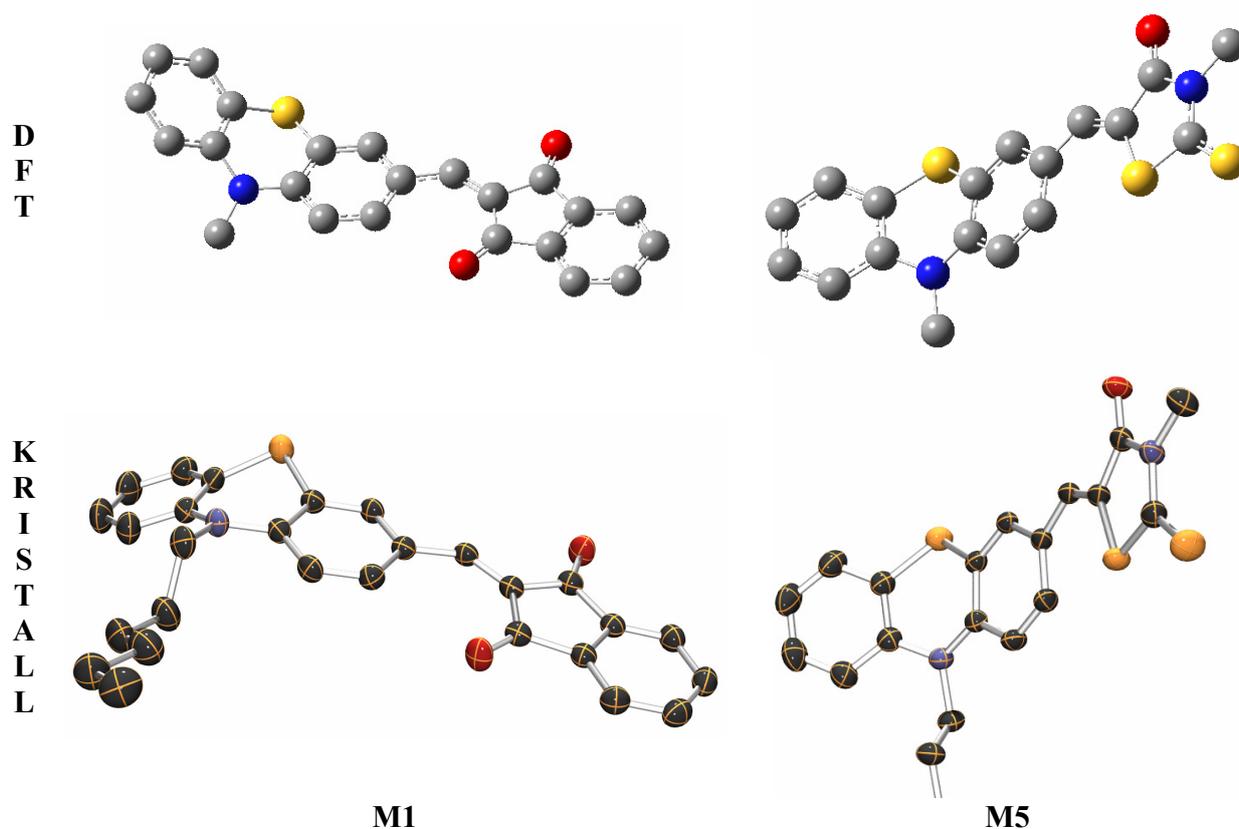


Abb. 4-64: Strukturen der *n*Hexyl-phenothiazine **M1** und **M5** nach Bestimmung der Röntgenstruktur^[181] bzw. Optimierung der Geometrie mittels DFT-Rechnungen.

Dabei wird deutlich, dass durch eine Ringinversion des Heterozyklus im Phenothiazin unterschiedliche Formen der Derivate vorliegen können, wie der Vergleich der Struktur von **M1** im Kristall und nach DFT-Rechnungen zeigt.

Unabhängig von der Art des Substituenten R_1 zeigen die DFT-Rechnungen, dass die Ladungsdichte, die das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) zu der des Moleküles beiträgt, weitestgehend am Phenothiazin lokalisiert ist, wohingegen sie sich beim niedrigsten unbesetzten (LUMO) bei der Akzeptor-Gruppe konzentriert (Abb. 4-65; vgl. Yang et al.^[183]).

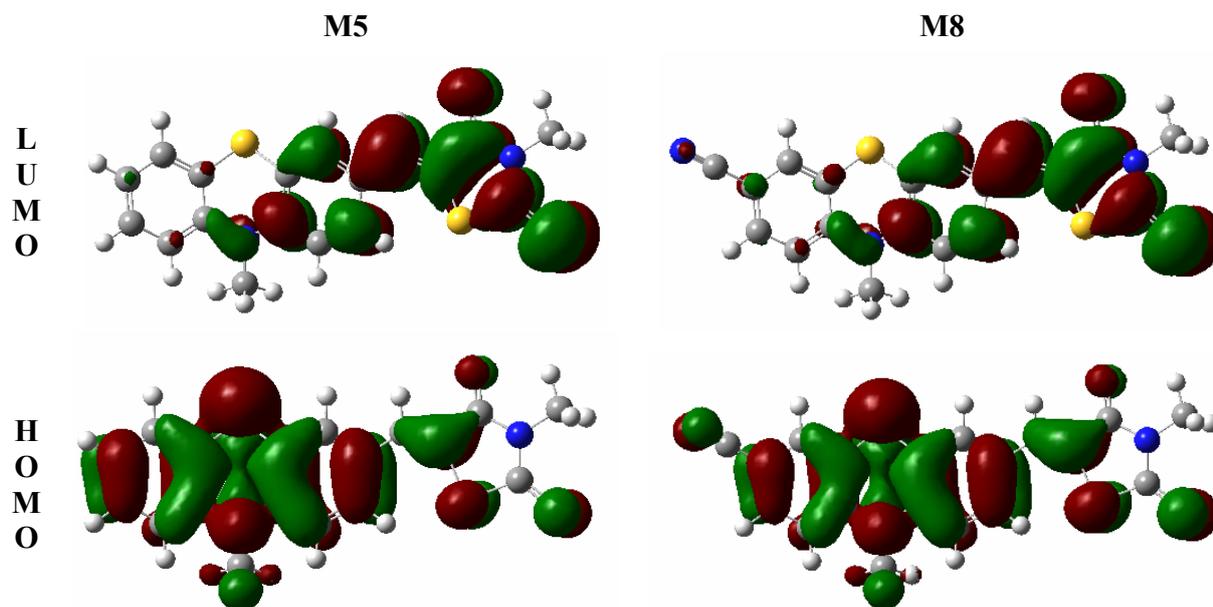


Abb. 4-65: HOMO und LUMO der Phenothiazine **M5** und **M8** nach DFT-Rechnungen.

Demzufolge haben die Substituenten \mathbf{R}_1 auf die HOMOs und LUMOs der Phenothiazine **M1** bis **M12** nur einen indirekten Einfluss und die Größe ihrer Dipolübergangsmomente μ_{ag} . Sie sollten weitestgehend von ihnen unabhängig sein (vgl. Anhang 7.6.1, S. 899). Dies lässt sich durch den Vergleich der UV/VIS-Spektren bestätigen (Tabelle 4-15). Ähnlich sollte es sich für die Dipoldifferenzen $\Delta\mu$ verhalten.

Frau Dipl.-Chem. M. Hauck untersuchte im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. J. J. Müller vom Institut für Makromolekulare Chemie und Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf die Solvatochromie der Absorption und Emission der Verbindungen **M5** und **M8** in sieben unterschiedlichen Lösungsmitteln bei 298 K (**M5**: Abb. 4-66; **M8**: Abb. 4-67). Beide Verbindungen zeigen in allen Lösungsmitteln Stokes Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ größer 3500 cm^{-1} , die sich mit zunehmender Lösungsmittelpolarität noch deutlich vergrößert. Die Stokes Verschiebungen der anderen Verbindungen wurden ebenfalls bestimmt, allerdings nur in Dichlormethan^[181], und liegen zwischen 4700 cm^{-1} bis 5800 cm^{-1} :

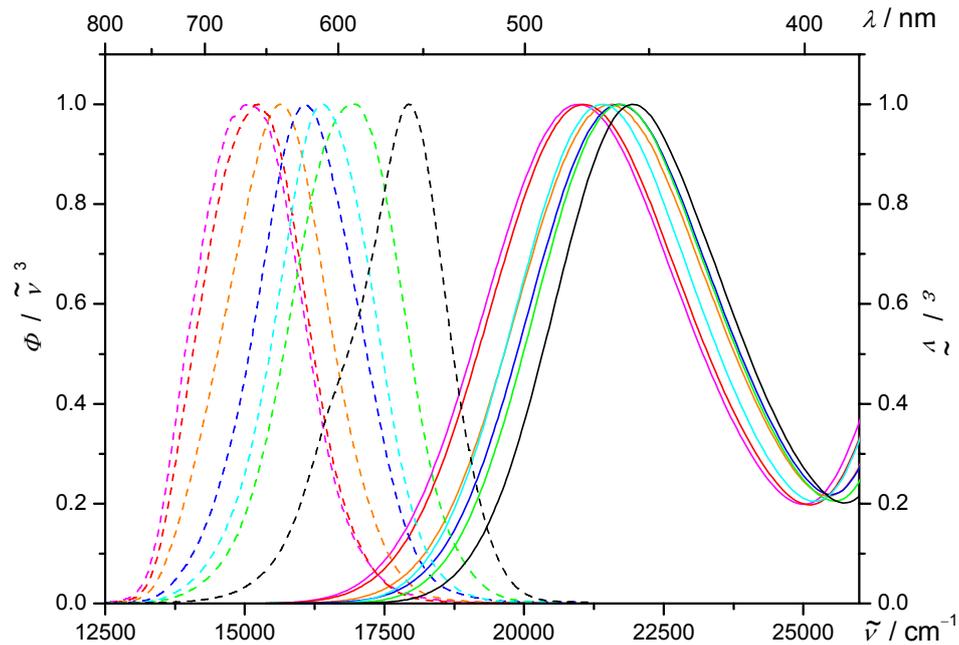


Abb. 4-66: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren des Phenothiazins **M5**, gemessen in Methylenecyclohexan (—), 1,4-Dioxan (—), Toluol (—), *n*-Dibutylether (—), Tetrahydrofuran (—), Benzonitril (—) und Acetonitril (—) bei 298 K.^[181]

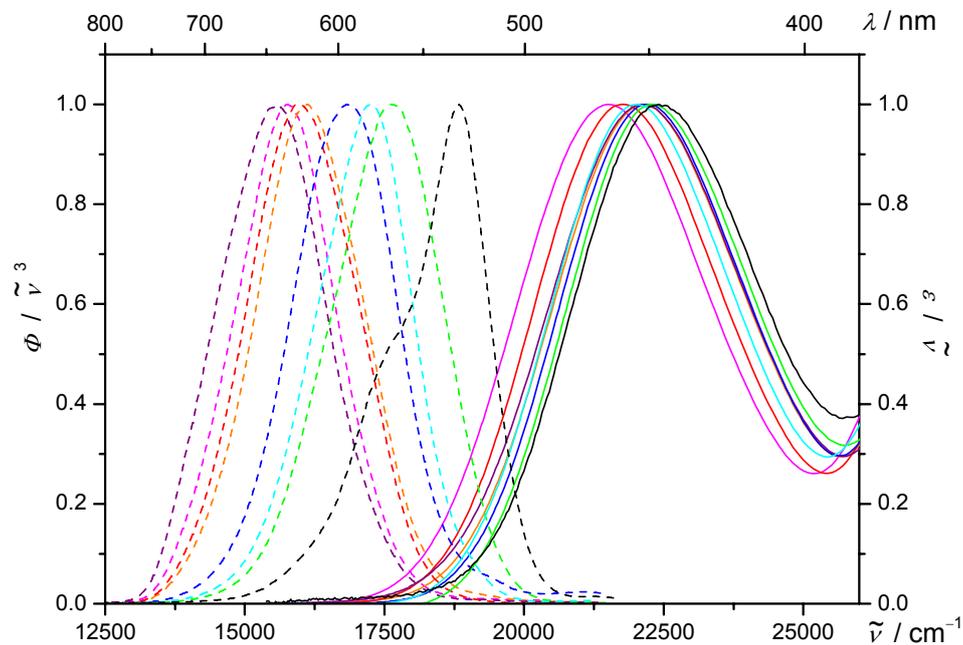


Abb. 4-67: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren des Phenothiazins **M9**, gemessen in Methylenecyclohexan (—), 1,4-Dioxan (—), Toluol (—), *n*-Dibutylether (—), Tetrahydrofuran (—), Benzonitril (—) und Acetonitril (—) bei 298 K.^[181]

In unpolaren Lösungsmitteln, wie Methylcyclohexan verschmälert sich die Bande der Fluoreszenz und weist eine Schulter auf. Bei der Absorptionsbande ist die entsprechende Verschmälerung nicht zu sehen. Die Anregungszustände der Verbindungen **M5** und **M8** müssen dipolarer sein als die korrespondierenden Grundzustände, wie sich anhand der Vergrößerung der Stokes Verschiebung bei steigender Lösungsmittelpolarität zeigt. Durch Analyse der Veränderung der Stokes Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{St}} = \tilde{\nu}_{\text{ag}}^{\text{Abs}} - \tilde{\nu}_{\text{ag}}^{\text{Em}}$ entsprechend Gl. (12.19)^[117] lassen sich die Dipoldifferenzen beider Verbindungen bestimmen (Abb. 4-68). Die Definition der Feldfaktoren f^{R0} und $f^{\text{R}\omega}$ findet sich im Kapitel 2.6.3, S. 85:

$$hc\Delta \tilde{\nu}_{\text{St}} = hc\Delta \tilde{\nu}_{\text{St}}^0 + (f^{\text{R0}} - f^{\text{R}\omega}) \Delta \mu^2. \quad (12.19)$$

Hierfür wurden die Onsager Radien a der beiden Phenothiazine nach Optimierung der Geometrie mittels AM1-Rechnungen aus dem Volumen unter der Näherung, dass die Moleküle Kugelgestalt besitzen, zu 5.5 Å (**M5**) und 5.8 Å (**M8**) abgeschätzt. Beim Feldfaktor f^{R0} wurde bei 1,4-Dioxan die mikroskopische Permittivität für die Auswertung benutzt.

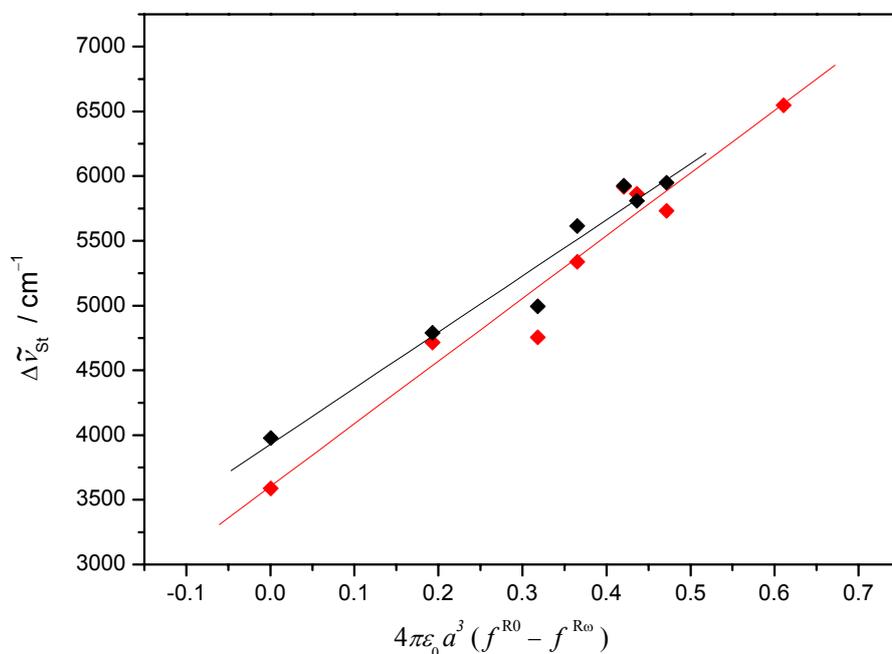


Abb. 4-68: Stokes Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}$ (◆) und ihre lineare Anpassung (—) der Phenothiazine **M5** (◆, —) und **M8** (◆, —) bei 298 K.

Beide Verbindungen weisen große positive Dipoldifferenzen $\Delta\mu$ auf, wie auf Grund der größeren Verschiebung des Maximums der Emission wie die der Absorption bei steigender Lösungsmittelpolarität zu erwarten war. Dabei ist $\Delta\mu$ für **M5** und **M8** von gleicher Größe:

$$\Delta\mu(\mathbf{M5}) = 39.9 \cdot 10^{-30} \text{ C m},$$

$$\Delta\mu(\mathbf{M8}) = 45.7 \cdot 10^{-30} \text{ C m}.$$

Die Cyano-Gruppe (**R**₁) des Phenothiazins **M8** scheint demnach keinen großen Einfluss auf die relative Dipoldifferenz bei optischer Anregung des langwelligsten Übergangs zu nehmen.

Während die UV/VIS-Spektren der Phenothiazine nur kleinere Veränderungen durch den Substituent **R**₁ in Lage und Intensität der Banden zeigen (vgl. Abb. 4-62 und Abb. 4-63), weisen ihre EOA-Spektren erhebliche Unterschiede auf. Dabei ist sogar ein Wechsel des Vorzeichens der Elektrochromie bei allen zugänglichen Absorptionsbanden zu beobachten, wie durch den Vergleich des Paares **M5**/**M8** (Abb. 4-69) deutlich wird. Allerdings ist dieser Effekt auf Grund der kleineren Signale nicht bei allen Banden so deutlich ausgeprägt.

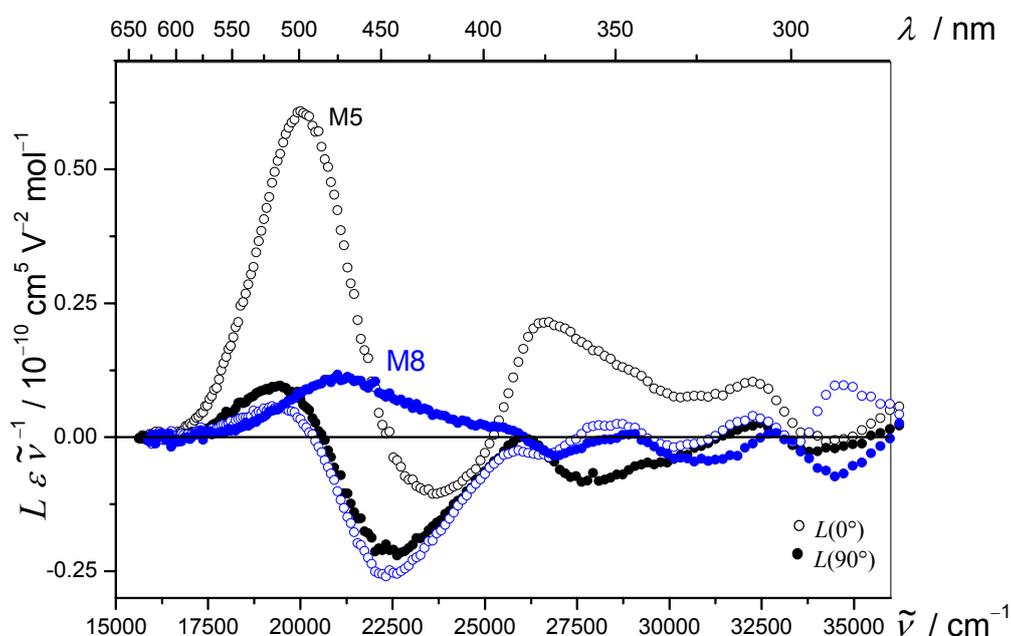


Abb. 4-69: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Phenothiazine **M5** (\circ, \bullet) und **M8** (\circ, \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

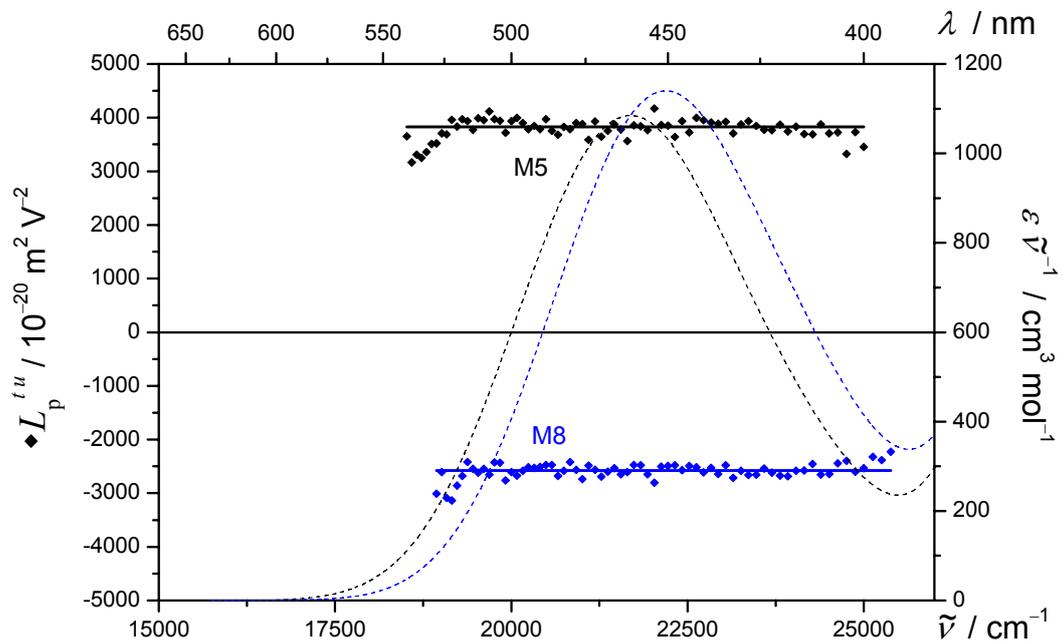


Abb. 4-70: Das UV/VIS-Spektren (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (◆) und $(E - 6D)$ (—) der Banden I der Phenothiazine M5 (---, ◆, —) und M8 (---, ◆, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

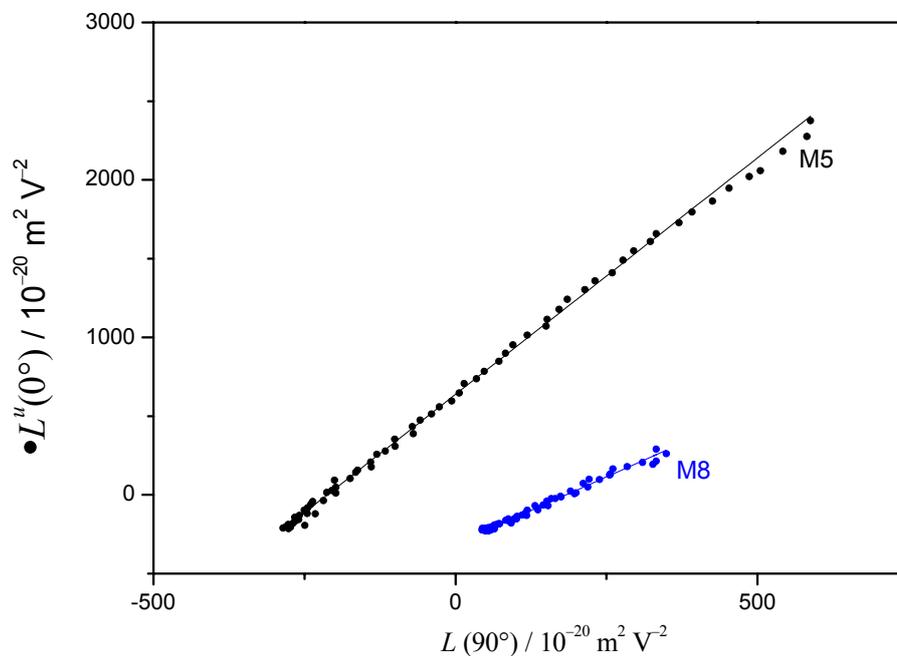


Abb. 4-71: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden I des Phenothiazine M5 (●, —) und M8 (●, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Die multilinearen Anpassungen der EOA-Spektren sind in allen Absorptionsbanden im zugänglichen Spektralbereich erfolgreich und führen jeweils sowohl zu einer wellenzahlunabhängigen Linearkombination $L_p^{l,u}$ (Abb. 4-70 bzw. Anhang 7.5.6, S. 708ff), als auch zu einer Linearität bei der Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (Abb. 4-71 Anhang 7.5.6, S. 708ff), wie die Kriterien für einheitlich polarisierte Bandenbereiche fordern. Allerdings liegen unterschiedliche Winkel α zwischen μ_g und dem jeweiligen μ_{ag} vor, so dass die Analyse der Elektrochromie zu unterschiedliche μ_g^{\parallel} führt. Die Bande I liefert aber mit nur einigen Ausnahmen das größte μ_g^{\parallel} , so dass die weitere Diskussion auf der Basis ihrer Analyse erfolgt.

In den Abb. 4-72 und Abb. 4-73 ist diese Veränderung der Form der EOA-Spektren anhand von $L(0^\circ) \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ der Bande I verdeutlicht. Die multilinearen Anpassungen der EOA-Spektren aller Verbindungen sowie die Darstellungen von $L_p^{l,u}$ bzw. die Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ der einzelnen Banden sind im Anhang 7.5.6, S. 708ff dargestellt:

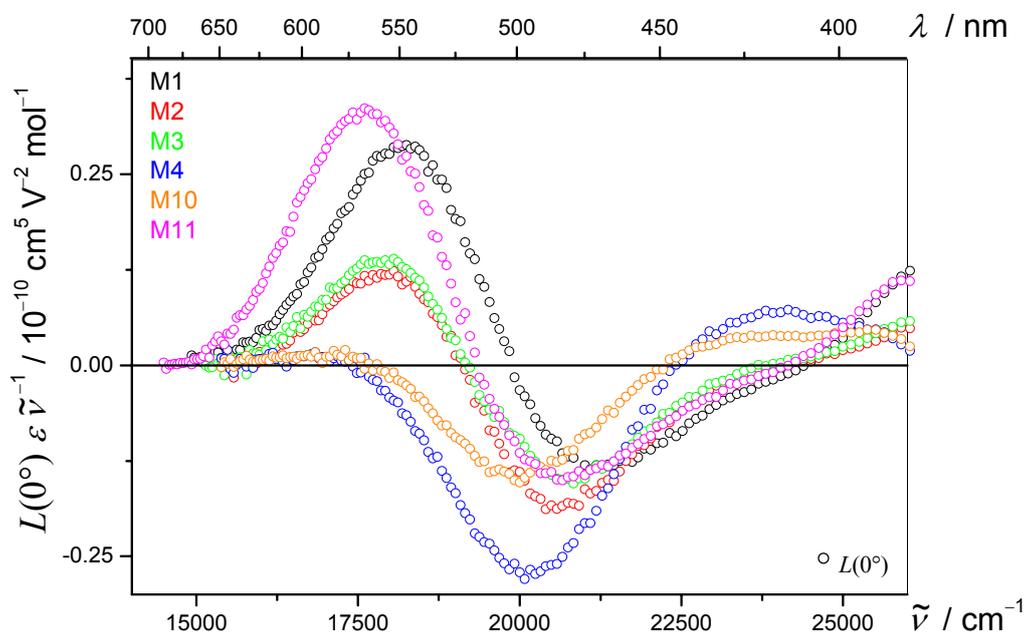


Abb. 4-72: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ) der Bande I der Phenothiazine **M1** (\circ), **M2** (\circ), **M3** (\circ), **M4** (\circ), **M10** (\circ) und **M11** (\circ), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Es ist eine Veränderung der Größe $L(0^\circ)\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ von einer positiven bis hin zu einer negativen Elektrochromie, deutlicher bei den Phenothiazinen mit Indan-1,3-dion als schwächeren Akzeptor, in Abhängigkeit des Substituenten R_1 zu beobachten:

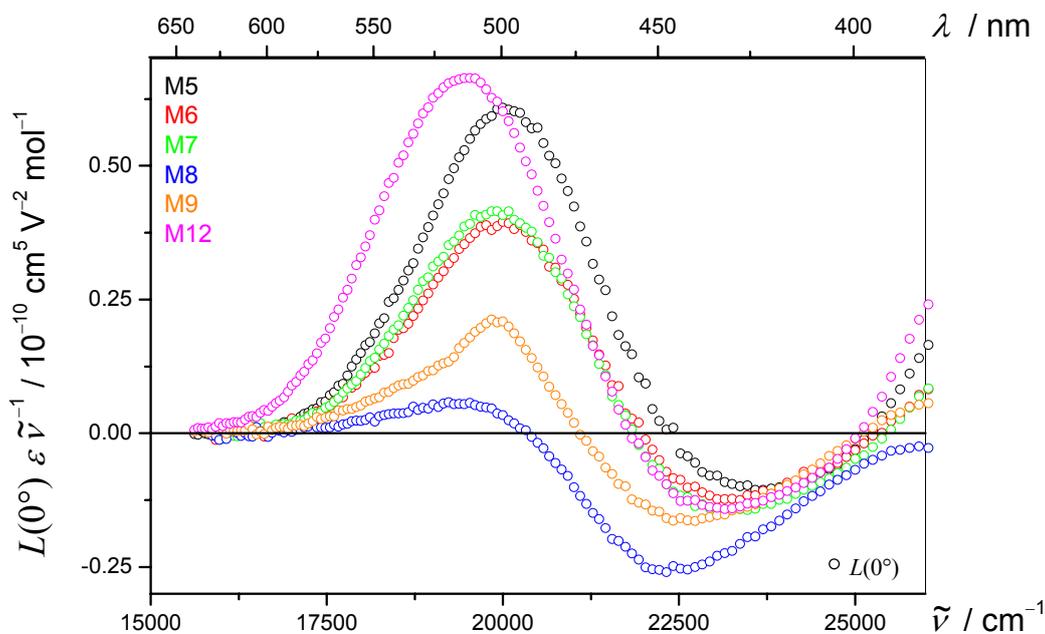


Abb. 4-73: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ) der Bande I der Phenothiazine **M5** (\circ), **M6** (\circ), **M7** (\circ), **M8** (\circ), **M9** (\circ) und **M12** (\circ), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

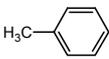
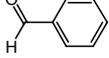
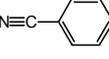
Dabei lässt sich folgende Reihenfolge entsprechend Tabelle 4-18 aufstellen:

Tabelle 4-16: Abfolge der Phenothiazine **M1** bis **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K nach der Größe und dem Vorzeichen von $L(0^\circ)\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$. $L(0^\circ)\varepsilon\tilde{\nu}^{-1} > 0$: \blacklozenge bzw. $L(0^\circ)\varepsilon\tilde{\nu}^{-1} < 0$: \redlozenge .

	H----	I----	Br----		N≡C----
M11	M1	M3	M2	M10	M4
M12	M5	M7	M6	M9	M8

Die Abfolge korreliert bei den *n*Hexyl-phenothiazinen, die entweder Indan-1,3-dion oder 2-Thioxo-thiazolidin-4-on als Akzeptor tragen, mit den Tabelle 4-17 zusammengestellten Größe und Orientierung der Partialmomente, der substituierten Aromaten (**R₁**).

Tabelle 4-17: Dipolmomente in der Gasphase einiger substituierter Aromaten sowie die Orientierung in Bezug auf den Substituent. Bei „+“ deutet μ_g in den Aromaten, bei „-“ in Richtung des Substituenten.

Substituent	$\mu_g^{\text{Exp [184, 185]}}$ / 10^{-30} C m	μ_g^{AM1} / 10^{-30} C m
	-1.2	-1.1
	0.0	0.0
	5.2-5.7	4.8
	5.7	4.8
	9.8	9.8
	14.0	11.1

Dieser Sachverhalt zeigt sich auch deutlich in der Veränderung der Orientierung des Dipolmoments μ_g im molekülfesten Koordinaten System, wie Abb. 4-74 auf Basis von DFT-Rechnungen nach der physikalischen Definition ($- \rightarrow +$) zeigt.

2-Thioxo-thiazolidin-4-on ist ein stärkerer Akzeptor als Indan-1,3-dion und dementsprechend ist sein Beitrag zum Dipolmoment der Phenothiazin-Derivate größer. Dies wird durch den Vergleich der Dipolmomente der mittels AM1-Rechnung optimierten Geometrien der Push-Pull-Systeme bestätigt (Abb. 4-75, vgl. Wortmann et al.^[182])

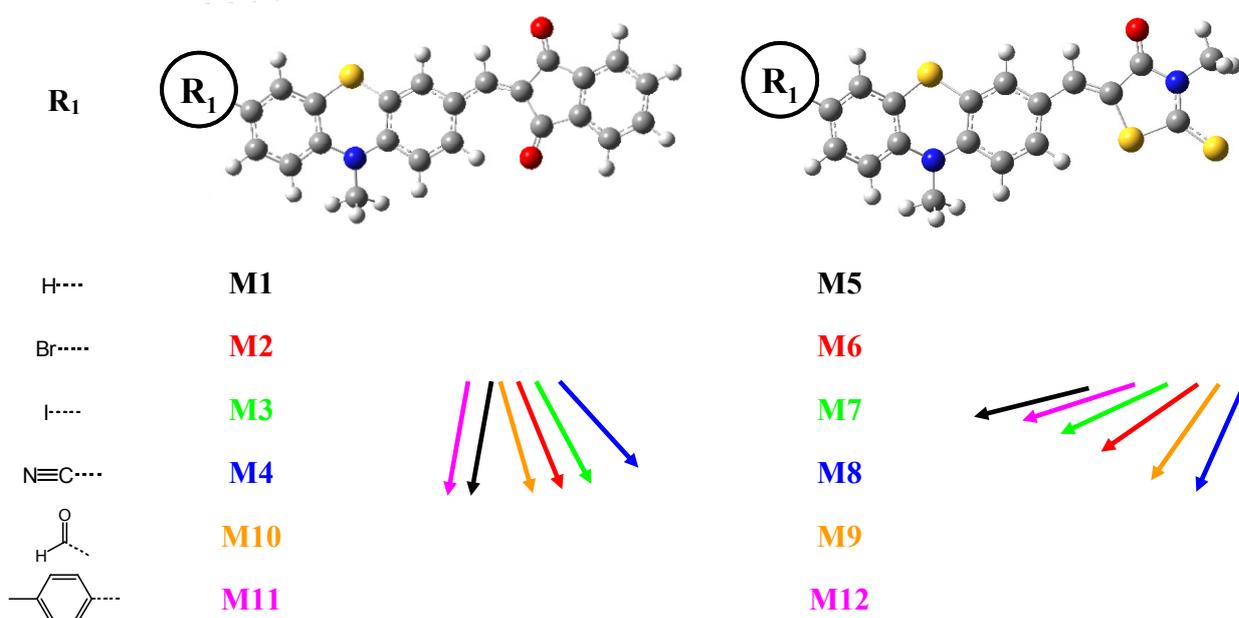


Abb. 4-74: Orientierung der Grundzustandsdipolmomente nach Optimierung der Geometrie der Phenothiazin-Derivate **M1** bis **M12** durch DFT-Rechnungen. Bei der Darstellung wird die physikalische Definition des Dipolmoments zugrunde gelegt ($- \rightarrow +$).

Es ist somit plausibel, dass der Beitrag des Substituenten **R₁** zum Dipolmoment die Orientierung α zwischen μ_g und μ_{ag} beeinflusst. In wie weit sich die Orientierung von μ_{ag} im molekülfesten Koordinatensystem durch **R₁** ändert, kann hierbei nicht abgeschätzt werden. Die Cyano-Gruppe (**M4**, **M8**) bewirkt entsprechend ihres größten Partialmoments die deutlichste Änderung zum unsubstituierten Phenothiazin (**M1**, **M5**).

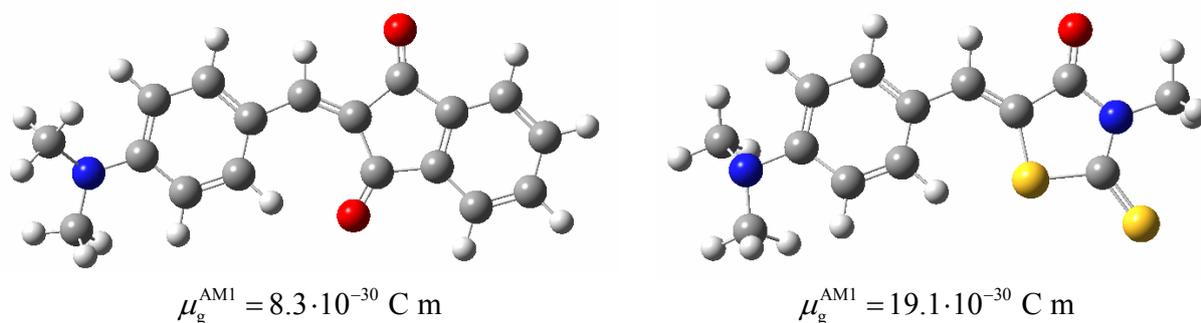


Abb. 4-75: Grundzustandsdipolmomente nach Optimierung der Geometrie der Push-Pull-Systeme durch AM1-Rechnungen.

Nach den Analysen der EOA-Spektren ist eine hervorragende Übereinstimmung zwischen $V^{F,G}$ und $V^{L0/L90}$ bzw. $W^{E,D,F,G}$ und $W^{L0/L90}$ festzustellen (Anhang 7.5.6, S. 708ff), so dass die Regressionen, und damit die Bestimmung der elektrooptischen Koeffizienten, trotz der teilweise kleinen Messsignale nach beiden Analyseverfahren zu den gleichen Ergebnissen führt (Tabelle 4-18):

Tabelle 4-18: Ergebnisse der Analyse der Auftragung $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ der Verbindungen **M1** bis **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	$V^{L0/L90}$ / 1	$Q^{L0/L90}$ / 1	$W^{L0/L90}$ / $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$
M1	2.95 ± 0.01	0.99 ± 0.01	35.3 ± 0.8
M2	2.64 ± 0.02	0.92 ± 0.01	-130.9 ± 1.0
M3	2.80 ± 0.02	0.96 ± 0.01	-77.7 ± 0.7
M4	3.24 ± 0.02	1.05 ± 0.01	-324.2 ± 1.4
M10	28.64 ± 0.05	1.84 ± 0.01	-1486.2 ± 2.1
M11	2.82 ± 0.01	0.96 ± 0.01	88.4 ± 0.8
M5	3.01 ± 0.01	1.00 ± 0.01	637.8 ± 0.3
M6	2.72 ± 0.01	0.94 ± 0.01	138.2 ± 0.4
M7	2.80 ± 0.01	0.96 ± 0.01	237.9 ± 0.8
M8	1.72 ± 0.01	0.66 ± 0.01	-311.9 ± 1.3
M9	3.25 ± 0.01	1.05 ± 0.01	-105.0 ± 0.7
M12	2.88 ± 0.01	0.97 ± 0.00	633.3 ± 0.9

Es sind nur Abweichungen zwischen $Q^{L0/L90}$ und $Q^{F,G}$ kleiner 3 % zu beobachten. Mit Ausnahme der Verbindungen **M10** und **M8**, führen alle Analysen der EOA-Spektren der anderen Phenothiazin-Derivate zu Quotienten $Q^{L0/L90}$ in der Größenordnung von drei. **M10** und **M8** stellen die Verbindungen dar, bei denen gerade der Übergang zwischen positiver zu negativer Elektrochromie vorliegt (vgl. Tabelle 4-16).

Ein Wechsel zwischen positiver und negativer Elektrochromie bedeutet, dass der Winkel α zwischen μ_g und μ_{ag} sich durch die unterschiedlichen Substituenten R_1 ändern muss. Allerdings geben weder der Quotient Q noch der Vergleich von F mit G bzw. H mit I einen Hinweis darauf, dass ein solcher Winkel α zwischen μ_g und μ_{ag} vorliegt (Tabelle 4-19):

Tabelle 4-19: Elektrooptischen Koeffizienten nach Analyse der EOA-Spektren der Verbindungen **M1** bis **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	$(E-6D)$ / $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	F / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	G	H	I / $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$
M1	203	1611	1591	4280	4031
M2	-858	589	557	3980	4060
M3	-496	688	672	3979	3491
M4	-1823	-839	-889	3108	3416
M10	-1193	-217	-403	2721	3029
M11	552	1814	1751	4302	4274
M5	3826	3137	3141	4004	4148
M6	826	2236	2112	4518	4044
M7	1488	2444	2330	3847	3768
M8	-2574	690	450	1895	2338
M9	-579	1318	1371	1878	3446
M12	3884	3516	3427	4747	4280

Die Übereinstimmung von F mit G bzw. H mit I liegt fast im Rahmen ihrer Fehler, die auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht in Tabelle 4-19 dargestellt aber im Anhang 7.5.6, S. 708ff zu finden sind.

Die Analyse der Elektrochromie nach dem Standardverfahren über μ_g^{\parallel} und $\Delta\mu^{\parallel}$ bzw. μ_g^{\perp} und $\Delta\mu^{\perp}$:

$$\begin{aligned} \mu_g^{\parallel}, \Delta\mu^{\parallel}: & \quad \mu_g \parallel \mu_a \parallel \mu_{ag}, \\ \mu_g^{\perp}, \Delta\mu^{\perp}: & \quad \mu_g \parallel \mu_a \perp \mu_{ag}, \end{aligned}$$

führen zu denen in Tabelle 4-20 zusammengestellten Werten:

Tabelle 4-20: Ergebnisse der Analyse der EOA-Spektren der Verbindungen **M1** bis **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ bzw. μ_{g}^{\perp} / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}$ bzw. $\Delta\mu^{\perp}$ / 10^{-30} C m
M1	2.7 ± 0.2	59.2 ± 1.3
M2	5.6 ± 0.5	18.7 ± 1.2
M3	4.3 ± 0.7	28.8 ± 1.5
M4	8.2 ± 0.3	-18.3 ± 0.8
M10	6.6 ± 0.3	-5.9 ± 0.7
M11	4.5 ± 0.3	59.1 ± 1.2
M5	11.9 ± 0.3	46.0 ± 0.9
M6	5.5 ± 0.3	53.4 ± 1.4
M7	7.4 ± 0.2	54.3 ± 0.8
M8	9.7 ± 0.2	12.7 ± 0.6
M9	4.6 ± 1.1	51.0 ± 2.1
M12	11.9 ± 0.2	50.8 ± 0.6

Die berechneten Werte für μ_{g} und $\Delta\mu$ können bei einigen Verbindungen nicht die experimentellen Beobachtungen, wie die relative Lage der Maxima der EOA- zum UV/VIS-Spektrum bzw. die großen Stokes Verschiebungen erklären. Bei **M4** und **M10** erhält man sogar negative $\Delta\mu^{\perp}$. Auf Grund der kleinen Dipolmomente und den großen Dipoldifferenzen ist die Abhängigkeit von den Winkeln α , ϑ und θ nicht mehr zu vernachlässigen (vgl. Abb. 4-74).

Betrachtet man sich die Abhängigkeit der elektrooptischen Koeffizienten vom Dipolmoment im Grundzustand μ_{g} , der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ sowie den Orientierungen der Momente zueinander (ϑ) bzw. zum Dipolübergangsmoment μ_{ag} (α, θ), so ergeben sich folgende Zusammenhänge (vgl. Kapitel 2.4.6, S. 64):

$$(E - 6D) = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 \mu_g^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) \quad (12.20)$$

$$(F + G) = \left(\frac{f^2}{k_B T} \right) \mu_g \Delta\mu \cos \vartheta (1 + Q) \quad (12.21)$$

$$(H + I) = f^2 \Delta\mu^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (12.22)$$

Daraus lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

Die Übereinstimmung von H mit I bedeutet, dass θ relativ klein sein muss. Des Weiteren müssen die Winkel α zwischen μ_g und μ_{ag} und ϑ zwischen μ_g und $\Delta\mu$ annähernd gleich sein, da ansonsten:

1. $Q^{L0/L90}$ nicht ungefähr eins und
2. F nicht gleich G sein könnte,
3. wenn ein Winkel α zwischen μ_g und μ_{ag} vorliegen muss, da sich das Vorzeichen der Elektrochromie in Abhängigkeit des Substituenten \mathbf{R}_1 ändert.

Neben der Vernachlässigung der Beiträge der Polarisierbarkeit und der Tatsache, dass die Phenothiazine nicht planar sind, sondern eine Schmetterlingsstruktur besitzen, wird für die Auswertung von folgender Näherung ausgegangen:

$$\alpha = \vartheta \quad \text{bzw.} \quad \mu_g \preceq \mu_{ag} \parallel \Delta\mu.$$

Als Argumente für diese Näherung sind die folgenden experimentellen und theoretischen Sachverhalte aufzuführen:

1. Die langwelligste Absorptionsbande aller Derivate des Phenothiazins besitzen annähernd die gleiche Intensität, Lage und Form, wie aus den UV/VIS-Spektren folgt.
2. Sie zeigen in Dichlormethan alle eine deutliche Stokes Verschiebung ungefähr gleicher Größe, so dass sie ähnliche Dipoldifferenzen besitzen müssen.
3. Für **M5** und **M8** konnte durch die Solvatochromie der Emission und Absorption gezeigt werden, dass beide Verbindungen große Dipoldifferenzen vergleichbarer Größe aufweisen.

4. Die Referenzsubstanz **M13**, welche in erster Näherung als Modell des Push-Pull-System der Phenothiazine **M1** bis **M12** angesehen werden kann, besitzt nur ein kleines Dipolmoment im Grundzustand und eine große Dipoldifferenz bei Anregung.
5. Nach Optimierung der Geometrie der Verbindungen **M1** bis **M12** mittels DFT-Rechnungen besitzen das HOMO und LUMO unabhängig vom Substituent **R₁** die gleiche Form.
6. Die Beiträge des LUMO zur Elektronenverteilung sind weitestgehend am Akzeptor des Push-Pull-Systems lokalisiert.
7. Der Beitrag des Substituenten **R₁** zum Gesamtdipolmoment der Verbindungen **M1** bis **M12** ist von gleicher Größe wie das Grundzustandsmoment von **M1** bzw. **M5**, den unsubstituierten Phenothiazinen.
8. Die Elektrochromie zeigt eine deutliche Änderung des Vorzeichens der Elektrochromie mit der Größe des Partialmoments des Substituenten **R₁**.
9. Die Koeffizienten *F* mit *G* bzw. *H* mit *I* sind annähernd gleich groß und dementsprechend ist der Quotient *Q* immer fast gleich eins.
10. Sie sind zumeist größer bzw. gleich dem Term $(E - 6D)$, so dass die Dipoldifferenz die Form des EOA-Spektrums bestimmt.

Mit der Näherung $\mu_g \ll \mu_{ag} \parallel \Delta\mu$ muss man vier Fälle unterscheiden, die sich aus dem Vergleich der Vorzeichen der elektrooptischen Koeffizienten (Tabelle 4-19) unter diesen Gesichtspunkten ergeben können (Tabelle 4-21):

Tabelle 4-21: Die vier möglichen Kategorien **A.** bis **D.** unter der Voraussetzung $\mu_g \ll \mu_{ag} \parallel \Delta\mu$.

	$(E - 6D)$	<i>F, G</i>	α
A.	> 0	> 0	$0^\circ \leq \alpha \leq 54.7^\circ$
B.	< 0	> 0	$54.7^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$
C.	< 0	< 0	$90^\circ \leq \alpha \leq 125.3^\circ$
D.	> 0	< 0	$125.3^\circ \leq \alpha \leq 180^\circ$

Diese vier Kategorien lassen sich durch die in Abb. 4-76 dargestellten Abhängigkeiten der elektrooptischen Koeffizienten nach Gln. (12.20) und (12.21) von $P_2(\alpha)$ bzw. $\cos\alpha$ verstehen:

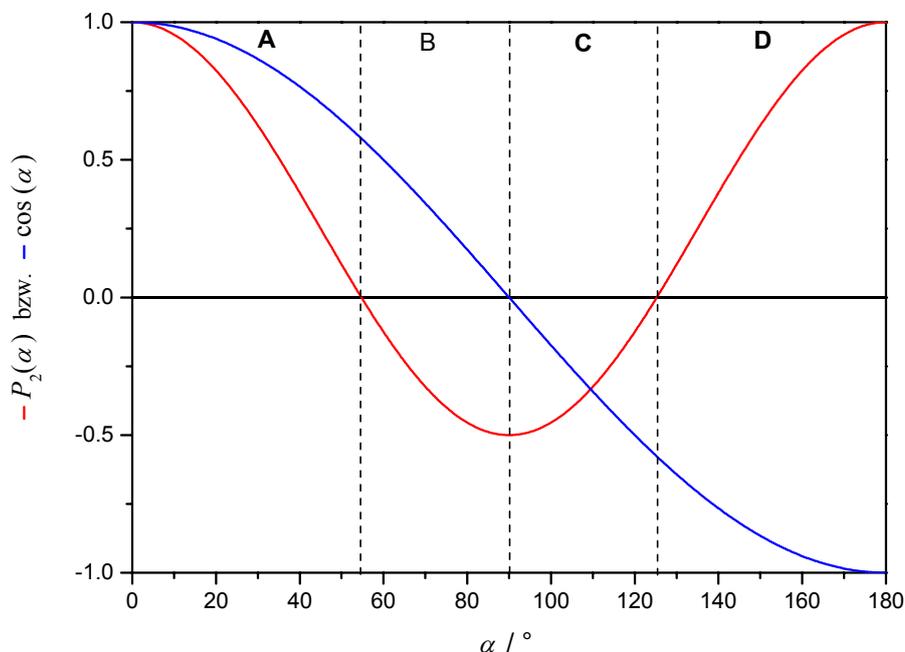


Abb. 4-76: Verlauf von $P_2(\alpha)$ (—) und $\cos\alpha$ (—).

Während der Term $(E-6D)$ auf Grund seiner Abhängigkeit von $P_2(\alpha)$ schon beim magischen Winkel sein Vorzeichen ändert, erfolgt dies bei F und G wegen der Proportionalität zu $\cos\alpha$ erst bei 90° . Unter den Phenothiazin-Derivaten finden sich Vertreter nur drei der vier möglichen Kategorien (Tabelle 4-22):

Tabelle 4-22: Einteilung der Verbindungen **M1** bis **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K in die Kategorien A. bis D.

	Indan-1,3-dion	2-Thioxo-thiazolidin-4-on
A.	M1, M11	M5, M6, M7, M12
B.	M2, M3	M8, M9
C.	M4, M10	-
D.	-	-

Die Simulation von EOA-Spektren für Azimut $\varphi = 0^\circ$ (Abb. 4-77) bzw. 90° (Abb. 4-78) auf Basis der Bandenform von **M5** sowie dessen experimentellen Daten:

$$\mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{M5}) = 12 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{M5}) = 45 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

in Abhängigkeit des Winkels α zeigt Bandenformen, wie sie auch bei den experimentellen Spektren der Phenothiazin-Derivaten in Abb. 4-72 und Abb. 4-73 zu finden sind:

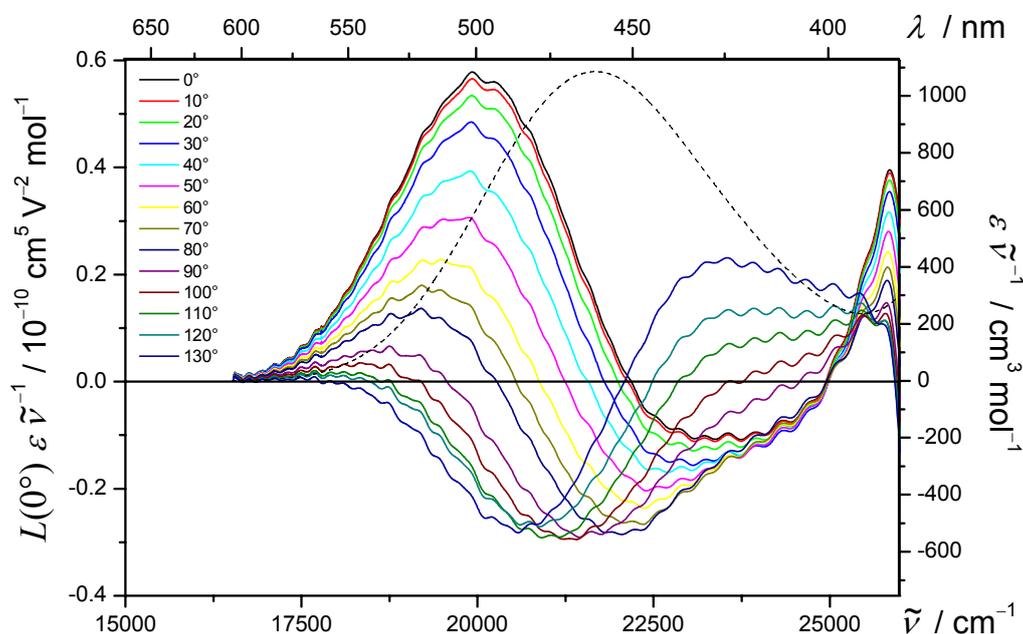


Abb. 4-77: UV/VIS- (---) und simulierte EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$:—) unter der Voraussetzung: $\mu_{\text{g}} \ll \mu_{\text{ag}} \parallel \Delta\mu$ für verschiedene Winkel α auf Basis der Bandenform der Verbindung **M5**.

Entsprechend den Änderungen der EOA-Spektren mit dem Substituenten des Phenothiazins wechselt das Vorzeichen der Elektrochromie ab einem gewissen Winkel α von positiv zu negativ. Auf Basis dieser Simulationen lassen sich die experimentellen mit den simulierten Spektren vergleichen und man erhält einen Eindruck von der Größenordnung von α bei jedem Substituent. Am Beispiel des unsubstituierten Phenothiazins **M5** und dem Derivat **M8** mit Cyano-Gruppe lässt sich die Effizienz dieser Methode veranschaulichen (Abb. 4-79).

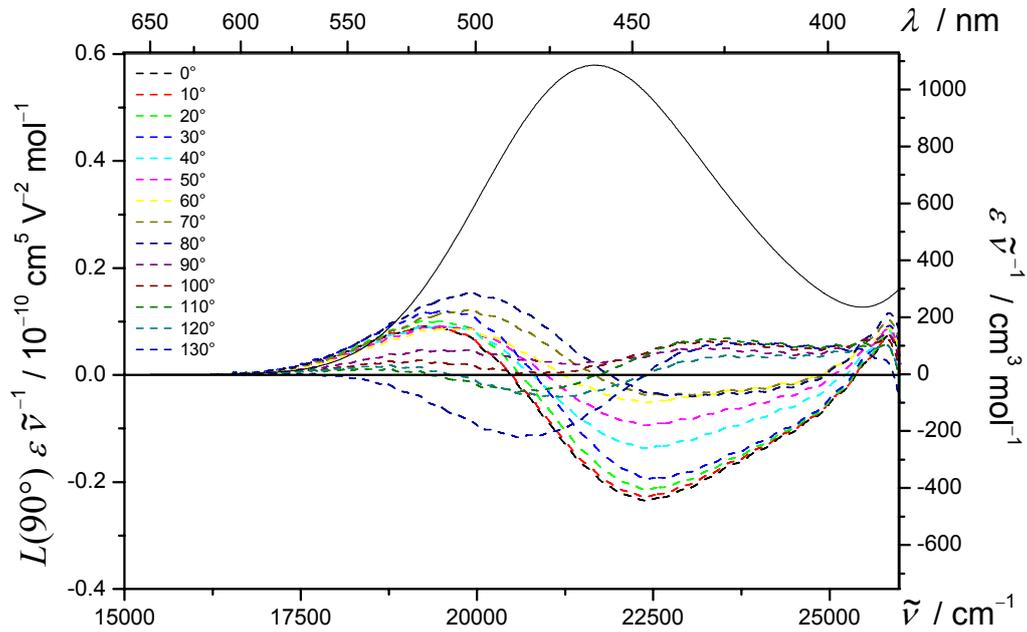


Abb. 4-78: UV/VIS- (—) und simulierte EOA-Spektren ($\varphi = 90^\circ$:---) unter der Voraussetzung: $\mu_g \perp \mu_{ag} \parallel \Delta\mu$ für verschiedene Winkel α auf Basis der Bandenform der Verbindung **M5**.

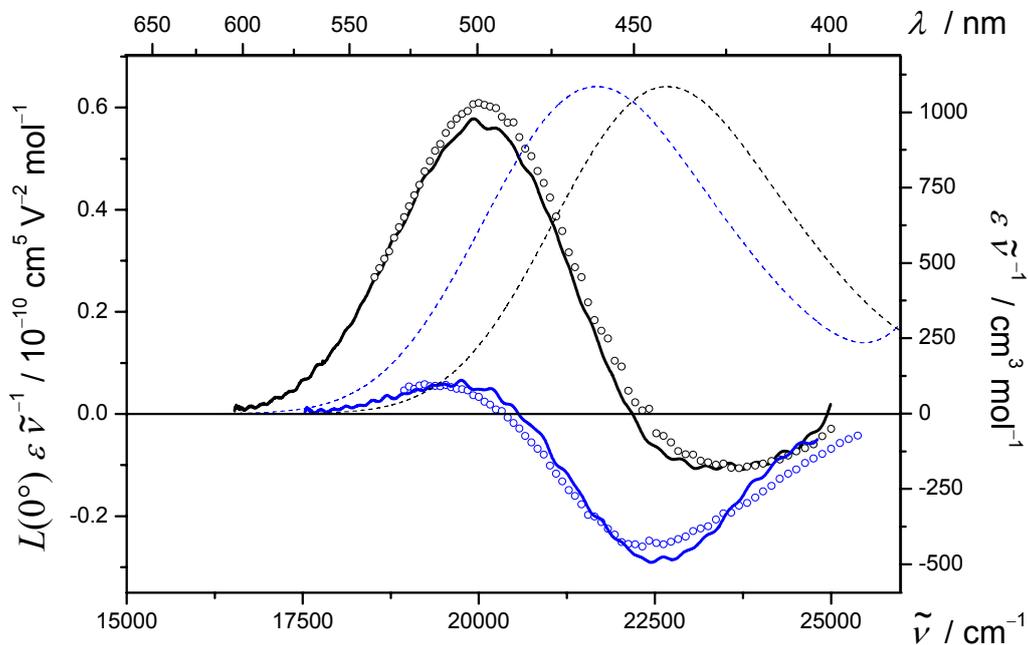


Abb. 4-79: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$:O) der Verbindungen **M5** (O,---) und **M8** (O,---), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die Simulation (—, —) unter der Voraussetzung: $\mu_g \perp \mu_{ag} \parallel \Delta\mu$.

Unter Berücksichtigung der vier Kategorien **A.** bis **D.**, den Simulationen und $\Delta\mu^{H,I}$:

$$\Delta\mu^{H,I} = \frac{1}{f} \sqrt{\frac{H+I}{2}}, \quad (12.23)$$

lassen sich Intervalle für den Winkeln α abschätzen und nach Gln. (12.20) und (12.21) das Dipolmoment im Grundzustand μ_g^α und die Dipoldifferenz $\Delta\mu^\alpha$ entsprechend:

$$\mu_g^\alpha = \frac{k_B T}{f} \sqrt{\frac{(E-6D)}{2P_2(\alpha)}}, \quad (12.24)$$

$$\Delta\mu^\alpha = \frac{k_B T}{f^2} \frac{F+G}{\mu_g^\alpha \cos \alpha (1+Q)}, \quad (12.25)$$

berechnen. Für den Quotient Q wurde $Q^{L^0/L^{90}}$ aus der linearen Anpassung der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ verwendet. Man erhält hierdurch die in Tabelle 4-23 zusammengestellten Daten für die Phenothiazin-Derivate **M1** bis **M12**:

Tabelle 4-23: Ergebnisse der Analyse der EOA-Spektren der Verbindungen **M1** bis **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	α / °	μ_g^α / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^\alpha$ / 10^{-30} C m
M1	50.0...52.3	7.9...11.1	42.4...56.6
M2	73.7...75.0	8.9...9.1	41.7...46.2
M3	67.5...70.0	7.5...8.1	40.2...48.4
M4	105...107.3	12.9...13.5	37.6...45.0
M10	95.0...96.6	9.5...9.6	35.5...47.3
M11	47.0...48.6	10.1...11.4	43.1...46.9
M5	20.0...32.9	13.1...15.9	42.0...45.6
M6	45.0...48.7	11.0...14.1	43.1...51.3
M7	40.0...45.7	12.0...15.4	40.6...47.4
M8	74.8...80.0	14.4...15.4	30.3...49.0
M9	59.6...65.0	9.6...13.6	34.0...57.9
M12	30.0...37.4	15.1...17.9	44.2...47.9

Die substituierten *n*Hexyl-phenothiazine, die als Akzeptoren anstelle des Indan-1,3-dion ein 2-Thioxo-thiazolidin-4-on tragen, weisen zum einen kleinere Winkel α auf und besitzen die größeren Dipolmomente μ_g^α . Dies stimmt mit den Erwartung nach DFT-Rechnungen überein (vgl. Abb. 4-74, Tabelle 4-24). Die Dipoldifferenzen $\Delta\mu^\alpha$ sind bei allen Derivaten positiv und von gleicher Größenordnung, wie auf Grund der ähnlich großen Stokes Verschiebungen zu erwarten war.

Beim Vergleich mit den Dipolmomenten nach Optimierung der Geometrien der Phenothiazine mit Hilfe von DFT bzw. AM1 zeigen sich zwar vergleichbare Trends, allerdings sind alle mit DFT berechneten Dipolmomente fast immer größer, wie die durch die Analyse der EOA-Spektren bestimmten μ_g^α (Tabelle 4-24).

Tabelle 4-24: Dipolmomente der Verbindungen **M1** bis **M12** für die Gasphase bestimmt durch EOA-Spektroskopie bzw. nach AM1- bzw. DFT-Rechnungen.

	μ_g^α / 10^{-30} C m	μ_g^{DFT} / 10^{-30} C m	μ_g^{AM1} / 10^{-30} C m
M1	7.9...11.1	12.1	8.9
M2	8.9...9.1	13.3	11.7
M3	7.5...8.1	13.5	11.6
M4	12.9...13.5	22.5	17.9
M10	9.5...9.6	20.7	18.1
M11	10.1...11.4	12.2	8.5
M5	13.1...15.9	18.5	14.2
M6	11.0...14.1	13.2	9.8
M7	12.0...15.4	13.0	9.8
M8	14.4...15.4	13.5	9.3
M9	9.6...13.6	16.3	14.4
M12	15.1...17.9	19.9	15.2

Mit Hilfe von Fluoreszenz-, UV/VIS- und EOA-Spektroskopie sowie Optimierungen der Molekülgeometrie mittels AM1 und DFT konnten die unterschiedlich substituierten *n*Hexylphenothiazine **M1** bis **M12**, die als Akzeptoren entweder Indan-1,3-dion oder 2-Thioxothiazolidin-4-on besitzen, im Hinblick auf die Dipolmomente μ_g^α und Dipoldifferenzen $\Delta\mu^\alpha$ erfolgreich charakterisiert werden: Das Partialmoment des Substituenten **R₁** führt zu einer Veränderung der Orientierung des Dipolmoments in Bezug auf das Dipolübergangsmoment, wie sich eindrucksvoll durch den Vorzeichenwechsel der Elektrochromie belegen ließ. Mit der Näherung $\mu_g \propto \mu_{ag} \parallel \Delta\mu$, welche experimentell und theoretisch zu belegen war, ließen sich die EOA-Spektren der Phenothiazine analysieren. Alle Derivate weisen hiernach unabhängig von der Polarität des Substituenten **R₁** relativ kleine μ_g^α und große $\Delta\mu^\alpha$ bei optischer Anregung des langwelligsten Übergangs auf.

4.5 Perylene **5PI** und **6PI** sowie Naphthalimide **NI** und **5NI**

Die Perylene **5PI** und **6PI** sowie das amino-substituierte Naphthalimid **5NI** (Abb. 3-5) wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. M. Brouwer vom Van't Hoff Institute für Molekularwissenschaften der Universität Amsterdam synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert.^[117] Das Naphthalimid **NI** wurde mit einer Reinheit von >99 % kommerziell von der Firma Aldrich bezogen und diente als Referenzsubstanz zu **5NI**:

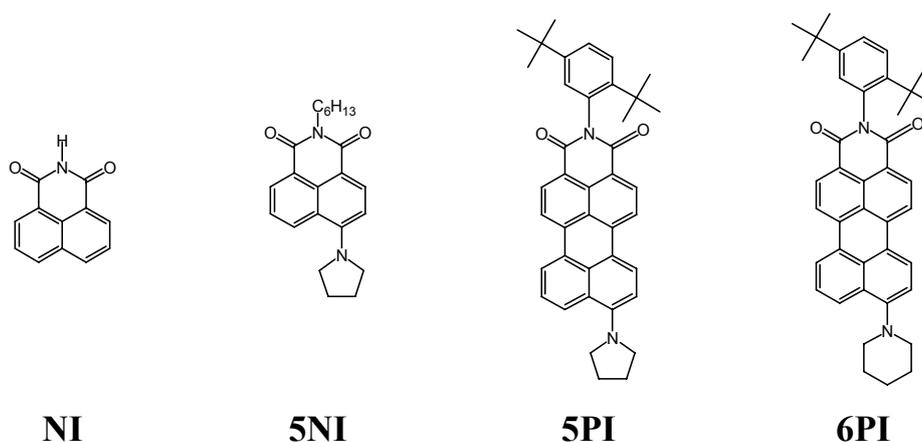


Abb. 4-80: Die Naphthalimide **NI** und **5NI** sowie die Perylene **5PI** und **6PI**.

Für alle **5NI**, **5PI** und **6PI** wurden bathochrome Verschiebungen der Maxima, sowohl der Absorption als auch bei der Fluoreszenz, mit steigender Lösungsmittelpolarität ϵ_r beobachtet, wie sie bei Push-Pull-Chromophoren mit positiver Dipoldifferenz üblich sind. Allerdings zeigte die Verbindung **5PI** im Vergleich mit **6PI** und **5NI** zwar die größte Bandenverschiebung (2100 cm^{-1}) aber keine Vergrößerung der Stokes-Verschiebungen mit größerem ϵ_r , was den Befunden der Solvatochromie widerspricht.

Ferner wurden Geometrien der Verbindungen mittels des Dichte-Funktionalen B3LYP/6-31G* nach Austausch der aromatischen Substituenten durch Protonen optimiert sowie die Anregungsenergien mit TDDFT bestimmt. Die relaxierten Geometrie des ersten Anregungszustands wurden mit CIS/6-31G* berechnet. Die Verbindung **5PI** besitzt durch die

bessere Interaktion zwischen Donor und Akzeptor sowie ihre größere Polarisierbarkeit im Vergleich zu **6PI** und **5NI** demzufolge das größte Dipolmoment im Grundzustand. Deswegen vergrößert sich nach Brouwer et al.^[117] das Dipolmoment von **5PI** mehr mit steigender Lösungsmittelpolarität und die Dipoldifferenz nimmt ab, so dass die Stokes-Verschiebung unabhängig von der Polarität erscheint.

Mit Hilfe der EOA-Spektroskopie soll im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, die elektronischen Eigenschaften der Perylene und Naphthalimide zu bestimmen, um die Befunde der quantenchemischen Rechnungen und UV/VIS- bzw. Fluoreszenzspektroskopie mit weiteren experimentellen Daten zu belegen.

Die Push-Pull-Chromophore **5NI**, **5PI** und **6PI** besitzen als langwelligste Bande einen CT-Übergang oberhalb von 380 nm, gefolgt von einem deutlich schwächeren Übergang bei höheren Wellenzahlen. Dieser ist ähnliche strukturierte, wie die Absorptionsbande des Naphthalimid **NI** unterhalb der 380 nm (Abb. 4-81):

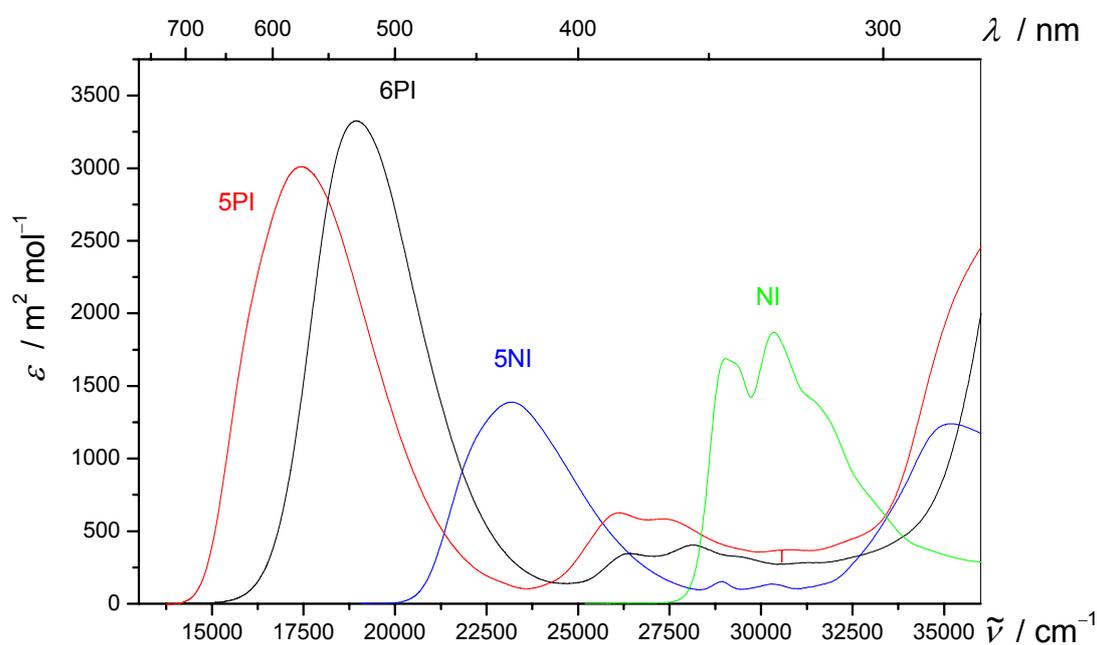


Abb. 4-81: UV/VIS-Spektren der Perylene **6PI** (—) und **5PI** (—) sowie der Naphthalimide **5NI** (—) und **NI** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Die Dipolübergangsmomente μ_{ag} der Perylene **5PI** und **6PI** sowie der Naphthalimide **NI** und **5NI** weisen in den Substanzklassen keine großen Unterschiede auf. Bei den Perylene sind sie jedoch um ca. 66 % größer wie bei den Naphthalimiden (Tabelle 4-25):

Tabelle 4-25: Lage (λ_{ag} , $\tilde{\nu}$) und Intensität (ε , μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Perylene **6PI** und **5PI** sowie der Naphthalimide **5NI** und **NI**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan, 298 K	6PI	5PI	5NI	NI
λ_{ag} / nm	528.4	573.6	431.8	329.5
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	18925.1	17433.8	23158.9	30349.0
ε / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	3326.7	3010.9	1388.2	1869.2
μ_{ag} / 10^{-30}C m	25.4	26.8	15.3	16.3

Alle Substanzen zeigen, mit kleinen Ausnahmen unterhalb von 300 nm, im ganzen Spektralbereich eine positive Elektrochromie, wobei bei den Chromophoren **5NI**, **5PI** und **6PI** sogar mehrere Banden für die Analyse zur Verfügung stehen (Abb. 4-82):

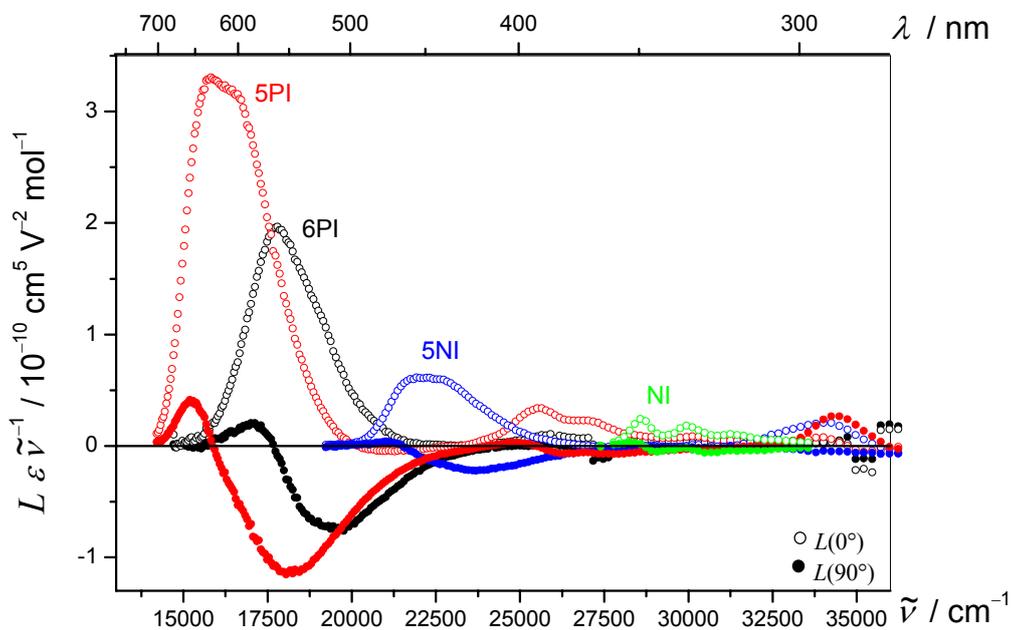


Abb. 4-82: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Perylene **6PI** (\circ , \bullet) und **5PI** (\circ , \bullet) sowie der Naphthalimide **5NI** (\circ , \bullet) und **NI** (\circ , \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

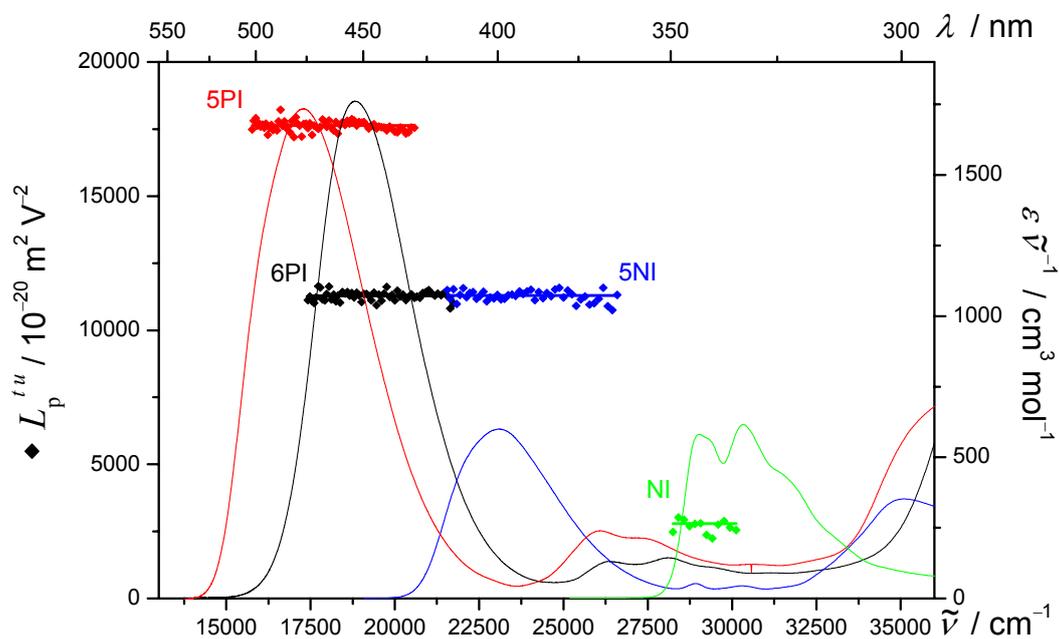


Abb. 4-83: $L_p^{t,u}$ (◆) und $E-6D$ (—) der Perylene **6PI** (◆, —) und **5PI** (◆, —) sowie der Naphthalimide **5NI** (◆, —) und **NI** (◆, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

$L_p^{t,u}$ sowie ($E-6D$) verdeutlichen zum einen, dass für die Analysen einheitlich polarisierte Bandenbereich verwendet wurden und dass zum anderen **5PI** das größte Dipolmoment im Grundzustand μ_g^{\parallel} , **6PI** und **5NI** gleich große μ_g^{\parallel} und **NI** das kleinste μ_g^{\parallel} besitzen müssen (Abb. 4-83). Des Weiteren liegt bei allen Verbindungen das Maximum des EOA-Spektrums bathochrom im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum, so dass von einer positiven Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ ausgegangen werden kann. Die vollständige Auswertung der Elektrochromie quantifiziert und bestätigt diese Befunde und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 4-26 zusammengestellt (vgl. Anhang 7.5.7, S. 740).

Beide Analysen, sowohl über die multilineare Anpassung als auch die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ liefern konsistente Daten, wie sich beim Vergleich von $V^{F,G}$ mit $V^{L0/L90}$ bzw. $W^{E,D,F,G}$ mit $W^{L0/L90}$ deutlich zeigt (Abb. 4-84).

Tabelle 4-26: Ergebnisse der Analyse der EOA-Spektren der CT-Übergänge der Perylene **6PI** und **5PI** sowie der Naphthalimide **5NI** und **NI**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	6PI	5PI	5NI	NI
Bande	I	I	I	I
<i>D</i>	104 ± 20	392 ± 56	144 ± 50	94 ± 29
<i>E</i>	11907 ± 119	19977 ± 333	12164 ± 300	3434 ± 173
<i>F</i>	3411 ± 60	7506 ± 216	2423 ± 184	499 ± 91
<i>G</i>	3296 ± 60	7286 ± 216	2442 ± 184	540 ± 91
<i>H</i>	2030 ± 348	2231 ± 1437	-1468 ± 1108	149 ± 108
<i>I</i>	1847 ± 348	2053 ± 1437	-1351 ± 1108	153 ± 108
μ_g^{\parallel}	20.4 ± 0.2	25.4 ± 0.3	20.4 ± 0.4	10.3 ± 0.5
μ_a^{\parallel}	49.2 ± 0.4	75.1 ± 1.0	41.1 ± 1.1	18.7 ± 1.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	28.9 ± 0.4	49.7 ± 1.1	20.8 ± 1.1	8.5 ± 1.5
c^2	0.253 ± 0.003	0.160 ± 0.008	0.219 ± 0.010	0.374 ± 0.008
$V^{F,G}$	2.84 ± 0.16	2.86 ± 0.27	3.04 ± 0.77	3.44 ± 2.24
$Q^{F,G}$	0.97 ± 0.07	0.97 ± 0.11	1.01 ± 0.31	1.08 ± 0.86
$W^{E,D,F,G}$	1822.6	2865.2	1896.4	512.4
$V^{L0/L90}$	2.83 ± 0.01	2.86 ± 0.01	3.02 ± 0.03	3.73 ± 0.14
$Q^{L0/L90}$	0.96 ± 0.00	0.97 ± 0.00	1.00 ± 0.01	1.13 ± 0.05
$W^{L0/L90}$	1820.2 ± 5.5	2867.2 ± 4.3	1891.9 ± 10.9	496.7 ± 16.1
$\alpha^{F,G}$	10.6	9.9		
$\alpha^{L0/L90}$	10.8	9.6		
$\alpha_I^{\parallel}(\text{II})$	41.6	30.6	39.4	
$\alpha_I^{\parallel}(\text{III})$		48.2		
$\delta\alpha_0$	34.4 ± 0.01	41.5 ± 0.01	10.2 ± 0.01	8.8 ± 0.01
β_0	79.3 ± 1.09	178.5 ± 4.02	13.8 ± 0.76	3.7 ±
$\mu_g\beta_0$	1613.4 ± 21.35	4541.7 ± 99.1	281.2 ± 15.3	38.2 ±
FOM^{Kerr}	0.14 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.02 ± 0.01

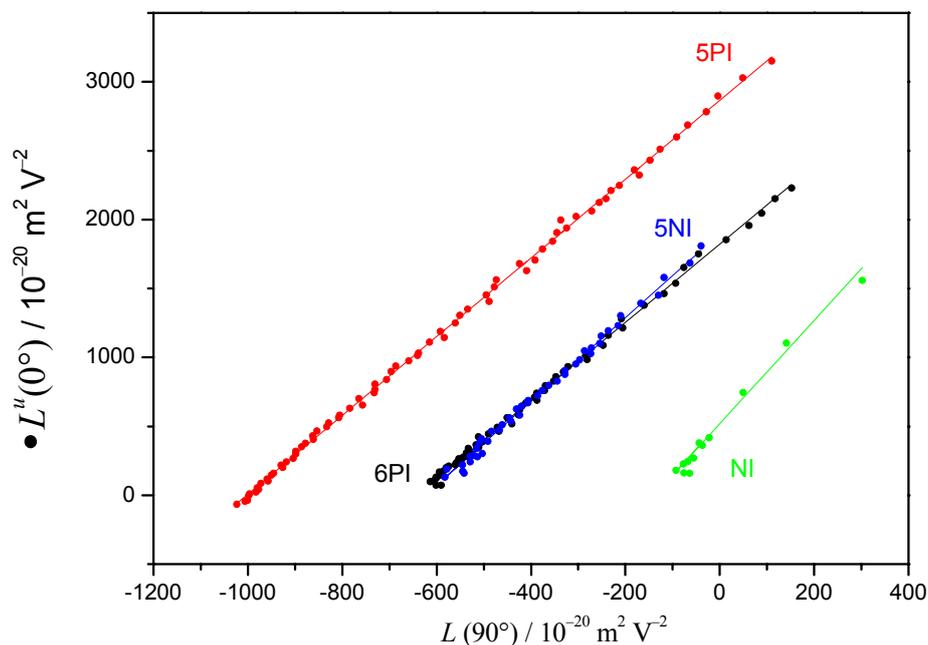


Abb. 4-84: Auftragung von $L''(0^\circ):O$ gegen $L''(90^\circ)$ und ihre lineare Anpassung (—) der Perylene **6PI** (●, —) und **5PI** (●, —) sowie der Naphthalimide **5NI** (●, —) und **NI** (●, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Alle Übergänge bei höheren Wellenzahlen der Push-Pull-Verbindungen liefern kleinere μ_g^{\parallel} , so dass sich die Orientierung ihrer Dipolübergangsmomente μ_{ag} zwischen dem Winkel α_I^{\parallel} und dem Magischen Winkel, weil eine positiven Elektrochromie vorliegt, bewegen muss. Eine weitere Interpretation ist auf Grund der fehlenden Kenntnis der Art dieser Übergänge nicht möglich.

Der Vergleich der Ergebnissen der EOA-Spektroskopie und den quantenchemischen Rechnungen von Brouwer et al.^[117] sind Tabelle 4-27 in Form der Dipolmomente des Grundzustands μ_g sowie die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ zusammengestellt.

Tabelle 4-27: Vergleich der Ergebnisse nach DFT-Rechnungen bzw. EOA-Spektroskopie für die Perylene **6PI** und **5PI** sowie der Naphthalimide **5NI** und **NI** korrigiert für die Gasphase.

Methode		EOAM ^{*)}	DFT ^[117]
5NI	μ_g	20.4 ± 0.4	28.4
	$\Delta\mu$	20.8 ± 1.1	7.0
5PI	μ_g	25.4 ± 0.3	38.5
	$\Delta\mu$	49.7 ± 1.1	6.9
6PI	μ_g	20.4 ± 0.2	30.7
	$\Delta\mu$	28.9 ± 0.4	7.0

^{*)} $\mu_g^{\parallel}; \Delta\mu^{\parallel}$

Hierbei besitzt nach beiden Verfahren das Perylen **5PI** das größte μ_g und die Dipolmomente von **5NI** und **6PI** sind annähernd gleich. Allerdings sind deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen von DFT-Rechnungen und EOA-Spektroskopie zu vermerken, was die Größe der Dipolmomente sowie die Dipoldifferenz betreffen. Die Analyse der Elektrochromie erfolgt unter der Vernachlässigung der Polarisierbarkeiten und kann auf Grund der Abhängigkeit des Dipolmoments μ_g^{\parallel} von $\sqrt{P_2(\alpha)}$ ebenfalls zu kleine Werte liefern.

Geht man von der Annahme aus, dass die Ergebnisse der DFT-Rechnungen den exakten Werten entsprechen so lassen sich der Winkel α^{DFT} zwischen μ_g und μ_{ag} sowie der elektrooptische Koeffizient F^{DFT} , welche die Dipoldifferenz bestimmt, berechnen zu (Tabelle 4-28):

Tabelle 4-28: Übertragung der Ergebnisse der DFT-Rechnungen auf die EOA-Spektroskopie für die Perylene **6PI** und **5PI** sowie das Naphthalimide **5NI**.

	$\alpha^{L0^{\circ}/L90^{\circ}} (\mathbf{I})$ / °	$\alpha^{\text{DFT}} (\mathbf{I})$ / °	F^{EOA} / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	F^{DFT} / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$
5NI	0.0	34.6	2423	1114
5PI	9.6	37.9	7506	1489
6PI	10.8	37.6	3411	1205

Weder die Bandenform des EOA-Spektrums noch die Steigung $V^{L0/L90}$ liefern ein Indiz für derart große Winkel $\alpha^{\text{DFT}}(\mathbf{I})$ zwischen $\boldsymbol{\mu}_{\text{g}}$ und $\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}$. Außerdem können die Beiträge der Polarisierbarkeiten zum Koeffizient nicht 20-46 % betragen, so dass sich die Dipolmomente nach DFT-Rechnungen nicht durch die EOA-Spektroskopie stützen lassen. Ferner würden die Dipoldifferenzen nach DFT von ca. $7.0 \cdot 10^{-30}$ C m selbst bei den größeren Grundzustandsdipolmomenten $\mu_{\text{g}}^{\text{DFT}}$ keine bathochromen Bandenverschiebungen von 1800 cm^{-1} bis 2100 cm^{-1} verursachen können.

Abschließend bleibt zu vermerken, dass eine qualitative Übereinstimmung mit den von Brouwer et al. diskutierten Befunden mittels EOA-Spektroskopie gefunden werden kann. Die Größe der Dipolmomente des Grund- und Anregungszustands nach Analyse der Elektrochromie entsprechen der Solvatochromie der Absorption, können aber keine Erklärungen für die sonderbare Stokes-Verschiebung des Perylens **5PI** liefern. Im Vergleich mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen ergeben sich nicht zu erklärende Diskrepanzen.

4.6 NLO-Chromophore mit Heterozyklus *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol

Heterozyklen sind wichtige Bausteine in der supramolekularen Chemie^[186, 187] für biomimetische Verbindungen in der Pharmazie^[188, 189], für funktionelle Materialien wie leitende Polymere, "OFETs" für organische Solarzellen und photorefraktive und photovoltaische Materialien mit nicht linear optischen (NLO) Eigenschaften.^[19, 190-194] In der Gruppe von Professor Centore, Universität Neapel, werden NLO aktive Verbindungen untersucht, die als Grundkörper den elektronenarmen Heterozyklus *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol besitzen^[118] (Abb. 4-85):

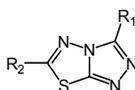


Abb. 4-85: Der Heterozyklus *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol.

Dieser Heterozyklus ist besonders vielversprechend, da seine zahlreichen elektronegativen Elemente Stickstoff und Schwefel die quadratische molekulare NLO-Antwort vergrößern sollten.^[195, 196] Des Weiteren führt die planare Geometrie auf Grund der zwei verbundenen Heterozyklen zu einer guten π -Elektronenkonjugation des Systems und die gewinkelte Anordnung der Donor- und Akzeptor-Gruppe durch Substitution des Triazolo-Thiadiazols in 2- und 5-Position können im Vergleich zu den üblicherweise linearen Farbstoffen zu einer ellipsoiden Oblate Struktur führen, welche die NLO-Eigenschaften wesentlich verbessern sollen.^[197, 198] Ferner zeichnet sich diese Substanzklasse durch einfache und kostengünstige Synthesen aus.^[199, 200] Für diese Fragestellungen sollten im Rahmen dieser Dissertation im Gegensatz zu den bereits charakterisierten linearen Verbindungen **X/SF**^[201, 202] (**X**: 1, 2, 3) (Abb. 4-86):

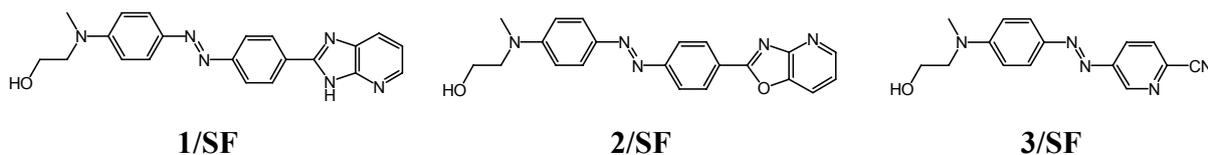


Abb. 4-86: Die eher linearen Push-Pull Verbindungen **1/SF**, **2/SF** und **3/SF**.

die dafür erforderlichen spektroskopischen Eigenschaften mittels UV/VIS- und EOA-Spektroskopie der folgenden Chromophore ermittelt und diskutiert werden (Abb. 4-86):

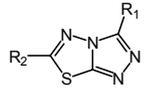
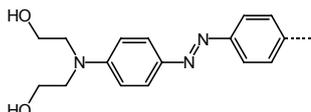
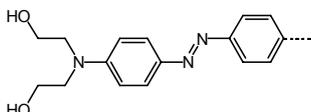
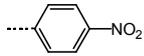
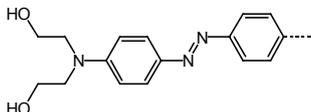
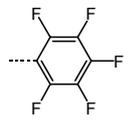
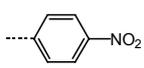
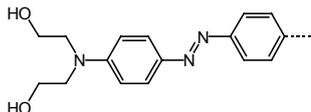
	R ₁	R ₂
4/SF		
5/SF		
6/SF		
7/SF		

Abb. 4-87: Substitutionsmuster des Heterozyklus *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol der Verbindungen **4/SF**, **5/SF**, **6/SF** und **7/SF**.

Die Ethoxy-Gruppen am Donor der Substanzen **X/SF** wurden für eine anschließende Polymerisation eingeführt. Zusätzlich standen die Vorstufen **ANX/SF** der Verbindungen **X/SF** (**X**: 4, 5, 6, 7) für vergleichende Untersuchungen zu Verfügung. Diese besitzen als Donor eine Anilin-Einheit (Abb. 4-88):

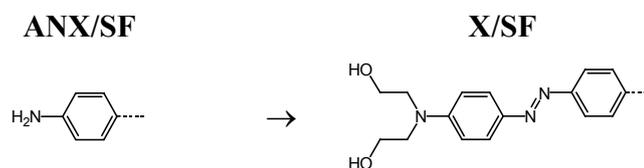


Abb. 4-88: Der Unterschied im Donor zwischen den Vorstufen **ANX/SF** und den NLO-Chromophoren **X/SF**.

Die Verbindungen **ANX/SF** haben eine, die Verbindungen **X/SF** haben zwei isolierte Absorptionsbanden im zugänglichen Spektralgebiet, wie die Abb. 4-89 zeigt:

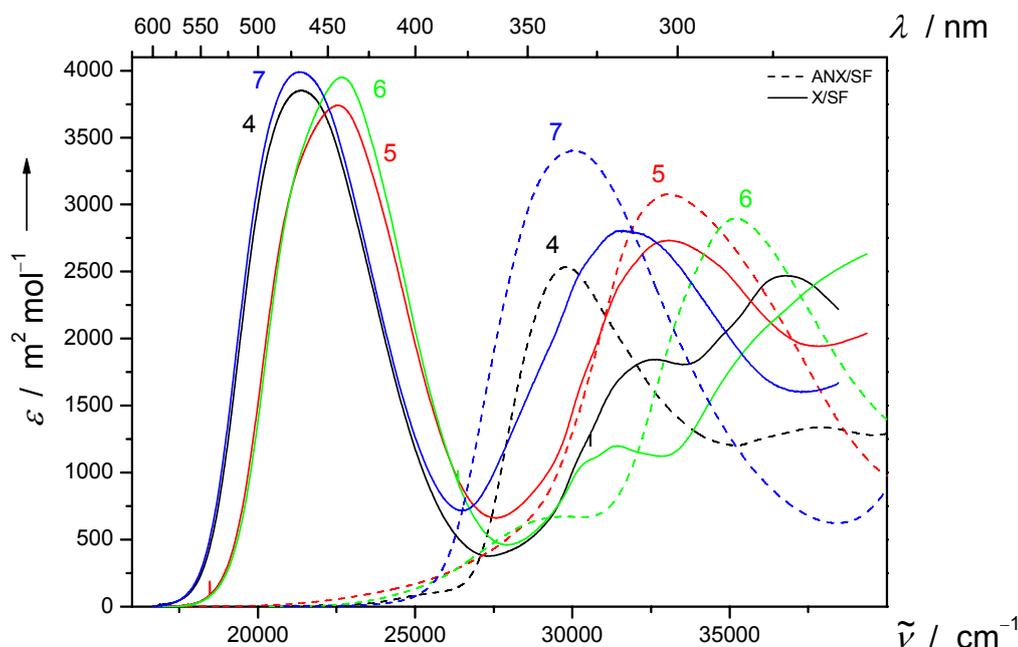


Abb. 4-89: UV/VIS-Spektren (—,---) der Bande I der Verbindungen (AN)4/SF (—,---), (AN)5/SF (—,---), (AN)6/SF (—,---) und (AN)7/SF (—,---), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Aus qualitativen Betrachtungen ist die erste Bande der Verbindungen **X/SF** - wie später zu diskutieren sein wird, eine CT-Bande - dem Azo-Farbstoff zu zuordnen, während die zweite Bande wahrscheinlich einem Übergang des substituierten Heterozyklus entspricht. Eine wirkliche eindeutige Übereinstimmung der zweiten Bande mit denen ihrer Vorstufen mit einer wirklich vergleichbaren Intensität ist allerdings nur beim System **AN5/SF** und **5/SF** zu sehen. In Tabelle 4-29 sind Lage und Intensität des jeweils langwelligsten Übergangs der Verbindungen (AN)**X/SF** zusammengestellt:

Tabelle 4-29: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der langwelligsten Absorptionsbande der Verbindungen (AN)4/SF, (AN)5/SF, (AN)6/SF und (AN)7/SF, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	AN4/SF	4/SF	AN5/SF	5/SF	AN6/SF	6/SF	AN7/SF	7/SF
λ_{\max}	336.1	467.5	302.3	444.2	284.1	441.1	332.8	469.6
$\tilde{\nu}_{\max}$	29753.0	21390.4	33079.7	22512.4	35198.9	22670.6	30048.1	21294.7
ϵ_{\max}	2535.3	3852.1	3079.7	3741.2	2896.6	3954.1	3404.2	4045.5
μ_{ag}	21.5	29.8	28.2	29.2	26.3	29.6	28.2	30.6

Die Analyse sowohl der UVVIS- als auch der EOA-Spektren aller dieser Verbindungen sowie der linearen Verbindungen X/SF ($X = 1, 2, 3$) wird dadurch erschwert, dass die Spektren der CT-Bande nicht von der Vorgeschichte der Probe unabhängig sind. In einem Teil der Experimente nimmt die Intensität der Absorption ab (~ 363 nm), in einem anderen Teil nimmt sie hingegen mit der Zeit zu (440 nm). Die Lage des Maximums verändert sich währenddessen kaum. Diese Problematik ist am Beispiel von 6/SF in 1,4-Dioxan bei 298 K in Abb. 4-90 dargestellt:

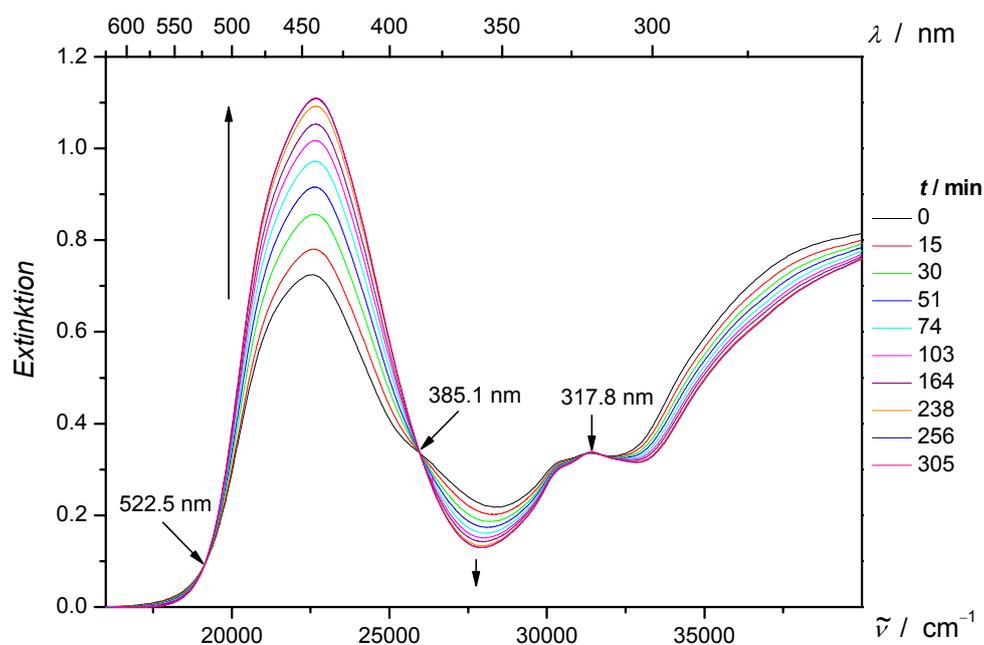


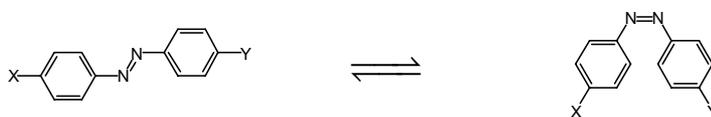
Abb. 4-90: Kinetik der UV/VIS-Spektren (—) der Verbindungen 6/SF, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Für die anderen Verbindungen **X/SF** mit **X = 4, 5, 7** ist dieser Sachverhalt im Anhang 7.5.8, S. 743 zusammengestellt. Die CT-Bande verschiebt sich während der Intensitätsänderung um ca. 150 cm^{-1} hypsochrom und bildet auf der langwelligen Seite eine Schulter aus. Bei Bestrahlung mit Licht fällt die Extinktion auf den Ausgangswert zurück. Die ganzen Veränderungen lassen sich nicht auf eine Zersetzung zurückführen, denn es gibt mehrere isobestische Punkte $\lambda_{\text{iso}}(i)$, die sehr scharf sind und bei den Änderungen unversehrt bleiben (Tabelle 4-30):

Tabelle 4-30: Position $\lambda_{\text{iso}}(i)$ in nm der isobestischen Punkte der Kinetik der UV/VIS-Spektren bei den Verbindungen **4/SF**, **5/SF**, **6/SF** und **7/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan (Dx) bzw. Dimethylformamid (DMFA) bei 298 K.

		$\lambda_{\text{iso}}(1)$	$\lambda_{\text{iso}}(2)$	$\lambda_{\text{iso}}(3)$
		/ nm	/ nm	/ nm
4/SF	Dx	548.5	395.4	-
5/SF	Dx	524.2	385.5	-
6/SF	Dx	522.5	385.1	317.8
	DMFA	545.4	393.8	-
7/SF	Dx	554	395.4	-

Des Weiteren sind diese Veränderungen vollständig reversibel. Als naheliegende Interpretation ist eine *cis/trans*-Isomerisierung der Azo-Verbindungen wahrscheinlich:



Unter Bestrahlung mit Licht, vermutlich UV, erfolgt eine sehr schnelle aber unvollständige Umwandlung der *trans*- in die *cis*-Form:



Im Dunkeln bzw. unter verminderter Einstrahlung von Licht, wie im UV/VIS-Spektrometer, läuft der umgekehrte Prozess verstärkt ab und die Extinktion vergrößert sich:



Dabei gilt zu jedem Zeitpunkt t :

$$c_0 = c_{cis}(t) + c_{trans}(t). \quad (12.28)$$

Die Konzentrationsänderung einer Komponente beträgt:

$$-\frac{dc_{cis}}{dt} = k'c_{cis} - kc_{trans}, \quad (12.29)$$

bzw.:

$$-\frac{dc_{cis}}{dt} = (k' + k)c_{cis} - kc_0. \quad (12.30)$$

Im Gleichgewicht muss entsprechend gelten:

$$-\frac{dc_{cis}}{dt} = 0 = k'c_{cis} - kc_{trans}^*. \quad (12.31)$$

Bei einer Anfangskonzentration von

$$c_0 = c_{trans}^R + c_{cis}^R \quad (12.32)$$

folgt nach Benson^[203]:

$$\ln \frac{k'c_{cis} - kc_{trans}}{k'c_{cis}^R - kc_{trans}^R} = -(k' + k)t. \quad (12.33)$$

Nach Umformen erhält man:

$$c_{cis} = \frac{k}{k' + k}c_0 + \left[c_{cis}^R - \frac{k}{k' + k}c_0 \right] \cdot \exp(-(k' + k)t). \quad (12.34)$$

Nimmt man Bezug auf die Messgröße, die Extinktion E bzw. die optische Dichte a :

$$a = \frac{E}{d} = \varepsilon_{trans}c_{trans} + \varepsilon_{cis}c_{cis} \quad (12.35)$$

oder entsprechend:

$$a = \varepsilon_{cis} c_0 + (\varepsilon_{trans} - \varepsilon_{cis}) c_{trans} \quad (12.36)$$

ergibt sich für die Änderung der optischen Dichte $a(t)$ mit der Zeit:

$$a(t) = \frac{k' \varepsilon_{trans} + k \varepsilon_{cis}}{k' + k} c_0 + (\varepsilon_{trans} - \varepsilon_{cis}) \left(\frac{k c_{trans}^R - k' c_{cis}^R}{k' + k} \right) \cdot \exp(-(k' + k)t). \quad (12.37)$$

In Kurzform:

$$a(t) = A + B \cdot \exp(-k t), \quad (12.38)$$

wobei $B < 0$ sein muss. In Abb. 4-91 sind die Anpassungen nach Gl. (12.38) der Extinktionsänderungen bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich der CT-Bande mit der Zeit dargestellt.

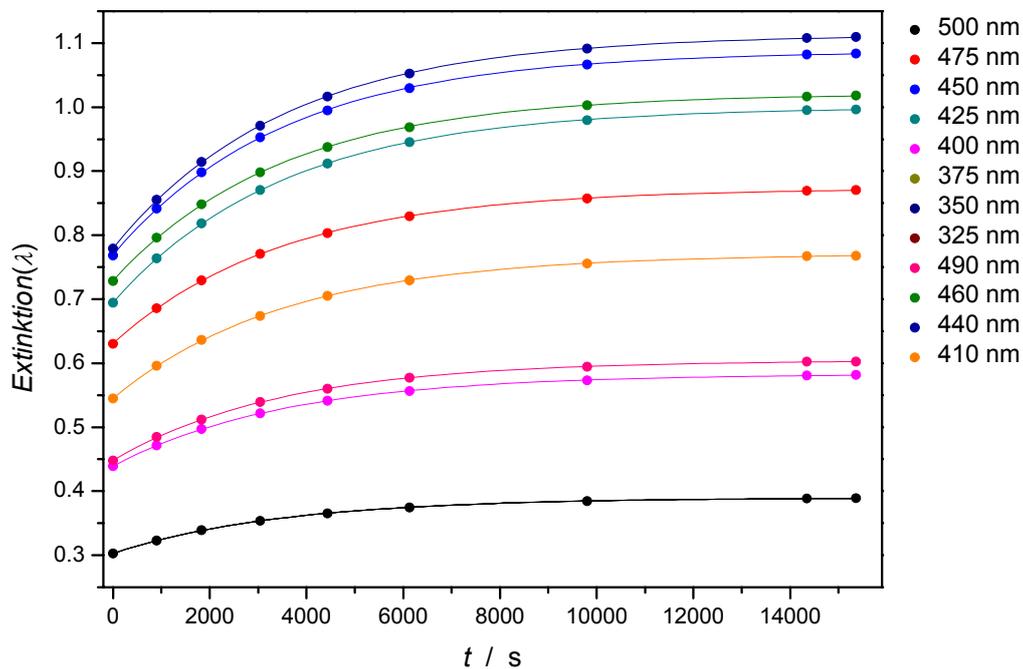


Abb. 4-91: Zeitliche Änderung der Extinktion (●) bei verschiedenen Wellenlängen der Verbindungen **6/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K und ihre Regressionen (—).

Die durch sie erhaltenen Summen der Geschwindigkeitskonstanten ($k'+k$) ist für die Verbindungen **X/SF** mit ($X = 4, 5, 6, 7$) in Tabelle 4-31 zusammengestellt.

Tabelle 4-31: Geschwindigkeitskonstanten ($k'+k$) nach Analyse der Kinetik der UV/VIS-Spektren bei den Verbindungen **4/SF**, **5/SF**, **6/SF** und **7/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan (Dx) bzw. Dimethylformamid (DMFA) bei 298 K.

298 K		$(k'+k)/10^{-3} \text{ s}^{-1}$
4/SF	Dx	1.00 ± 0.01
5/SF	Dx	>1.66
6/SF	Dx	0.29 ± 0.01
	DMFA	0.66 ± 0.02
7/SF	Dx	1.66 ± 0.30

Für **5/SF** konnte kein Wert bestimmt werden, da der Prozess zu schnell abläuft, um eine ausreichende Anzahl von Spektren für die Analyse zu erhalten. Für die Verbindung **6/SF** ist die Rückführung in die *trans*-Form in 1,4-Dioxan im Dunkeln nach ca. einhundert Minuten abgeschlossen. Im stark polaren Dimethylformamid ist diese Zeit etwas kürzer.

Da die isosbestischen Punkte sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite der CT-Bande der *trans*-Form liegen, müsste das entweder heißen, dass die Bande der *cis*-Form schwächer und breiter ist oder dass zwei Banden existieren, die jeweils Anlass zum isosbestischen Punkt geben. Ist die Bande der *cis*-Form breiter und überlappt damit vollständig mit der CT-Bande der *trans*-Form, dann würde die EOA Messung den Effekt beider Konformere messen und somit einen gewichteten Mittelwert in den molekularen Parametern des Moleküls ergeben.

Da die Rückreaktion um einige Größenordnungen langsamer ist wie die photochemische Umwandlung ($k' \gg k$) folgt nach Gl. (12.37):

$$A \approx \varepsilon_{trans} c_0, \quad (12.39)$$

$$-B = (\varepsilon_{trans} - \varepsilon_{cis}) c_{trans}^R. \quad (12.40)$$

Der Verlauf des Regressionsparameters $A(\lambda)$ für verschiedene Wellenzahlen sollte dementsprechend in erster Näherung die Bandenform der *trans*-Form widerspiegeln. Bei der Verbindung **6/SF** entspricht dieser Verlauf der Bandenform des UV/VIS-Spektrums nach Erreichen des Gleichgewichts im Dunkeln, so dass man davon ausgehen kann, dass die *trans*-Form die dominierende Spezies in Lösung darstellen sollte (Abb. 4-92):

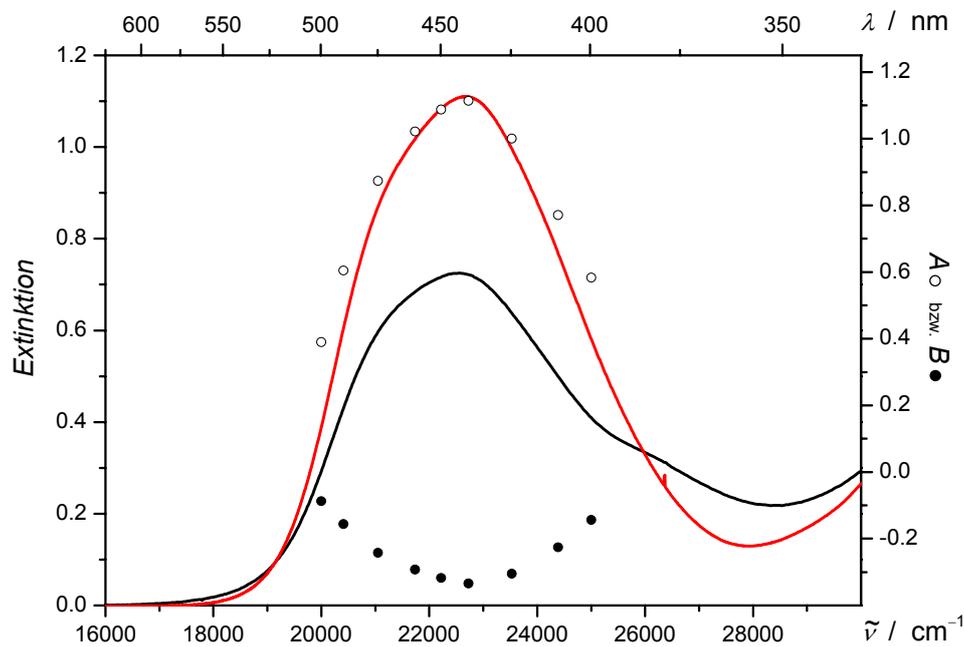


Abb. 4-92: UV/VIS-Spektrum der Verbindungen **6/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K beim Beginn der Untersuchungen (—) und nach Erreichen des Gleichgewichtszustands (—) sowie die Regressionskoeffizienten A (○) bzw. B (●).

Im EOA-Spektrometer findet man die Kinetik ebenfalls. Dies lässt sich aus der Veränderung des Anteils der DC-Spannung des Messsignals, welche in Extinktionsänderungen entsprechend:

$$\ln \frac{U_{\text{DC}}(0)}{U_{\text{DC}}(t)} \sim E(t). \quad (12.41)$$

umgerechnet werden können, bei 500 nm und einem Azimut des Lichts von 0° schließen lässt (Abb. 4-93):

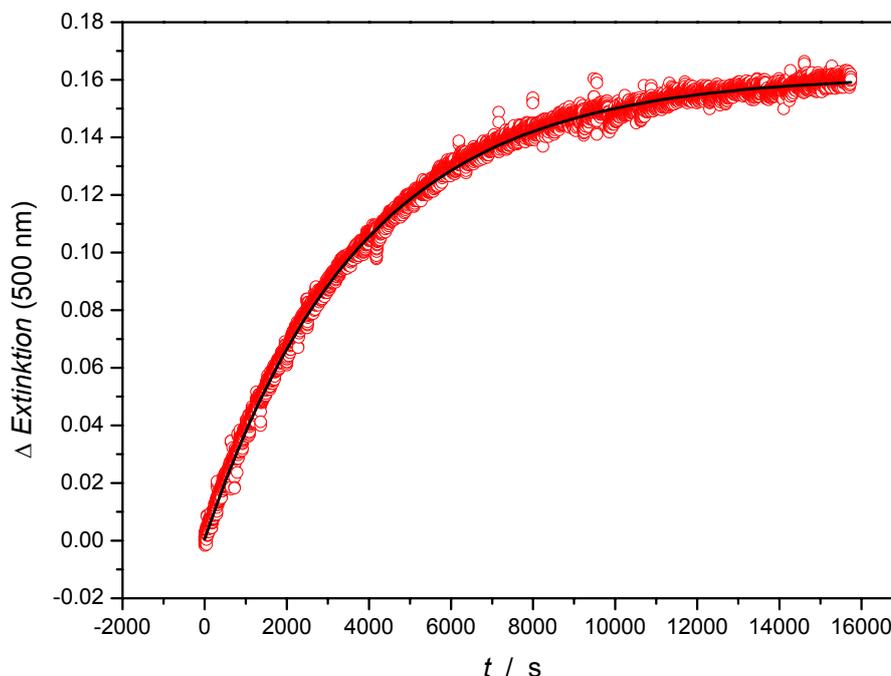


Abb. 4-93: Zeitliche Änderung der Extinktion (\circ) der Verbindungen **6/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K im EOA-Spektrometer bei 500 nm und einem Azimut φ von 0° sowie die Regressionen (—).

Nach Anpassungen dieser Datenpunkte nach Gl. (12.38) finden sich für die Summe der Geschwindigkeitskonstante ein Wert von derselben Größe, wie nach Analyse der Daten des UV/VIS-Spektrometers bestimmt wurden:

$$\begin{aligned}(k'+k)^{\text{UV/VIS}} &= (0.29 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}, \\ (k'+k)^{\text{EOA}} &= (0.26 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

Gegen Ende der Messung, wenn UV eingestrahlt wird, scheint sich hingegen verstärkt die *cis*-Form zu bilden und die Absorption nimmt ab, so dass die Analyse der EOA-Spektren in diesem Spektralbereich eher zu den Eigenschaften der *cis*-Form führen sollte.

Unter diesem Gesichtspunkt sowie der Analyse des Verlaufs des Regressionsparameters $A(\lambda)$ ist davon auszugehen, dass im Bereich der CT-Bande weitestgehend die *trans*-Form vorliegt. Demzufolge wurde das Hauptaugenmerk auf diesen Absorptionsbereich bei der EOA-Spektroskopie gelegt. Ferner wurde vor Beginn der Bestimmung der Elektrochromie die Probe längere Zeit im Dunkeln belassen, so dass sich das Gleichgewicht einstellen konnte. Die so erhaltenen EOA-Spektren der Verbindungen **X/SF** in 1,4-Dioxan sind in Abb. 4-94 dargestellt:

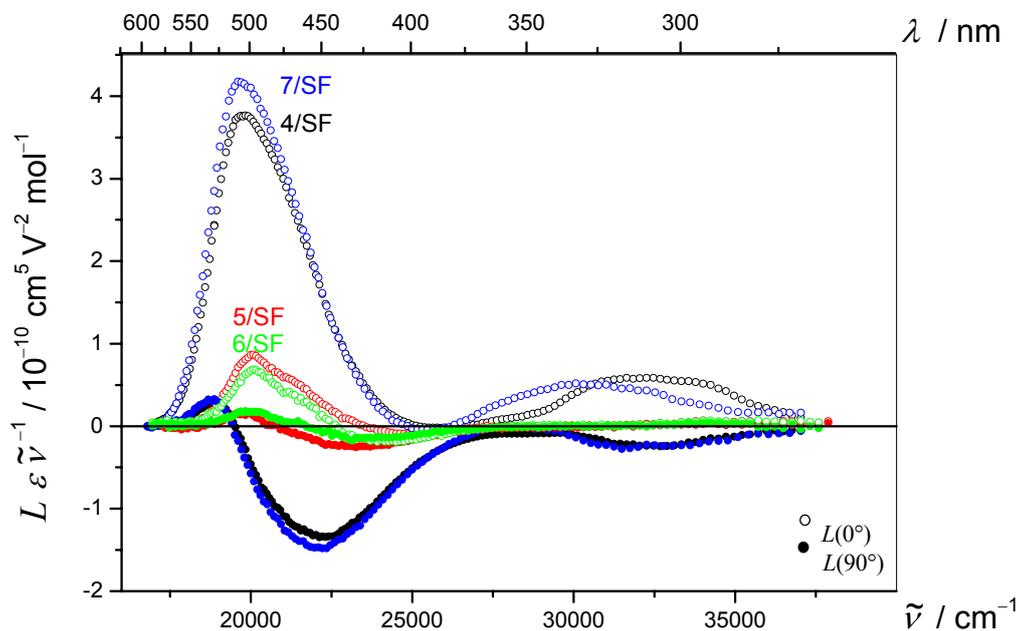


Abb. 4-94: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) der Verbindungen **4/SF** (\circ, \bullet), **5/SF** (\circ, \bullet), **6/SF** (\circ, \bullet) und **7/SF** (\circ, \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Alle Substanzen **X/SF** zeigen einen positiven Elektrodichroismus und das Maximum des EOA-Spektrums liegt im Vergleich zum UV/VIS bathochrom (Abb. 4-90), was auf eine positive Dipoldifferenz bei optische Anregung hindeutet. Ferner zeigen sich bei den Verbindungen **4/SF** und **7/SF** deutlich größere Messsignale und ihre zweiten Absorptionsbande liefert ebenfalls Signale, wohingegen diese im Bereich des CT-Übergangs bei **5/SF** und **6/SF** deutlich kleiner und in der zweiten Bande fast Null sind.

Durch den Vergleich der Linearkombination $L_p^{t,u}$ (Abb. 4-95) mit $(E-6D)$ sowie der Linearität der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-96) wird deutlich, dass die für die Analyse der Elektrochromie verwendeten Messpunkte aus einem einheitlich polarisierten Bandenbereich der CT-Bande stammen. Auch die Steigungen $V^{L0/L90}$ der einzelnen Verbindungen weisen keine großen Unterschiede auf. Des Weiteren zeigt sich an der Größe von $(E-6D)$ wiederum, dass 4/SF und 7/SF deutlich größere Dipolmomente μ_g^{\parallel} besitzen müssen wie 5/SF und 6/SF.

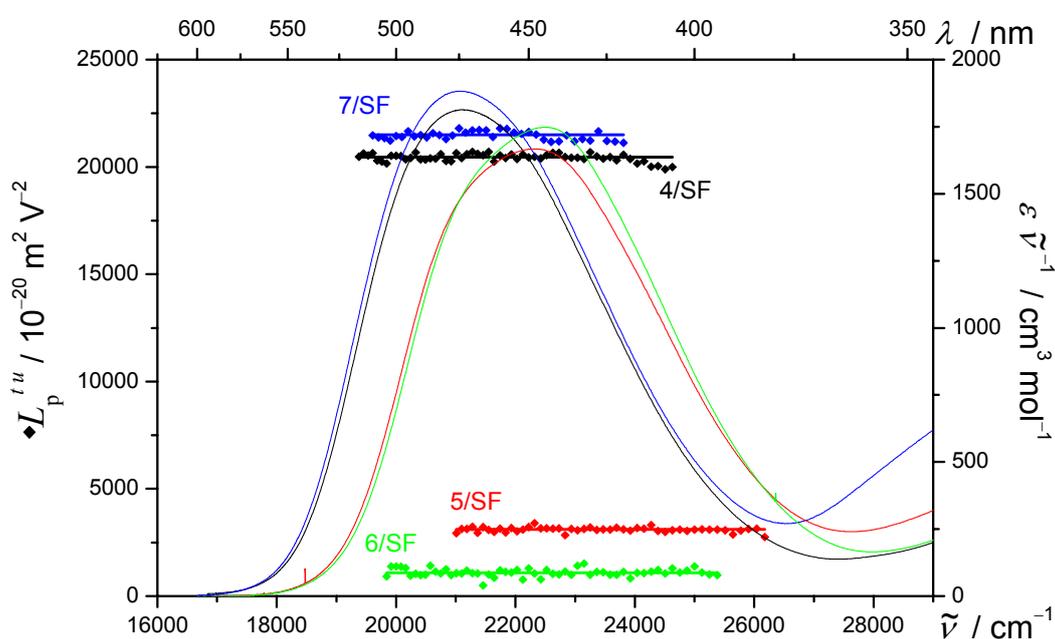


Abb. 4-95: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (Linie: —) der Bande I der Verbindungen 4/SF (\blacklozenge , —), 5/SF (\blacklozenge , —), 6/SF (\blacklozenge , —) und 7/SF (\blacklozenge , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Die Analyse der EOA-Spektren in denen in Abb. 4-95 dargestellten Bereich des CT-Übergangs führt zu den in Tabelle 4-32 zusammengefassten elektrooptischen Koeffizienten $D-I$ sowie den molekularen Größen.

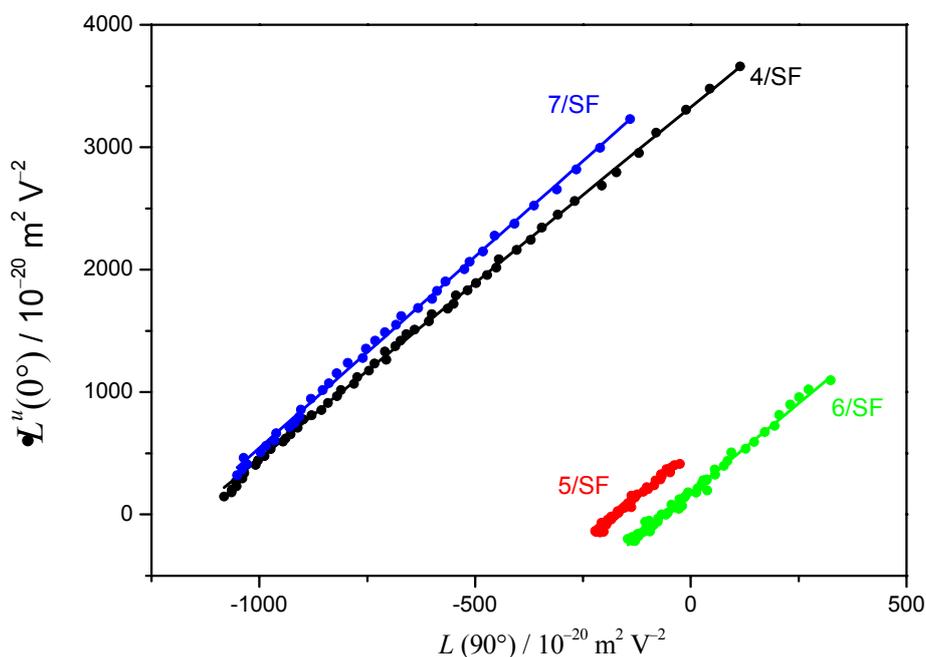


Abb. 4-96: Auftragung von $L^u(0^\circ)$:● gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$:— der Bande I der Verbindungen 4/SF (●,—), 5/SF (●,—), 6/SF (●,—) und 7/SF (●,—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Es zeigen sich gute Übereinstimmungen in der Größe von F und G , wohin gegen H und I oftmals auf Grund des negativen Vorzeichens und ihrer großen Fehler nur als Korrekturterme aufgefasst werden können. Die Steigungen $V^{F,G}$ und $V^{L0/L90}$ und die Achsenabschnitte $W^{E,D,F,G}$ und $W^{L0/L90}$ haben nach beiden Analysemethoden einer Messungen Werte gleicher Größe.

Die qualitativ schon anhand von $L_p^{t,u}$ diskutierten Unterschiede der Dipolmomente zwischen den Verbindungen **X/SF** bestätigen sich durch μ_g^{\parallel} . Alle Substanzen zeigen wie erwartet eine deutlich Dipolmomentsvergrößerung $\Delta\mu^{\parallel}$ bei Anregung von gleicher Größenordnung. Weder der Verlauf von $L_p^{t,u}$ noch die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ gibt Anzeichen dafür, dass mehrere unterschiedlich polarisierte Banden bzw. Übergänge der *cis*- und *trans*-Form gemeinsam ausgewertet wurden, außer sie hätten die selbe Bandenform, was aber auf Grund der UV/VIS-Spektroskopie ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 4-32: Ergebnisse der Analysen der EOA-Spektren der CT-Übergänge der Verbindungen **4/SF**, **5/SF**, **6/SF** und **7/SF** in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	4/SF	5/SF	6/SF	7/SF
<i>D</i>	147 ± 103	44 ± 62	35 ± 34	97 ± 141
<i>E</i>	21348 ± 617	3373 ± 373	1295 ± 201	22074 ± 844
<i>F</i>	7398 ± 431	2625 ± 347	2248 ± 136	7960 ± 561
<i>G</i>	7206 ± 431	2604 ± 347	2211 ± 136	8151 ± 561
<i>H</i>	-2737 ± 3418	2804 ± 2394	1362 ± 1007	-3005 ± 4719
<i>I</i>	-3375 ± 3418	2914 ± 2394	1510 ± 1007	-4246 ± 4719
μ_g^{\parallel}	27.4 ± 0.6	10.7 ± 0.9	6.3 ± 0.8	28.1 ± 0.8
μ_a^{\parallel}	74.3 ± 2.0	53.1 ± 4.3	65.5 ± 4.6	78.8 ± 2.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	46.8 ± 2.1	42.4 ± 4.6	59.2 ± 5.2	50.7 ± 2.7
c^2	0.191 ± 0.008	0.206 ± 0.023	0.146 ± 0.021	0.179 ± 0.010
$V^{F,G}$	2.87 ± 0.55	2.96 ± 1.30	2.92 ± 0.58	3.12 ± 0.75
$Q^{F,G}$	0.97 ± 0.22	0.99 ± 0.52	0.98 ± 0.23	1.02 ± 0.30
$W^{E,D,F,G}$	3333.2	514.7	178.1	3667.4
$V^{L0/L90}$	2.93 ± 0.01	3.09 ± 0.01	2.87 ± 0.01	3.15 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	0.99 ± 0.00	1.02 ± 0.00	0.97 ± 0.00	1.03 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	3364.8 ± 2.00	534.9 ± 1.9	185.7 ± 1.0	3688.1 ± 3.4
$\alpha^{F,G}$	9.3	5.1	7.4	-
$\alpha^{L0/L90}$	6.8	-	9.4	-
$\alpha_I^{\parallel}(\mathbf{II})$	28.3	51.8	-	40.8
$\delta\alpha_0$	41.8 ± 0.01	38.1 ± 0.01	38.8 ± 0.01	43.5 ± 0.01
β_0	138.4 ± 6.14	108.5 ± 11.8	153.1 ± 13.3	156.6 ± 8.3
$\mu_g\beta_0$	3794.5 ± 163.3	1159.3 ± 121.0	965.5 ± 87.3	4397.9 ± 224.9
FOM^{Kerr}	0.38 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.39 ± 0.01

Das **4/SF** und **7/SF** deutlich größere Dipolmomente μ_g^{\parallel} besitzen als **5/SF** und **6/SF** lässt sich durch die unterschiedliche Größe und Orientierung der Partialmomente erschließen, wenn der Heterozyklus in der 2 bzw. 5 Position mit der Donor-Einheit substituiert ist (Abb. 4-97):

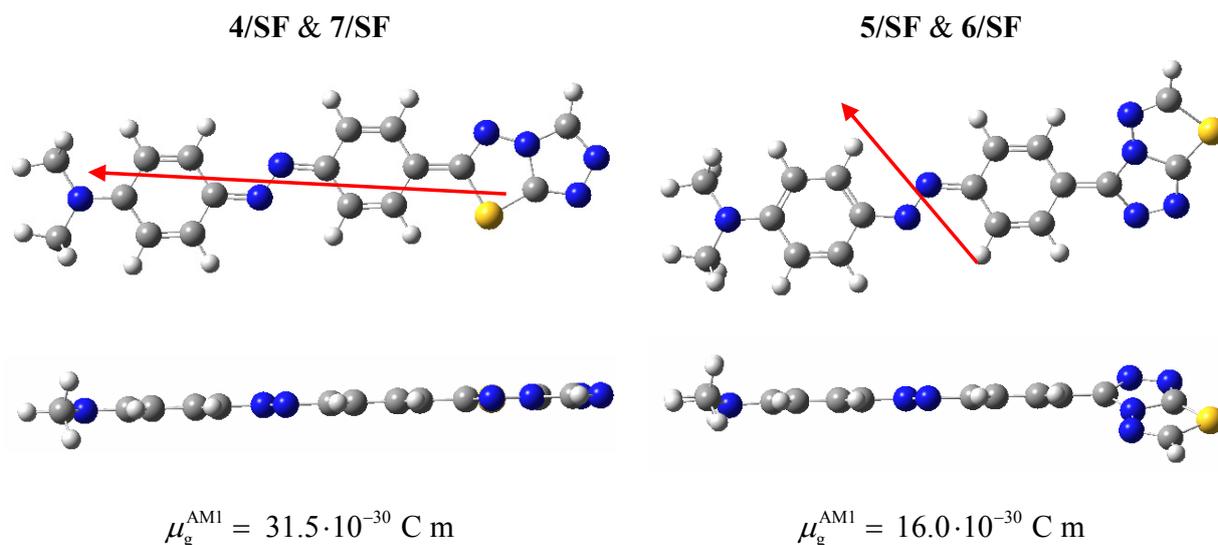


Abb. 4-97: Optimierte Geometrien und die Orientierung der Dipolmomente nach AM1 der mit der Donor-Einheit verknüpften Heterozyklen *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol.

Während diese gesamte Einheit bei **4/SF** und **7/SF** nach AM1-Rechnung planar ist und ein großes Partialmoment besitzt ist μ_g bei **5/SF** und **6/SF** nur halb so groß. Ferner ist die Ebene des Heterozyklus um 29° gegen die Ebene des über die Azo-Gruppe kovalent gebundenen Aromaten des Donors verdreht. Die Beiträge der Akzeptor-Gruppen vermindern bei **5/SF** und **6/SF** entsprechend der 2,5-Substitution des *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol nochmals μ_g . Es kann zwei unterschiedliche *trans*-Formen jedes Moleküles geben, wie in Abb. 4-98 am Beispiel der Verbindung **5/SF** verdeutlicht ist. Nach AM1 beträgt der Unterschiede in μ_g nur maximal $0.5 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ und kann dementsprechend bei der Analyse der Elektrochromie nicht unterscheiden werden:

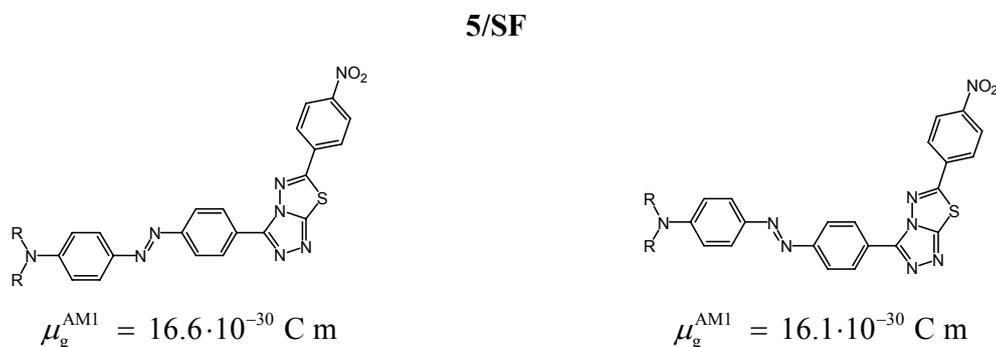


Abb. 4-98: Die zwei möglichen *trans*-Formen von **5/SF** und ihre Dipolmomente nach AM1.

Beim Vergleich der Dipolmomente mit denen der Vorstufen **ANX/SF** zeigt sich ein übereinstimmender Trend, was die relative Größe von μ_g^{\parallel} anbelangt (Tabelle 4-33). Allerdings war die Analyse dieser Vorstufen mittels EOA-Spektroskopie auf Grund der kleinen Messsignale, der Lage der Absorption im UV sowie der Unkenntnis der Art des untersuchten Übergangs schwierig und die durch sie gewonnen Ergebnisse haben dementsprechend größere Fehler. Die vollständigen Ergebnisse der EOA-Spektroskopie der Verbindungen **ANX/SF** finden sich im Anhang 7.5.8, S. 743:

Tabelle 4-33: Dipolmomente des Grundzustands und die Dipoldifferenz nach Analysen der EOA-Spektren der CT-Übergänge der Verbindungen **(AN)X/SF** (X = 4, 5, 6, 7), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K CT-Bande	ANX/SF		X/SF	
	μ_g^{\parallel}	$\Delta\mu^{\parallel}$	μ_g^{\parallel}	$\Delta\mu^{\parallel}$
	/ 10^{-30} C m	/ 10^{-30} C m	/ 10^{-30} C m	/ 10^{-30} C m
4	25.5 ± 0.5	34.0 ± 1.8	27.4 ± 0.6	46.8 ± 2.1
5	5.4 ± 0.4	9.7 ± 2.0	10.7 ± 0.9	42.4 ± 4.6
6	4.2 ± 1.0	34.1 ± 7.9	6.3 ± 0.8	59.2 ± 5.2
7	18.9 ± 0.6	56.4 ± 3.3	28.1 ± 0.8	50.7 ± 2.7

Vergleicht man die Ergebnisse der EOA-Spektroskopie mit denen von geometrieoptimierten Strukturen mittels DFT von Prof. Dr. Peluso bzw. AM1, sind deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Theorie festzustellen (Tabelle 4-34). Die Größe des Dipolmoments im Grundzustand ist nach beiden theoretischen Ansätzen immer zu groß, gravierender bei DFT. Die Dipoldifferenz nach DFT ist hingegen mit Ausnahme von **7/SF** immer kleiner.

Tabelle 4-34: Vergleich der Ergebnisse von AM1- und DFT-Rechnungen und den Analysen der EOA-Spektren der Verbindungen **4/SF**, **5/SF**, **6/SF** und **7/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	$\Delta\mu^{\parallel}$	$\mu_{\text{g}}^{\text{DFT}}$	$\Delta\mu^{\text{DFT}}$	$\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}$
1/SF	13.5 ± 0.7	38.8 ± 2.9	-	-	-
2/SF	12.0 ± 0.9	49.5 ± 3.4	-	-	-
3/SF	27.2 ± 0.5	41.7 ± 1.7	-	-	-
4/SF	27.4 ± 0.6	46.8 ± 2.1	49.7	38.4	31.9
5/SF	10.7 ± 0.9	42.4 ± 4.6	25.7	32.4	15.9
6/SF	6.3 ± 0.8	59.2 ± 5.2	26.7	21.4	16.4
7/SF	28.1 ± 0.8	50.7 ± 2.7	55.0	61.7	39.1

Zwar erhält man mittels EOA-Spektroskopie nur $\mu_{\text{g}}\sqrt{P_2(\alpha)}$, jedoch müssten unter der Annahme, dass die Werte der Winkel α der Theorie stimmen, dies sich in der Form des EOA-Spektrums oder aber in $V^{L0/L90}$ widerspiegeln (Tabelle 4-35):

Tabelle 4-35: Die Werte der Winkel α zwischen μ_{g} und μ_{ag} wenn die Ergebnisse von DFT- bzw. AM1-Rechnungen der Verbindungen **4/SF**, **5/SF**, **6/SF** und **7/SF** der Realität entsprechen.

	α^{DFT}	α^{AM1}	α^{EOA}
4/SF	43°	25°	11°
5/SF	48°	37°	10°
6/SF	53°	49°	-
7/SF	45°	35°	-

Es kann somit keine zufrieden stellende Erklärung gefunden werden, warum keine Konsistenz zwischen Experiment und Theorie gefunden werden kann, wenn sich nicht durch bloßen Zufall bei allen Verbindungen **X/SF** die Effekte durch α , ϑ und θ (Abb. 2-15, S. 65) gerade kompensieren. Dementsprechend schlecht sind auch die Übereinstimmungen zwischen den durch EOA-Spektroskopie und Theorie abgeschätzten NLO-Eigenschaften (Tabelle 4-36):

Tabelle 4-36: Vergleich der Ergebnisse in SI-Einheiten von DFT-Rechnungen und den Analyse der EOA-Spektren der Verbindungen **4/SF**, **5/SF**, **6/SF** und **7/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

	β_0 (EOA)	$\mu_g \beta_0$ (EOA)	β_0 (DFT)	$\mu_g \beta_0$ (DFT)
1/SF	109.7 ± 8.2	1482.4 ± 10.4	110	1479
2/SF	148.4 ± 10.1	1778.4 ± 115.6	146	1740
3/SF	101.8 ± 4.2	2764.8 ± 109.7	103	2798
4/SF	138.4 ± 6.14	3794.5 ± 163.3	332	16538
5/SF	108.5 ± 11.8	1159.3 ± 121.0	300	7741
6/SF	153.1 ± 13.3	965.5 ± 87.3	164	4373
7/SF	156.6 ± 8.3	4397.9 ± 224.9	399	22050

Während nach DFT-Rechnungen bei den gewinkelten Verbindungen **X/SF** (**X**=4, 5, 6, 7) eine deutliche Steigerung der NLO-Eigenschaften im Vergleich mit den linearen Push-Pull-Chromophoren **X/SF** (**X**=1, 2, 3) zu erwarten wäre, lässt sich diese Vergrößerung durch die EOA-Spektroskopie nur für **4/SF** und **7/SF** bestätigen. Zurzeit wird mittels EFISHG-Messungen (*electric field induced second harmonic generation*) versucht β_0 bzw. $\mu_g \beta_0$ zu bestimmen, wobei in der Gruppe von Prof. Dr. R. Wortmann bisher immer gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der EOA-Spektroskopie bei anderen Verbindungen gefunden wurden (vgl. Goebel^[204]).

4.7 Rezeptoren zur Komplexierung dipolarer Merocyanine

4.7.1 Charakterisierung der untersuchten Gast-Moleküle und ihrer Analoga

In Abb. 4-99 sind die für die Wechselwirkung mit Rezeptoren zu Verfügung stehenden Merocyanine schematisch dargestellt. Sie tragen alle als entscheidende Gemeinsamkeit eine Barbitursäure als Akzeptor-Funktion, welche sie befähigt, sechs Wasserstoffbrücken komplementär zu den verwendeten Hamilton- und Melamin-Rezeptoren auszubilden.

Zur Untersuchung der Komplexierung durch Rezeptoren stehen ihnen strukturgleiche, nicht wechselwirkende Analoga zur Verfügung (vgl. Abb. 4-13, S. 110), deren Protonen in der Akzeptor-Einheit durch Alkylgruppen blockiert sind. Die zur Verfügung stehenden Merocyanine unterscheiden sich somit nur in ihren Donor-Einheiten sowie der Anzahl der sie verbrückenden Methingruppen. Als Standardlösungsmittel wird 1,4-Dioxan bei 298.15 K verwendet, welches sich durch seine geringe makroskopische Permittivität ($\epsilon_r = 2.20$) für Aggregations-Studien eignet, aber auch auf Grund seiner mikroskopischen Permittivität ($\epsilon_m = 6$) hervorragende Lösungseigenschaften besitzt.

Ein Teil der Moleküle wurde im Rahmen von Diplomarbeiten^[205, 206] und Forschungspraktika^[207, 208] unter der Leitung von Prof. Dr. R. Wortmann bzw. Prof. Dr. H.-G. Kuball mittels (elektro-)optischer und Fluoreszenz-Spektroskopie in Voruntersuchungen charakterisiert. In Abb. 4-100 sind die charakteristischen UV/VIS-Absorptionsspektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, in Abb. 4-101 die der alkylierten Analoga, in Form ihrer molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\tilde{\nu})$ aufgetragen:

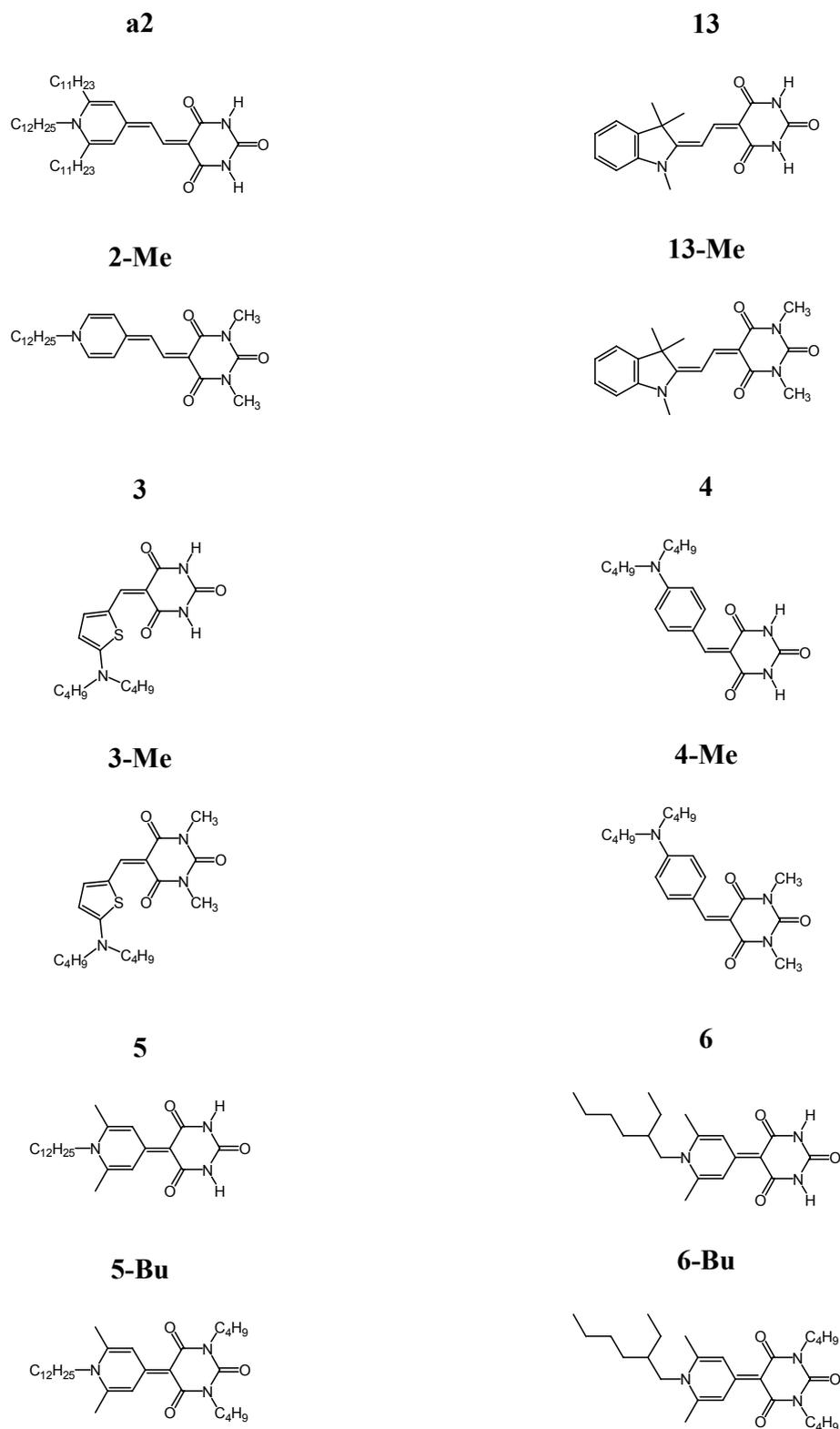


Abb. 4-99: Strukturformel der Gast-Moleküle 2, 3, 4, 5, 6 und 13 und ihrer alkylierten Analoga.

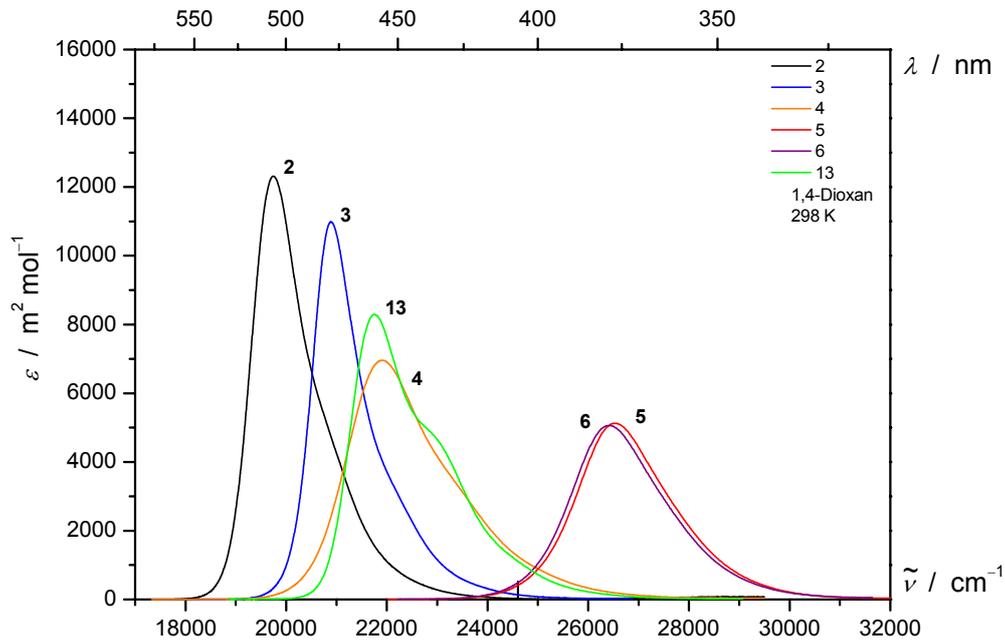


Abb. 4-100: Absorptionsspektren der Gast-Moleküle 2 (—), 3 (—), 4 (—), 5 (—), 6 (—) und 13 (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

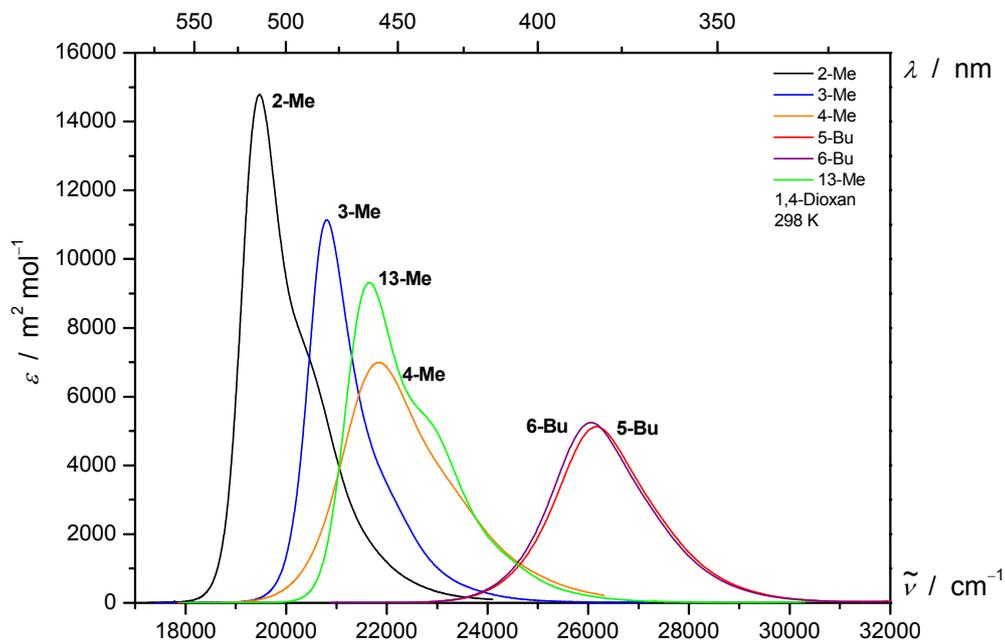


Abb. 4-101: Absorptionsspektren der Gast-Moleküle 2-Me (—), 3-Me (—), 4-Me (—), 5-Bu (—), 6-Bu (—) und 13-Me (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Sie weisen alle eine breite, intensive Absorptionsbande auf, die bei diesen Push-Pull-Systemen einem $\pi\pi^*$ -Übergang mit hohem Ladungstransfer (engl. Charge-Transfer, CT) zugeordnet werden kann. Die aus der Absorptionsbande bestimmbaren charakteristischen optischen Parameter wie Lage λ_{\max} bzw. $\tilde{\nu}_{\max}$, Intensität ϵ_{\max} des Maximums der unsymmetrischen Absorption, deren Halbwertsbreiten $\tilde{\nu}_{1/2}$ sowie der Betrag des Dipolübergangsmomentes μ_{ag} sind in Tabelle 4-37 und Tabelle 4-38 zusammengestellt. Als Grenzen der Integration zur Bestimmung des Dipolübergangsmomentes μ_{ag} durch die der Integralen Absorption I_{Λ} (Gl. (1.33)) dienten jeweils Bereiche außerhalb des Elektronen-Schwingungsübergangs. Bei sich überlappenden Absorptionsbanden wurde die integrale Absorption in erster Näherung durch Integration vom Beginn der Bande bis zum Minimum zwischen beiden Banden bestimmt.

Tabelle 4-37: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$), Halbwertsbreite ($\tilde{\nu}_{1/2}$), Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Dx 298 K	2	3	4	13	5	6
λ_{\max} / nm	506.7	478.6	456.5	459.8	376.5	378.8
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	19735.5	20894.3	21905.8	21748.6	26560.4	26399.2
$\tilde{\nu}_{1/2}$ / cm^{-1}	1190	1164	2212	1992	2131	2098
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	12315	10988	6961	8293	5126	5062
μ_{ag} / 10^{-30} C m	31.7	28.0	28.5	28.4	21.9	21.8

Dabei wird die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ der unsymmetrischen Bande als der Abstand zweier Wellenzahlen mit einem halb so großen Extinktionskoeffizienten wie am Maximum ϵ_{\max} der Bande definiert:

$$\tilde{\nu}_{1/2} = \tilde{\nu}_2(\epsilon_{\max}/2) - \tilde{\nu}_1(\epsilon_{\max}/2) \quad (12.42)$$

Tabelle 4-38: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$), Halbwertbreite ($\tilde{\nu}_{1/2}$), Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2-Me**, **3-Me**, **4-Me**, **5-Bu**, **6-Bu** und **13-Me**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Dx	298 K	2-Me	3-Me	4-Me	13-Me	5-Bu	6-Bu
λ_{\max}	/ nm	513.7	480.7	458.0	461.8	382.2	383.9
$\tilde{\nu}_{\max}$	/ cm^{-1}	19466.6	20803.0	21834.1	21654.4	26164.3	26048.5
$\tilde{\nu}_{1/2}$	/ cm^{-1}	1324	1145	2286	1973	2189	2140
ϵ_{\max}	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	14774.4	11121.0	6992.7	9321.2	5125.4	5243.2
μ_{ag}	/ 10^{-30} C m	34.4	28.0	28.9	30.0	22.3	22.5

Die Banden der Gäste **2**, **3** und **13** sind deutlich schmaler als die der anderen Merocyanine, was ein Hinweis für die Veränderung der Potentialkurve im angeregten FC-Zustand ist.

Der Austausch einer *n*Alkyl- gegen eine verzweigte Alkyl-Kette am Pyridon-Stickstoffatom der Donor-Einheit bei Merocyanine **5/5-Bu** und **6/6-Bu** führt nur zu einer leichten Verschiebung des Absorptionsmaximums und bei nahezu identischen Bandenformen $F(\tilde{\nu})$. Die anderen Farbstoffe zeigen mit zunehmender Länge des π -Systems und der Stärke des Donors eine bathochrome Verschiebung und Intensivierung ihrer Absorptionsbande. Lediglich beim Vergleich der Merocyanine **2** und **2-Me** fallen größere Unterschiede, vor allem beim Extinktionskoeffizienten (+20 %) und dem Betrag des Dipolübergangsmoments (+9 %), auf. Diese Größen sind für das geschützte Analoga des Gast-Moleküles **2** immer deutlich größer. Alle anderen Gast-Moleküle zeigen beim Vergleich mit ihren Analoga kaum Unterschiede, wobei die Alkylierung der Barbitursäure bei allen Molekülen immer eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge hat.

Außerdem treten unsymmetrische Verbreiterungen der Absorptionsbanden auf der kurzwelligen Seite der Bande in Form von Schultern hervor. Für vielatomige Moleküle, wie die hier vorgestellten Merocyanine, müssen zahlreiche Schwingungsmoden in Betracht gezogen werden, um die vibronische Struktur der Bande zu erklären. Allerdings konnte Scheibe et al.^[209] schon im Jahr 1969 zeigen, dass die Analysen durchaus auf Basis einer harmonischen Näherung

der Potentialkurven der Schwingungen n bzw. k durchgeführt werden können. In Näherung lässt sich das Verhalten komplizierter Moleküle mit zweidimensionalen Potentialkurven beschreiben, wenn man als Abszisse die Normalkoordinate der bevorzugten Schwingung wählt. Unter dieser Annahme lassen sich die Schultern nach einem einfachen Modell, auf Basis des Franck-Condon-Prinzips (FC), als Progression erklären, wie sie sich beim Übergang vom elektronischen Schwingungsgrundzustand ($\langle Nn |, S_0$) in höhere Schwingungszustände (k) des angeregten elektronischen Zustands ($|Kk\rangle, S_1$) ergeben:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} + k \cdot \tilde{\nu}_k(S_1) \quad (12.43)$$

Aufbauend auf dem vibronischen $0 \rightarrow 0$ -Übergang ($\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$) tritt bei dieser Klasse von Farbstoffen^[210] eine Schwingungsmode $\tilde{\nu}_k(S_1)$ zumeist dominant auf, welche die Progression wesentlich bestimmt. Übergänge aus höheren Schwingungsniveaus des Grundzustands bleiben dabei unberücksichtigt und führen zu Abweichungen im Bandenfuß bei $T = 298 \text{ K}$:

$$\tilde{\nu}_k > \tilde{\nu} = \frac{k_B T}{h c} = 207.2 \text{ cm}^{-1} \quad (12.44)$$

Als elektronisch erlaubte Dipolübergänge können die Spektren der untersuchten Merocyanine keinen sichtbaren falschen Ursprung aufweisen. Für die Analyse der Spektren wird die umhüllende Bandenform $\varepsilon(\tilde{\nu})$ des Übergangs durch eine Überlagerung von vier Gaußfunktionen^[211] gleicher Halbwertsbreite, entsprechend der spektroskopischen Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$, mit Hilfe des Marquardt-Levenberg-Algorithmus^[212, 213] im ORIGIN[®]-Programmpaket^[66] angepasst nach Gl. (12.45).

$$\varepsilon_{0 \rightarrow k}(\tilde{\nu}) = \sum_{k=0}^3 \varepsilon_{0 \rightarrow k} \exp\left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} - k \cdot \tilde{\nu}_k(S_1)}{\tilde{\nu}_{1/2}}\right)^2 \quad (12.45)$$

Sie ist in Abb. 4-102 für das Spektrum des Merocyanines **2** in 1,4-Dioxan bei 298.15 K veranschaulicht und ihre Ergebnisse sind mit denen der anderen Anpassungen für die Gast-Moleküle **3**, **4**, **5**, **6** und **13** in Tabelle 4-37 zusammengefasst. Die Spektren mit den

dazugehörigen Anpassungen der Gast-Moleküle **3**, **4**, **5**, **6** und **13** finden sich im Anhang ab S. 773. Für die strukturverwandten alkylierten Analoga **2-Me**, **3-Me**, **4-Me**, **5-Bu**, **6-Bu** und **13-Me** wurde die Analyse nicht durchgeführt, da sich ihre Spektren weitestgehend nur hinsichtlich der Lage, nicht aber der Form im Vergleich zu den Merocyaninen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** unterscheiden.

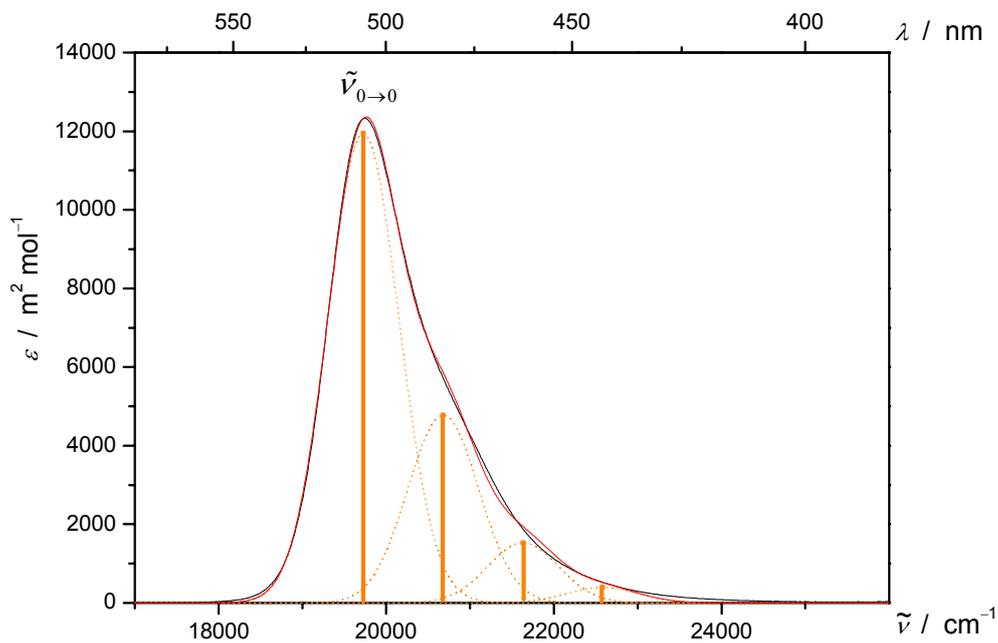


Abb. 4-102: Analyse (—) des UV/VIS-Absorptionsspektrums (—) von **2**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K, wobei die einzelnen Elektronen-Schwingungs-Übergänge (—, - - -) gekennzeichnet sind.

Zum Vergleich der einzelnen Elektronen-Schwingungs-Übergänge der postulierten Progression kann man ihre jeweiligen Dipolstärken $D^{0 \rightarrow k}$ Gl. (12.46) im Vergleich zur der Gesamtbande untersuchen (vgl. Gl. (1.33)):

$$D^{0 \rightarrow k} \sim \int \frac{\varepsilon_{0 \rightarrow k}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}, \quad k = 0, 1 \dots 3. \quad (12.46)$$

Vergleicht man die Lage des Maximums des $0 \rightarrow 0$ -Übergangs der Analyse mit dem der gesamten Absorptionsbande, so finden sich gute Übereinstimmungen ($\Delta \tilde{\nu} < 60 \text{ cm}^{-1}$) für die Farbstoffe **2**, **3**, **4** und **13**. Bei den Merocyaninen **5** und **6** hingegen wird durch die FC-Analyse deutlich, dass nicht der $0 \rightarrow 0$ -Übergang, sondern der $0 \rightarrow 1$ -Übergang den intensivsten Beitrag zur Bandenstruktur liefern sollte. Dies könnte auf einen größeren Unterschied der Kerngeometrie zwischen Grund- und Anregungszustand bei den Farbstoffen **5** und **6** im Vergleich zu **2**, **3**, **4** und **13** zurückzuführen sein, erscheint aber sehr außergewöhnlich.

Tabelle 4-39: Parameter der Franck-Condon-Analyse der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan	298 K	2	3	4	13	5	6
$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$	/ cm^{-1}	19728.0	20882.9	21856.5	21762.8	25159.5	25025.9
$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	/ cm^{-1}	19735.5	20894.3	21905.8	21748.6	26560.4	26399.2
$\tilde{\nu}_k(S_1)$	/ cm^{-1}	951.6	844.2	1471.0	1193.3	1329.1	1346.1
$\tilde{\nu}_{1/2}$	/ cm^{-1}	847.0	775.0	1375.2	961.8	1382.4	1397.0
$D^{0 \rightarrow 0} / D$	/ %	65	65	66	57	6	5
$D^{0 \rightarrow 1} / D$	/ %	25	22	26	30	67	68
$D^{0 \rightarrow 2} / D$	/ %	8	10	7	10	22	22
$D^{0 \rightarrow 3} / D$	/ %	2	3	1	3	5	5

Der jeweils intensivste Übergang trägt somit bei den Substanzen **2**, **3**, **4**, **5** und **6** im Mittel mit 66 %, der nächst höhere zu 23 % zur Gesamtbande bei. Eine Ausnahme bildet hierbei die Verbindung **13**, welche auch am deutlichsten eine Schulter in der Absorptionsbande zeigt (Abb. 4-100). Nach den Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_k(S_1)$ der FC-Analysen kann man zwei Gruppen unterscheiden:

1. Die Merocyanine **4**, **13**, **5** und **6** weisen Schwingungsfrequenzen auf, die in ihrer Größe zwischen einer C–C-Einfach- und C=C-Doppelbindung liegen (ca. 1300 cm^{-1}) Scheibe et

al.^[209] führte diese Mode auf die Bindungsaufweitung der Einheit $\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ bei Polymethinfarbstoffen zurück.

2. Hingegen finden sich bei den Farbstoffen **2** ($c^2 = 0.607$) und **3** ($c^2 = 0.429$) nur Schwingungsfrequenzen unter 1000 cm^{-1} . Wodurch es zu diesen extrem kleinen Frequenzen kommt, ist nicht einfach nachzuvollziehen. Sie zeigen auch sehr kleine Halbwertsbreiten $\tilde{\nu}_{1/2}$, wie es für Push-Pull-Systeme nahe dem Cyaninlimit auf Grund der geringen Unterschiede der Potentialkurven des Grund- und Anregungszustands zu erwarten ist. Allerdings sollte dann der $0 \rightarrow 0$ -Übergang den deutlich intensivsten Beitrag zur Bandenstruktur liefern.

Auffallend ist der lineare Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ und Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_k(S_1)$ mit einer Übereinstimmung von $R = 94 \%$ (Abb. 4-103):

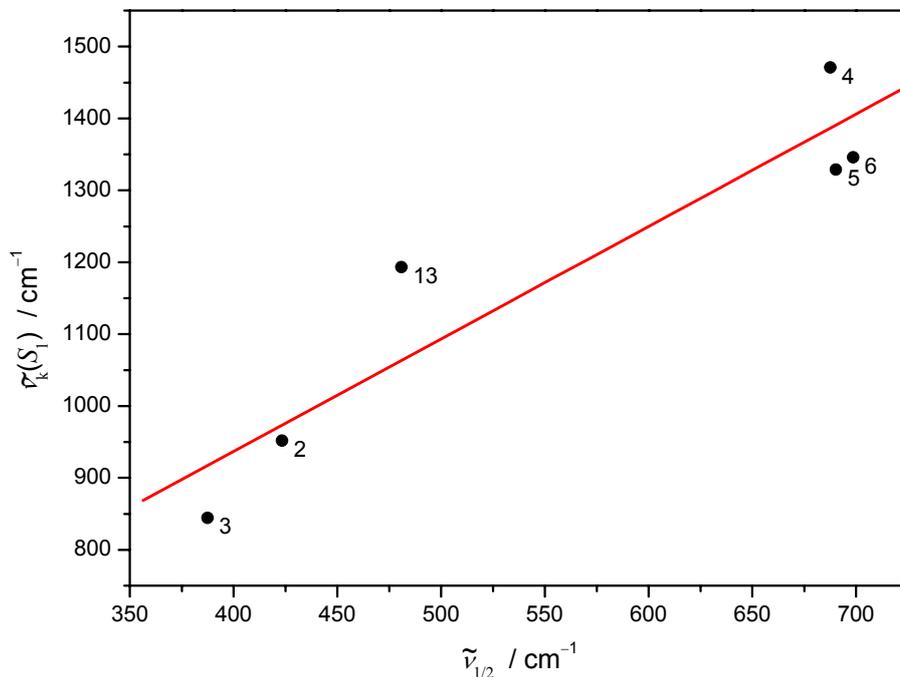


Abb. 4-103: Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Frequenz eines Vibrations-Übergangs mit linearer Anpassung (—).

Eine Erklärung für diesen Zusammenhang zwischen den beiden die Progression bestimmenden Parametern ist allerdings nicht offensichtlich.

Einen weiteren Hinweis auf die Existenz dieser Schwingungsprogression lässt sich auch durch die EOAM der Merocyanine finden (Abb. 4-104). Bei der multilinearen Regression der Messpunkte für parallel (○) und senkrecht (●) polarisiertes Licht finden sich bei vielen Merocyaninen, auch wenn sie keine strukturierten Absorptionsbanden aufweisen, Abweichungen von den multilinearen Regressionskurven von den Messpunkten im kurzwelligeren Bereich. Durch detaillierte Analysen eines Merocyanines mit deutlich hervortretender Schwingungsstruktur konnte Würthner et al.^[214] in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität nachweisen, dass die verschiedenen vibronischen Zustände im Anregungszustand unterschiedliche Dipolmomente aufweisen und somit eine Anpassung der gesamten Progression nicht zu erreichen ist. Die separierte Analyse der einzelnen Schwingungsübergänge liefert im Rahmen der Fehler gleiche Grundzustandsdipolmomente und für jeden höheren Schwingungsübergang teilweise Dipoldifferenzen mit unterschiedlichen Vorzeichen. Die kleinen Abweichung der Anpassungen in Abb. 4-104 sind auf dieses Phänomen zurückzuführen, sind aber bei weitem nicht so ausgeprägt, als dass eine separate Anpassung erfolgen kann, da die Absorptionsbande nur unzureichend strukturiert ist.

Auch zeigt die Linearkombination $L_p^{t_u}(\tilde{\nu})$ (Abb. 4-105 und Abb. 4-106) sowie die Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-107 und Abb. 4-108) bei den meisten untersuchten Merocyaninen keine deutlichen Abweichungen von der geforderten Linearität im Bereich des gesamten CT-Übergangs.

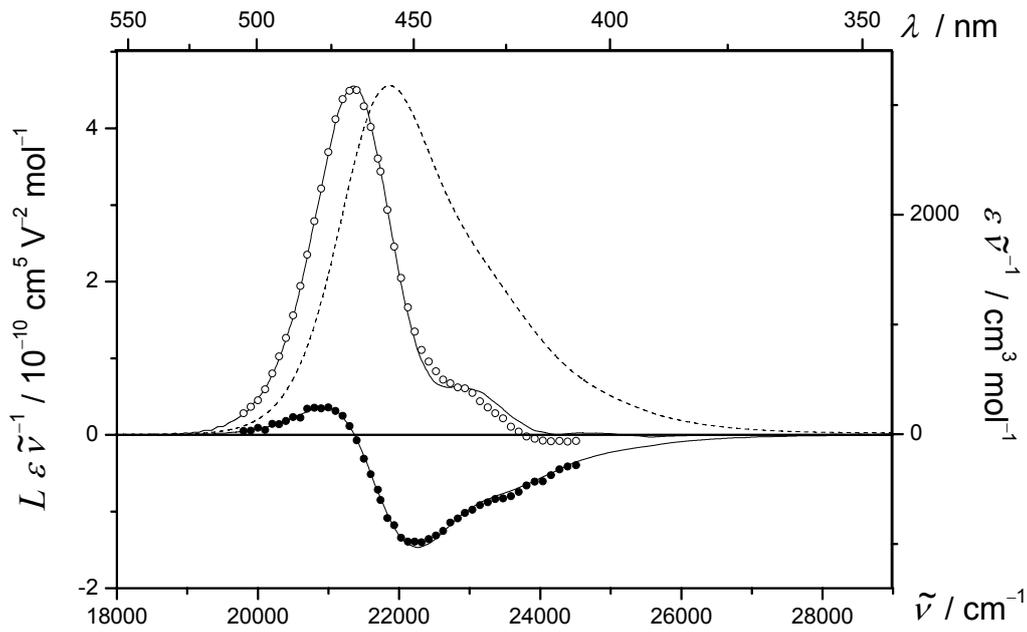


Abb. 4-104: EOA- (○, ●) und UV/VIS-Spektrum (---) des Merocyanines **4** mit der multilinearen Anpassung (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

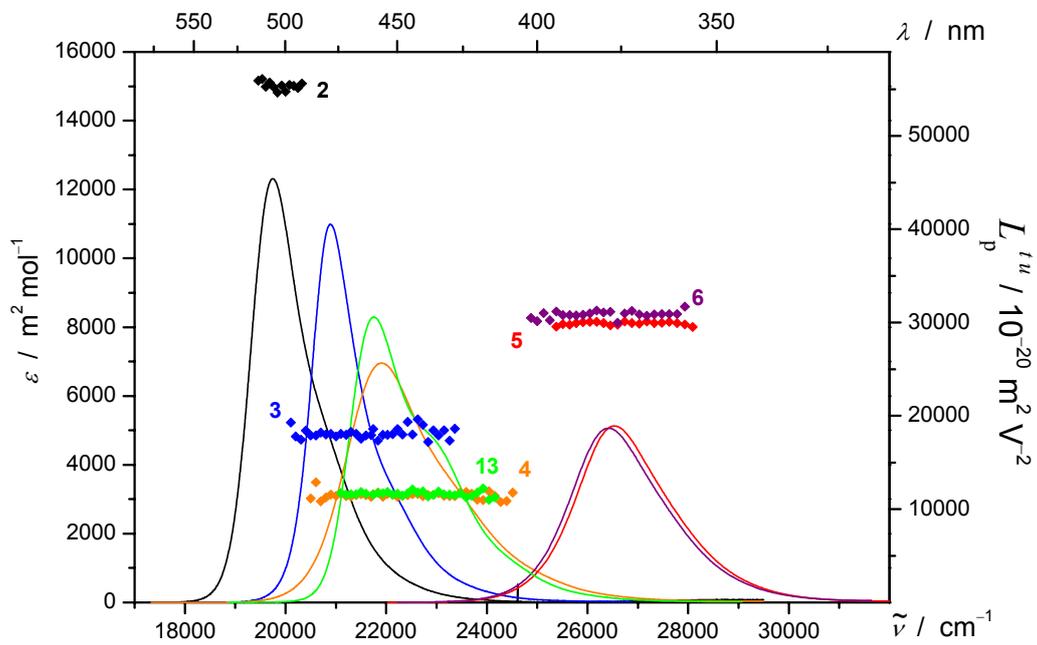


Abb. 4-105: Vergleich von $L_p^{l,u}$ (◆) der Gast-Moleküle **2** (—), **3** (—), **4** (—), **5** (—), **6** (—) und **13** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Bei der Auftragung von $L \varepsilon \nu^{-1}$ bzw. $L_p^{t,u}$ gegen die Wellenzahl wird in den meisten Fällen im Rahmen dieser Arbeit auf die Darstellung der Fehler verzichtet, da die Fehlerbalken der Daten meist in der Größe der sie symbolisierenden Symbole liegen würden (vgl. Abb. 3-98, S. 196).

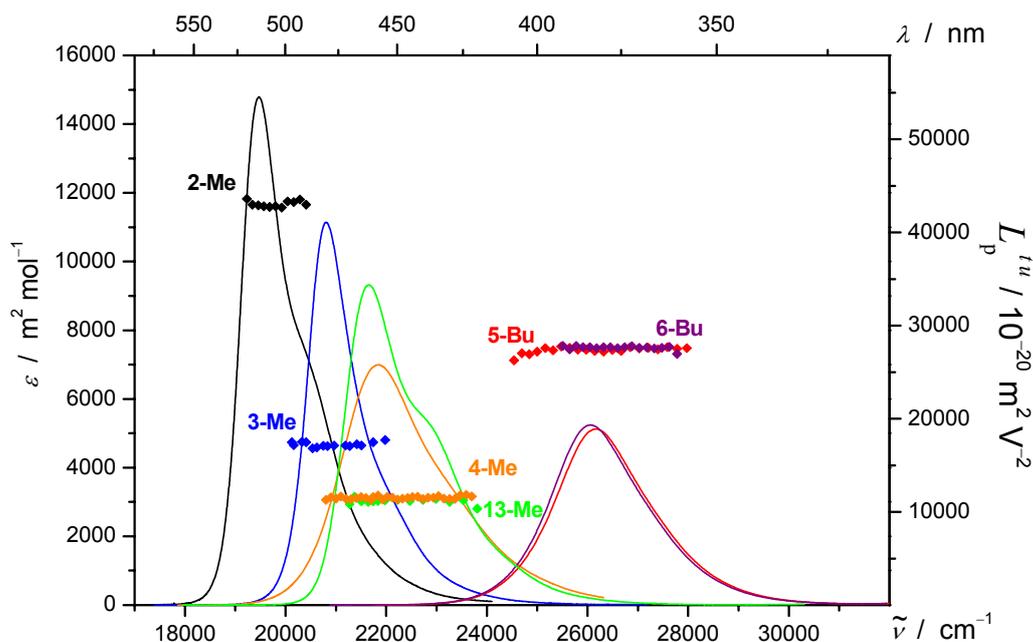


Abb. 4-106: Vergleich von $L_p^{t,u}$ (◆) der Gast-Moleküle **2-Me** (—), **3-Me** (—), **4-Me** (—), **5-Bu** (—), **6-Bu** (—) und **13-Me** (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Traten größere Abweichungen bei der multilinearen Regression der Messpunkte im kurzwelligen Bereich auf, wie bei der Verbindung **2**, so wurde für die Auswertung der EOA-Spektren nur der $0 \rightarrow 0$ -Übergang verwendet. Eine Analyse der einzelnen Elektronenschwingungsübergänge war auf Grund der großen Überlappung der Übergänge der Progression nicht erfolgreich.

Alle Substanzen weisen eine positive Elektrochromie auf, woraus sich schließen lässt, dass ihr Dipolübergangsmoment μ_{ag} mit dem Dipolmoment des Grundzustandes μ_g einen Winkel kleiner 54° einschließt. Des Weiteren lässt sich aus Abb. 4-105 und Abb. 4-106 die Rangfolge der Größe ihrer Dipolmomente ablesen. Einen Hinweis auf das Vorzeichen der Dipoldifferenz gibt die relative Lage des EOA-Spektrums zum UV/VIS-Spektrum. Entsprechend

der Solvatochromie ist eine bathochrome Lage des Maximums der Elektrochromie wie in Abb. 4-104 für das Merocyanine **4** ein Indiz für eine positive Dipoldifferenz. Eine hypsochrome Lage entspricht einer Abnahme des Dipolmoments bei der Anregung wie z. B. beim Gast-Molekül **2** (Anhang S. 702). Die detaillierten Analysen liefern die Dipolmomente des Grundzustands μ_g^{\parallel} und die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$, wie sie in Tabelle 4-40 und Tabelle 4-41 zusammengestellt sind.

Tabelle 4-40: Dipolmoment des Grundzustands aus der Analyse der EOAM der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** und ihrer Analoga **2-Me, 3-Me, 4-Me, 5-Bu, 6-Bu** und **13-Me**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X-Alkyl})$ / 10^{-30} C m
2	45.1 ± 0.2	39.7 ± 0.6 ^{*)}
3	25.7 ± 0.3	25.1 ± 0.2 ^{*)}
4	20.4 ± 0.4	20.1 ± 0.6 ^{*)}
13	20.7 ± 0.3	20.3 ± 0.6 ^{*)}
5	33.2 ± 0.1	31.7 ± 0.1
6	33.7 ± 0.2	31.8 ± 0.1

^{*)} gemessen mit EOA-Spektrometer I.

Dabei sind im weitem Verlauf Messungen, welche mit dem alten EOA-Spektrometer durchgeführt wurden, mit ^{*)} gekennzeichnet.

Die Substitution der Protonen des Barbitals durch Alkylgruppen führt mit Ausnahme der Verbindung **2/2Me** zu keinen großen Unterschieden bei den Grundzustandsdipolmomenten. Die Änderungen liegen im Bereich von $1-2 \cdot 10^{-30}$ C m, was etwas größer als die erwarteten Beiträge durch Partialmomente der Alkylgruppen von ca. $0.5 \cdot 10^{-30}$ C m ist. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Alkylgruppen immer zu einer Verminderung des Dipolmoments führen. Woher die größeren Unterschiede bei den Substanzen **2/2Me** herrühren, konnte nicht aufgeklärt werden. Bei den Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ verhält es sich etwas anders:

Tabelle 4-41: Dipolmoment des FC-Anregungszustands aus der Analyse der EOAM der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Analoga **2-Me**, **3-Me**, **4-Me**, **5-Bu**, **6-Bu** und **13-Me**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X-Alkyl})$ / 10^{-30} C m
2	-13.9 ± 0.2	$-10.6 \pm 0.7^*)$
3	8.0 ± 0.3	$8.5 \pm 0.2^*)$
4	26.1 ± 0.8	$26.7 \pm 1.0^*)$
13	8.0 ± 0.5	$8.9 \pm 0.9^*)$
5	-12.7 ± 0.2	-11.6 ± 0.1
6	-12.9 ± 0.4	-11.5 ± 0.2

^{*)} gemessen mit EOA-Spektrometer I.

Der Austausch führt bei den Merocyaninen **2**, **5** und **6** mit negativer Dipoldifferenz zu einer Verminderung, wohingegen er bei **3**, **4** und **13** die positive $\Delta\mu^{\parallel}$ etwas vergrößert. Eine Untersuchung der Steigung $V^{L0/L90}$ durch die Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-107 und Abb. 4-108) ergibt in denen für die Auswertung diskriminierten Bereichen lineare Zusammenhänge. Die durch lineare Regression gewonnenen Steigungen $V^{L0/L90}$ (Tabelle 4-42) und die aus ihnen berechneten Quotient $Q^{L0/L90}$ der relativen Orientierung der Momente sind in Tabelle 4-43 zusammengestellt:

Tabelle 4-42: Analyse der Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Analoga **2-Me**, **3-Me**, **4-Me**, **5-Bu**, **6-Bu** und **13-Me**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	$V^{L0/L90}(\mathbf{X})$ / 1	$V^{L0/L90}(\mathbf{X-Alkyl})$ / 1
2	3.08 ± 0.03	$2.56 \pm 0.01^*)$
3	2.85 ± 0.07	$3.20 \pm 0.01^*)$
4	2.90 ± 0.04	$3.04 \pm 0.01^*)$
13	2.85 ± 0.06	$3.91 \pm 0.01^*)$
5	3.18 ± 0.04	3.09 ± 0.06
6	3.04 ± 0.08	2.87 ± 0.04

^{*)} gemessen mit EOA-Spektrometer I.

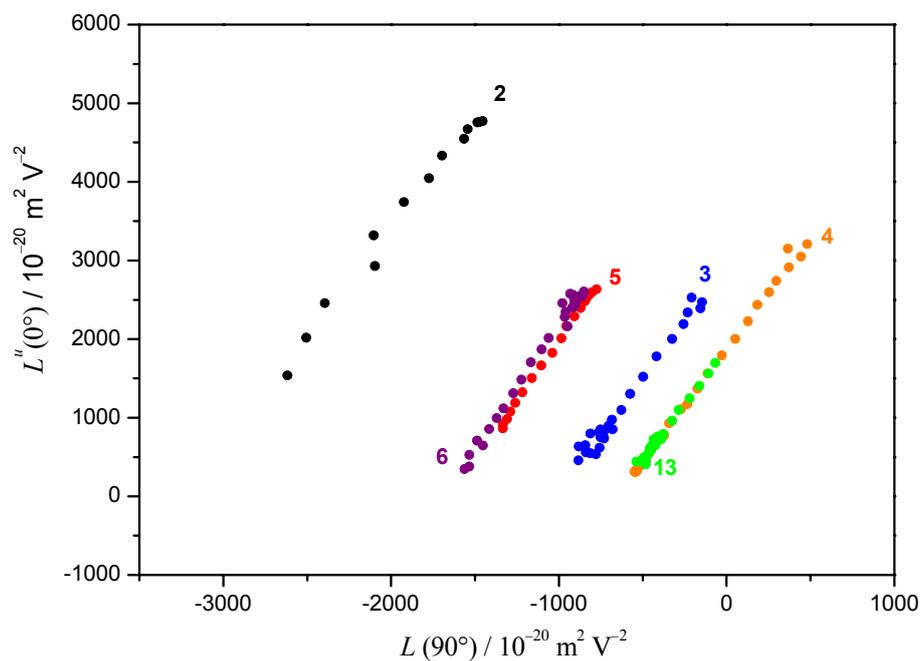


Abb. 4-107: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Merocyanine **2** (●), **3** (●), **4** (●), **5** (●), **6** (●) und **13** (●), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

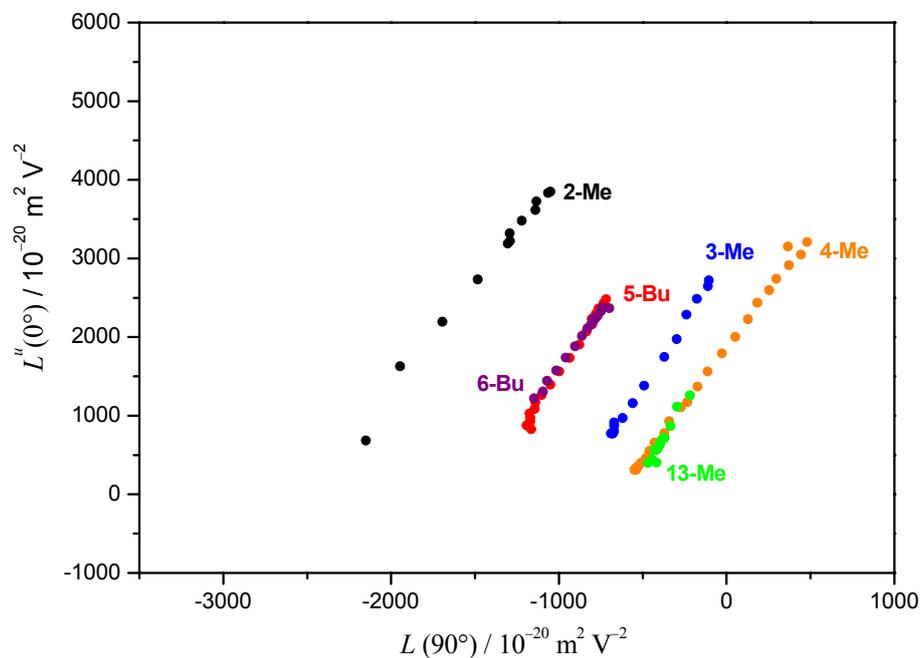


Abb. 4-108: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Merocyanine **2-Me** (●), **3-Me** (●), **4-Me** (●), **5-Bu** (●), **6-Bu** (●) und **13-Me** (●), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 4-43: Analyse der Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Analoga **2-Me**, **3-Me**, **4-Me**, **5-Bu**, **6-Bu** und **13-Me**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	$Q^{L0/L90}$ (X) / 1	$Q^{L0/L90}$ (X-Alkyl) / 1
2	1.02 ± 0.01	0.90 ± 0.01 ^{*)}
3	0.97 ± 0.03	1.04 ± 0.01 ^{*)}
4	0.98 ± 0.02	1.01 ± 0.01 ^{*)}
13	0.97 ± 0.02	1.15 ± 0.01 ^{*)}
5	1.04 ± 0.01	1.02 ± 0.03
6	1.01 ± 0.03	0.97 ± 0.02

^{*)} gemessen mit EOA-Spektrometer I.

Ohne weitere Näherung lassen sich auf Grund der komplexen Abhängigkeit von den Winkeln α , ϑ und θ nur allgemeingültige Aussagen treffen:

$$Q = \frac{\cos \alpha \cos \theta}{\cos \vartheta}. \quad (12.47)$$

Für eine Steigung größer drei ist davon auszugehen, dass ein Winkel zwischen dem Dipolmoment im Grundzustand und der Dipoldifferenz vorliegt. Dies ist bei allen Verbindungen - **2**, **5** und **6** - mit einer negativen Dipoldifferenz der Fall. Die Merocyanine **3**, **4** und **13** weisen Steigungen kleiner drei auf, was entweder bedeutet, dass ihr Dipolmoment im Grundzustand nicht parallel zum Dipolübergangsmoment orientiert ist und/oder das Dipolmoment im Anregungszustand ebenfalls zu diesen beiden einen Winkel einnimmt. Die Steigungen der alkylierten Analoge mit Ausnahme der Verbindung **5-Bu** verhalten sich genau umgekehrt wie die der nicht alkylierten. Eine Erklärung gibt es dafür bisher nicht.

Zieht man allerdings die Tatsache in Betracht, dass die optische Anregung sich weitestgehend auf das π -System eines mehr oder weniger ebenen Farbstoffs (vgl. Abb. 4-109) beschränkt, so sind die Komponenten der Momente außerhalb dieser Ebene vernachlässigbar

klein und so scheint die Annahme plausibel, dass alle Momente näherungsweise in einer Ebene liegen ($\alpha = \theta + \vartheta$). Geht man zusätzlich davon aus, dass die Dipolmomente des Grund und FC-Anregungszustands parallel liegen ($\boldsymbol{\mu}_g \parallel \Delta\boldsymbol{\mu}$), so lässt sich durch

$$Q = \cos^2 \alpha \quad (12.48)$$

eine Abschätzung des Winkels α und damit der relativen Orientierung vom Grundzustandsdipolmoment und dem Dipolübergangsmoment treffen (Tabelle 4-44):

Tabelle 4-44: Abschätzung des Winkels α zwischen $\boldsymbol{\mu}_{ag}$ und $\boldsymbol{\mu}_g$ der Gast-Moleküle **3**, **4** und **13**.

1,4-Dioxan 298 K	$\alpha^{L0/L90}$ / °	μ_g^{\parallel} / 10^{-30} C m	μ_g / 10^{-30} C m
3	10	25.7 ± 0.3	26.3 ± 0.3
4	8	20.4 ± 0.4	20.8 ± 0.4
13	10	20.7 ± 0.3	21.2 ± 0.3

Sie liegen in einem Bereich von ca. 10° und ermöglichen im Rahmen dieser Näherung die Berechnung der um $\sqrt{P_2}$ korrigierten tatsächlich vorliegenden Dipolmomente der Verbindungen μ_g (vgl. Gl.(4.58)).

Eine Geometrieoptimierung der Farbstoffe nach Substitution aller Alkylgruppen durch Methylgruppen mit Hilfe von semi-empirischen Rechnungen mit dem Austin Model-1 (AM1)-Hamiltonoperator implementiert im *MOPAC*^[215, 216] und *CS Chem 3DPro*^[217] Programmpaketen liefert die in Abb. 4-109 dargestellten Strukturen.

Das Niveau AM1 wurde gewählt, da zum einen lediglich Strukturvorstellungen der Farbstoffe und ihrer Assoziante mit Rezeptoren gewonnen werden sollten und AM1 zum anderen dafür bekannt ist, dass es Wasserstoffbrückenbindungen sehr gut wieder gibt. Diese sollten die Struktur bestimmenden Elemente in den Assoziaten (vgl. Kapitel 4.7.2 S. 355) mit den Rezeptoren darstellen.^[218]

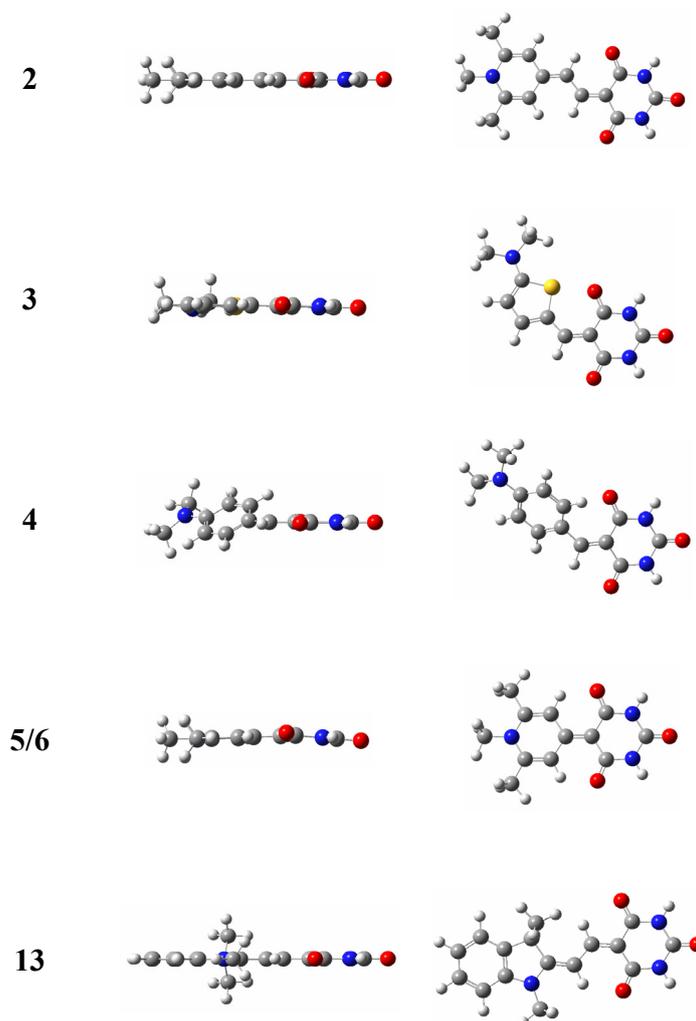


Abb. 4-109: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** nach Austausch aller Alkylgruppen durch Methylgruppen. Bei Verbindung sind die Ebenen der Donor- und Akzeptor-Einheit um 33° gegeneinander geneigt.

Es ergeben sich weitestgehend planare Systeme, wie sie der Vorstellung einer guten Konjugation zwischen Donor und Akzeptor dieser π -Systeme entspricht. Eine Ausnahme bildet der Farbstoff **4**, welcher auf Grund einer intermolekularen sterischen Hinderung nach den AM1-Rechnungen verdrillt vorliegt, obwohl die Struktur von Verbindungen, welche an Stelle einer Barbitursäure ein Hydroxypyridoneinheit als Akzeptor aufweisen:



in ihren Kristallstrukturen eine weitestgehend planar Orientierung der Donor- und Akzeptor-Gruppe zeigten.^[219, 220]

Ein Vergleich von Dipolmomenten, die mittels EOA-Spektroskopie und theoretischen Rechnungen für die Gasphase bestimmt werden konnten, zeigt Tabelle 4-45:

Tabelle 4-45: Vergleich der mittels EOA-Spektroskopie experimentell bestimmten μ_g^{EOAM} und durch semiempirische AM1-Rechnungen μ_g^{AM1} gewonnenen Dipolmomente der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** extrapoliert auf die Gasphase.

1,4-Dioxan 298 K	μ_g^{EOAM} / 10^{-30} C m	μ_g^{AM1} / 10^{-30} C m
2	45.1 ± 0.2	42.5
3	26.3 ± 0.3	20.9
4	20.8 ± 0.4	20.3
13	21.2 ± 0.3	23.6
5	33.2 ± 0.1	36.7
6	33.7 ± 0.2	36.7

Es findet sich mit Ausnahme des Merocyanines **3** eine gute Übereinstimmung der Größe der Dipolmomente des Grundzustands mit Abweichungen im Bereich von einem Debye.

Es stehen nun sowohl die Beträge der Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ als auch die des Dipolübergangsmoments μ_{ag} der Farbstoffe zur Verfügung, um im Rahmen des Zwei-Zentren Modells (ZZM) den Resonanzparameter c^2 (Gl. (7.10)) zu berechnen (Tabelle 4-46). Es wird dabei in erster Näherung $\Delta\mu^{\parallel} = \Delta\mu$ gesetzt:

Tabelle 4-46: Der Resonanzparameter c^2 bestimmt aus UV/VIS- und EOA-Spektroskopie der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Analoga **2-Me**, **3-Me**, **4-Me**, **5-Bu**, **6-Bu** und **13-Me**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	$c^2(\mathbf{X})$ / 1	$c^2(\mathbf{X-alkyl})$ / 1
2	0.607 ± 0.002	0.576 ± 0.005 ^{*)}
3	0.429 ± 0.002	0.425 ± 0.001 ^{*)}
4	0.292 ± 0.004	0.290 ± 0.008 ^{*)}
13	0.430 ± 0.003	0.427 ± 0.008 ^{*)}
5	0.639 ± 0.002	0.625 ± 0.001
6	0.642 ± 0.004	0.623 ± 0.002

^{*)} gemessen mit EOA-Spektrometer I.

Der Wert der Dipoldifferenz wurde durch Feldfaktoren Kapitel 2.6, S. 82 für die Gasphase korrigiert. Für das Dipolübergangsmoment ist bekannt^[52, 53], dass es sich nur wenig mit der Polarität des Lösungsmittels ändert:

$$\mu_{\text{ag}} \approx \bar{\mu}_{\text{ag}} \quad (12.49)$$

Und somit wurde der in Lösung bestimmte Betrag für die Berechnung von c^2 verwendet.

Die sechs zur Verfügung stehenden Merocyanine und ihre entsprechend substituierten Referenzverbindungen zeigen trotz derselben Akzeptor-Gruppe, der Barbitursäure-Funktion, eine Vielzahl unterschiedlicher optischer und elektronischer Eigenschaften. Sie repräsentieren dadurch eine gute Basis an Gast-Molekülen zur Untersuchung der molekularen Veränderung bei Wechselwirkung mit Rezeptoren. Dies lässt sich anschaulich durch Abb. 4-110 und der Unterteilung der Merocyanine nach dem Resonanz Parameter c^2 verdeutlichen:

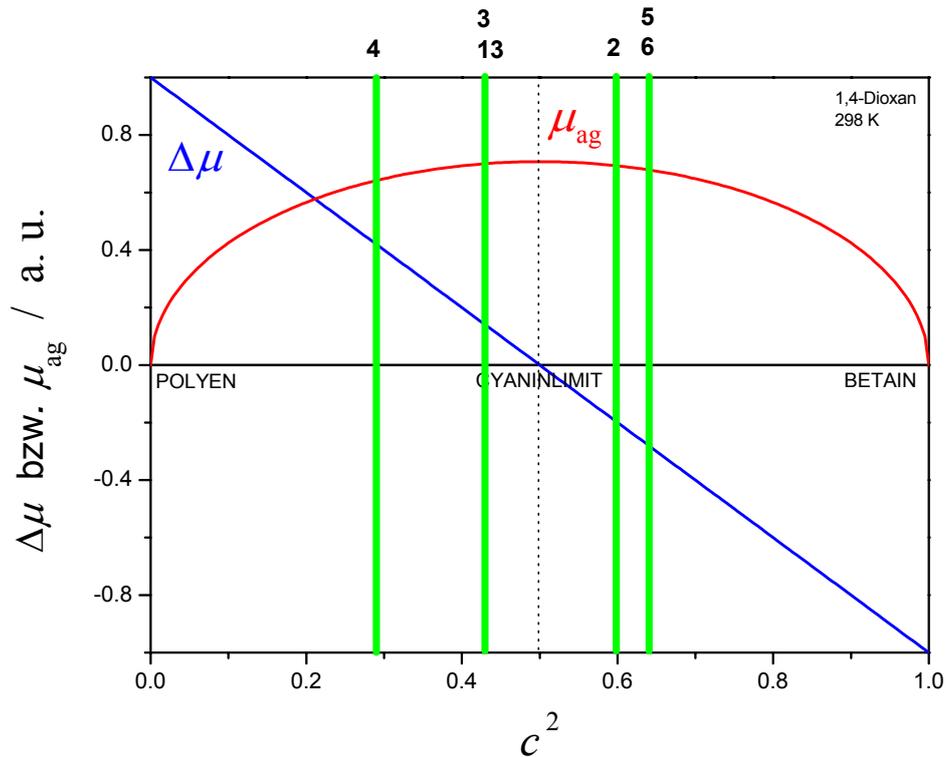


Abb. 4-110: Schematischer Vergleich der Gast-Moleküle 2, 3, 4, 5, 6 und 13 in Bezug auf das Dipolübergangsmoment μ_{ag} (—) und die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Es sind keine großen Unterschiede zwischen den jeweiligen (un-)substituierten Verbindungen zu erkennen und dementsprechend werden sie in den folgenden Betrachtungen nicht weiter diskutiert. Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich ein Molekül in seinen Eigenschaften durch Wechselwirkung mit der Umgebung stark ändern kann. Diese Änderungen lassen sich mit Hilfe der Onsager Kontinuumstheorie erfassen, wenn sie auf dielektrischen Wechselwirkungen beruhen, und mit Feldfaktoren auf die Eigenschaften der Gasphase umrechnen. Der Resonanzparameter c^2 kann ebenfalls durch Repräsentation der Veränderung der Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ und des Dipolübergangsmoments μ_{ag} zur Veranschaulichung dieser Problematik dienen.^[43]

$$\bar{\bar{\mu}} = f^{\text{H}} \bar{\mu} = f^{\text{H}} F^{\text{R}} \mu. \quad (12.50)$$

Die Unterschiede werden durch Linien über dem Symbol verdeutlicht (Kapitel 2.6, S. 82). Im Rahmen dieser Arbeit werden alle molekularen Größen mit Ausnahme des Dipolübergangsmoments auf die Gasphase korrigiert, soweit es nicht explizit anders aufgeführt wird.

Der Vollständigkeit halber sollen die im Rahmen des Zwei Niveau Modells (ZNM) (Kapitel 2.7.2, S. 89) abschätzbare Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ (Gl. (7.2)) und die Hyperpolarisierbarkeit β_0 (Gl. (7.3)) sowie die für die Anwendung relevanten Kenngrößen $\mu_g\beta_0$ und FOM^{Kerr} an dieser Stelle für die untersuchten Gast-Moleküle aufgeführt werden, aber erst an späterer Stelle im Vergleich zu denen der Assoziante eingehend diskutiert werden (vgl. Kapitel 4.8, S.625):

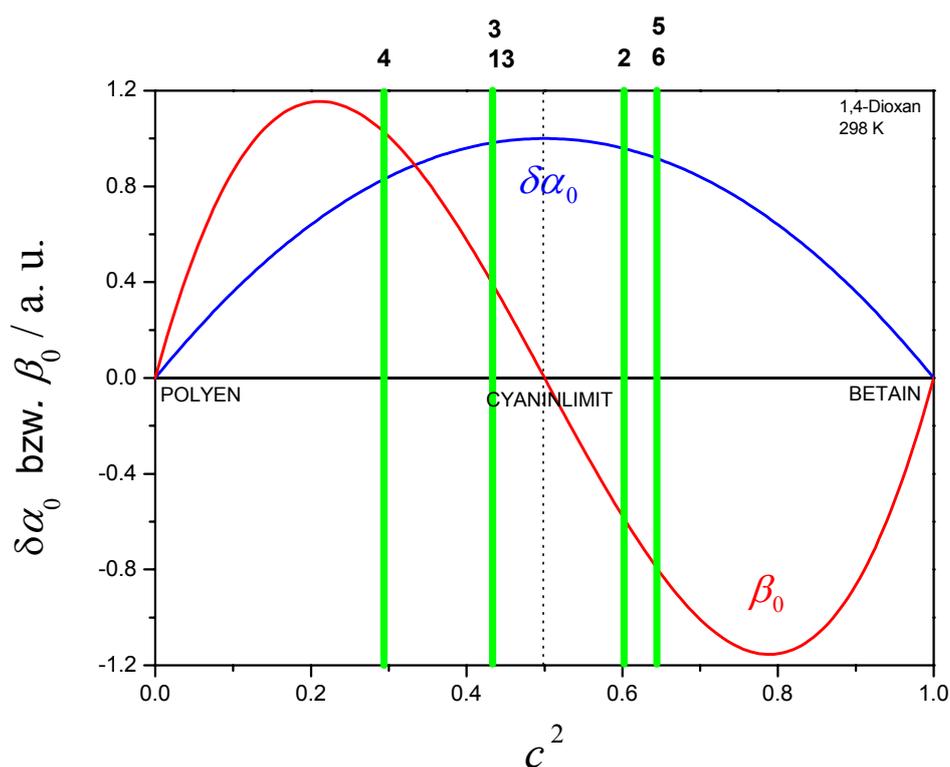


Abb. 4-111: Schematischer Vergleich der Gast-Moleküle 2, 3, 4, 5, 6 und 13 in Bezug auf ihre (Hyper-)Polarisierbarkeiten β_0 (—) und $\delta\alpha_0$ (—), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 4-47: Vergleich der (Hyper-)Polarisierbarkeiten ($\delta\alpha_0, \beta_0$) der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Toluol 298 K	$\delta\alpha_0$ / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	β_0 / $10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3$
2	42.90 ± 0.01	-43.90 ± 0.41
3	31.90 ± 0.01	16.00 ± 0.51
4	35.30 ± 0.01	57.70 ± 1.32
13	35.30 ± 0.01	17.70 ± 1.52
5	17.40 ± 0.01	-10.80 ± 0.15
6	17.50 ± 0.01	-12.00 ± 0.19

Tabelle 4-48: Vergleich der Materialeigenschaften ($\mu_g \beta_0, FOM^{\text{Kerr}}$) der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Toluol 298 K	$\mu_g \beta_0$ / $10^{-80} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4$	FOM^{Kerr} / $10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}$
2	-2449 ± 40.7	0.68 ± 0.01
3	562.7 ± 14.1	0.36 ± 0.48
4	1380.9 ± 29.6	0.26 ± 0.34
13	431.2 ± 13.4	0.26 ± 0.26
5	-433.3 ± 6.8	0.23 ± 0.01
6	-452.9 ± 13.3	0.28 ± 0.01

Für die Wechselwirkung und Analyse von Assoziaten mit Wasserstoffbrücken bildenden Rezeptoren stehen somit sechs Merocyanine zu Verfügung,

1. die teilweise strukturierte Absorptionsbanden im gesamten UV/VIS-Spektralbereich zeigen,
2. deren Grundzustandsdipolmomente zwischen ca. 20 und $45 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ liegen und,
3. deren Dipoldifferenzen von +24 bis zu $-13 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ reichen.

Sie decken hierdurch ein breites Spektrum von Eigenschaften ab, deren Variation Einfluss auf die Komplexbildung und ihrer Konsequenzen haben kann.

4.7.2 Rezeptor **11**

Das einfachste zur Verfügung stehende Rezeptormolekül stellt das für die bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zweifach mit Neopentyl-Resten substituierte Diacyldiaminopyridin **11** dar (Abb. 4-112). Das Molekül **11** sowie viele strukturhomologe Verbindungen wurden bereits in der Literatur eingehend in Hinblick auf ihre Wechselwirkung mit Barbituraten bzw. Cyanuraten im Kristall, im Polymer oder in Lösung mit zahlreichen spektroskopischen Methoden untersucht.^[221-224] Es stellt eine lineare Sequenz von Wasserstoffbrücken-Donor(D) und Akzeptor(A)-Einheiten in alternierender Reihenfolge dar. Durch dieses D-A-D Muster ist **11** befähigt, drei Wasserstoffbrücken zu komplementären Bindungsregionen auszubilden wie, mittels Kristallstrukturen und NMR- bzw. IR-Spektroskopie gezeigt werden konnte.^[221, 222] Des Weiteren ließ sich mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen eindeutig nachweisen, dass die Bindungsdomäne, das Diacyldiaminopyridin, im Kristall ausschließlich in einer planaren Konformation vorliegt^[223, 225, 226], obwohl freie Rotierbarkeiten um die Amid-Aryl-Bindung nicht auszuschließen sein sollten.^[35, 227] Die Kreuzkorrelation von Protonensignalen zeigen bei NOE-Experimenten verwandter Hamilton-Rezeptoren (vgl. Kapitel 4.7.4, S. 402), dass in Lösung diese Bindungsdomäne im zeitlichen Mittel eben vorliegt. Begründet wird diese Besonderheit einerseits durch die bekannterweise planaren Amidbindungen^[228] sowie durch das Auftreten von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen^[35, 221, 222] der Aryl-Protonen mit den Carboxylgruppen der Amidbindungen, wie sie im Kristall gefunden wurden:

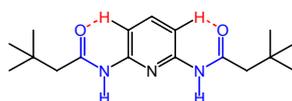


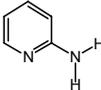
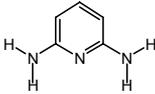
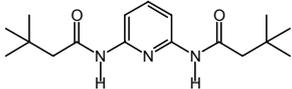
Abb. 4-112: Schematische Darstellung des Rezeptors **11**.

Es wird nun ausgeführt, wie mittels der UV/VIS- und EOA-Spektroskopie die obigen Befunde bestätigt werden und somit der Rezeptor **11** als ein planares Molekül mit näherungsweise

C_{2v} -Symmetrie in flüssiger Lösung aufgefasst werden darf, bevor seine Wechselwirkung mit Gast-Molekülen untersucht wird.

Das Maximum der langwelligsten Absorptionsbande des Diacyldiaminopyridins **11** liegt im UV-Bereich unter 300 nm und entspricht einem $\pi\pi^*$ -Übergang (1L_b)^[229] des aromatischen Systems des Pyridins in Konjugation mit den Amid-Gruppen (Tabelle 4-49):

Tabelle 4-49: Spektroskopische Daten (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$, ϵ_{\max}) einiger strukturverwandter Verbindungen des Rezeptors **11**.

Verbindung	Lösungsmittel	λ_{\max} nm	$\tilde{\nu}_{\max}$ cm ⁻¹	ϵ_{\max} m ² mol ⁻¹
	Hexan ^[230]	251	39800	200
	Hexan ^[230, 231]	287	34800	410
	Hexan ^[232]	300	33333	-
	Methylcyclohexan	294	34014	1190

Es weist eine Schwingungsstruktur mit einem Abstand der einzelnen Schwingungsübergänge von ca. 590 cm⁻¹, deutlicher in unpolaren Lösungsmitteln wie Methylcyclohexan (MCH), auf (Abb. 4-117). Da die Absorptionsbanden sich weit ins UV erstrecken, konnten nur Lösungsmittel wie 1,4-Dioxan und Methylcyclohexan verwendet werden, die zum einen selber keine Absorptionen in diesem Bereich aufweisen und zum andern im EOA-Spektrometer keine eigenen Signale generieren (vgl. Kapitel 3.2, S. 115).

In beiden Lösungsmitteln zeigt die Verbindung **11** eine negative Elektrochromie, $L(90^\circ) > L(0^\circ)$ und damit muss $\alpha > 54.7^\circ$ sein (Abb. 4-113). Zusätzlich findet sich wie im

UV/VIS-Spektrum eine Schwingungsstruktur mit gleichem Abstand der einzelnen Übergänge, welche durch die multilineare Regression der Messpunkte wiedergegeben wird:

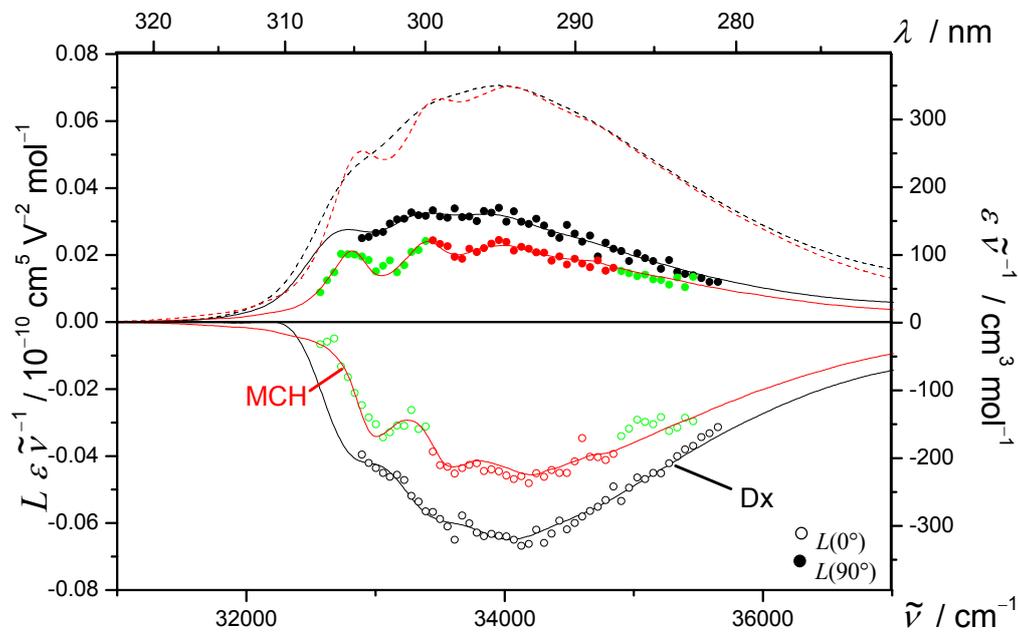


Abb. 4-113: EOA-Spektrum (1,4-Dioxan (Dx): \circ , \bullet , —; Methylcyclohexan (MCH): \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---, -.-) des Rezeptors **11** bei 298 K. Mit \bullet gekennzeichnete Punkte der Messung in MCH wurden bei der zweiten Auswertung nicht berücksichtigt.

Vergleicht man die Wellenzahlabhängigkeit der noch nicht durch die Koeffizienten $F - I$ sowie die Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ korrigierten Linearkombination L_s (vgl. Gl. (4.17) bzw. Gl. (4.23)), so zeigt sich trotz der großen Messfehler bei den kleinen Messsignalen eine gute Übereinstimmung mit dem aus der multi-linearen Anpassung erhaltenen Wert ($-E$), so dass der Beitrag der Orientierung hauptsächlich die Elektrochromie bestimmt (Abb. 4-114):

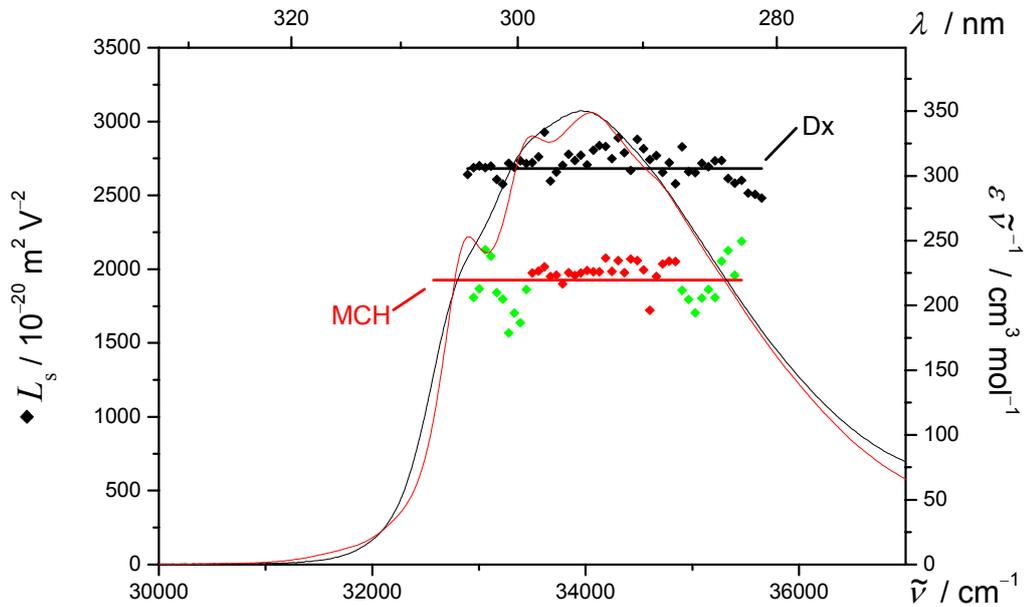


Abb. 4-114: L_s (1,4-Dioxan: \blacklozenge ; Methylcyclohexan: \redlozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) des Rezeptors **11** bei 298 K. Mit (\greenlozenge) gekennzeichnete Punkte der Messung in MCH wurden bei der zweiten Auswertung nicht berücksichtigt.

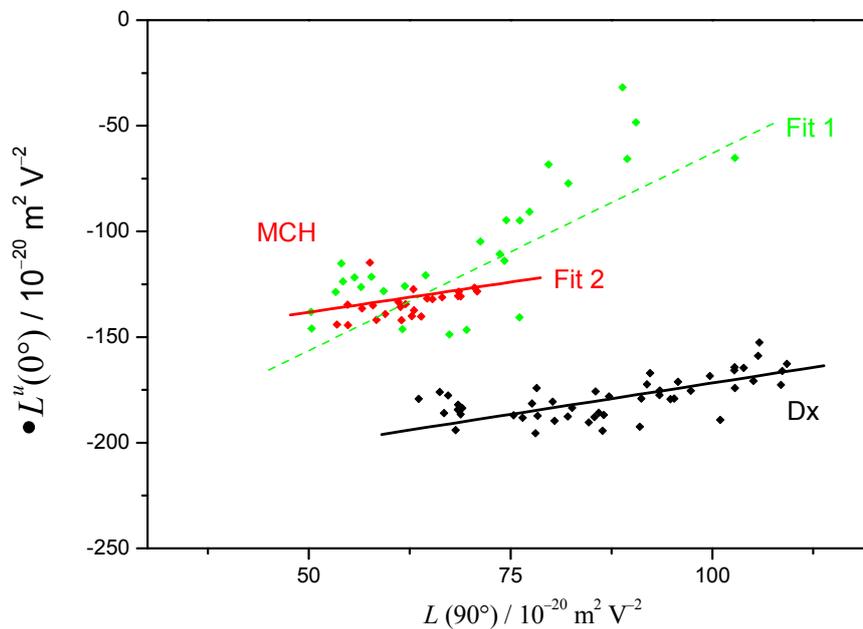


Abb. 4-115: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} (—, —) des Rezeptors **11**, gemessen in 1,4-Dioxan (\blacklozenge) und Methylcyclohexan (\redlozenge) bei 298 K. Mit (\greenlozenge) gekennzeichnete Punkte der Messung in MCH wurden bei der zweiten Auswertung nicht berücksichtigt.

Dies lässt sich als Bestätigung anführen, dass ein einheitlich polarisierter Absorptionsbereich für die Analyse der EOAM verwendet wird. Lediglich bei der Messung in Methylcyclohexan zeigen sich bei kurz- und langwelliger Flanke systematische Abweichungen, welche bei einer zweiten Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Bestimmt man für diesen Spektralbereich die Steigungen $V^{L0/L90}$ durch die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-115), so findet man in den Lösungsmitteln widersprüchliche Werte von 0.59 (1,4-Dioxan) bis 1.87 (Methylcyclohexan): Reduziert man allerdings die Anzahl der Punkte, für welche die Steigung $V^{L0/L90}$ bestimmt wird auf das kleinere Wellenlängenintervall (298-287 nm) von der Messung von 1,4-Dioxan, so erhält man eine Steigung gleicher Größe (Tabelle 4-50).

Tabelle 4-50: Vergleich der Steigung $V^{L0/L90}$ von Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln und für verschiedene Auswertungsbereiche.

Lösungsmittel	Analyse	$V^{L0/L90}$		$V^{F,G}$	
		/	1	/	1
1,4-Dioxan	◆	0.59	± 0.34	0.70	± 0.78
Methylcyclohexan	1 ◆◆	1.87	± 0.11	2.30	± 1.20
	2 ◆	0.57	± 0.26	1.12	± 0.89

Der Vergleich mit der aus den elektrooptischen Koeffizienten berechneten Steigung $V^{F,G}$ zeigt zwar den gleichen Trend auf, weist aber auf Grund des kleinen Beitrags der Dipoldifferenz durch den Bandenverschiebungseffekt zur Elektrochromie wesentlich größere Fehler auf.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass diese Steigungen mit großen Fehlern behaftet sind, da sie aus Messwerten nahe der Detektionsgrenze des EOA-Spektrometers bestimmt und damit einer großen Streuung ausgesetzt sind. Allerdings lässt sich in Anbetracht der großen Streuung der Messpunkte dennoch eine gute Übereinstimmung bzw. ein Trend feststellen.

Spektroskopisch interessant ist ebenfalls die Tatsache, dass die kurzwelligere Bande **IV** bei ca. 260 nm im Gegensatz zur 1L_b -Bande eine positive Elektrochromie zeigt (Abb. 4-116).

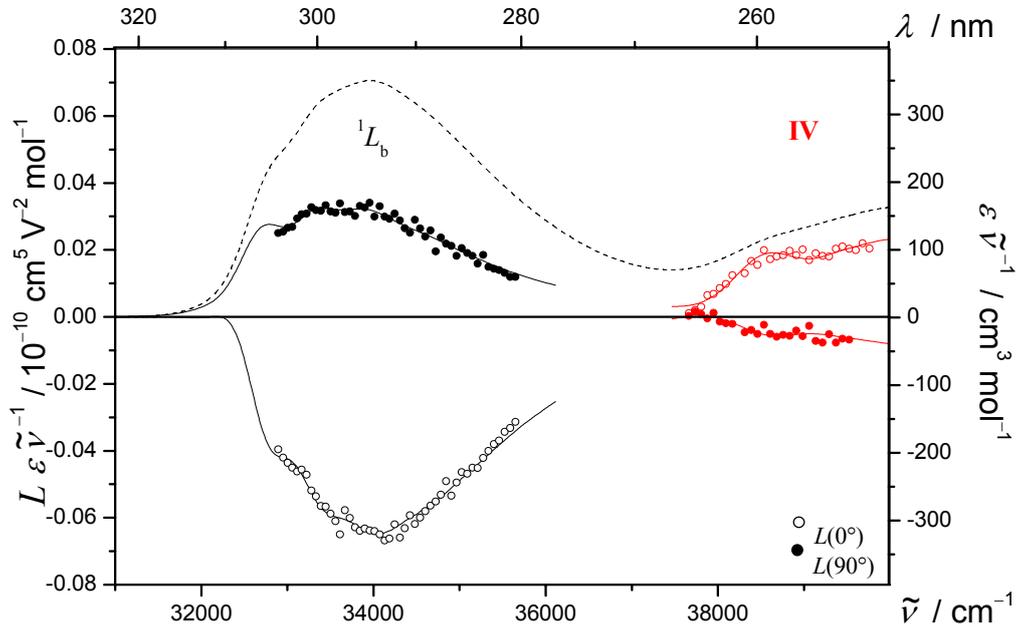


Abb. 4-116: EOA- (1L_b Bande: \circ , \bullet , —; Bande IV: \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---) des Rezeptors **11**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Sie entspricht auf Grund ihrer schwächeren Intensität und Lage oberhalb 210 nm nicht der 1L_a -Bande und konnte keinem Übergang zugeordnet werden. Allerdings ist eine weitere Analyse in diesem Spektralbereich, welcher der unteren Grenze des zugänglichen des EOA-Spektrometers entspricht, bei den kleinen Messsignalen und dem dementsprechend schlechten Signal zu Rauschen Verhältnis nicht im Detail durchführbar.

Vergleicht man die Resultate der beiden Messungen des Rezeptors **11** in Methylcyclohexan und 1,4-Dioxan anhand der Linearkombination $L_p^{t,u}$, welche proportional zum Quadrat der jeweiligen Dipolmomente in Lösung $\bar{\mu}_g$ sind (vgl. Gl. (4.66))

$$L_p^{t,u} = E - 6D = \left(\frac{f}{k_B T} \right)^2 2(\mu_g^{\parallel})^2 = \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 2(\bar{\mu}_g^{\parallel})^2, \quad (12.51)$$

so zeigt sich entsprechend dem Reaktionsfeldmodell beim Lösungsmittel kleinerer Permittivität das kleinere Antwortverhalten entsprechend dem zu erwarten kleineren Dipolmoment (Abb. 4-117):

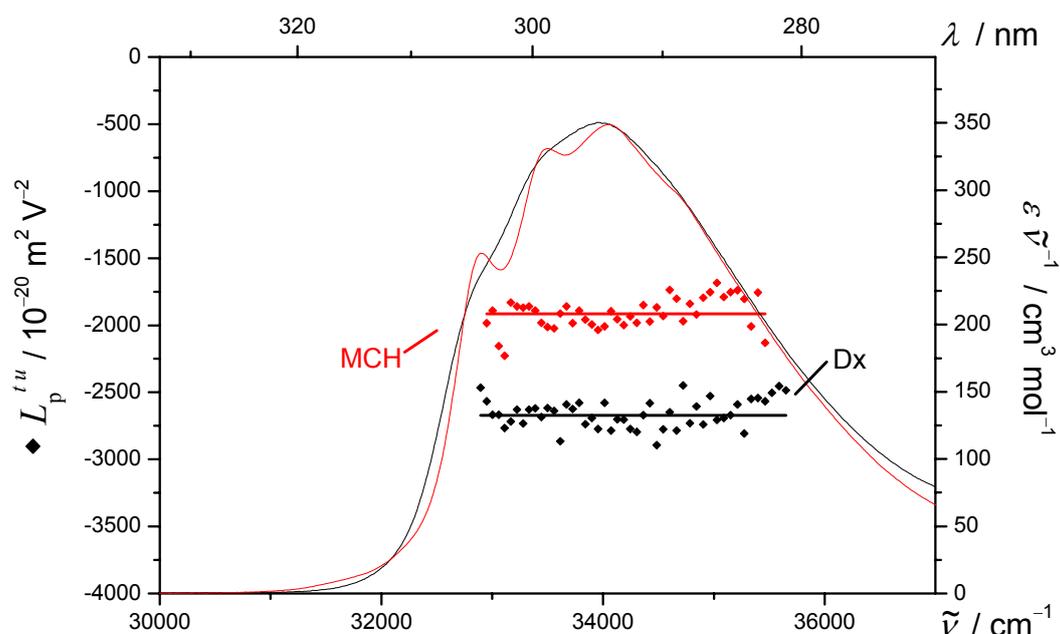


Abb. 4-117: $L_p^{t,u}$ (1,4-Dioxan: \blacklozenge ; Methylcyclohexan: \redlozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) des Rezeptors **11** bei 298 K.

Führt man die vollständige Analyse der EOAM des Rezeptors **11** der 1L_b -Bande durch, so erhält man für die beiden Lösungsmittel die in Tabelle 4-51 zusammengefassten Ergebnisse.

Lage und Intensität der 1L_b -Bande weisen beim Vergleich der beiden Lösungsmittel, abgesehen von der besseren Ausprägung der Schwingungsstruktur in Methylcyclohexan, keine großen Unterschiede auf, wie sich anhand des maximalen Extinktionskoeffizienten ε , dem Dipolübergangsmoment μ_{ag} und der Lage des Absorptionsmaximums λ_{ag} zeigt.

Tabelle 4-51: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse von **11**, gemessen in 1,4-Dioxan bzw. Methylcyclohexan bei 298 K.

1L_b -Bande 298 K	11	
	1,4-Dioxan	Methylcyclohexan
λ_{ag} / nm	293.9	293.5
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	34025.2	34071.6
ε / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	1190.5	1188.0
μ_{ag} / 10^{-30} C m	10.6	10.5
D / $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	-1 ± 9	-2 ± 7
E / $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	-2681 ± 55	-1927 ± 42
F / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	143 ± 33	81 ± 19
G / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	21 ± 33	68 ± 19
H / $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	10 ± 131	-21 ± 13
I / $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	129 ± 131	-13 ± 13

Aus den elektrooptischen Koeffizienten $E-I$ lassen sich ohne weitere Näherung folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Größe des Koeffizienten D zeigt, dass der Beitrag von $\mathbf{R}^{(1)}$, welcher die Abhängigkeit des Dipolübergangsmoments von der elektrischen Feldstärke an der Messzelle beschreibt, verschwindend gering ist.
2. Das Vorzeichen von $E-6D$ spiegelt die negative Elektrochromie und damit eine Orientierung des Dipolübergangsmoments zum Dipolmoment im Grundzustand von $54.7^\circ < \alpha \leq 90^\circ$ wider.
3. Der Koeffizient F ist positiv und dementsprechend tritt eine Dipolmomentszunahme bei optischer Anregung auf. Dies wird auch durch die bathochrome Verschiebung des EOA- $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ zum UV/VIS-Spektrum deutlich (Abb. 4-113; Abb. 4-116).
4. Der Koeffizient G ist für beide Messungen kleiner als F und besitzt das gleiche Vorzeichen, wodurch sich schlussfolgern lässt, dass ebenfalls gilt: $0 < \cos \theta \cos \alpha < \cos \vartheta$.

5. Der Koeffizient H ist bei der Messung in 1,4-Dioxan größer als I und im Fall von Methylcyclohexan sind beide negativ. Damit stellen sie keine physikalisch sinnvollen Werte im Rahmen der Näherungen aus Kapitel 2.4.5, S. 61 dar. Führt man die multilineare Regression ohne die Beiträge der zweiten Ableitung $u(\tilde{\nu})$ durch, so zeigen sich keine gravierenden Unterschiede im Vergleich der beiden Anpassungen (Abb. 4-118).

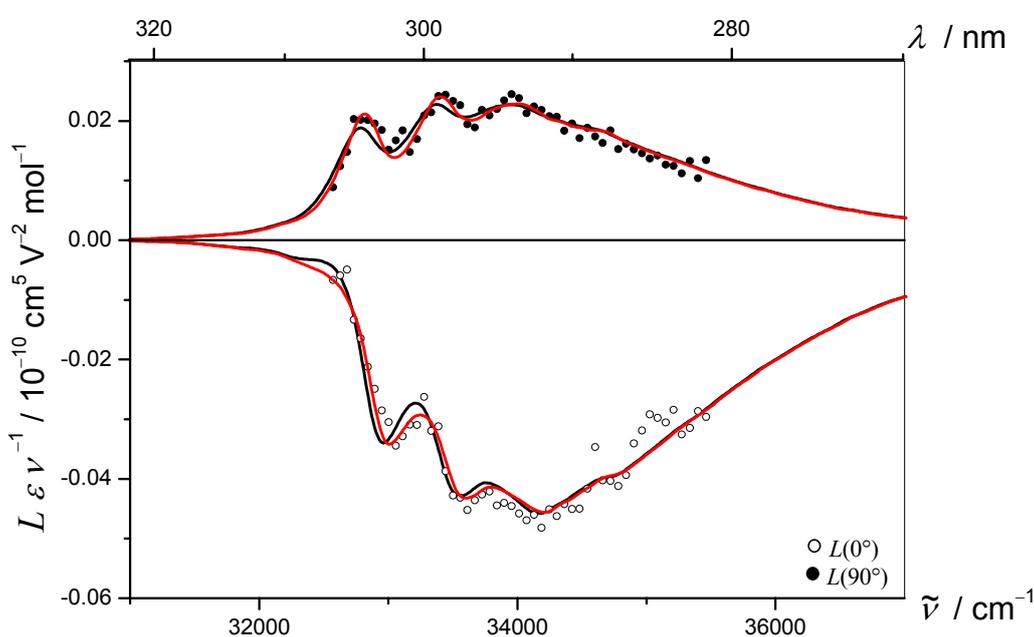


Abb. 4-118: Messwerte des Rezeptors **11** im EOA-Spektrometer für Azimut $\varphi = 0^\circ$ (○) bzw. 90° (●) und ihre multilinearen Regressionen mit den Beiträgen (—) und ohne die Beiträgen (—) der zweiten Ableitung $u(\tilde{\nu})$, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Auf Grund dieser geringfügigen Unterschiede wurden bei jeder in dieser Arbeit vorgestellten Analyse eines EOA-Spektrums alle Beiträge berücksichtigt. Waren die beide Koeffizienten H und I nicht positiv, wurden sie nicht für die Bestimmung der molekularen Größen in Betracht gezogen, aber als Korrekturfaktoren bei der Bestimmung der Größen $V^{L0/L90}$ bzw. $L_p^{t,u}$ dennoch

verwendet. Ob sie ihren Ursprung in den Fluktuationstermen des inneren Feldes $Q^{\{i\}}(\mathbf{E}^R)$ (vgl. Kapitel 2.4.5, S. 61) haben, wurde nicht weiter untersucht.

Entsprechend Kapitel 2.4.6, S. 64 lassen sich damit die Dipolmomente μ_g^\perp (Gl. (4.68)) bzw. die Dipoldifferenz $\Delta\mu^\perp$ (Gl. (4.84)) berechnen (Tabelle 4-52):

Tabelle 4-52: Analyse der elektrooptischen Koeffizienten von **11**, gemessen in 1,4-Dioxan bzw. Methylcyclohexan bei 298 K.

1L_b -Bande		11	
298 K		1.4-Dioxan	Methylcyclohexan
μ_g^\perp	/ 10^{-30} C m	9.9 ± 0.3	9.5 ± 0.3
μ_a^\perp	/ 10^{-30} C m	12.5 ± 1.6	11.5 ± 0.4
$\Delta\mu^\perp$	/ 10^{-30} C m	2.6 ± 1.6	2.0 ± 0.4
$V^{L0/L90}$	/ 1	0.59 ± 0.34	0.57 ± 0.26
$Q^{L0/L90}$	/ 1	0.07 ± 0.03	0.05 ± 0.04

Für die Messungen in den beiden Lösungsmitteln ergeben sich nach Korrektur für die Gasphase im Rahmen der Fehler die gleichen Werte für die Dipolmomente der einzelnen Zustände. Geht man von einer senkrechten Polarisation ($L_s = \text{const.}, V^{L0/L90} \approx 0.5$) des Übergangs der 1L_b -Bande und der Parallelität von $\mu_g \parallel \mu_a$ ($F > G$) beim Rezeptor **11** aus, so erhält man durch die Koeffizienten E bis F die Dipolmomente von Grund- und Anregungszustand (Tabelle 4-53):

Tabelle 4-53: Resonanzparameter und Dipolmomente des Grund- und Anregungszustands des Rezeptors **11**, gemessen in 1,4-Dioxan bzw. Methylcyclohexan bei 298 K.

1L_b -Bande		11	
298 K		1.4-Dioxan	Methylcyclohexan
μ_g	/ 10^{-30} C m	14.0 ± 0.3	13.5 ± 0.3
μ_a	/ 10^{-30} C m	15.8 ± 1.6	14.8 ± 0.4
$\Delta\mu$	/ 10^{-30} C m	1.8 ± 1.6	1.3 ± 0.4
c^2	/ 1	0.457 ± 0.08	0.467 ± 0.09

Man erhält im Mittel durch die Analyse des EOA-Spektrums für den Grundzustand ein Dipolmoment von ca. $\mu_{\text{g}}^{\text{EOAM}} = 13.8 \cdot 10^{-30}$ C m, welches von der gleichen Größe wie das nach Strukturoptimierung mit AM1 berechnete von $\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}} = 16.4 \cdot 10^{-30}$ C m ist. Außerdem findet sich eine kleine positive Dipoldifferenz von $\Delta\mu^{\text{EAOM}} = 1.6 \cdot 10^{-30}$ C m, die zu der bathochromen Verschiebung des Maximums des EOA- im Vergleich zum Maximum des UV/VIS-Spektrums führt. Aus diesen Analysen lässt sich folgern, dass die Diacyldiaminopyridin-Einheit des Rezeptors **11** in Lösung wie im Kristallgitter nahezu planar ist und näherungsweise eine C_{2v} -Symmetrie aufweist.

4.7.2.1 Assoziat des Rezeptors **11**

In der Literatur ist beschrieben, wie mittels NMR- bzw. FT-IR-Spektroskopie Bindungskonstanten von Derivaten des Diacyldiaminopyridin von einer Größenordnung $K_{\text{ass}} = 10^3 \dots 10^4 \text{ M}^{-1}$ in Polymeren bzw. Chloroform bestimmt werden können.^[221, 223, 224] Für die Untersuchungen der Aggregation mit den Gast-Molekülen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** wurde nach eingehenden Tests Toluol ausgewählt, da die Rezeptoren und Gast-Moleküle in diesem Lösungsmittel im Gegensatz zu Methylcyclohexan noch eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Die Löslichkeitsgrenze der Merocyanine bei einer Konzentration von $\sim 10^{-6}$, die des Rezeptor **11** selbst bei $\sim 10^{-3}$. Außerdem lässt seine geringe Permittivität die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu bzw. im Gegensatz zu z.B. 1,4-Dioxan kann es selbst keinen Komplex mit dem Rezeptor **11** ausbilden. Durch ausführliche Untersuchungen an Hamiltonrezeptoren ist bekannt, dass die Bindungskonstanten im Vergleich zu Chloroform um ca. drei Größenordnungen zunehmen können.^[123, 152] Untersuchungen nach Job via NMR bzw. IR-Spektroskopie durch andere Gruppen an ähnlichen Diacyldiaminopyridin-Derivaten konnten – zurückzuführen auf die sterische Wechselwirkung der Alkylgruppen bzw. Substituenten des Wirts – jedoch eindeutig nachweisen, dass sich ausschließlich ein 1:1 Komplex ausbildet.^[221, 233, 234] Unter dieser Voraussetzung werden alle weiteren Betrachtungen geführt und die Komplexbildung quantitativ anhand von UV/VIS-Titrationen überprüft.

Für die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Gast-Molekülen und dem Diacyldiaminopyridin **11** wurde das Merocyanines **2** mit **11** in Toluol titriert, wobei die Konzentration des Gastes **2** konstant gehalten und die spektroskopischen Veränderungen der Absorptionsbanden untersucht wurden (Abb. 4-119). Dabei war von Vorteil, dass die Bande **I** des Gast-Moleküles und die Bande **III** des Rezeptors vollständig spektral separiert vorliegen.

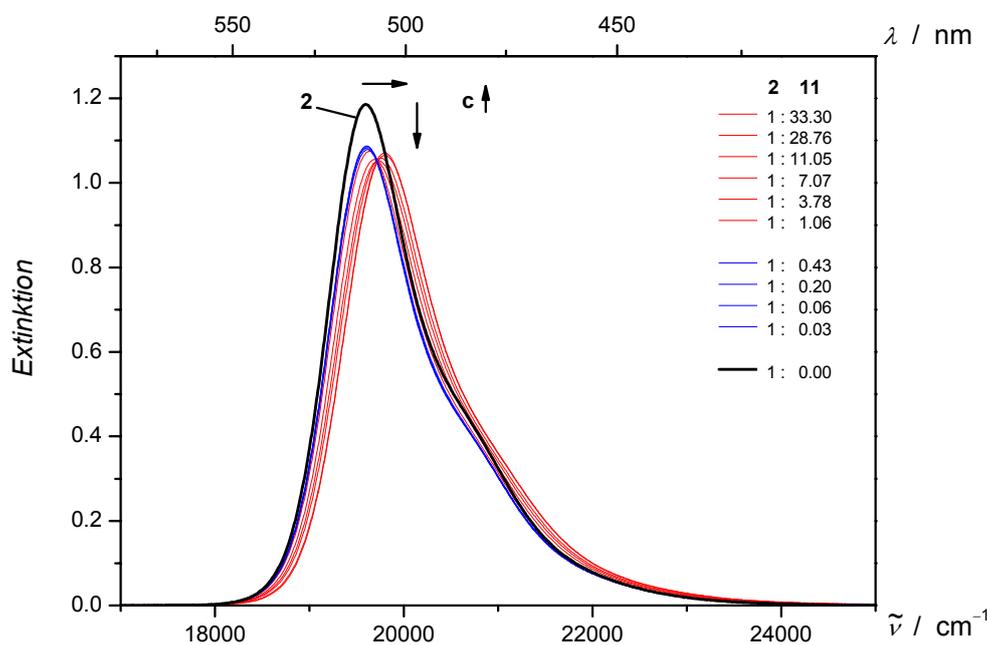


Abb. 4-119: UV/VIS-Spektren der Bande **I** der Titration von **2**(—) mit dem Rezeptor **11**, gemessen in Toluol bei 298 K. Die Bande **III** des Rezeptors **11** ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Überschuss.

Das entsprechende Experiment mit dem zu **2** analogen **2-Me** zeigte keinerlei Veränderungen der UV/VIS-Absorptionsbande des Merocyanines **2-Me** bis zur Löslichkeitsgrenze des Rezeptors **11** in Toluol. Weitere Titrationsversuche mit diesem und den anderen an der Barbitursäure alkylierten Merocyaninen **X-Me** bzw. **X-Bu** wurden daraufhin nicht unternommen.

Außer einer kleinen hypsochromen Verschiebung sowie einer Abnahme der maximalen Extinktion bei Zugabe von **11** zu der Stammlösung von **2** bleibt die Form der Absorptionsbande **I** unverändert. Die deutliche Abnahme der Extinktion des Merocyanines **2** schon bei kleinsten Mengen an Rezeptor $c(\mathbf{11}) < 10^{-7}$ M lässt sich durch eine geringfügige Veränderung der Solvataion erklären. Aus diesem Grund wurde das Spektrum der Stammlösung nicht für die folgende Bestimmung der Assoziationskonstante genutzt.

Die Bandenverschiebung führt am Beispiel des Gastes **2** zu einem Farbumschlag der Probe von Rosa zu Gelb. Des Weiteren ist eine erheblich bessere Stabilität der Probe gegenüber UV/VIS-Strahlung zu beobachten. Während eine Probe aus reinem Merocyanin innerhalb weniger Stunden im Tageslicht eine deutliche Abschwächung seiner Extinktion auf Grund von Zersetzung zeigt, so ist die Probe mit einem Überschuss an Rezeptor **11** für mehrere Monate ohne jegliche Änderungen photostabil. Entsprechende Beobachtungen finden sich ebenfalls für die anderen Gast-Moleküle **3**, **4**, **5**, **6** und **13** (Tabelle 4-55 bzw. Anhang auf S. 776). Auf Grund der ausschließlichen Bildung eines 1:1 Komplexes



von **2** (G) und **11** (W) zum Komplex **2**·**11** (K) in Lösung, lässt sich der Assoziationsgrad ρ in Abhängigkeit von der eingewogenen Konzentration von Wirt c_{0W} und Gast c_{0G} definieren zu (Mathematischer Anhang 7.2.4, S. 676):

$$\rho = \frac{c_K}{c_{0G}} = \frac{1}{2c_{0G}} \left(c_{0G} + c_{0W} + K_{\text{Ass}}^{-1} \right) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4c_{0G}c_{0W}}{\left(c_{0G} + c_{0W} + K_{\text{Ass}}^{-1} \right)^2}} \right] \quad (12.53)$$

In Abhängigkeit von der Konzentration des Wirt-Moleküles $c_0(\mathbf{11})$ zeigt Abb. 4-120 ρ für verschiedene Assoziationskonstanten K_{Ass} bei gleich bleibender Konzentration an Gast $c_0(\mathbf{2}) = 5 \cdot 10^{-6}$ M :

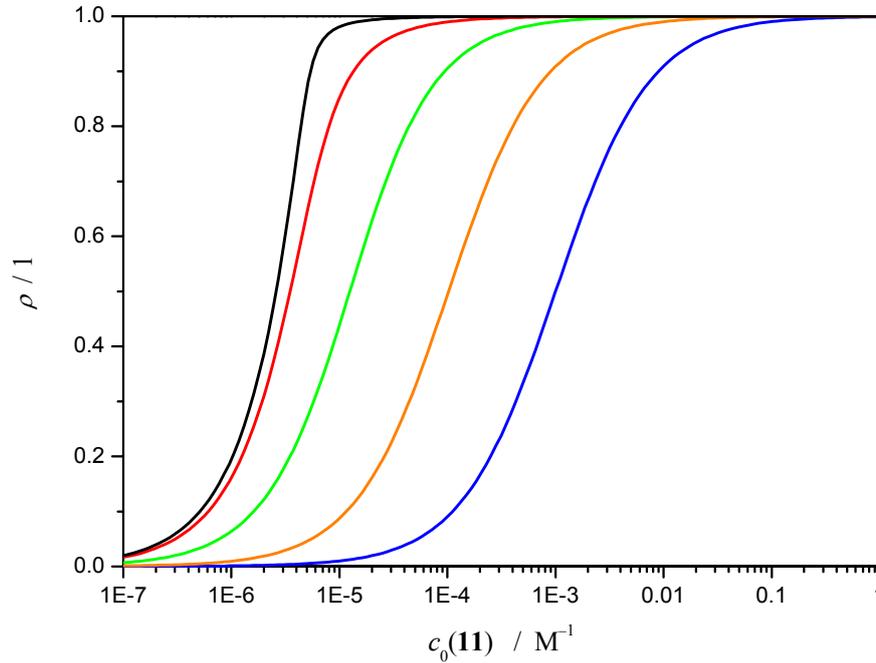


Abb. 4-120: Assoziationsgrad ρ der Gast-Moleküles **2** ($c_0(\mathbf{2}) = 10^{-6} \text{ M}$) in Abhängigkeit der Konzentration $c_0(\mathbf{11})$ des Rezeptors **11** für verschiedene Assoziationskonstanten $K_{\text{Ass}} = 10^7 \text{ M}^{-1}$ (—), 10^6 M^{-1} (—), 10^5 M^{-1} (—), 10^4 M^{-1} (—) und 10^3 M^{-1} (—).

Aus der Änderung der Extinktion der Probe bei einer bestimmten Wellenlängen, bei denen nur eine der beiden Spezies absorbiert, lässt sich mittels der Anpassung der Auftragung $E(\lambda)$ gegen das Verhältnis an Wirt zu Gast $c_{0\text{W}} / c_{0\text{G}}$ nach Gl. (12.54)

$$E = E_{0\text{G}} + \frac{(\varepsilon_{\text{K}} - \varepsilon_{\text{G}})c_{0\text{G}}d}{2} \left[\left(1 + \frac{c_{0\text{W}}}{c_{0\text{G}}} + \frac{1}{c_{0\text{G}}K_{\text{Ass}}} \right) - \sqrt{\left(1 + \frac{c_{0\text{W}}}{c_{0\text{G}}} + \frac{1}{c_{0\text{G}}K_{\text{Ass}}} \right)^2 - \left(\frac{4c_{0\text{W}}}{c_{0\text{G}}} \right)} \right] \quad (12.54)$$

Entsprechend

$$E = A + B \left[(1 + x + C) - \sqrt{(1 + x + C)^2 - (4x)} \right] \quad (12.55)$$

die Assoziationskonstante zu $K_{\text{Ass}} = (2.7 \pm 1.0) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ bestimmen (Abb. 4-121):

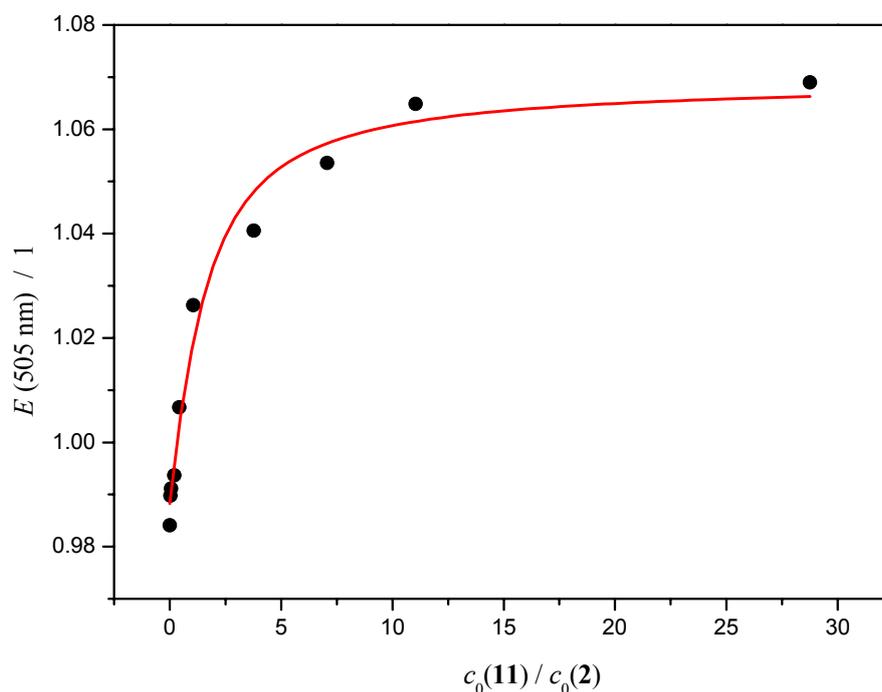


Abb. 4-121: Extinktion bei 505 nm (●) der UV/VIS-Spektren der Titration des Gastes **2** mit Rezeptor **11** sowie die multilinere Anpassung (—) nach Gl. (12.54), gemessen in Toluol bei 298 K.

Als Kontrolle der Regression kann der Vergleich der experimentell bestimmten Extinktion des Gast E_{0G} mit dem Parameter A der Anpassung dienen. Sie wiesen bei der Analyse der Titration des Gastes **2** mit Rezeptor **11** eine Abweisung kleiner 1% auf.

Andere Analysemethoden, wie z.B. NMR- und IR-Spektroskopie, auf diese Komplexe anzuwenden, ist auf Grund der Art des Lösungsmittels oder der erreichbaren Löslichkeit nicht durchführbar. Wie erwartet zeigt sich, dass die Assoziationskonstante im Vergleich zu Chloroform um mehrere Potenzen größer ist. Dementsprechend kann man davon ausgehen, dass unter den im Experiment gewählten Bedingungen in Toluol, nämlich Konzentrationen der Gast-Moleküle im Bereich von 10^{-6} M und einem Überschuss an Rezeptor **11** von bis zu einem Faktor einhundert, maximal 6 % der Gast-Moleküle nicht komplexiert sind. Betrachtet man abschließend den Assoziationsgrad für verschiedene Assoziationskonstanten (vgl. Abb. 4-120) bei den experimentellen Bedingungen, so wird dies nochmals deutlich (Tabelle 4-54):

Tabelle 4-54: Assoziationsgrad ρ bei verschiedenen Assoziationskonstanten bei einem Mischungsverhältnis von Gast und Wirt von 1:30 und einer Konzentration des Gastes von $5 \cdot 10^{-6}$ M.

K_{Ass} / M^{-1}	ρ / %
$1 \cdot 10^4$	62.0
$1 \cdot 10^5$	94.1
$1 \cdot 10^6$	99.4
$1 \cdot 10^7$	99.9

Detaillierte Darstellungen der Spektren zur Veranschaulichung der Änderung der UV/VIS-Absorptionsbanden der anderen Gast-Moleküle finden sich im Anhang auf S. 776. Die bestimmbar charakteristischen optischen Parameter wie Lage ($\lambda_{\text{max}}, \tilde{\nu}_{\text{max}}$) und Intensität (ϵ_{max}) des Maximums der Absorptionsbande sowie das Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) von Proben mit Überschuss an Rezeptor **11** sind in Tabelle 4-55 zusammengestellt:

Tabelle 4-55: Position ($\lambda_{\text{max}}, \tilde{\nu}_{\text{max}}$) und Intensität (ϵ_{max}) des Absorptionsmaximums sowie das Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** und ihrer Assoziante mit **11**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I	2	2...11	3	3...11	4	4...11
X : Y		1:30		1:112		1:41
λ_{max} / nm	510.0	505.3	481.6	484.1	462.8	469.0
$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}	19607.8	19790.2	20764.1	20656.9	21607.6	21322.0
ϵ_{max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.9	11428.9	9772.6	9725.6	7412.9	7215.2
μ_{ag} / 10^{-30} C m	29.9	30.2	25.6	26.2	27.5	28.5

Bande I	3	13...11	5	5...11	6	6...11
X : Y		1:38		1:88		1:40
λ_{max} / nm	462.8	466.3	378.2	375.8	379.2	377.7
$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}	21607.6	21445.4	26441.0	26609.9	26371.3	26476.0
ϵ_{max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	7880.7	8072.9	5097.4	5048.9	5106.9	4864.2
μ_{ag} / 10^{-30} C m	27.5	28.1	21.3	21.5	21.4	21.2

Es ist offensichtlich, dass der CT-Übergang im Gast weitestgehend unabhängig von der Wechselwirkung mit dem Wirtsmolekül bleibt, wie aus der geringen Änderung der Bandenform sowie der Übergangsdipolmomentstärke hervorgeht.

Es findet sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Art und Größe der Bandenverschiebung von der Größe des Dipolmoments im Grundzustand und der Dipoldifferenz des Gast-Moleküles (Abb. 4-122):

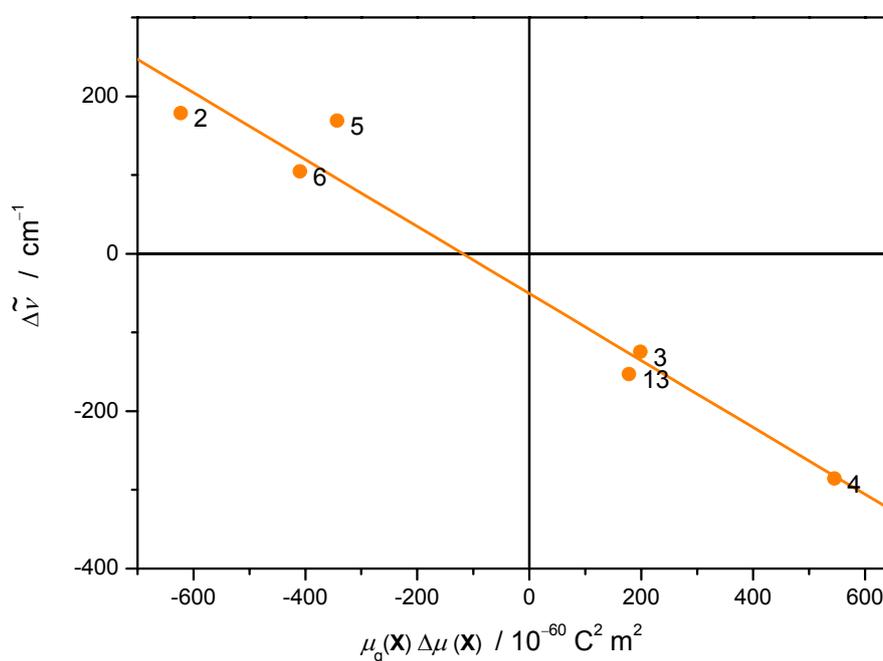


Abb. 4-122: Veränderung der Lage der Bande I ($\Delta\tilde{\nu}$) bei Assoziation mit Rezeptor **11** der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g mit linearer Anpassung (—).

Hierbei stellt die Wellenzahldifferenz $\Delta\tilde{\nu}$ die Bandenverschiebung des Absorptionsmaximums zwischen Gast (**X**) und Gast im Komplex mit **11** (**X**•••**11**) dar:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\max}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{11}) - \tilde{\nu}_{\max}(\mathbf{X}). \quad (12.56)$$

Der lineare Trend von:

$$\Delta \tilde{\nu} = A \cdot \mu_g \Delta \mu + B \quad (12.57)$$

spiegelt eine spezifische Solvation der Gast-Moleküle durch den Rezeptor **11** wider. Die detaillierte Diskussion dieses Zusammenhangs wird in Kapitel 4.7.10, S. 617 im Vergleich und im Überblick zu ähnlichen Effekten bei anderen Rezeptoren dargestellt.

Die elektrooptische Absorptionsmessung bietet die Möglichkeit, durch Untersuchung der Polarität von Komplexen in Lösung im Vergleich zu der ihrer Bausteine Informationen über ihre molekularen Eigenschaften und die Struktur zu gewinnen. Der Komplex **5**⋯**11** (Abb. 4-123) stellt dabei auf Grund der bekannten parallelen (**5**) oder senkrechten (**11**) Orientierung der Dipolübergangsmomente zum jeweiligen Grundzustandsmoment der Bausteine eine gute Basis für die Analyse und Diskussion der Ergebnisse von Komplexen mit dem Rezeptor **11** dar:

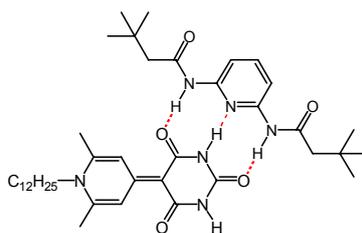


Abb. 4-123: Schematische Darstellung des Komplexes **5**⋯**11**.

Wie schon im obigen Abschnitt erläutert, verändert sich die UV/VIS-Absorptionsbande **I** des Gastes **5** nach Zugabe des Rezeptors **11**, abgesehen von einer kleinen hypsochromen Bandenverschiebung und Intensitätsänderung, nur geringfügig. Es liegt eine leichte Überlagerung der Bande **I** und **III** unterhalb von 330 nm vor. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass bis zu 6% der Gast-Moleküle vielleicht nicht komplexiert vorliegen und somit einen Beitrag zum Signal liefern können. Die Bande **III** des Rezeptors **11** steht für die Auswertung auf Grund des verwendeten großen Überschusses (1:88) nicht zur Verfügung:

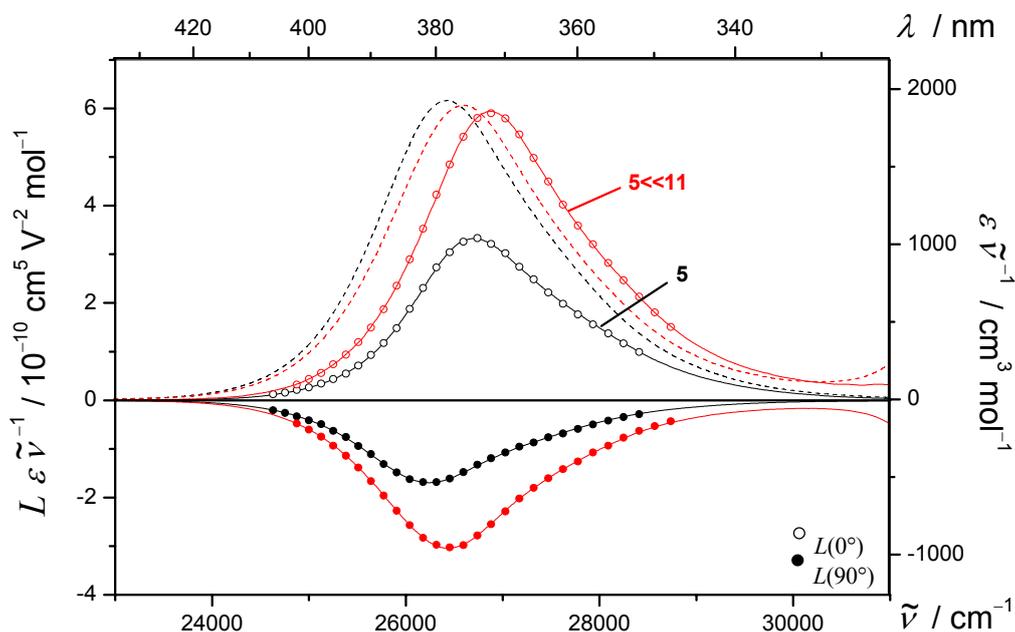


Abb. 4-124: EOA- (**5**: ○, ●, —; **5**·**11**: ○, ●, —) und UV/VIS-Spektren (---, -.-.-) der Bande **I** des Merocyanines **5** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Analyse der Elektrochromie ($L\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$: Abb. 2-10) zeigt aber im deutlichen Kontrast zur Veränderung der UV/VIS-Absorptionsbande **I** eine erhebliche Intensivierung der positiv elektrochromen Antwort der Probe aus **5** und **11** im Verhältnis 1:88 beim Vergleich zur Elektrochromie des unkomplexierten Gastes **5**. Die Wellenzahlunabhängigkeit der Linearkombination $L_p^{l,u}$ (Abb. 2-11) bestätigt, dass die Elektrochromie entweder nur durch eine Spezies in der Probe, oder aber mehrere Spezies mit gleichen Dipolmomenten und Dipolübergangsmomentorientierungen verursacht wird. Die teilweise Überlagerung der Banden **I** und **III** haben im gewählten Auswertungsbereiche der Bande **I** keinen Einfluss (Abb. 2-11). Da offensichtlich keine Überlagerung unterschiedlich polarisierte Absorptionsbanden vorliegt, bekräftigt dies die Aussage, dass eine einzige Spezies, vermutlich der 1:1-Komplex **5**·**11** in Lösung vorliegt, und spiegelt zum anderen qualitativ die höhere Polarität der Spezies wider.

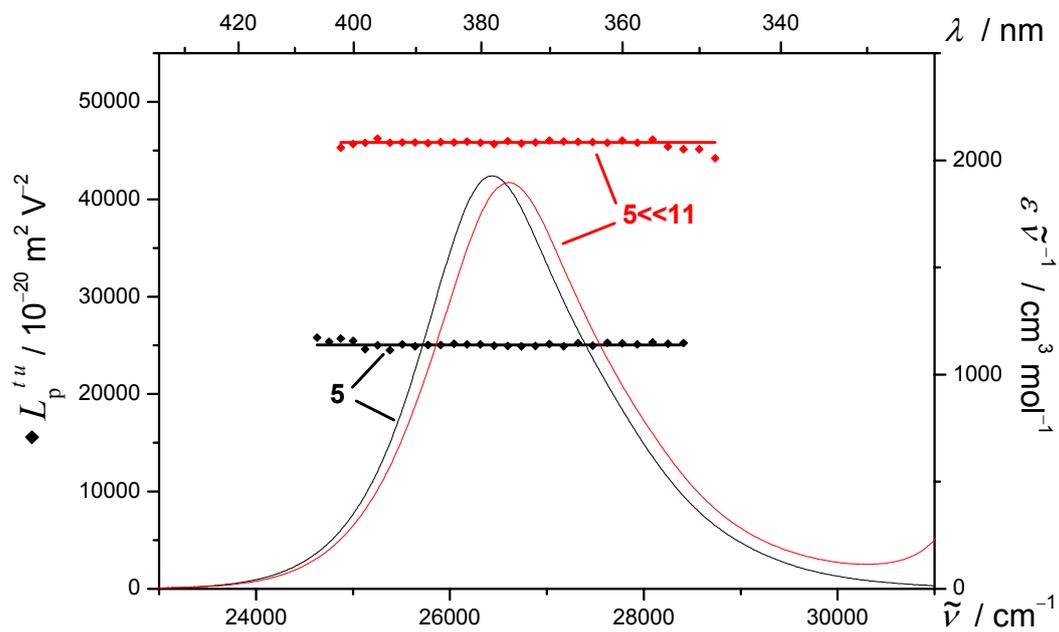


Abb. 4-125: $L_p^{t,u}$ (5: \blacklozenge ; 5<<11: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) der Bande I des Merocyanines **5** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

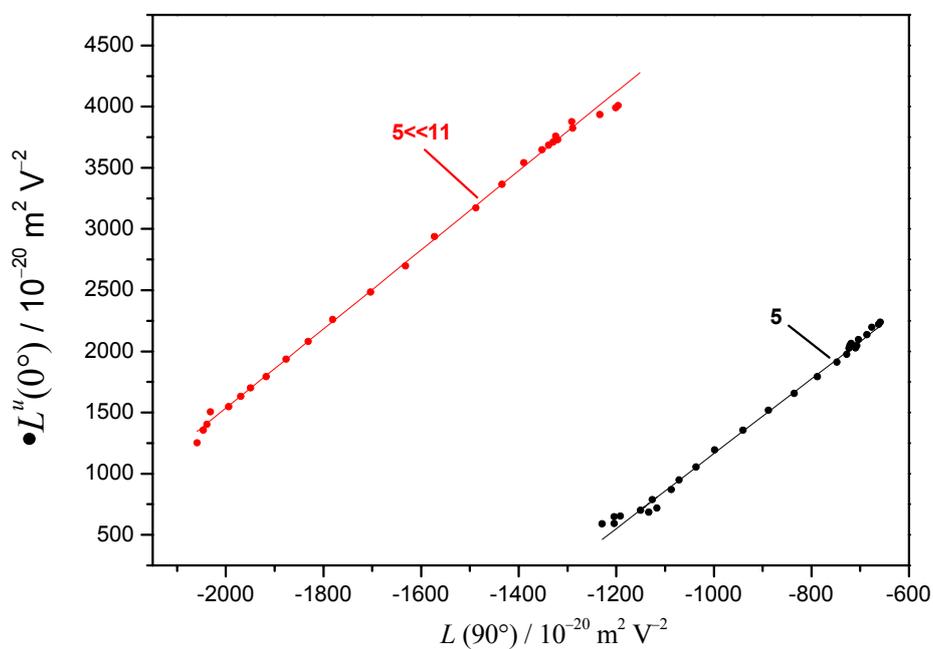


Abb. 4-126: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} der Bande I des Merocyanines **5** (\bullet , —) und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:88, \bullet , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Bei der vergleichenden Auftragung der Messwerte beider Proben von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-126) zeigt sich hingegen wiederum keine erhebliche Änderung der Steigung $V^{L0/L90}$, wohl aber des Achsenabschnitts $W^{L0/L90}$ und damit der Polarität der Spezies. Die multilineare Regression der EOA-Spektren liefert die elektrooptischen Parameter $D-I$ für die Berechnung der molekularen Momente zum Vergleich der beiden Systeme, wie sie in Tabelle 4-37 gegenüber gestellt sind:

Tabelle 4-56: Ergebnisse der optischen und elektrooptischen Analyse der Bande I des Merocyanines **5** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol Bande I	5	5••11 1:88
D	-47 ± 16	-82 ± 18
E	24750 ± 93	45357 ± 109
F	-1766 ± 35	-2949 ± 42
G	-1786 ± 35	-3080 ± 42
H	263 ± 91	617 ± 117
I	563 ± 91	965 ± 117
μ_g^{\parallel}	31.5 ± 0.1	42.7 ± 0.1
μ_a^{\parallel}	20.6 ± 0.2	29.0 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-10.9 ± 0.2	-13.7 ± 0.1
$V^{L0/L90}$	3.05 ± 0.01	3.17 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.01 ± 0.00	1.03 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	4218.7 ± 10.4	7890.8 ± 15.0

Für beide Messungen ergeben sich große positive Werte für den Koeffizienten E , entsprechend der positiven Elektrochromie, wobei der Komplex eine Zunahme um 83 % zeigt. Demzufolge vergrößert sich das Grundzustandsdipolmoment um $8.8 \cdot 10^{-30}$ C m. F und G sind betragsmäßig fast gleich groß und negativ und deuten, wie schon die hypsochrome Verschiebung des Maximums des EOA-Spektrums in Relation zu dem des UV/VIS-Spektrum, auf eine negative

Dipoldifferenz hin. Wiederum zeigt der Komplex $5 \cdots 11$ um 67% größere Koeffizienten. H und I sind zwar von der gleichen Größe, zeigen allerdings physikalisch eine unsinnige Tendenz ($I > H$) und sind wiederum als reine Korrekturterme zu betrachten. Wie schon aus Abb. 4-126 zu ersehen ist, zeigen sich keine großen Unterschiede in den Steigungen $V^{L0/L90}$, wobei sie für beide Proben größer drei sind.

Das Experiment mit einem umgekehrten Mischungsverhältnis von Wirt und Gast durchzuführen ist leider mit dem Merocyanin **5** nicht möglich, da es keine entsprechende Löslichkeit in Toluol besitzt. Allerdings konnte im unpolaren Methylcyclohexan mit dem Merocyanin **2**, welches auf Grund seiner größeren Anzahl an Alkyl-Substituenten eine bessere Löslichkeit besitzt, ein Teil des Rezeptors **11** komplexiert werden, wie sich an der Verbreiterung der UV-Absorptionsbande **III** (Abb. 4-127) erkennen lässt:

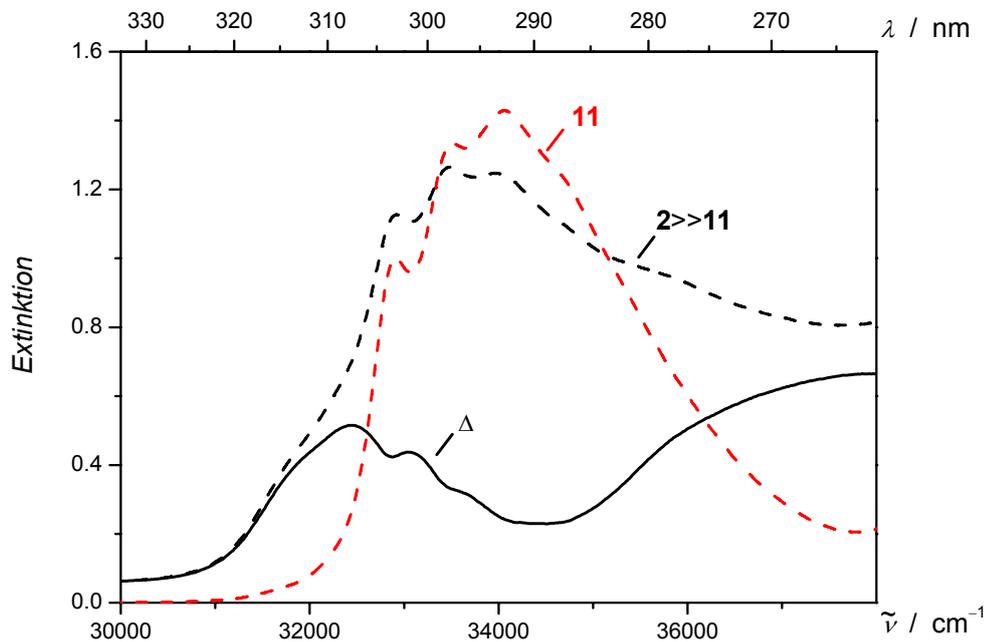


Abb. 4-127: UV/VIS-Spektren von $2 \gg 11$ (---) und **11** (---) der Bande **III**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K sowie der Vorschlag eines Spektrums der Spezies $2 \cdots 11$ (—).

Die Änderung der Elektrochromie von einer negativen des reinen Rezeptors **11** ($L(\tilde{\nu}, 90^\circ) > 0$) zu positiven der Mischung $2 \ll 11$ ($L(\tilde{\nu}, 0^\circ) > 0$) zeigt eindeutig, dass eine Wechselwirkung der beiden Verbindungen vorliegen muss. Das Dipolübergangsmoments des Rezeptors **11** weist dementsprechend eine unterschiedliche Orientierung in beiden Fällen im Bezug auf das Dipolmoment des Rezeptors bzw. des Komplexes auf (Abb. 4-128):

$$\mathbf{11}: 54.7^\circ < \alpha^{\text{III}} \leq 90^\circ \quad \rightarrow \quad \mathbf{2} \ll \mathbf{11}: 0^\circ \leq \alpha^{\text{III}} < 54.7^\circ.$$

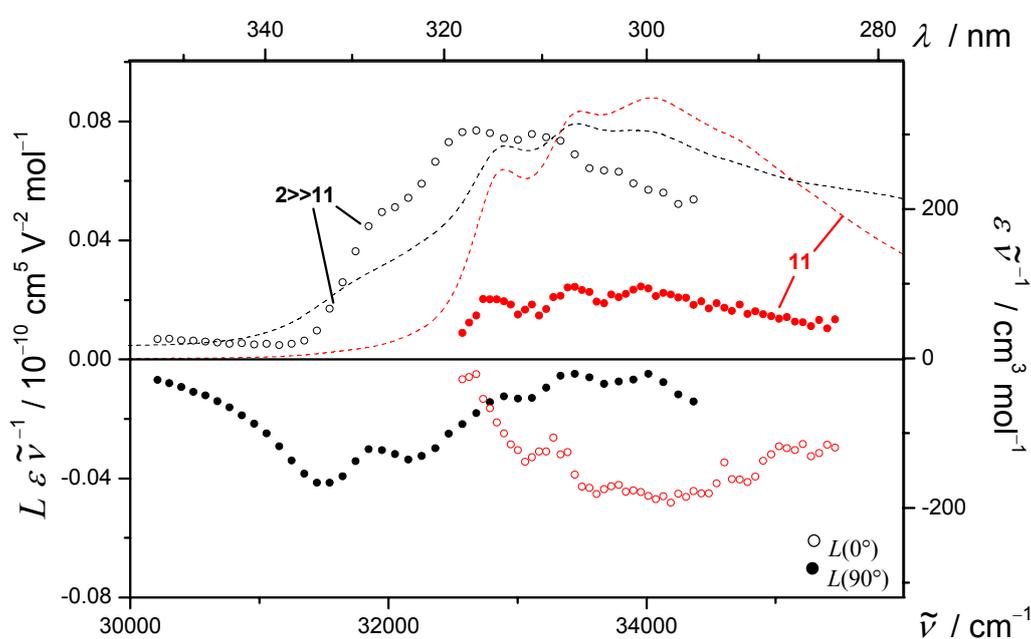


Abb. 4-128: EOA- ($2 \ll 11$: \circ , \bullet ; **11**: \circ , \bullet) und UV/VIS-Spektren (---, -.-.-) der Bande **III** des Rezeptors **11** und seines Assoziates mit dem Merocyanine **2** (7:1), gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Eine detaillierte Analyse der Bande **III** der Spezies $2 \ll 11$ ist auf Grund der zu großen Überlagerung der Absorptionsbanden mit der des freier Rezeptors **11** sowie der Unkenntnis der Bandenform nicht durchführbar. Um Aufschluss über die Struktur des untersuchten Komplexes in Lösung zu bekommen, wird der folgende Ansatz gewählt (Abb. 4-129):

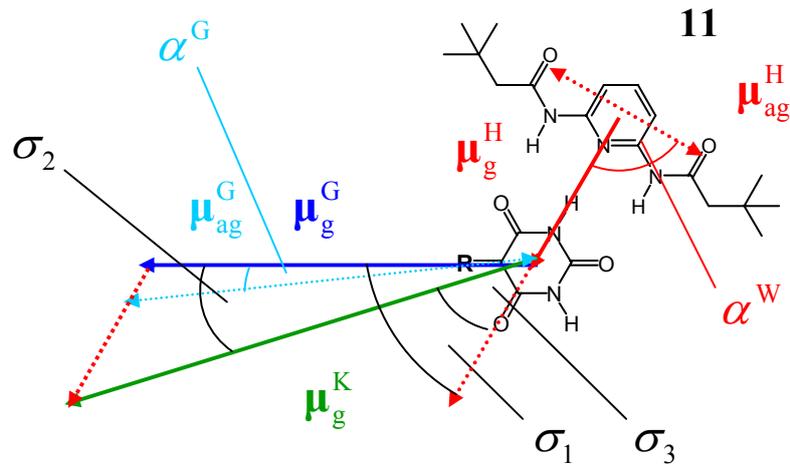


Abb. 4-129: Schematische Darstellung der Addition der Partialmomente des Rezeptors **11** μ_g^H und eines Gastmoleküls μ_g^G zum Gesamtdipolmoment μ_g^K des Komplexes und Definition der relativen Winkel $\sigma_1 - \sigma_3$.

Auf Grund der vernachlässigbar kleinen Änderungen der Dipolübergangsmomente μ_{ag} der Bande **I** der Gast-Moleküle bei Komplexbildung durch den Rezeptor wird bestätigt, dass sich der Typ des Übergangs nicht verändert. Dementsprechend scheint es ebenfalls gerechtfertigt, davon auszugehen, dass die Orientierungen der Dipolübergangsmomente relativ zu den Partialmomenten der Chromophoren des Komplexes sich nicht durch ihre Wechselwirkung verändern. Durch Kenntnis der einzelnen Grundzustandsdipolmomente von Wirt μ_g^W und Gast μ_g^G sowie der Orientierung ihrer Dipolübergangsmomente α^W und α^G durch EOA-Spektroskopie der reinen Verbindungen im selben Lösungsmittel lassen sich für die Komplexe **G**·**11** die Winkel zwischen den Partialmomenten ($\mu_g^W \angle \mu_g^G : \sigma_1$) und relativ zum Gesamtdipolmoment des Komplexes ($\mu_g^K \angle \mu_g^G : \sigma_2$; $\mu_g^K \angle \mu_g^W : \sigma_3$) festlegen.

Somit lässt sich mittels EOA-Spektroskopie durch die Bestimmung der molekularen Eigenschaften von Wirt und Gast sowie ihrer Komplexe Rückschlüsse auf die räumliche Orientierung der Bausteine im Komplex gewinnen.

Für den Rezeptor des Komplexes **5**–**11** wurde in den vorherigen Kapiteln gezeigt, dass man von einer näherungsweise C_{2v} -Symmetrie in Lösung ausgehen kann. Das Gesamtdipolmoment (μ_g^K) ergibt sich somit aus der Addition der Partialmomente der Bausteine:

$$\mu_g^K = \mu_g^G + \mu_g^H. \quad (12.58)$$

Der Betrag des Gesamtmoments ergibt sich demnach zu

$$\mu_g^K = \sqrt{(\mu_g^G)^2 + (\mu_g^H)^2 + 2\mu_g^G \mu_g^H \cos \sigma_1}, \quad (12.59)$$

woraus sich ein Winkel σ_1 zwischen den Partialmomenten von G und H berechnen lässt:

$$\cos \sigma_1 = \frac{(\mu_g^K)^2 - (\mu_g^G)^2 - (\mu_g^H)^2}{2\mu_g^G \mu_g^H}. \quad (12.60)$$

Im Rahmen des Modells lässt sich der Winkel des Moleküles im Grundzustand zwischen dem Partialmoment des Gastes und dem Gesamtdipolmoment des Komplexes berechnen:

$$\mu_g^K \mu_g^G = \mu_g^K \mu_g^G \cos \sigma_2, \quad (12.61)$$

bzw.

$$\mu_g^K \mu_g^G = \mu_g^K \mu_g^G \cos \sigma_2 = (\mu_g^G)^2 + \mu_g^H \mu_g^G \cos \sigma_1 \quad (12.62)$$

Durch diese Gleichungen ergibt sich $\cos \sigma_2$ zu:

$$\cos \sigma_2 = \frac{(\mu_g^K)^2 + (\mu_g^G)^2 - (\mu_g^H)^2}{2\mu_g^K \mu_g^G}. \quad (12.63)$$

Analog ergibt sich für $\cos \sigma_3$:

$$\cos \sigma_3 = \frac{(\mu_g^K)^2 - (\mu_g^G)^2 + (\mu_g^H)^2}{2\mu_g^K \mu_g^H}. \quad (12.64)$$

Für gewinkelte Gäste, wie **2**, **3**, **4** und **13**, liegt jedoch schon eine Abwinklung um α^G zwischen μ_g^G und μ_{ag}^G vor und entsprechend gilt:

$$\mu_g^G = \mu_g^{\parallel} / \sqrt{P_2(\alpha^G)} \quad (12.65)$$

Darüber hinaus wird am Beispiel von Merocyanines **2** deutlich (Abb. 4-130), dass sich für asymmetrische Gast-Moleküle zwei mögliche Assoziate ausbilden können, welche prinzipiell zwei unterschiedliche Spezies mit unterschiedlichen Eigenschaften in Lösung darstellen sollte:

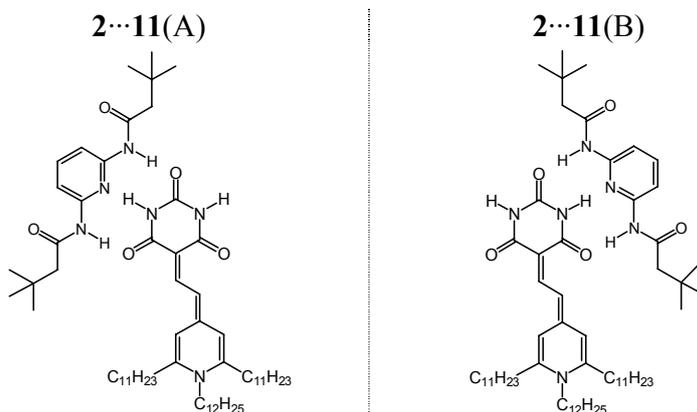


Abb. 4-130: Schematische Darstellung zweier möglicher Ausbildungen A und B des Komplexes **2...11**.

Es ist somit von einer überlagerten Bandenstruktur zweier nicht äquivalenter Spezies A und B auszugehen. Wie in Kapitel 4.7.1, S. 332 beschrieben, weist die Elektrochromie dieser Gast-Moleküle zwar Anzeichen auf, dass eine wechselseitige Abwinklung zwischen ihren Dipolmoment im Grundzustand und dem Dipolübergangsmoment vorliegt, allerdings ist die exakte Bestimmung dieses Winkels nicht ohne zahlreiche Annahmen allein aus der Elektrochromie zu bestimmen. Die elektrooptische Antwort dieser vermeintlichen Komplexgemische zeigen allerdings keinen systematischen Gang mit der Wellenzahl bei der Bestimmung ihrer einheitlich polarisierten Bandenabschnitte (Abb. 4-131) wie für die reinen Gast-Moleküle:

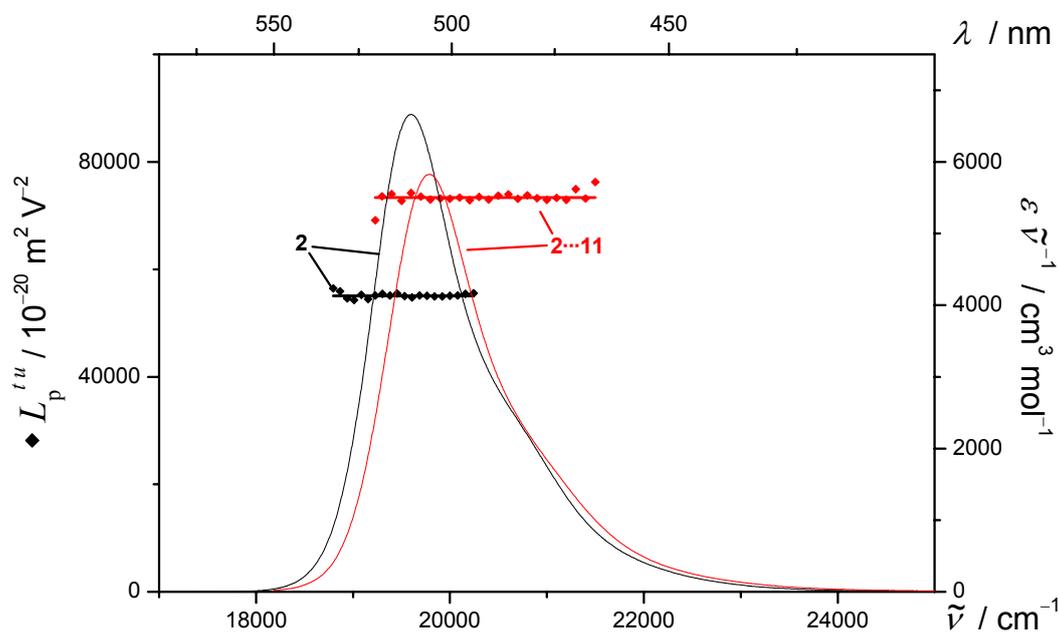
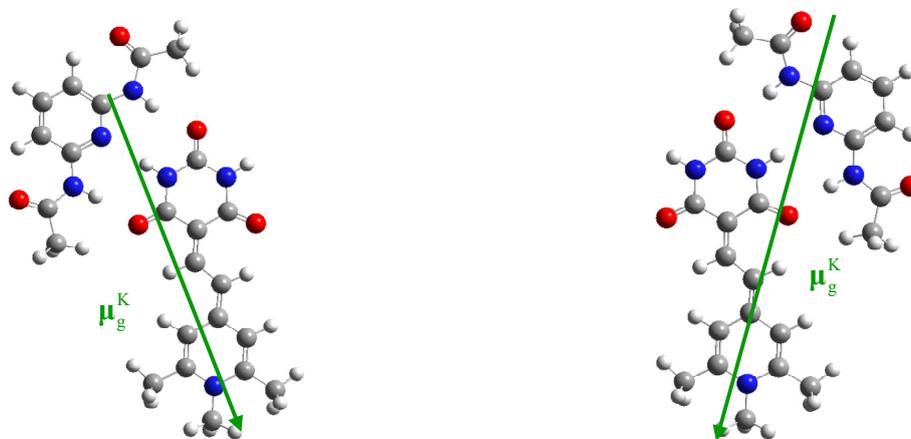


Abb. 4-131: $L_p^{t,u}$ (2: \blacklozenge ; 2...11: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) der Bande I des Merocyanines 2 und seines Assoziates mit dem Rezeptor 11 (1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

Allerdings würden sich hierbei nur Wellenzahlabhängigkeiten ergeben, wenn die unterschiedlichen Spezies verschiedene Spektren aufweisen würden, da sich ansonsten nur ein Mittelwert für $(E-6D)$ bei der Analyse ihrer Elektrochromie bestimmen lässt. Durch die Vergrößerung von $L_p^{t,u}$ beim Komplex wird wieder die Zunahme seiner Polarität deutlich.

Die Abschätzung ihrer Dipolmomente auf dem AM1-Niveau zeigt Unterschiede zwischen den beiden Komplexformen A und B in der Größe von $1.3 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$, was in der Größenordnung der Messgenauigkeit des EOA-Spektrometers liegt. Bei der Optimierung wurden wieder alle Alkylgruppen durch Methylgruppen ersetzt, um die Rechenzeit zu verkürzen (Abb. 4-132):

2...11



$$\mu_g^{\text{AM1}}(\text{A}) = 57.7 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$\mu_g^{\text{AM1}}(\text{B}) = 56.4 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

Abb. 4-132: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen und die Dipolmomente der beiden möglichen Assoziante **2...11** nach Austausch aller Alkylgruppen durch Methylgruppen.

Die optimierten Strukturen der Komplexe **3...11**, **4...11**, **5/6...11** und **13...11** finden sich im Anhang 7.6.3, S. 909. Die Unterschiede in den berechneten Dipolmomenten der möglichen Komplexformen fallen allerdings nicht für alle Gast-Moleküle, zumindest in der Genauigkeit von AM1-Strukturoptimierungen, so klein aus, wie Tabelle 4-57 deutlich zeigt:

Tabelle 4-57: Dipolmomente nach AM1 der unterschiedlichen Komplexe von unsymmetrischen Gast-Molekülen **2**, **3**, **4** und **13** mit Rezeptor **11**.

	$\mu_g^{\text{AM1}}(\text{A})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\text{AM1}}(\text{B})$ / 10^{-30} C m
2	57.7	56.4
3	41.2	26.9
4	37.5	32.3
13	40.0	36.3
5/6	48.7	

Allerdings zeigen sich bei keiner dieser Proben Wellenzahlabhängigkeiten von $L_p^{''}$ im Vergleich mit $E-6D$, die den Schluss nahe legen würden, dass mehrere Spezies mit unterschiedlich geformten Absorptionsbanden in Lösung vorliegen. Denn nur dann könnten ihre unterschiedlichen Polaritäten beobachtbar werden. Geht man also als Näherung von gleichen Eigenschaften der beiden Komplexformen aus, so geht Gl. (12.63) nach Gl. (12.65) über in:

$$\cos \sigma_2 = \frac{\left(\mu_g^{\parallel} / \sqrt{P_2(\alpha^G)}\right)^2 + (\mu_g^G)^2 - (\mu_g^H)^2}{2\mu_g^{\parallel}\mu_g^G / \sqrt{P_2(\alpha^G)}}. \quad (12.66)$$

Außerdem gilt, wenn man zusätzlich eine Planarität des Komplexes annimmt:

$$\sigma_1 = \sigma_2 + \sigma_3. \quad (12.67)$$

Unter der Annahme, dass beim Gast-Molekül das Partialmoment μ_g^G parallel zu seinem Übergangsmoment μ_{ag}^G liegt, folgt:

$$\alpha^G = \sigma_2 \quad (12.68)$$

Mit der Kurznotation:

$$\mu_g^{\parallel} = K$$

$$\mu_g^G = G$$

$$\mu_g^H = H$$

Erhält man nach Umformung der Gl. (12.66):

$$(G^2 - H^2)^2 P_2^2(\alpha^G) + (2(G^2 - H^2)K^2 - 4K^2G^2 \cos^2 \sigma_2) P_2(\alpha^G) + K^4 = 0. \quad (12.69)$$

Man vereinfacht die Darstellung durch weitere Kurznotationen:

$$A = (G^2 - H^2)^2$$

$$B = 2(G^2 - H^2)K^2$$

$$C = 4K^2G^2$$

$$D = K^4$$

zu:

$$AP_2^2(\alpha^G) + BP_2(\alpha^G) - CP_2(\alpha^G)\cos^2\alpha^G + D = 0. \quad (12.70)$$

Mit:

$$P_2(\alpha^G) = \frac{3\cos^2\alpha^G - 1}{2} \quad (12.71)$$

erhält man ein Polynom 4. Grades in $\cos\sigma_2$:

$$0 = (9A - 6C)\cos^4\sigma_2 + (-6A + 6B + 2C)\cos^2\sigma_2 + (A - 2B + 4D) \quad (12.72)$$

mit nur geradzahligen Potenzen in $\cos\sigma_2$, so dass mit der Kurznotation:

$$\begin{aligned} E &= 9A - 6C \\ F &= -6A + 6B + 2C \\ G &= A - 2B + 4D \end{aligned}$$

sich das Polynom wie folgt darstellt:

$$0 = E\cos^4\alpha^G + F\cos^2\alpha^G + G. \quad (12.73)$$

Die für die Analyse der Struktur erforderlichen Dipolmomente μ_g^j der Komplexe und ihrer Bausteine sind in Tabelle 4-58, gemessen in Toluol bei 298 K, sowie die Vergrößerung des Dipolmoments des Grundzustand Δ zwischen freiem und mit Rezeptor **11** gebundenem Merocyanin zusammengestellt:

$$\Delta = \mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{11}) - \mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}) \quad (12.74)$$

Die detaillierte Aufstellung aller optischen und elektrooptischen Parameter findet sich im Anhang 0, S. 776. Das Dipolmoment des Komplexes vergrößert sich zwischen 5.5 und maximal $11.3 \cdot 10^{-30}$ C m. Dabei findet sich die größte Veränderung bei dem symmetrischen Farbstoff **5**. Für das Merocyanin **4**, welches die größte Abwinklung zwischen seinem Dipolmoment im

Grundzustand und dem Dipolübergangsmoment aufweist, findet sich die kleinste Änderung. Dazwischen zeichnet sich ein Trend der Dipolmomentsvergrößerung der Gäste entsprechend **5, 6** → **2, 13** → **3, 4** ab:

Tabelle 4-58: Dipolmomente des Grundzustands μ_g^{\parallel} aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** im Vergleich zu denen ihrer Assoziante mit dem Rezeptor **11** (1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{11})$ / 10^{-30} C m	Δ / 10^{-30} C m
11	14.0 ± 0.3		
2	45.3 ± 0.2	54.0 ± 0.2	8.7
3	25.7 ± 0.3	36.2 ± 0.6	10.5
4	23.3 ± 0.4	28.8 ± 0.6	5.5
13	22.2 ± 0.2	31.2 ± 0.7	9.0
5	31.5 ± 0.1	42.7 ± 0.1	11.3
6	31.8 ± 0.1	43.7 ± 0.3	11.2

Nach Analyse der Komplexgeometrie mit den Daten der Tabelle 4-58 nach Gl. (12.61)ff finden sich die in Tabelle 4-59 aufgeführten Winkel $\sigma_1 - \sigma_3$ sowie α^G .

Tabelle 4-59: Die Winkel $\sigma_1 - \sigma_2$ sowie α^G nach Analyse der Komplexe der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** mit Rezeptor **11**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	σ_1 /°	σ_2 /°	σ_3 /°	α^G /°
2 ⋯ 11	58.2	12.7	45.5	10.9
3 ⋯ 11	50.9	17.5	33.4	13.2
4 ⋯ 11	82.0	28.8	53.2	22.2
13 ⋯ 11	62.8	23.5	39.2	17.4
5 ⋯ 11	43.9	13.2	30.8	10.4
6 ⋯ 11	56.6	15.5	41.1	12.7

Wie zu erwarten, zeigt sich eine Verkleinerung von σ_2 mit zunehmender Größe des Dipolmoments des Gastes, da dessen Partialmoment im Verhältnis zum Wirt den größeren Beitrag zum Gesamtdipolmoment des Komplexes liefert. Im Mittel ergeben sich für die relative Orientierung der Komplexpartner (σ_1) eine Abwinklung zwischen 40° und 80° , die einem gewissen systematischen Gang zu folgen scheint. Denn je größer die wechselseitige Abwinklung der Donor- und Akzeptor-Einheit im Gast-Molekül ist, desto größer wird σ_1 (vgl. Abb. 4-123).

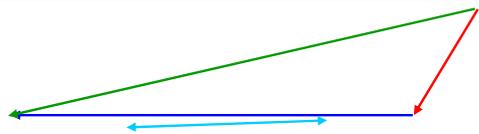
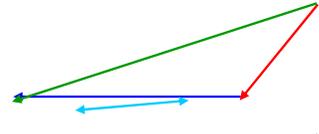
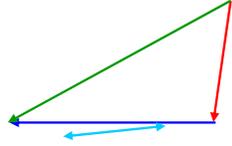
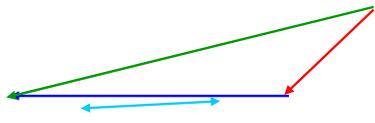
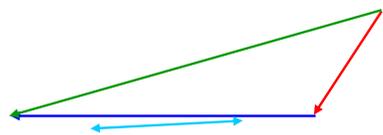
Dass sich Unterschiede bei den einzelnen Gast-Moleküle zeigen und nicht exakt 60° gefunden werden, ist nach Untersuchungen ähnlicher Komplexe mittels IR-Spektroskopie^[222] dadurch zu deuten, dass nicht alle drei Wasserstoffbrückenbindungen auf Grund der Orientierung zwischen Donor und Akzeptor gleichermaßen stark sind und somit eine gewissen Unsymmetrie zu erwarten ist. Vergleicht man im Detail die Winkel der verschiedenen Gast-Moleküle, dann zeigt sich für Moleküle, die nach Analyse der Steigung $V^{L0/L90}$ (Tabelle 4-44) bereits eine Abwinklung zwischen μ_g und μ_{ag} aufweisen - wie **3**, **4** und **13** - ein größerer Winkel σ_1 .

Auf Basis dieser Untersuchung lässt sich zusammenfassend nicht eindeutig erklären, ob beide möglichen Komplexstrukturen nach Abb. 4-132 in Lösung zu gleichen Teilen vorliegen oder die Struktur des Gastes die des Komplexes dominierend bestimmt. Die kleinere Vergrößerung des Dipolmoments bei diesen Gästen deutet eigentlich auf einen größeren Anteil von Komplexen hin, welcher auf Grund der höheren sterischen Wechselwirkung der Neopentyl-Gruppen des Rezeptors **11** und den abgewinkelten Donor-Einheiten der Merocyanine eher als benachteiligt angesehen werden müsste.

Mit den bestimmten Winkeln lassen sich zur besseren Veranschaulichung, entsprechend Tabelle 4-60 maßstabsgetreue Skizzen der Addition der Partialmomente der Bausteine der Komplexe mit Rezeptor **11** aufstellen:

Tabelle 4-60: Schema der Addition der Partialmomente von Wirt und Gast der Komplexe der Merocyanine **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** mit Rezeptor **11**, gemessen in Toluol bei 298 K. Hierbei steht die Farbkodierung für: μ_g^G ,

μ_g^W , μ_g^K .

Komplex	Partialmomentorientierung	σ_1
2 ··· 11		58.2°
3 ··· 11		50.9°
4 ··· 11		82.0°
5 ··· 11		43.9°
6 ··· 11		56.6°
13 ··· 11		62.8°

Sie spiegeln bildlich die Vorstellung wider, dass die relative Orientierung der beiden Bausteine von der Abwinklung des Gast-Moleküles bestimmt wird. Trotz teilweise erheblicher Änderungen der Steigung $V^{L0/L90}$ bietet ein Vergleich zwischen Gast und Komplex mit **11** keinen eindeutigen Zugang für eine Interpretation (Tabelle 4-61):

Tabelle 4-61: Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **11**

(1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$V^{L0/L90}(\mathbf{X})$ / 1	$V^{L0/L90}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{11})$ / 1
2	3.43 ± 0.01	3.08 ± 0.08
3	2.49 ± 0.10	3.08 ± 0.20
4	2.80 ± 0.01	3.01 ± 0.03
13	2.57 ± 0.01	2.64 ± 0.10
5	3.05 ± 0.01	3.17 ± 0.01
6	3.34 ± 0.01	3.23 ± 0.11

Das gleiche Problem gilt demnach für $Q^{L0/L90}$ (Tabelle 4-62):**Tabelle 4-62:** Parameter $Q^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **11**

(1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$Q^{L0/L90}(\mathbf{X})$ / 1	$Q^{L0/L90}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{11})$ / 1
2	1.08 ± 0.01	1.02 ± 0.03
3	0.89 ± 0.04	1.02 ± 0.08
4	0.96 ± 0.01	1.00 ± 0.01
13	0.91 ± 0.01	0.92 ± 0.04
5	1.01 ± 0.01	1.03 ± 0.01
6	1.06 ± 0.01	1.04 ± 0.04

Auffällig ist lediglich die Tatsache, dass sich die Steigungen der Komplexe **3**⋯**11** und **4**⋯**11** von Werten deutlich unter drei, und damit einer Abwinklung von μ_{ag} zu μ_g , zu Werten nahe drei sich verändern. Die Interpretation dieses Befundes ist allerdings wiederum nicht uneindeutig, wenn man von der Überlagerung von Effekten der beiden Komplexformen A und B ausgeht. Ob sich bevorzugt eine der beiden möglichen Komplexformen ausbildet, ist aber bei der Betrachtung der

sterischen Wechselwirkung zwischen den Alkylketten des Wirts und des Gastes bei der Komplexform B nicht auszuschließen (Abb. 4-133, vgl. Geometrien Anhang S. 909ff):

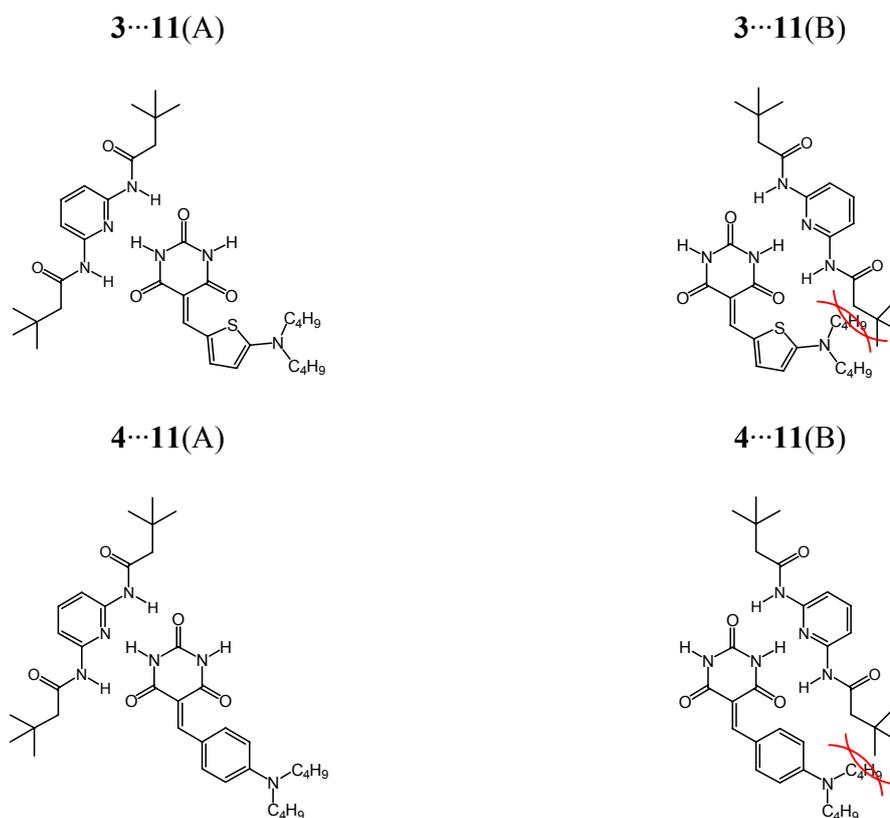


Abb. 4-133: Schematische Darstellung zweier möglicher Ausbildungen A und B der Komplexe **3...11** und **4...11**.

Ob daraus eine Bevorzugung auf Grund größerer Dispersionswechselwirkungen oder aber eine Verminderung der Komplexform B im unpolaren Lösungsmittel Toluol resultiert, bleibt spekulativ. Die Veränderung der Dipoldifferenzen $\Delta\Delta\mu$ lässt sich definieren zu:

$$\Delta\Delta = \Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{11}) - \Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}) \quad (12.75)$$

Stellt man sie mit den Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ der Merocyanine und ihrer Komplexe mit dem Rezeptor **11** zusammen, erhält man Tabelle 4-63:

Tabelle 4-63: Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ aus der Analyse der EOAM der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Rezeptor **11** (1:88), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{11})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\Delta$ / 10^{-30} C m
2	-13.0 \pm 0.1	-16.2 \pm 0.3	-3.2
3	6.9 \pm 0.3	8.9 \pm 0.6	2.0
4	23.4 \pm 0.7	31.7 \pm 1.1	8.3
13	7.2 \pm 0.9	10.1 \pm 1.3	2.9
5	-10.9 \pm 0.2	-13.7 \pm 0.1	-2.8
6	-11.7 \pm 0.2	-13.3 \pm 0.4	-1.6

Bei allen Merocyaninen zeigt sich eine Vergrößerung der Dipoldifferenz, unabhängig von dem Vorzeichen der Dipoldifferenz. Eine Auftragung gegen das Produkt des Grundzustandsmoments und der Dipoldifferenz der jeweils unkomplexierten Merocyanine ergibt einen linearen Zusammenhang (Abb. 4-134):

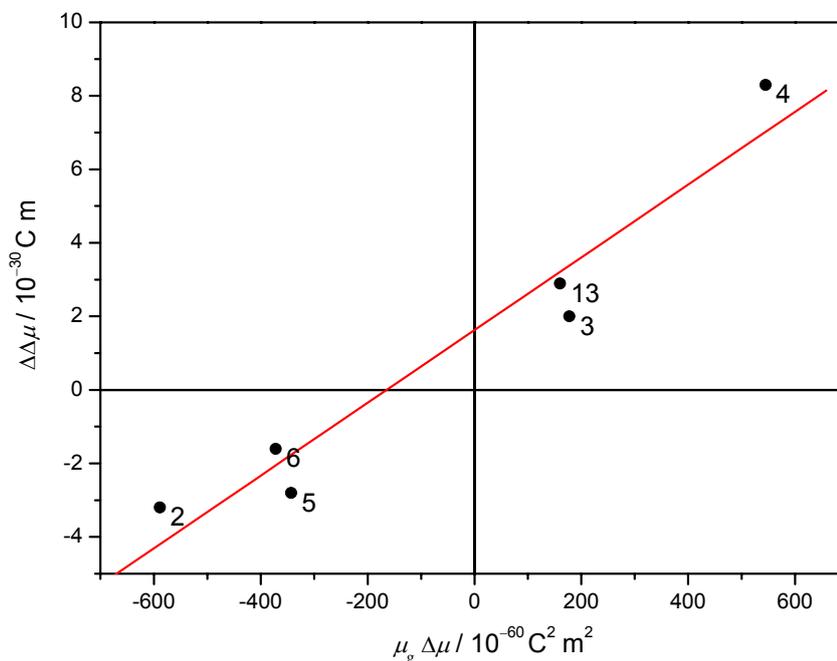


Abb. 4-134: Veränderung der Dipoldifferenz ($\Delta\Delta$) bei Assoziation mit Rezeptor **11** der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g sowie die lineare Anpassung (—).

4.7.3 Rezeptor **10**

Als Referenzverbindung zum Hamilton-Rezeptor (vgl. Kapitel 4.7.4, S. 402) wurde das unsymmetrisch substituierte Diacyldiaminopyridin **10** synthetisiert und mit mittels EOA- und UV/VIS-Spektroskopie wie der strukturverwandte Rezeptor **11** eingehend untersucht (Abb. 4-135):

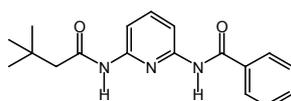


Abb. 4-135: Schematische Darstellung des Rezeptors **10**.

Dabei wurde sowohl eine Neopentylsäure, für die bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, als auch eine Benzoesäure mit einem Diaminopyridin kondensiert. Im Vergleich zum Rezeptor **11** (Abb. 4-136) zeigt dieses Diacyldiaminopyridin im UV/VIS-Spektrum eine bathochrome Verschiebung seines Absorptionsmaximums sowie weniger Struktur in der Absorptionsbande:

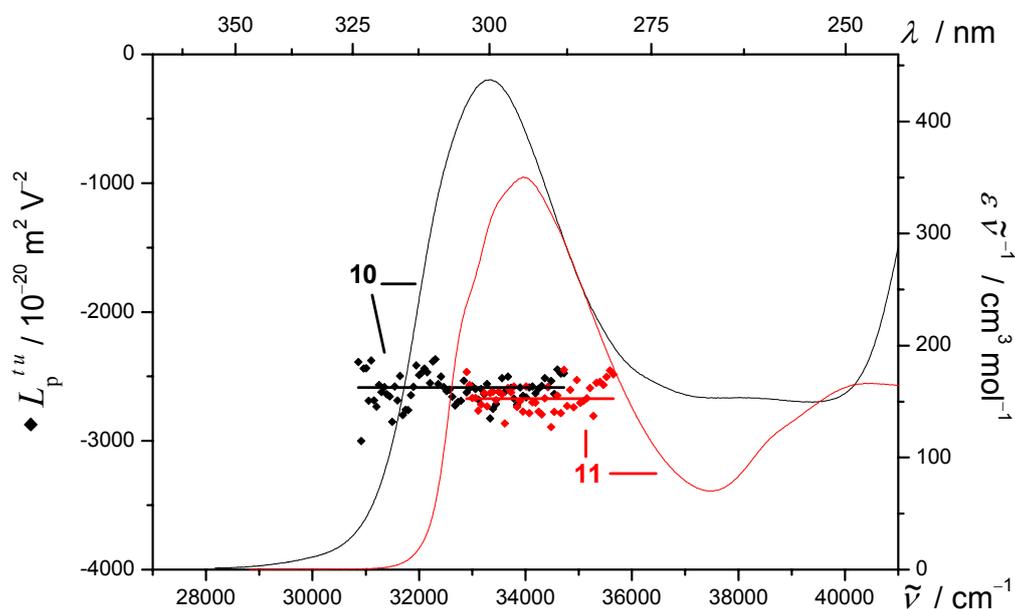
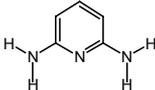
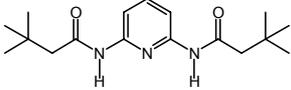
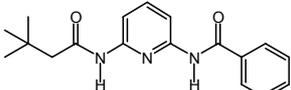
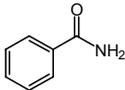


Abb. 4-136: $L_p^{t,u}$ (**10**: \blacklozenge ; **11**: \redlozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) der 1L_b -Bande der Rezeptoren **10** und **11**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Diese Unterschiede in der Lage und im Extinktionskoeffizienten im Bereich der 1L_b -Bande resultieren vermutlich aus der Überlagerung des Übergangs des Pyridin-Systems und des Benzamids (Tabelle 4-64). Die kleine bathochrome Verschiebung könnte auf eine Konjugation des aromatischen Substituenten und des Diacyldiaminopyridins hindeuten.

Tabelle 4-64: Spektroskopische Daten (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$, ϵ_{\max}) einiger strukturverwandter Verbindungen der Rezeptoren **11** und **10**.

Verbindung	Lösungsmittel	λ_{\max} nm	$\tilde{\nu}_{\max}$ cm^{-1}	ϵ_{\max} $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
	Hexan ^[230]	251	39800	200
	Hexan ^[232]	300	33333	-
	1,4-Dioxan	294	34014	1190
	1,4-Dioxan	300	33333	1459
	Hexan ^[232]	278	35972	220

Die kurzwelligere Bande **IV** bei ca. 260 nm des Rezeptors **11** ist beim Rezeptor **10** nicht mehr eindeutig zu erkennen. In der Elektrochromie findet sich analog zur Verbindung **11** in der 1L_b -Bande eine negative, im Bereich der Bande **IV**, welche dort deutlicher hervortritt, eine positive Elektrochromie (Abb. 4-137, vgl. Abb. 4-116):

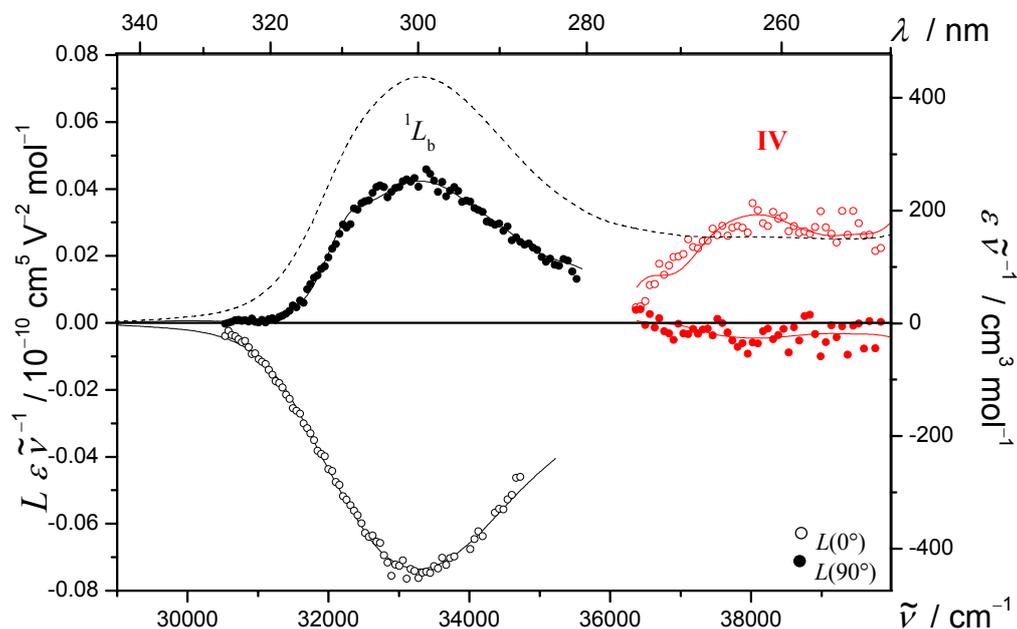


Abb. 4-137: EOA- (1L_b Bande: \circ , \bullet , —; Bande IV : \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---) des Rezeptors **10**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Die Analyse im Bereich der Bande IV war wiederum auf Grund der kleinen Messsignale und dem entsprechend schlechten Signal zu Rauschen Verhältnis am Rande des zugänglichen Spektralbereichs des EOA-Spektrometers nicht möglich. In Tabelle 4-65 sind die durch UV/VIS- und EOA-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zum Rezeptor **11** zusammengestellt.

Als auffälligste Unterschiede und Gemeinsamkeiten bei der Analyse der Elektrochromie der Verbindung **10** im Vergleich zu **11** sind festzuhalten:

1. Die Differenz ($E - 6D$) fällt bei den Verbindungen **11** und **10** innerhalb der Fehlergrenzen gleich aus.
2. Die Koeffizienten F und G sind im Gegensatz zu **11** beide negativ. Sie spiegeln die hypsochrome Verschiebung des Maximums des EOA-Spektrums zu dem des UV/VIS-Spektrums der 1L_b Bande entsprechend einer negativen Dipoldifferenz $\Delta\mu^\perp$ wider.

3. Die Steigung $V^{L0/L90}$ belegt eindeutig, dass $\Delta\mu$ nicht parallel zu μ_g liegen kann (Abb. 4-138).

Tabelle 4-65: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Rezeptoren **11** und **10**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K		11 1L_b Bande	10 1L_b Bande
λ_{ag}	/ nm	293.9	299.7
$\tilde{\nu}$	/ cm^{-1}	34025.2	33366.7
ε	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	1190.5	1458.8
μ_{ag}	/ 10^{-30} C m	10.6	12.7
D	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	-1 ± 9	-1 ± 4
E	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	-2681 ± 55	-2592 ± 29
F	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	143 ± 33	-22 ± 15
G	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	21 ± 33	-32 ± 16
H	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	10 ± 131	-387 ± 56
I	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	129 ± 131	13 ± 60
μ_g^\perp	/ 10^{-30} C m	9.9 ± 0.3	9.7 ± 0.2
μ_a^\perp	/ 10^{-30} C m	12.5 ± 1.6	9.3 ± 0.2
$\Delta\mu^\perp$	/ 10^{-30} C m	2.6 ± 1.6	-0.4 ± 0.2
c^2	/ 1	0.457 ± 0.008	0.506 ± 0.010
$V^{L0/L90}$	/ 1	0.59 ± 0.34	6.51 ± 0.21
$Q^{L0/L90}$	/ 1	0.07 ± 0.03	1.41 ± 0.06

Dies ist auf die sehr kleine Dipoldifferenz $\Delta\mu^\perp$ von nur $0.4 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ und der daraus resultierenden geringen Signifikanz der Koeffizienten F und G zurückzuführen. Andererseits führt unsymmetrische Substitution des Rezeptors **10**, wie Abb. 4-139 auf Basis von AM1-Rechnungen verdeutlicht, zu einer Verminderung der Symmetrie des Systems. Der Aryl-Substituent ist dabei um den Diederwinkel von ca. 42.6° gegen die Diacyldiaminopyridin-Einheit verdreht:

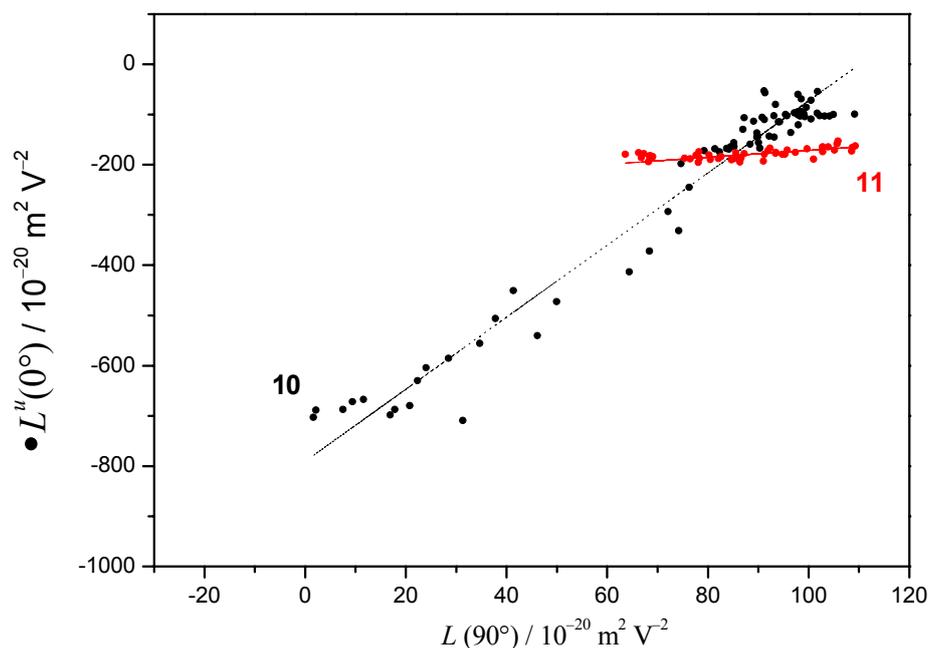


Abb. 4-138: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} der 1L_b -Bande der Rezeptoren **10** (●, —) und **11** (●, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

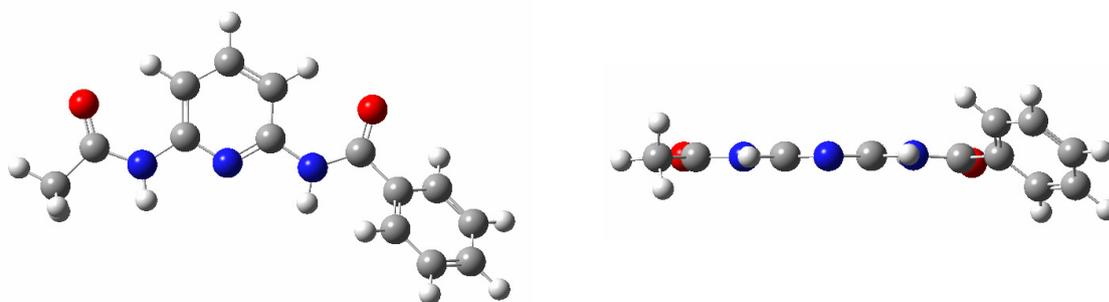


Abb. 4-139: Optimierte Struktur des Rezeptors **10** bei Drauf- und Seitenansicht nach AM1 Rechnungen.

Vor der Untersuchung der Wechselwirkung mit den Gast-Molekülen wurde versucht, das Wirt-Molekül in den entsprechend unpolaren Lösungsmitteln Toluol und Methylcyclohexan zu charakterisieren. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Löslichkeitsgrenze der Verbindung **10** in Methylcyclohexan unter einer Konzentrationen von $c(\mathbf{10}) \leq 10^{-1}$ M liegt und, wie in Toluol, eine weitere Besonderheit zeigt (Abb. 4-140):

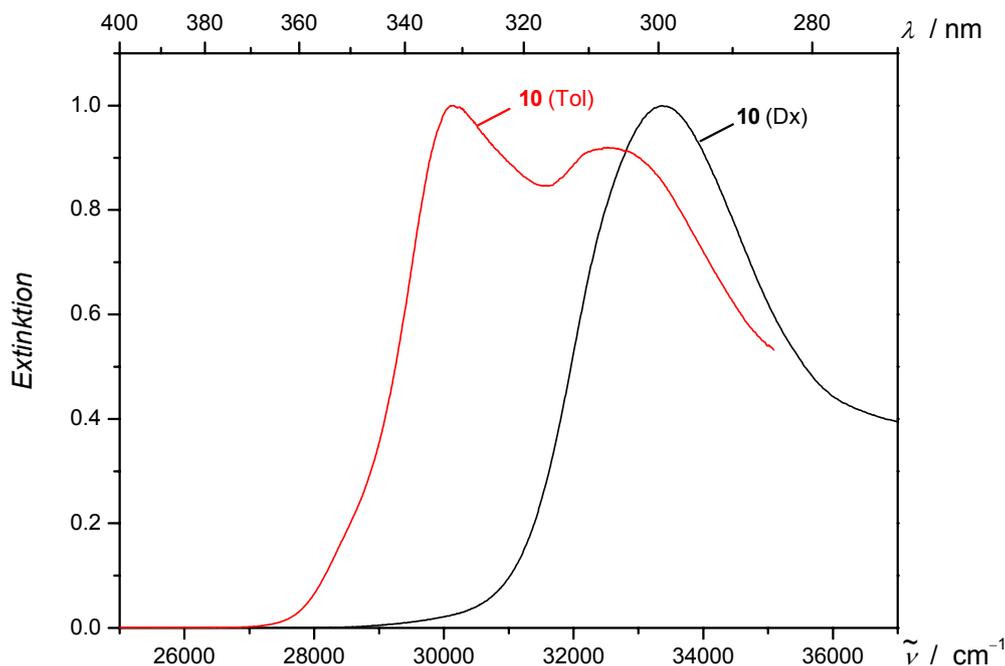


Abb. 4-140: UV/VIS-Spektren des Rezeptors **10**, gemessen in 1,4-Dioxan (—) und Toluol (—) bei 298 K sowie einer Konzentration von ca. $2 \cdot 10^{-5}$ M.

Im Vergleich zum UV-Spektrum in 1,4-Dioxan findet sich neben der 1L_b -Bande eine weitere, um ca. 3500 cm^{-1} hypsochrome verschobene Absorption, welche sich in Abhängigkeit der Konzentration von **10** ändert. Sie wird einer Exziton-Kopplung zweier oder mehrerer selbst-aggregierter Rezeptoren **10** durch π -Stacking der aromatischen Substituenten oder aber auch intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zugeschrieben. Diese Selbstaggregation von **10** in unpolarsten Lösungsmittel wird auch nochmals im Kapitel 4.7.4, S. 402 bei den Hamilton-Rezeptoren beschrieben. Eine Untersuchung mittels EOA-Spektroskopie wurde auf Grund der Tendenz zur Gelbildung daraufhin nicht vorgenommen.

Führt man dennoch analog zum Rezeptor **11** (Abb. 4-119) in Toluol eine Titration des Merocyanines **2** mit dem unsymmetrischen Diacyldiaminopyridin **10** durch, wobei die Konzentration des Gastes konstant gehalten wird, kann man die folgenden Veränderungen der CT-Bande **I** von **2** beobachten (Abb. 4-141):

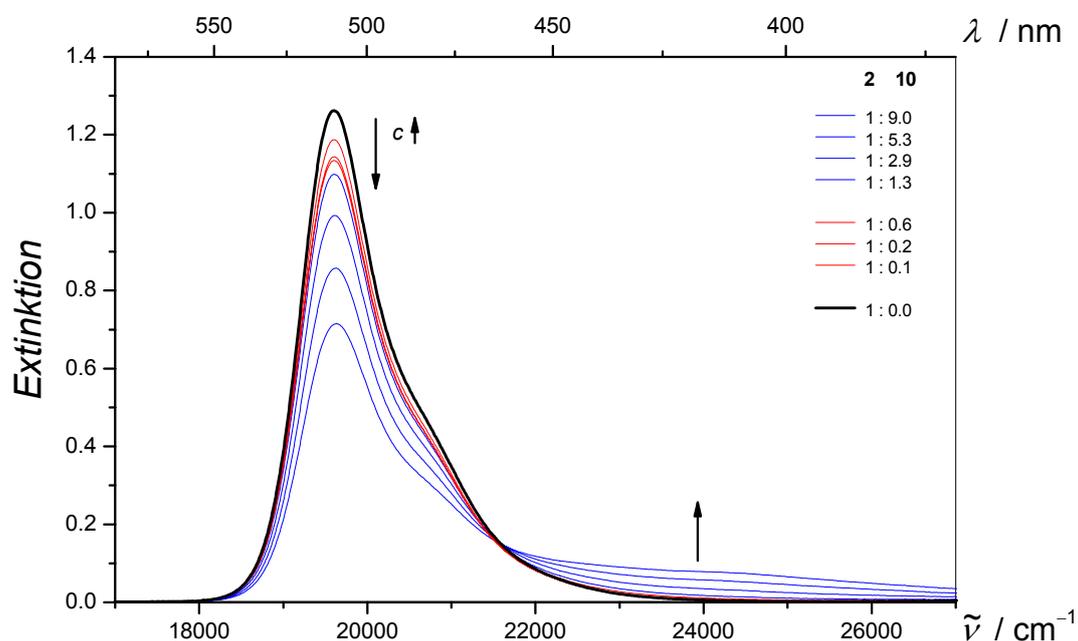


Abb. 4-141: UV/VIS-Spektren der Bande I der Titration von **2** (—) mit dem Rezeptor **10**, gemessen in Toluol bei 298 K. Die Bande III des Rezeptors **11** ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Bei Zugabe von Rezeptor **10** vermindert sich die Extinktion der Bande I zunehmend, ohne dass sich aber die Lage ihres Maximums um mehr als einen nm verändert. Gleichzeitig kommt es zu einer deutlichen Verbreiterung der Absorptionsbande und einer Intensivierung der Absorption im Bereich zwischen 375-245 nm. Außerdem ist im Bereich der 1L_b -Bande eine Umverteilung der Absorption zwischen der bathochrom liegenden Bande der Aggregate von **10** und der vermutlichen freien bzw. durch Gast **2** komplexierten Rezeptormoleküle zu beobachten (Abb. 4-142):

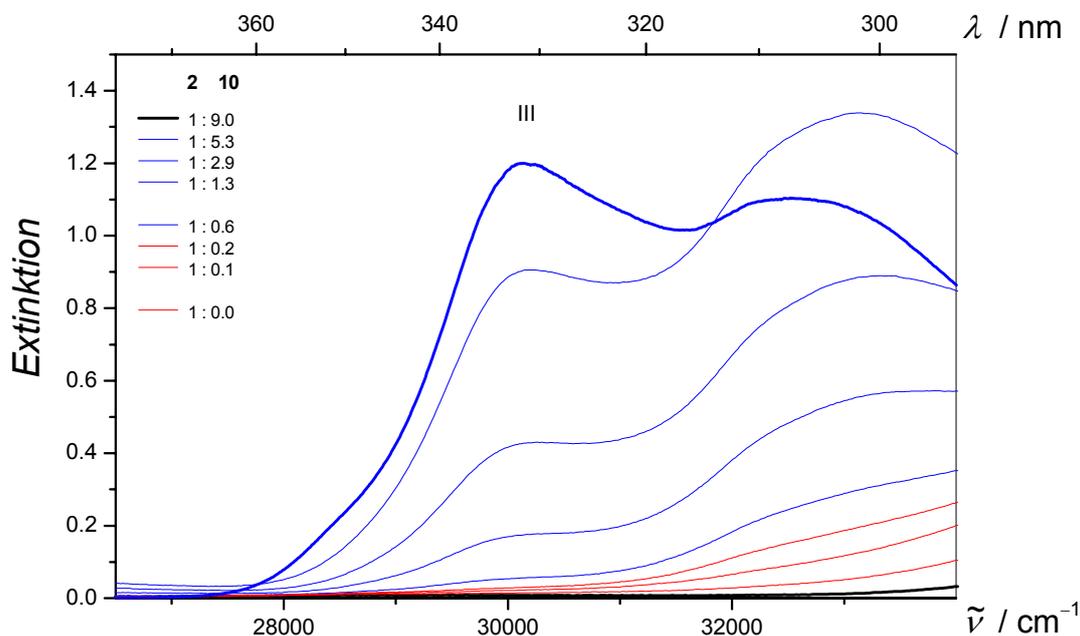


Abb. 4-142: UV/VIS-Spektren im Bereich der 1L_b -Bande der Titration von **2** mit dem Rezeptor **10**, gemessen in Toluol bei 298 K. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Diese Veränderungen führen ab einem Mischungsverhältnis von 1:30 von Gast und Wirt zu keinen weiteren Veränderungen in der CT-Bande des Gastes, so dass bei einem Mischungsverhältnis von 1:69 die Elektrochromie der Probe untersucht wurde (Abb. 4-143).

Dabei waren die Messsignale unterhalb von 470 nm zu unsignifikant und klein, um eine getrennte Anpassung dieses Spektralbereichs vorzunehmen. Wie schon an $L_p^{l,u}$ in Abb. 4-143 zu ersehen ist, führt der Überschuss an Rezeptor **10** zu einer Verminderung der Polarität des Gastes in Lösung. Quantitativ wird dieser Befund anhand der Verkleinerung des Dipolmoments μ_g^{\parallel} auf zwei Drittel des Ausgangswerts des Merocyanines **2** belegt (Tabelle 4-66).

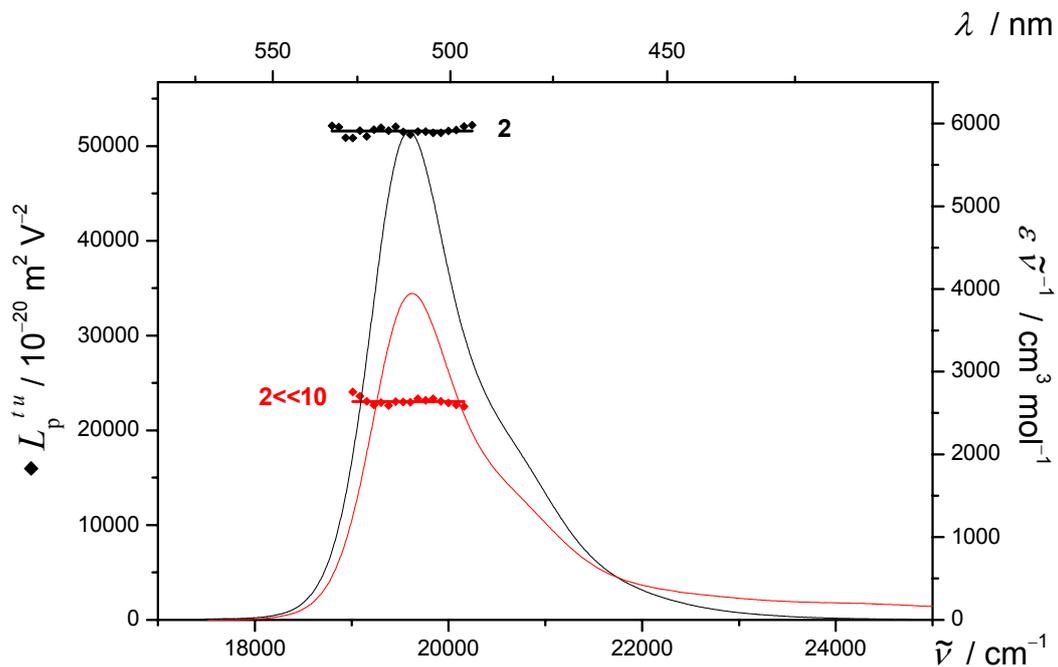


Abb. 4-143: $L_p^{t,u}$ (2: \blacklozenge ; 2 \cdots 10: $\color{red}\blacklozenge$) und UV/VIS-Spektren der Bande I des Merocyanines 2 (—) und seines Assoziates mit dem Rezeptor 10 (1:69, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

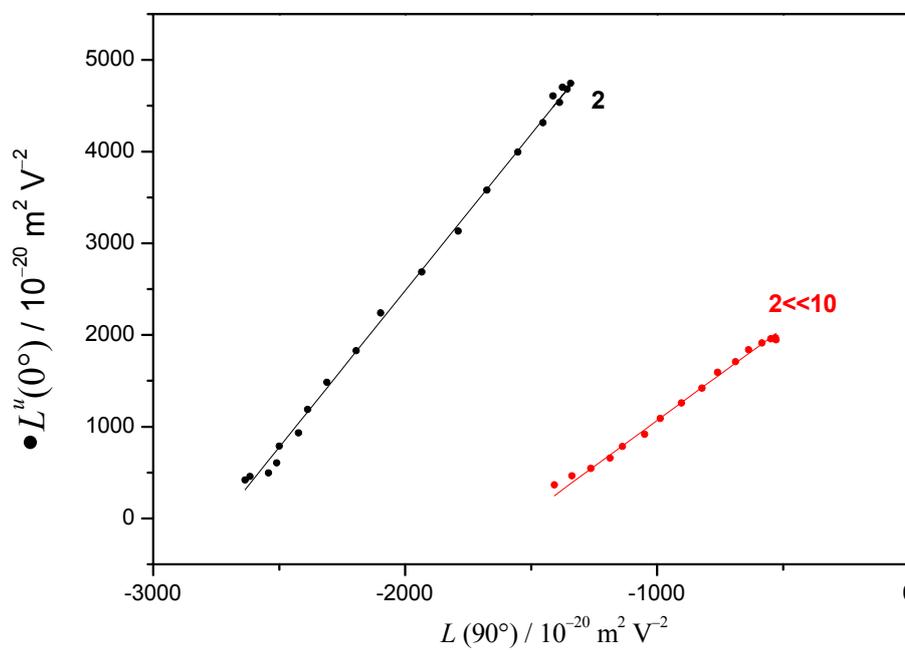


Abb. 4-144: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines 2 (\bullet , —) und in Mischung mit Rezeptor 10 (1:69, \bullet' , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 4-66: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse von Merocyanine **2** und einer Mischung mit Rezeptoren **10** (1:69), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K		2	2<<10 1:69
λ_{ag}	/ nm	510.0	509.4
$\tilde{\nu}$	/ cm^{-1}	19607.8	19630.9
ε	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.9	7748.7
μ_{ag}	/ 10^{-30} C m	29.9	26.7
D	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	-7 ± 30	-1 ± 32
E	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	51540 ± 178	23017 ± 189
F	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	-2938 ± 36	-1423 ± 37
G	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	-3162 ± 36	-1072 ± 37
H	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	716 ± 53	267 ± 62
I	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	661 ± 53	247 ± 62
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	/ 10^{-30} C m	45.3 ± 0.2	30.2 ± 0.2
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	/ 10^{-30} C m	32.3 ± 0.2	22.3 ± 0.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	/ 10^{-30} C m	-13.0 ± 0.2	-8.0 ± 0.2
c^2	/ 1	0.606 ± 0.008	0.574 ± 0.002
$V^{L0/L90}$	/ 1	3.43 ± 0.01	1.99 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	/ 1	1.08 ± 0.00	0.75 ± 0.00

Die negative Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ vermindert sich ebenfalls um ein Drittel. Auch die Steigung $V^{L0/L90}$ verringert sich erheblich, wie die Abb. 4-144 veranschaulicht:

Nach der Auftragung von $L^u(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{\nu}, 90^\circ)$ lässt sich aus der Steigung $V^{L0/L90}$ und der Wellenzahlunabhängigkeit von $L_p^{L,u}$ folgern, dass der analysierte Bandenbereich einheitlich polarisiert ist. Es lässt sich daraus nicht ersehen, ob er nur von einer Spezies herrührt. Theoretisch gibt es vier mögliche Formen des Komplexes **2**·**10** in Lösung, wie sie anhand von Strukturoptimierungen auf Basis von AM1-Rechnungen in Abb. 4-145 zusammengestellt werden.

2···10

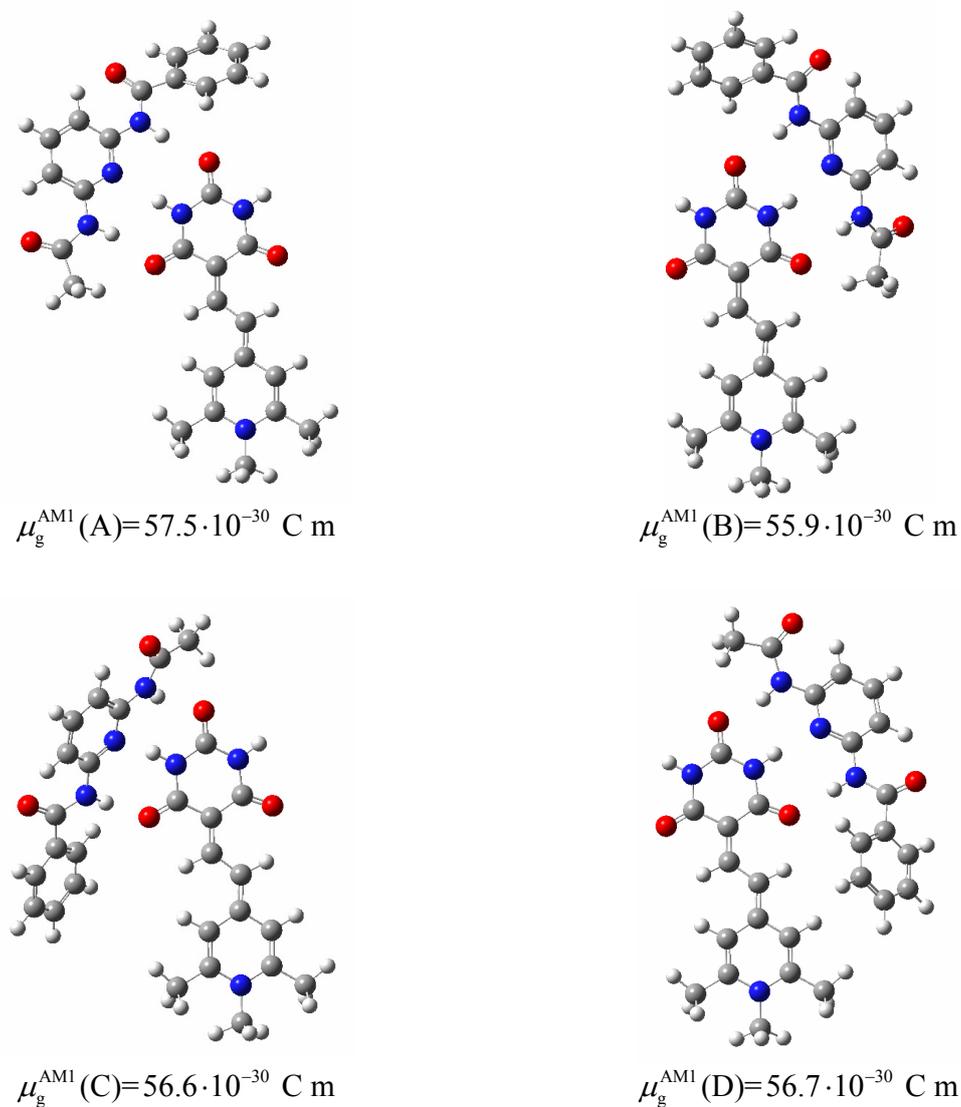


Abb. 4-145: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen und die Dipolmomente der vier möglichen Assoziante 2···10 nach Austausch aller Alkylgruppen durch Methylgruppen.

Dabei scheint die Orientierung der Neopentyl- bzw. Benzylgruppe des Rezeptors **10** in Bezug auf die Dimethinbrücke des Merocyanines **2** kaum Einfluss auf die elektronische Struktur des Komplexes zu haben, wie sich an den nahezu gleichen Dipolmomenten der Assoziante zeigt. Dennoch zeigen alle Komplexe analog zum Rezeptor **11** auf Grund der Addition der

Partialmomente der Bausteine des Komplexes eine Zunahme im Grundzustandsmoment, die sich nicht in der Elektrochromie zeigt. Da die Art der Selbstaggregation des Diacyldiaminopyridins **10** unbekannt ist, kann man die Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast nicht allein auf Basis der Veränderungen der EOA- und UV/VIS-Spektren analysieren.

4.7.4 Hamiltonrezeptoren **7** und **8**

Die Rezeptoren **7** und **8** entsprechen einem zweifach substituierten Benzol mit je einer Diacyldiaminopyridin-Einheit in meta Stellung (Abb. 4-146). Sie gehören damit zur Familie der Hamiltonrezeptoren, welche durch dieses Substitutionsmuster eine hohe Affinität und Selektivität für Barbiturate und Cyanurate durch die Ausbildung von sechs Wasserstoffbrücken zwischen Wirt und Gast besitzen. Hamilton et. al. stellten 1988^[235] diesen synthetischen Rezeptor als Makrozyklus mit ersten Untersuchung zu Bindungskonstanten in Lösung vor. Dieses Bindungsmotiv findet häufig Verwendung bei der Konstruktion supramolekularer Strukturen und für die relative Orientierung in der Katalyse.^[236-239] Dennoch ist seine Struktur und die verwandter Rezeptoren bisher nur durch Röntgenstrukturanalysen im Festkörper mit und ohne wechselwirkende Substrate ausführlich untersucht.^[227, 240, 241] Die Planarität der beiden Bindungsdomänen des Hamiltonrezeptors wurde aber in allen diesen Fällen bestätigt, so dass man auch in der Lösung auf Grund der Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Rezeptor **11**, Kapitel 4.7.2, S. 355) von der Planarität der Diacyldiaminopyridin-Einheit ausgehen kann.

In Lösung wurden durch Kreuzkorrelation in NOE-NMR Experimenten^[35] sowie bei der Bestimmung der Lebensdauern mittels Fluoreszenz^[242] Indizien dafür gefunden, dass Hamiltonrezeptoren in einer Vielzahl von Konformationen vorliegen können, da die Rotation der Diacyldiaminopyridin-Einheit um die Aryl-Amid-Bindung weitestgehend ungehindert ist

(Abb. 4-146). Jedoch zeigte sich auch in diesem Fall, dass nach Zugabe eines Bindungspartners nur eine Spezies, der 1:1 Komplex, ausgebildet wird.

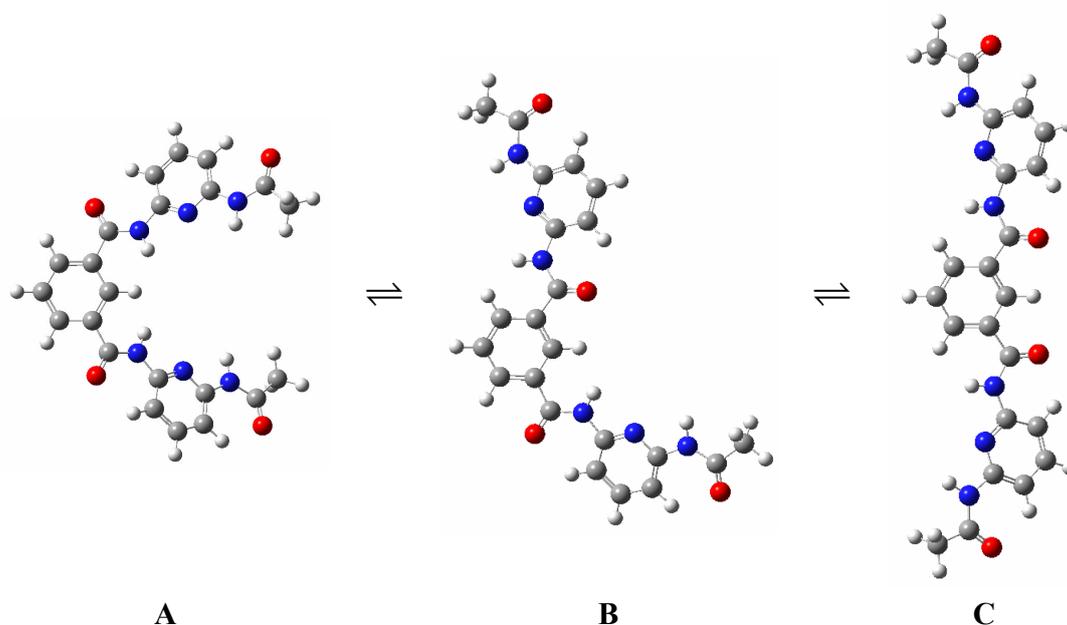


Abb. 4-146: Schematische Darstellung verschiedener Strukturen des Hamilton-Rezeptors in Aufsicht.

Entsprechend dem Rezeptor **10** (Kapitel 4.7.3, S. 391) wird sich auch bei den Hamiltonrezeptoren der verbrückende Aromat zur Stabilisierung dabei um einen gewissen Winkel φ gegen die Diacyldiaminopyridin-Einheit verdrehen. Unter diesem Gesichtspunkt resultieren für jede der Strukturen **A-C** aus Abb. 4-146 zwei unterschiedliche Konformationen, cis und trans, entsprechend der relativen Orientierung der beiden Bindungsdomänen (Abb. 4-147).

Um diesen Sachverhalt besser untersuchen zu können, wurde in Anlehnung an Arbeiten von Baumann et. al.^[122] bzw. Killet^[171] für das Bilirubin ein Vektormodell des Hamiltonrezeptors konstruiert und mit Hilfe des Programms *Maple 7.0*^[243] analysiert (Für eine detaillierte Darstellung siehe Anhang 7.4.1 S. 685). Abb. 4-148 zeigt den Hamiltonrezeptor in seiner Ausgangsstruktur **A** in seinem molekülfesten Koordinatensystem und definiert alle für die Beschreibung notwendigen Vektoren und Winkel:

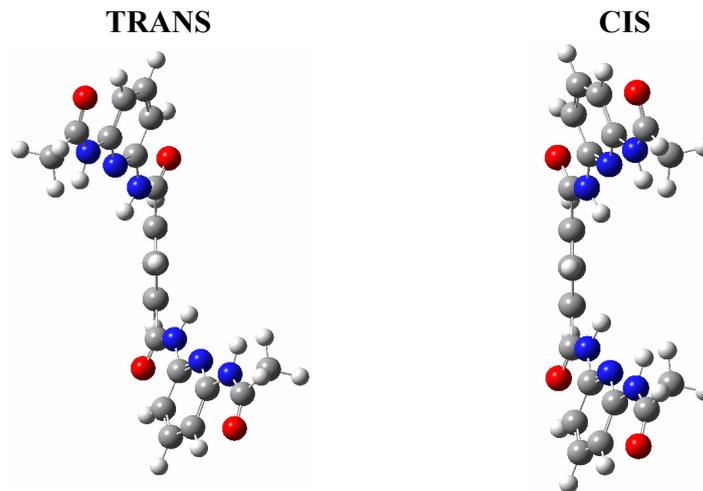


Abb. 4-147: Die beiden stabilsten Konformationen (trans und cis) des Rezeptors 7 bei der Struktur A (Abb. 4-146).

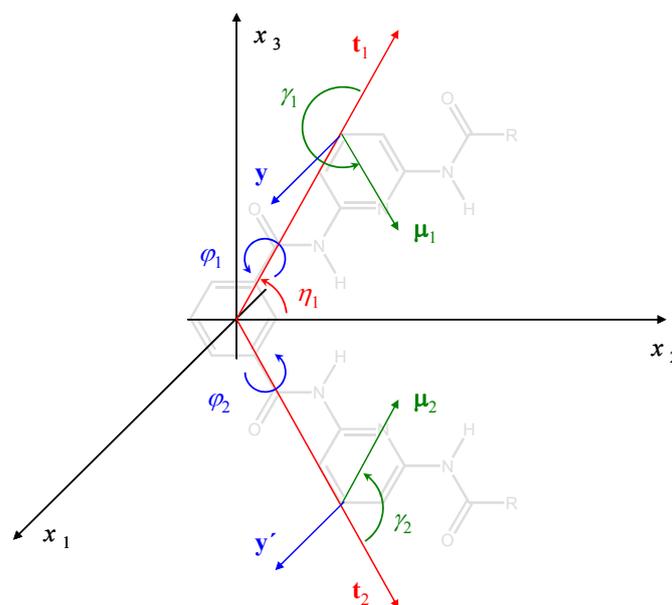


Abb. 4-148: Konstruktion des Vektormodells zur Beschreibung verschiedener Konformationen des Hamiltonrezeptors.

η_1 beträgt im Modell 60° und entspricht dem halben Öffnungswinkel für die meta-Substitution der beiden Diacyldiaminopyridin-Einheiten. Die zwei Ebenen der Bindungsdomänen werden dabei durch die Einheitsvektoren \mathbf{t}_1 und \mathbf{t}_2 parallel zur jeweiligen Aryl-Amid-Bindung und die

Einheitsvektoren ihrer Partialmomente $\boldsymbol{\mu}_1$ und $\boldsymbol{\mu}_2$ aufgespannt. γ_1 steht hierbei für den Winkel zwischen \mathbf{t}_1 und $\boldsymbol{\mu}_1$. Die Vektoren \mathbf{y} und \mathbf{y}' entsprechen den Normalvektoren dieser Ebenen.

Die Winkel φ_1 und φ_2 ermöglichen die Drehung der Bindungsdomänen, und dementsprechend die Drehung der Partialmomente um die Aryl-Amid-Bindung und hierdurch die Umwandlung der Strukturen **A-C** des Hamiltonrezeptors entsprechend Abb. 4-146. Die Konstruktion der Partialmomente $\boldsymbol{\mu}_1$ und $\boldsymbol{\mu}_2$ führt zu folgenden Beziehungen:

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \mu_1 \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \sin \gamma_1 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_1 + \cos \eta_1 \cos \gamma_1 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_1 + \sin \eta_1 \cos \gamma_1 \end{pmatrix}, \quad (12.76)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2 = \mu_2 \begin{pmatrix} -\sin \varphi_2 \sin \gamma_2 \\ -\sin \eta_2 \cos \varphi_2 \sin \gamma_2 + \cos \eta_2 \cos \gamma_2 \\ \cos \eta_2 \cos \varphi_2 \sin \gamma_2 + \sin \eta_2 \cos \gamma_2 \end{pmatrix}, \quad (12.77)$$

wobei der folgende Zusammenhang zwischen den verschiedenen Winkeln im Fall des Hamiltonrezeptors besteht:

$$\eta_2 = 360^\circ - \eta_1, \quad \gamma_2 = 360^\circ - \gamma_1. \quad (12.78); (12.79)$$

η_1 und γ_1 lassen sich anhand der Strukturen, die mittels DFT-Rechnungen optimiert wurden, in guter Näherung bestimmen:

$$\eta_1 = 60^\circ, \quad \gamma_1 = 240^\circ. \quad (12.80); (12.81)$$

Das Dipolmoment einer Konformation ergibt sich als Summe der Partialmomente ($|\boldsymbol{\mu}_1| = |\boldsymbol{\mu}_2| = \mu$) zu:

$$\boldsymbol{\mu}_g(7) = \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 \quad (12.82)$$

und zeigt die folgende Abhängigkeit von den Torsionswinkeln φ_1 und φ_2 (Abb. 4-149):

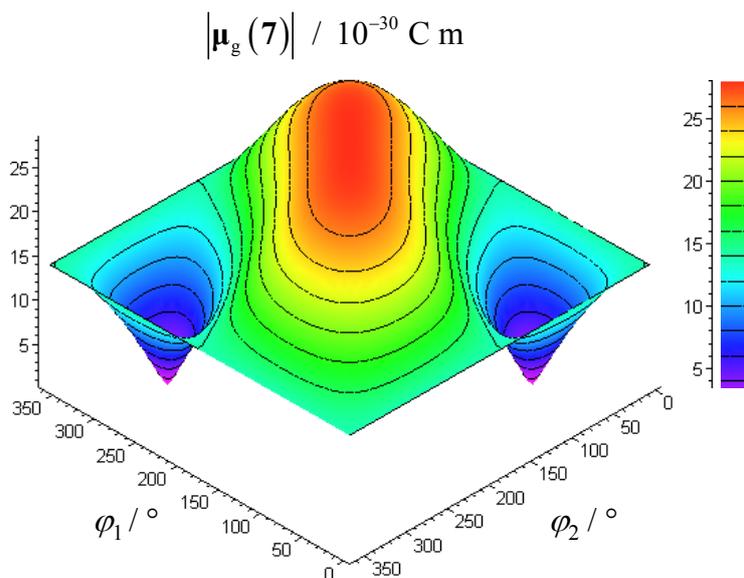


Abb. 4-149: Betrag des Dipolmomentvektors verschiedener Konformationen des Hamiltonrezeptors in Abhängigkeit der Winkel φ_1 und φ_2 . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g(7)|$ sind durch Farbe bzw. Linien angezeigt.

Dabei wurde für den Betrag des Partialmoments $\mu = |\mu_g^{11}|$ der Bindungsdomäne, der durch die EOA-Spektroskopie ermittelte Wert von $14 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ des Diacyldiaminopyridins **11** im Rahmen dieses Modells verwendet (vgl. Kapitel 4.7.2, S. 355).

Sowohl zur Kontrolle des Modells als auch um weitere Information über den Rezeptor zu erhalten, wurden semi-empirische Geometrieoptimierungen nach AM1- bzw. DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und Basissatz 6-31g(d,p) für die sechs postulierten Konformation des Hamiltonrezeptors ausgeführt (vgl. Abb. 4-146 und Abb. 4-147). Die optimierten Geometrien der DFT-Rechnungen wurden von Dipl.-Chem. A. Lagutschenkov mit dem Programmpaket Gaussian © 03W^[244] durchgeführt und befinden sich im Anhang 7.6.2.1 S. 906. Ihnen kann man die Winkeln φ_1 und φ_2 entsprechend den Definitionen des Vektormodells entnehmen (Tabelle 4-67):

Tabelle 4-67: Winkel nach AM1- bzw. DFT-Geometrieoptimierung der verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors (Die optimierten Geometrien finden sich im Anhang 7.6.2.1 S. 906).

	$\varphi_1^{\text{AM1}} / \varphi_2^{\text{AM1}} / ^\circ$				$\varphi_1^{\text{DFT}} / \varphi_2^{\text{DFT}} / ^\circ$			
	cis		trans		cis		trans	
A	42.0	317.4	44.2	43.8	23.1	336.9	26.7	26.7
B	37.7	216.9	320.5	219.2	17.2	197.5	341.0	199.0
C	138.0	222.4	226.3	222.3	158.2	201.8	204.0	204.0

Sie wurden den Winkeln zwischen den Carbonyl-Gruppen der Bindungsdomäne und der Ebene des Benzols gleichgesetzt. Es ergeben sich Strukturen, die nach DFT-Rechnungen deutlich kleinere Winkel φ_1 und φ_2 aufweisen, als sie sich für AM1-ergeben. Des Weiteren zeigen alle optimierten Strukturen leichte Abweichungen von der Planarität der Diacyldiaminopyridin-Einheiten in allen Konformationen.

Auf Grund der jeweils unterschiedlichen relativen Orientierung der Partialmomente der Bindungsdomänen besitzen die geometrieoptimierten Konformationen sehr unterschiedlichen Dipolmomenten im Grundzustand (Tabelle 4-68):

Tabelle 4-68: Dipolmomente nach AM1- bzw. DFT-Geometrieoptimierung der verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors.

	$\mu_g^{\text{AM1}} / 10^{-30} \text{ C m}$		$\mu_g^{\text{DFT}} / 10^{-30} \text{ C m}$	
	cis	trans	cis	trans
A	18.6	0.4	10.3	2.8
B	22.3	13.2	16.9	15.6
C	30.2	24.2	28.5	27.2

Hierbei weisen verständlicherweise die Konformationen mit cis-Stellung der Diacyldiaminopyridin-Einheiten die jeweils größeren Dipolmomente auf. Auf Grund der kleineren Winkel φ_1 und φ_2 bei den Konformationen nach DFT-Rechnungen besitzen die cis-

Formen kleinere, die trans-Formen hingegen größere Dipolmomente wie die Strukturen nach AM1.

Mittels der aus den optimierten Strukturen bestimmten Winkel φ_1 und φ_2 (Tabelle 4-67) lässt sich ein Vergleich zwischen dem konstruierten Vektormodell des Hamiltonrezeptors und der Theorie vornehmen (Tabelle 4-69;Tabelle 4-70):

Tabelle 4-69: Vergleich der Dipolmomente nach AM1-Geometrieoptimierung bzw. dem Vektormodell der verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors.

	$\mu_g^{\text{AM1}} / 10^{-30}$ C m		$\mu_g^{\text{Modell}} / 10^{-30}$ C m	
	cis	trans	cis	trans
A	18.6	0.4	18.4	8.1
B	22.3	13.2	19.0	11.7
C	30.2	24.2	27.8	22.0

Tabelle 4-70: Vergleich der Dipolmomente nach DFT-Geometrieoptimierung bzw. dem Vektormodell der verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors.

	$\mu_g^{\text{DFT}} / 10^{-30}$ C m		$\mu_g^{\text{Modell}} / 10^{-30}$ C m	
	cis	trans	cis	trans
A	10.3	2.8	15.6	11.8
B	16.9	15.6	15.3	13.4
C	28.5	27.2	28.0	26.2

Mit Ausnahme des Konformers A-trans/-cis weisen die theoretisch berechneten und durch das Vektormodell simulierten Dipolmomente nur Abweichungen in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-30}$ C m auf. Betrachtet man die Positionen der mittels Rechnungen optimierten Konformationen im Rahmen des Vektormodells (vgl. Abb. 4-149) so ergibt sich folgender Zusammenhang (Abb. 4-150):

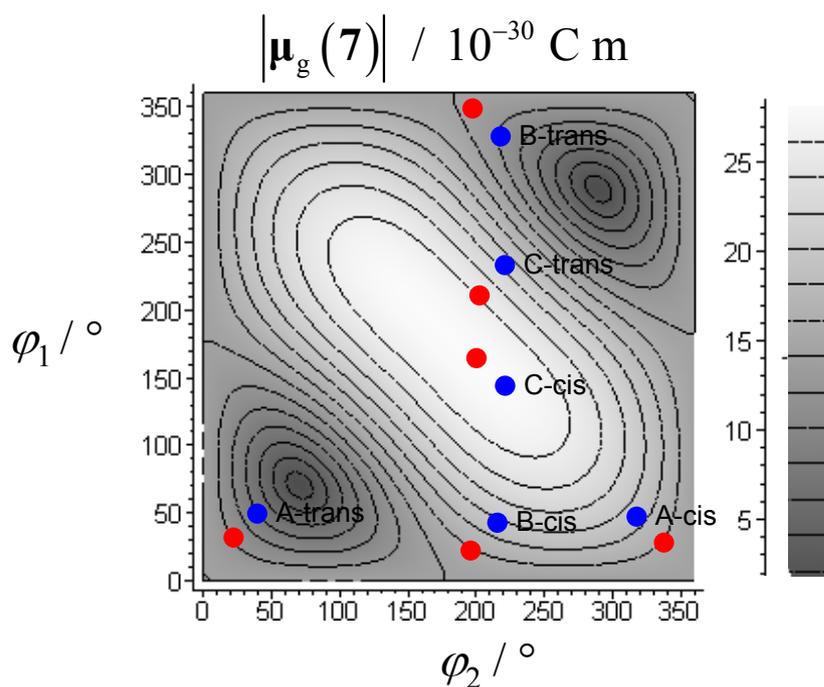


Abb. 4-150: Vergleich der Ergebnisse für die Beträge des Dipolmomentvektors des Hamiltonrezeptors in Abhängigkeit der Winkel φ_1 und φ_2 zwischen dem Vektormodell und den geometrieoptimierten Strukturen nach AM1 (●) bzw. DFT (●).

Das Dipolmoment des Konformers A-trans zeigt die größten Abweichungen im Vergleich zu denen der AM1- bzw. DFT-Rechnungen. Dabei führen vermutlich kleine Abweichungen von der Planarität der Bindungsdomänen zur Kompensation der Partialmomente und entsprechend kleinen Dipolmomenten des Rezeptors, welche das simple Vektormodell nicht wiedergeben kann. In Abb. 4-151 wird nochmals die Variation des Dipolmoments $|\mu_g(7)|$ bei kon- bzw. disrotatorischer Veränderung der Winkel φ_1 dargestellt:

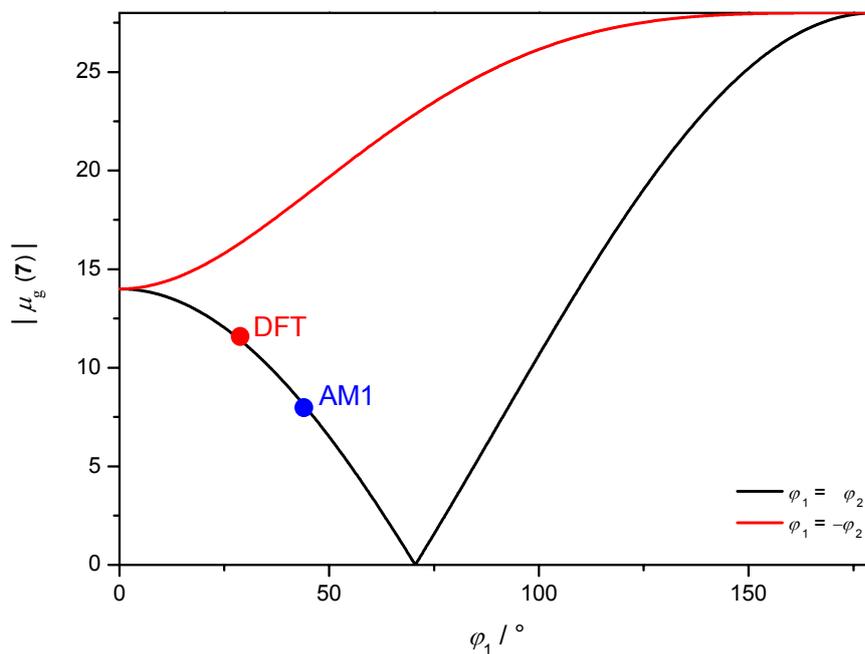


Abb. 4-151: Betrag des Dipolmomentvektors des Hamiltonrezeptors in Abhängigkeit des Winkels φ_1 bei einer kon- (—) bzw. disrotatorischen (—) Drehung der Bindungsdomänen entsprechend den Definitionen des Vektormodells. Die Position des Konformers A-trans ist für AM1 (●) bzw. DFT (●) gekennzeichnet.

Das Vektormodell kann somit zur Beschreibung der Problematik und zu deren besseren Veranschaulichung verwendet werden.

Es lassen sich Konformationen jeglichen Dipolmoments zwischen Null und dem Doppelten eines Partialmomentes der Diacyldiaminopyridin-Einheit generieren. Für die Beschreibung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden polaren Bindungsdomänen müssen die Positionen der Partialmomente im molekülfesten Koordinatensystem definiert werden. Sie wurden in das Zentrum der Pyridine beider Bindungsdomänen gesetzt (Abb. 4-152):

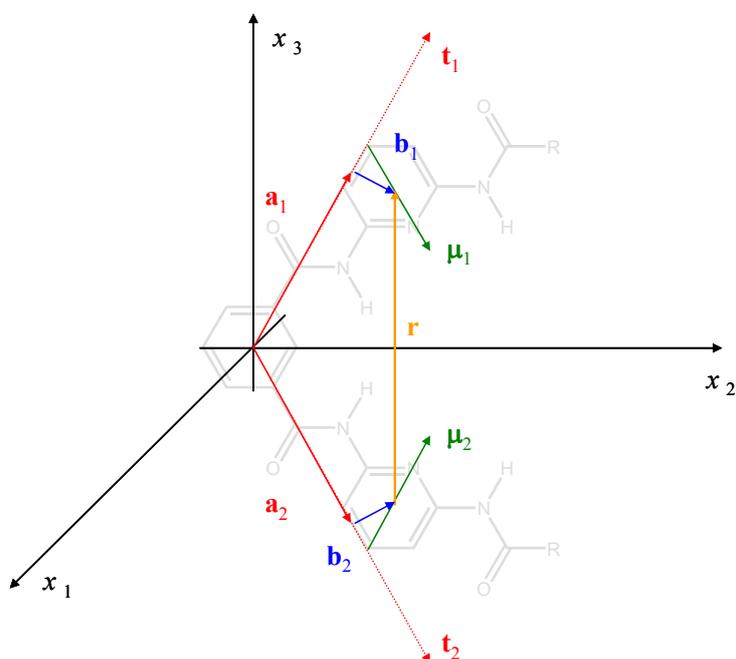


Abb. 4-152: Definition des Abstands r der beiden Partialmomente der Diacyldiaminopyridin-Einheiten bei verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors.

Die für die Positionierung nötigen Vektoren \mathbf{a}_i und \mathbf{b}_i wurden einer durch DFT-Rechnung optimierten Konformation A-cis des Rezeptors **7** entnommen:

$$a = 5.9 \text{ \AA}$$

$$b = 1.3 \text{ \AA}$$

Es resultiert daraus der Abstandsvektor \mathbf{r} der beiden Partialmomente in Abhängigkeit von sechs Winkeln und den Beträgen der Positionsvektoren a und b :

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} -b(\sin \varphi_1 + \sin \varphi_2) \sin \gamma_3 \\ b \sin \eta_1 (\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1) \sin \gamma_3 \\ b \cos \eta_1 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \sin \gamma_3 + 2b \sin \eta_1 \cos \gamma_3 + 2a \sin \eta_1 \end{pmatrix}. \quad (12.83)$$

Abb. 4-153 veranschaulicht diese Abhängigkeit des Abstands der beiden Partialmomente bei den vorher schon verwendeten Parametern der Geometrieoptimierung von den Torsionswinkeln φ_1 und φ_2 :

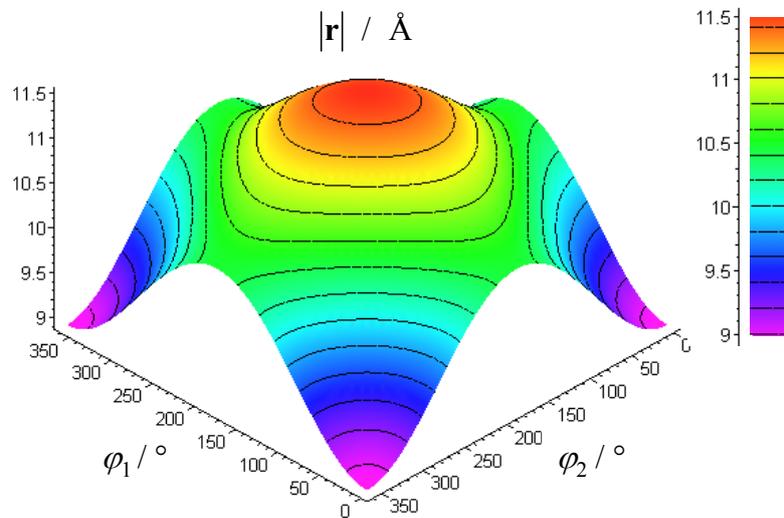


Abb. 4-153: Betrag des Abstandvektors \mathbf{r} der beiden Partialmomente der Diacyldiaminopyridin-Einheiten bei verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors in Abhängigkeit der Winkel φ_1 und φ_2 . Bereiche gleichen Betrags $|\mathbf{r}|$ sind durch Farbe bzw. Linien angezeigt.

Wie schon aus Abb. 4-146 ersichtlich ist, wird der Abstand \mathbf{r} für die Struktur **C** mit 11.5 Å am größten, wohingegen er bei Rezeptor-Konformation **A** mit 9 Å am kleinsten ist. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie $E_{\mu_1\mu_2}$ ergibt sich im Rahmen der einfachen Dipol-Dipol-Näherung:

$$E_{\mu_1\mu_2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|^3} [\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{r}} \boldsymbol{\mu}_2)], \quad (12.84)$$

mit folgenden Abhängigkeiten nach den Gln. (12.76), (12.77) und (12.83) von den Winkeln φ_1 und φ_2 (Abb. 4-154).

Nach dieser Analyse des Hamiltonrezeptors im Rahmen des Vektormodells unter Berücksichtigung der Dipol-Dipolwechselwirkung ergibt sich folgende Energie der einzelnen idealisierten planaren Strukturvorschläge **A-C** aus Abb. 4-146 (Tabelle 4-71)

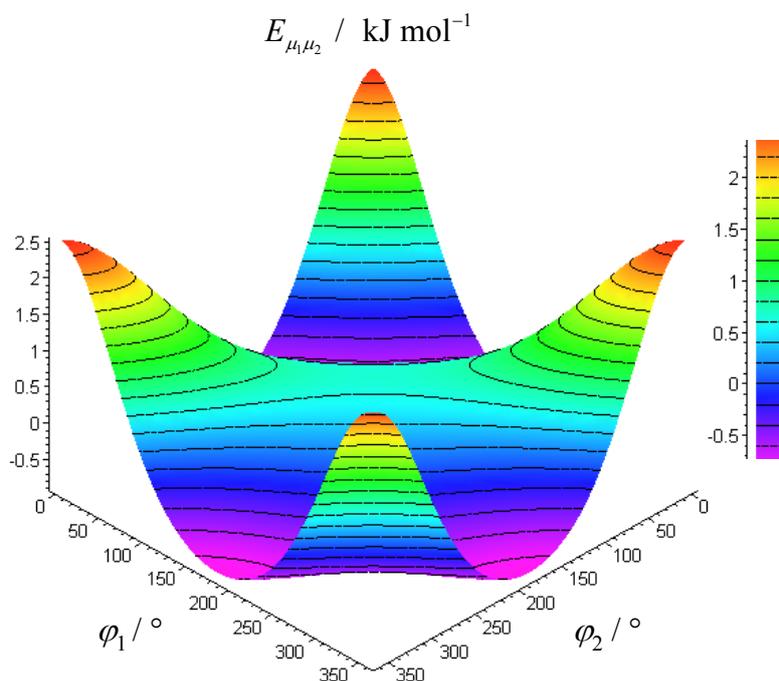


Abb. 4-154: Wechselwirkungsenergie $E_{\mu_1\mu_2}$ verschiedener Konformationen des Hamiltonrezeptors in Abhängigkeit der Winkel φ_1 und φ_2 . Bereiche gleichen Betrags $E_{\mu_1\mu_2}$ sind durch Farbe bzw. Linien angezeigt.

Tabelle 4-71: Energie $E_{\mu_1\mu_2}$ verschiedener Strukturen (A, B, C) des Hamiltonrezeptors nach dem Vektormodell unter Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Struktur	$E_{\mu_1\mu_2}$ / kJ mol^{-1}
A	+2.5
B	-0.7
C	+0.6

Hiernach stellt die Struktur **A** mit $+2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ die ungünstigste Konformation des Rezeptors auf Grund des kleinen Abstands der Partialmomente und der Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie von $|\mathbf{r}|^3$ nach Gl. (12.84) dar, gefolgt von einem Sattelpunkt der Struktur **C** mit $+0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Als einzige stabile Konformationen ergibt sich die Struktur **B** mit

-0.7 kJ mol^{-1} , welche sich bei konrotatorischer Bewegung der Bindungsdomänen in einer Vielzahl von isoenergetische Formen umwandeln lässt.

Man muss festhalten, dass die Barriere von nur 1.1 kJ mol^{-1} zwischen den Strukturen **B** und **C** bei Raumtemperatur in Lösung ohne Schwierigkeiten überwunden werden sollte und man somit entsprechend denen in der Literatur geführten Argumentation^[35] von einer fast freien Beweglichkeit der Diacyldiaminopyridin-Einheiten um ihre Aryl-Bindung ausgehen kann.

Der Rezeptor besitzt unter dieser Annahme in beiden Fällen mit den festen Strukturparametern η_1 und γ_1 entsprechend Gln. (12.78)-(12.81) im Mittel bei konrotatorischer ($\varphi_1 = \varphi_2$) Drehung beider Bindungsdomänen eine C_2 -Symmetrie:

$$\boldsymbol{\mu}_g(\mathbf{7}-C_2) = \mu \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{3}{2} \cos \varphi_1 - \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (12.85)$$

und bei disrotatorischen ($\varphi_1 = -\varphi_2$) Drehung eine C_s -Symmetrie.

$$\boldsymbol{\mu}_g(\mathbf{7}-C_s) = \mu \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \sin \varphi_1 \\ \frac{3}{2} \cos \varphi_1 - \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (12.86)$$

Bei Integration aller drei Koordinaten $\mu_g^i(\mathbf{7})$ über alle Orientierungen φ_1 , entsprechend dem Intervall 0 bis 2π , ergibt sich sowohl für C_2 - als auch C_s -Symmetrie für das mittleren Dipolmoment des Hamiltonrezeptors:

$$\bar{\boldsymbol{\mu}}_g(\mathbf{7}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \boldsymbol{\mu}_g^i(\mathbf{7}) d\varphi_1 = -\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu} = -7 \cdot 10^{-30} \text{ C m}. \quad (12.87)$$

Dieser Wert des mittleren Dipolmoments ist von der gleicher Größe, wie der durch die Analyse der Elektrochromie erhalten wurde (vgl. Gl. (12.87)).

In der UV/VIS-Spektroskopie lässt sich beim Vergleich mit den Rezeptoren **11** und **10** feststellen, dass sich trotz vermeintlicher Verlängerung des π -Systems kaum eine bathochrome Verschiebung der 1L_b -Bande bei den Hamiltonrezeptoren **7** und **8** zeigt (Abb. 4-155):

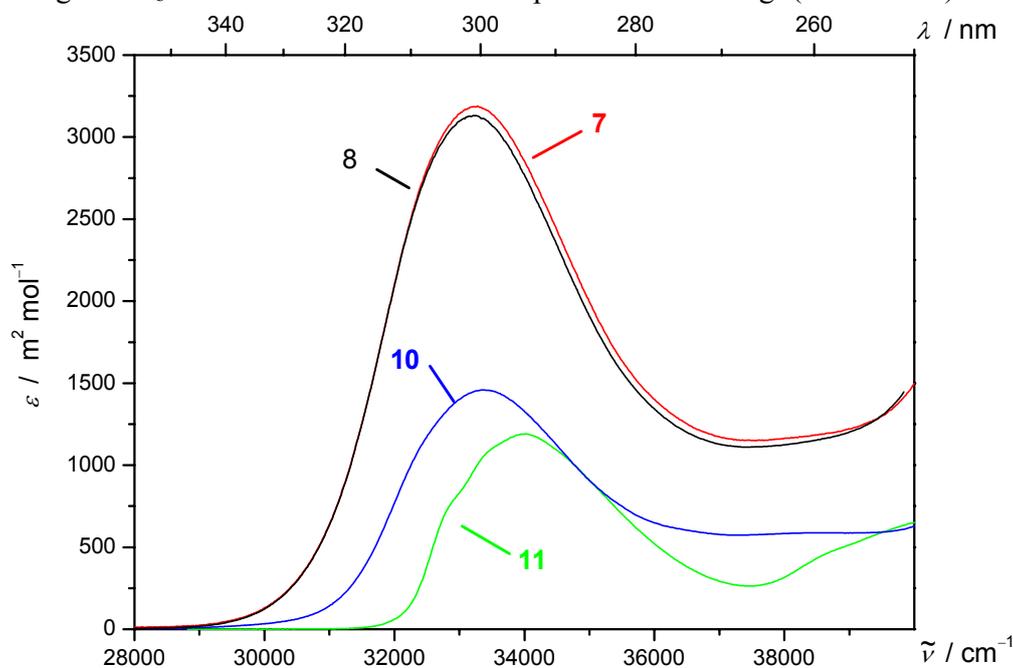


Abb. 4-155: UV/VIS-Spektren (**8**—, **7**—, **10**—, **11**—) der 1L_b -Bande verschiedener Rezeptoren, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Vielmehr entsprechen ihre Spektren nahezu dem Doppelten der Absorption des Diacyldiaminopyridins **10**, wie sich anhand des Vergleichs der Extinktionskoeffizienten ε und der Dipolübergangsmomente μ_{ag} zeigt (Tabelle 4-72).

Dieser Befund könnte als Indiz dienen, dass die Bindungsdomänen der Rezeptoren weitestgehend als eigenständige chromophore Einheiten entsprechend **10** fungieren, was auf Grund ihrer freien Rotierbarkeit und der damit verbundenen Störung der Konjugation plausibel erscheint. Des Weiteren sind nur noch leichte Strukturen in der Absorptionsbande zu beobachten, was durch die Vielzahl an möglichen Konformationen in Lösung ebenfalls zu erklären ist. Die Hamiltonrezeptoren **7** und **8** weisen wie erwartet kaum Unterschiede in ihren optischen Eigenschaften auf.

Tabelle 4-72: Kenngrößen (λ_{ag} , $\tilde{\nu}$, ε , μ_{ag}) der 1L_b Bande der Rezeptoren **11**, **10**, **7** und **8**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	11 1L_b Bande	10 1L_b Bande	7 1L_b Bande	8 1L_b Bande
λ_{ag} / nm	293.9	299.7	301.0	301.0
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	34025.2	33366.7	33222.6	33222.6
ε / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	1190.5	1458.8	3092.5	3131.5
μ_{ag} / 10^{-30}C m	10.6	12.7	19.4	19.6

Im EOA-Spektrometer zeigen die Rezeptoren im Gegensatz zu den Diacyldiaminopyridin-Rezeptoren **10** und **11** im Bereich der 1L_b -Bande eine positive Elektrochromie, wie es am Beispiel der Verbindung **8** in 1,4-Dioxan und Methylcyclohexan in Abb. 4-156 verdeutlicht wird:

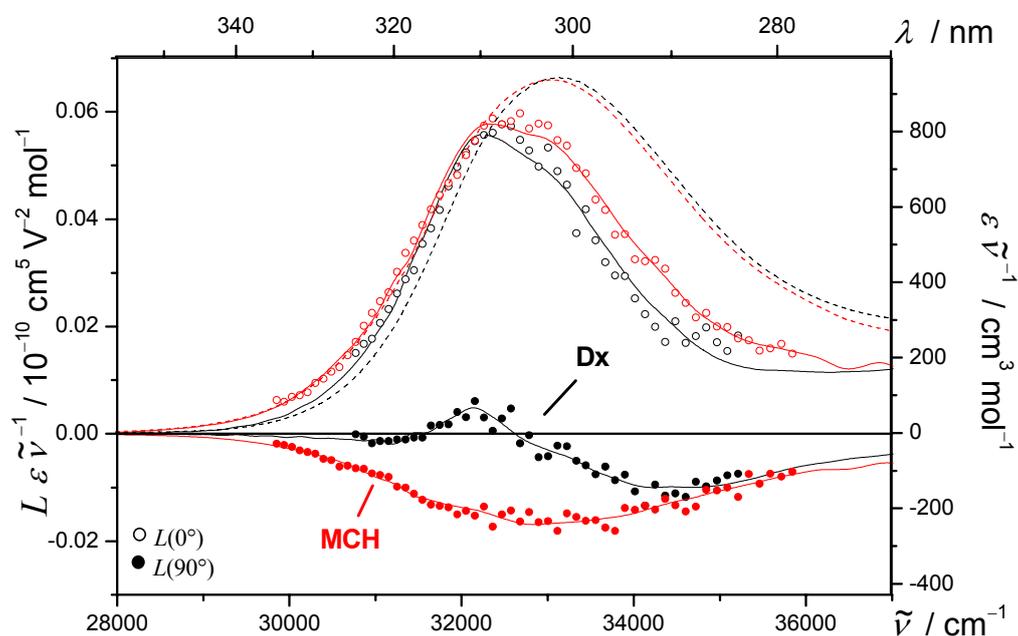


Abb. 4-156: EOA- (Dx: \circ , \bullet ; MCH: \circ , \bullet) und UV/VIS-Spektren (---, - - -) der 1L_b -Bande des Rezeptors **8**, gemessen in Methylcyclohexan (MCH) und 1,4-Dioxan (Dx) bei 298 K.

EOA-Spektren konnten nur in den unpolarsten Lösungsmitteln aufgenommen werden, welche keine eigenen Signale erzeugen, da die gefundenen Messsignale am Rande der Detektionsgrenze bzw. des Signal zu Rauschen Verhältnis der Apparatur liegen. Es zeigen sich deutliche Unterschiede bei den Messungen in 1,4-Dioxan und Methylcyclohexan - unverständlicher Weise nur für Licht mit einem Azimut von $\varphi = 90^\circ$. Eine mögliche Erklärung könnte eine Veränderung der Konformations-Verteilung bzw. einer Wechselwirkung des Rezeptors mit 1,4-Dioxan sein, wobei damit nicht zu erklären ist, warum sich $L(\tilde{\nu}, 0^\circ)$ nicht verändert. Für dieses Lösungsmittel sind die bestimmten Assoziationskonstanten um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als bei Lösungsmitteln gleicher bzw. kleinerer Polarität.^[123, 152] Dies ist vermutlich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff zyklischer Ether und dem Rezeptor zurückzuführen, wie es anhand von Tetrahydrofuran im Kristall gezeigt werden konnte.^[240]

Eine Auswertung der Elektrochromie nach Gl. (4.9) ist auf Grund des Vorliegens überlagerter Banden verschiedener Spezies mit unterschiedlichen Eigenschaften nicht nach dem Standardprinzip durchführbar. Die Zahl der Unbekannten übertrifft bei weitem die experimentellen Informationen. Mit der Näherung, dass alle Konformere in Lösung dasselbe Absorptionsspektrum:

$$\varepsilon_i(\tilde{\nu}) \approx \varepsilon(\tilde{\nu}) \quad (12.88)$$

besitzen, lässt sich das Messsignal $L(\tilde{\nu}, \varphi)E(\tilde{\nu})$ nach Gl. (4.93) darstellen als:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi)E(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu}) d \sum_i L_i(\tilde{\nu}, \varphi) c_i. \quad (12.89)$$

Dabei trägt jedes Konformer entsprechend seiner elektronischen Eigenschaften und ihrer vorliegenden Konzentration $L_i c_i$ zum Messsignal bei.^[77] Nach Gl. (12.88) besitzt jede Spezies auch dieselben Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$. Die Parameter A_i , B_i und C_i der multilinearen Anpassung werden demnach ebenfalls mit der Konzentration gewichtet:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi)E(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu}) d \left[\sum_i A_i(\varphi) c_i + \frac{1}{15} t(\tilde{\nu}) \sum_i B_i(\varphi) c_i + \frac{1}{15} u(\tilde{\nu}) \sum_i C_i(\varphi) c_i \right] \quad (12.90)$$

Da NOE-Experimente^[35] sowie unsere theoretischen Betrachtungen nach dem Vektormodell (Abb. 4-148) die Vermutung nahe legen, dass die Rotation der Bindungsdomänen bei Raumtemperatur kaum behindert sein sollte, kann man von einer nahezu Gleichverteilung aller Konformationen in Lösung ausgehen, wenn man zusätzlich annimmt, dass das externe elektrische Feld keinen Einfluss auf die Gleichgewichtsverteilung hat. Allerdings konnten elektrische Feldeffekte bisher nur bei hochpolaren Dimeren von Merocyaninen beobachtet werden und führten dort nur zu Änderung im Promille-Bereich.^[40]

Unter diesen Voraussetzungen stellen die Parameter A , B und C Mittelwerte aller Konformationen dar und lassen sich zumindest qualitativ diskutieren. Wider Erwarten (vgl. Abb. 4-113) findet sich im unpolaren Lösungsmittel Methylcyclohexan ein größerer Wert für $L_p^{t,u}$ (Abb. 4-157):

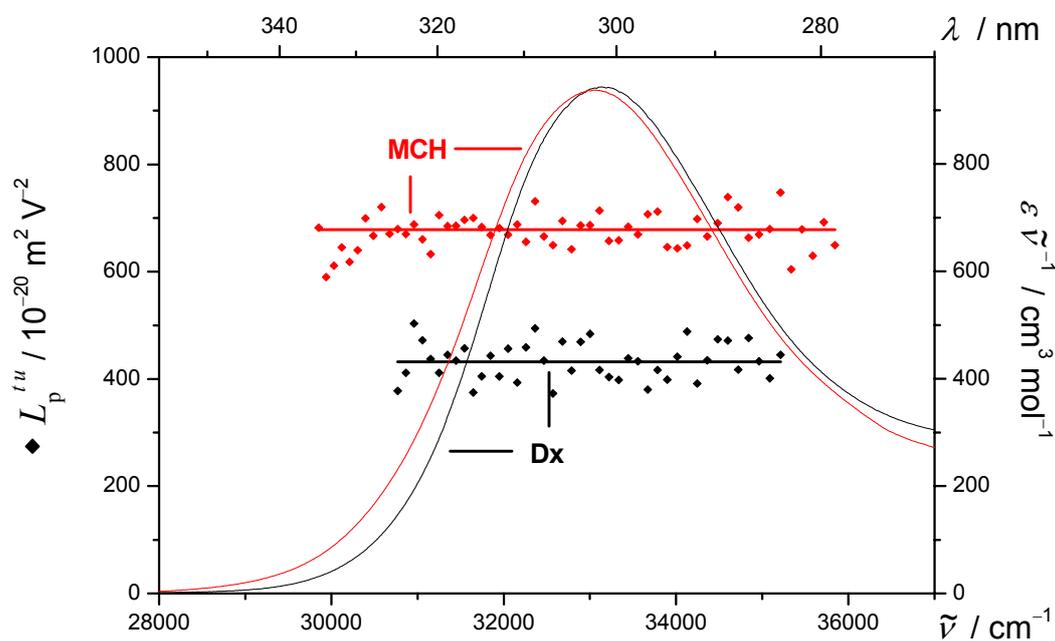


Abb. 4-157: $L_p^{t,u}$ (Dx: \blacklozenge ; MCH: $\color{red}\blacklozenge$) und UV/VIS-Spektren (—, —) der 1L_b -Bande des Rezeptors **8**, gemessen in Methylcyclohexan (MCH) und 1,4-Dioxan (Dx) bei 298 K.

Da sich die Linearkombinationen L_p mit Hilfe der elektrooptischen Koeffizienten $F - I$ und den Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ zur wellenzahlunabhängigen Größe $L_p^{l,u}$ korrigieren lassen, kann als Bestätigung dienen, dass alle Konformere nahezu die gleichen Spektren aufweisen und Gl. (12.88) Gültigkeit besitzt. Die Tabelle 4-73 fasst die Ergebnisse der UV/VIS- und EOA-Spektren zusammen:

Tabelle 4-73: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **8**, gemessen in 1,4-Dioxan und Methylcyclohexan bei 298 K.

1L_b Bande	8	
	1,4-Dioxan	Methylcyclohexan
298 K		
λ_{ag} / nm	301.0	301.8
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	33222.6	33134.5
ε / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	3131.5	3104.1
μ_{ag} / 10^{-30} C m	19.6	20.5
D / $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	28 \pm 4	13 \pm 2
E / $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	599 \pm 23	758 \pm 13
F / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	136 \pm 14	48 \pm 9
G / $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	133 \pm 14	117 \pm 9
H / $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	-237 \pm 67	-168 \pm 44
I / $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	-53 \pm 67	-136 \pm 44
μ_g^{\parallel} / 10^{-30} C m	4.0 \pm 0.2	5.7 \pm 0.1
μ_a^{\parallel} / 10^{-30} C m	9.3 \pm 0.4	8.9 \pm 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$ / 10^{-30} C m	5.3 \pm 0.4	3.2 \pm 0.2
$V^{L0/L90}$ / 1	2.64 \pm 0.17	-12.6 \pm 1.0
$Q^{L0/L90}$ / 1	0.92 \pm 0.07	2.47 \pm 0.33

Wie schon anhand Abb. 4-157 deutlich wird, unterscheiden sich die UV/VIS-Spektren des Rezeptors **8** in den verschiedenen Lösungsmitteln nur geringfügig. Nur in Methylcyclohexan erscheint die Bande etwas breiter.

Bei der Interpretation der Elektrochromie muss berücksichtigt werden, dass die berechneten Werte nicht nur Mittelwerte für eine Vielzahl von Konformeren mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften darstellen, sondern auch von einer dem Konformer spezifischen Orientierung (α , θ , ϑ) der Dipolmomente und des Übergangsmoments zueinander abhängen. Der für $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ berechnete Wert ist von der gleichen Größe wie der durch Integration über alle Orientierungen entsprechend im Vektormodell gefunden Mittelwert von $7 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ nach Gl. (12.87) (vgl. Tabelle 4-57).

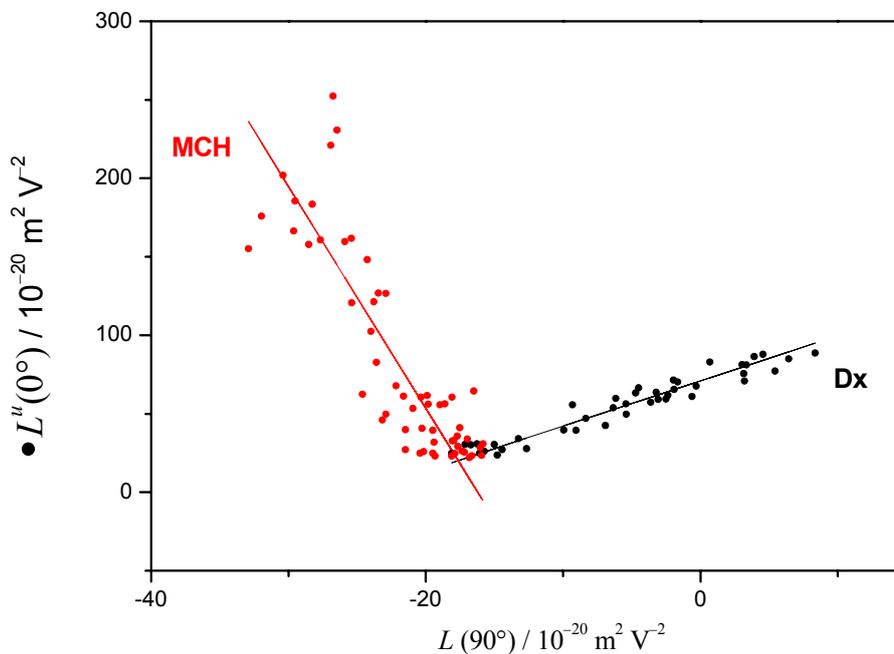


Abb. 4-158: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der 1L_b -Bande des Rezeptors **8**, gemessen in 1,4-Dioxan (Dx, —) und Methylcyclohexan (MCH, —) bei 298 K.

Da die Diacyldiaminopyridin-Einheiten als eigenständige Chromophore fungieren, ist die Orientierung ihrer Dipolübergangsmomente sehr unterschiedlich, aber sicherlich $\alpha > 0^\circ$. Die positive Elektrochromie bzw. $(E - 6D) > 0$ besagt zusätzlich, dass α im Mittel $< 54.7^\circ$ sein muss. Auch die bathochrome Verschiebung des EOA-Spektrums im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum (Abb. 4-156) spiegelt sich in den positiven F und G Werten sowie den kleinen

positiven $\Delta\mu^{\parallel}$ wider. Die Koeffizienten H und I werden auf Grund ihrer negativen Vorzeichen entsprechend den Erläuterungen auf S. 363 als reinen Korrekturglieder behandelt.

Eine Analyse der Steigung $V^{L0/L90}$ ist nicht durchführbar, da sie zwar lineare Tendenzen zeigt (Abb. 4-158), aber auf Grund der kleinen Signale und der Mittlung über unterschiedlichste Konformere des Hamiltonrezeptors fragwürdig wäre. Sie zeigt lediglich wieder einen großen Unterschied bei den beiden verwendeten Lösungsmitteln auf, was auf eine Veränderung der Konformations-Verteilung hindeuten kann.

4.7.4.1 Komplexe der Rezeptoren **7** und **8**

Um festzustellen, ob die Zugabe eines Gast-Moleküles den Hamiltonrezeptor wie in der Literatur beschrieben^[219, 235, 240, 242, 245, 246] in einer spezifischen Konformation ähnlich der Struktur **A** (Abb. 4-146) fixiert, wurden für die ersten Untersuchungen der Wechselwirkung das Cyanurat **19b** verwendet, da es transparent im untersuchten Spektralgebiet ist und selbst ein nur kleines Dipolmoment besitzt ($\mu_g^{\text{AM1}} = 2.4 \cdot 10^{-30}$ C m):

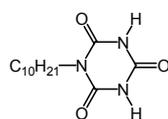


Abb. 4-159: Cyanurat **19b**.

In der Literatur wurden Bindungsstudien bisher nur in chlorierten Lösungsmitteln mittels IR- und NMR-Spektroskopie durchgeführt, da Hamiltonrezeptoren in diesen Lösungsmitteln eine ausreichende Löslichkeit besitzen. Es wurden Bindungskonstanten im Bereich von 10^6 M^{-1} für Chloroform gefunden. In der Diplomarbeit von R. Schmidt^[123] wurden Assoziationskonstanten in der Größenordnung $>10^8 \text{ M}^{-1}$ für unpolare Lösungsmittel, wie Toluol, mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmt.

Optimierung der Strukturen des Komplexes **19b**·**8** durch semiempirische Rechnungen mit dem AM1-Hamiltonian führt zu der in Abb. 4-160 dargestellten Geometrie:

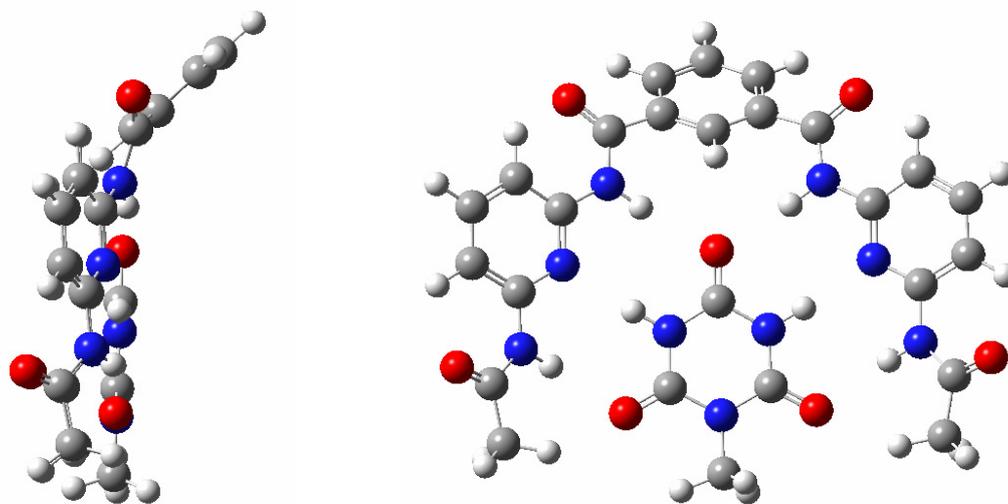


Abb. 4-160: Struktur des Komplexes **19b**·**8** nach Geometrieoptimierung nach AM1.

Die beiden Diacyldiaminopyridin-Einheiten bilden zwischen ihren linearen Sequenzen aus Wasserstoffbrücken-Donor(D) und Akzeptor(A)-Einheiten (D-A-D) sechs Wasserstoffbrücken zu dem komplementären Muster des Cyanurats **19b** aus. Das Dipolmoment erhöht sich durch die Orientierung der Partialmomente der Bindungsdomänen entsprechend der Struktur A-cis des Hamiltonrezeptors und des Dipolmoments des Gastes auf $\mu_g^{19b\cdots 7} = 21.2 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Bei der Bestimmung der Elektrochromie sollte diese Vergrößerung zu beobachten sein.

Zu einer Stammlösung des Rezeptors **8** in Methylcyclohexan wurde das Cyanurat **19b** solange zugegeben, bis sich keine Veränderung der Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum mehr zeigte. Die 1L_b des Assoziates **19b**·**8** liegt ab einem Mischungsverhältnis von 25:1 konstant um 3.6 nm bathochrom zu der des reinen Rezeptors **8** in Methylcyclohexan verschoben (Abb. 4-161, Tabelle 4-74).

Außer der Änderung der Bandenlage lässt sich eine geringe Verschmälerung der Bandenform (260 cm^{-1}) beobachten, was ein Indiz für eine Verminderung unterschiedlicher Spezies in Lösung sein könnte. Es findet sich jedoch keine Änderung im molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten oder dem Dipolübergangsmoment.

Tabelle 4-74: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **8** und des Komplexes **19b**·**8** (30:1), gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Methylcyclohexan 298 K		8 ¹ L _b Bande	19b · 8 ¹ L _b Bande
λ_{ag}	/ nm	301.8	305.4
$\tilde{\nu}$	/ cm ⁻¹	33134.5	32743.9
$\tilde{\nu}_{1/2}$	/ cm ⁻¹	3780	3520
ε	/ m ² mol ⁻¹	3104.1	3100.9
μ_{ag}	/ 10 ⁻³⁰ C m	20.5	19.3

Das EOA-Spektrum des Assoziates **19b**·**8** zeigt eine deutliche Verkleinerung des Effekts im Vergleich zum unkomplexierten Rezeptors **8** in Methylcyclohexan bei 298K und verliert nahezu jegliche Bandenform:

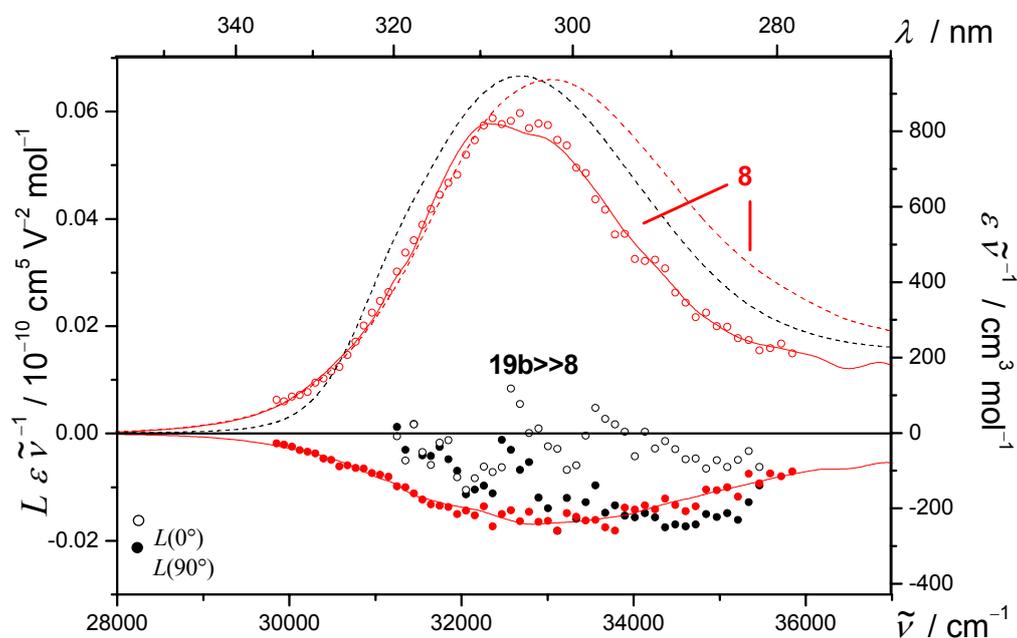


Abb. 4-161: EOA- (**19b**·**8**: ○, ●; **8**: ○, ●) und UV/VIS-Spektren (---, ---) der ¹L_b-Bande des Rezeptors **8** und seines Assoziates mit dem Cyanurat **19b** (30:1), gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Eine sinnvolle multilineare Anpassung des Messsignals des Assoziates **19b**⋯**8** war auf Grund der Signalgröße und des Signal zu Rauschen Verhältnis nicht durchzuführen. Wie aus dem Spektrum in Abb. 4-162 ersichtlich ist, vermindert sich auch die Linearkombination $L_p^{t,u}$ um fast die Hälfte:

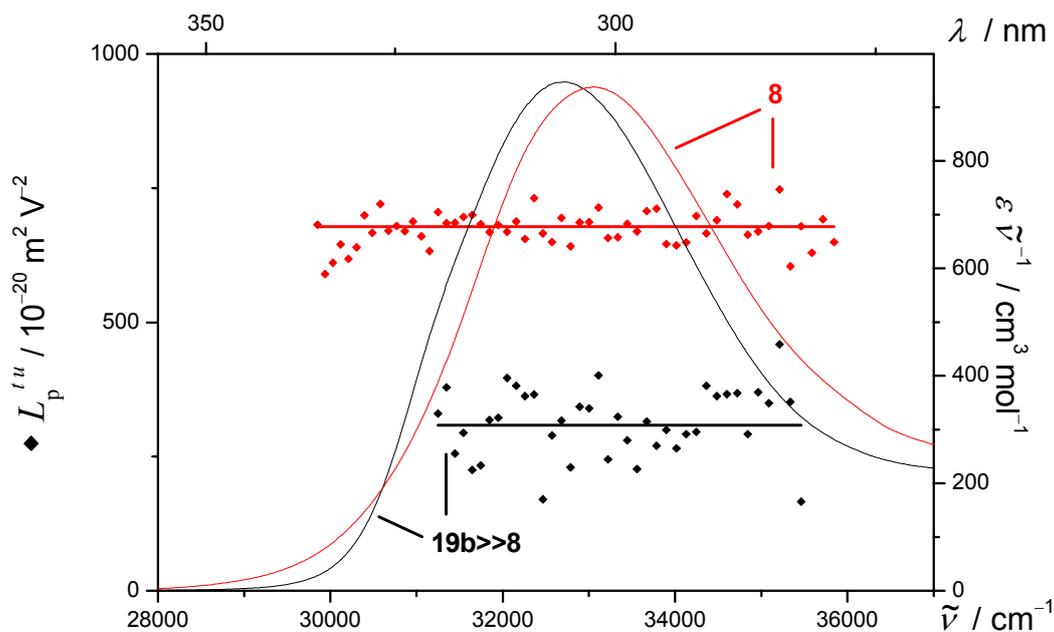


Abb. 4-162: $L_p^{t,u}$ (**19b**⋯**8**: ◆; **8**: ◆) und UV/VIS-Spektren (—, —) der 1L_b -Bande des Rezeptors **8**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Die Große Veränderung des EOA-Spektrums lässt eindeutig auf eine Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt schließen, bietet aber nicht die Möglichkeit, die Struktur des Komplexes aufzuklären. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Messungen in Toluol und mit dem Rezeptor **7** beobachtet, werden aber nicht weiter diskutiert, da die Störersignale des Toluols in diesem Spektralbereich bei Messsignalen dieser Größe nicht zu korrigieren sind.

Eine Erklärung für diese kleinen Signale könnte die Tatsache sein, dass die Dipolübergangsmomente der beiden unabhängigen Diacyldiaminopyridin-Einheiten als eigenständige Chromophore einen Winkel α nahe dem magischen Winkel von 54.7° aufweisen

und somit $\mu_g \sqrt{P_2(\alpha)}$ sehr klein wird. Auf diese Argumentation wird bei der Diskussion von Komplexen des Rezeptors **7** bzw. **8** mit Merocyaninen nochmals eingegangen.

Für die weiteren Untersuchungen der Komplexbildung der Hamiltonrezeptoren **7** und **8** mit Gast-Molekülen wurde als Lösungsmittel entsprechend den Untersuchungen der Diacyldiaminopyridine Toluol gewählt, da die dipolaren Merocyanine noch eine ausreichende Löslichkeit ($c < 10^{-5}$ M) besitzen, um bei der Schichtdicke der Messzelle (3 cm) eine Extinktion nahe eins zu erhalten. Dabei ist von großem Vorteil, dass die CT-Banden aller Gast-Moleküle (Abb. 4-100) spektral vollständig separiert zu der 1L_b -Bande der Rezeptoren sind. Bei der Titration des Gastes **2** mit dem Wirt **7** analog zum Rezeptor **11** (Abb. 4-119) in Toluol, wobei die Konzentration des Gastes konstant gehalten wird, ist eine hypsochrome Verschiebung sowie eine leichte Verminderung der Intensität der CT-Bande **I** von **2** zu beobachten (Abb. 4-163):

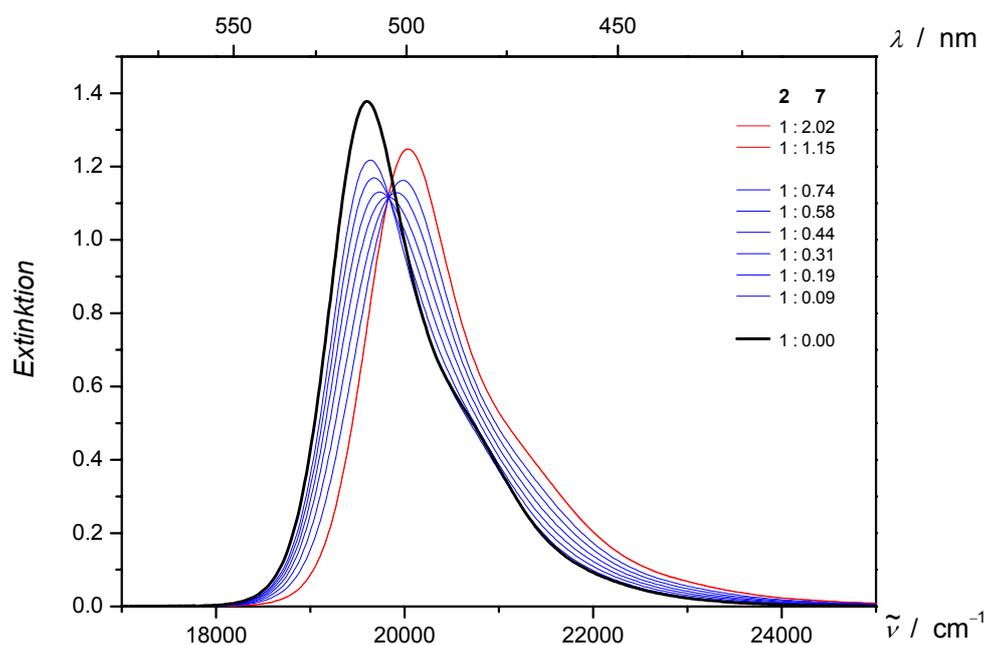


Abb. 4-163: UV/VIS-Spektren der Bande **I** des Merocyanines **2** (—) bei der Titration mit dem Hamilton-Rezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K. Die Bande **III** des Rezeptors **7** ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Diese Veränderungen zeigen sich auch am Farbumschlag der Probe von rosa zu gelb bei Erhöhung der Konzentration des Wirtes. Dabei zeigt die Probe mit Rezeptor **7** wiederum eine erheblich bessere Stabilität, von über sechs Wochen gegenüber der Bestrahlung mit Sonnenlicht und im EOA-Spektrometer. Der reine Farbstoff **2** zersetzt sich hingegen innerhalb eines Tages zu mehr als 30 %. Außerdem deutet das Vorliegen eines isosbestischen Punktes bei 505 nm darauf hin, dass ein Gleichgewicht zwischen zwei Spezies, dem unkomplexierten Gast **2** und seinem Komplex **2**·**7**, in Lösung vorliegt. Wiederum zeigt analog zur Titration des Gastes **2** mit dem Diacyldiaminopyridin **11** das Spektrum der Stammlösung des Gastes eine Abweichung.

Ganz im Gegensatz dazu verändert sich die Absorptionsbande des Merocyanines **2-Me** in Toluol bei 298 K fast nicht, selbst bei einem Überschuss des Rezeptors **8** von 1:10 (Abb. 4-164).

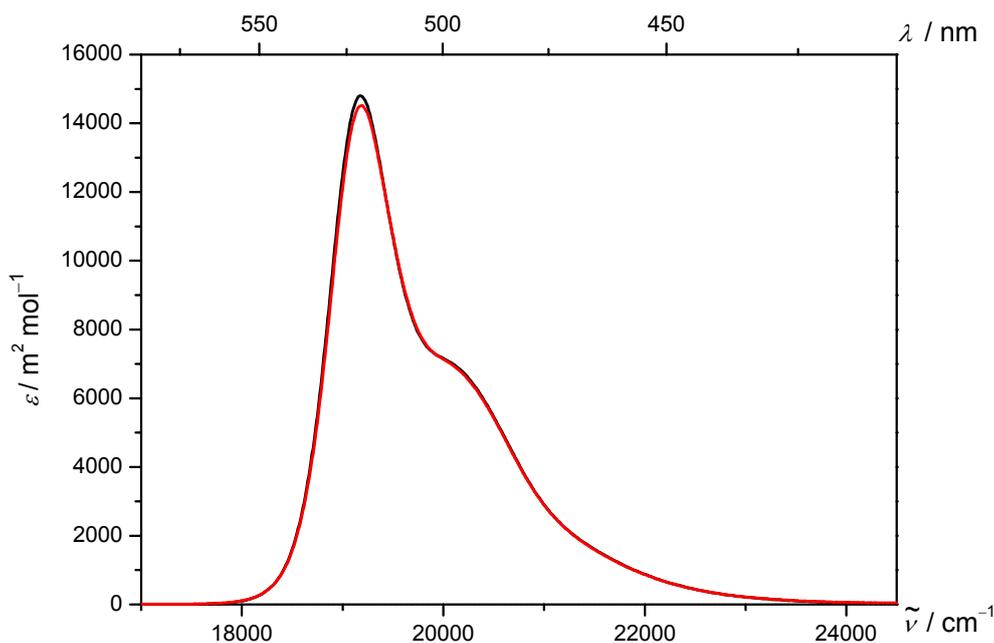


Abb. 4-164: UV/VIS-Spektren der Bande I des Merocyanines **2-Me** (—) und einer Mischung von **2-Me** mit **8** im Verhältnis 1:10 (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Dies ist ein eindeutiger Beweis, dass eine Wechselwirkung zwischen Gast **2** und Rezeptor **7** durch die Akzeptor-Gruppe des Merocyanines auftritt, die durch die Substitution der Protonen

am Barbital im Fall der Verbindung **2-Me** verhindert wird. Die gleichen Ergebnisse für die anderen geschützten Merocyanine finden sich in den Forschungsarbeiten.^[207, 208]

Durch eine Regression nach Gl. (12.54) lässt sich die Assoziationskonstante entsprechend Abb. 4-165 zu $K_{\text{Ass}} = (2.7 \pm 5.4) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 499 nm bestimmen und liegt damit in der Größenordnung der Befunde von R. Schmidt^[123]:

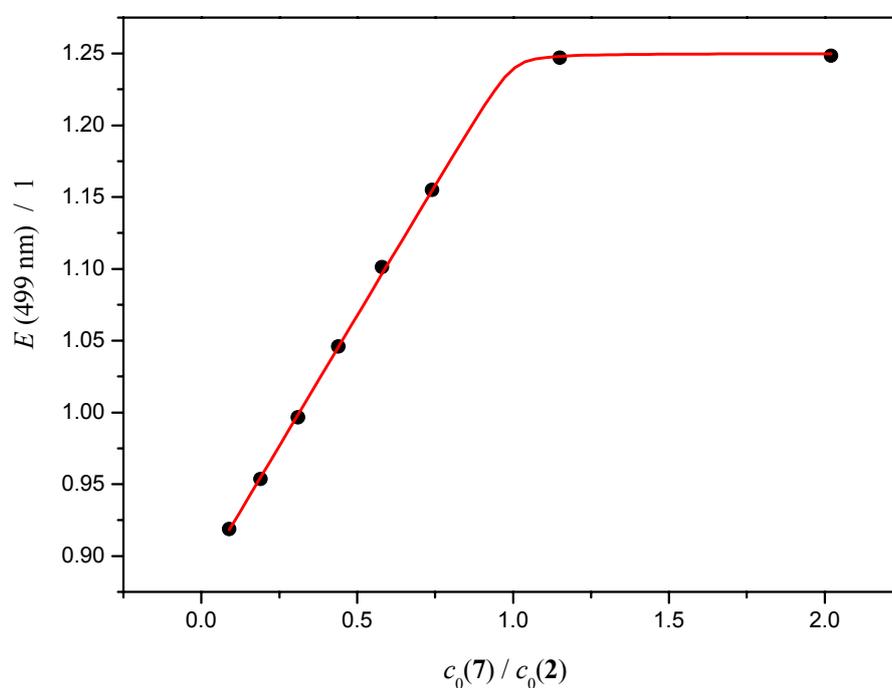


Abb. 4-165: Extinktion bei 499 nm (●) der UV/VIS-Spektren der Titration des Gastes **2** mit Rezeptor **7** sowie die multilineare Anpassung (—) nach Gl. (12.54), gemessen in Toluol bei 298 K.

Unter diesen Bedingungen sind selbst bei equimolaren Mischungen von Gast und Wirt bei Konzentrationen im Bereich von $c < 10^{-6} \text{ M}$ höchstens 5 % der Verbindungen nicht komplexiert (Abb. 4-166).

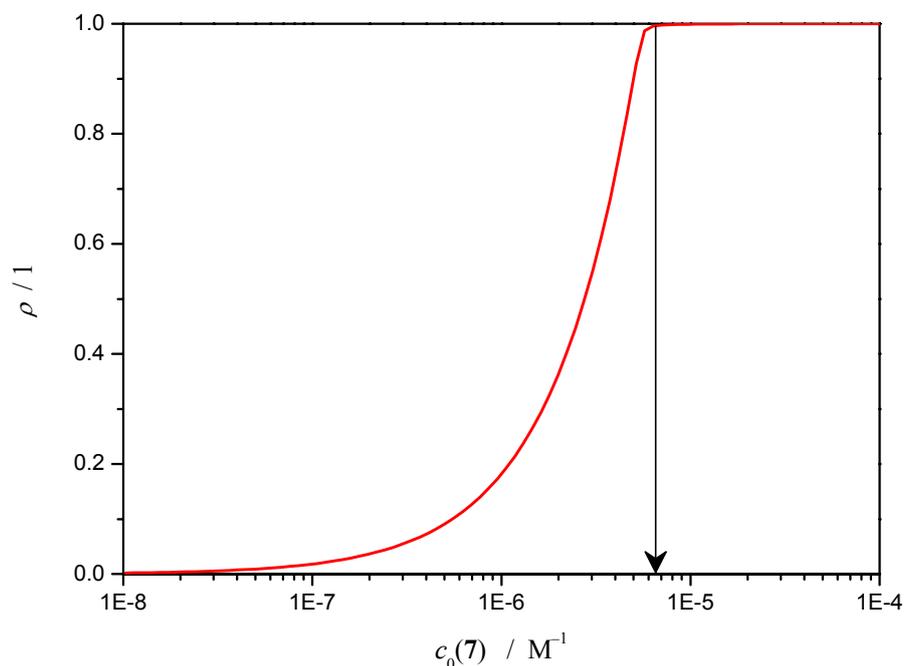


Abb. 4-166: Assoziationsgrad ρ der Gast-Moleküles **2** ($c_0(\mathbf{2}) = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) in Abhängigkeit der Konzentration $c_0(\mathbf{7})$ des Rezeptors **7** für eine Assoziationskonstante $2.7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$ (—).

Da sich das Absorptionsspektrum ab einem Mischungsverhältnis von 1:1 nicht mehr ändert, ist davon auszugehen, dass sich in Lösung unter den gewählten Bedingungen nur der Komplex **2**⋯**7** ausbildet und es keine höheren Assoziate gibt. Dies konnte auch anhand von $^1\text{H-NMR}$ Messungen ausgeschlossen werden.^[152]

Dementsprechend wurden sowohl für die optischen als auch die elektrooptischen Untersuchungen im weiteren Verlauf nur equimolare Mischungen der Gast- und Wirt-Moleküle in Toluol untersucht, aber jeweils auf das Vorliegen unterschiedlicher Spezies überprüft. Allerdings können sich mit den Hamiltonrezeptoren **7** und **8** wie beim Rezeptor **11** unterschiedliche Komplexe mit den unsymmetrischen Gast-Molekülen **2**, **3**, **4**, und **13** ausbilden (Abb. 4-167):

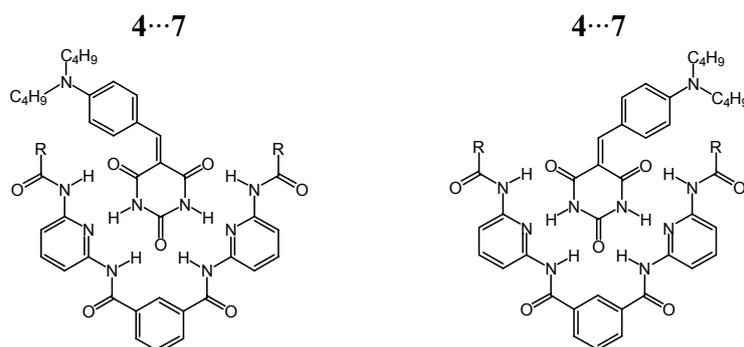


Abb. 4-167: Schematische Darstellung zweier möglicher Ausbildungen des Komplexes **4...7** mit gleichen Eigenschaften.

Allerdings sollten die unterschiedlichen Komplexe mit den Hamiltonrezeptoren keine unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften besitzen und somit sowohl bei der UV/VIS- als auch bei der EOA-Spektroskopie die gleichen Resultate liefern. Die Veränderung der UV/VIS-Spektren aller Komplexe der Gast-Moleküle mit dem Hamiltonrezeptor **7** bei equimolarer Mischung in Toluol bei 298 K sind in Tabelle 4-75 zusammengestellt:

Tabelle 4-75: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziante mit **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I	2	2...7	3	3...7	4	4...7
λ_{\max} / nm	510.0	499.0	481.2	489.9	462.8	486.2
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	19607.8	20040.1	20781.4	20412.3	21607.6	20567.7
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.8	10680.9	9680.8	10672.3	7412.9	9083.0
μ_{ag} / 10^{-30}C m	29.9	29.9	25.7	27.0	27.5	30.0

Bande I	13	13...7	5	5...7	6	6...7
λ_{\max} / nm	463.0	472.4	378.2	373.3	379.2	374.7
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	21598.3	21168.5	26441.0	26788.1	26371.3	26688.0
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	7949.5	8565.3	5097.4	4619.0	5106.9	5018.8
μ_{ag} / 10^{-30}C m	27.5	29.2	21.3	20.2	21.4	21.2

Entsprechende Befunde finden sich ebenfalls bei der Untersuchung der Merocyanine in Wechselwirkung mit dem Rezeptor **8**, welche im Anhang 7.5.12, S. 803 zusammengestellt sind.

Die Richtung und Größe der Bandenverschiebung der CT-Bande **I** des Gast-Moleküles ist wiederum abhängig vom Produkt der Dipoldifferenz und dem Grundzustandsdipolmoment des Gast-Moleküles und zeigt einen linearen Zusammenhang (Abb. 4-168):

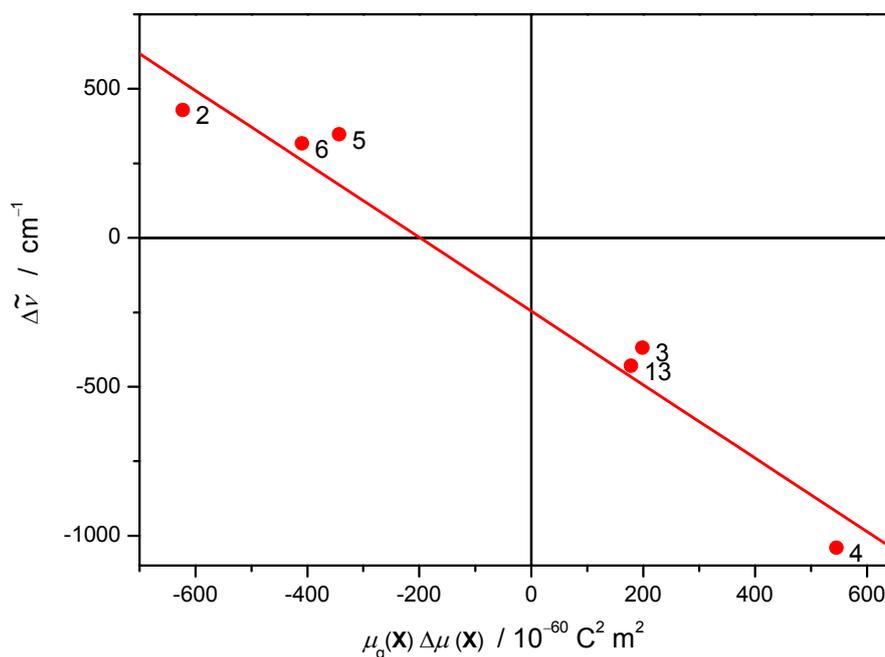


Abb. 4-168: Veränderung der Lage der Bande **I** ($\Delta\tilde{\nu}$) bei Assoziation mit Rezeptor **7** der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g mit linearer Anpassung (—).

Allerdings ist sowohl der Betrag des Achsenabschnitts als auch der Steigung größer als bei den Befunden von **11** (vgl. Abb. 4-122). Eine detaillierte Diskussion dieses Zusammenhangs wird in Kapitel 4.7.10, S. 617 im Vergleich und als Überblick zu ähnlichen Effekten bei anderen Rezeptoren diskutiert.

Mittels elektrooptischer Absorptionsmessung lässt sich durch den Vergleich der Polarität von Komplexen mit der ihrer Bausteine Informationen über ihre Struktur gewinnen. Wie schon

im obigen Abschnitt erläutert, verändert sich die Bande **I** der Gast-Moleküle bei Zugabe von Hamiltonrezeptoren - abgesehen von einer kleinen Verschiebung und Intensitätsänderung - nur geringfügig. Damit sollte die Orientierung des Dipolübergangsmoments zum Dipolmoment des Gastes erhalten bleiben. Die Bande **III** des Hamiltonrezeptors steht diesmal für die Auswertung auf Grund des equimolaren Mischungsverhältnisses von Wirt und Gast und der nur geringen Überlagerung mit der Bande **I** ebenfalls zur Verfügung.

Betrachtet man die Messgröße $L \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ des Komplexes **5**·**7** im Vergleich zu der des Gast-Moleküles **5** in Toluol bei 298 K, so lässt sich trotz Abnahme des Extinktionskoeffizienten eine deutliche Vergrößerung des Elektrodichroismus beobachten (Abb. 4-169):

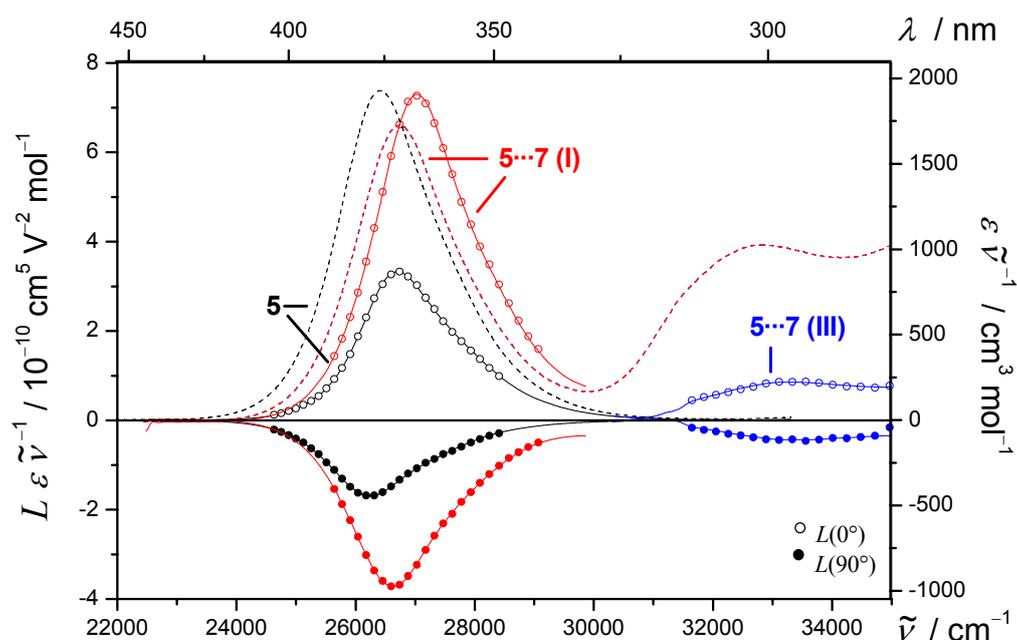


Abb. 4-169: EOA- (**5**: ○, ●; **5**·**7**: Bande **I**: ○, ●; Bande **III**: ○, ●) und UV/VIS-Spektren (**5**---, **5**·**7**---) des Merocyanines **5** und seines Assoziates mit Rezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Hinzu kommt, dass für die Bande **III** des Hamiltonrezeptors im Gegensatz zum Komplex **19b**·**8** auswertbare Signale vorliegen und dadurch eine weitere Information über den Komplex

gewonnen werden kann. Noch deutlicher zeigt sich die Vergrößerung des Grundzustandsdipolmoments beim Vergleich der Linearkombination $L_p^{t,u}$ (Abb. 4-170):

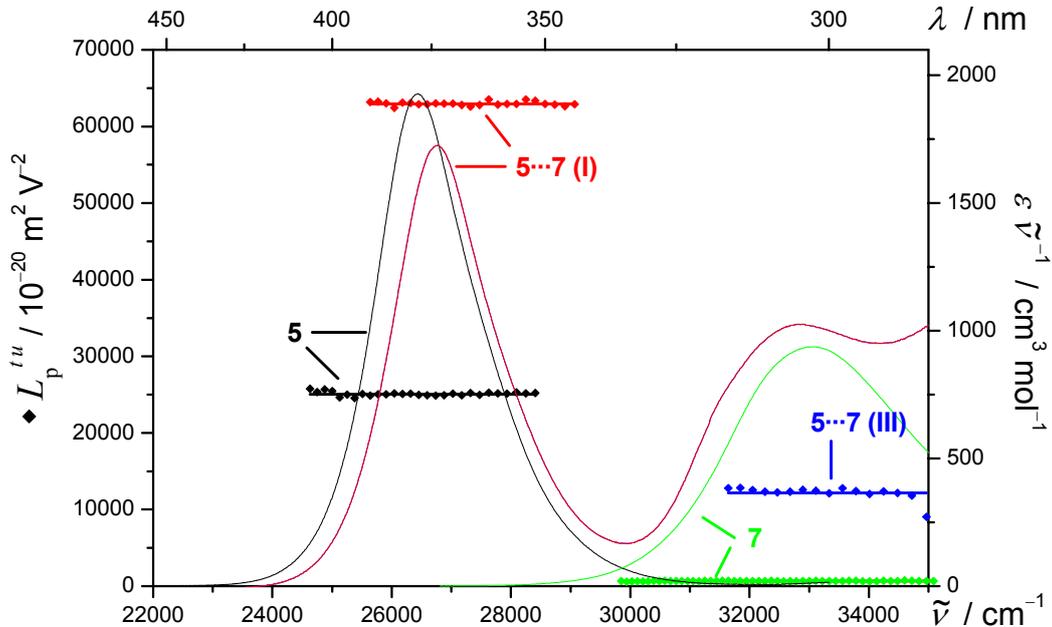


Abb. 4-170: $L_p^{t,u}$ (5: \blacklozenge ; 7: \blacklozenge ; 5...7: Bande I: \blacklozenge , Bande III: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (5—, 7—, 5...7—) des Merocyanines **5**, des Rezeptors **7** und ihres Assoziates, gemessen in Toluol bei 298 K.

Vergleichbare Beobachtungen lassen sich für die Assoziat der anderen Gast-Moleküle in Wechselwirkung mit den Rezeptoren **7** und **8** finden und sind mit der detaillierten elektrooptischen Analyse im Anhang 7.5.9, S. 751 zusammengestellt.

Die unterschiedlichen $(E^i - 6D^i)$ des Komplexes **5...7** für die Banden **I** und **III** verdeutlichen die unterschiedliche Orientierung der Dipolübergangsmomente zum Dipolmoment des Assoziates. Demzufolge muss $\alpha^{\text{III}} > \alpha^{\text{I}}$ sein und es lässt sich eine untere Grenze für α^{III} durch α^{I} (Gl. (4.90)) abschätzen (Tabelle 4-76):

Tabelle 4-76: α_I^{\parallel} aus der Analyse der EOA-Spektren der Banden **I** und **III** Assoziat der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** mit dem Rezeptor **7** (1:1), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	α_I^{\parallel} / °
2 ··· 7	48.3
3 ··· 7	- ^{*)}
4 ··· 7	- ^{*)}
13 ··· 7	46.7
5 ··· 7	46.2
6 ··· 7	47.8

^{*)}Keinen auswertbaren Messsignale im Bereich der Bande **III**.

Alle Komplexe **X**···**7**, die im Bereich der Bande **III** auswertbare Messsignale lieferten, weisen α_I^{\parallel} gleicher Größe auf, so dass von einer ähnlichen Komplexstruktur ausgegangen werden kann. Da jeweils der Orientierungseffekt der Bande **III** positiv ist - $(E - 6D) > 0$ - muss α^{III} zwischen ca. 47-54.7° liegen. Lediglich bei den Gast-Molekülen **3** und **4** konnte im Bereich **III** des Hamiltonrezeptors kein Messsignal ausreichender Größe gefunden werden, so dass hier von einer Orientierung des Dipolübergangsmoments nahe des magischen Winkels von 54.7 ° ausgegangen werden kann (vgl. Abb. 4-161).

Für μ_g^{\parallel} ergeben sich bei der Analyse der Bande **I**, wie schon auf Grund der Linearkombination $L_p^{t,u}$ erwartet, deutliche Vergrößerungen bei Komplexierung mit dem Hamiltonrezeptor **7**, die im Mittel $18.9 \cdot 10^{-30}$ C m betragen und damit von der gleichen Größe wie das Dipolmoment eines Konformers A-cis nach AM1 bzw. DFT sind (Tabelle 4-77, vgl. Tabelle 4-68).

Tabelle 4-77: Dipolmomente des Grundzustands (μ_g^{\parallel}) aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich mit ihrem Assoziat mit dem Rezeptor **7** (1:1), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{7})$ / 10^{-30} C m	Δ / 10^{-30} C m
2	45.3 ± 0.2	65.5 ± 0.3	20.2
3	25.7 ± 0.3	46.9 ± 0.5	21.2
4	23.3 ± 0.4	40.4 ± 0.5	17.1
13	22.2 ± 0.2	42.0 ± 2.0	19.8
5	31.5 ± 0.1	50.0 ± 0.1	18.5
6	34.4 ± 0.1	51.1 ± 0.2	16.7

Dieser Zuwachs im Grundzustandsdipolmoment ist weitestgehend auf die Fixierung einer einzigen polaren Rezeptor-Konformation entsprechend der Struktur A-cis zurückzuführen, wie sie sich durch Ausbildung von sechs Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Gast ergibt. Anteilig können weitere Beiträge durch die Ladungsverschiebung auf Grund der Wasserstoffbrückenbindungen bzw. die Polarisierbarkeit des Moleküles hinzukommen. Wie bei den Komplexen des Rezeptors **11** findet sich eine Verminderung der Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ (Tabelle 4-78):

Tabelle 4-78: Dipoldifferenz ($\Delta\mu^{\parallel}$) aus der Analyse der EOAM der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Rezeptor **7** (1:1), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{7})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\Delta$ / 10^{-30} C m
2	-13.0 ± 0.2	-18.8 ± 0.4	-5.8
3	6.2 ± 0.3	2.5 ± 0.5	-3.7
4	23.4 ± 0.7	21.7 ± 0.8	-1.7
13	7.2 ± 0.2	5.4 ± 5.3	-1.8
5	-10.9 ± 0.2	-14.5 ± 0.2	-3.6
6	-11.9 ± 0.2	-13.7 ± 0.4	-1.8

Bei einem Vergleich der Steigungen $V^{L0/L90}$ bzw. der Quotienten $Q^{L0/L90}$ von Gast-Molekül und ihren Assoziaten mit dem Rezeptor **7** sind durchaus größere Veränderungen zu beobachten (Tabelle 4-79, Tabelle 4-80).

Tabelle 4-79: Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **7** (1:1), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$V^{L0/L90}$ (X) / 1	$V^{L0/L90}$ (X...7) / 1
2	3.43 ± 0.01	2.70 ± 0.11
3	2.49 ± 0.10	1.43 ± 0.09
4	2.80 ± 0.01	3.41 ± 0.08
13	2.57 ± 0.01	2.05 ± 0.30
5	3.05 ± 0.01	3.99 ± 0.02
6	3.34 ± 0.01	2.90 ± 0.04

Sie lassen sich qualitativ durch die Tatsache erklären, dass sich das Gesamtdipolmoment durch die Beiträge der Diacyldiaminopyridin-Einheiten nicht mehr in der Ebene des π -Systems der Gast-Moleküle befindet und somit ein deutlicher Winkel zwischen allen beteiligten Momenten vorliegt.

Tabelle 4-80: Parameter $Q^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **7** (1:1), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$Q^{L0/L90}$ (X) / 1	$Q^{L0/L90}$ (X...7) / 1
2	1.08 ± 0.00	0.94 ± 0.05
3	0.89 ± 0.04	0.54 ± 0.04
4	0.96 ± 0.00	1.08 ± 0.03
13	0.91 ± 0.00	0.77 ± 0.13
5	1.01 ± 0.00	1.17 ± 0.01
6	1.06 ± 0.00	0.98 ± 0.02

Allerdings ist durch die kleinen Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\text{II}}$ bei den Gast-Molekülen **3** und **13** die Genauigkeit der Werte fraglich. Dies könnte ein Indiz sein, dass die Dipolmomente von Rezeptor und Gast nicht parallel angeordnet sind und somit die optische Anregung mit der damit verbundenen Dipoldifferenz zu einem Winkel zwischen μ_{g} und $\Delta\mu$ führt. Für eine detaillierte Analyse ist jedoch die Zahl der Unbekannten zu groß.

Geometrieoptimierungen der Komplexe mit Gast-Molekülen wurden nur in Ausnahmefällen mit DFT durchgeführt, da die Anzahl der Atome zu sehr langen Rechenzeiten bei der Optimierung führen. Sie wurden dementsprechend nur mit semi-empirischen AM1-Rechnungen vorgenommen und zeigen in der Übereinstimmung mit der EOA-Spektroskopie ebenfalls eine deutliche Zunahme des Dipolmoments im Grundzustand:

Tabelle 4-81: Dipolmomente des Grundzustands $\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}$, bestimmt nach der Geometrieoptimierung der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5/6** und **13** und ihrer Assoziante im mit dem Rezeptor **7** mittels AM1.

AM1	$\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{7})$ / 10^{-30} C m	Δ^{AM1} / 10^{-30} C m	Δ^{EOAM} / 10^{-30} C m
2	42.5	64.8	22.3	20.2
3	20.9	38.1	17.2	21.2
4	20.3	37.1	16.8	17.1
13	23.6	43.4	19.8	19.8
5/6	36.7	56.8	20.1	17.6

Allerdings wird durch die mit MOPAC bestimmten Orientierungen der Dipolmomente zu den Dipolübergangsmomente im Komplex deutlich, dass auf Grund des Partialmomentes des Hamiltonrezeptors $\mu_{\text{g}}^{\text{H}}$ das Gesamtdipolmoment der Komplexes $\mu_{\text{g}}^{\text{K}}$ nicht mehr in der Ebene des π -Systems des Gast-Moleküles, und seinem Dipolmoment $\mu_{\text{g}}^{\text{G}}$ bzw. Dipolübergangsmoment $\mu_{\text{ag}}^{\text{G}}$ liegt (Abb. 4-171):

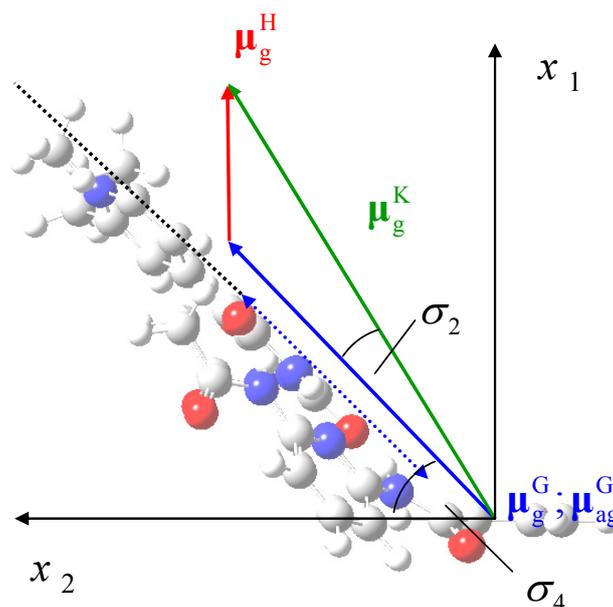


Abb. 4-171: Schematische Darstellung der Orientierung der Partialmomente des Assoziates 5...7 sowie ihrer Addition zum Gesamtdipolmoment.

Die Darstellung der durch MOPAC optimierten Komplex-Geometrien finden sich im Anhang 7.6.3, S. 909ff. Die Dipolübergangsmomente wurden mit MOPAC auf Basis von MOS-F INDO/S berechnet.

Tabelle 4-82: Die Winkel σ_4 , φ_1 , φ_2 und α der mittels AM1-Rechnungen optimierten Strukturen der Assoziare der Gast-Moleküle 2, 3, 4, 5/6 und 13 und des Rezeptors 7.

AM1	σ_4 /°	α^{AM1} /°	$\varphi_1^{\text{AM1}} / \varphi_2^{\text{AM1}}$ /°
2...7	47	8	33.3 324.1
3...7	51	13	35.4 326.4
4...7	45	19	35.4 325.4
13...7	46	22	32.3 324.6
5/6...7	43	14	34.0 325.6

Da die Diacyldiaminopyridin-Einheiten nicht in derselben Ebene wie das Gast-Molekül liegen, kommt es zu dieser Abhängigkeit von α^G bei der Bestimmung des Dipolmoments. Die den Komplex definierenden Winkel lassen sich aus den geometrieoptimierten Strukturen der Komplexe bestimmen zu (Tabelle 4-82).

In Abhängigkeit der Dipolmomente der Gäste in Relation zu den Partialmomenten der Rezeptor-Konformation sowie den sterischen Wechselwirkungen des Gast-Moleküles mit dem Hamiltonrezeptor je nach seiner Raumerfüllen, kommt es zu kleinen Unterschieden bei den Winkeln σ_4 und α^{AM1} , wohingegen φ_1^{AM1} und φ_2^{AM1} nahezu bei allen Komplexen gleich sind.

Für die Abschätzung des Beitrags des Hamiltonrezeptors in der fixierten Bindungsgeometrie kann man das Dipolmoment des Komplexes **19b**···**7** verwenden. Das Cyanurat **19b** besitzt nur ein kleines Dipolmoment und dient in diesem Fall zur Beschreibung, stellvertretend für die polaren Gast-Moleküle, der Veränderung des Dipolmoments der Konformation auf Grund der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung. Der Vergleich zwischen μ_g^{AM1} des Assoziates **19b**···**7** und einem Rezeptor gleicher Struktur spiegelt die Unterschiede wider (Tabelle 4-83, vgl. Anhang 7.6.3.6, S. 919):

Tabelle 4-83: Die Winkel σ_4 , φ_1 , φ_2 und Dipolmoment μ_g^{AM1} der mittels AM1-Rechnungen optimierten Strukturen des Gast-Moleküles **19b**, des Rezeptor **7** und ihres Assoziates.

AM1	$\mu_g^{AM1}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	σ_4 / °	$\varphi_1^{AM1} / \varphi_2^{AM1}$ / °	
19b	2.4	-	-	-
7 A-cis	18.6	-	35.4	324.6
19b ··· 7	21.2	45	35.4	324.6

Die Winkel σ_4 , φ_1 und φ_2 des Komplexes **19b**···**7** entsprechen dem der Assoziates von Komplexe mit Merocyaninen **X**···**7**. Entsprechend dem Vektormodell der Komplexe der Gast-Moleküle mit dem Rezeptor **11** (vgl. Kapitel 4.7.2.1, S. 365) lässt sich eine Abschätzung der Winkel σ_2 und α

mit der Näherung treffen, dass das Dipolmoment des Hamiltonrezeptors in der fixierten Konformation dem des Assoziates **19b**·**7** mit $21.2 \cdot 10^{-30}$ C m entspricht (Tabelle 4-84):

Tabelle 4-84: Die Winkel σ_2 und α der im Rahmen des Vektormodells analysierten Daten der Elektrochromie der Assoziates **X**·**7**.

Modell	σ_2 /°	α /°
2 · 7	6.8	5.2
3 · 7	0.0	0.0
4 · 7	23.6	15.4
13 · 7	14.3	10.7
5 · 7	15.0	12.5
6 · 7	17.9	4.9

Lediglich beim Gast **3** kommt es zu größeren Unterschieden, die vermutlich auf die sterischen Wechselwirkungen des erheblich gewinkelten Merocyanines und der Bindungsdomäne zurückzuführen sind.

Da die Werte für α zwischen dem Dipolübergangsmoment der Bande **I** und dem Gesamtdipolmoment des Komplexes unter 16° liegen entsprechen die durch EOA-Spektroskopie bestimmten μ_g^{\parallel} zu 92 % den tatsächlichen Werten (vgl. Kapitel 2.4.6, S.64).

Will man nun die Geometrie des Hamiltonrezeptors mit assoziiertem Gast im Rahmen des Vektormodells (vgl. Abb. 4-148) untersuchen, so reicht es aus, sich auf eine disrotatorische ($\varphi_1 = -\varphi_2$) Verdrehung der Bindungsdomänen zu beschränken. Das Dipolmoment des Rezeptors lässt sich damit vereinfacht nur noch in Abhängigkeit eines Winkels φ beschreiben:

$$\boldsymbol{\mu}_g^7 = \mu_g^{11} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \sin \varphi \\ 3/2 \cos \varphi - 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (12.91)$$

wobei sich sein Dipolmomentsvektor μ_g^7 auf Grund der erzwungenen C_s -Symmetrie immer in der x_1, x_2 -Ebene befindet. Sein Betrag ergibt sich zu:

$$|\mu_g^7| = \frac{1}{2} \mu_g^{11} \sqrt{13 - 6 \cos \varphi - 3 \cos^2 \varphi}, \quad (12.92)$$

und zeigt den in Abb. 4-151 gezeigten Verlauf

Zur vorerst einfachen Diskussion der Problematik wird der Komplex 5...7 gewählt, da er für jegliche Ausbildung des Assoziates auf Grund der C_{2v} -Symmetrie des Gast-Moleküles eine Spiegelebene, die x_1, x_2 -Ebene, aufweisen sollte (Abb. 4-172):

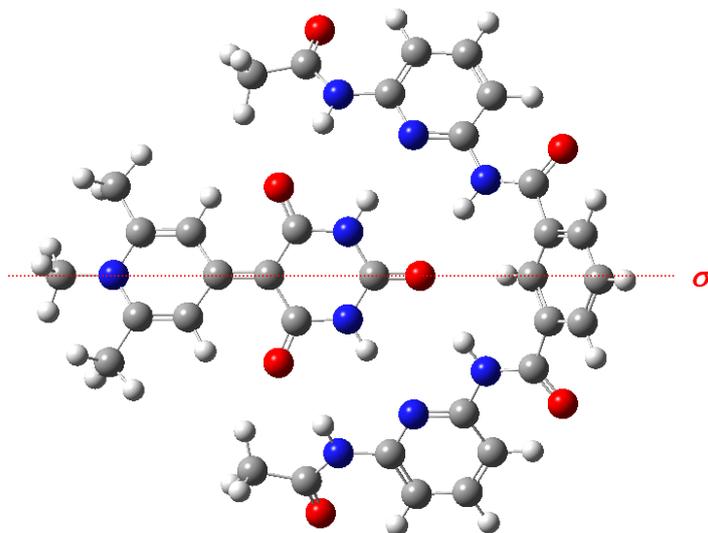


Abb. 4-172: Mittels AM1-Rechnungen optimierte Struktur des Komplexes 5...7 mit Spiegelebene σ .

In Abb. 4-173 ist veranschaulicht, wie sich die Dipolmomente μ_g^i zum Gesamtdipolmoment μ_g^K des Komplexes addieren und wie sich die Orientierung der Dipolübergangsmomente μ_{ag}^i der einzelnen Chromophore relativ zu μ_g^K gestalten:

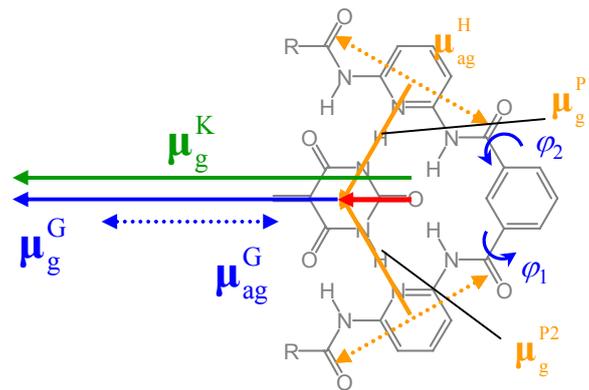


Abb. 4-173: Schematische Darstellung der Orientierung der Dipol- und Übergangsdipolmomente im Rahmen des Vektormodells bei den Komplexen des Typs 5...7.

Unter der Bedingung, dass die Diacyldiaminopyridin-Einheiten als eigenständige Chromophore des Komplexes fungieren und mit Dipolmoment des Gast-Moleküles 5:

$$\boldsymbol{\mu}_g^5 = \mu_g^5 \begin{pmatrix} \sin \sigma_4 \\ \cos \sigma_4 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (12.93)$$

ergibt sich für das Gesamtdipolmoment des Komplexes 5...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ folgende Beziehung:

$$\boldsymbol{\mu}_g^{5...7} = \boldsymbol{\mu}_g^7 + \boldsymbol{\mu}_g^5 = \begin{pmatrix} -\mu_g^{11} \sqrt{3} \sin \varphi + \mu_g^5 \sin \sigma_4 \\ \mu_g^{11} (3/2 \cos \varphi - 1/2) + \mu_g^5 \cos \sigma_4 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (12.94)$$

Dabei stellt sich die Abhängigkeit des Betrags des Dipolmoments des Komplexes 5...7 in Abhängigkeit der beiden Winkel σ_4 und φ wie folgt dar:

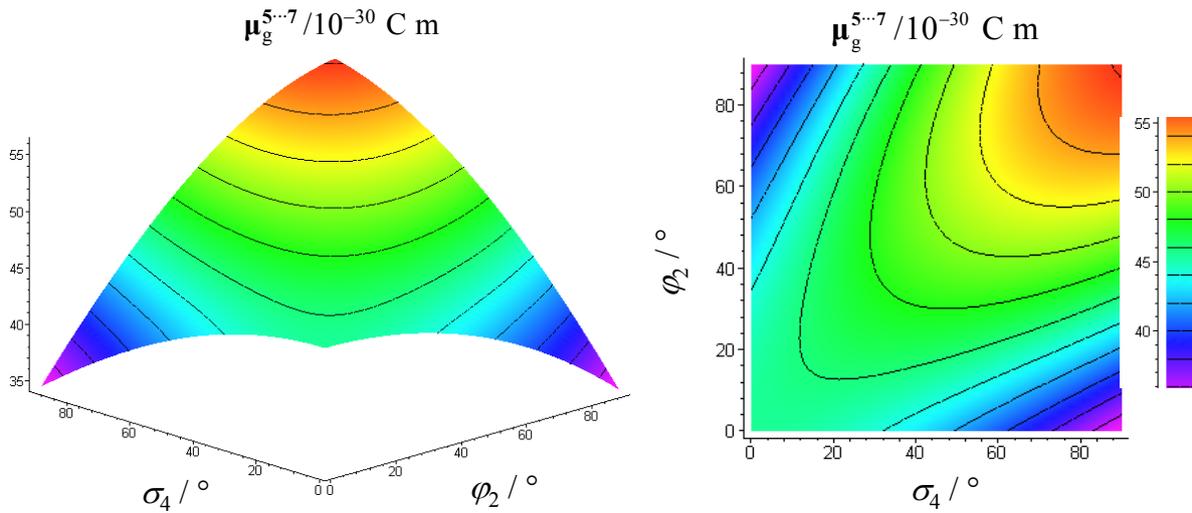


Abb. 4-174: Betrag des Dipolmoments im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 5 \cdots 7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{5\cdots 7}|$ sind durch Farbe bzw. Linien angezeigt.

Die Winkel σ_4 und φ wurden hierbei nur in einem Bereich von 0° bis 90° variiert, da Geometrien mit Winkeln größer 90° auf Grund der Größe des Barbitals keine Möglichkeiten zur Ausbildung von sechs Wasserstoffbrückenbindungen mehr haben.

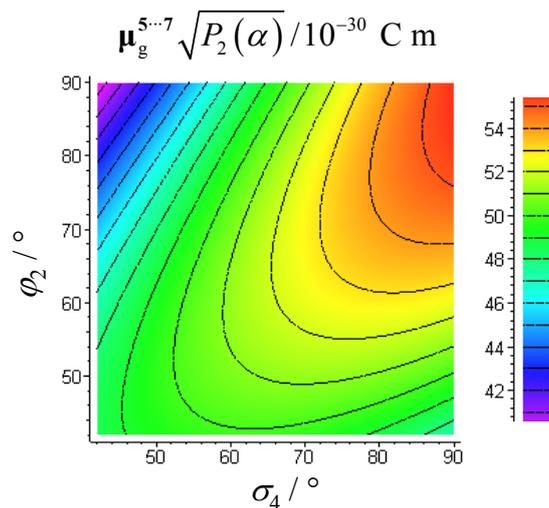


Abb. 4-175: Betrag von $\mu_g^{5\cdots 7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 5 \cdots 7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{5\cdots 7} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien angezeigt.

Im Rahmen des Vektormodells lassen sich unter der gerechtfertigten Annahme $\mu_{\text{g}}^5 \parallel \mu_{\text{ag}}^5$ für den Gast **5**, die Winkel α durch Gl. (12.93) und Gl. (12.94), und somit auch $\mu_{\text{g}}^{5\cdots 7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ in Abhängigkeit von σ_4 und φ berechnen (Abb. 4-175)

Nach der Analyse des EOA-Spektrums dieses Komplexes **5**⋯**7** erhält man ein Dipolmoment $\mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{5}\cdots\mathbf{7}) = 50.0 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$, so dass σ_4 und φ mindestens 40° sein müssen.

Untersucht man die Orientierung α^{III} des Dipolübergangsmoments $\mu_{\text{ag}}^{\text{II}}$ einer der beiden Bindungsdomänen im Hamiltonrezeptor, welches sich nach Gl. (12.76) mit:

$$\eta = 60^\circ \quad \gamma = 330^\circ$$

senkrecht zu $\mu_{\text{g}}^{\text{II}}$ konstruieren lässt, in Bezug auf das Gesamtdipolmoment $\mu_{\text{g}}^{5\cdots 7}$ so erhält man folgende Abhängigkeit von σ_4 und φ (Abb. 4-176):

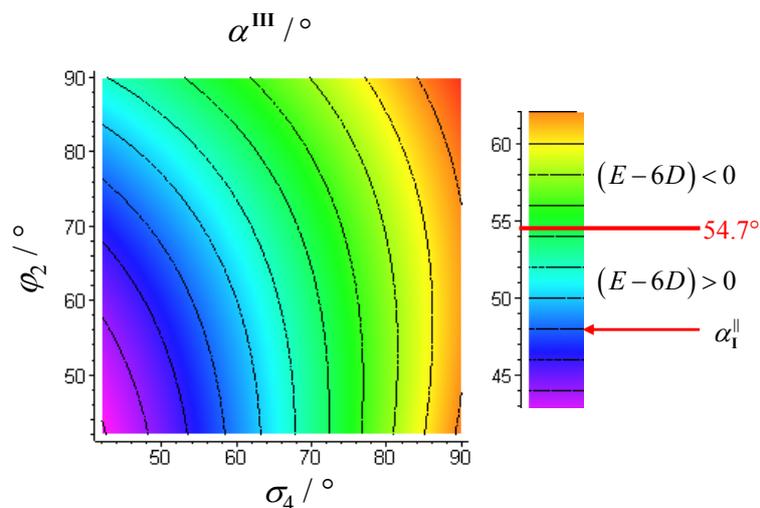


Abb. 4-176: Winkel α^{III} im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **5**⋯**7** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^{III} sind durch Farbe bzw. Linien angezeigt.

Durch die Elektrochromie der Bande III (Tabelle 4-76, S. 433) und die dadurch gewonnen Grenzen für α_1^{\parallel} :

$$46^\circ \leq \alpha_1^{\parallel} \leq 54.7^\circ$$

In diesen Intervallbereichen lässt sich α^{I} ebenfalls bestimmen.

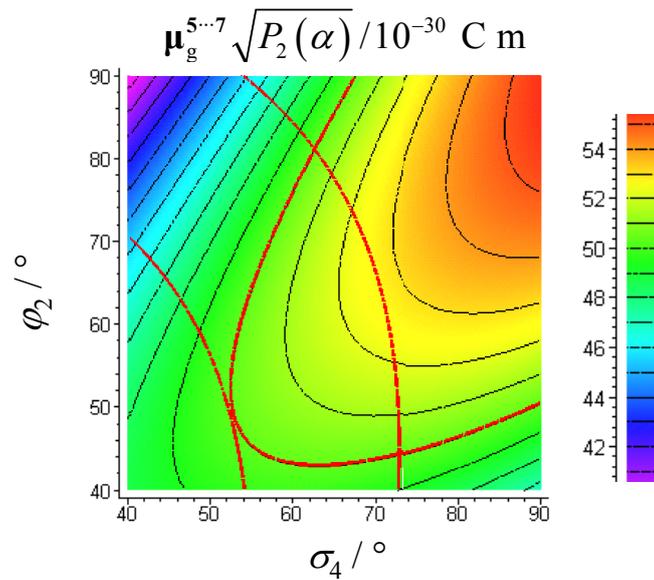


Abb. 4-177: Betrag von $\mu_g^{5\cdots 7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 5...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{5\cdots 7} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

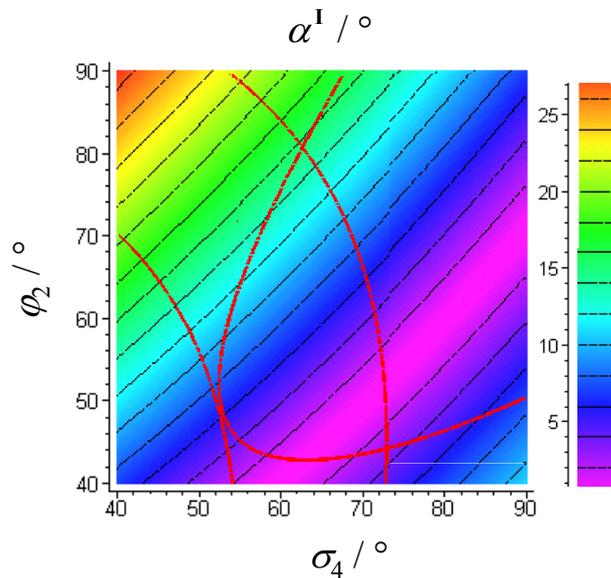


Abb. 4-178: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 5...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

lässt sich im Vergleich mit $\mu_g^{5\cdots7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ (Abb. 4-175 \rightarrow Abb. 4-177) ein Bereich abgegrenzen, in dessen Grenzen das Vektormodell eine Lösung für die experimentellen Daten der Elektrochromie des Komplexes **5** \cdots **7** bietet.

Damit lassen sich Intervalle abschätzen, in denen das Vektormodell sinnvolle Lösungen entsprechend den Befunden der EOA-Spektroskopie liefert. Diese lassen sich mit den aus AM1-Rechnungen gewonnenen Werten vergleichen:

Tabelle 4-85: Vergleich der durch EOA-Spektroskopie, AM1-Rechnungen und mit Hilfe des Vektormodells gewonnenen geometrischen Parameter und Dipolmomente des Komplexes **5** \cdots **7**.

5 \cdots 7	Vektormodell	AM1	EOAM
σ_4 / °	54...72	43	-
φ / °	42...81	34	-
α^I / °	0...16	14	-
α^{III} / °	46...54.7	-	46...54.7 ^{*)}
μ_g^7 / 10^{-30} C m	18.5...24.1	21.2	18.5 ^{*)}
$\mu_g^{5\cdots7}$ / 10^{-30} C m	50.0...53.5	56.8	50.0 ^{*)}

^{*)} α_1^{\parallel} , Δ bzw. μ_g^p (Tabelle 4-76, Tabelle 4-77)

Die eben ausführlich diskutierte Analyse des Komplexes **5** \cdots **7** mit Hilfe des Vektormodells lässt sich für die Komplexe der anderen Gast-Moleküle analog durchführen und ist im Anhang 7.5.11.1 S. 798 dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass bei allen Analysen der Komplexe C_s -Symmetrie vorausgesetzt wurde und somit die Auswertung bei den unsymmetrischen Gast-Molekülen nur in erster Näherung erfolgte. Diese Problematik wird am Beispiel des Assoziates des Merocyanines **3** deutlich, für den sich im Rahmen des Vektormodells keine Lösung bestimmen ließ. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 4-86 zusammengestellt:

Tabelle 4-86: Ergebnisse der Analyse der Assoziat der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** mit dem Hamiltonrezeptor **7** in Toluol beim 298 K im Rahmen des Vektormodells.

Vektormodell	σ_4 / °	φ / °	α^I / °	α^{III} / °	$\mu_g^{X\cdots 7}$ / 10^{-30} C m
2 ··· 7	60...72	50...82	0...12	48...54.7	65.5...66.8
3 ··· 7	-	-	-	54.7	46.9...49.5
4 ··· 7	45...74	30...80	0...20	46...54.7	40.4...44.0
13 ··· 7	61...73	50...72	0...14	46...54.7	42.0...43.2
5 ··· 7	52...72	42...81	0...16	46...54.7	50.0...53.5
6 ··· 7	44...72	24...88	0...19	46...54.7	51.0...55.5

Im Vergleich der Dipolmomente, die durch Elektrochromie bzw. AM1-Rechnungen bestimmt sowie mit Hilfe eines Vektormodells analysiert wurden, findet sich bei allen untersuchten Assoziaten der Gast-Moleküle mit dem Hamiltonrezeptor **7** gute Übereinstimmungen (Tabelle 4-87):

Tabelle 4-87: Dipolmomente der Assoziat der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** mit dem Hamiltonrezeptor **7** in Toluol beim 298 K im Rahmen des Vektormodells.

$\mu_g^{X\cdots 7}$ / 10^{-30} C m	EOAM ^{*)} / °	AM1 / °	Vektormodell / °
2 ··· 7	65.5 ± 0.3	64.8	65.5...66.8
3 ··· 7	46.9 ± 0.5	38.1	46.9...49.5
4 ··· 7	40.4 ± 0.5	37.1	40.4...44.0
13 ··· 7	42.0 ± 2.0	43.4	42.0...43.2
5 ··· 7	50.0 ± 0.1	56.8	50.0...53.5
6 ··· 7	51.1 ± 0.2	56.8	51.0...55.5

*) μ_g^{\parallel}

Es kann abschließend festgehalten werden, dass mit Hilfe der Elektrochromie eine Wechselwirkung zwischen Gast-Molekülen und den Hamiltonrezeptoren **7** und **8** in unpolaren Lösungsmitteln bestätigt werden konnte. Dabei wird aus einer Vielzahl an möglichen Konformationen des Rezeptors in Lösung eine einzige spezifische Konformation durch die Komplexierung mit dem Gast ausgebildet. Deren Struktur ist durch die Orientierung der Partialmomente der beiden Bindungsdomänen polar und führt zu kleinen optischen Veränderungen in der Absorptionsbande **I** des Gastes, wohingegen in der Elektrochromie eine erheblichen Steigerung des Dipolmoments im Grundzustand zu beobachten ist. Aus der Analyse der EOA-Spektren der beiden zugänglichen Banden **I** und **III** sowie mit Hilfe eines Vektormodells lassen sich Strukturen dieser Komplexe bestimmen, welche eine gute Übereinstimmung mit denen durch AM1-Rechnungen gefundenen Werten zeigen.

4.7.5 Nicht dimerisierende Rezeptoren **1** und **17** und ihre Analoga

Im Jahr 2004 gelang erstmals Dr. J. Schmidt im Rahmen seiner Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Würthner die Synthese von dipolaren Merocyaninen, welche durch eine kovalente Bindung mit einem Hamiltonrezeptor verbunden sind. Darauf aufbauend wurde eine Vielzahl ähnlicher Systeme in der Arbeitsgruppe synthetisiert und charakterisiert.^[123, 152, 247, 248] Der Rezeptor **1** stellt auf Grund seiner Barbitursäure als Akzeptor-Einheit des Merocyanines ein Modellsystem als Vorstufe für den Aufbau selbstaggregierender Moleküle zu dipolaren supramolekularen Komplexen dar (Abb. 4-179):

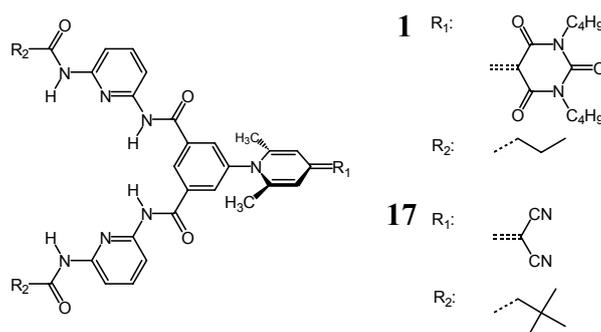


Abb. 4-179: Schematische Darstellung der Rezeptoren **1** und **17**.

Als wichtige Besonderheit besitzen alle dipolaren Rezeptoren in der 2,6-Position der Donor-Einheit des Merocyanines je eine Methylgruppe. Auf Grund der sterischen Wechselwirkung dieser Alkylgruppen mit den Protonen des Benzols des Hamiltonrezeptors sollte sich das Merocyanin nicht planar zum Benzol orientieren, wie bei Dr. J. Schmidt diskutiert wurde.^[152] Hierdurch soll einer antiparallelen Aggregation der hochpolaren Komplexe bzw. supramolekularen Strukturen entgegen gewirkt werden. Kristallstrukturen dieser polaren flexiblen Moleküle konnten bisher nicht erhalten werden. Der Rezeptor **1** wurde im Rahmen von Diplomarbeiten^[205, 206] unter der Leitung von Prof. Dr. R. Wortmann mittels UV/VIS-, EOA- und Fluoreszenz-Spektroskopie in Voruntersuchungen charakterisiert.

Die Merocyanine der Rezeptoren **1** und **17** standen in Form der Verbindung **6-Bu** und **27** auch ohne kovalent gebundenen Hamiltonrezeptor für die spektroskopischen Untersuchungen zur Verfügung und ihre Eigenschaften wurden zum Teil schon im Kapitel 4.7.1, S. 332 ausführlich diskutiert:

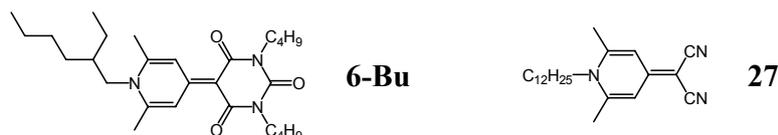


Abb. 4-180: Schematische Darstellung der Rezeptoren **6-Bu** und **27**.

Bei der Analyse der Rezeptoren **1** und **17** wird der Schwerpunkt auf den Rezeptor **1** gelegt, da er im Hinblick auf die supramolekulare Selbstaggregation von größerem Interesse war. Die Ergebnisse der Untersuchung **17** werden ebenfalls vorgestellt, aber nur bei Abweichungen von denen der Diskussion bei der Verbindung **1** ausführlich besprochen.

Für die übersichtlichere Interpretation und Diskussion der Ergebnisse wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die folgende Zuordnung und Notation der Banden vorgenommen: Der CT-Übergang eines Gast-Moleküles **X** wird als Bande **I** bezeichnet. Der Übergang des kovalent am Hamiltonrezeptor gebundenen Merocyanines entspricht der Bande **II** und die Absorptionsbande des Rezeptors wird mit **III** gekennzeichnet. Die Reihenfolge dieser Banden **I** bis **III** muss demnach nicht immer der energetischen abfolge derselben entsprechen.

Beim Vergleich der UV/VIS-Spektren des Rezeptors **1** mit den schon diskutierten Verbindungen **6**, **6-Bu**, **7**, **10** und **11** lässt sich folgendes beobachten (Abb. 4-181):

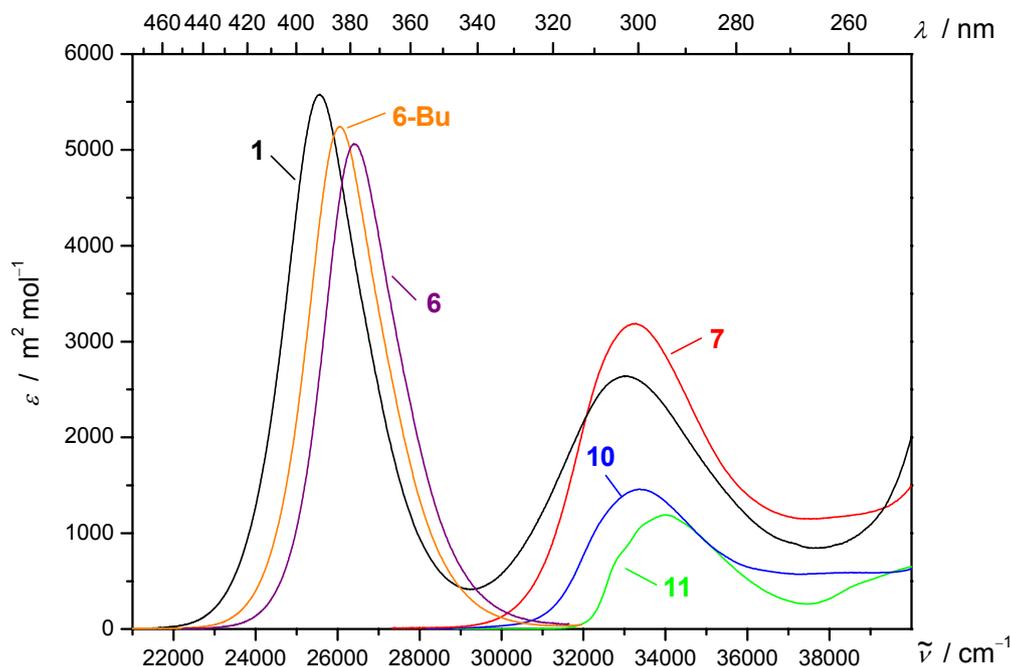


Abb. 4-181: UV/VIS-Spektren (**1**—, **6-Bu**—, **6**—, **7**—, **10**—, **11**—) verschiedener Rezeptoren bzw. Merocyanine, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Durch den Vergleich von Lage und Intensität der Bande **I** bzw. **II** lässt sich ein systematischer Trend von Merocyanine **6** über **6-Bu** zu **1** ablesen (Tabelle 4-88).

Tabelle 4-88: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) der Bande **I** bzw. **II** der Merocyanine **6**, **6-Bu** und des Rezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	6 I	6-Bu I	1 II
λ_{ag} / nm	378.8	383.9	391.1
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	26399.2	26048.5	25568.9
ϵ / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	5062.4	5243.2	5578.1
μ_{ag} / 10^{-30} C m	21.8	22.5	24.1

Während der CT-Übergang mit zunehmender Substitution des Chromophors sich einerseits bathochrom verschiebt, stellt sich gleichzeitig eine Intensivierung ein, wie sich an der Vergrößerung von μ_{ag} und ε ablesen lässt.

Eine bathochrome Verschiebung und Intensivierung ist ebenfalls bei der Bande **III** der Rezeptoren zu beobachten, wobei der Übergang durch eine Verbreiterung der Absorptionsbande ($\tilde{\nu}_{1/2}$) an Intensität gewinnt und ε sogar abnimmt (Tabelle 4-89):

Tabelle 4-89: Position (λ_{max} , $\tilde{\nu}_{\text{max}}$), Halbwertbreite ($\tilde{\nu}_{1/2}$) und Intensität (ε_{max}) des Absorptionsmaximums sowie Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) der Bande **III** der Rezeptoren **11**, **10**, **7** und **1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	11 III	10 III	7 III	1 III
λ_{ag} / nm	293.9	299.7	301.0	302.5
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	34025.2	33366.7	33222.6	33057.9
$\tilde{\nu}_{1/2}$ / cm^{-1}	3200	3655	4004	4456
ε / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	1190.5	1458.8	3092.5	2639.6
μ_{ag} / 10^{-30} C m	10.6	12.7	19.4	19.9

$L\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ des Rezeptors **1** nimmt im Vergleich zu den analogen Merocyaninen deutlich ab, wie sich anhand der Linearkombination $L_p^{t,u}$ in Abb. 4-182 deutlich zeigt (vgl. Tabelle 4-90). Des Weiteren ist $L_p^{t,u}$ in den beiden der Untersuchung zugänglichen Banden **II** und **III** nicht gleich groß. Das beweist, dass die jeweiligen Übergangsmomente eine unterschiedliche Orientierung zum Dipolmoment im Grundzustand μ_{g}^1 besitzen:

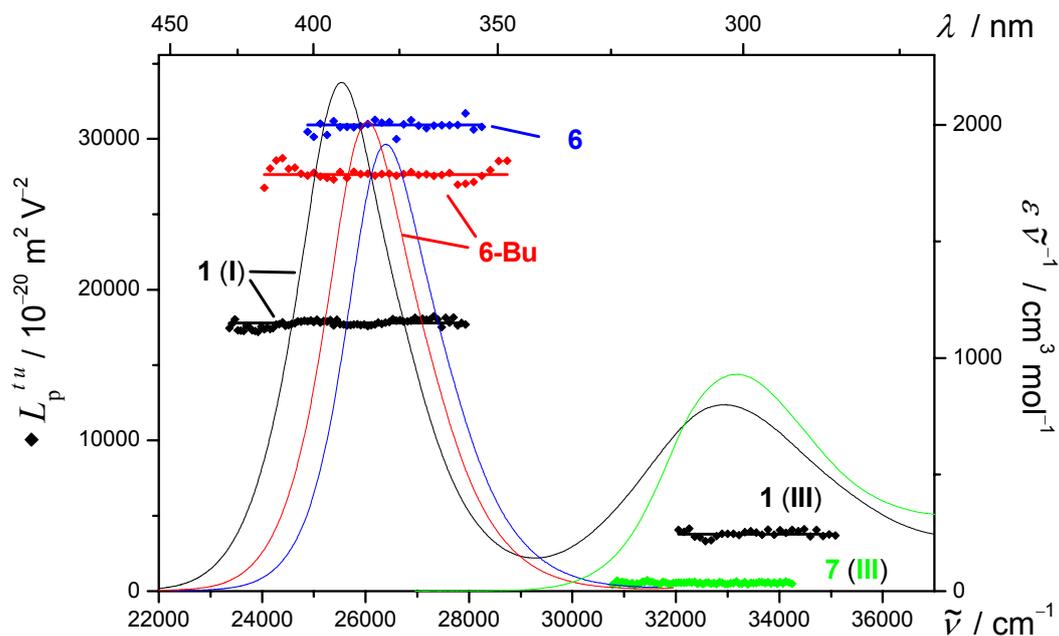


Abb. 4-182: $L_p^{t,u}$ (1: \blacklozenge , 6-Bu: \blacklozenge , 6: \blacklozenge , 7: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (1—, 6-Bu—, 6—, 7—) der Merocyanine 6 und 6-Bu sowie der Rezeptoren 1 und 7, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

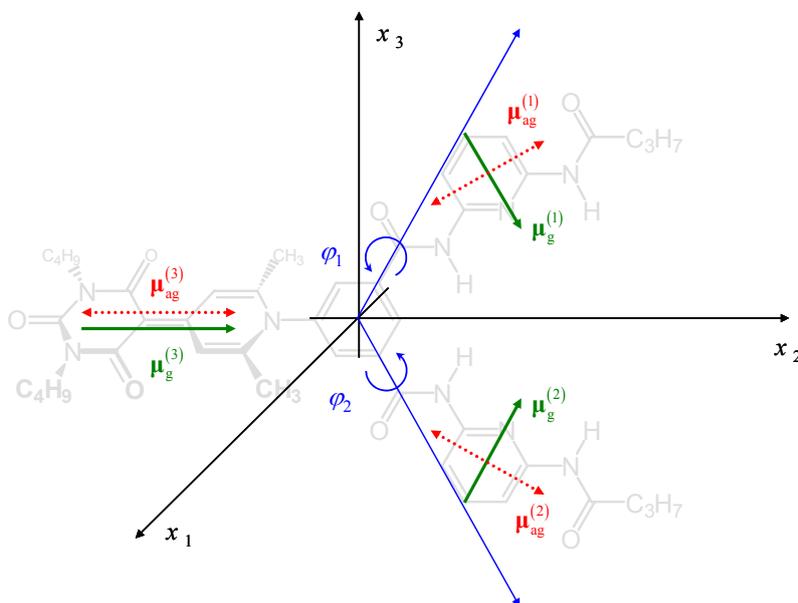


Abb. 4-183: Darstellung des Vektormodells des Rezeptors 1 mit seinen drei Partialmomenten $\mu_g^{(1)}$ bis $\mu_g^{(3)}$ und der drei angenommenen Dipolübergangsmomentvektoren $\mu_{ag}^{(1)}$ bis $\mu_{ag}^{(3)}$. Dabei liegt das π -System des Merocyanines in der x_1, x_2 -Ebene, das Benzol hingegen in der x_2, x_3 -Ebene.

Dabei muss beachtet werden, dass die Analyse des EOA-Spektrums normalerweise nicht nach dem Standardverfahren erfolgen darf, da durch die zahlreichen unterschiedlichen Konformationen des Hamiltonrezeptors die Übergangsmomente keine festen Orientierungen zu μ_g^1 in dem flexiblen Molekül aufweisen können. Abb. 4-183 verdeutlicht diese Problematik im Rahmen des Molekül-im-Molekül Modells, das sich auf das in Kapitel 4.7.4, S. 404 erstellte Vektormodell des Hamiltonrezeptors übertragen lässt.

Das Gesamtdipolmoment $\mu_g(\mathbf{1})$ der Verbindung $\mathbf{1}$ resultiert aus zwei Partialmomenten $\mu_g^{(1)}$ und $\mu_g^{(2)}$ der Diacyldiaminopyridin-Einheiten sowie einem Partialmoment $\mu_g^{(3)}$ des Merocyanines zu:

$$\mu_g(\mathbf{1}) = \mu_g^{(1)} + \mu_g^{(2)}(\varphi_1) + \mu_g^{(3)}(\varphi_2) \quad (12.95)$$

und lässt sich mit Hilfe des Programms *Maple 7.0*^[243] entsprechend Abb. 4-184 in Abhängigkeit der Winkel φ_1 visualisieren:

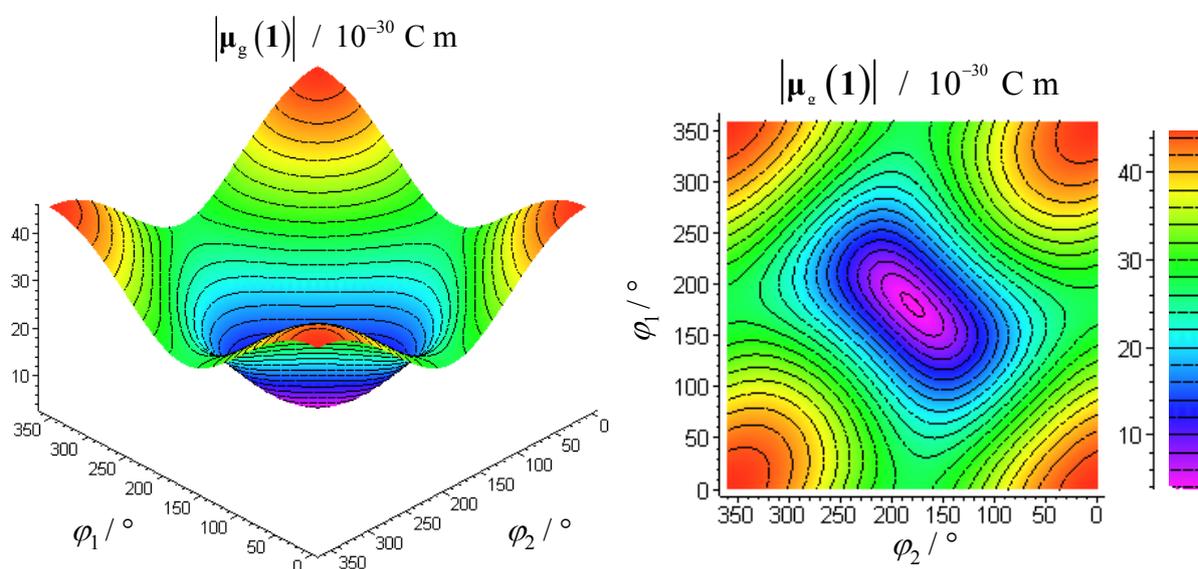


Abb. 4-184: Betrag des Dipolmomentvektors $|\mu_g(\mathbf{1})|$ verschiedener Konformationen des Rezeptors $\mathbf{1}$ in Abhängigkeit der Winkel φ_1 und φ_2 . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g(\mathbf{1})|$ sind durch Farbe bzw. Linien angezeigt.

Entsprechend der Abhängigkeit der Partialmomente $\mu_g^{(1)}$ und $\mu_g^{(2)}$ von den Winkeln φ_i resultiert ebenfalls eine Abhängigkeit von $\mu_g(\mathbf{1})$ von den Winkeln φ_i . Aus der variablen Orientierung von $\mu_{ag}^{(1)}$ bis $\mu_{ag}^{(3)}$ zu $\mu_g(\mathbf{1})$ resultiert der Beitrag $(E-6D)$ der Elektrochromie und vermindert sich auf Grund der Menge an Konformationen unterschiedlicher Polarität.

Die mittels EOA-Spektroskopie bestimmten Dipolmoment μ_g^{\parallel} zeigen eine Verkleinerung mit zunehmender Substitution von **6** hin zu **1**, wobei die Abnahme in etwa dem nach Gl. (12.87) erhaltenen Mittelwert des Dipolmoments $\bar{\mu}_g(\mathbf{7}) = -7 \cdot 10^{-30}$ C m des Hamiltonrezeptors bei freier Rotierbarkeit der Bindungsdomänen entspricht (Tabelle 4-90). Die gleiche Beobachtung lässt sich beim Vergleich von Verbindungen **17** und **27** feststellen (Tabelle 4-91). Die Abnahme kann aber anteilig ebenfalls durch die Schwächung des Akzeptors, durch Substitution der Alkyl-Kette am Stickstoff des Pyridons (**6**) und durch einen Aromaten (**1**) bedingt sein.

Aus Grund der Tatsache, dass sich in allen Banden der flexiblen Rezeptoren wellenzahlunabhängige Bereiche für die Analyse finden lassen, ist es gerechtfertigt davon auszugehen, dass alle Konformere nahezu das gleiche Spektrum in Lösung aufweisen. Die Analyse des EOA-Spektrums erfolgt unter der Annahme, dass die Ableitungen $t_i(\tilde{\nu})$ und $u_i(\tilde{\nu})$ entsprechend Gl. (12.90) zu mit der Konzentration gewichteten Beiträgen bei der Berechnung der elektrooptischen Koeffizienten D bis I führen (Tabelle 4-90).

Trotz der Mittlung über unterschiedliche Spezies von **1** in Lösung ist keine signifikante Änderung in der Steigung bzw. dem Quotienten im Vergleich zu den Merocyaninen **6** und **6-Bu** zu beobachten. Dazu im Gegensatz steht die negative Steigung bei der Analyse der Bande **III** (Abb. 4-185).

Tabelle 4-90: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Merocyanine **6**, **6-Bu** und des Rezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	6	6-Bu	1	
	I	I	II	III
<i>D</i>	-267 ± 43	-112 ± 26	49 ± 13	-139 ± 51
<i>E</i>	29318 ± 258	26942 ± 155	18083 ± 78	2946 ± 305
<i>F</i>	-2375 ± 99	-2053 ± 61	-1784 ± 33	293 ± 272
<i>G</i>	-2417 ± 99	-2014 ± 61	-1814 ± 33	-1212 ± 272
<i>H</i>	-84 ± 290	348 ± 187	172 ± 103	3806 ± 1433
<i>I</i>	408 ± 290	220 ± 187	96 ± 103	3031 ± 1433
μ_g^{\parallel}	33.7 ± 0.2	31.8 ± 0.1	25.6 ± 0.1	11.8 ± 0.7
μ_a^{\parallel}	20.8 ± 0.5	20.4 ± 0.2	13.1 ± 0.2	4.3 ± 3.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-12.9 ± 0.4	-11.5 ± 0.2	-12.5 ± 0.2	-7.5 ± 3.1
c^2	0.642 ± 0.004	0.623 ± 0.002	0.625 ± 0.002	
$V^{F,G}$	3.09 ± 0.44	2.91 ± 0.28	3.08 ± 0.19	-1.18 ± 0.63
$Q^{F,G}$	1.02 ± 0.17	0.98 ± 0.11	1.02 ± 0.08	-4.13 ± 2.42
$V^{L0/L90}$	3.04 ± 0.08	2.87 ± 0.04	3.20 ± 0.01	-0.89 ± 0.06
$Q^{L0/L90}$	1.01 ± 0.03	0.97 ± 0.02	1.04 ± 0.00	-2.50 ± 0.08
$W^{L0/L90}$	5202.1 ± 85.63	4474.1 ± 36.38	3079.3 ± 3.2	39.9 ± 12.2
$\delta\alpha_0$	18.2 ± 0.01	19.6 ± 0.01	22.9 ± 0.01	
β_0	-13.4 ± 0.40	-13.1 ± 0.23	-16.9 ± 0.22	
$\mu_g\beta_0$	-452.9 ± 13.33	-416.5 ± 7.29	-430.9 ± 5.57	
FOM^{Kerr}	0.28 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.08 ± 0.01	

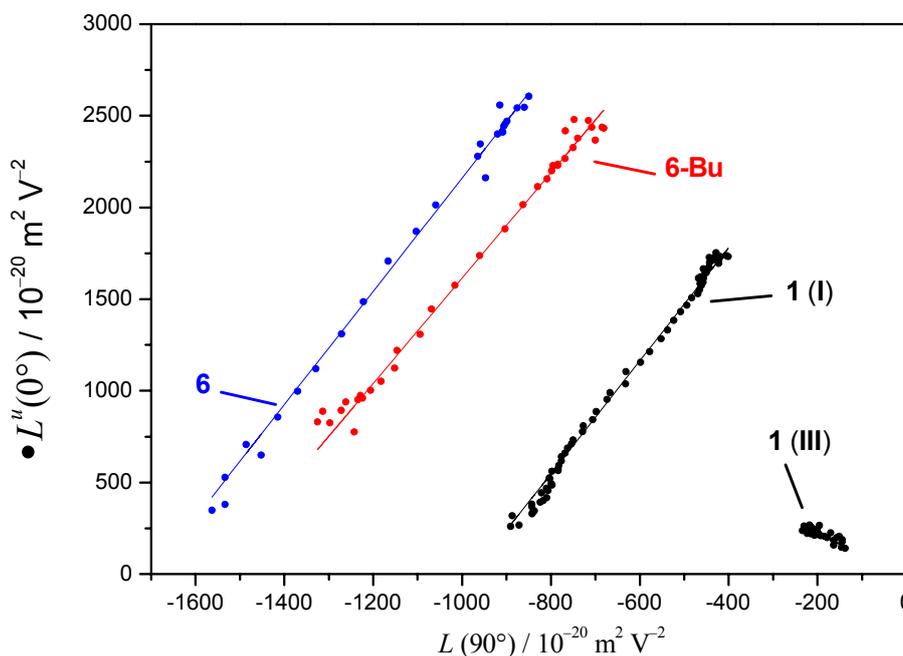


Abb. 4-185: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (1: ●; 6-Bu: ●, 6: ●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (1: —, 6-Bu: —, 6: —) der Merocyanine **6** und **6-Bu** sowie des Rezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Aus den verschiedenen $(E^i - 6D^i)$ der Banden **II** und **III** sowie der jeweils positiven Elektrochromie lässt durch α_1^{\parallel} für beide Rezeptoren **1** und **17** die Orientierung der Dipolübergangsmomente der Bindungsdomänen, gemittelt über alle Konformere und mit der Konzentration gewichtet, eingrenzen auf (vgl. Tabelle 4-91):

$$46.4^\circ \leq \alpha^{\text{III}}(\mathbf{1}) \leq 54.7^\circ$$

$$38.6^\circ \leq \alpha^{\text{III}}(\mathbf{17}) \leq 54.7^\circ$$

Diese Grenzen würden den Erwartungen des vorgestellten Vektormodells (Abb. 4-183) von der Größenordnung her entsprechen, in dessen Rahmen nur Winkel größer 30° auftreten können.

Beim Vergleich der Verbindungen **17** und **27** ergeben sich entsprechende Beobachtungen, der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande, der Zunahme der Intensität des Übergangs sowie einer Verminderung des Dipolmoments im Grundzustand (Tabelle 4-91):

Tabelle 4-91: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Merocyanines **27** und des Rezeptors **17**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	27	17	
Bande	I	II	III
λ_{ag}	366.2	369.6	
$\tilde{\nu}$	27307.5	27056.3	
ε	2954.7	3710.8	
μ_{ag}	20.4	23.5	
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	38.6 ± 0.8	30.8 ± 0.4	19.9 ± 0.4
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	31.4 ± 1.8	22.0 ± 0.8	5.2 ± 3.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-7.2 ± 1.8	-8.8 ± 0.6	-14.7 ± 3.1
c^2	0.587 ± 0.008	0.592 ± 0.006	-
$V^{L0/L90}$	3.11 ± 0.01	3.08 ± 0.14	9.15 ± 0.10
$Q^{L0/L90}$	1.02 ± 0.01	1.02 ± 0.06	1.55 ± 0.02
$W^{L0/L90}$	6410.1 ± 16.4	3937.5 ± 9.17	4224.4 ± 38.2
$\delta\alpha_0$	15.3 ± 0.01	20.5 ± 0.01	
β_0	-6.1 ± 1.07	-10.1 ± 0.67	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-234.8 ± 41.31	-311.3 ± 20.55	
FOM^{Kerr}	0.32 ± 0.01	0.13 ± 0.01	

Benutzt man zur Analyse dieser Problematik das in Abb. 4-183 erweiterte Vektormodell aus Kapitel 4.7.4, S. 404, so lassen sich die Abstände $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3$ zwischen den als Punktdipolmomenten aufgefassten Partialmomenten der chromophoren Gruppen entsprechend Abb. 4-186 definieren:

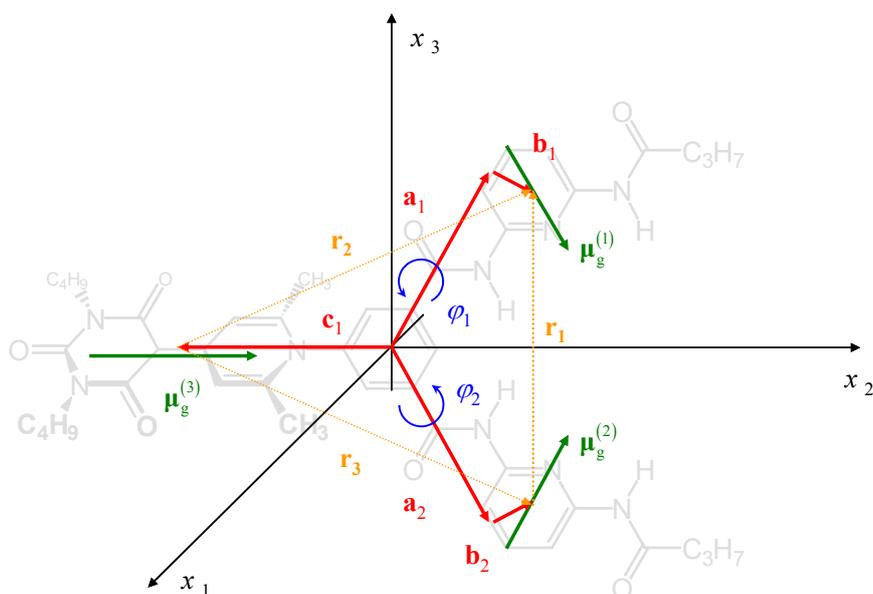


Abb. 4-186: Definition der Abstände \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3 zwischen den zwei Partialmomenten der Diacyldiaminopyridin-Einheiten sowie des kovalent gebundenen Merocyanines bei verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors.

Die Längen der Positionsvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_1 und \mathbf{c}_1 wurden einer durch DFT-Rechnungen geometrieoptimierten Struktur des Rezeptors **1** in einer Konformation A-cis (Anhang 7.6.2.2, S. 908, vgl. Abb. 4-147, S. 404) entnommen zu:

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 5.9 \text{ \AA}, \quad (12.96)$$

$$|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 1.3 \text{ \AA}, \quad (12.97)$$

$$|\mathbf{c}_1| = 6.4 \text{ \AA}. \quad (12.98)$$

In erster Näherung ist es wegen der großen Abstände $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3$ zulässig, die Wechselwirkungsenergie $E_{\mu_1 \mu_2 \mu_3}$ der drei Partialmomente nach der Formel der Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsprechend:

$$E_{\mu_1 \mu_2 \mu_3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \hat{\mathbf{r}}_1)(\hat{\mathbf{r}}_1 \boldsymbol{\mu}_2)}{|\mathbf{r}_1|^3} + \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_3 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \hat{\mathbf{r}}_2)(\hat{\mathbf{r}}_2 \boldsymbol{\mu}_3)}{|\mathbf{r}_2|^3} + \frac{\boldsymbol{\mu}_2 \boldsymbol{\mu}_3 - 3(\boldsymbol{\mu}_2 \hat{\mathbf{r}}_3)(\hat{\mathbf{r}}_3 \boldsymbol{\mu}_3)}{|\mathbf{r}_3|^3} \right] \quad (12.99)$$

zu berechnen. Es ergibt sich die in Abb. 4-187 dargestellte Abhängigkeit der Energie $E_{\mu_1\mu_2\mu_3}$ von φ_1 und φ_2 :

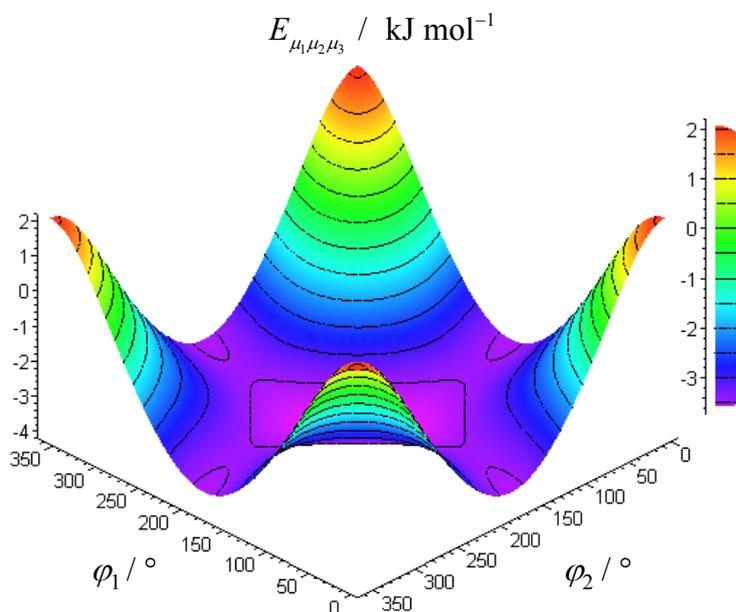


Abb. 4-187: Wechselwirkungsenergie $E_{\mu_1\mu_2\mu_3}$ bei verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors **1** in Abhängigkeit der Winkel φ_1 und φ_2 .

Durch den Vergleich mit dem in Abb. 4-184 visualisierten Betrag des Dipolmoments $|\mu_g^1|$ der Verbindung **1** wird deutlich, dass der Hamiltonrezeptor Konformationen bevorzugt, die ein Dipolmoment aufweisen, das dem des Merocyanines entgegengerichtet ist. Von der Gleichverteilung aller Konformationen des Rezeptors **1** ist demzufolge nicht mehr auszugehen. Dies untermauert die Begründung für die durch Elektrochromie bestimmten kleineren Dipolmomente der Verbindungen **1** und **17** im Vergleich mit denen der analogen Merocyanine **6-Bu** und **27** ohne Rezeptor.

Es wurde versucht durch, Variation der Temperatur T bzw. der Polarität ϵ_r des verwendeten Lösungsmittels Einfluss auf die Konformations-Verteilung des Hamiltonrezeptors zu nehmen, wobei jeweils für die Analyse die Bande **I** des Merocyanines verwendet wurde. Dabei sollte überprüft werden, ob bei der Variation dieser Faktoren eine Veränderung der

Dipolmomente μ_g^{\parallel} und μ_a^{\parallel} zu beobachten ist und somit den Erwartungen eines starren Moleküles widersprechen.

Bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur von 290.15 K auf 353.15 K verkleinerten sich die durch die Elektrochromie der Bande **I** bestimmten Dipolmomente des Grundzustands und die Dipoldifferenz signifikant (Tabelle 4-92):

Tabelle 4-92: Dipolmomente des Grundzustands μ_g^{\parallel} und Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ aus der Analyse der EOAM des Hamiltonrezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei verschiedenen Temperaturen.

T / K	μ_g^{\parallel} / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}$ / 10^{-30} C m
290.15	26.0 ± 0.2	-13.1 ± 0.4
298.15	25.9 ± 0.1	-12.8 ± 0.6
333.15	25.3 ± 0.2	-12.7 ± 0.6
353.15	24.9 ± 0.3	-12.0 ± 1.0

Die Veränderungen entsprechen allerdings dem von der Theorie vorhergesagten Verhalten (Kapitel 2.5, S. 80 bzw. Lebus^[78]), der quadratischen Abhängigkeit von $(E - 6D)$ (Abb. 4-188).

Die zu dieser Untersuchung gehörenden Messungen sind im Detail im Anhang 7.5.13.2, S. 807 aufgeführt. Auch die Vergleichsmessung des starren Moleküles 5-Bu, dem analogen Merocyanine ohne kovalent gebundenen Hamiltonrezeptor, zeigte dieselben Veränderungen, so dass in diesem Temperaturbereich durch EOA-Spektroskopie keine Einschränkung der Konformationsverteilung zu beobachten war.

Die Variation der Permittivität ϵ_r des Lösungsmittels führt zu einer hypsochromen Verschiebung der CT-Bande des Rezeptors **1**, wie entsprechende der Solvatochromie (Kapitel 2.6.3, S. 85) auf Grund seiner negativen Dipoldifferenz $\Delta\mu$ zu erwarten war (Abb. 4-189):

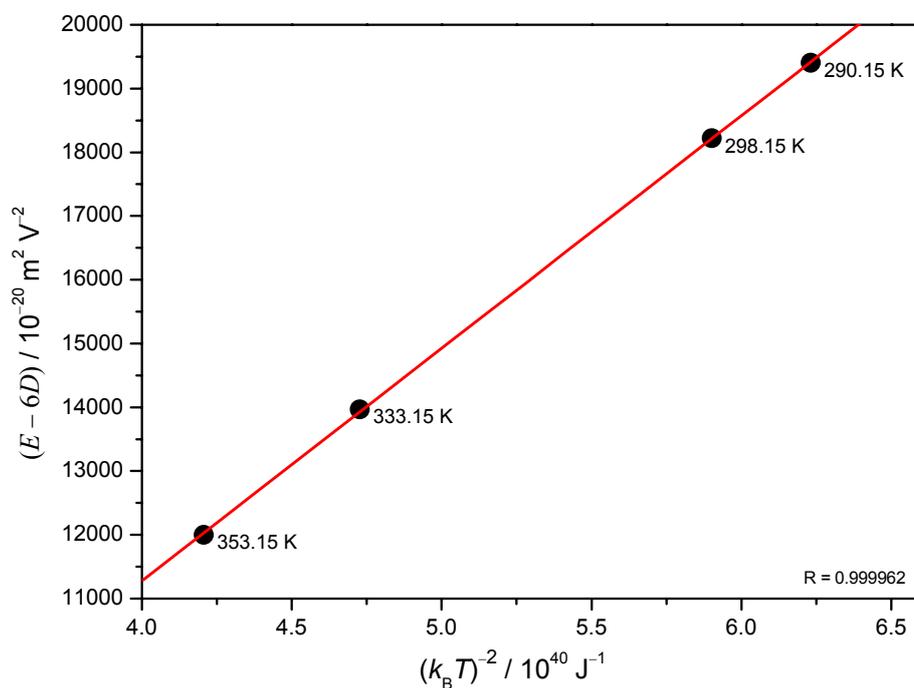


Abb. 4-188: $(E - 6D)$ (●) des Rezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan für verschiedene Temperaturen und ihre lineare Regression (—) gegen $(k_B T)^{-2}$.

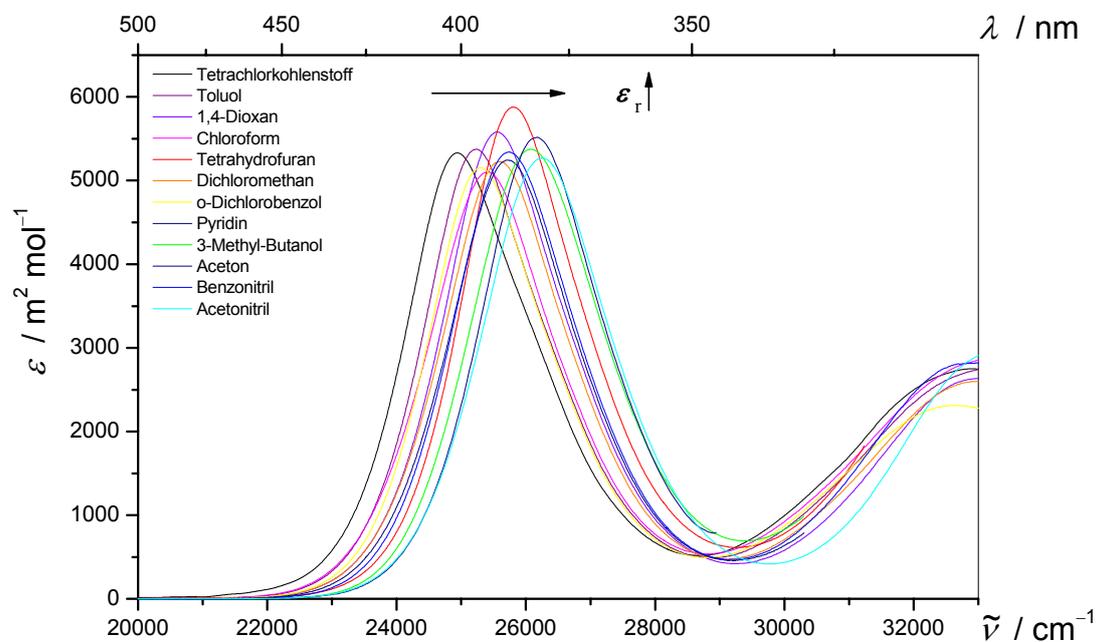


Abb. 4-189: UV/VIS-Spektren des Rezeptors **1**, gemessen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Mit Ausnahme von Tetrahydrofuran offenbart der Vergleich der Bande **I** in verschiedenen Lösungsmitteln lediglich kleine Änderungen im Dipolübergangsmoment des Grundzustands μ_{ag} von $1 \cdot 10^{-30}$ C m und bei dem Extinktionskoeffizienten ε (Tabelle 4-93):

Tabelle 4-93: Position (λ_{max} , $\tilde{\nu}_{\text{max}}$) und Intensität (ε_{max}) des Absorptionsmaximums sowie Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) der Bande **II** des Rezeptors **1**, gemessen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität.

Lösungsmittel	ε_r / 1	ε / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	μ_{ag} / 10^{-30} C m	λ_{ag} / nm	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}
Tetrachlorkohlenstoff	2.26	5317.5	24.0	400.7	24956.3
Toluol	2.38	5373.2	23.6	396.2	25239.8
1,4-Dioxan	2.21	5578.1	24.1	391.1	25568.9
Chloroform	4.81	5105.5	23.4	393.5	25413.0
Tetrahydrofuran	7.39	5879.6	24.3	387.5	25806.5
Dichlormethan	9.00	5228.6	23.5	390.5	25608.2
oDichlorbenzol	9.93	5161.3	23.1	395.2	25303.6
Pyridin	12.30	5246.4	23.5	388.7	25726.8
3-Methyl-Butanol	15.19	5370.2	23.9	383.5	26075.6
Aceton	20.70	5508.6	23.3	382.0	26178.0
Benzonitril	25.20	5333.5	23.5	388.4	25746.7
Acetonitril	36.05	5266.6	23.4	380.9	26253.6

Dies steht ebenfalls im Einklang mit den in der Theorie beschriebenen geringfügigen Abhängigkeit μ_{ag} von ε_r . Die Abweichungen bei Tetrahydrofuran könnten auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem zyklischen Ether und dem Hamiltonrezeptor, wie sie im Kristall bereits gefunden wurden^[240], zurückzuführen sein.

Die Auftragung der Lage des Maximums $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ der Bande **II** gegen den Feldfaktor Gl. (6.14) zeigt, mit einigen Ausnahmen, die erwartete Vergrößerung eines dipolaren Moleküles mit negativer Dipoldifferenz bei steigender Lösungsmittelpolarität. Allerdings lässt sich ein

systematischer Gang von $\tilde{\nu}_{\max}$, wie durch die Anpassung mit einem Polynom 2. Grades veranschaulicht, nicht übersehen (Abb. 4-190):

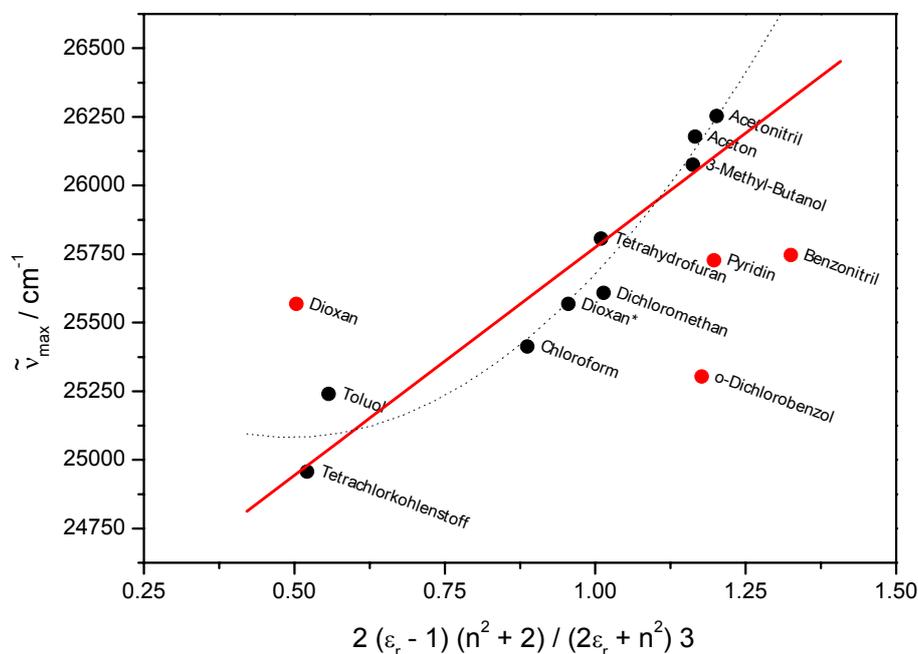


Abb. 4-190: Lage des Absorptionsmaximums $\tilde{\nu}_{\max}$ (●) des Rezeptors **1** gegen Feldfaktor. Dabei wurden die mit ● gekennzeichneten Datenpunkte bei der linearen Anpassung (—) bzw. mit einem Polynom 2. Grades (---) nicht berücksichtigt.

Es kann nicht abgeschätzt werden, inwieweit dieser Effekt auf die Veränderung des Rezeptors zurückzuführen ist oder einfach nur mit der schlechten Beschreibung eines so großen und flexiblen Moleküles im Rahmen des Onsager Modells einhergeht.

Die Messung der Elektrochromie war auf Grund der Polarität einiger Lösungsmittel bzw. der zu geringen Löslichkeit des Rezeptors nicht in allen bei der Solvatochromie verwendeten Lösungsmitteln möglich. In Abb. 4-191 sind die EOA-Spektren des Rezeptors **1** in den Lösungsmitteln Toluol, 1,4-Dioxan, Chloroform, Tetrahydrofuran und Dichlormethan aufgetragen:

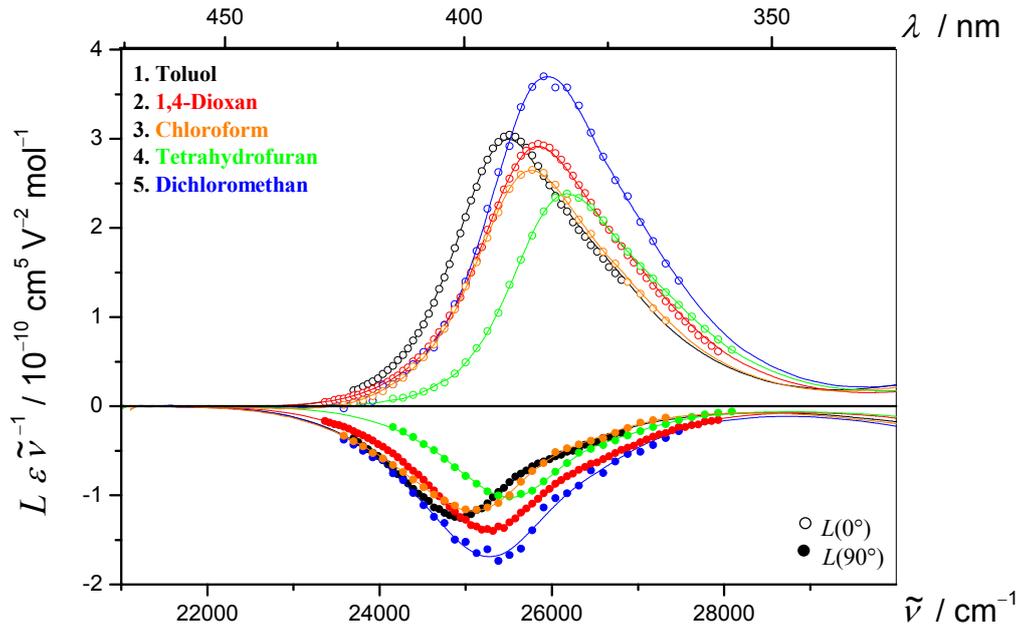


Abb. 4-191: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ , $\varphi = 90^\circ$: \bullet) der Bande II des Rezeptors 1 und ihre multilineare Regression (—), gemessen in Toluol (\bullet), 1,4-Dioxan (\bullet), Chloroform (\bullet), Tetrahydrofuran (\bullet) und Dichlormethan (\bullet) bei 298 K.

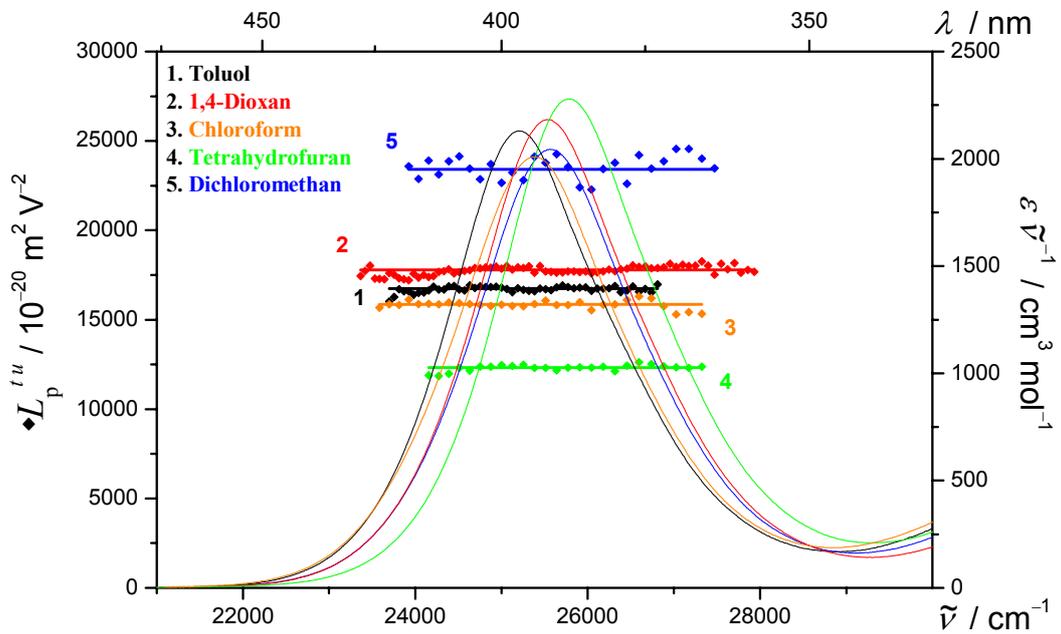


Abb. 4-192: $L_p^{i,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) des Rezeptors 1, gemessen in Toluol (\blacklozenge), 1,4-Dioxan (\blacklozenge), Chloroform (\blacklozenge), Tetrahydrofuran (\blacklozenge) und Dichlormethan (\blacklozenge) bei 298 K.

Die Abhängigkeit des Dipolmoments μ_g^{\parallel} von der Polarität des Lösungsmittels wird besser verdeutlicht durch die Auftragung der Linearkombination $L_p^{t,u}$, die in allen Fällen wellenzahlunabhängig ist (Abb. 4-192).

Das Merocyanines **6**, welches dem Chromophor des Rezeptors **1** entspricht, wurde in den gleichen Lösungsmitteln zum Vergleich ebenfalls untersucht (Anhang 7.5.9, S. 702). Durch die Analyse der EOA-Spektren erhält man die Dipolmomente des Grundzustands μ_g^{\parallel} , welche durch Feldfaktoren auf die Gasphase korrigiert sind und dementsprechend für alle Lösungsmittel denselben Werte liefern sollten^[214]. Beim Gast **6**, mit Ausnahme des Tetrahydrofurans, erhält man $\mu_g^{\parallel}(\mathbf{6})$ gleicher Größe. Beim Rezeptor **1** verringert sich jedoch $\mu_g^{\parallel}(\mathbf{1})$ mit steigender Lösungsmittelpolarität (Tabelle 4-94):

Tabelle 4-94: μ_g^{\parallel} nach Analyse der EOA-Spektren der Bande **I** bzw. **II** des Rezeptors **1** und Merocyanines **6**, gemessen in Lösungsmitteln verschiedener Polarität bei 298 K.

Lösungsmittel	ϵ_r / 1	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{1})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{6})$ / 10^{-30} C m
Toluol	2.38	25.8 ± 0.1	34.4 ± 0.1
1,4-Dioxan	2.21	25.6 ± 0.1	33.7 ± 0.3
Chloroform	4.81	24.7 ± 0.4	36.5 ± 0.2
Tetrahydrofuran	7.39	18.4 ± 0.1	28.6 ± 0.1
Dichlormethan	9.00	21.8 ± 0.1	34.9 ± 0.1

Tetrahydrofuran (THF) zeigte schon bei der Solvatochromie des Rezeptors **1** Abweichungen (vgl. Tabelle 4-93, Abb. 4-190), die auf eine Wechselwirkung des zyklischen Ethers mit Wasserstoffbrücken Donoren, wie es ebenfalls die Akzeptor-Gruppe der Verbindung **6** darstellt, zurückzuführen sein können.^[240] Zum Vergleich hätte sich entsprechend das Merocyanine **6-Bu** besser geeignet, weil es nicht in der Lage ist Wasserstoffbrückenbindungen zu THF auszubauen.

Während sich bei **6** das Dipolmoment μ_g^{\parallel} trotz zunehmender Permittivität des Lösungsmittels auf Werte gleicher Größe für die Gasphase korrigieren lässt, nimmt es beim

Rezeptor **1** ab. Mit zunehmendem ε_r sollten sich polarere Konformationen des Hamiltonrezeptors stabilisieren. Die Dipolmomente dieser Konformationen sind aber dem Partialmoment des kovalent gebundenen Merocyanines entgegen gerichtet (vgl. Abb. 4-146, Abb. 4-184, Abb. 4-187), so dass es zu einer Verkleinerung von μ_g kommen müsste. Es ist möglich, dass die für die Korrektur verwendeten Feldfaktoren im Rahmen des Onsager-Lorentz Modell nicht mehr ausreichen, um ein so großes flexibles Molekül zu beschreiben.

4.7.5.1 Assoziat der Rezeptoren **1** und **17** mit Merocyaninen **2**, **3**, **4** und **13**

Ein Assoziat **X**...**1** zwischen Rezeptor **1** und Gast **X** lässt sich im Rahmen des Vektormodells beschreiben durch (Abb. 4-193):

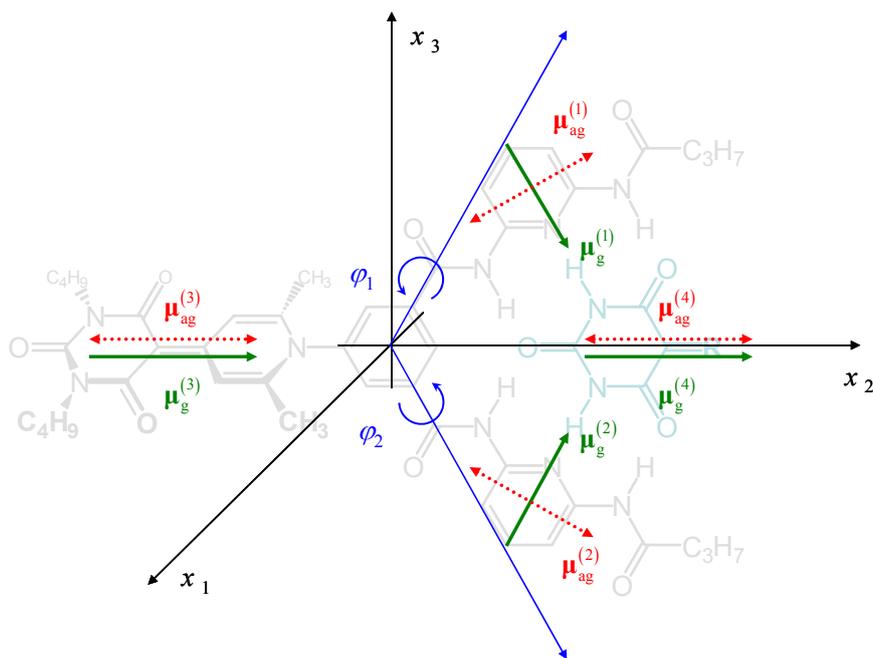


Abb. 4-193: Darstellung des Vektormodells des Assoziates **2**...**1** mit seinen vier Partialmomenten $\mu_g^{(1)}$ bis $\mu_g^{(4)}$ und den vier angenommenen Dipolübergangsmomentvektoren $\mu_{ag}^{(1)}$ bis $\mu_{ag}^{(4)}$. Dabei liegt das π -System des kovalent gebundenen Merocyanines in der x_1, x_2 -Ebene, das Benzol hingegen in der x_2, x_3 -Ebene. Das Dipolmoment des Gastes bewegt sich in Abhängigkeit von φ_1 in der x_1, x_2 -Ebene.

Das Gesamtdipolmoment $\mu_g^{X \cdots 1}$ eines Assoziates des Rezeptors **1** mit einem Gast-Molekül **X** mit Dipolmoment $\mu_g^{(4)}$ ergibt sich entsprechend der Orientierung der zwei Partialmomente $\mu_g^{(1)}$ und $\mu_g^{(2)}$ der Diacyldiaminopyridin-Einheiten sowie des Partialmoments $\mu_g^{(3)}$ des kovalent gebundenen Merocyanines zu:

$$\mu_g^{X \cdots 1}(\varphi_1, \varphi_2) = \mu_g^{(1)} + \mu_g^{(2)}(\varphi_1) + \mu_g^{(3)}(\varphi_2) + \mu_g^{(4)}(\varphi_1, \varphi_2). \quad (12.100)$$

Unter der Voraussetzung, dass ein C_{2v} -symmetrischer Gast in den Rezeptor der Symmetrie C_s eingebunden wird, bewegt sich sein Dipolmoment $\mu_g^{(4)}$ in Abhängigkeit der Orientierung der Bindungsdomänen, und damit $\varphi_1 = -\varphi_2$, immer in der x_1, x_2 -Ebene. Dieses Vektormodell wird im Zuge der Analyse der Elektrochromie von Assoziaten des Typs $X \cdots 1$ in Kapitel 4.7.5.3, S. 507 ausführlich diskutiert. Entsprechend den Hamiltonrezeptoren **7** und **8** wurde als erstes Gast-Molekül zur Untersuchungen der Assoziation des Rezeptors **1** das Cyanurat **19b** verwendet. Abb. 4-194 stellt die UV/VIS-Spektren einer Stammlösung des Wirts **1** ($c_{01} = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{M}$) bei unterschiedlichen Konzentrationen des Gast **19b** in Toluol bei 298 K dar:

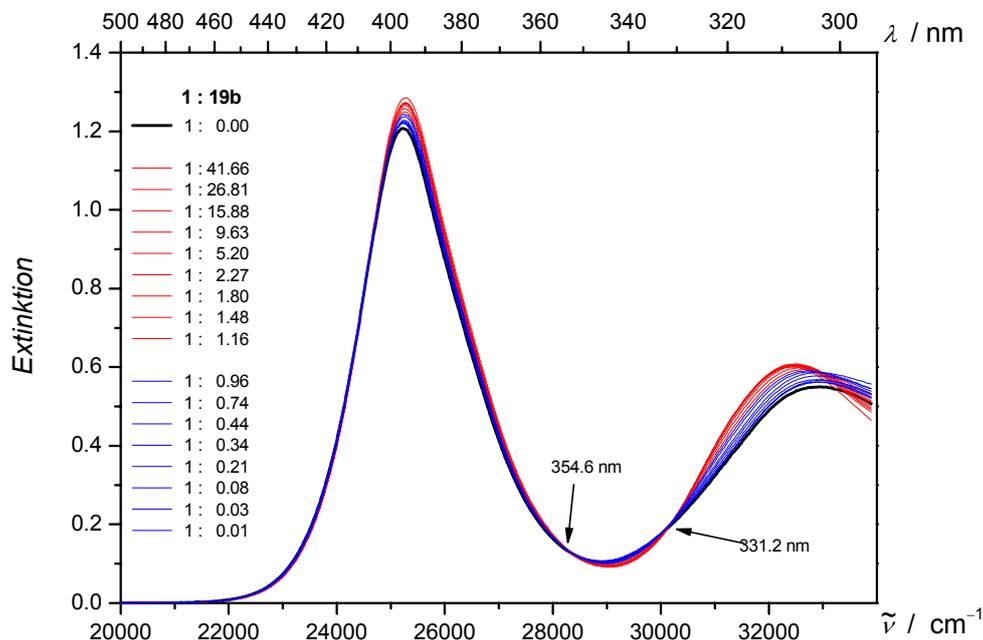


Abb. 4-194: UV/VIS-Spektren der Bande **II** der Titration von Rezeptor **1**(—), gemessen in Toluol bei 298 K mit dem Cyanurat **19b**. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Das Cyanurat ist im untersuchten zugänglichen Absorptionsbereich transparent. Es zeigen sich zwei isosbestische Punkte bei 354.6 nm und 331.2 nm, die ein Gleichgewicht zweier Spezies in Lösung und somit wieder die Existenz eines 1:1 Komplexes verdeutlichen. In der Bande **II** des kovalent gebundenen Merocyanines und in der Bande **III** des Hamiltonrezeptors der Verbindung **1** sind Veränderungen zu beobachten. In beiden Fällen intensivieren sich die Übergänge ($\varepsilon, \mu_{\text{ag}}$), wobei für die Bestimmung von μ_{ag} der Bande **III** bis zum Maximum integriert und der doppelte Wert für die Berechnung verwendet wurde (Tabelle 4-95):

Tabelle 4-95: Vergleich von Position ($\lambda_{\text{max}}, \tilde{\nu}_{\text{max}}$), Intensität (ε_{max}) des Absorptionsmaximums sowie Dipolübergangsmoment (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren des Rezeptors **1** und seines Assoziates mit Cyanurat **19b**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Messung X : Y Bande	1		19b...1	
	II	III	II	III
λ_{ag}	396.2	304.4	395.2	308.0
$\tilde{\nu}$	25239.8	32851.5	25303.6	32467.5
ε	5373.2	2634.9	5705.4	2707.4
μ_{ag}	23.6	17.4	24.2	18.0

Die Verschiebung der Maxima erfolgt in der Bande **II** hypsochrom, in Bande **III** bathochrom. Dieselben Veränderungen lassen sich auch bei der Wechselwirkung mit dem Barbital **15** bzw. dem Rezeptor **17** mit den Gast-Molekülen beobachten (Anhang 7.5.13, S. 804).

Die Analyse der Titration zur Bestimmung der Assoziationskonstante K_{Ass} entsprechend Gl. (12.54) ergibt folgenden Verlauf (Abb. 4-195):

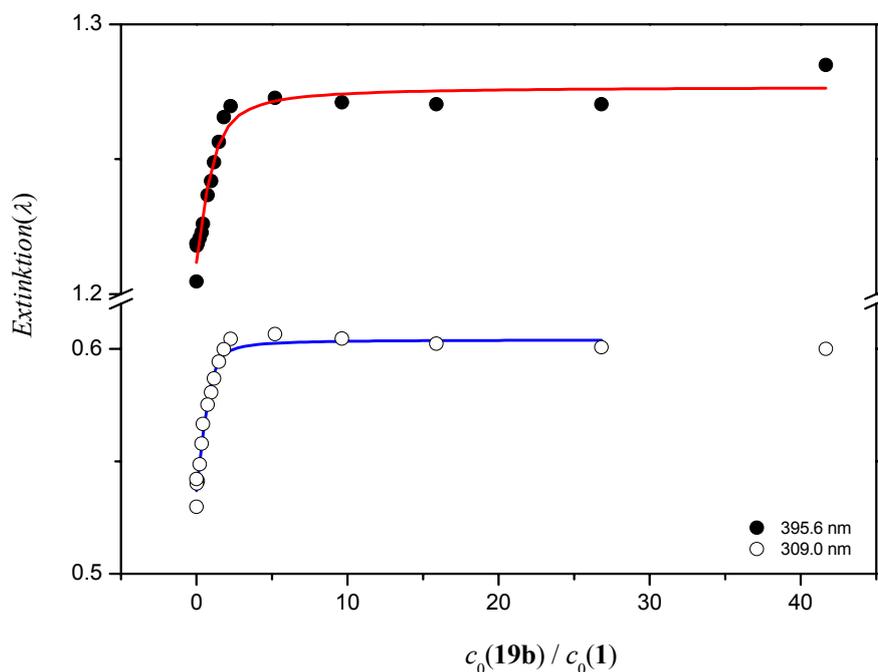


Abb. 4-195: Extinktion bei 395.6 nm (●) und 309.0 nm (○) der UV/VIS-Spektren der Titration des Rezeptors **1** mit dem Cyanurat **19b** sowie die multilinearen Anpassungen (—, —) nach Gl. (12.54), gemessen in Toluol bei 298 K.

Je nach Wahl der Wellenlänge ergeben sich bei der Analyse Werte für die Assoziationskonstante im Bereich von $K_{\text{Ass}} = (3-20) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, so dass sich für diese K_{Ass} folgende Abhängigkeit des Assoziationsgrads ρ von der Konzentration des Gastes **19b** zeigt (Abb. 4-196).

Der Pfeil in Abb. 4-196 verdeutlicht die für die Elektrochromie gewählte Zusammensetzung der Probe. Selbst für die kleinste Assoziationskonstante ergibt sich ein ρ größer 97 % des Rezeptors **1**, so dass unter diesen Bedingungen maximal 3 % von **1** nicht komplexiert sein können.

$L_p^{I,u}$ ist für beide Banden **II** und **III** nach Analyse des EOA-Spektrums von **19b**·**1** in Toluol bei 298 K mehr als doppelt so groß wie für den unkomplexierten Wirt **1** (Abb. 4-197):

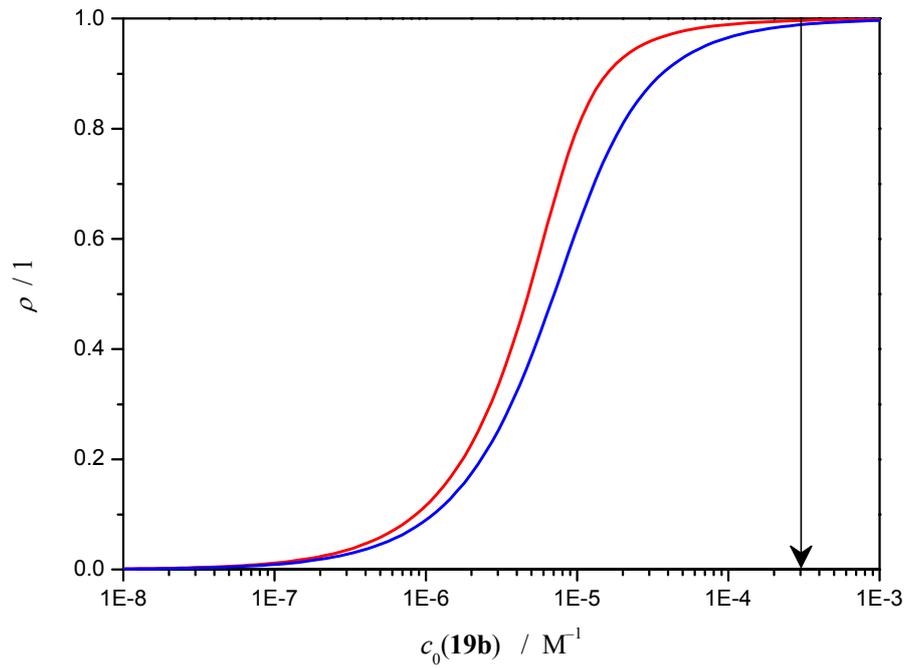


Abb. 4-196: Assoziationsgrad ρ der Rezeptors **1** ($c_0(\mathbf{1}) = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) in Abhängigkeit der Konzentration $c_0(\mathbf{19b})$ des Cyanurats **19b** für eine Assoziationskonstante $2.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ (—) bzw. $3.0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ (—).

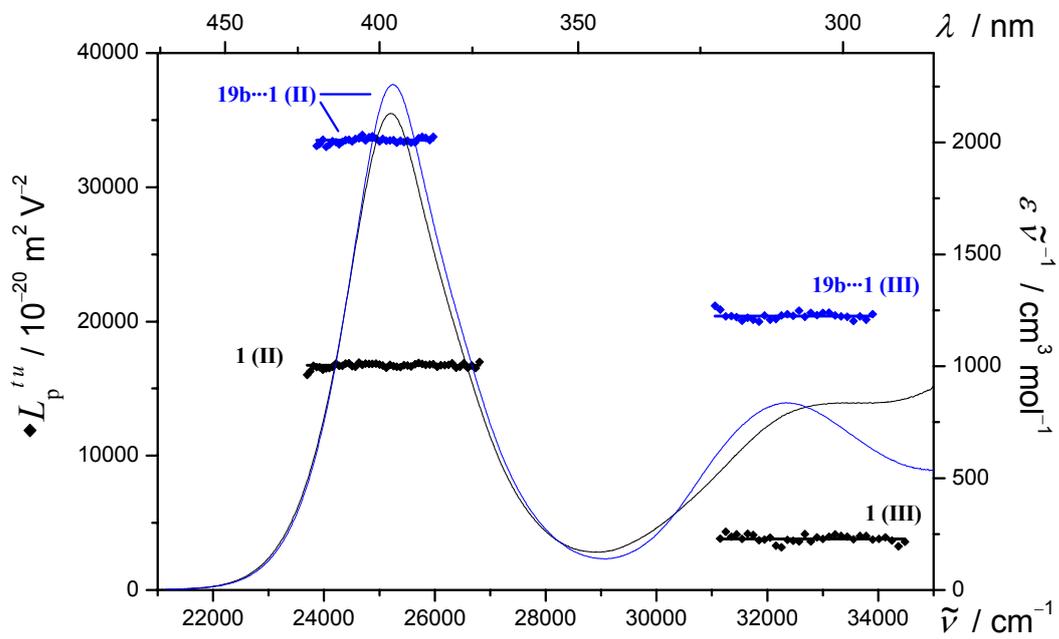


Abb. 4-197: $L_p^{t,u}$ (**1**: \blacklozenge , **19b...1**: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (**1**—, **19b...1**—) des Rezeptors **1** und seines Assoziates mit dem Cyanurat **19b**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Dies ist gleichbedeutend mit einer Vergrößerung von $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ um mehr als $10 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ und ist bei den Rezeptoren **1** und **17** in Wechselwirkung mit den Gästen **19b** und **15** zu beobachten (Tabelle 4-96):

Tabelle 4-96: Ergebnisse der elektrooptischen Analyse der Rezeptoren **1** und **17** sowie ihrer Assoziat mit dem Cyanurat **19b** bzw. Barbitat **15**, gemessen in Toluol bei 298 K

Toluol 298 K	$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}$ / 10^{-30} C m	$V^{L0/L90}$ / 1	$\alpha_{\text{I}}^{\parallel}$ / °
1	25.8 ± 0.1	-14.3 ± 0.1	3.13 ± 0.01	45.9
15 ·· 1	34.5 ± 0.3	-14.1 ± 0.6	2.93 ± 0.10	35.8
19b ·· 1	36.5 ± 0.1	-13.9 ± 0.2	3.17 ± 0.01	30.7
17	30.8 ± 0.4	-8.8 ± 0.6	3.20 ± 0.01	38.6
19b ·· 17	44.6 ± 0.5	-10.1 ± 1.2	3.43 ± 0.01	36.2

Die Zunahme spiegelt die Ausbildung einer spezifischen polaren Konformation des Hamiltonrezeptors (vgl. Kapitel 4.7.4.1, S. 421) auf Grund des Komplexierung eines Gast-Moleküles wider. $\Delta\mu^{\parallel}$ ändert sich hingegen nur um maximal $1.3 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. $V^{L0/L90}$ zeigt zwar Veränderungen, die aber nicht interpretiert werden können.

Das die Vergrößerung von $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ beim Gast **15** etwas kleiner ausfällt, ist nicht zu verstehen, wie der Vergleich ihrer Dipolmomente auf dem Niveau von AM1-Rechnungen verdeutlicht:

$$\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}(\mathbf{19b}) = 2.4 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}(\mathbf{15}) = 4.4 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

Trotz des kleineren Dipolmoments, besitzen die Assoziat das Cyanurat **19b** größere Dipolmomente.

Die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ verhält sich in allen Banden des Komplexes wie beim unkomplexierten Rezeptor linear und zeigt kaum signifikante Änderungen (Abb. 4-198):

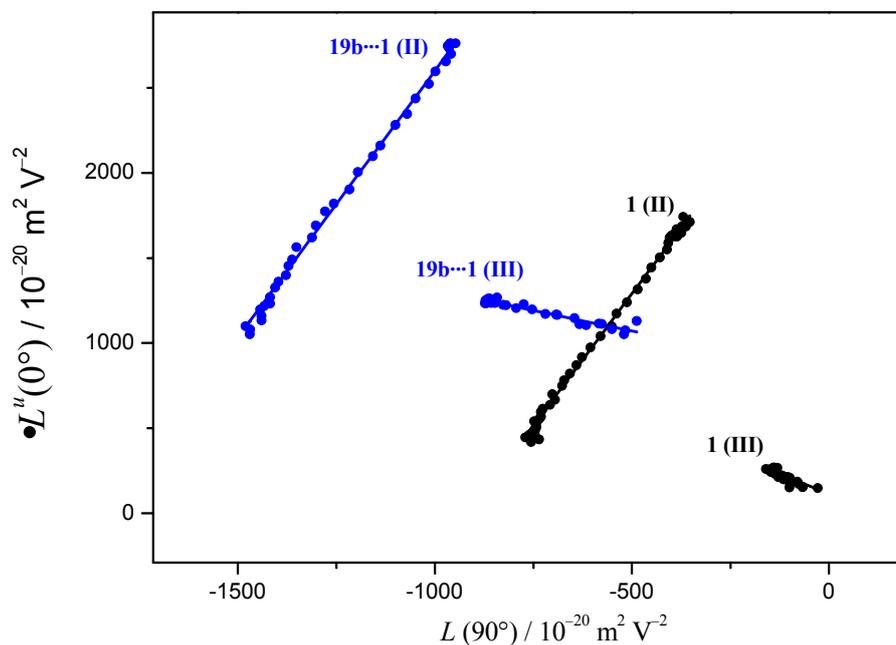


Abb. 4-198: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (1: ●; 19b...1: ●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (1—, 19b...1—) des Rezeptors **1** und seines Assoziates mit dem Cyanurat **19b**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Allerdings kann man durch Vergleich der Elektrochromie der beiden untersuchten Banden eine Verkleinerung des Winkels $\alpha_{\parallel}^{\dagger}$ bei der Wechselwirkung mit **19b** feststellen, was wiederum ein Anzeichen für die Änderung der Konformationsverteilung des Hamiltonrezeptors sein könnte.

Die entsprechende Titration eines Gastes mit Rezeptor **1** konnte von Dr. J. Schmidt^[152] ausführlich mit Hilfe von UV/VIS- und NMR-Spektroskopie in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität mit verschiedenen Gast-Molekülen untersucht werden und es wurden Assoziationskonstanten von einer Größenordnung $K_{\text{Ass}} > 10^5 \text{ M}^{-1}$ in Tetrahydrofuran (THF) bestimmt.

Bei einer equimolaren Mischung bei Konzentrationen von $c_{0\text{G}} = 10^{-6} \text{ M}$ ist daher von keiner vollständigen Komplexierung des Gastes in THF auszugehen, so dass in Hinblick auf die Elektrochromie eigene Untersuchungen in unpolareneren Lösungsmitteln wie Toluol durchgeführt wurden. Dabei erhielt man die in Abb. 4-199 dargestellten UV/VIS-Spektren der Bande **I** in

Toluol bei 298 K bei konstanter Konzentration des Merocyanines **2** ($c_{02} = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) bei Variation der Konzentration des Rezeptors **1**:

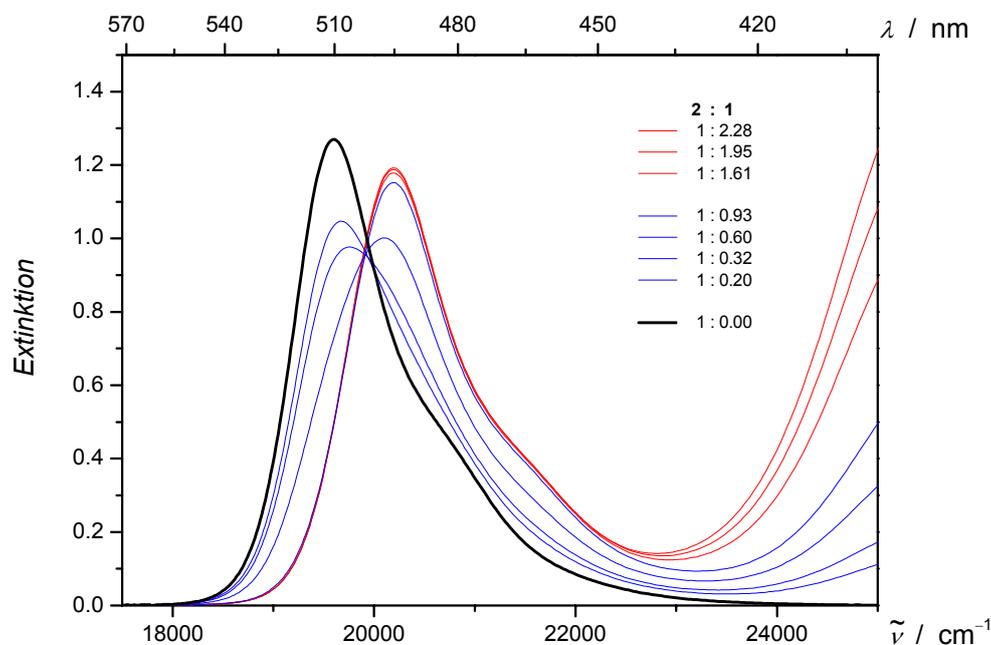


Abb. 4-199: UV/VIS-Spektren der Bande **I** des Merocyanines **2** (—) bei der Titration mit dem Hamilton-Rezeptor **1**, gemessen in Toluol bei 298 K. Die Banden **II** und **III** des Rezeptors **1** sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Während der Titration des Gastes **2** konnte über einen Zeitraum von 1.5 Stunden eine Intensivierung der Absorptionsbande **I** ohne spektrale Verschiebung ihres Maximums beobachtet werden. Bei den in Abb. 4-199 dargestellten Spektren wurde entsprechend lange gewartet, bis sich keine Veränderung in der Extinktion mehr zeigte.

Die Banden **II** und **III** zeigten diesen Effekt kaum (Anhang 7.5.13.4, S. 815). Diese Zeitabhängigkeit ist für den CT-Übergang des Merocyanines in Abb. 4-200 im Vergleich der Bande **I** des reinen Gast **2** dargestellt:

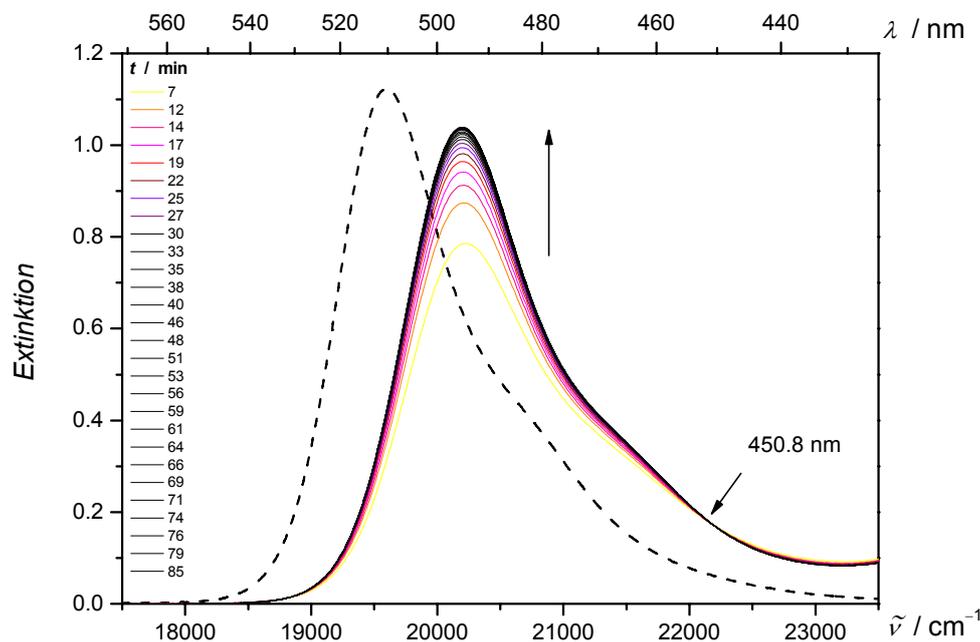


Abb. 4-200: Zeitliche Änderung des UV/VIS-Spektrums der Bande I einer equimolaren Mischung von Wirt 1 und Gast 2 (—), gemessen in Toluol bei 298 K im Vergleich zum Spektrum des Merocyanins 2 (---). Die Banden II und III des Rezeptors 1 sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt und zeigen nur geringfügige Änderungen (Anhang S. 815, Abb. 7-160).

Es zeigte sich ein isobestischer Punkt bei 450.8 nm, der wiederum auf eine Umwandlung zweier Spezies hinweisen könnte. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Extinktion E am Maximum der Bande I ($\lambda = 495$ nm) durch:

$$\bar{E} = A(1 - e^{-k(t-B)}) \quad (12.101)$$

entsprechend einer Kinetik erster Ordnung mit einer Genauigkeit von $R = 99.9\%$ und einer Geschwindigkeitskonstante $k = (1.63 \pm 0.02) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ anpassen (Abb. 4-201):

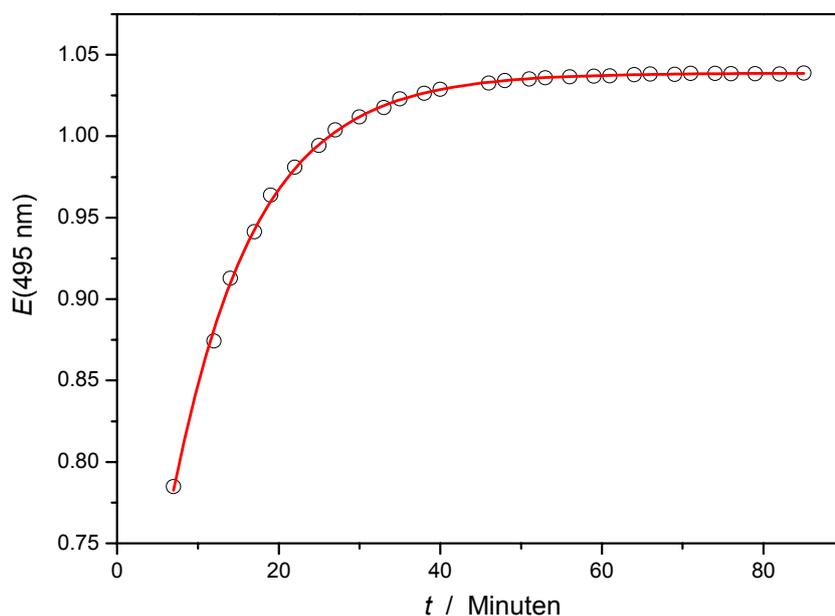


Abb. 4-201: Zeitliche Änderung der Extinktion bei 495 nm des Komplexes $2 \cdots 1$ (O), gemessen in Toluol bei 298 K mit Anpassung (—) durch eine Kinetik erster Ordnung.

Dieses Phänomen konnte weniger stark ausgeprägt auch in Chloroform und in höher polaren Lösungsmitteln nicht mehr beobachtet werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit dieser Substanzen in Toluol konnte diese Intensitätsänderung nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden und aus den Änderungen der UV/VIS-Spektren lässt sich keine eindeutige Ursache dafür ableiten. Die Tatsache, dass die Bande **I** im Komplex während der Zunahme der Intensität keine Änderung der Lage ihres Maximums zeigt, ist um so merkwürdiger, da normalerweise die Position, nicht aber die Intensität einer Absorptionsbande empfindlich auf Veränderungen des Chromophors oder seiner Umgebung reagiert. Diese Zeitabhängigkeit konnte bei Mischungen der anderen Gast-Moleküle mit dem Rezeptor **1** nicht beobachtet werden.

Die Veränderung der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **3**, **4**, und **13** sind für equimolare Mischungen mit dem Rezeptor **1** in Tabelle 4-97 zusammengestellt. Eine eindeutige Bestimmung dieser Parameter für die Gast-Moleküle **5** und **6** konnte auf Grund der Überlagerung der Banden **I** und **II** nicht so einfach durchgeführt werden und wird in Kapitel 4.7.5.2, S. 489 separat diskutiert:

Tabelle 4-97: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ε_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der Bande I der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4** und **13** und ihrer Assoziante mit **1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I	2	2··1	3	3··1	4	4··1
λ_{\max} / nm	510.0	495.0	481.2	491.0	462.8	490.4
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	19607.8	20202.0	20781.4	20366.6	21607.6	20391.5
ε_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.8	10607.3	9680.8	11044.4	7412.9	10293.4
μ_{ag} / 10^{-30}C m	29.9	29.7	25.7	27.3	27.5	30.8

Bande I	13	13··1
λ_{\max} / nm	463.0	473.9
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	21598.3	21101.5
ε_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	7949.5	8821.5
μ_{ag} / 10^{-30}C m	27.5	29.6

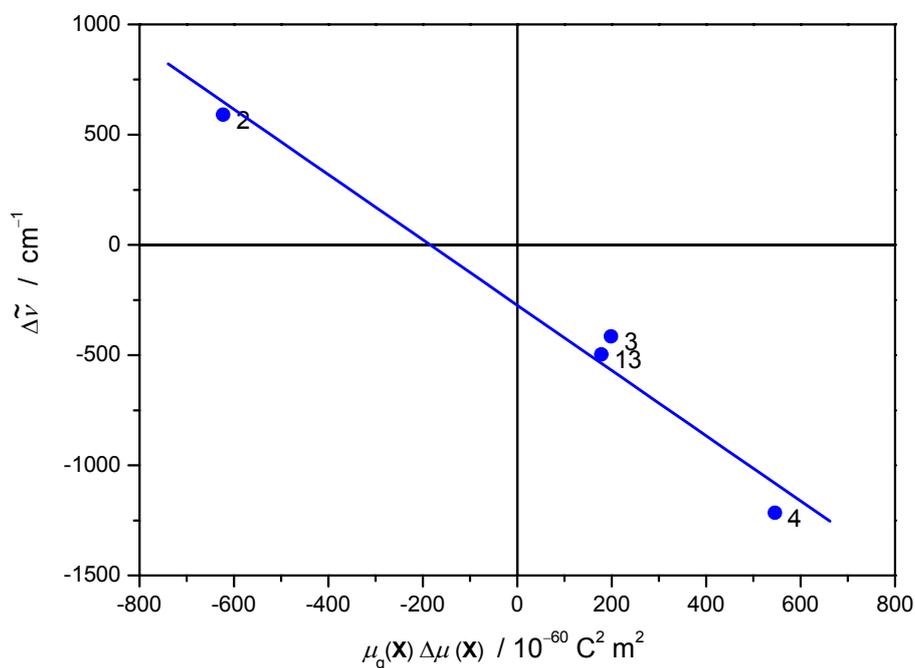


Abb. 4-202: Veränderung der Lage der Bande I ($\Delta\tilde{\nu}$) bei Assoziation mit Rezeptor **1** der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g mit linearer Anpassung (—).

Richtung und Größe der Bandenverschiebung der CT-Bande **I** des Gast-Moleküles sind wiederum abhängig vom Produkt der Dipoldifferenz und dem Grundzustandsdipolmoment des Gast-Moleküles und zeigt einen linearer Zusammenhang (Abb. 4-202):

Allerdings ist der Betrag sowohl des Achsenabschnitts als auch der Steigung größer als bei den Befunden von **11** aber vergleichbar mit den Befunden bei **7** (vgl. Abb. 4-122). Eine detaillierte Diskussion dieses Zusammenhangs wird in Kapitel 4.7.10, S. 617 im Vergleich und Überblick zu ähnlichen Effekten bei anderen Rezeptoren dargestellt.

In der Bande **II** des kovalent an den Hamiltonrezeptor gebundenen Merocyanines kann man bei allen Assoziaten **X**⋯**1** sowohl eine kleine hypsochrome Verschiebung um einige hundert cm^{-1} als auch eine Vergrößerung von ϵ_{max} beobachten, während μ_{ag} nahezu gleich bleibt (Tabelle 4-98):

Tabelle 4-98: Position (λ_{max} , $\tilde{\nu}_{\text{max}}$) und Intensität (ϵ_{max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der Bande **II** des Rezeptors **1** sowie seiner Assoziante mit den Gast-Moleküle **2**, **3**, **4** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande II	1	2 ⋯ 1	3 ⋯ 1	4 ⋯ 1	13 ⋯ 1
λ_{max} / nm	396.2	392.9	393.9	394.5	394.1
$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}	25239.8	25451.8	25387.2	25347.5	25372.3
ϵ_{max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	5373.2	5459.8	5629.3	5718.1	5689.5
μ_{ag} / 10^{-30} C m	23.6	23.4	24.0	24.4	24.2

Für die Analyse der Titration **2** mit **1** (Abb. 4-199) war wieder von Vorteil, dass die Banden **I** und **II** sich weitestgehend nicht überlagern. Neben einem isosbestischen Punkt bei 502.6 nm und der Abnahme der Intensität fällt besonders die hypsochrome Verschiebung der Bande **I** auf.

Durch Regression der Extinktionsänderungen bei 495 nm der Bande **I** (Abb. 4-203) lässt sich die Assoziationskonstante entsprechend zu $K_{\text{Ass}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$ abschätzen und liegt damit in der Größenordnung der Befunde von R. Schmidt.^[123] Dabei wurde jeweils solange gewartet, bis sich

keine Änderung der Intensität der Bande **I** mehr gezeigt hat. Eine genauere Bestimmung ist auf Basis dieser Daten bei K_{Ass} Größenordnung nicht möglich. Nur durch eine wesentlich größere Anzahl von Spektren, wie Dr. J. Schmidt^[152] zeigte, kann dies erzielt werden:

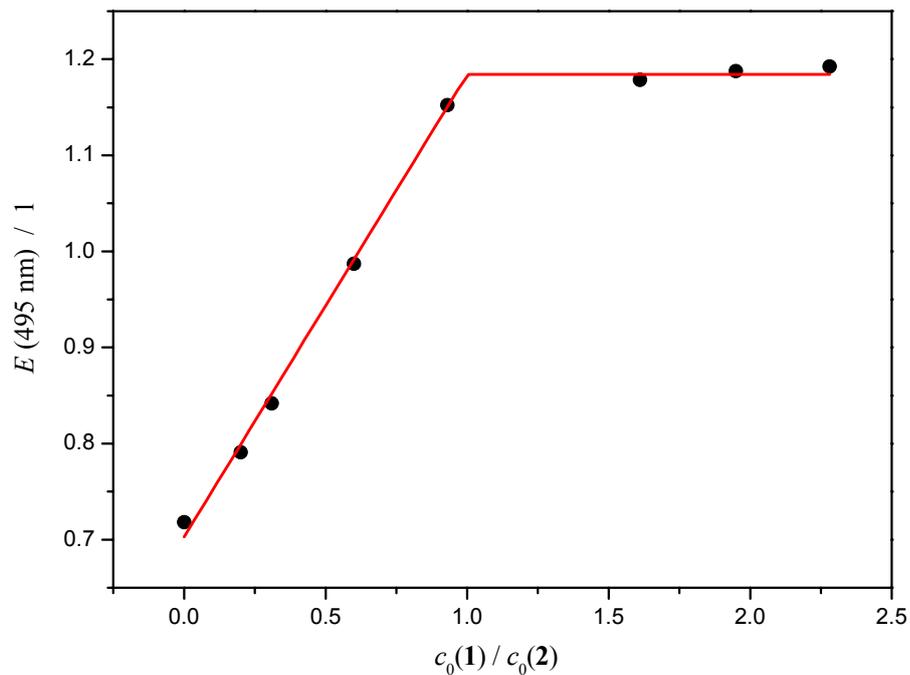


Abb. 4-203: Extinktion bei 495 nm (●) der UV/VIS-Spektren der Titration des Gastes **2** mit Rezeptor **1** sowie die multilinere Anpassung (—) nach Gl. (12.54), gemessen in Toluol bei 298 K.

Aus K_{Ass} folgt für die equimolaren Mischung von Wirt und Gast ($c_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) ein Komplexierungsgrad $\rho \geq 99 \%$, wie in Abb. 4-204 durch den Pfeil verdeutlicht wird:

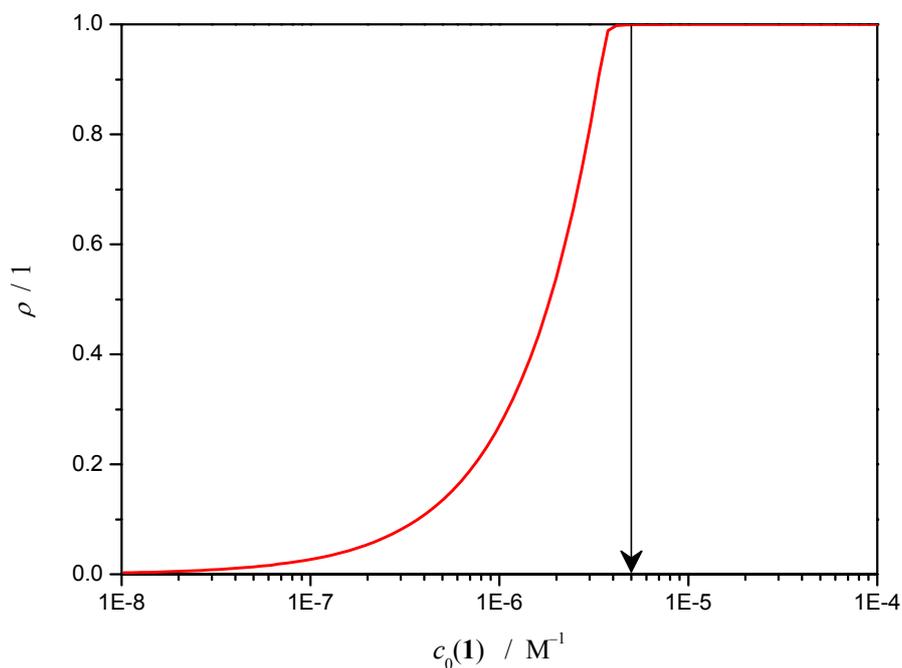


Abb. 4-204: Assoziationsgrad ρ der Gast-Moleküles **2** ($c_0(\mathbf{2}) = 3.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) in Abhängigkeit der Konzentration $c_0(\mathbf{1})$ des Rezeptors **1** für eine Assoziationskonstante $1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}$ (—).

Damit lassen sich in Toluol Proben für die Bestimmung der Elektrochromie herstellen, welche zu über 99.8 % den Komplex **X**·**1** enthalten, so dass man bei der Analyse von nur einer Spezies ausgehen kann. Am Beispiel von **2**·**1** (Abb. 4-205) werden die Beobachtungen und Erkenntnisse diskutiert:

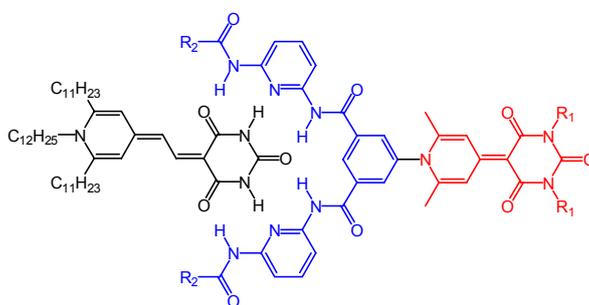


Abb. 4-205: Darstellung des Komplexes **2**·**1** mit farblicher Kennzeichnung seiner Chromophore.

Für die Analyse sind drei Absorptionsbanden verschiedener Chromophore des Assoziates **2**·**1** zugänglich. Sie werden entsprechend der Notation dieser Arbeit unterteilt in die Bande **I** des Gastes (—), die Bande **II** (—) des kovalent an den Rezeptor gebundenen Merocyanines und die Bande **III** der Bindungsdomänen (—). In Abb. 4-206 ist das UV/VIS-Spektrum des Assoziates **2**·**1** nochmals im Vergleich zu den Spektren seiner Bausteine **1** und **2** dargestellt:

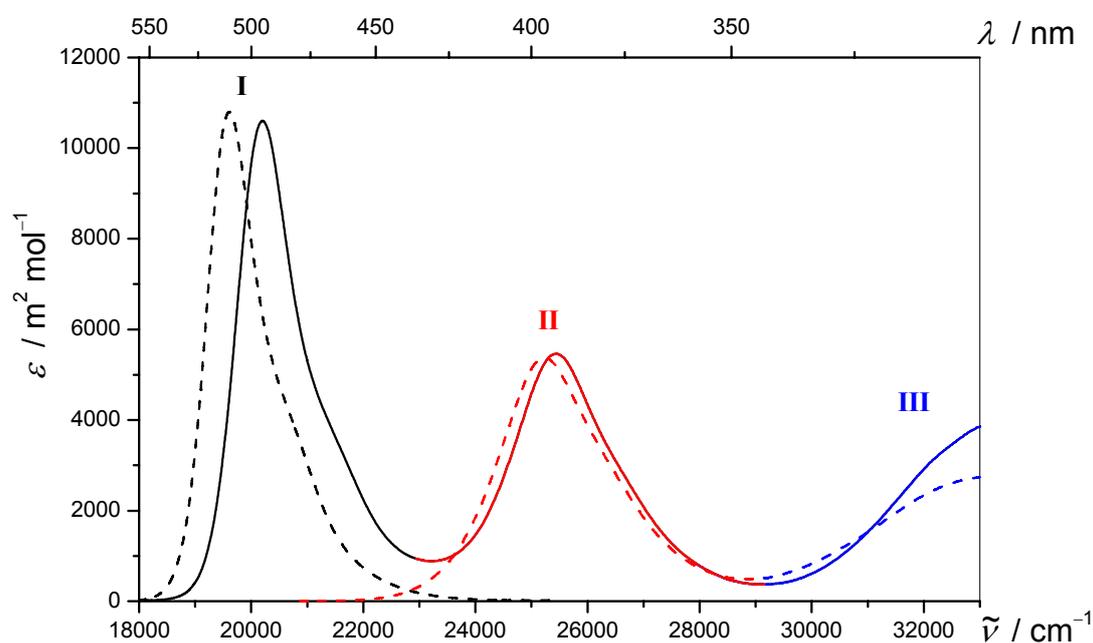


Abb. 4-206: UV/VIS-Absorptionsspektrum des Komplexes **2**·**1** (Bande **I**:—; Bande **II**:—; Bande **III**:—) im Vergleich zu denen des Merocyanines **2** (---) und des Hamiltonrezeptors **1** (Bande **II**:---; Bande **III**:---), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Banden **I** bis **III** werden zur besseren Veranschaulichung durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Das eine Assoziation vorliegt, wird beim Vergleich der UV/VIS-Spektren einer Mischung von Merocyanine **2-Me** und Rezeptor **1** (1:1.1) in Toluol evident. Beim Vergleich mit den Spektren der reinen Verbindungen sind nur Unterschiede auf Grund der Einwaagen der Substanzen und der Stammlösungen beim Herstellen der Mischung festzustellen (Abb. 4-207):

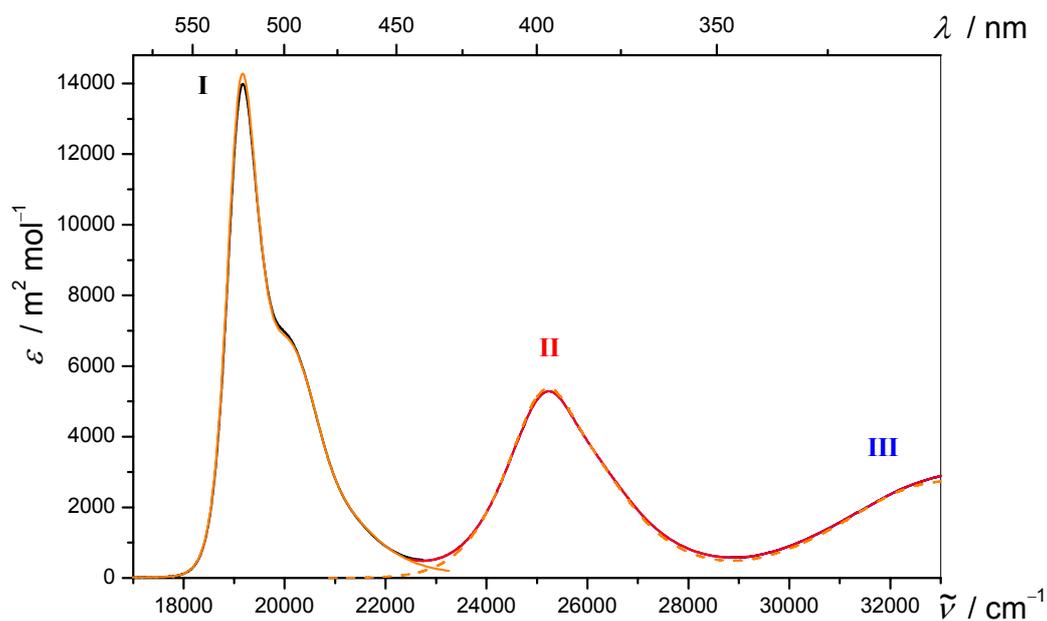


Abb. 4-207: UV/VIS-Absorptionsspektrum einer Mischung von Merocyanine **2-Me** (Bande I:—) und Hamiltonrezeptor **1** (Bande II:—; Bande III:—) im Vergleich mit denen des Merocyanines **2-Me** (—) und des Hamiltonrezeptors **1** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

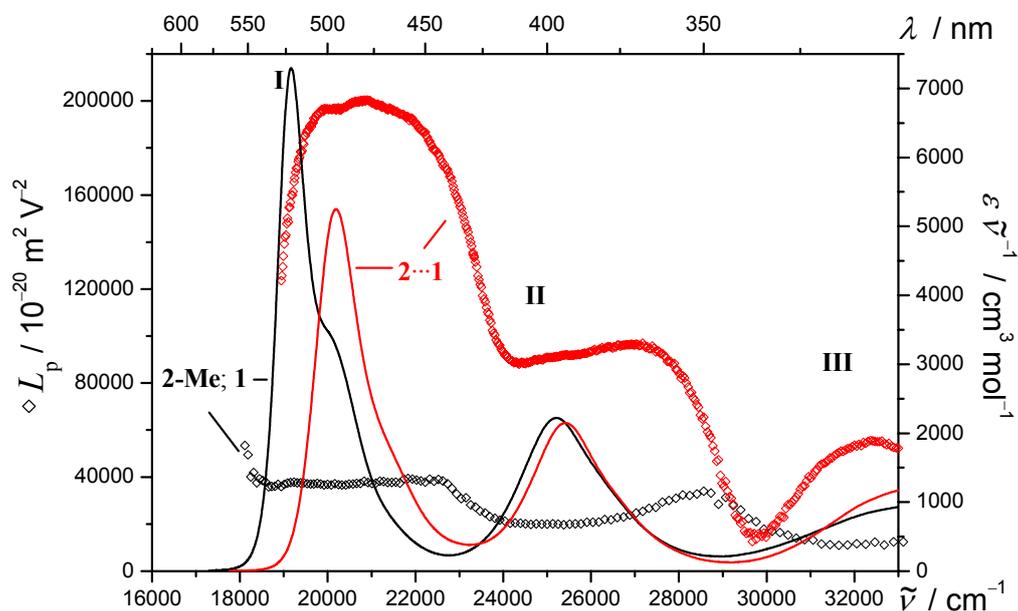


Abb. 4-208: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination L_p (\diamond) des Komplexes $2 \cdot 1$ (\diamond , —) im Vergleich mit einer Mischung von Merocyanine **2-Me** und Hamiltonrezeptor **1** (\diamond , —), gemessen in Toluol bei 298 K ($c = 3 - 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

Untersucht man mittels der Linearkombination L_p die Polarität der Spezies innerhalb der beiden Mischungen **2/1** bzw. **2-Me/1** (Abb. 4-208) in Toluol bei 298 K, so wird deutlich, dass die in Lösung vorliegenden Verbindungen extrem unterschiedliche Dipolmomente μ_g^{\parallel} besitzen müssen.

Für die Analyse der Elektrochromie stehen im zugänglichen Spektralbereich in Toluol alle drei Banden **I** bis **III** zur Verfügung, wobei die Regression der CT-Bande des Gastes **2** auf der kurz- und langwelligen Seite unterschiedliche Ergebnisse liefert, die durch **Ia** und **Ib** gekennzeichnet werden (Abb. 4-209):

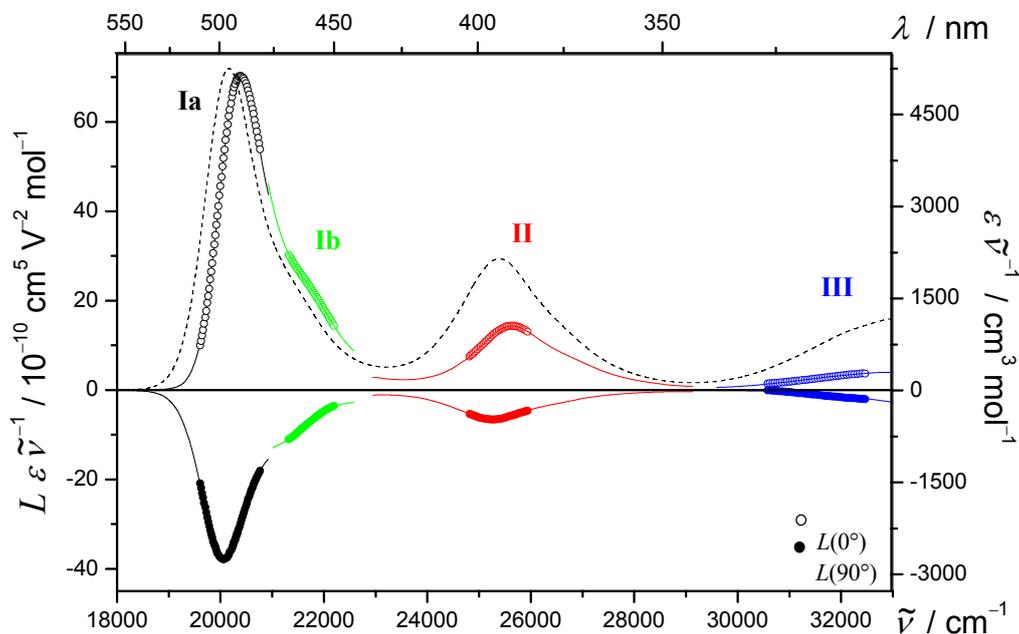


Abb. 4-209: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Komplexes **2...1** und die multilinearen Regressionen (Bande **Ia**: —; Bande **Ib**: —; Bande **II**: —; Bande **III**: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Unterschiede sind allerdings, wenn man $L_p^{t,u}$ vergleicht (Abb. 4-210), nicht groß und resultieren aus den verschiedenen Werten des elektrooptischen Koeffizienten D für beide Anpassungen. Die Fehler weisen bei der Regression des Bandenabschnitts **Ib** bei E einen um Faktor vier größeren Fehler auf. Bei den anderen Koeffizienten sind es noch mehr (Tabelle 4-99).

Tabelle 4-99: Ergebnisse der elektrooptischen Analyse des Assoziates **2**··**1** für die einzelnen Banden **I** bis **III**, gemessen in Toluol bei 298 K

Substanz	2 ·· 1			
Bande	Ia	Ib	II	III
<i>D</i>	-807 ± 87	-3144 ± 355	474 ± 38	-870 ± 543
<i>E</i>	192247 ± 523	187987 ± 2128	94455 ± 224	54596 ± 3256
<i>F</i>	-9733 ± 104	-19256 ± 817	-5275 ± 64	5676 ± 1961
<i>G</i>	-10186 ± 104	-14998 ± 817	-5749 ± 64	-1249 ± 1961
<i>H</i>	1691 ± 213	1112 ± 1200	546 ± 218	9009 ± 6042
<i>I</i>	1755 ± 213	-814 ± 1200	460 ± 218	-1206 ± 6042

In allen Bereichen des Spektrums ist zwar eine positive Elektrochromie zu beobachten, allerdings resultieren unterschiedliche $(E^i - 6D^i)$ aus ihren Analysen, so dass die Orientierung ihrer Dipolübergangsmomente zum Dipolmoment des Assoziates **2**··**1** verschieden sein muss. Entsprechend den Vorstellungen des Vektormodells (Abb. 4-193, S. 466), das von einer C_s -Symmetrie des Komplexes ausgeht, kann man schließen, dass die Partialmomente der beiden Merocyanine nicht parallel liegen. Da sich beide Partialmomente nur in der x_1, x_2 -Ebene bewegen, muss der Komplex eine gewinkelte Struktur aufweisen, deren genaue Parameter im Kapitel 4.7.5.3, S. 507 bestimmt bzw. abgeschätzt werden.

Im Vergleich mit den Werten von $L_p^{t,u}$ der unkomplexierten Substanzen **1** und **2** ist eine deutliche Vergrößerung von $(E^i - 6D^i)$ - um teilweise mehr als einen Faktor vier - abzulesen, welche aus der Ausbildung eines polaren Konformers des Hamiltonrezeptors und einer Orientierung der beiden Merocyanine zueinander resultiert.

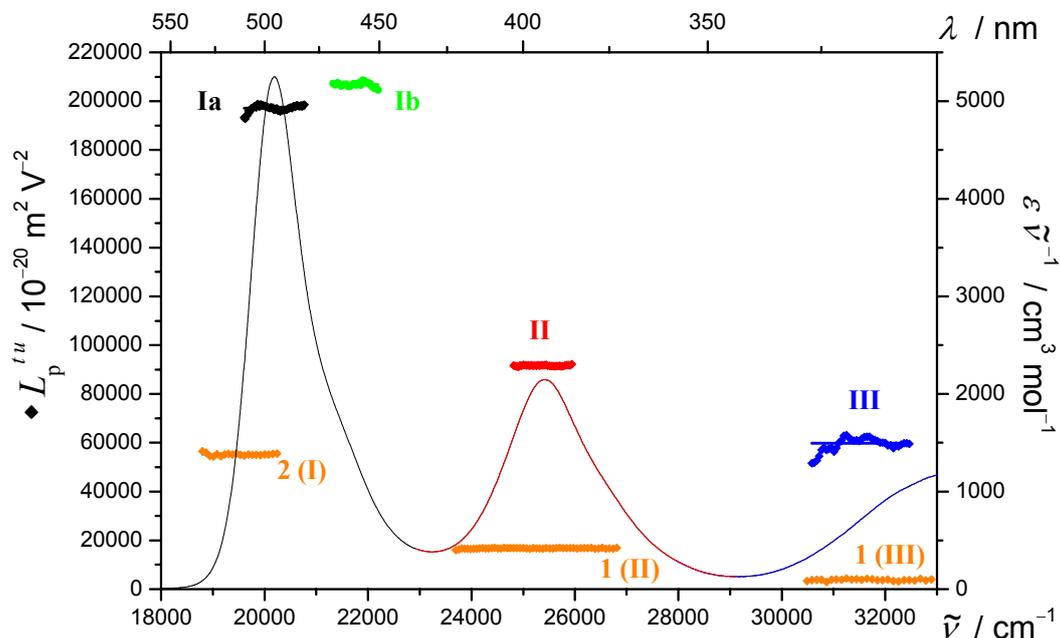


Abb. 4-210: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) des Komplexes $2 \cdots 1$ und $(E-6D)$ (Bande **Ia**:—; Bande **Ib**:—; Bande **II**:—; Bande **III**:—) im Vergleich mit den Werten der einzelnen Bausteine **2** und **1** des Komplexes (\blacklozenge ; —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Banden **I** bis **III** des Komplexes $2 \cdots 1$ wurden zum Vergleich neben Toluol auch in Chloroform durch Detektion der Elektrochromie zweier Proben, welche einmal den Gast **2** und das andere mal den Wirt **1** im Überschuss enthielten, mit dem EOA-Spektrometer untersucht. Es waren zwei Proben in Chloroform erforderlich, da auf Grund der kleineren Assoziationskonstante im Vergleich zu Toluol equimolare Mischungen keine vollständige Komplexierung der Gast-Moleküle durch den Wirt ermöglichen (Anhang 7.5.13.5, S. 825). Die Analysen ergeben beim Vergleich aller Banden **I** bis **III**, Werte gleicher Größe (Tabelle 4-100).

Tabelle 4-100: Ergebnisse der elektrooptischen Analyse des Assoziates **2**·**1** für die einzelnen Banden **I** bis **III**, gemessen in Toluol (T) bzw. Chloroform (C) bei 298 K.

Substanz Bande	2 · 1				
	Ia	Ib	II	III	
μ_g^{\parallel}	T	88.5 ± 0.2	90.7 ± 1.0	60.3 ± 0.1	48.7 ± 2.9
	C	80.0 ± 0.3	82.2 ± 0.8	56.4 ± 0.3	53.0 ± 1.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	T	-21.9 ± 0.2	-37.6 ± 1.8	-17.5 ± 0.2	9.0 ± 5.5
	C	-19.8 ± 0.3	-42.7 ± 2.1	-14.5 ± 0.6	-15.8 ± 3.5
$V^{L0/L90}$	T	3.28 ± 0.01	2.04 ± 0.03	3.50 ± 0.03	0.27 ± 0.01
	C	3.53 ± 0.00	2.84 ± 0.07	2.61 ± 0.01	-0.91 ± 0.01
α_I^{\parallel}	T	10.2	0.0	37.5	43.5
	C	10.7	0.0	36.5	38.6

Die Unterschiede resultieren aus den großen Beiträgen des Lösungsmittels Chloroform und der Korrektur dessen Störsignale, den Korrekturen durch Feldfaktoren, die für so große Komplexe sicherlich den Modellvorstellungen von Kugeln nicht mehr entsprechen, und aus der Tatsache, dass ein gewisser Teil an Molekülen in Chloroform nicht komplexiert vorliegt. Die größten Abweichungen ergeben sich demnach verständlicherweise im Bereich der Bande **III**. Auch weisen die Steigungen $V^{L0/L90}$ große Unterschiede auf, obwohl die berechneten Werte für μ_g^{\parallel} und $\Delta\mu^{\parallel}$ vergleichbar sind.

Die Analysen der Banden **I** bis **III** ergeben bei allen untersuchten Komplexen der Merocyanine **2**, **3**, **4** und **13** mit den Rezeptoren **1** und **17** verschiedene $L_p^{t,u}$, wobei nicht alle Gast-Moleküle mit Rezeptor **17** kombiniert wurden. Entsprechend den verschiedenen $(E^i - 6D^i)$ finden sich auch unterschiedliche Werte für μ_g^{\parallel} , wobei nicht immer ein Bereich **Ib** bei der Analyse gefunden werden konnte (Tabelle 4-101):

Tabelle 4-101: Dipolmomente μ_g^{\parallel} des Assoziates **X \cdots 1** für die einzelnen Banden **I** bis **III**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\mu_g^{\parallel} / 10^{-30}$ C m			
	Ia	Ib	II	III
2\cdots1	88.5 \pm 0.2	90.7 \pm 1.0	60.3 \pm 0.1	48.7 \pm 2.9
3\cdots1	58.4 \pm 0.2	-	40.6 \pm 0.6	34.9 \pm 1.4
4\cdots1	55.2 \pm 0.3	-	44.2 \pm 0.6	39.2 \pm 2.4
13\cdots1	60.7 \pm 0.8	-	48.9 \pm 0.5	41.1 \pm 0.8
2\cdots17	88.1 \pm 0.2	89.0 \pm 0.4	65.9 \pm 0.5	57.2 \pm 0.9

Unter der Annahme, dass das größte μ_g^{\parallel} , welches immer die Bande **I** lieferte, dem tatsächlichen μ_g entspricht, lassen sich wieder α_1^{\parallel} als untere Grenzen für die Orientierungen der Dipolübergangsmomente zum Gesamtdipolmoment des Komplexes abschätzen (Tabelle 4-102):

Tabelle 4-102: Untere Grenze der Winkel α_1^{\parallel} des Assoziates **X \cdots 1** für die einzelnen Banden **I** bis **III**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\alpha_1^{\parallel} / ^{\circ}$			
	Ia	Ib	II	III
2\cdots1	10.2	0.0	37.5	43.5
3\cdots1	0.0	-	35.9	40.9
4\cdots1	0.0	-	29.2	35.1
13\cdots1	0.0	-	28.9	36.9
2\cdots17	6.6	0.0	33.3	38.7

Aus der positiven Elektrochromie aller Banden resultiert wiederum als oberste Grenze für α^{III} der magische Winkel von 54.7° . Für die Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ ergeben sich im Bereich der Bande **I** Werte entsprechend den Eigenschaften des jeweiligen Gastes in verminderter Form (vgl. Kapitel 4.7.1, S. 332). Die Analyse der Bande **II** liefert für alle Assoziante des Rezeptors **1** Werte gleicher Größe um die $-17.5 \cdot 10^{-30}$ C m (Tabelle 4-103):

Tabelle 4-103: Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ des Assoziates $\mathbf{X}\cdots\mathbf{1}$ für die einzelnen Banden **I** bis **III**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\Delta\mu^{\parallel} / 10^{-30} \text{ C m}$			
	Ia	Ib	II	III
2\cdots1	-21.9 ± 0.2	-37.6 ± 1.8	-17.5 ± 0.2	9.0 ± 5.5
3\cdots1	-0.6 ± 0.3	-	-17.2 ± 1.3	-2.7 ± 0.1
4\cdots1	19.9 ± 0.4	-	-18.9 ± 1.2	-7.1 ± 0.8
13\cdots1	2.4 ± 1.6	-	-16.6 ± 1.1	-9.3 ± 1.0
2\cdots17	-20.1 ± 0.1	-33.4 ± 0.8	-10.5 ± 0.6	-

Dabei konnten durchweg einheitlich polarisierte Bereiche für die Analyse der Elektrochromie identifiziert werden, wie die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ für die Bestimmung von $V^{L0/L90}$ beim Komplex **2 \cdots 1** in Abb. 4-211 verdeutlicht:

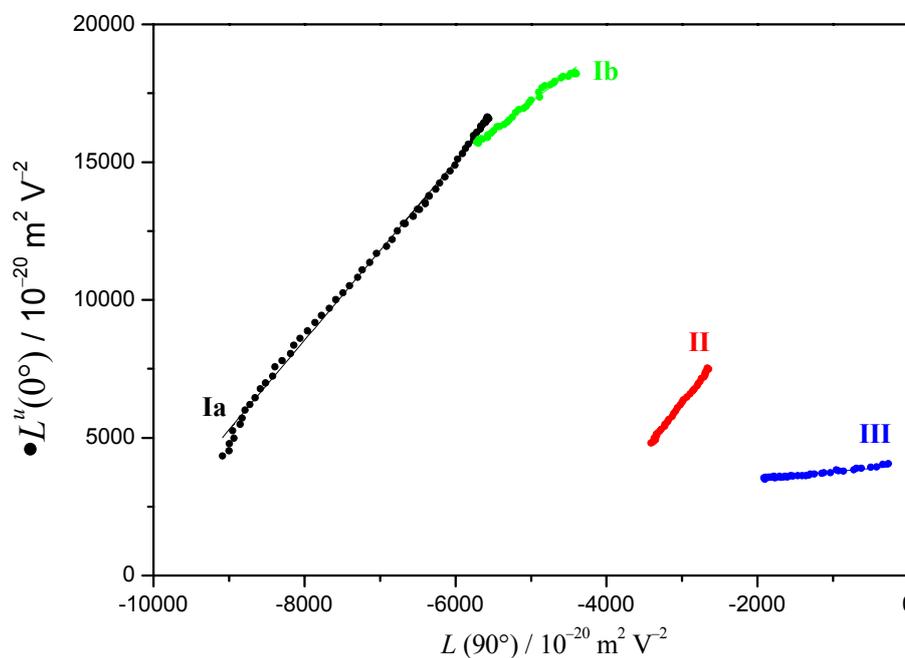


Abb. 4-211: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Komplexes **2 \cdots 1**, unterteilt in die einzelnen Chromophore (Bande **Ia**: —; Bande **Ib**: —; Bande **II**: —; Bande **III**: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Beim Vergleich der Steigungen $V^{L0/L90}$ für die Banden **I** bis **III** der Assoziat **X...1/17** kann man als einzige Gemeinsamkeit ablesen, dass $V^{L0/L90}$ für die Bande **II** immer größer drei ist und damit der Winkel zwischen μ_g und $\Delta\mu$: $\vartheta > 0^\circ$. Des Weiteren ist $V^{L0/L90}$ für die Bande **III** für fast alle Komplexe kleiner Null, so dass mindestens einer der Winkel $\alpha, \theta, \vartheta$ größer 90° sein muss (Tabelle 4-104):

Tabelle 4-104: Steigung $V^{L0/L90}$ des Assoziates **X...1** für die einzelnen Banden **I** bis **III**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$V^{L0/L90} / 1$			
	Ia	Ib	II	III
2...1	3.28 ± 0.01	2.04 ± 0.03	3.50 ± 0.03	0.27 ± 0.01
3...1	-0.06 ± 0.07	-	3.19 ± 0.21	-0.52 ± 0.06
4...1	2.80 ± 0.05	-	3.86 ± 0.13	-0.69 ± 0.05
13...1	0.67 ± 0.07	-	3.14 ± 0.21	-1.02 ± 0.07
2...17	3.21 ± 0.03	2.75 ± 0.03	3.74 ± 0.06	-1.40 ± 0.02

$V^{L0/L90}$ für die Bande **I** der Assoziat mit den Merocyaninen 3 und 13 ist auf Grund der extrem kleinen Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ nicht sehr aussagekräftig.

4.7.5.2 Assoziat des Rezeptors **1** mit Merocyaninen **5** und **6**

Das kovalent gebundene Merocyanine des Rezeptors **1** sowie die Gast-Moleküle **5** und **6** unterscheiden sich lediglich in der Art der Substituenten des Chromophoren (Abb. 4-205):

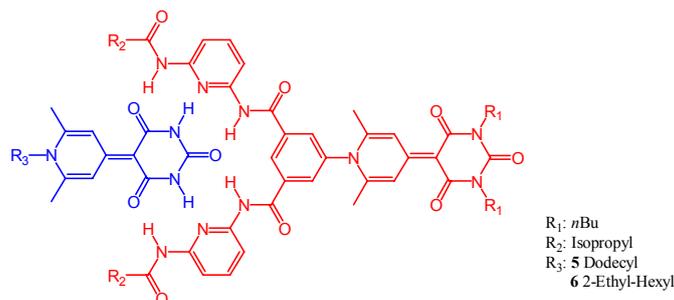


Abb. 4-212: Darstellung der Komplexe **5**·**1** bzw. **6**·**1**.

Die Lage des Maximums λ_{\max} und der Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} ihres langwelligsten Übergangs weisen dementsprechend nur geringe Unterschiede auf (Tabelle 4-90, S. 455). Die Absorptionsbanden **I** und **II** von Wirt **1** und der Gast-Moleküle liegen in einer Mischung beider Verbindungen somit zur Interpretation der Elektrochromie nicht mehr isoliert vor. Eine erste Analyse des Komplexes **6**·**1** wurde bereits in Hinblick auf die qualitative Vergrößerung des Dipolmoments durch die Orientierung der beiden dipolaren Merocyanine durch den Rezeptor diskutiert.^[205, 249] Auf Grund der Befunde bei den Komplexen **X**·**1** der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4** und **13** sowie den Möglichkeiten des neuen hochauflösenden EOA-Spektrometers II wurden weitere Messungen und Analysen durchgeführt, um eine quantitative Analyse der überlagerten Bandenstruktur der EOA-Spektren der Assoziat **5/6**·**1** vorzunehmen.

Bei einer equimolaren Mischung des Gastes **6** und des Wirts **1** in Toluol bei 298 K verbreitert sich das UV/VIS-Spektrum deutlich, wie der Vergleich mit der Summe der Spektren von Wirt und Gast zeigt:

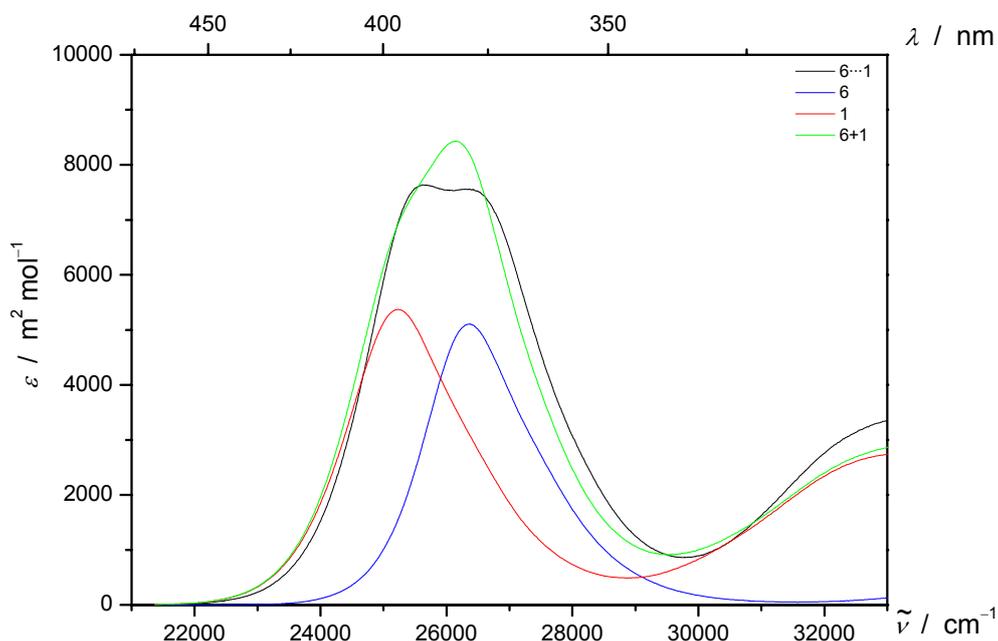


Abb. 4-213: UV/VIS-Spektren der Bande I des Gastes **6** (—) und die Banden II und III des Rezeptors **1** (—) sowie ihres Komplexes **6·1** (—), gemessen in Toluol bei 298 K. Die Summe der Spektren von Wirt und Gast sind zum Vergleich (—) ebenfalls dargestellt (vgl. Würthner et al^[249]).

Tabelle 4-105: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (I_A, μ_{ag}) der Bande I und II des Rezeptors **1**, des Gast-Moleküles **6** sowie ihres Assoziates **6·1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Messung	1	6	6·1
X : Y			1:1
Bande	II	I	I & II
λ_{ag}	396.2	379.2	389.2
$\tilde{\nu}$	25239.8	26371.3	25693.7
ϵ	5373.2	5106.9	7695.4
I_A	547.0	448.7	1013.5
μ_{ag}	23.6	21.4	32.2

Die Unterschiede in der Bandenform des Komplexes **6·1** resultiert entsprechend den Befunden beim Komplex **6·7** aus der hypsochromen Verschiebung der Bande II entsprechend der

negativen Dipoldifferenz des Gastes bei Komplexierung durch einen Hamiltonrezeptor (vgl. Abb. 7-133, Tabelle 4-98 und Abb. 4-202, S. 477). Trotz der Wechselwirkung ist nur eine geringe Änderung der Integralen Absorption I_A zu beobachten (Tabelle 4-98).

Entsprechend ist davon auszugehen, dass sich μ_{ag} der jeweiligen chromophoren Gruppe analog den Untersuchungen der Assoziat $\mathbf{X} \cdots \mathbf{1}$ mit anderen Gast-Molekülen nicht wesentlich ändern. Es gibt keinen Unterschied zwischen experimentell bestimmten UV/VIS-Spektren und der Summe der Spektren der reinen Komponenten einer equimolaren Mischung des zum Gast **6** analogen Merocyanines **6-Bu** und des Wirts **1** in Toluol bei 298 K (Abb. 4-214):

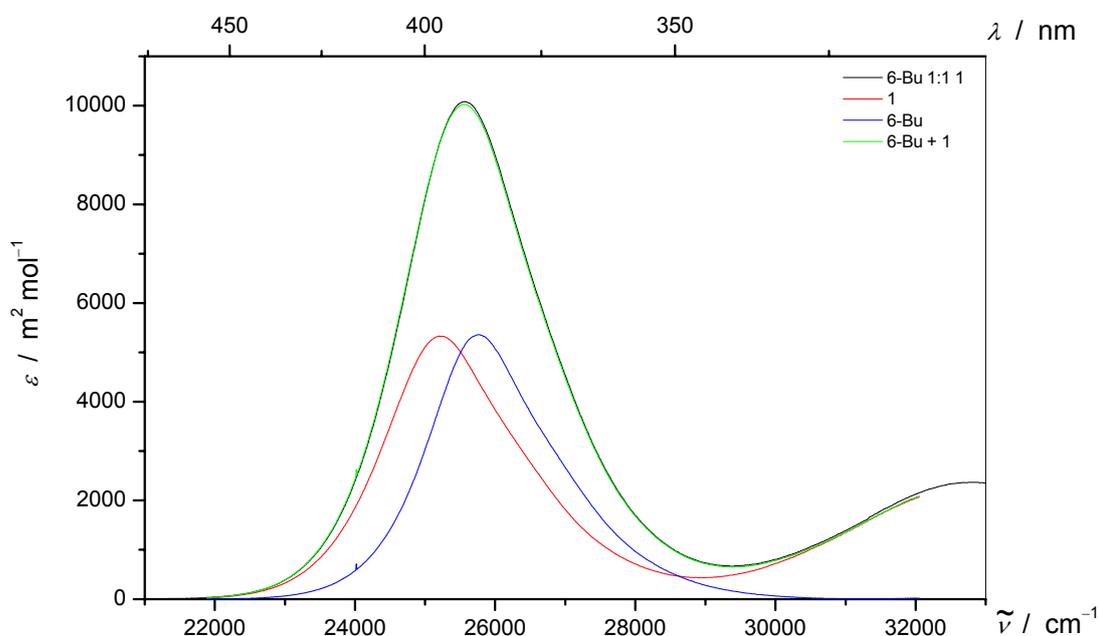


Abb. 4-214: UV/VIS-Spektren der Bande I des Merocyanines **6-Bu** (—) und die Banden II und III des Rezeptors **1** (—) sowie ihrer equimolaren Mischung **6-Bu 1:1 1** (—), gemessen in Toluol bei 298 K. Die Summe der Spektren des Rezeptors und des Merocyanines sind zum Vergleich (—) ebenfalls dargestellt.

Diese Beobachtungen entsprechen den Befunden bei der Untersuchung der Wechselwirkung der Merocyanine **2** bzw. **2-Me** mit dem Rezeptor **1** in Toluol bei 298 K, so dass dies wieder als Beweis für die Ausbildung eines 1:1 Komplexes zu betrachten ist. Es wird ferner angenommen,

dass der Komplexierungsgrad ρ des Gast-Moleküles in Toluol durch den Wirt bei equimolarer Mischung analog zum Gast **2** bei über 98 % liegt und somit der Komplex **6**·**1** die vorherrschende Spezies in Lösung darstellt.

Das EOA-Spektrum des Komplexes zeigt wieder große Unterschiede in der Größe der Messsignale im Vergleich mit den Signalen seiner Bausteine (Abb. 4-215):

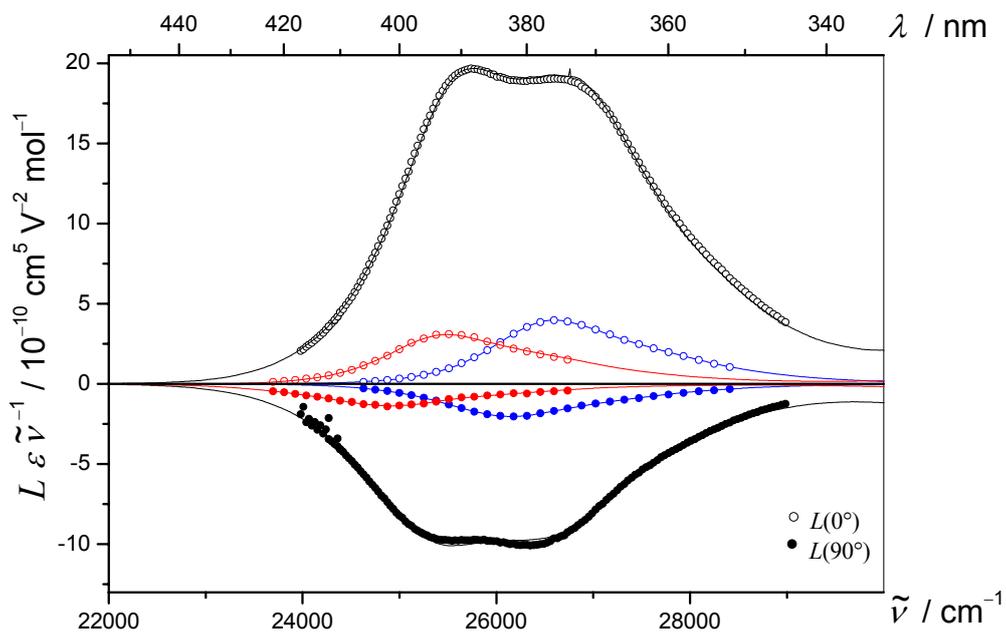


Abb. 4-215: EOA-Spektren des Komplexes **6**·**1** (○, ●), des Rezeptors **1** (○, ●) des Gast-Moleküls **6** (○, ●) und ihre multiliniaren Regressionen (**6**·**1**: —; **1**: —; **6**: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die multilineare Regression der Messpunkte mit Hilfe der Bandenform des Assoziates und deren Ableitungen gibt, mit Ausnahme von einigen Messpunkten bei einem Azimut von $\varphi = 90^\circ$, den Verlauf des EOA-Spektrums wieder. Beim Komplex **5**·**1** sind deutlichere Abweichungen bei der Anpassung zu beobachten (Anhang 7.5.13.10, S. 846). In beiden Fällen zeigt sich beim Vergleich der Linearkombination L_p im Gegensatz zu den Werten des reinen Wirtes und Gastes ein deutlicher Anstieg mit steigender Wellenzahl (Abb. 4-216):

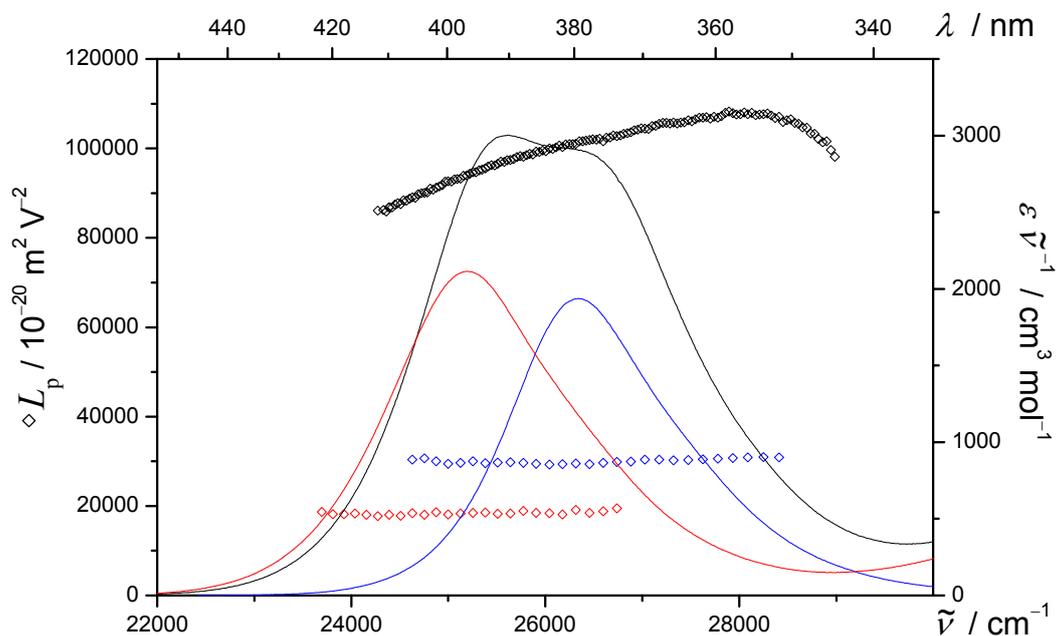


Abb. 4-216: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination L_p des Komplexes **6**·**1** (\blacklozenge), des Rezeptors **1** ($\color{red}\lozenge$) und des Gast-Moleküles **6** ($\color{blue}\lozenge$), gemessen in Toluol bei 298 K.

Dies entspricht Befunden bei anderen Assoziaten des Rezeptors **1** oder anderen überlagerten Banden mit unterschiedlicher Orientierung der entsprechenden Dipolübergangsmomente μ_{ag} , so dass beide μ_{ag}^i der Merocyanine im Komplex **6**·**1** nicht parallel liegen können.

Im Folgenden werden vier mögliche Analysen **A)**–**D)** vorgestellt, um eine Information über diese Orientierungen α^i zu erhalten, und abschließend vergleichend diskutiert. Eine detaillierte Darstellung der getrennten Bandenstrukturen bzw. der multilinearen Regressionen und deren Ergebnisse finden sich im Anhang 7.5.13.9, S. 840.

A) Anpassung einzelner Bandenbereiche

Die Analyse eines EOA-Spektrums ist nur in einheitlich polarisierten Bandenbereichen möglich, die sich mittels der Linearkombinationen L_p und L_s sowie einer Auftragung von $L(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ identifizieren lassen. An der kurz- und langwelligen Flanke des Absorptionsspektrums des Komplexes **6**·**1** wird die Elektrochromie und die Bandenform des UV/VIS-Spektrums

jeweils von einem der beiden Übergänge maßgeblich bestimmt. Unter dieser Voraussetzung wurden kleinere Bereiche der überlagerten Banden **I** und **II** mit den Funktionen $\varepsilon(\tilde{\nu})$, $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ des gesamten UV/VIS-Spektrums der Spezies **6**·**1** angepasst.

Für die Analyse eines EOA-Spektrums von überlagerten Absorptionsbanden müssen die Bandenformen aller beteiligten Übergänge i bekannt sein:

$$L(\varphi, \tilde{\nu})(\varepsilon_1(\tilde{\nu}) + \varepsilon_6(\tilde{\nu}))\tilde{\nu}^{-1} = \sum_{i=1,6} L_i(\varphi, \tilde{\nu})\varepsilon_i(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}. \quad (12.102)$$

Mit diesen Informationen lässt sich eine multilineare Anpassung mit Hilfe der Funktionen $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$, $t_i(\tilde{\nu})$ und $u_i(\tilde{\nu})$ der Banden **I** und **II** der beiden Merocyanine des Komplexes **6**·**1** entsprechend:

$$L(\varphi, \tilde{\nu})(\varepsilon_1(\tilde{\nu}) + \varepsilon_6(\tilde{\nu}))\tilde{\nu}^{-1} = \sum_{i=1,6} [A_i(\varphi) + B_i(\varphi)t_i(\tilde{\nu}) + C_i(\varphi)u_i(\tilde{\nu})]\varepsilon_i(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}, \quad (12.103)$$

durchführen und man erhält je einen Satze elektrooptischen Parameter $A_i(\varphi)$, $B_i(\varphi)$ und $C_i(\varphi)$ für jeden Übergang $i = 1, 6$. Im Folgenden werden drei Modelle vorgestellt, mit denen sich die Formen der Absorptionsbanden **I** und **II** abschätzen lassen.

B) Bandentrennung 1 – verschobenes UV/VIS-Spektrum des Gastes 6

Die Wechselwirkung eines Rezeptors, welcher aus Diacyldiaminopyridin-Einheiten aufgebaut ist, mit einem dipolaren Merocyanine führt immer zu einer Änderung der Intensität und Lage dessen CT-Bande (Bande **I**), wie anhand zahlreicher Beispiele bei den Rezeptoren **11**, **7** und **1** gezeigt wurde (vgl. Kapitel 4.7.2.1, 4.7.4.1 und 4.7.5.1). Die Verschiebung des Maximums ist abhängig von dem Dipolmoment im Grundzustand sowie der Dipoldifferenz bei optischer Anregung (vgl. Abb. 4-168, S. 430, Abb. 4-122, S. 371). Dementsprechend kann aus Abb. 4-202, S. 476 die Größe der hypsochromen Verschiebung der Bande **I** des Gast-Moleküles **6** bei Komplexbildung durch den Wirt **1** zu 340 cm^{-1} abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass die Bandenform der

Bande I im Assoziat **6**·**1** der des freien Gastes **6** entspricht, kann eine Bandentrennung durchgeführt werden.

Da die UV/VIS-Spektren nur in äquidistanten Wellenlängenintervallen auf Grund der Detektions-Intervalle verschoben werden können, kommt es zu einer Verbreiterung der Bande I, und dementsprechend zu einer Verkleinerung ihrer Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ (Abb. 4-217):

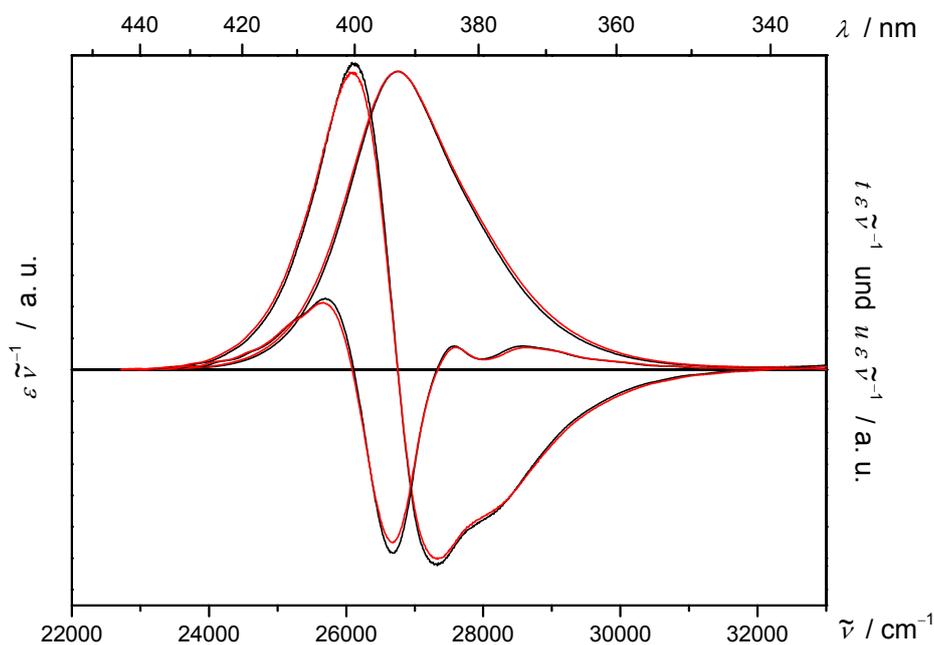


Abb. 4-217: Vergleich von $\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$, $t\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ und $u\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ des in Wellenlänge $\Delta\lambda$ (—) bzw. Wellenzahlen $\Delta\tilde{\nu}$ (—) verschobenen UV/VIS-Spektrums des Gast-Moleküles **6**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Abb. 4-217 kann man deutlich entnehmen, dass diese Effekte zwar einen Einfluss auf die Analyse haben müssen, sie aber mit einem $\Delta t/t$ von maximal 3 % keinen entscheidenden Beitrag liefern können. Des Weiteren wurde die Intensität der Bande I neben der hypsochromen Verschiebung in Anlehnung an den Komplex **6**·**7** um 2 % reduziert, da in beiden Fällen ein Hamiltonrezeptor als Wirt fungiert.

Daraufhin kann man durch Bilden der Differenz zwischen dem UV/VIS-Spektrum der Spezies $6\cdots 1$ und dem hypsochrom verschobenen Spektrum des Gastes 6^B das Spektrum der Bande II des Wirts 1^B im Komplex erhalten.

C) Bandentrennung 2 – UV/VIS-Spektrum des Assoziates $6\cdots 7$

Da sich die Absorptionsbanden der Merocyanines 6 bei Komplexbildung durch die Hamiltonrezeptoren 1 und 7 gleichermaßen ändern sollte, kann man als Näherung durch Bilden der Differenz zwischen dem UV/VIS-Spektrum der Spezies $6\cdots 1$ und der des Assoziates $6\cdots 7$ die Bandenform der Bande II des kovalent am Rezeptor gebundenen Merocyanines (1^C) im Komplex erhalten.

D) Bandentrennung 3 – UV/VIS-Spektrum des Assoziates $19b\cdots 1$

Vergleicht man die UV/VIS-Spektren der Assoziat $X\cdots 1$ im Bereich der Bande II des kovalent gebundenen Merocyanines am Hamiltonrezeptor 1 (vgl. Tabelle 4-98, S. 477), so lassen sich eher Unterschiede in der Lage wie in der Intensität oder Form der Bande beobachten (Abb. 4-218):

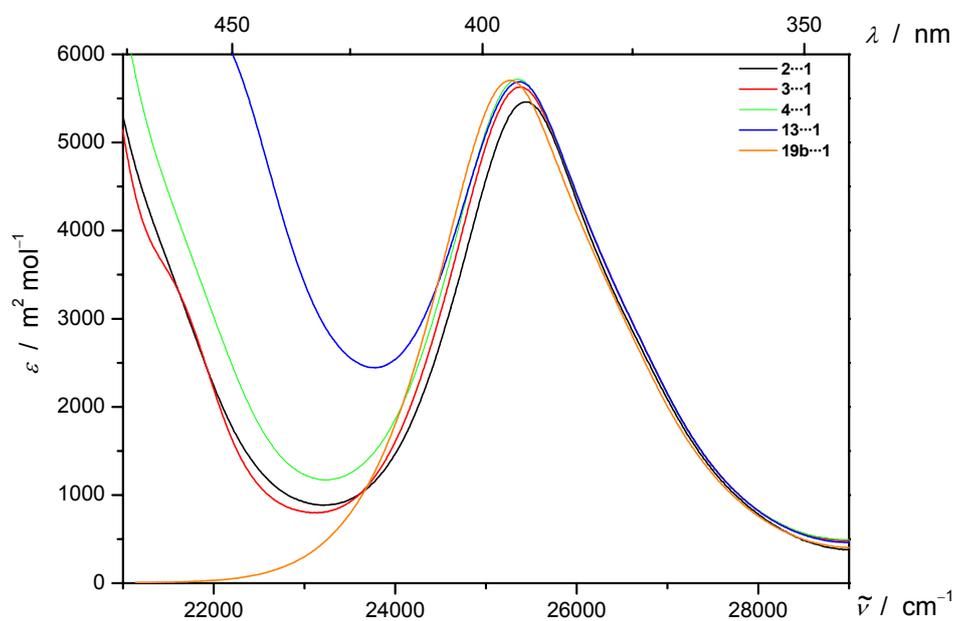


Abb. 4-218: Vergleich der UV/VIS-Spektren der Assoziat $2\cdots 1$ (—), $3\cdots 1$ (—), $4\cdots 1$ (—), $13\cdots 1$ (—) und $19b\cdots 1$ (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Dementsprechend wurde für die Bandentrennung die Absorptionsbande des Assoziates **19b**·**1** um 110 cm^{-1} hypsochrom verschoben, so dass sie die langwellige Flanke des UV/VIS-Spektrums des Assoziates **6**·**1** wiedergab. Durch Bilden der Differenz zwischen dem UV/VIS-Spektrum der Spezies **6**·**1** und diesem hypsochrom verschobenen Spektrum des Assoziates **19b**·**1** wird die Bandenform des CT-Übergangs (**I**) des Gastes **6**^D im Komplex abgeschätzt. Abb. 4-219 zeigt die erhaltenen Bandenformen nach den drei verschiedenen Bandentrennungen **B**, **C** und **D**:

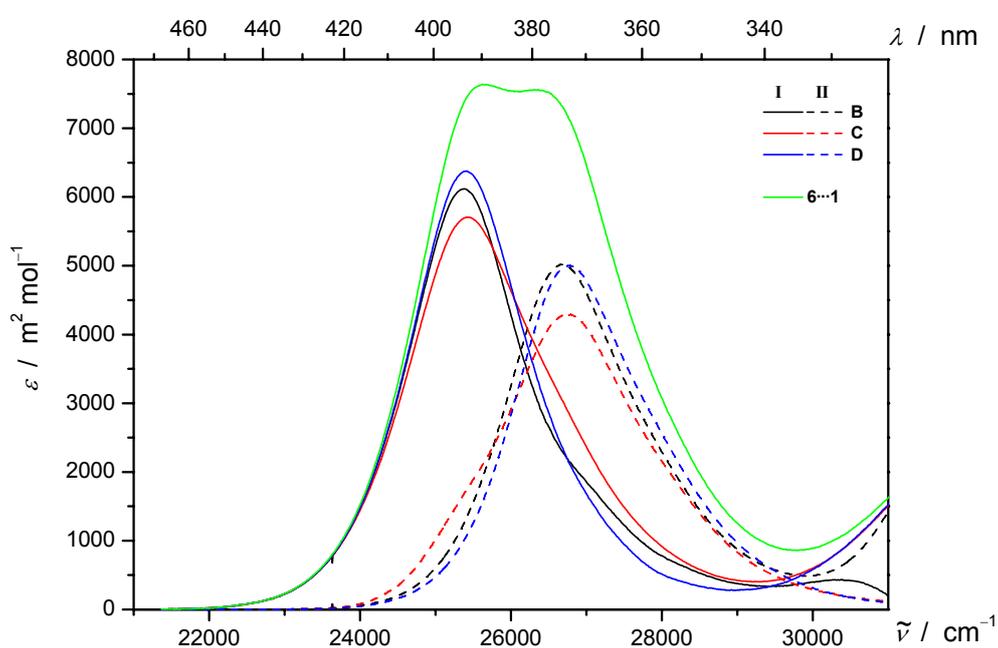


Abb. 4-219: Vergleich der UV/VIS-Spektren nach Bandentrennung **B** (—,---), **C** (—,---) und **D** (—,---) der Banden **I** (---) und **II** (—) des Assoziates **6**·**1** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Band **I** nach Trennungsmethode **D** ist dabei als einzige strukturiert und am unsymmetrischsten. Diese UV/VIS-Spektren der beiden Merocyanine im Komplex **6**·**1** (Abb. 4-219) können verwendet werden, um charakteristischen optischen Parameter der Banden **I** und **II** zu bestimmen (Tabelle 4-106):

Tabelle 4-106: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ε_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (I_A, μ_{ag}) der Bande **I** und **II** des Assoziates **6**··**1** nach Bandentrennung **B**, **C** und **D** im Vergleich zu den Bezugssystemen der Analyse, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I 298 K	6 I	6 ·· 7 I	B I	C I	D I
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}$	379.2	374.7	373.4	374.7	373.8
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	26371.3	26688.0	26780.9	26688.0	26752.3
ε / m^2	5106.9	5018.8	5004.7	5018.9	4297.9
I_A / m^2	448.7	441.6	448.2	441.6	426.1
$\mu_{\text{ag}} / 10^{-30} \text{ C}$	21.4	21.2	21.4	21.2	20.9

Bande II 298 K	1 II	19b ·· 1 II	B II	C II	D II
$\lambda_{\text{ag}} / \text{nm}$	396.2	395.7	393.6	394.1	393.5
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	25239.8	25271.7	25406.5	25374.3	25413.0
ε / m^2	5373.2	5705.4	6375.1	6120.6	6048.1
I_A / m^2	547.0	573.8	558.1	558.0	612.3
$\mu_{\text{ag}} / 10^{-30} \text{ C}$	23.6	24.2	23.9	23.9	25.0

Vergleicht man die erhaltenen Werte mit den Veränderungen der Größen λ_{ag} , ε und μ_{ag} bei den Referenz-Verbindungen



so lassen sich vergleichbare Effekte in der Bandenlage und Intensität feststellen. Allerdings sind die Unterschiede in ε und μ_{ag} nach Methode **D** am größten.

Die Analyse des EOA-Spektrums des Komplexes **6**··**1** wird exemplarisch nach denen mit Methode **B** erhaltenen Bandenformen vorgestellt, da sie die besten Ergebnisse lieferten. Im Anhang 7.5.13.9, S. 840 finden sich die analogen Darstellungen der Methoden **A**, **C** und **D**.

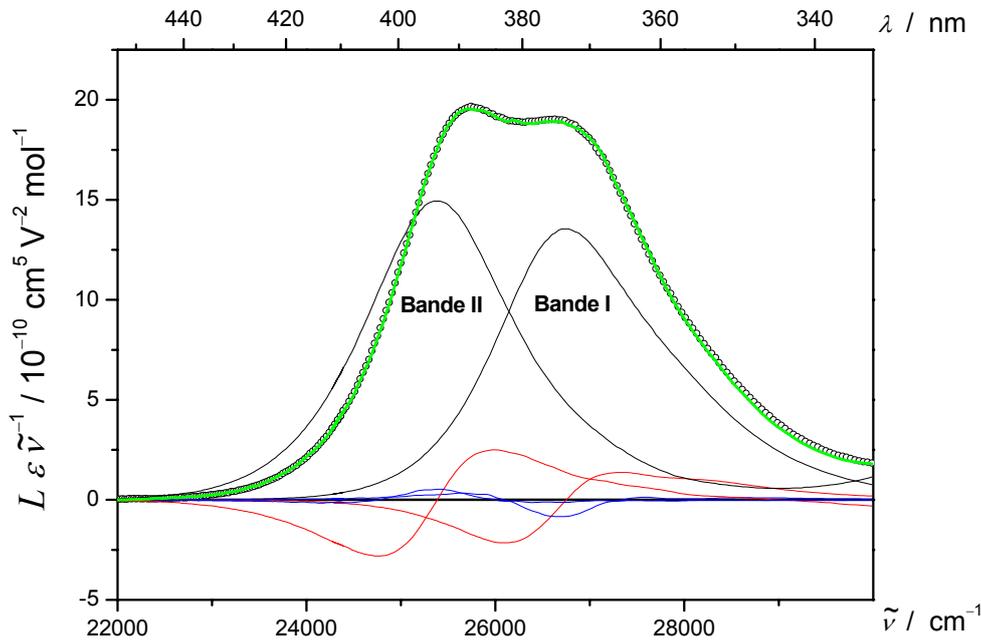


Abb. 4-220: Multilineare Regression (—) des EOA-Spektrums (○) des Assoziates **6·1**, gemessen in Toluol bei 298 K mit den Bandenformen nach Trennung **B** unterteilt in die Beiträge $\varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ (—), $t \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ (—) und $u \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ (—) der Banden **I** und **II**.

Mit den Funktionen $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$, $t_i(\tilde{\nu})$ und $u_i(\tilde{\nu})$ der Banden **I** und **II** der beiden Merocyanine des Komplexes **6·1** kann eine multilineare Anpassung des EOA-Spektrums entsprechend Gl. (12.103) vorgenommen werden und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Abb. 4-220, Abb. 4-221). Dies ist nicht unverständlich, da sich alle Regressionen mit der Anzahl ihrer Parameter verbessern. Dabei liefert der Term $A_i(\varphi)$, welcher proportional zu $(\mu_g^{\parallel})^2$ ist, wie bei den bisherigen Analysen von Komplexen, den größten Beitrag im Vergleich mit den Termen $B_i(\varphi)$ und $C_i(\varphi)$ der Ableitungen:

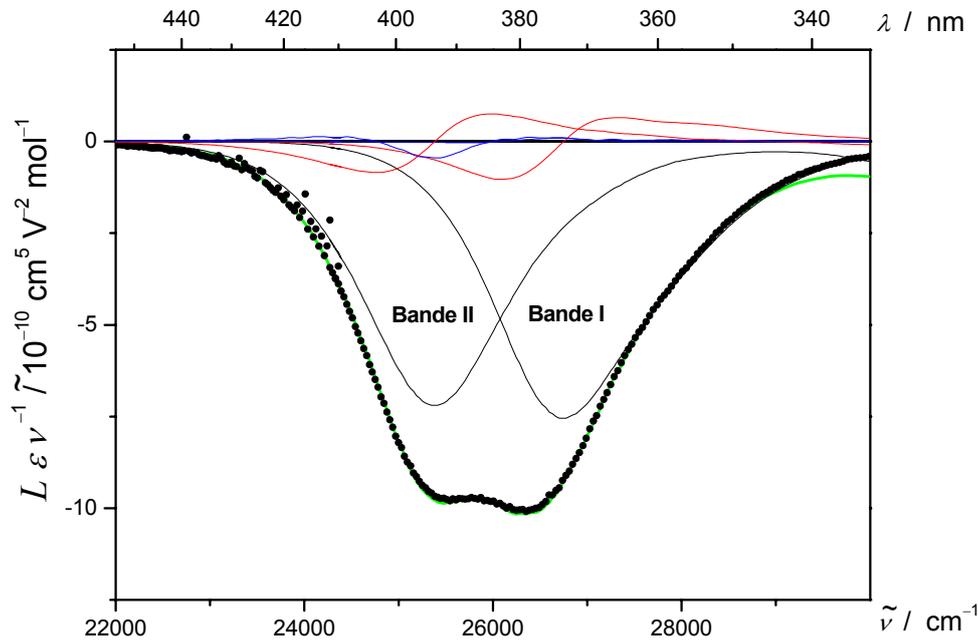


Abb. 4-221: Multilineare Regression (—) des EOA-Spektrums (●) des Assoziates **6·1**, gemessen in Toluol bei 298 K mit den Bandenformen nach Trennung **B** unterteilt in die Beiträge $\varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ (—), $t \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ (—) und $u \varepsilon \tilde{\nu}^{-1}$ (—) der Banden **I** und **II**.

Durch die elektrooptischen Parameter $A_i(\varphi)$, $B_i(\varphi)$ und $C_i(\varphi)$ der Analyse lassen sich die elektrooptischen Koeffizienten $D-I$ und die Dipolmomente des Grund- und Franck-Condon Anregungszustands berechnen (Tabelle 4-107).

Bei allen Anpassungen ergibt sich das größere Dipolmoment μ_g^{\parallel} nach Analyse aus Bande **I**, wie es sich auch bei den Komplexen **X·1** der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4** und **13** gezeigt hat. Die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ wird analog ebenfalls größer, ist aber entsprechend der hypsochromen Lage des Maximums des EOA- zum UV/VIS-Spektrum negativ.

α_i^{\parallel} der Banden **II** und **III** sind im Fall der Methoden **B** und **D** von der gleichen Größe wie die bei andern Komplexen des Typs **X·1** gefundenen Werten. Dies könnte man als Argument benutzen, dass die mittels dieser Methoden erhaltenen Bandenformen am ehesten den tatsächlichen entsprechen, da alle Komplexe mit **1** nahezu gleiche Strukturen aufweisen sollten.

Die Steigungen $V^{F,G}$ sind ebenfalls für diese beiden Methoden fast gleich und die durch sie erhaltenen Winkel $\alpha^{F,G}$ mit den Winkeln $\alpha_{\text{I}}^{\parallel}$ der Bande **II** vergleichbar.

Tabelle 4-107: Elektrooptische Analyse der Bande **I** des Assoziates **6**·**1**, gemessen in Toluol bei 298 K nach Methode **A, B, C** und **D**.

Messung Bande	A I	B I	C I	D I
<i>D</i>	-462 ± 127	-820 ± 272	-141 ± 314	-1311 ± 268
<i>E</i>	98752 ± 764	111172 ± 1287	105082 ± 1605	112752 ± 1195
<i>F</i>	-4831 ± 373	-5595 ± 442	-3885 ± 459	-6241 ± 350
<i>G</i>	-6592 ± 373	-4356 ± 348	-6162 ± 391	-5035 ± 259
<i>H</i>	1625 ± 767	1479 ± 516	2645 ± 609	1467 ± 558
<i>I</i>	2210 ± 767	3948 ± 407	2263 ± 519	4810 ± 414
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	63.5 ± 0.3	67.9 ± 0.8	64.9 ± 1.0	69.2 ± 0.7
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	46.0 ± 0.9	53.6 ± 1.1	49.9 ± 1.4	53.2 ± 0.9
$\Delta\mu^{\parallel}$	-17.5 ± 0.8	-14.3 ± 1.1	-15.0 ± 1.4	-16.1 ± 0.9
$V^{F,G}$	5.87 ± 2.26	2.09 ± 0.41	10.08 ± 8.42	2.19 ± 0.30
$Q^{F,G}$	1.36 ± 0.68	0.78 ± 0.18	1.59 ± 1.04	0.81 ± 0.13
$\alpha^{F,G}$	-	28.1 ±	-	26.1 ±
$\alpha_{\text{I}}^{\parallel}(\text{II})$	9.8 ±	24.0 ±	13.2 ±	28.4 ±
$\alpha_{\text{I}}^{\parallel}(\text{III})$	36.2 ±	38.2 ±	37.0 ±	39.2 ±

Um die Güte der Bandentrennung sowie die Aussagekraft der mit ihrer Hilfe bestimmten molekularen Größen zu beurteilen, muss man den Vergleich entsprechend Abb. 4-222 zwischen der experimentell zugänglichen Linearkombination L_{p} und den Werten $(E^{\text{i}} - 6D^{\text{i}})$ der einzelnen Banden vornehmen:

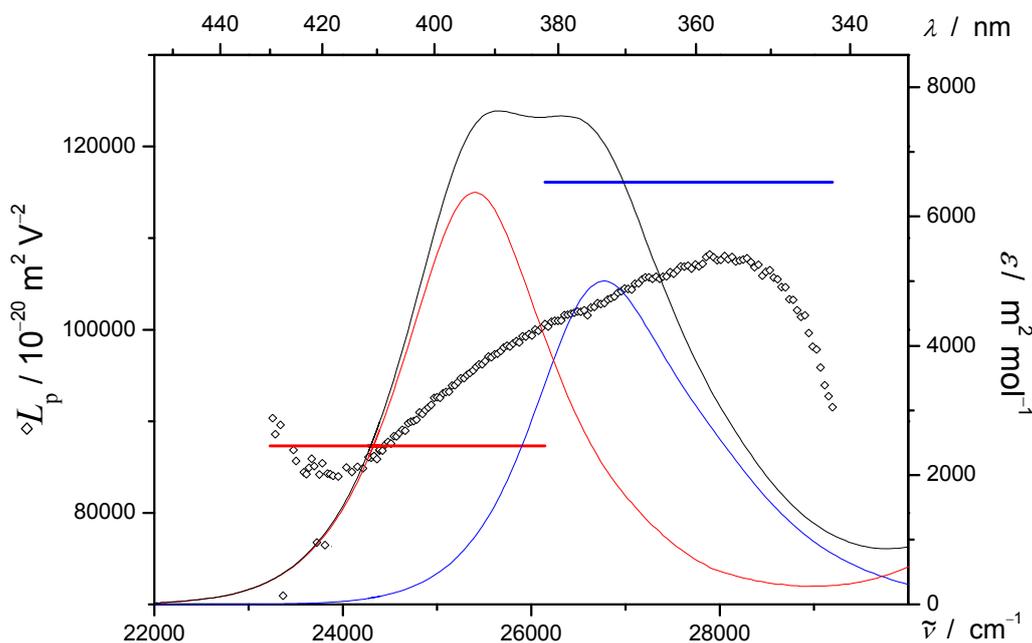


Abb. 4-222: Linearkombination L_p (\diamond) und UV/VIS-Spektrum des Komplexes $6 \cdots 1$ (—), gemessen in Toluol bei 298 K sowie den Einzelbeiträgen $(E^i - 6D^i)$ und $\varepsilon(\tilde{\nu})$ der Banden I (—) und II (—) nach Bandentrennung **B**.

Zunächst scheint die Abweichung im Bereich der Bande I für eine schlechte Analyse des EOA-Spektrums zu sprechen. Allerdings sollte man nicht vergessen, dass dieser Übergang immer durch die Bande II oder III des Wirts **1** überlagert wird, so dass nur ein Mittelwert experimentell bestimmt werden kann (vgl. $2 \cdots 1$ Abb. 4-208). Dieser ist entsprechend $36^\circ \leq \alpha^{\text{III}} \leq 54.7^\circ$ kleiner wie der alleinige Beitrag der Bande I.

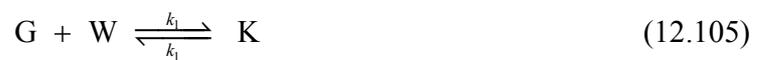
Für den Komplex $5 \cdots 1$ wurden entsprechend nur eine Bandentrennung nach Methode **B** vorgenommen und führte zu denen im Anhang 7.5.13.9, S. 840 dargestellten Analysen des EOA-Spektrums. Deren Ergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden der Regression von $6 \cdots 1$ und werden bei der Diskussion der Komplexe $X \cdots 1$ in Kapitel 4.7.5.3 nochmals erläutert.

Leider stellt sich keine vollständige Komplexierung aller Gast-Moleküle in Lösungsmitteln höherer Polarität bei equimolarem Mischungsverhältnis von Wirt und Gast ein, so dass in Fälle sich überlagernder Banden die Bandenform des Komplexes $\varepsilon_K(\tilde{\nu})$ nicht bekannt

ist. In Anlehnung an das Programm *MD-Fit*^[41] zur Analyse von UV/VIS-Spektren dimerisierender Merocyanine von Dr. U. Rösch wurde von Prof. Dr. R. Wortmann ein Programm zur Bestimmung der Assoziationskonstante K_{Ass} :

$$K_{\text{Ass}} = \frac{c_{\text{K}}}{c_{\text{G}}c_{\text{W}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (12.104)$$

sowie des Spektrums $\varepsilon_{\text{K}}(\tilde{\nu})$ des Komplexes eines Gleichgewichts:



zwischen Komplex **K** und unkomplexierten Wirt **W** und Gast **G** entwickelt. Durch die iterative Analyse von UV/VIS-Spektren:

$$\bar{a} = \sum_i a_i = \sum_i \varepsilon_i c_i \quad \text{mit} \quad i = \text{G}, \text{W}, \text{K} \quad (12.106)$$

von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung entsprechend Abb. 4-223 sind diese Größen zu bestimmen. Nach Vorgabe der Einwaagen von Wirt $c_{0\text{W}}$ und Gast $c_{0\text{G}}$ sowie ihrer Spektren ε_{W} und ε_{G} können die n experimentellen Spektren $\bar{a}_n^{\text{Ex.}}$ analysiert werden:

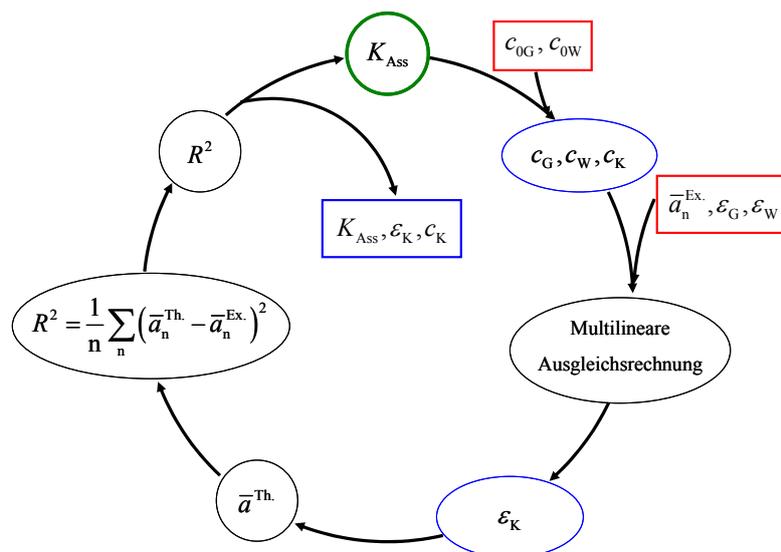


Abb. 4-223: Schema der Analyse von überlagerten UV/VIS-Spektren und ihrer Zerlegung in ihre Einzelkomponenten.

Das Programm variiert daraufhin K_{Ass} ausgehend von einem Startwert und berechnet entsprechend der Einwaagen die Konzentrationen aller Spezies ausgehend von:

$$c_{\text{K}} = \frac{1}{2} \left[(c_{0\text{G}} + c_{0\text{W}} + K_{\text{Ass}}^{-1}) \mp \sqrt{(c_{0\text{G}} + c_{0\text{W}} + K_{\text{Ass}}^{-1})^2 - 4c_{0\text{G}}c_{0\text{W}}} \right] \quad (12.107)$$

Mit Hilfe einer multilineareren Ausgleichsrechnung variabler Punktdichte entsprechend Gl. (12.54) wird das Spektrum $\varepsilon_{\text{K}}(\tilde{\nu})$ des Komplexes berechnet und daraufhin n theoretische Spektren $\bar{a}_{\text{n}}^{\text{Th}}$ erzeugt, welche mit den experimentell bestimmten $\bar{a}_{\text{n}}^{\text{Ex}}$ zur Bewertung der Analyse (R^2) verglichen werden. Dieser Zyklus wiederholt sich, bis keine Änderungen von $\varepsilon_{\text{K}}(\tilde{\nu})$ und K_{Ass} zu beobachten sind.

Um eine möglichst große Vielfalt verschiedener Assoziationskonstanten bei der Wechselwirkung von **6** mit **1** zu realisieren, wurden Gemische aus Toluol ($K_{\text{Ass}} > 10^9 \text{M}^{-1}$) und 1,4-Dioxan ($K_{\text{Ass}} > 10^4 \text{M}^{-1}$) für die Probenbereitung verwendet. Dabei verhalten sich die beiden Lösungsmittel wie ideale Lösungsmittel wie sich anhand Abb. 4-224 beweisen lässt:

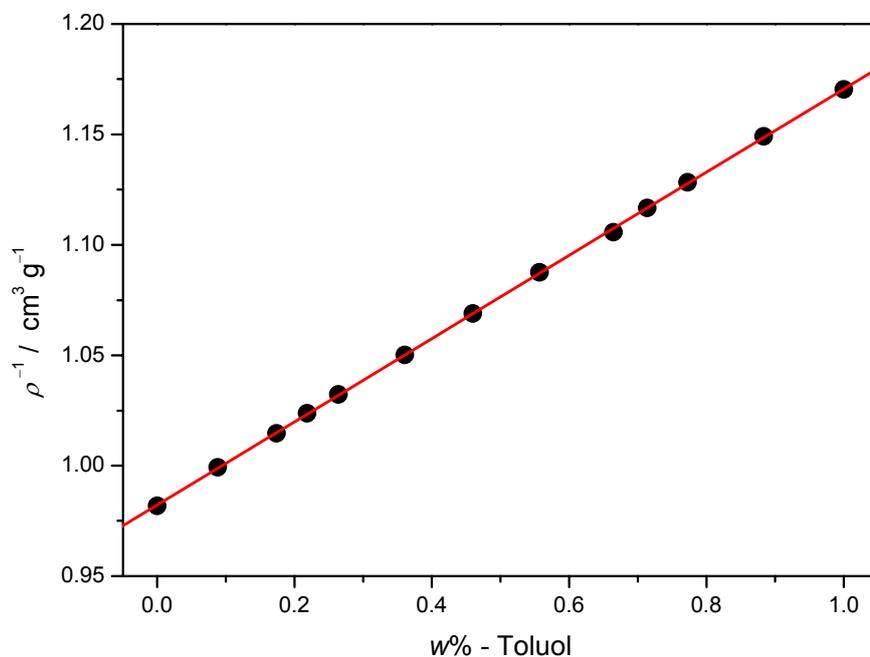


Abb. 4-224: Analyse (—) der Änderung der Dichte (●) von Mischungen von 1,4-Dioxan und Toluol bei 298 K.

Benutzt man das Programm zur Analyse der Wechselwirkung von **1** mit **6** in einem Gemisch aus Toluol und 1,4-Dioxan (1:1), so müssen eine Reihe UV/VIS-Spektren von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmt werden. Der Vergleich der theoretischen \bar{a}_n^{Th} und experimentell bestimmten \bar{a}_n^{Ex} Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung (Abb. 4-225).

Man erhält die Bandenform $\varepsilon_k(\tilde{\nu})$ des Komplexes **6**·**1**, welche den Spektren in Toluol (Abb. 4-213, S. 490) mit Ausnahme der Lage fast entsprechen (Abb. 4-226):

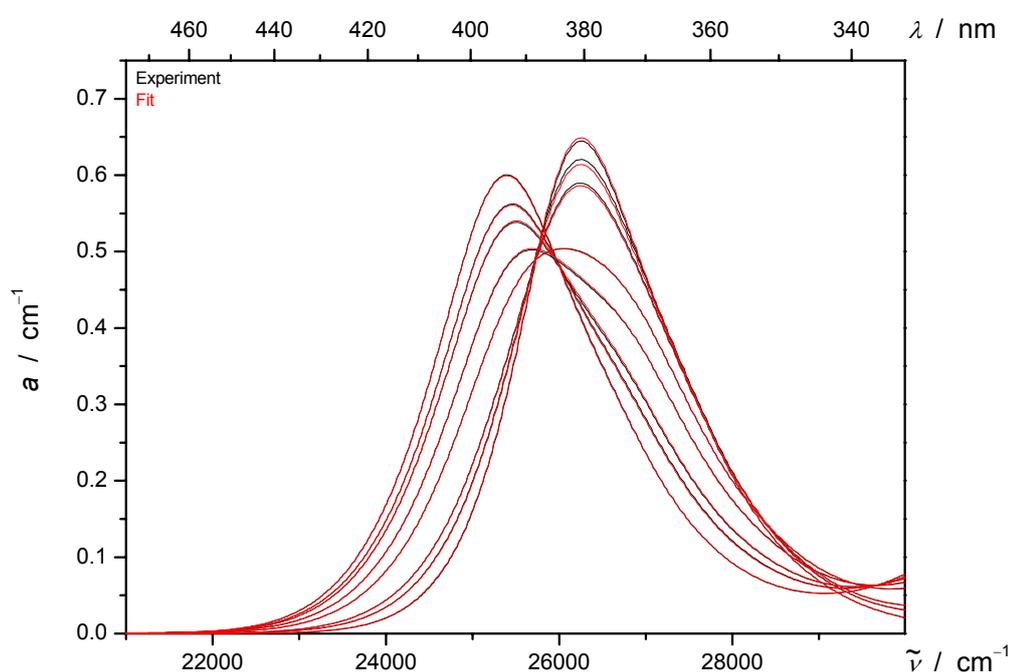


Abb. 4-225: Analyse (—) der UV/VIS-Spektren (—) der überlagerten Banden **I** und **II** von Mischungen des Gast **6** und des Hamilton-Rezeptor **1**, gemessen in 1,4-Dioxan/Toluol (1:1) bei 298 K. Die Banden **III** des Rezeptors **1** sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Diese beiden Vergleiche zeigen die Qualität und das Potential des entwickelten Programms. Des Weiteren erhält man die Assoziationskonstante $K_{\text{Ass}} = 1.15 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ in guter Genauigkeit, welche wie erwartet zwischen denen in reinem Toluol bzw. 1,4-Dioxan bestimmten Werten liegt (Abb. 4-227).

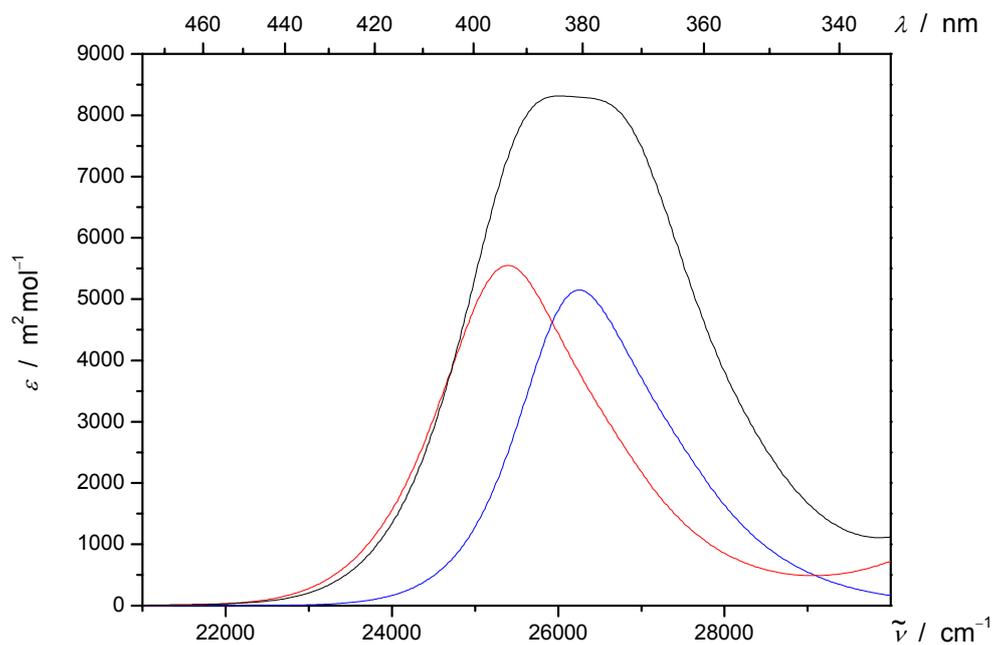


Abb. 4-226: UV/VIS-Spektren des Gast **6** (—), des Hamilton-Rezeptor **1** (—) und ihres Assoziates **6·1** (—), gemessen in 1,4-Dioxan/Toluol (1:1) bei 298 K nach der Spektrenanalyse.

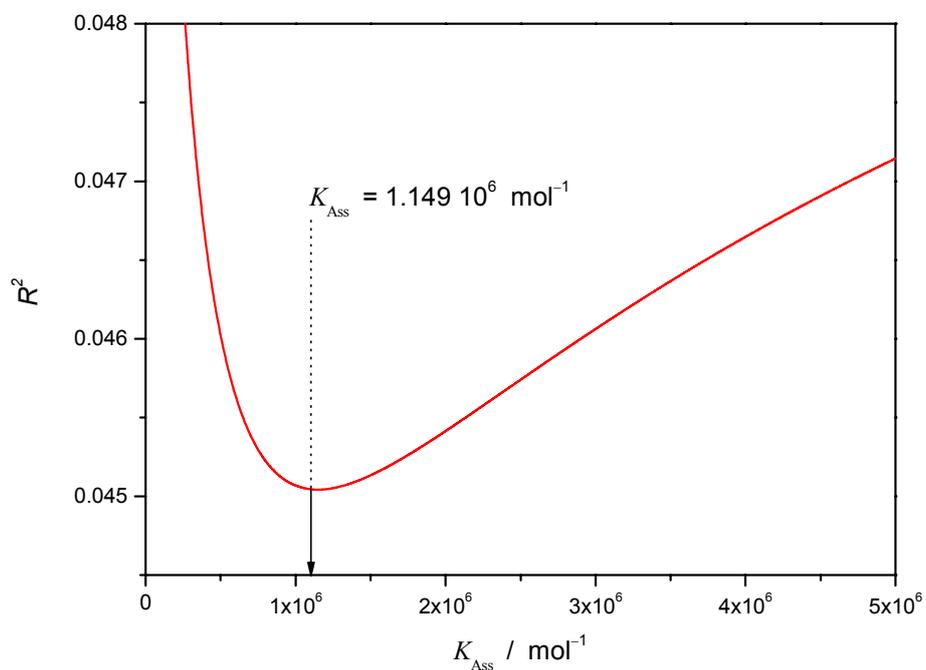


Abb. 4-227: Güteparameter R^2 (—) der Anpassung aller UV/VIS-Spektren (Abb. 4-225) der überlagerten Banden **I** und **II** von Mischungen des Gast **6** und des Hamilton-Rezeptor **1**, gemessen in 1,4-Dioxan/Toluol (1:1) bei 298 K.

4.7.5.3 Analyse von Assoziaten des Rezeptors **1** mit dipolaren Merocyaninen

In diesem Abschnitt der Arbeit werden zunächst die in den vorherigen Kapiteln erhaltenen Ergebnisse der Analyse von UV/VIS- und EOA-Spektren in Bezug auf die Struktur der Assoziate diskutiert und anschließend mit den Befunden verschiedener Geometrieoptimierungen mittels DFT bzw. AM1 verglichen. Abschließend wird mit Hilfe zweier Vektormodelle unterschiedlicher Komplexität eine numerische Analyse der vorliegenden Daten in Hinblick auf Strukturparameter vollzogen und eine Bewertung im Vergleich mit Experiment und Theorie vollzogen.

Durch die Analyse von UV/VIS-Spektren der Titrationsen (vgl. Abb. 4-194, S. 467; Abb. 4-199, S. 473) von Gast-Molekülen **X** mit dem Wirt **1** wurde bestätigt, dass in equimolaren Mischungen in Toluol bei 298 K der Komplex die dominierende Spezies in Lösung darstellt. Dabei wurden Veränderung in Lage und Intensität der Bandenformen der Banden beobachtet (vgl. Tabelle 4-97, S. 476), die sich mit ihren elektronischen Eigenschaften ($\mu_g, \Delta\mu$) korrelieren ließen und somit auf sehr ähnliche Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Gast-Molekülen und dem Wirt **1** schließen lassen (vgl. Abb. 4-202, S. 476). Ferner konnte durch die geschützten Analoga der Gast-Moleküle gezeigt werden, dass die Wechselwirkung durch Komplexierung der Akzeptor-Gruppe des Gastes, der Barbitursäure, erfolgen muss, welche alle Gast-Moleküle enthalten (vgl. Abb. 4-207, S. 481). Dieselben Schlüsse konnten mittels EOA-Spektroskopie gezogen werden (vgl. Abb. 4-208, S. 481).

Durch Analysen der Elektrochromie von Proben equimolarer Mischungen von Wirt **1** und Gast **X** in Toluol bei 298 K konnten für mehrere zugängliche Banden **I-III** verschiedener Chromophore im Komplex **X**⋯**1** das Dipolmoment μ_g^{\parallel} , die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ und die Steigung $V^{L0/L90}$ bestimmt werden. Diese charakteristischen Größen ermöglichten eindeutig zu belegen, dass die Übergangsmomente nicht die gleiche Orientierung zum Dipolmoment des Assoziates besitzen können.

Durch den Vergleich dieser Größen mit denen der Bausteine der Komplexe konnten Rückschlüsse auf die Struktur des Rezeptors **1** gezogen werden, die sich mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Hamiltonrezeptoren **7** und **8** decken:

$$\Delta^{\parallel} = \mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{1}) - \mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{X}) - \mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{1}). \quad (12.108)$$

Bei allen Komplexen wurden größere $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ bestimmt, als es der Summe ihrer Bausteine entspricht. Dies ist wie bei Komplexen des Typs $\mathbf{X}\cdots\mathbf{7}$ auf die Ausbildung einer spezifischen polaren Konformation des Hamiltonrezeptors durch Wechselwirkung der Bindungsdomänen mit einem Gast zu erklären. Tabelle 4-108 fasst alle mittels EOA-Spektroskopie erhaltenen Größen zusammen:

Tabelle 4-108: Charakteristische Parameter der Assoziat der Gast-Moleküle **19b**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** mit Rezeptor **1** nach Analyse der Elektrochromie der Bande **I-III**.

EOAM	$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ / 10^{-30} C m	Δ^{\parallel} / 10^{-30} C m	$\alpha^{+)$ / °	α^{II} / °	α^{III} / °	$V^{+)$ / 1
19b ⋯ 1	36.5 ± 0.1	8.2	-	0...54.7	30...54.7	3.17 ± 0.01
2 ⋯ 1	90.7 ± 1.0	19.6	29.2	37...54.7	43...54.7	2.04 ± 0.03
3 ⋯ 1	58.4 ± 0.2	6.9	-	36...54.7	41...54.7	-0.06 ± 0.07
4 ⋯ 1	55.2 ± 0.3	6.1	11.8	28...54.7	35...54.7	2.80 ± 0.05
13 ⋯ 1	60.7 ± 0.8	5.2	9.1	29...54.7	37...54.7	0.67 ± 0.07
5 ⋯ 1 ^{*)}	62.5 ± 0.5	7.7	-	23...54.7	35...54.7	3.50 ± 0.60
6 ⋯ 1 ^{*)}	67.9 ± 0.8	12.9	28.1	24...54.7	38...54.7	2.09 ± 0.41

^{+) L0° / L90° bzw. F, G ^{*)} Nach Bandentrennung Methode **B**}

Da alle Banden unterschiedliche Werte dieser Größen lieferten, kann davon ausgegangen werden, dass die zu den Banden gehörenden Dipolübergangsmomente nicht parallel liegen (vgl. Tabelle 4-101, S. 486). Die relativen Orientierungen konnten durch Vergleich der Ergebnisse und auf Grund der in allen Banden beobachteten positiven Elektrochromie auf ein kleineres Winkelintervall eingeschränkt werden. Für α^{II} und α^{III} konnten bei allen Assoziaten Werte

gleicher Größe gefunden werden, so dass die unterschiedlichen Strukturen und elektronischen Eigenschaften anscheinend nur einen geringen Einfluss auf die Geometrie des Komplexes haben.

In Anlehnung an Abb. 4-183, S. 452 werden bei der Diskussion der geometrieoptimierten Strukturen und der Vektormodelle 1 und 2 die Winkel σ_4 und φ verwendet. Es wurden lediglich Geometrien aller Komplexe mit dem Rezeptor **1** durch semiempirische AM1-Rechnungen optimiert. DFT-Rechnungen wurden nur im Fall des Assoziates **2**·**1** durchgeführt, da die Optimierung auf Grund der großen Zahl an Atomen (< 240) mit einem erheblichen Zeitaufwand mit Funktional B3LYP und Basissatz 6-31g(d,p) verbunden war. Die Unterschiede beider Methoden sind aber augenscheinlich (Abb. 4-228):

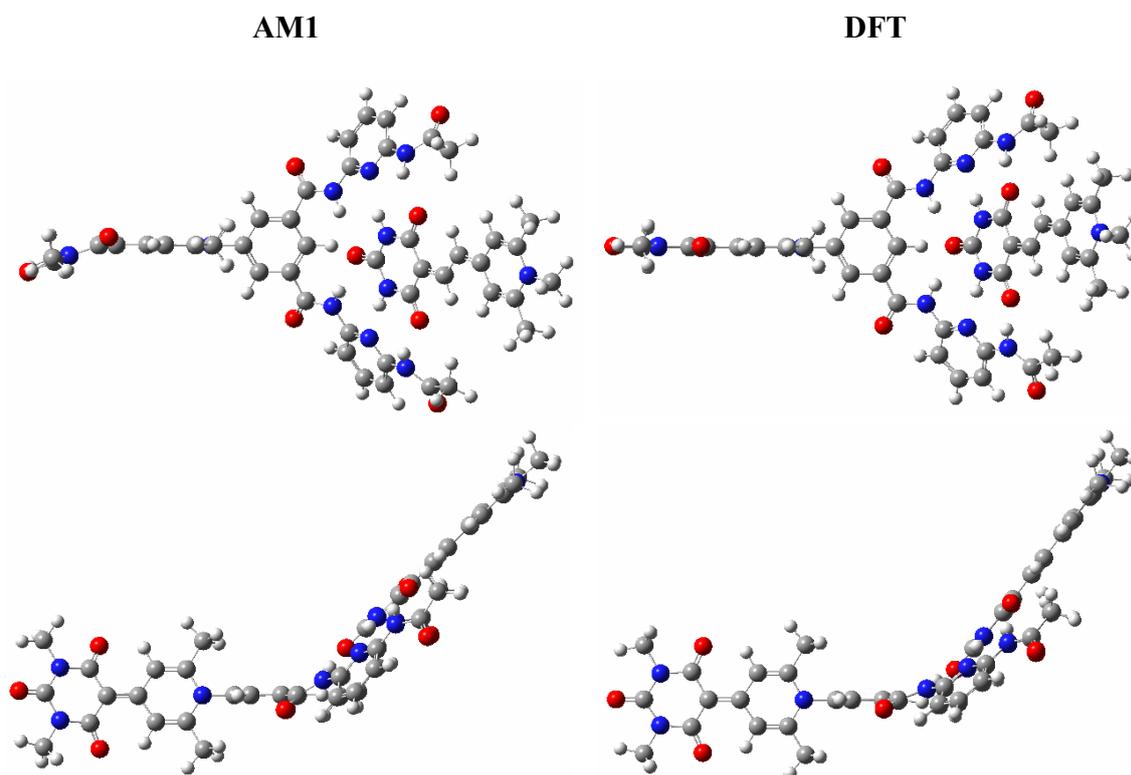


Abb. 4-228: Vergleich mittels AM1- bzw. DFT-Rechnungen optimierter Geometrien des Assoziates **2**·**1**.

Während sich nach den DFT-Rechnungen planare Strukturen für die Merocyanine sowie eine C_s -Symmetrie für den Hamiltonrezeptor ergeben, zeigen die AM1-Rechnungen, wie schon bei

Dr. U. Rösch^[41] beschrieben und auch beim Hamiltonrezeptor (vgl. Kapitel 4.7.4, S. 402) diskutiert wurde, Abweichungen, welche zu den Werten in Tabelle 4-109 korrespondieren:

Tabelle 4-109: Vergleich charakteristische Parameter des Assoziates **2**⋯**1** nach Optimierung ihrer Geometrie mittels AM1- bzw. DFT-Rechnungen.

2 ⋯ 1	μ_g^{AM1} / 10^{-30} C m	σ_4 / °	α^{I} / °	φ_1 / °
AM1	94.1	44	8	34.8 322.9
DFT	114.2	53	15	23.2

Der Winkel σ_4 zwischen den beiden Ebenen der Merocyanine ist nach DFT-Rechnungen trotz der kleineren Drehungen φ_1 der Bindungsdomänen im Vergleich zu AM1 um 21 % größer. Dennoch ergeben sich nach DFT-Rechnungen ein größeres Dipolmoment für das Assoziat **2**⋯**1**. Unter diesen Gesichtspunkten müssen alle weiteren Werte der mittels AM1 geometrieoptimierter Strukturen betrachtet und diskutiert werden. Die Winkel φ_1 sind in allen Fällen um ca. 10 % kleiner wie σ_4 . Tabelle 4-110 stellt diese Größen für die Komplexe des Rezeptors **1** zusammen:

Tabelle 4-110: Charakteristische Parameter der Assoziat der Gast-Moleküle **19b**, **2**, **3**, **4**, **5/6**, **13** mit Rezeptor **1** nach Optimierung ihrer Geometrie mittels AM1-Rechnungen.

AM1	μ_g^{II} / 10^{-30} C m	μ_g^{AM1} / 10^{-30} C m	σ_4 / °	φ_1 / °	α^{I} / °	α^{II} / °
19b ⋯ 1	36.5	44.5	45	36.3 322.7	18	31
2 ⋯ 1	90.7	94.1	44	34.8 322.9	8	36
3 ⋯ 1	58.4	64.4	46	34.4 322.7	14	32
4 ⋯ 1	55.2	67.6	43	35.6 323.6	12	31
13 ⋯ 1	60.7	72.0	45	35.8 323.9	14	31
5/6 ⋯ 1	62.5...67.9	85.1	45	34.8 323.7	11	34

Im Vergleich zu μ_g^{\parallel} der Analysen der Elektrochromie sind alle Werte nach AM1 deutlich größer. Der Unterschied zu DFT wäre entsprechend noch größer. Allerdings muss noch berücksichtigt werden, dass die EOA-Spektroskopie μ_g^{\parallel} , die Theorie aber μ_g liefert und somit $P_2(\alpha^1)$ noch berücksichtigt werden muss. Dadurch nähern sich die Werte an, werden aber nicht gleich. Auf der Basis der Theorie müsste der Winkel σ_4 , und damit auch α^1 und α^{II} , bei allen Komplexen in Lösung größer sein.

Nachdem eindeutig nachgewiesen wurde, dass auf Grund der Ausbildung eines polaren Konformers der Beitrag des Hamiltonrezeptors (Δ^{\parallel}) zum Gesamtdipolmoment des Komplexes eine entscheidende Rolle spielt, wurde schon 2004 im Rahmen meiner Diplomarbeit^[205] ein vereinfachtes Vektormodell, hier mit 1 gekennzeichnet, aufgestellt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der Komplex immer die C_s -Symmetrie besitzt und die Partialmomente der Bindungsdomänen in einer Ebene mit dem Partialmoment des Gast-Moleküles μ_g^G liegen. Unter diesen Annahmen muss der Beitrag der Hamiltonrezeptors μ_g^{HR} parallel zu μ_g^G sein (Abb. 4-229).

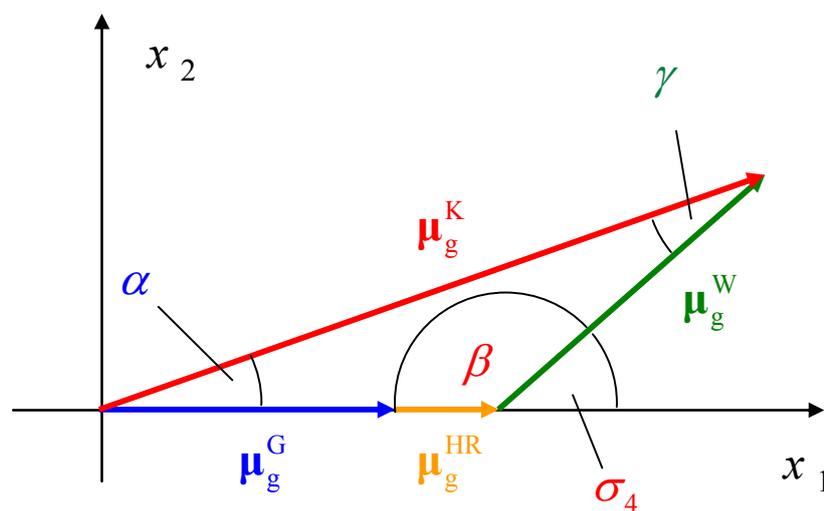


Abb. 4-229: Vektormodell 1 der Assoziates X...1.

Mit Hilfe der Werte $(E^i - 6D^i)$ der Banden **I** und **II** eines Assoziates **X**·**1** und den experimentell bestimmten Dipolmomenten von Wirt **1(W)** und Gast **G** konnten Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden:

$$(E^G - 6D^G) \frac{(k_B T)^2}{f^2} = (\mu_g^K)^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) = (\mu_g^K)^2 (2 - 3 \sin^2 \alpha), \quad (12.109)$$

$$(E^W - 6D^W) \frac{(k_B T)^2}{f^2} = (\mu_g^K)^2 (3 \cos^2 \gamma - 1) = (\mu_g^K)^2 (2 - 3 \sin^2 \gamma), \quad (12.110)$$

Das Gesamtdipolmoment eines Assoziates **X**·**1** μ_g^K lässt sich aus den einzelnen Partialmomenten der Bausteine konstruieren:

$$\mu_g^K = \sqrt{\left((\mu_g^G + \mu_g^{HR})^2 + 2\mu_g^W (\mu_g^G + \mu_g^{HR}) \cos(\alpha + \gamma) + (\mu_g^W)^2 \right)}. \quad (12.111)$$

Die Partialmomente spannen ein Dreieck auf, so dass der Sinussatz angewendet werden kann:

$$\frac{\sin \alpha}{\mu_g^W} = \frac{\sin \gamma}{(\mu_g^G + \mu_g^{HR})} = \frac{\sin \beta}{\mu_g^K} = \rho \quad (12.112)$$

Im Rahmen dieser Arbeit konnten im Gegensatz zur Arbeit von 2004^[205] die Nebenbedingung:

$$0 \leq \alpha + \gamma \leq \pi/2.$$

$$\alpha + \beta + \gamma = \pi$$

bei der numerischen Analyse mit Hilfe des Programms *Maple 7.0*^[243] berücksichtigt werden (Anhang 7.4.2, S. 698). Über die Beziehung:

$$\rho = \frac{\sin(\pi - \alpha - \gamma)}{\mu_g^K}, \quad (12.113)$$

erhält mit den Gln.(12.109)-(12.111) man einen Ausdruck für $\rho(\mu_g^{HR})$:

$$\rho(\mu_g^{HR}) = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{(E^W - 6D^W) - (E^G - 6D^G)}{(E^W - 6D^W)(\mu_g^W)^2 - (E^G - 6D^G)(\mu_g^G + \mu_g^{HR})^2}}, \quad (12.114)$$

Die Ergebnisse dieser vereinfachten Analyse (Anhang 7.4.2, S. 698) sind in Tabelle 4-111 zusammengefasst:

Tabelle 4-111: Charakteristische Parameter der Assoziat der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** mit Rezeptor **1** nach dem einfachen Vektormodell 1.

Vektor Modell 1	μ_g^{\parallel} / 10^{-30} C m	Δ^{\parallel} / 10^{-30} C m	μ_g^{VM1} / 10^{-30} C m	Δ^{VM1} / 10^{-30} C m	σ_4 / °	α^{I} / °	α^{II} / °
2 ·· 1	90.7	19.6	91.8	27.9	50.5	12.5	38.0
3 ·· 1	58.4	6.9	64.4	21.6	59.5	20.2	39.3
4 ·· 1	55.2	6.1	60.8	18.7	54.2	20.1	34.1
13 ·· 1	60.7	5.2	65.4	21.9	50.6	17.1	32.8
5 ·· 1	62.5	7.7	65.9	12.9	41.8	15.1	26.6
6 ·· 1	67.9	12.9	71.0	15.0	40.8	13.8	27.1

Die berechneten Werte der Winkel σ_4 , α^{I} und α^{II} entsprechen von der Größenordnung den Winkeln der geometrieoptimierten Strukturen. Δ^{VM1} ist zwar deutlich größer wie Δ^{\parallel} , zeigt jedoch gute Übereinstimmung mit den Beiträgen des Hamiltonrezeptors bei den Komplexen **X**··**7** (Tabelle 4-77, S. 434). Dies wird verständlich, da die μ_g^{\parallel} der Bausteine fast den tatsächlichen μ_g entsprechen, wohingegen der Wert μ_g^{\parallel} bei den Komplexen **X**··**1** deutlich von α^{I} abhängig ist und somit Δ^{\parallel} als eine untere Grenze aufzufassen ist. Dennoch liefert das Vektormodell 1 nur eine grobe Abschätzung der Komplexgeometrie, da es viele Näherungen enthält, welche auf Grund der Untersuchungen des reinen Rezeptoren **7** und **8** in Wechselwirkung mit den Gast-Molekülen (Kapitel 4.7.4.1, S. 421, Tabelle 4-86) in Frage gestellt werden müssen.

Besonders die Tatsache, dass im Vektormodell 1 $\mu_g^{\text{HR}} \parallel \mu_g^{\text{G}}$ voraus gesetzt wird, entspricht nicht der Realität. Der Hamiltonrezeptor liefert Beiträge in Richtung sowohl des kovalent als auch des durch Wasserstoffbrücken gebundenen Merocyanines wie Abb. 4-230 im Rahmen des Vektormodells 2 belegt:

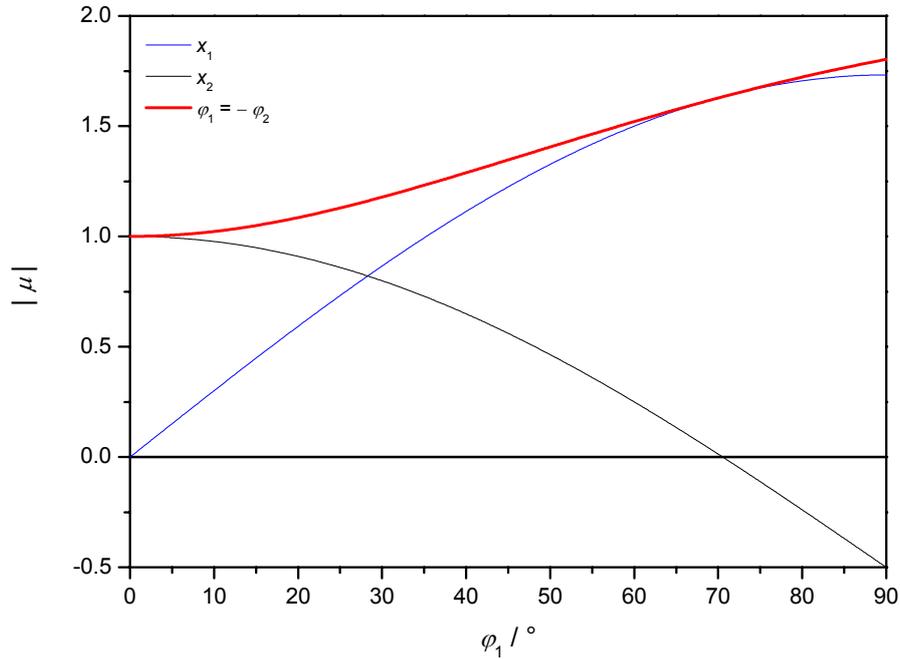


Abb. 4-230: Betrag des Dipolmomentvektors des Hamiltonrezeptors in Abhängigkeit des Winkels φ_1 bei einer disrotatorischen (—) Drehung der Bindungsdomänen entsprechend den Definitionen des Vektormodells 2. Deren Projektionen auf die x_1 - (—) bzw. x_2 -Achse (—) sind ebenfalls gekennzeichnet.

Das Vektormodell (Abb. 4-193, S. 466) setzt eine C_s -Symmetrie des Komplexes $\mathbf{X}^{\cdots 1}$ voraus und stellt eine Erweiterung des schon behandelten Modells des Rezeptors $\mathbf{1}$ (Abb. 4-183, S. 452) um den Vektor des Gastes μ_g^X dar:

$$\mu_g^X = \mu_g^X \begin{pmatrix} \sin \sigma_4 \\ \cos \sigma_4 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (12.115)$$

Dessen Dipolmoment wird in Abhängigkeit von σ_4 analog zu Abb. 4-173, S. 441 relativ zur x_2 -Achse variiert, so dass sich das Dipolmoment $\mu_g^{X^{\cdots 1}}$ des Komplexes beschreiben lässt durch:

$$\mu_g^{X^{\cdots 1}} = \mu_g^1 + \mu_g^X = \begin{pmatrix} -\mu_g^{11} \sqrt{3} \sin \varphi + \mu_g^X \sin \sigma_4 \\ \mu_g^{M1} + \mu_g^{11} (3/2 \cos \varphi - 1/2) + \mu_g^X \cos \sigma_4 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (12.116)$$

μ_g^{Ml} entspricht dabei dem Betrag des Partialmoments der kovalent an den Hamiltonrezeptor gebundenen Merocyanines. Die Analysen werden ausgehend von den experimentellen Daten für $\mu_g^{\text{X}\cdots\text{1}} \sqrt{P_2(\alpha)}$, über die Bereiche der Winkel α^{II} und α^{III} unter der Näherung vollzogen, dass das Dipolmoment und Dipolübergangsmoment des Gastes **X** immer zueinander parallel in der x_1, x_2 -Ebene liegt. (vgl. S. 441ff) Ein Winkel zwischen diesen beiden Moment des Gastes wird also ausgeschlossen.

Die Untersuchungen sind nicht bei allen Komplexen des Rezeptors **1** erfolgreich. Der Komplex **2**⋯**1** lieferte im Rahmen dieses Modells keine Lösungen. In Abb. 4-231 sind Abb. 4-232 die Ergebnisse exemplarisch am Beispiel des Komplexes **3**⋯**1** verdeutlicht:

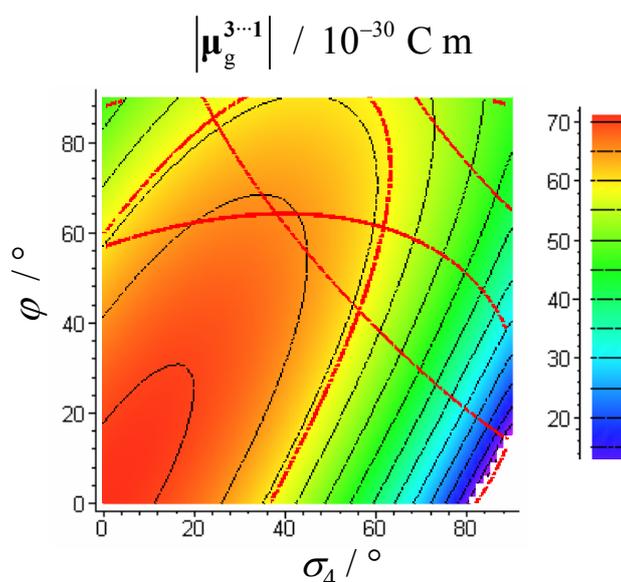


Abb. 4-231: Betrag von $\mu_g^{\text{3}\cdots\text{1}} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **3**⋯**1** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{\text{3}\cdots\text{1}} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

Da im Fall der Komplexe **X**⋯**1** die Elektrochromie von drei Banden zur Verfügung steht, lassen sich unter Einbezug des Vorzeichens von $(E^i - 6D^i)$ definierte Intervalle für die Winkel σ_4 , φ und α^i bestimmen, welche die Geometrie des Komplexes in Lösung widerspiegeln.

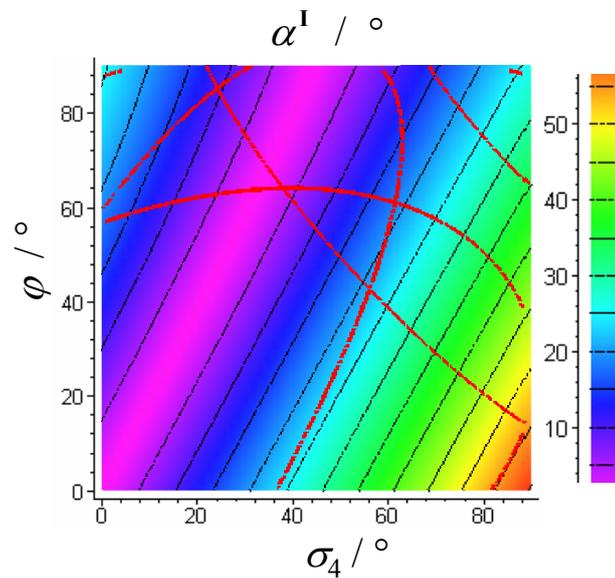


Abb. 4-232: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **3...7** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

Eine Übersicht der Ergebnisse nach dem Vektormodell 2 ist in Tabelle 4-112 aufgelistet:

Tabelle 4-112: Charakteristische Parameter der Assoziat der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** mit Rezeptor **1** nach dem Vektormodell 2.

Vektor Modell 2	μ_g^{VM2} / 10^{-30} C m	σ_4 / °	φ / °	α^I / °	α^{II} / °	α^{III} / °
2...1	88...92	-	-	-	36...54.7	40...54.7
3...1	58...66	24...64	60...90	0...17	36...54.7	40...54.7
4...1	55...65	15...66	44...90	0...30	30...54.7	36...54.7
13...1	60...65	15...50	48...76	0...15	28...54.7	36...54.7
5...1	65...75	10...70	45...90	0...22	23...54.7	35...54.7
6...1	65...75	8...70	56...90	0...20	24...54.7	38...54.7

Trotz der Komplexität des Vektormodells 2 enthalten die mit seiner Hilfe bestimmten Intervalle der Winkel σ_4 , φ und α^I alle Ergebnisse der vorherigen Analysen, auch wenn die Intervalle teilweise recht groß sind. Wie bei den Geometrieoptimierungen aller Assoziat **X...1** nach AM1 ergeben sich auch im Rahmen des Vektormodells 2 ähnliche Lösungsbereiche die Schnittmengen besitzen, so dass davon auszugehen ist, dass die Strukturen der Komplexe keine großen Unterschiede bei verschiedenen Gast-Molekülen aufweisen.

Berücksichtigt man die Tatsache, dass σ_4 in allen Fällen der optimierten Geometrien sowie den Analysen der Assoziat **X...7** immer größer φ ist, lässt sich die Lösungsschar des Vektormodells 2 erheblich eingrenzen (Tabelle 4-113):

Tabelle 4-113: Charakteristische Parameter der Assoziat der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** mit Rezeptor **1** nach dem Vektormodell 2 mit der Annahme $\sigma_4 > \varphi$.

Vektor Modell 2	μ_g^{VM2} / 10^{-30} C m	σ_4 / °	φ / °	α^I / °
2...1	88...92	-	-	-
3...1	58...59	60...61	60...61	15...17
4...1	55...60	48...64	48...64	15...24
13...1	60...61	48...50	48...70	10...15
5...1	65...72	48...70	45...64	12...22
6...1	65...70	60...68	55...68	15...20

Hierdurch treten die Gemeinsamkeiten der Strukturmerkmale aller Komplexe noch deutlicher hervor.

Will man alle vier vorgestellten Analysen vergleichen, so bietet sich es sich an, den Beitrag des Hamiltonrezeptors μ_g^{HR} zum Gesamtdipolmoment des Komplexes sowie die die Geometrie bestimmenden Winkel σ_4 und α^I zu betrachten. In Tabelle 4-114 sind diese Werte zusammengestellt, wobei als untere und oberste Grenze der Intervalle immer der kleinste bzw. größte gefundene Wert bei der Analyse aller Komplexe verwendet wurde:

Tabelle 4-114: Charakteristische Parameter der Assoziat der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** mit Rezeptor **1** nach Analyse der EOA-Spektren, AM1-Rechnungen und Auswertungen im Rahmen der Vektormodelle 1 und 2

	μ_g^{HR} / 10^{-30} C m	σ_4 / °	α^{I} / °
EOA	5.2...19.6	23...54.7	0...30
AM1	16.5...22.7	43...46	8...18
VM1	12.9...27.9	41...60	12...20
VM2	18.8...22.8	48...70	10...24

In Abb. 4-233 sind nochmals die Ergebnisse von μ_g^{HR} sowie der Winkel σ_4 und α^{I} in Form von Intervallen, welche sich nach Analyse der EOA-Spektren, der Geometrieoptimierungen mit AM1 und den zwei vorgestellten Vektormodelle 1 und 2 aller Komplexe **X...1** ergeben, graphisch dargestellt:

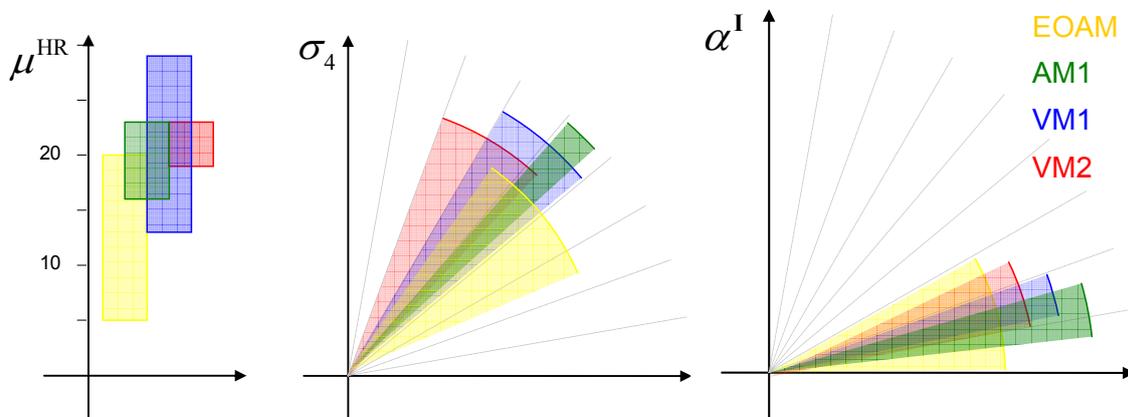


Abb. 4-233: Graphische Darstellung der Intervalle der Lösungen für die Winkel σ_4 und α^{I} für die Komplexe **X...1** die sich nach EOA-Spektroskopie (●), AM1-Rechnungen (●) und im Rahmen der zwei Vektormodelle 1 (●) und 2 (●) ergeben.

Diese Winkel sind auch als Kenngrößen für die Geometrie der Assoziat **X...1** zu verstehen, so dass sich in Anbetracht der unterschiedlichen Lösungsansätzen und denen in ihnen enthaltenen

Näherungen ein stimmiges Bild von der Struktur der Komplexen ergibt. Keines der Verfahren scheint einen entscheidenden Vorteil vor den anderen Methoden zu besitzen.

Alle Methoden machen deutlich, dass die beiden Merocyanine im Komplex **X**·**1** nicht parallel orientiert sind und dass der Hamiltonrezeptor durch die Komplexierung des Gastes in eine polare Konformation gezwungen wird. Dies entspricht den Befunden der schon in Kapitel 4.7.4.1, S. 421 diskutierten Komplexe **X**·**7** und man erhält Werte gleicher Größe für σ_4 . Der Beitrag des Rezeptors zum Gesamtdipolmoment der Komplexe ist nicht unerheblich und überkompensiert die Verkleinerung des Dipolmoments, welche die Abwinklung der Merocyanine zufolge hätte.

4.7.6 Die dimerisierende Rezeptoren **9** und **12** und ihre Analoga

Bei der Optimierung von Merocyaninen für Materialien in der nichtlinear-optischen^[250, 251] (NLO) bzw. photorefraktiven^[11, 26] (PR) Anwendung wurden in den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. F. Würthner und Prof. Dr. R. Wortmann Struktur-Eigenschaft Beziehungen untersucht und abgeleitet. Im Zuge dieser Studien wurde eine antiparallele Aggregation des Farbstoffs ATOP^[24, 25] (*Amino Thienyl Oxo Pyridon*) zu unpolaren Dimeren, welche zu einer Verminderung seiner Effizienz im Material führt, beobachtet (Abb. 4-234).

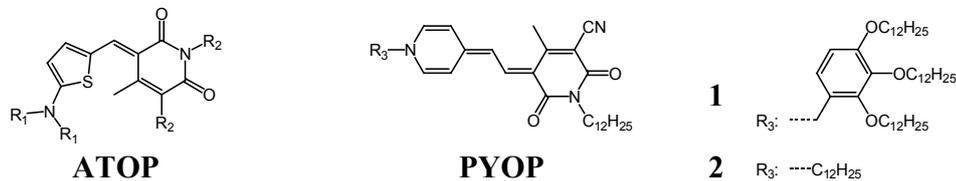


Abb. 4-234: Schematische Darstellung der dimerisierenden Merocyanine **ATOP**, **PYOP1** und **PYOP2**.

Dieses Phänomen tritt schon bei kleinen Konzentrationen von unter $c_{0M} < 10^{-5} \text{ M}$ in Lösung auf und wurde detailliert an vielen weiteren Merocyaninen untersucht.^[31, 39, 41, 105, 252, 253] Neben der Analyse der Aggregation von dipolaren Farbstoffen wurde diese Wechselwirkung genutzt, um supramolekulare Strukturen durch Synthese von Bis-Merocyaninen zu erzeugen.^[28, 254]

Dr. J. Schmidt^[152] gelang im Rahmen seiner Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Würthner die Synthese der Rezeptoren **9** und **12**, die für ihre Neigung zur Selbstaggregation^[39-41] bekannt sind (Abb. 4-179):

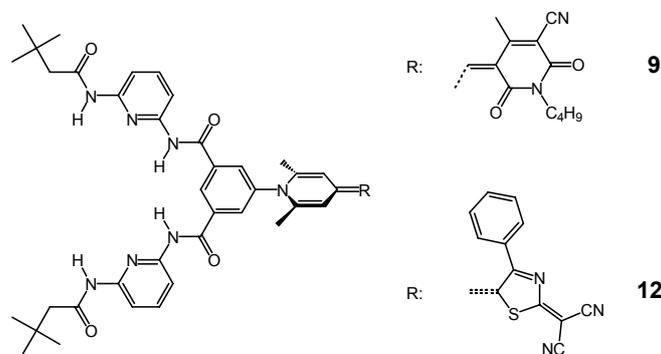


Abb. 4-235: Schematische Darstellung der dimerisierenden Rezeptoren **9** und **12**.

Das kovalent am Hamiltonrezeptor **9** gebundene Merocyanine ist ein Vertreter der Farbstoffklasse **PYOP** (*Dihydropyridin Oxo Pyridon*) (vgl. Abb. 4-234), welche die größten derzeit bekannten Aggregationskonstanten ($K_D > 10^5 \text{ M}^{-1}$) in 1,4-Dioxan besitzen.^[41] Die Dimerisierung wird spektroskopisch durch eine hypsochrom zur Monomerenbande verschobene weitere Absorptionsbande deutlich, die dem erlaubten Übergang eines H-Typ Aggregat im Rahmen des Exziton Modells entspricht. Bei einer Vergrößerung der Konzentration um eine Größenordnung ist eine deutliche Gleichgewichtsänderung durch die Intensitätsänderungen der beiden Banden und einem isosbestischen Punkt bei 519.1 nm zu beobachten (Abb. 4-181):

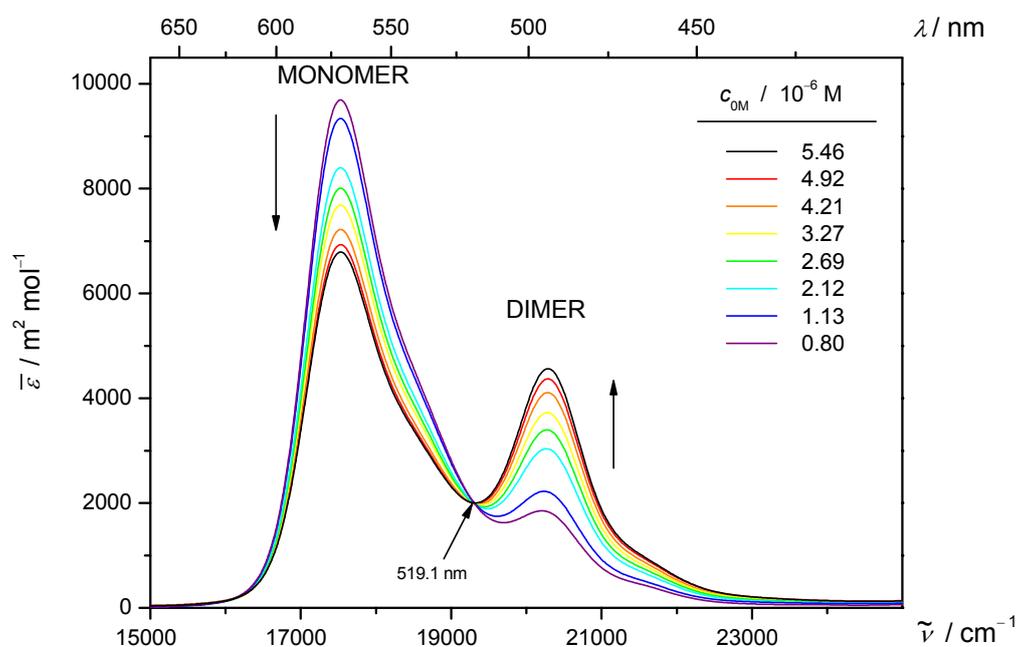


Abb. 4-236: UV/VIS-Spektren von **PYOP1** bei verschiedenen Einwaagen c_{0M} , gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K aus.^[39, 40]

Weitere Experimente dieser Art zu den Rezeptoren **9** und **12** finden sich bei Schmidt^[152] und wurden auf Grund der schlechten Löslichkeit der Substanzen in den für die EOA-Spektroskopie benötigten unpolaren Lösungsmitteln nicht wiederholt.

Abb. 4-237 zeigt im Vergleich die UV/VIS-Spektren des Rezeptors **9** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bei 298 K und einer Einwaage von $c_{09} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$:

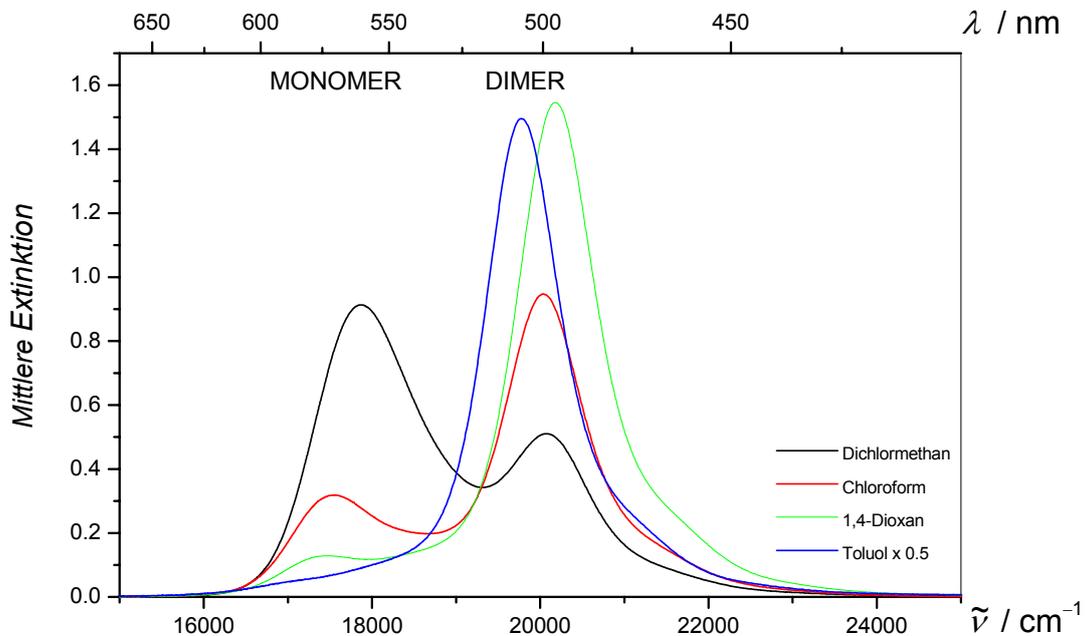


Abb. 4-237: UV/VIS-Spektren von **9** bei einer Konzentration von $c_{09} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, gemessen in den verschiedenen Lösungsmitteln Toluol (x0.5; —), 1,4-Dioxan (—), Chloroform (—) und Dichlormethan (—) bei 298 K.

Wegen der schlechten Löslichkeit in Toluol wurde auf Grund der ähnlichen Bandenform zum Dimeren des **PYOP2** dessen Extinktionskoeffizientes angenommen (vgl. Abb. 4-249). Mit steigendem ϵ_r des Lösungsmittels nimmt die Intensität der Bande des Dimeren ab, während die Bande des Monomeren ansteigt, da in höher polaren Medien das polare Monomer besser stabilisiert wird. Aus den Spektren von **PYOP2** und **9** bei annähernd gleichen Konzentrationen (Abb. 4-238) in 1,4-Dioxan bei 298 K kann durch den Vergleich der Intensitäten der beiden Übergänge geschlossen werden, dass die Aggregationskonstante des Rezeptors **9** größer sein muss. Für diesen Befund konnte bisher noch keine Erklärung gefunden werden.

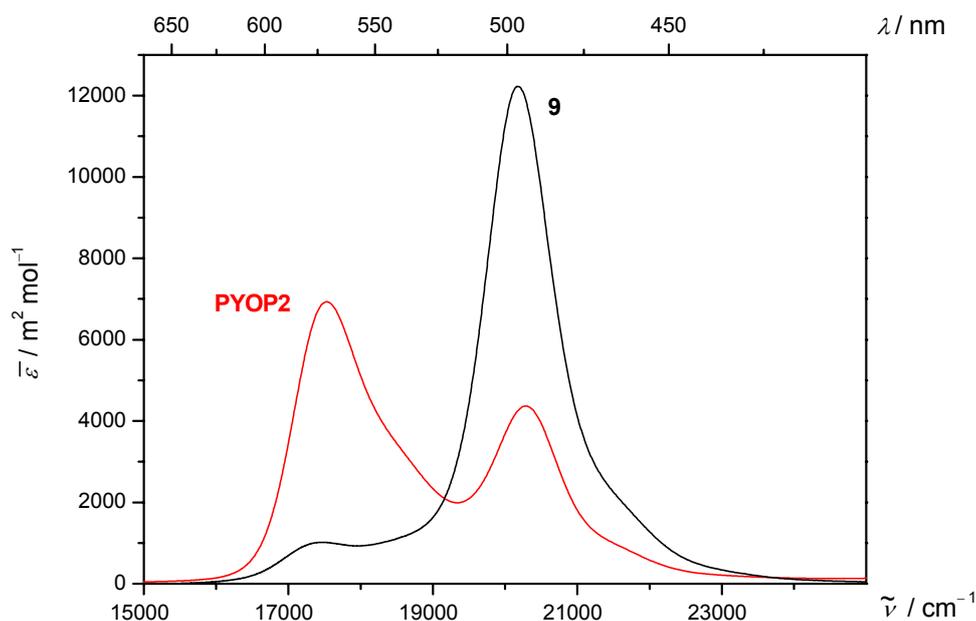


Abb. 4-238: UV/VIS-Spektren von **9** (—) und **PYOP2** (—) bei einer Konzentration von $c_{09} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Durch NMR-Spektroskopie konnte eine Verschiebung der Protonensignale der Methylgruppen am Donor des Merocyanines sowie der Protonen des Benzols des Hamiltonrezeptors beobachtet werden^[152], was auf eine Veränderung der Umgebung hindeutet. Eine Geometrieoptimierung des Dimers **9**₂ mittels AM1, nachdem alle Alkyl-Ketten durch Methylgruppen ersetzt wurden, liefert die in Abb. 4-239 dargestellte Geometrie:

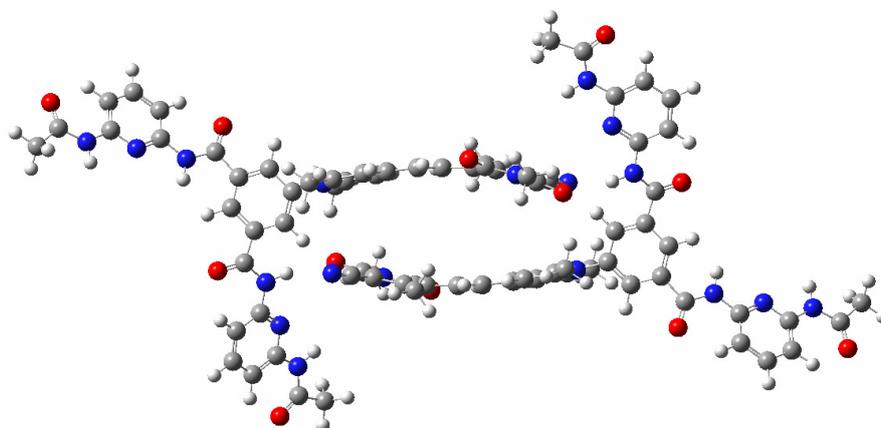


Abb. 4-239: Optimierte Geometrie eines Dimers des Rezeptors **9** nach AM1.

Die Verbiegung des π -Systems der Merocyanine ist ein Artefakt der Rechnung, welche die Dispersionswechselwirkung nicht erfassen kann, wie Dr. U. Rösch zeigen konnte.^[41] Allerdings lassen sich, vermutlich nur schwache, Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Akzeptor des Merocyanines und eine Bindungsdomäne des Hamiltonrezeptors finden. Dies kann allerdings nur als Indiz dafür dienen, dass die Aggregationskonstante von **9** größer wie die des **PYOP** ist, da noch viele andere Faktoren einen erheblichen Einfluss haben. Das Dipolmoment des Dimeren verkleinert sich entsprechend der antiparallelen Orientierung beider dipolarer Farbstoff sowie der Konformation des Hamiltonrezeptors im Vergleich zum Rezeptor **9** deutlich:

$$\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}(\mathbf{9}) = 59.2 \cdot 10^{-30} \text{ C m} \rightarrow \mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}(\mathbf{9}_2) = 3.1 \cdot 10^{-30} \text{ C m}.$$

Dies deckt sich mit den Befunde, die durch konzentrationsabhängige EOA-Spektroskopie für **PYOP2** erhaltenen wurden:

$$\mu_{\text{g}}^{\text{EOA}}(\mathbf{PYOP2}) = (59 \pm 1) \cdot 10^{-30} \text{ C m} \rightarrow \mu_{\text{g}}^{\text{EOA}}(\mathbf{PYOP2}_2) = (22 \pm 3) \cdot 10^{-30} \text{ C m}.$$

Wortmann et al konnte am Beispiel dieses Merocyanines zeigen, dass die Aggregationskonstante K_{D} von einem externen elektrischen Feld \mathbf{E} beeinflusst werden kann, da sich das polare Monomere in \mathbf{E} stabilisieren:^[40]



Das EOA-Spektrum wird durch Überlagerung verschiedener Effekte bestimmt, da sich die Extinktion auch zusätzlich auf Grund der Aufspaltung von Dimeren im Feld verändert. Des Weiteren liegen die Absorptionsbanden nicht vollständige separiert vor. Abb. 4-240 zeigt die charakteristischen Formen der EOA-Spektren bei einem Azimut $\varphi = 0^\circ$ des Lichts bei verschiedenen Einwaagen des Merocyanines **PYOP2** in 1,4-Dioxan und 298 K:

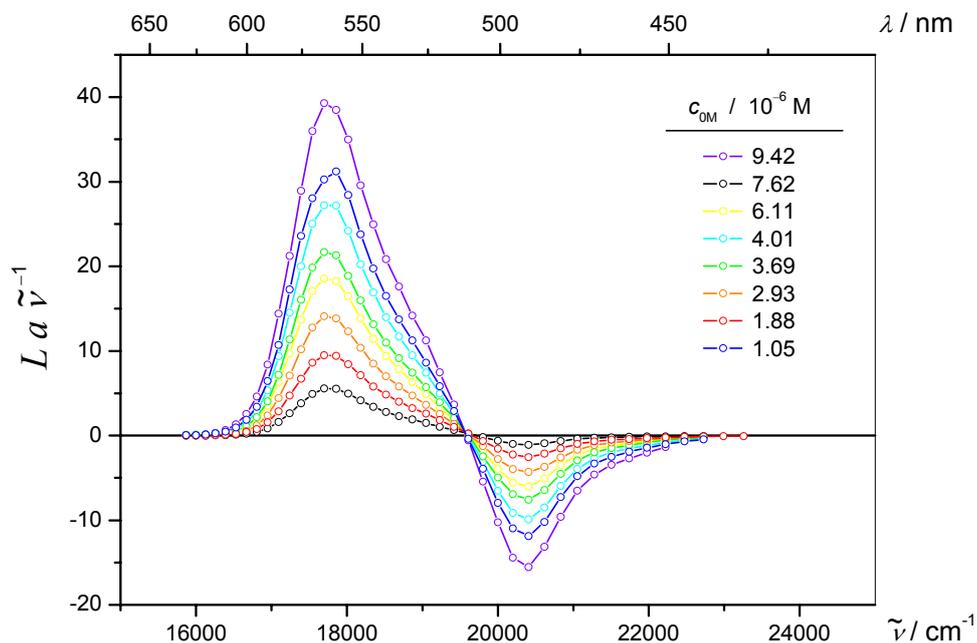


Abb. 4-240: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$; \circ) von **PYOP2** bei verschiedenen Einwaagen $c_{\text{OM}} < 10^{-5} \text{ M}$, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K aus.^[39, 40]

Dabei findet man auf Grund der Zunahme an Monomer im Elektrischen Feld immer eine Vergrößerung des Messsignals $La \tilde{\nu}^{-1} > 0$ im Bereich der Monomerbande und $La \tilde{\nu}^{-1} < 0$ im Bereich der Dimerbande. Quantitative Analysen dieses Effekts finden sich unter^[40, 41] und waren nicht Gegenstand dieser Arbeit, da die Substanzmengen der Rezeptoren **9** und **12** zu gering war. Es konnte jedoch bei beiden Rezeptoren qualitativ dieselben Beobachtungen gemacht werden, wie die Abb. 4-241 und Abb. 4-242 verdeutlichen.

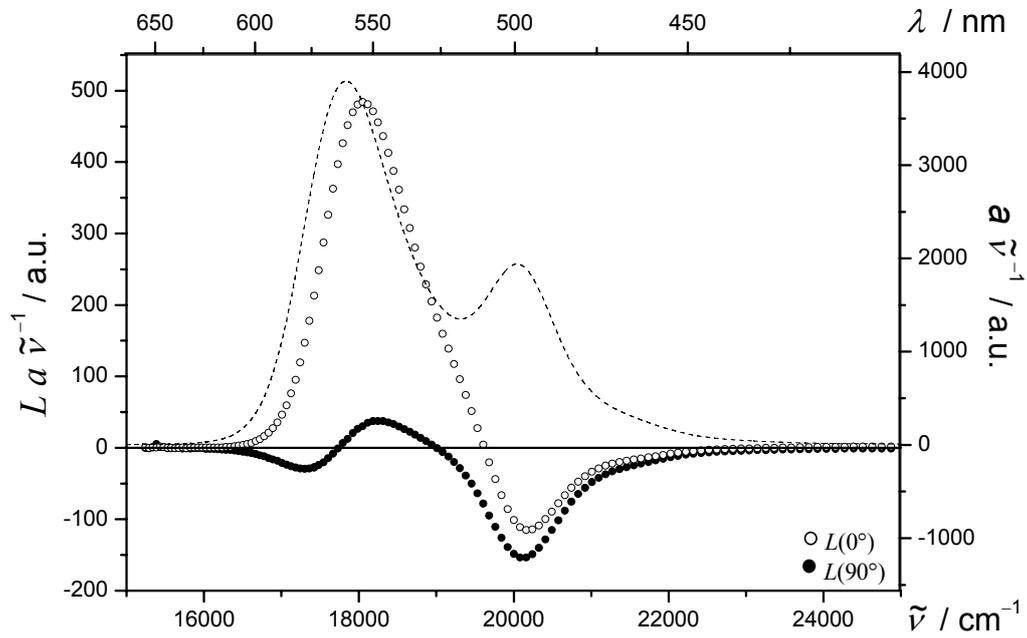


Abb. 4-241: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) von Rezeptor **9** bei einer Konzentration von $c_{09} = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, gemessen in Dichlormethan bei 298 K.

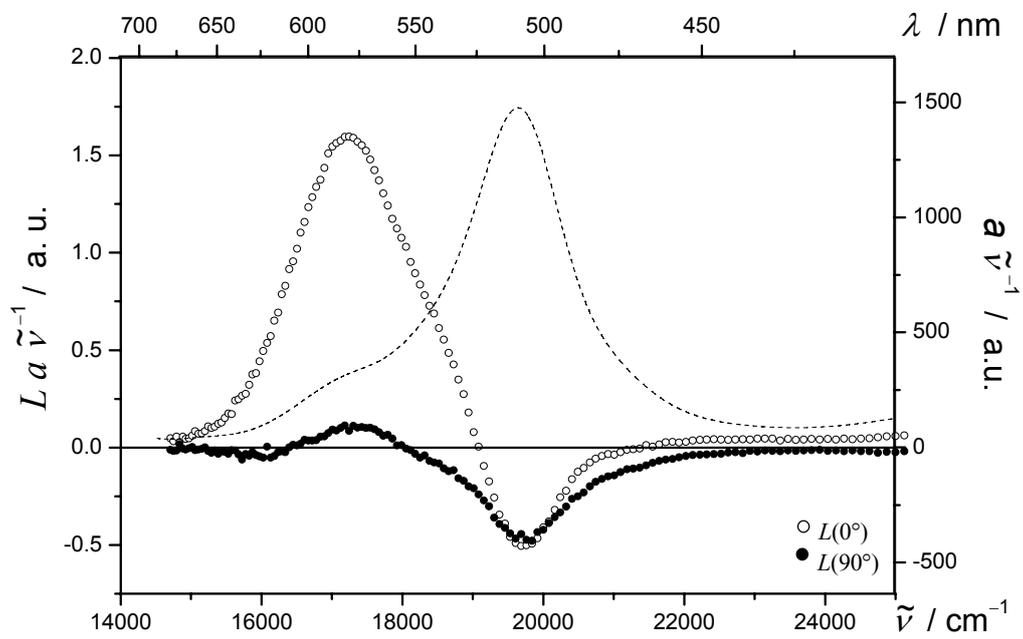


Abb. 4-242: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) von Rezeptor **12** bei einer Konzentration von $c_{09} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Um Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Rezeptoren **9** und **12** mittels EOA-Spektroskopie zu erhalten, wurden dementsprechend andere Wege gesucht. Wie in Abb. 4-237 dargestellt wurde, lässt sich die Aggregationskonstante durch Wahl des Lösungsmittels beeinflussen. Der Rezeptor **12** liegt in Dichlormethan nur als Monomer vor und lässt sich nach üblichen Verfahren analysieren (Abb. 4-243):

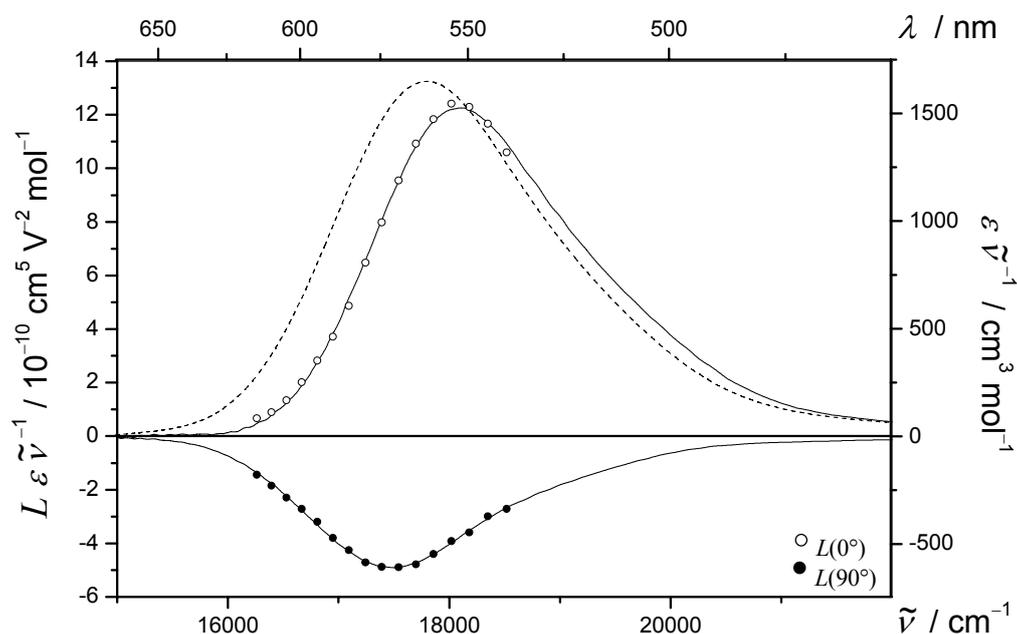


Abb. 4-243: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) von Rezeptor **12** bei einer Konzentration von $c_{012} = 2.5 \cdot 10^{-6}$ M, gemessen in Dichlormethan bei 298 K.

Dabei ist zu beobachten, dass der Rezeptor **12** eine Zersetzung von 30 % innerhalb von zwei Stunden im elektrischen Feld zeigt, so dass die Messungen mit größeren Wellenzahlintervallen und mit kürzeren Integrationszeiten wiederholt werden mussten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4-118, S. 541 aufgeführt und werden im Vergleich mit einem Assoziat des Rezeptors diskutiert. Der Rezeptor **9** zeigte hingegen in allen für die EOA-Spektroskopie verwendbaren Lösungsmittel Dimerisierung und sein Monomer konnte dementsprechend nicht untersucht werden. Bestimmt man hingegen die Elektrochromie in unpolaren Toluol, wo die Rezeptoren **9**

und **12** noch eine ausreichende Löslichkeit besitzen, dann erhält man die in den Abb. 4-209 und Abb. 4-245 dargestellten Spektren:

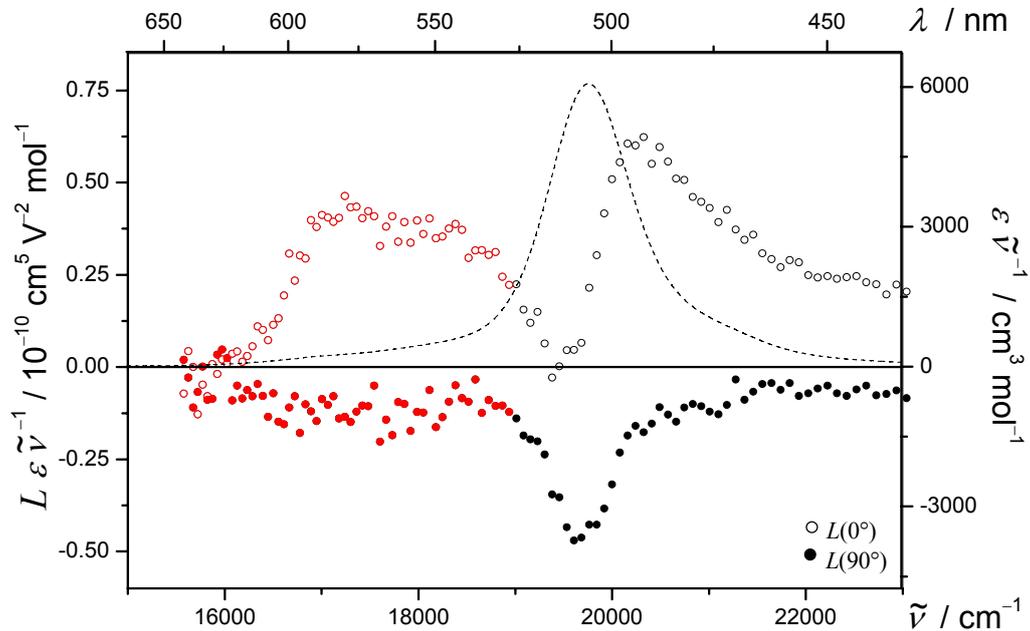


Abb. 4-244: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) von Rezeptor **9** im Bereich der Monomerbande (\circ, \bullet) und der Dimerbande (\circ, \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

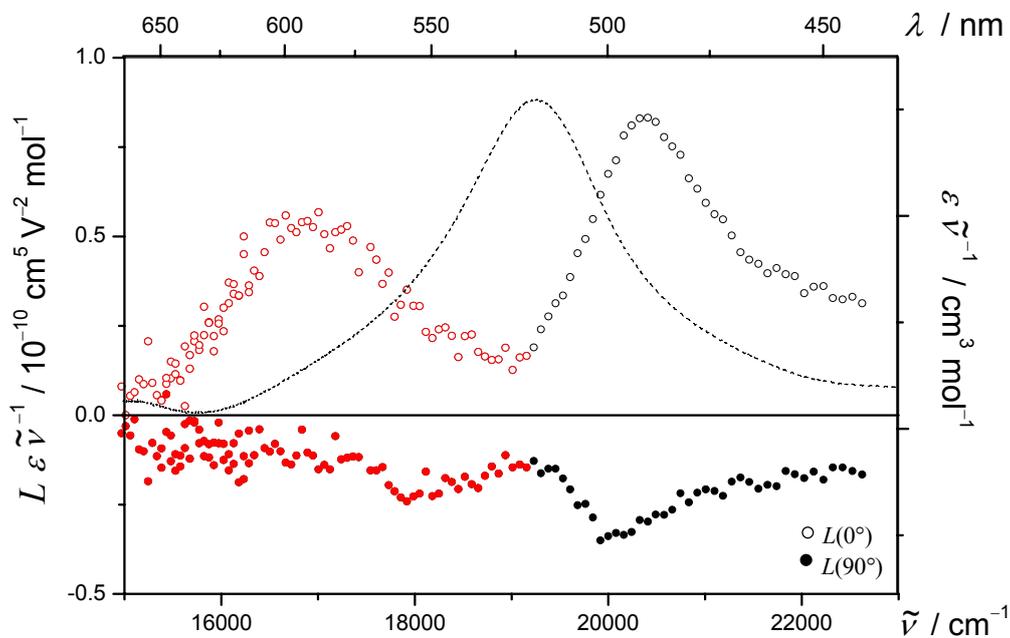


Abb. 4-245: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) von Rezeptor **12** im Bereich der Monomerbande (\circ, \bullet) und der Dimerbande (\circ, \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Messsignale sind klein im Vergleich zu Merocyaninen und zeigen demzufolge und auf Grund der kurzen Integrationszeiten einige Schwankungen. Die Integrationszeit pro Punkt musste wiederum auf Grund von Zersetzung der Substanz im Feld verkürzt werden.

Die EOA-Spektren beider Verbindungen **9** und **12** zeigen mit zwei Maxima sehr ähnliche Bandenformen und es ist im gesamten Absorptionsbereich eine positive Elektrochromie zu beobachten. Des Weiteren ist nicht der charakteristische Verlauf der EOA-Spektren zu beobachten, der eine Aufspaltung des Dimers andeutet (vgl. Abb. 4-240 bis Abb. 4-242). Demzufolge wurde für die weitere Analyse angenommen, dass sich die Konzentrationen der vorliegenden Spezies nicht ändern.

Eine Analyse der ersten Bande, in den Abbildungen rot gekennzeichnet, konnte mit der zur Verfügung stehenden Bandenform des UV/VIS-Spektrums nicht erfolgreich durchgeführt werden. Ob der Übergang dem noch freien Monomer in Lösung oder dem verbotenen Übergang des H-Typ zugeordnet werden muss, lässt sich auf Basis dieser Daten nicht entscheiden.

Die multilineare Regression im Bereich des Dimers, zwischen ca. 18000-21000 cm^{-1} , führte zu denen in Tabelle 4-115 zusammengestellten (elektro-) optischen Koeffizienten und molekularen Größen.

Da für beide Dimere **9**₂ und **12**₂ Dipolmomente im Grundzustand $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ gefunden werden, können die Merocyanine nicht exakt antiparallel im Dimer orientiert sein, so dass sich ihre Partialmomente nicht vollständig kompensieren. Diese Befunde wurden auch schon von Wortmann^[40] und Rösch^[41] diskutiert. Des Weiteren verkleinert sich bei optischer Anregung bei beiden Dimeren das Dipolmoment, was eine Übereinstimmung mit der hypsochromen Verschiebung der Dimerenbande mit steigender Lösungsmittelpolarität, mit Ausnahme des 1,4-Dioxan (Abb. 4-237), zeigt.

Tabelle 4-115: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Dimere des Rezeptors **9** und **12** bei einer Konzentration von $c_D = 6 - 9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	9 ₂	12 ₂
Bande	II	II
λ_{ag}	505.7	518.2
$\tilde{\nu}$	19774.6	19297.6
ε	24132.1	4977.6
μ_{ag}	43.3	27.7
<i>D</i>	-41 ± 30	-79 ± 68
<i>E</i>	1548 ± 181	5383 ± 405
<i>F</i>	-109 ± 38	-188 ± 182
<i>G</i>	-145 ± 38	-950 ± 182
<i>H</i>	111 ± 58	-143 ± 448
<i>I</i>	187 ± 58	2591 ± 448
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	8.4 ± 0.6	15.3 ± 0.7
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	5.4 ± 1.0	7.9 ± 1.9
$\Delta\mu^{\parallel}$	-3.0 ± 0.7	-7.4 ± 1.7
c^2	0.518 ± 0.003	0.566 ± 0.010
$V^{L0/L90}$	3.88 ± 0.07	-3.71 ± 0.06
$Q^{L0/L90}$	1.15 ± 0.03	4.93 ± 0.21

4.7.6.1 Die Assoziat der dimerisierende Rezeptoren **9** und **12**

Bei Zugabe des Gast-Moleküles **6** (Bande **I**) zu einer Stammlösung des Rezeptors **9** in Tetrahydrofuran (THF) bei 298 K konnte Dr. J. Schmidt eine Änderung in den Intensitäten der Monomer- **II** (**M**) und Dimerenbande **II** (**D**) beobachten (Abb. 4-246):

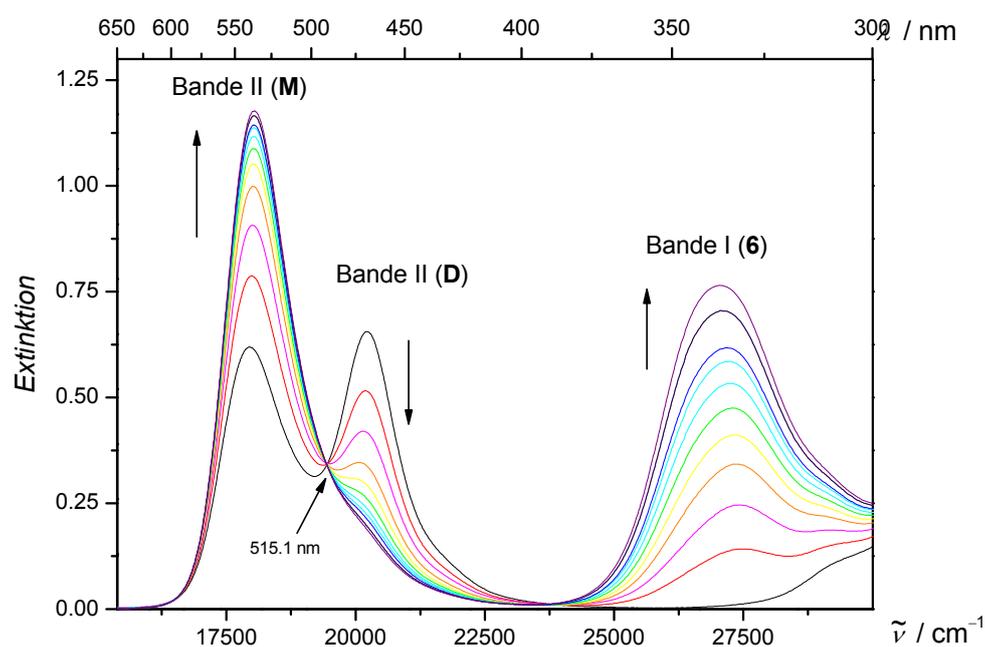
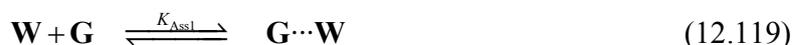


Abb. 4-246: UV/VIS-Spektren des Rezeptors **9** bei einer Konzentration von $c_{om} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bei verschiedenen Konzentrationen $c_{og} = (0 - 2) \cdot 10^{-4} \text{ M}$ des Gastes **6**, gemessen in Tetrahydrofuran bei 298 K.^[152]

Er schloss daraus, dass durch die Wechselwirkung des Hamiltonrezeptors mit dem Gast das Dimer aufgebrochen wird, da die ihm zugeordnete Bande **II** (**D**) des H-Typ-Aggregates bei Zugabe des Gastes abnimmt.

Die Komplexierung eines Gast-Moleküles stellt eine konkurrierende Wechselwirkung zur antiparallelen Aggregation zweier Monomere des Wirts dar. In Lösung liegen entsprechend mehrere gekoppelte Gleichgewichte zwischen dem Wirt (**W**), dem Dimeren des Wirt (**W₂**) und dem Gast (**G**) vor:



⋮

Als Ursache kann man anführen, dass sich die beiden Dipolmomente zweier Assoziate auf Grund der gewinkelten Geometrie, wie er bei dem Rezeptor **1** nachgewiesen wurde, nicht mehr antiparallel anordnen können und gleichzeitig eine große Dispersionswechselwirkung aufbauen können. Eine Analyse und Charakterisierung dieser Problematik wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt.

Es wurden Assoziate mit verschiedenen dipolaren Gast-Molekülen (**15**, **6**, **2**) hergestellt, um deren elektronischen und optischen Eigenschaften zu bestimmen. Hierfür wurden zunächst die Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast in unterschiedliche Lösungsmittel untersucht, um zum einen den Wirt vollständig zu komplexieren und zum anderen den Überschuss an Gast möglichst klein zu halten, der dafür nötig ist. Ein ideales Lösungsmittel müsste die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Gast entsprechend begünstigen, während es die antiparallele Aggregation hemmt:

$$K_D < K_{Ass} \quad (12.121)$$

In Toluol war selbst bei einem Überschuss von 200:1 des Cyanurats **19b** keine vollständige Dissoziation der Dimere des Wirts **9** zu erreichen, wobei dieser Befund an der Intensität der Absorptionsbande **II (D)** des Dimers sowie nach dem Signalverlauf des EOA-Spektrums beurteilt wurde.

In Chloroform hingegen (vgl. Abb. 4-237, S. 522) konnte auf Grund der kleineren Aggregationskonstante in diesem polarem Lösungsmittel bei einem Mischungsverhältnis von 61:1 mit dem Barbital **15** nur noch ein kleiner Anteil des Dimer beobachtet werden (Abb. 4-247):

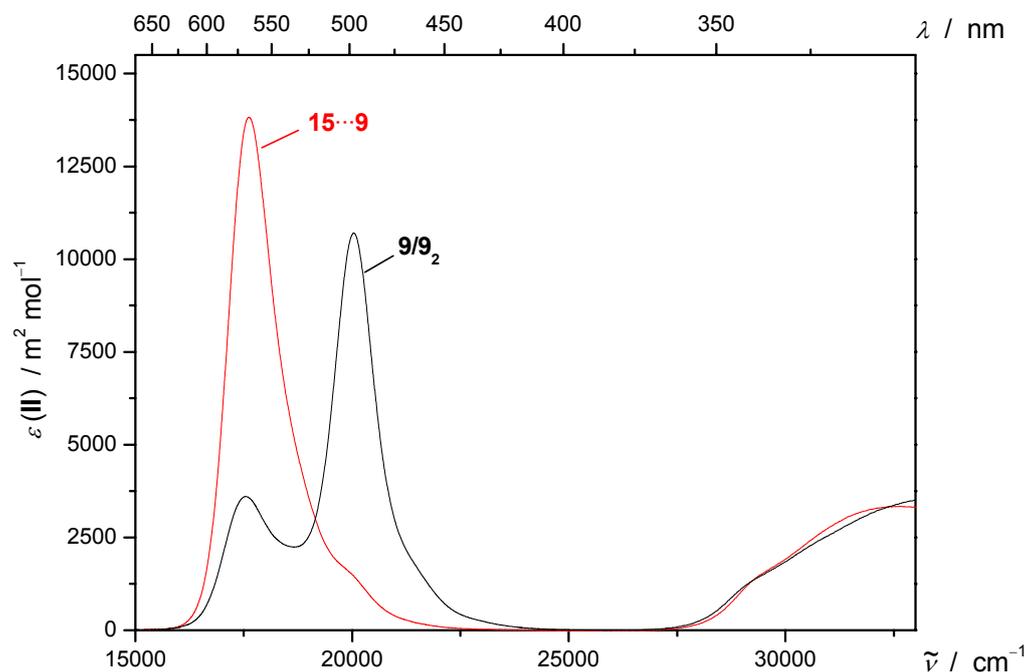


Abb. 4-247: UV/VIS-Spektren des Rezeptors **9** (—) bei einer Konzentration von $c_{0M} \approx 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und nach Zugabe des Gastes **15** (61:1, —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

In Wechselwirkung mit dem Merocyanine **6**, welches eine größere Assoziationskonstante wie das Barbitol bei der Untersuchung anderer Hamiltonrezeptoren zeigte^[123, 152, 248], reicht hingegen schon ein Überschuss von 1.4:1 zum Rezeptor **9**, so dass kein Dimer in Lösung mehr beobachtbar ist (Abb. 4-248).

Vergleicht man die UV/VIS-Spektren des Dimers **9**₂ in Toluol, seines Assoziates **15**...**9** in Chloroform mit denen aus einer Bandentrennung erhaltenen Bandenformen des Monomers und Dimers von **PYOP2**^[41], so lässt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung zwischen den numerisch aus konzentrationsabhängigen UV/VIS- ermittelten und durch dieses Experiment bestimmten Spektren feststellen (Abb. 4-249).

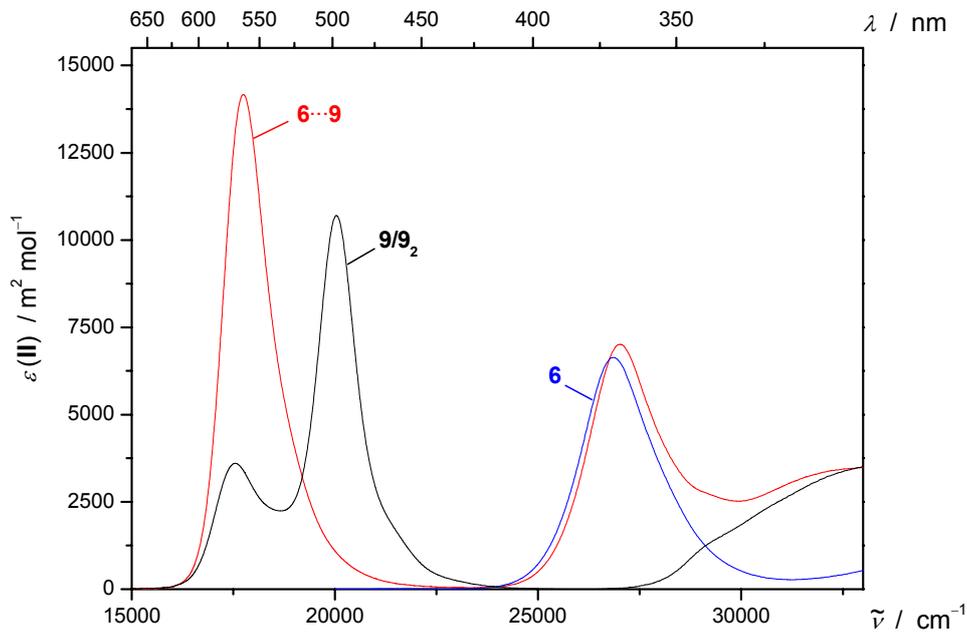


Abb. 4-248: UV/VIS-Spektren des Gastes **6** (—), des Rezeptors **9** (—) bei einer Konzentration von $c_{\text{OM}} \approx 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und nach Zugabe des Gastes (1.4:1, —), gemessen in Chloroform bei 298 K. Das Spektrum des Gastes sind dabei im Maße des seines Überschusses in Lösung skaliert.

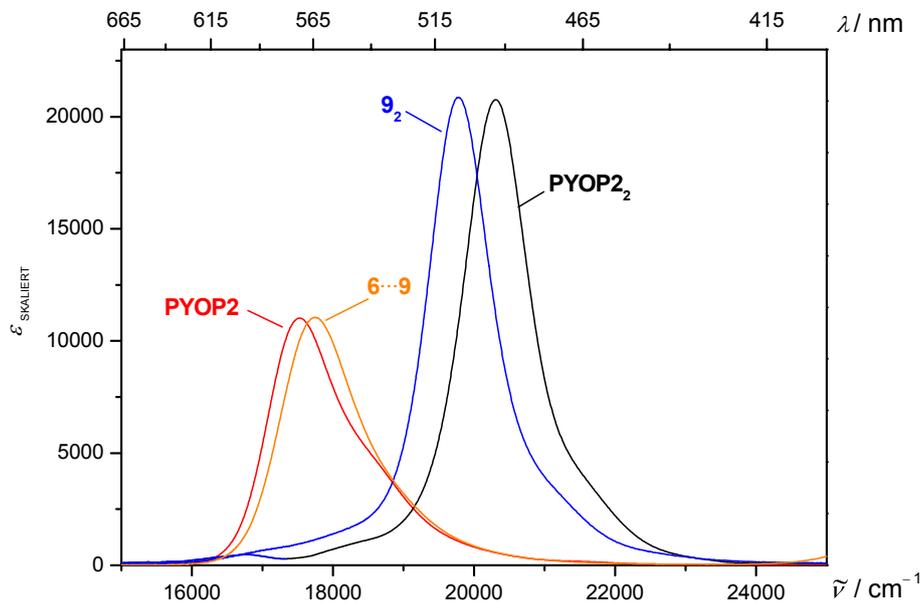


Abb. 4-249: Skalierte UV/VIS-Spektren des Rezeptors **9**₂ (—) in Toluol, seines Assoziates mit Gast **6** (—) in Chloroform sowie die Spektren des Monomeren **PYOP2** (—) und Dimeren **PYOP2**₂ (—) nach Bandentrennung in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Da der Gast **2** nochmals größere K_{Ass} bei der Wechselwirkung mit Hamiltonrezeptoren zeigte, wurde für die elektrooptische Untersuchung ein Mischungsverhältnis 1.5:1 zum Rezeptor **9** in Chloroform bei 298 K gewählt. Den Vergleich der Spektren von Wirt und Gast sowie ihres Assoziates **2**·**9** sind im Anhang 7.5.14.2, S. 861 dargestellt. Dabei zeigt sich bei beiden Gast-Molekülen, **2** und **6**, eine hypsochrome Verschiebung des Maximums des CT-Übergangs im UV/VIS-Spektrum, wie es bei ihren Assoziaten mit anderen Hamiltonrezeptoren schon beobachtet wurde. Als Ursache ist die negative Dipoldifferenz dieser Merocyanine anzuführen (z. B. Kapitel 4.7.4.1, S. 421).

Den Vergleich der UV/VIS-Spektren der unterschiedlichen Assoziante des Rezeptors **9** mit den Gast-Molekülen **15**, **6** und **6** in Chloroform bei 298 K ist für die Bande **II** in Abb. 4-250 nochmals dargestellt. Dabei lassen sich große Ähnlichkeiten in der Bandenform, Intensität und Lage der Bande **II** bei allen Assoziaten feststellen, wie sie vergleichbar schon bei den Assoziaten des Rezeptors **1** gefunden wurden (vgl. Abb. 4-218, S. 496). Dabei steigerte sich die hypsochrome Verschiebung und Intensivierung der Bande **II** mit der Größe des Dipolmoments des Gastes entsprechend:

$$\mu_{\text{g}}(\mathbf{15}) < \mu_{\text{g}}(\mathbf{6}) < \mu_{\text{g}}(\mathbf{2}).$$

Des Weiteren ist wie bei allen bisher diskutierten Komplexen von Hamiltonrezeptoren zu beobachten, dass während die Gast- und Wirt-Moleküle Zersetzung an Licht und im elektrischen Feld zeigen, ihre Assoziante eine Stabilität von ca. drei Wochen an Sonnenlicht besitzen (Abb. 4-251).

Trotz der nur kleinen Unterschiede in ihren UV/VIS-Spektren besitzen die Assoziante **15**·**9**, **6**·**9** und **2**·**9** sehr unterschiedliche elektronische Eigenschaften, wie sich mit Hilfe der Linearkombination $L_{\text{p}}^{t,u}$ verdeutlichen lässt.

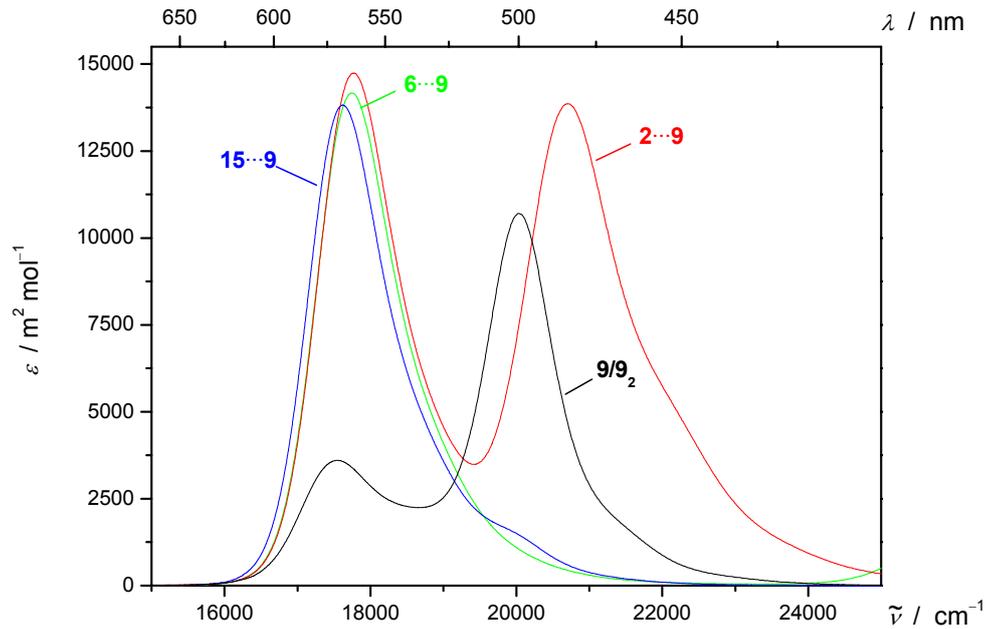


Abb. 4-250: UV/VIS-Spektren des Rezeptors **9** (—) bei einer Konzentration von $c_{0M} \approx 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und seiner Assoziat mit Gast **2** (1.5:1, —), Gastes **6** (1.4:1, —) und Gast **15** (61:1, —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

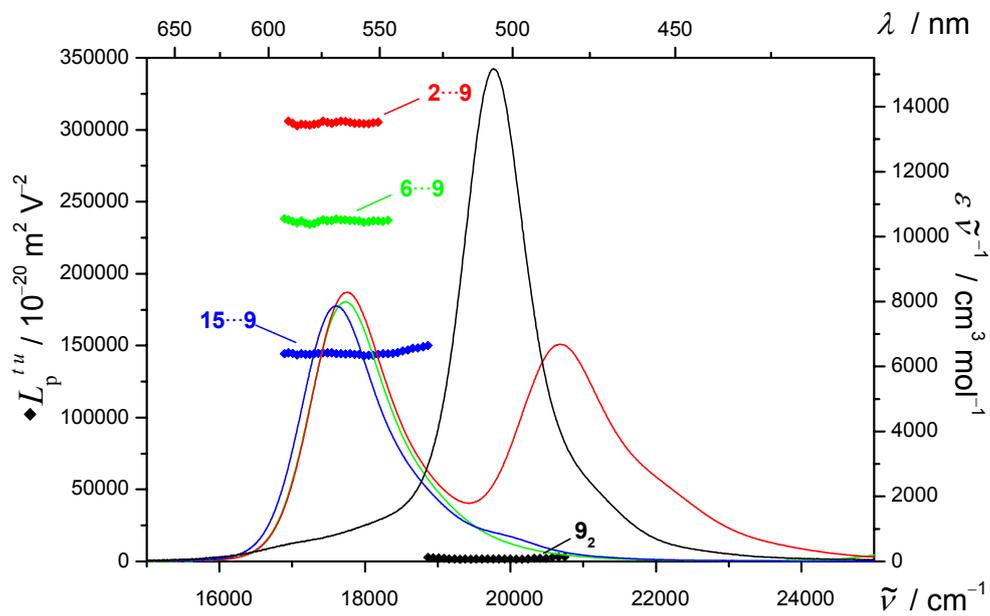


Abb. 4-251: L_p^{tu} (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) des Rezeptors **9** (\blacklozenge , —) in Toluol und seiner Assoziat mit Gast **2** (1.5:1, \blacklozenge , —), Gastes **6** (1.4:1, \blacklozenge , —) und Gast **15** (61:1, \blacklozenge , —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

Dabei muss man beachten, dass sich sowohl im Fall von C_{2v} -symmetrischer Gast-Moleküle, wie **6** und **15**, als auch C_s -symmetrischer Gäste, wie **2**, zwei Stereoisomere ausbilden können (Abb. 4-252):

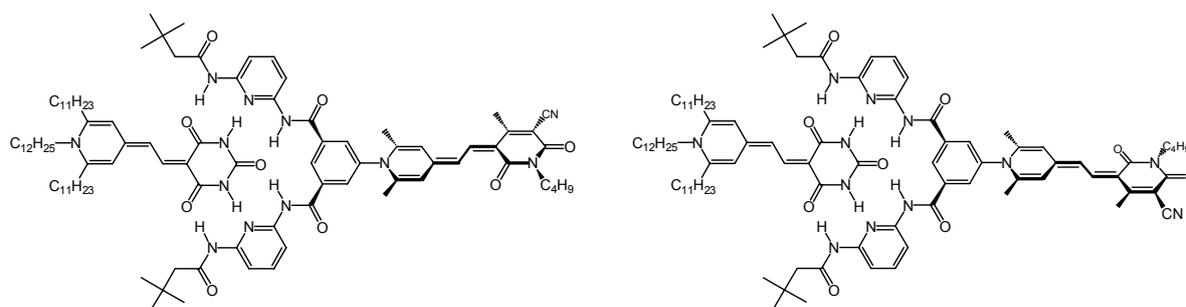


Abb. 4-252: Schematische Darstellung der beiden möglichen Diastereomere des Rezeptors **9** bei Assoziation des Gastes **2**.

Die Stereoisomere müssen auf Grund der gewinkelten Struktur des Wirts **9** unterschiedliche elektronische Eigenschaften besitzen. Da sowohl die Linearkombination $L_p^{l,u}$ wellenzahlunabhängig ist als auch die Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ klare Linearität aufweist, ist davon auszugehen, dass beide Formen nahezu identische UV/VIS-Spektren besitzen. Die mittels EOA-Spektroskopie bestimmten molekularen Größen sind somit wieder als mit der Konzentration der Spezies in Lösung gewichte Mittelwerte aufzufassen.

Die quantitative Auswertung der UV/VIS- und EOA-Spektren führt unter dieser Annahme zu denen in Tabelle 4-116 zusammengefassten Daten, welche die schrittweise Vergrößerung des Dipolmoments μ_g^{\parallel} der Assoziante des Rezeptors **9** je nach Größe des Partialmoments des Gast-Moleküles zeigt:

Tabelle 4-116: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat des Rezeptors **9** bei einer Konzentration von $c_{\text{om}} \approx 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Assoziat mit Gast **2** (1.5:1), Gastes **6** (1.4:1) und Gast **15** (61:1) in Chloroform bei 298 K.

Substanz	15...9	6...9	2...9
X : Y	61:1	1.4:1	1.5:1
Bande	II	II	II
λ_{ag}	567.5	563.5	562.7
$\tilde{\nu}$	17621.1	17746.2	17771.5
ε	13853.1	14171.6	14721.2
μ_{ag}	36.3	36.1	35.6
<i>D</i>	3425 ± 215	115 ± 102	239 ± 107
<i>E</i>	164994 ± 1289	237448 ± 610	306359 ± 640
<i>F</i>	-9133 ± 301	-12120 ± 134	-13895 ± 134
<i>G</i>	-9556 ± 301	-12931 ± 134	-15287 ± 134
<i>H</i>	1690 ± 585	2982 ± 249	3241 ± 251
<i>I</i>	1475 ± 585	2086 ± 249	2223 ± 251
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	65.9 ± 0.4	84.4 ± 0.2	95.8 ± 0.1
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	46.2 ± 0.7	62.7 ± 0.2	73.6 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-19.8 ± 0.5	-21.7 ± 0.2	-22.2 ± 0.1
c^2	0.632 ± 0.003	0.644 ± 0.001	0.649 ± 0.001
$V^{F,G}$	3.24 ± 0.37	3.36 ± 0.13	3.56 ± 0.13
$Q^{F,G}$	1.05 ± 0.14	1.07 ± 0.05	1.10 ± 0.05
$V^{L0/L90}$	3.28 ± 0.01	3.38 ± 0.01	3.55 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.05 ± 0.00	1.07 ± 0.00	1.10 ± 0.00
$\alpha_{\text{II}}^{\parallel}$	25.6	26.1	27.1
$\delta\alpha_0$	75.3 ± 0.01	73.7 ± 0.01	71.8 ± 0.01
β_0	-127.6 ± 2.95	-136.0 ± 1.05	-135.7 ± 0.89
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-8415 ± 193.4	-11485 ± 87.7	-13001 ± 85.0
FOM^{Kerr}	1.39 ± 0.01	2.00 ± 0.01	1.94 ± 0.01

$\mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{2}\cdots\mathbf{9}) = 95.8 \cdot 10^{-30}$ C m des Assoziates $\mathbf{2}\cdots\mathbf{9}$ stellt derzeit das größte im Rahmen der Untersuchung von Wirt-Gast-System gefundene Dipolmoment dar. Neben der Vergrößerung von $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ ist ebenfalls ein kleiner Anstieg in $\Delta\mu^{\parallel}$ und $V^{L0/L90}$ zu beobachten. Trotz der schon beschriebenen Zunahme von ε beim Wechsel des Gastes von $\mathbf{15}$ zu $\mathbf{6}$ und $\mathbf{2}$ nimmt μ_{ag} im Rahmen der Fehler ab. Zur Analyse standen als weitere Absorptionsbande nur die Bande **III** des Hamiltonrezeptors zur Verfügung und man erhält für $\alpha_{\text{H}}^{\parallel}$ Werte gleicher Größe, die aber etwas kleiner als beim Rezeptor $\mathbf{1}$ sind. Die Bande **I** des Gastes war auf Grund seines Überschusses und der dementsprechenden Überlagerung von Banden zweier Spezies in Lösung nicht auswertbar.

Zieht man wieder den Vergleich zur Theorie, so lassen sich doch größere Unterschiede feststellen, wobei die Dipolmomente nach der Optimierung der Geometrie mit AM1 wie im Falle der Assoziates des Rezeptors $\mathbf{1}$ immer größer sind (Tabelle 4-117):

Tabelle 4-117: Vergleich der Dipolmomente nach Analyse der Elektrochromie und nach AM1 der Assoziates des Rezeptors $\mathbf{9}$ (—) mit Gast $\mathbf{2}$ (1.5:1), Gastes $\mathbf{6}$ (1.4:1) und Gast $\mathbf{15}$ (61:1).

	$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ / 10^{-30} C m	$\mu_{\text{g}}^{\text{AM1}}$ / 10^{-30} C m
15 ⋯ 9	65.9 ± 0.4	66.2
6 ⋯ 9	84.4 ± 0.2	106.1
2 ⋯ 9	95.8 ± 0.1	114.6

Auf Grund der wesentlich geringeren Stabilität des Rezeptors $\mathbf{12}$ in Chloroform wurden nur Untersuchungen mit dem Cyanurat $\mathbf{19b}$ unternommen. Abb. 4-253 zeigt entsprechend den Befunden beim Rezeptor $\mathbf{9}$, dass sich durch die Wechselwirkung des Gastes das Dimer ebenfalls trennen lässt. Allerdings war hierfür ein Überschuss an Gast von 800:1 von Nöten:

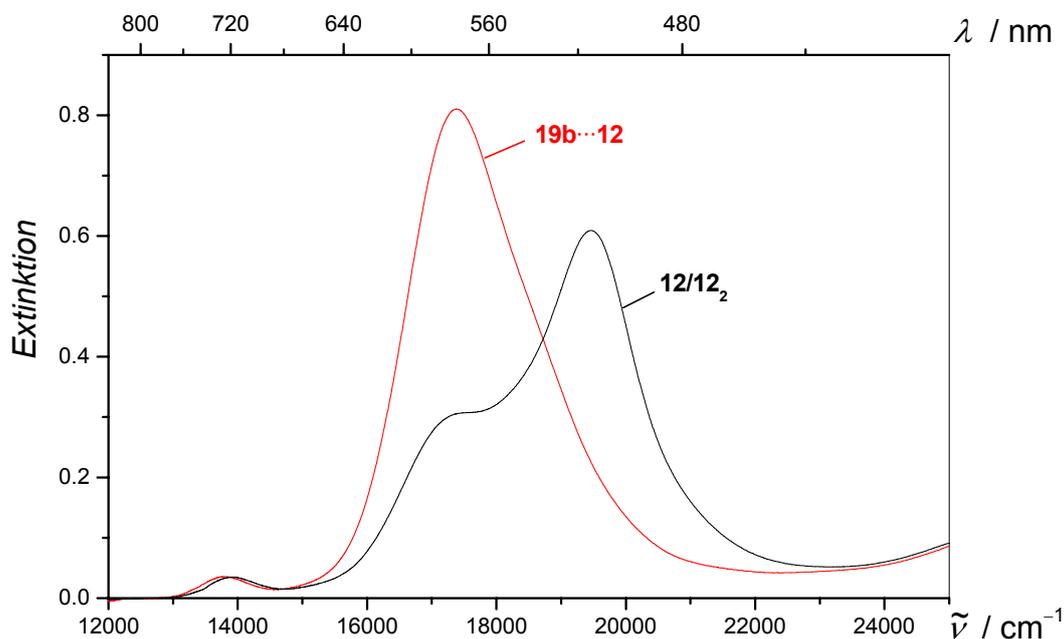


Abb. 4-253: UV/VIS-Spektren des Rezeptors **12** (—) bei einer Konzentration von $c_{\text{om}} = 8.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und nach Zugabe des Gastes **19b** (800:1, —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

Die schwache Absorption bei ca. 14000 cm^{-1} war reproduzierbar, aber keinem Übergang im Molekül zuzuordnen.

Der Rezeptor **12** erfährt nach Komplexbildung des Gastes eine Zunahme seines Dipolmoments und der Dipoldifferenz, wie durch die Analyse der EOA-Spektren zu beobachten ist (Tabelle 4-118).

Die Vergrößerung von $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ bei der Komplexbildung spiegelt wiederum die spezifische Ausbildung eines polaren Konformers des Hamiltonrezeptors auf Grund der Orientierung der Bindungsdomänen durch ein Gast-Molekül wieder, wie es schon bei den Rezeptoren **7** und **1** diskutiert wurde.

Tabelle 4-118: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **12** und seines Assoziats mit Gast **19b** (800:1), gemessen in Dichlormethan bzw. Chloroform bei 298 K.

Substanz	12	19b...12
X : Y		800:1
Bande	II	II
LSM	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
<i>f</i>	1.8706	1.6777
<i>T</i>	298.13	298.13
λ_{ag}	560.7	575.4
$\tilde{\nu}$	17834.8	17379.2
ε	2939.3	3123.3
μ_{ag}	21.0	21.6
<i>D</i>	1667 ± 275	547 ± 395
<i>E</i>	101196 ± 1652	146397 ± 2368
<i>F</i>	-8789 ± 599	-9045 ± 907
<i>G</i>	-7640 ± 599	-9009 ± 907
<i>H</i>	1029 ± 1943	-2099 ± 2954
<i>I</i>	1017 ± 1943	-2565 ± 2954
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	47.0 ± 0.6	65.6 ± 0.8
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	27.7 ± 1.3	45.7 ± 1.7
$\Delta\mu^{\parallel}$	-19.6 ± 1.0	-20.0 ± 1.4
c^2	0.720 ± 0.009	0.710 ± 0.007
$V^{F,G}$	2.42 ± 0.50	2.98 ± 0.13
$Q^{F,G}$	0.87 ± 0.21	1.00 ± 0.05
$V^{L0/L90}$	2.49 ± 0.01	2.96 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	0.89 ± 0.01	0.99 ± 0.00

Im Rahmen der Untersuchungen der Rezeptoren **9** und **12** konnte mittels UV/VIS- und EOA-Spektroskopie gezeigt werden, dass beide Rezeptoren in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität unterschiedlich stark aggregieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass K_D der Rezeptoren im Vergleich mit den Merocyaninen ohne kovalent gebundenen Hamiltonrezeptor

immer größer sein muss, so dass es erstmals in Toluol möglich war, die Elektrochromie eines Dimers zu bestimmen. In höherpolaren Lösungsmitteln zeigen sie die gewohnte Abhängigkeit von K_D von der Feldstärke des externen elektrischen Feldes. Durch Zugabe von Gast-Molekülen lassen sich die gekoppelten Gleichgewichte auf die in Abhängigkeit von ϵ_r auf die Seite des Assoziates von Wirt und Gast drängen und somit zumindest mittels der Bande **II** die elektronischen Eigenschaften der Assoziates bestimmen. Diese zeigen sowohl die schon bei allen Hamiltonrezeptoren beobachtete Vergrößerung von μ_g^{\parallel} als auch, dass sich eine polare Konformation des Hamiltonrezeptors ausbildet. Je nach μ_g^{\parallel} des Gastes lässt sich das Gesamtdipolmoment der Spezies in Lösung von einem unpolaren Dimer bis hin zu den größten in dieser Arbeitsgruppe bestimmten Dipolmomenten von Komplexen auf ca. $\mu_g = 100 \cdot 10^{-30}$ C m steigern (vgl. Abb. 4-251). Die Rezeptoren stellen somit durch ihre großen eigenen Dipolmomente, die zur Dimerisierung führen, als auch den kovalent gebundenen Hamiltonrezeptor zur Wechselwirkung mit Gast-Molekülen, Verbindungen dar, deren Eigenschaften sich durch die Wahl des Lösungsmittels, die Feldstärke externer elektrischer Felder sowie der Polarität der Gast-Moleküle in einem Großen Bereich variieren lassen (Abb. 4-254, vgl. Abb. 4-251):

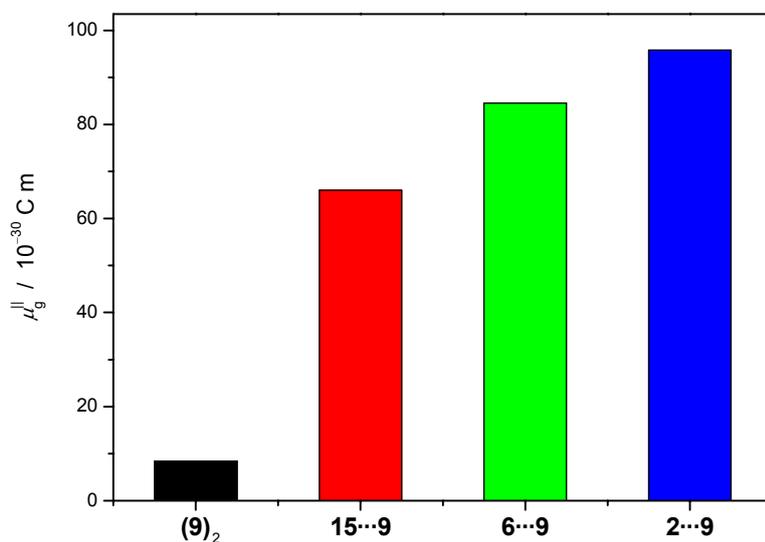


Abb. 4-254: μ_g^{\parallel} des Dimers des Rezeptors 9_2 (◆), gemessen in Toluol und seiner Assoziates mit Gast **15** (1.5:1, ◆), Gastes **6** (1.4:1, ◆) und Gast **2** (61:1, ◆), gemessen in Chloroform bei 298 K.

4.7.7 Der Rezeptor **30**

Die Verbindung **30** wurde von Dipl.-Chem. R. Schmidt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Würthner entsprechend einer Vorschrift von Lehn et al.^[35] synthetisiert. Sie besteht aus vier Diacyldiaminopyridin-Einheiten, welche durch drei Aromaten verbunden sind, die wie die beiden äußeren Bindungsdomänen lange bzw. sterisch aufwendige Alkyl-Ketten zur besseren Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln besitzen (Abb. 4-255):

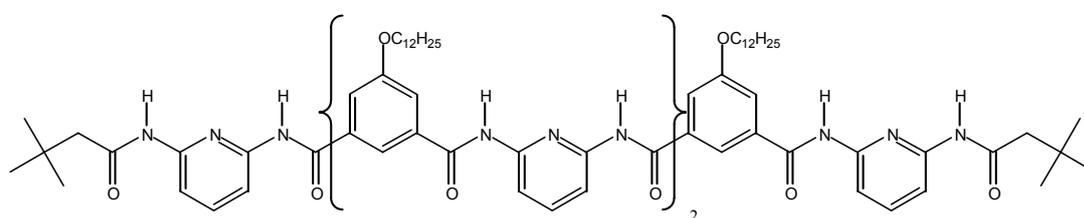


Abb. 4-255: Schematische Darstellung des Rezeptors **30** mit vier Diacyldiaminopyridin-Einheiten.

Es können sich nach Lehn et al.^[35] bis zu sechsunddreißig mögliche Rotamere des Rezeptors ausbilden, wenn man nur Rotationen um die Aryl-Carbonyl Bindung in Betracht zieht. Je nach Wahl des Gastes und dessen Zahl und Abfolge von Wasserstoffbrücken Donor- oder Akzeptor-Einheiten können eine Vielzahl Assoziate unterschiedlicher Struktur erhalten werden. Lehn et al. konnte mittels dem Job-Verfahren und der NMR-Spektroskopie zeigen, dass der Rezeptor die Möglichkeit besitzt zwei Cyanurate zu komplexieren. Durch Elektronenmikroskopie konnten helikale Stränge von bis zu 1 μm Länge und einem Durchmesser von 47-75 \AA auf Graphit-Oberflächen identifiziert werden, welche auf die Aggregation der 2:1 Komplexe zurückgeführt wurden. Bei strukturverwandten Rezeptoren, welche Pyridine an Stelle der die Bindungsdomänen verbindenden Aromaten besitzen, konnten in Lösung, wie im Kristall, helikale Dimere mit inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen werden.^[186, 187]

Beim Vergleich des UV/VIS-Spektrums der Verbindung **30** mit denen der verwandten Rezeptoren **11** und **7** ist eine Vergrößerung in der Intensität sowie eine bathochrome Verschiebung (274 cm^{-1}) der Bande **III** zu beobachten. Die Vergrößerung von μ_{ag} und ε ergibt sich zum einen aus der doppelten Anzahl von Diacyldiaminopyridin-Einheiten, und zum anderen aus den Beiträgen der drei sie verbindenden Aromaten (Abb. 4-155, Tabelle 4-72):

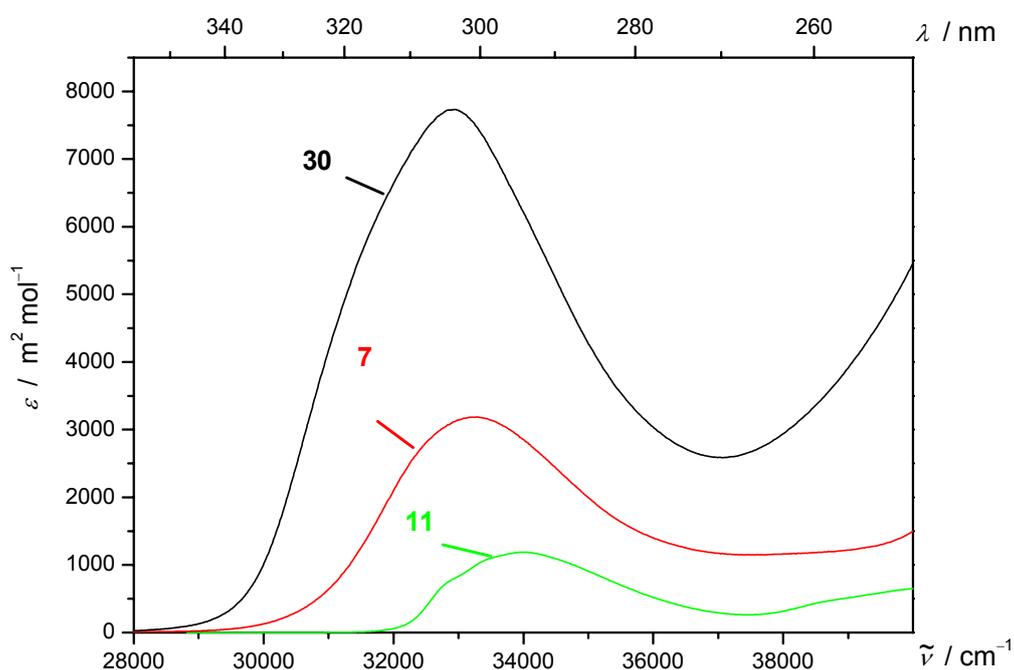


Abb. 4-256: UV/VIS-Spektren (**30**—, **7**—, **11**—) der Bande **III** verschiedener Rezeptoren, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Die EOA-Spektren vergrößern sich entsprechend des mehr als doppelt so großen Extinktionskoeffizienten ε des Rezeptors **30** in 1,4-Dioxan bei 298 K ebenfalls deutlich, weisen aber keine großen Unterschiede zu dem Spektrum des Hamiltonrezeptors **7** auf (Abb. 4-257).

Tabelle 4-119: Lage (λ_{ag} , $\tilde{\nu}$) und Intensität (ε , μ_{ag}) der Bande III der Rezeptoren **11**, **7** und **30**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

1,4-Dioxan 298 K	11 III	7 III	30 III
λ_{ag} / nm	293.9	301.0	303.5
$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	34025.2	33222.6	32948.9
ε / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	1190.5	3092.5	7732.8
μ_{ag} / 10^{-30}C m	10.6	19.4	32.6

Im EOA-Spektrum der Verbindung **30** zeichnen sich noch weitere Übergänge bei höheren Wellenzahlen ab, welche auf Grund der fehlenden Kenntnis der Bandenform nicht zu analysieren sind.

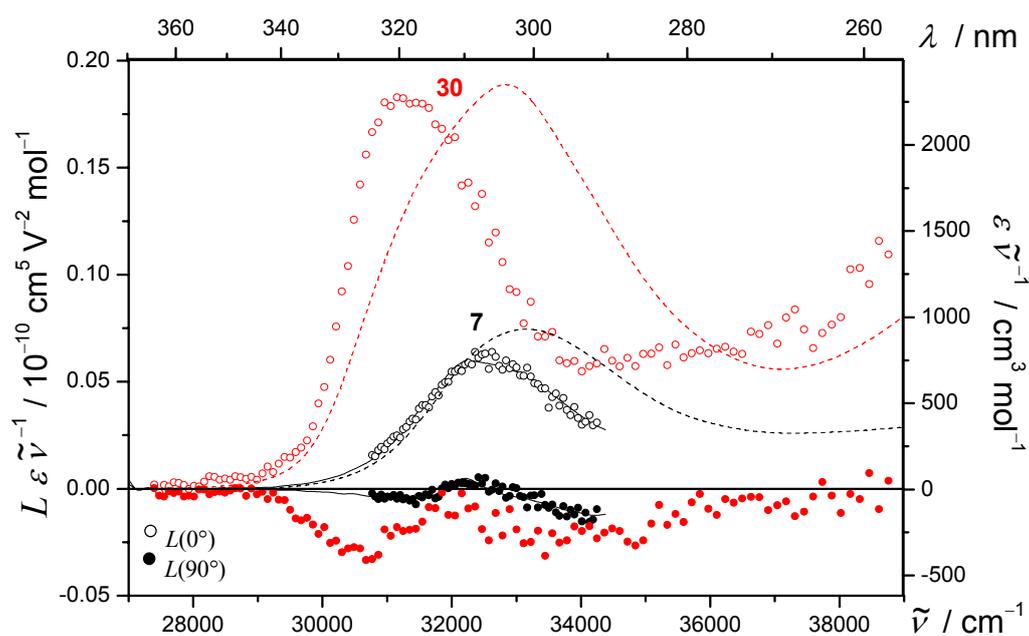


Abb. 4-257: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Rezeptoren **7** (\circ , \bullet) und **30** (\circ , \bullet) sowie die multilinearen Anpassungen (—, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Der Vergleich der Linearkombination $L_p^{t,u}$ sowie der elektrooptischen Koeffizienten nach Analyse der Elektrochromie ($E-6D$) der Rezeptoren **7** und **30** sind im Rahmen der Streuung

der Messpunkte von gleicher Größe (Abb. 4-258) Diese ergeben sich aus dem schlechten Signal zu Rauschen Verhältnis bei derart kleinen Messsignalen am Rande des Detektionsbereiches des EOA-Spektrometers:

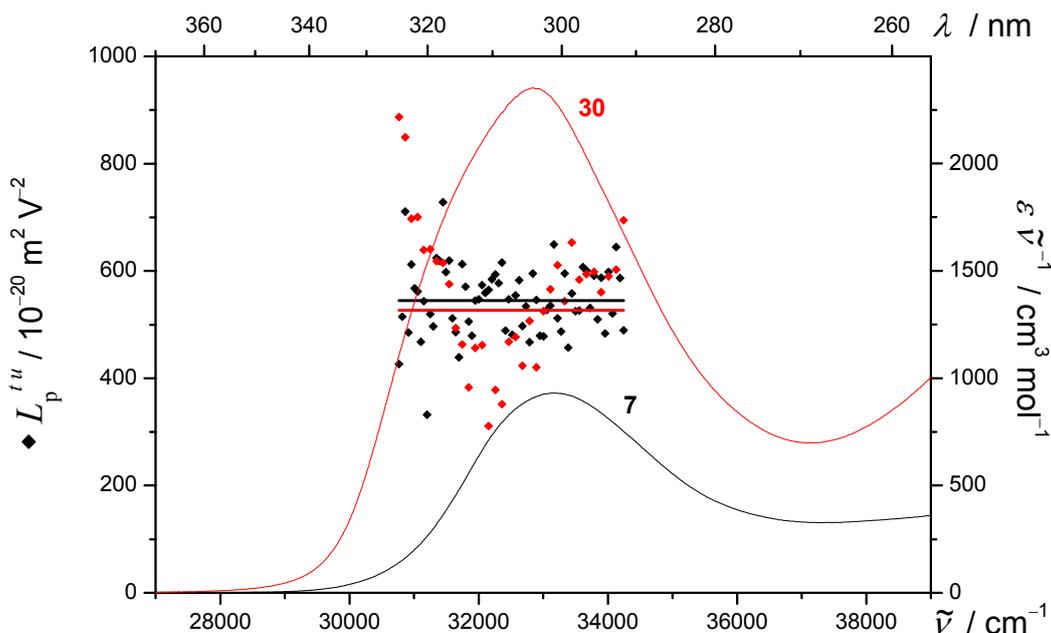


Abb. 4-258: $L_p^{t,u}$ (7: \blacklozenge ; 30: $\color{red}\blacklozenge$) und UV/VIS-Spektren (7: —, 30: —) der Bande III der Rezeptoren 7 und 30, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Ob die Linearkombination $L_p^{t,u}$ von 30 einen systematischen Verlauf mit der Wellenzahl zeigt und somit mehrere überlagerte Übergänge vorliegen, ist dementsprechend schwer zu beurteilen. Führt man die Analyse analog zu den Hamiltonrezeptoren unter der Voraussetzung durch, dass alle langwelligsten Übergänge der Konformere in Lösung nahezu gleiche Bandenform besitzen, so lassen sich Mittelwerte der elektrooptischen Koeffizienten und der molekularen Größen der Konformere bestimmen. Entsprechend dem Vergleich von $L_p^{t,u}$ der Rezeptoren 7 und 30 ergeben die Analysen Dipolmomente des Grundzustands μ_g^{\parallel} in gleicher Größe (Tabelle 4-120). Dabei besteht der Unterschied, dass 30 aus vier Bindungsdomänen aufgebaut ist, wohingegen 7 nur zwei Diacyldiaminopyridin-Einheiten besitzt.

Tabelle 4-120: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **7** und **30**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	7	30
Bande	III	III
<i>D</i>	27 ± 4	44 ± 15
<i>E</i>	705 ± 26	793 ± 89
<i>F</i>	133 ± 14	299 ± 50
<i>G</i>	132 ± 14	403 ± 50
<i>H</i>	-337 ± 66	268 ± 413
<i>I</i>	7 ± 66	523 ± 413
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	4.5 ± 0.1	4.4 ± 0.5
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	9.3 ± 0.4	14.8 ± 1.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	4.8 ± 0.4	10.4 ± 1.3

Wie bei den Hamiltonrezeptoren führt die optische Anregung des Rezeptors **30** zu einer Vergrößerung des Dipolmoments im Franck-Condon Anregungszustand, wie schon anhand der bathochromen Lage des Maximums des EOA- im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum zu sehen war.

4.7.7.1 Die Assoziat zwischen Gast-Molekülen und dem Rezeptor **30**

Nach Zugabe des Cyanurats **19b** zu einer Lösung des Rezeptors **30** in Methylcyclohexan bei 298 K verschiebt sich die Bande **III** neben einer Intensitätsabnahme um 550 cm^{-1} bathochrom (Abb. 4-259):

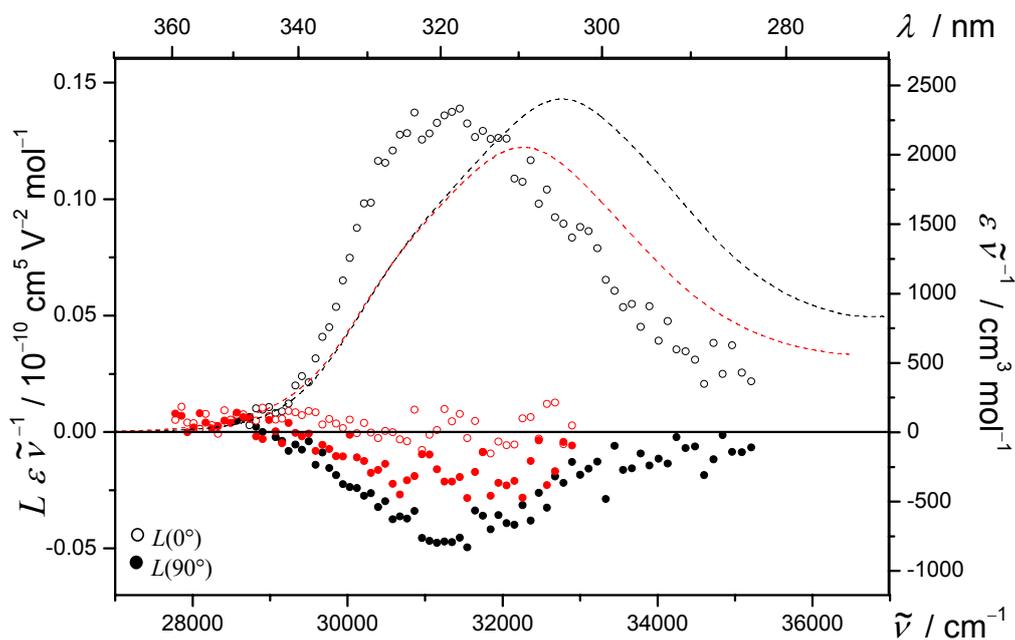


Abb. 4-259: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Rezeptors **30** (\circ , \bullet) und mit einem Überschuss 250:1 des Cyanurat **19b** (\circ , \bullet), gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

Wie beim Hamiltonrezeptor **8** (vgl. Abb. 4-161, S. 423) verkleinert sich nach Zugabe des Gastes **19b** das Messsignal, deutlicher bei Licht mit einem Azimut $\varphi = 0^\circ$, so dass es im Rahmen der Fehler gleich Null gesetzt werden kann. Eine quantitative Analyse von **19b**·**30** war auch auf Grund der geringen Stabilität im elektrischen Feld bei den für diese kleinen Messsignale erforderlichen langen Integrationszeiten nicht möglich.

In Wechselwirkung mit den dipolaren Gast-Molekülen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** sind jedoch deutlich Unterschiede zu den Hamiltonrezeptoren **7** und **1** zu beobachten (vgl. 7: Abb. 4-163,

S. 425; **1**: Abb. 4-199, S. 473). Dies wird im folgendem am Beispiel des Merocyanines **2** dargestellt.

Bei Erhöhung der Konzentration des Wirts **30** von Null bis zum 6.7 fachen der Konzentration einer Stammlösung des Merocyanines **2** in Toluol bei 298 K ist kein isosbestischer Punkt mehr zu finden, und somit kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass lediglich zwei verschiedene Formen des Merocyanines, der freie Gast und der 1:1 Komplex mit **30**, in Lösung vorliegen (Abb. 4-194).

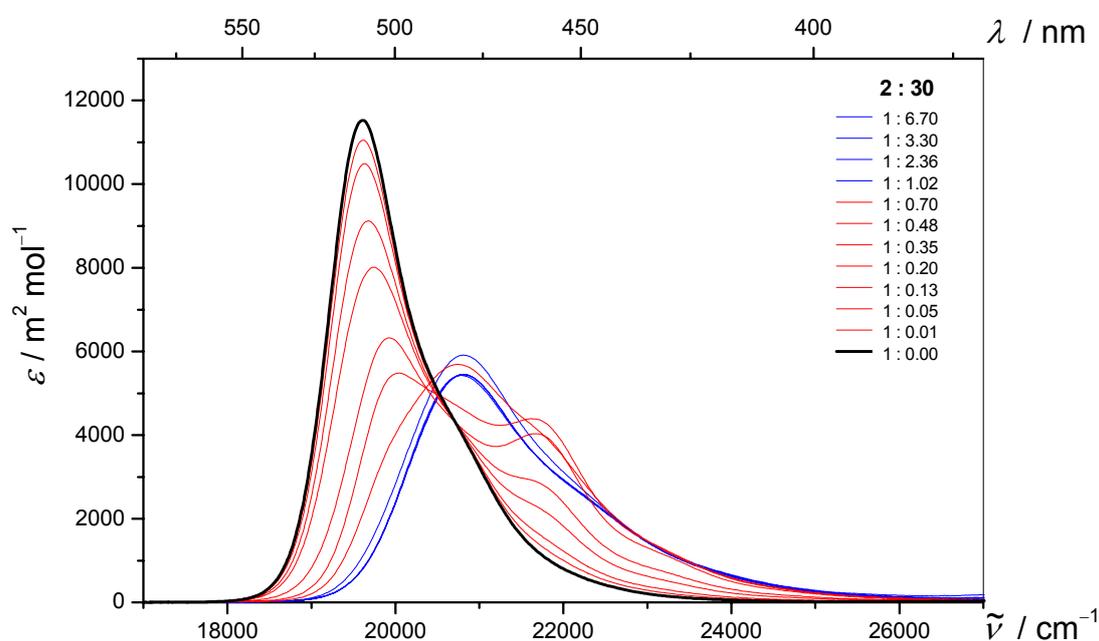


Abb. 4-260: UV/VIS-Spektren der Bande **I** der Titration von Merocyanines **2** (—), gemessen in Toluol bei 298 K mit dem Rezeptor **30**. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Die Bande **I** verschiebt sich zwar wie bei den Hamiltonrezeptoren mit steigender Konzentration von **30** hypsochrom allerdings sind oberhalb eines equimolaren Mischungsverhältnisses mindestens zwei Maxima, bei ca. 20000 cm^{-1} und 22000 cm^{-1} , zu beobachten. Liegt der Rezeptor

30 im Überschuss vor, ist nur noch eine einzige Absorptionsbande zu finden, die ihre Struktur, Lage und Intensität bei weiterer Zugabe von **30** kaum noch verändert. Ähnliche Befunde sind auch beim Merocyanine **4** zu beobachten, das mit den hier dargestellten Spektren in Kapitel 4.7.7.2, S. 560 im Rahmen der Charakterisierung eines 2:1 Komplexes und der Bandentrennung analysiert wurde. Die Merocyanine **3**, **5**, **6** und **13** wurden nicht im Überschuss zum Rezeptor **30** eingesetzt.

Führt man die Bestimmung der Assoziationskonstante nach Gl. (9.9) bei 480 nm für den 1:1 Komplex durch, welcher bei einem Überschuss von **30** favorisiert sein sollte, so ergibt die Anpassung eine zuverlässige Abschätzung für den Wert in einer Größenordnung von $K_{\text{Ass1}} > 10^6 \text{ M}^{-1}$ (Abb. 4-261):

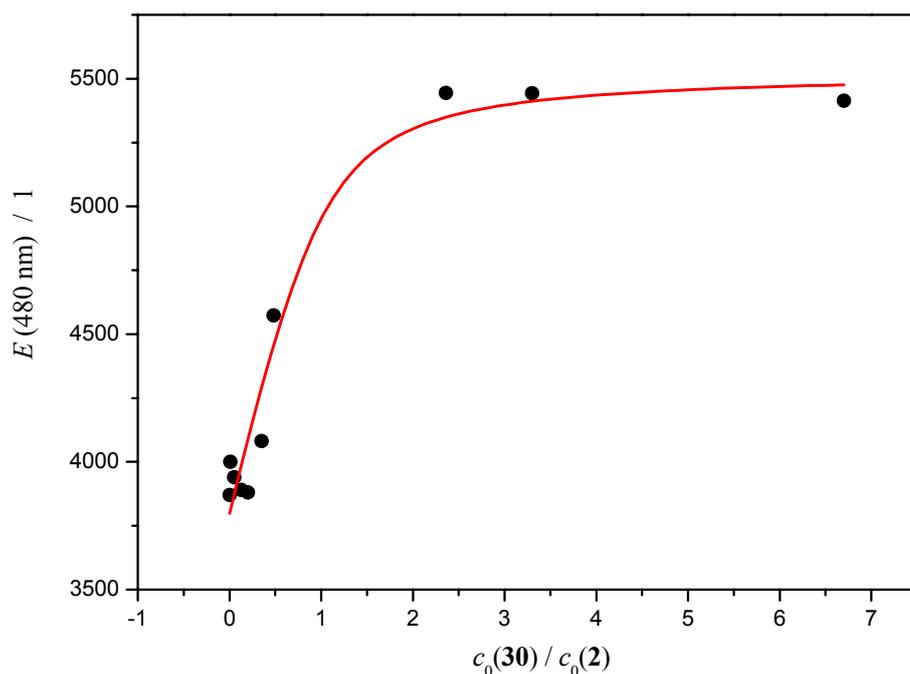


Abb. 4-261: Extinktion bei 480 nm (●) der UV/VIS-Spektren der Titration des Gastes **2** mit Rezeptor **30** sowie die multilinare Anpassung (—), gemessen in Toluol bei 298 K

Bei diesem K_{Ass1} wäre davon auszugehen, dass unter den für die Elektrochromie gewählten Bedingungen, angedeutet durch den Pfeil in Abb. 4-262, der Assoziationsgrad $\rho > 95\%$ betragen müsste:

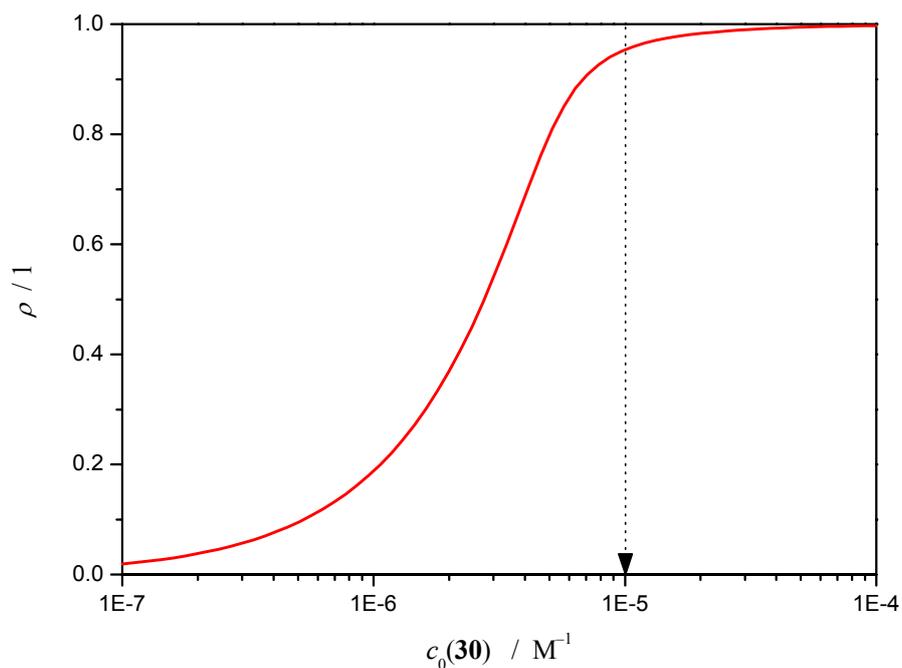


Abb. 4-262: Assoziationsgrad ρ der Gast-Moleküles **2** bei $c_0(\mathbf{2}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ in Abhängigkeit der Konzentration $c_0(\mathbf{30})$ des Rezeptors **30** für eine Assoziationskonstante $3.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ (—).

Außerdem können sich auch unterschiedliche Formen eines 1:1 Komplexes bei der Wechselwirkung eines Gast-Moleküles mit den vier Bindungsdomänen des Rezeptors **30**, wie in Abb. 4-263 schematisch angedeutet ist, ausbilden:

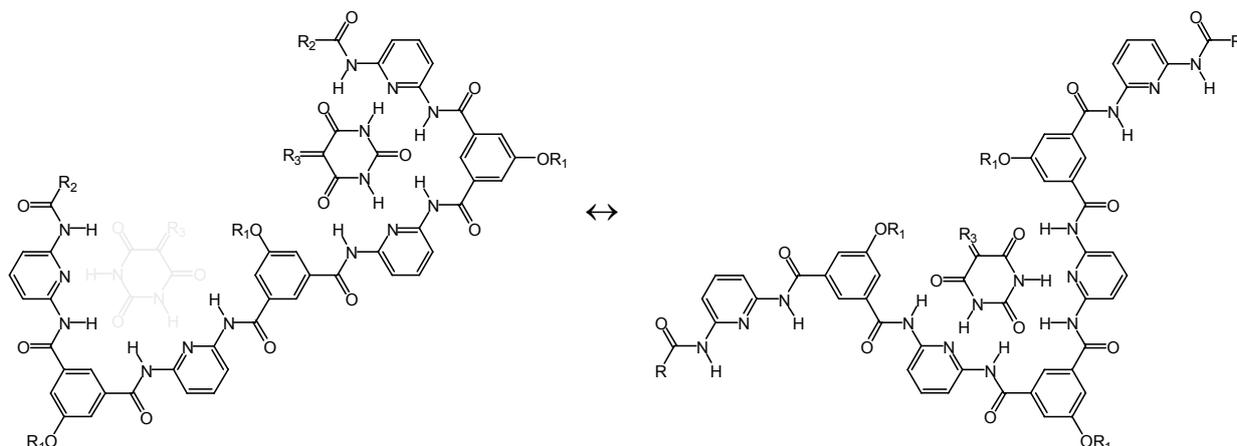


Abb. 4-263: Schematische Darstellung verschiedener 1:1 Komplexe des Rezeptors **30** mit einem Gast.

Für die ersten Untersuchungen der Assoziation mit dipolaren Merocyaninen mittels EOA-Spektroskopie wurde der Rezeptor **30** nach den oben ausgeführten Befunden immer im Überschuss eingesetzt, so dass bei weiterer Zugabe keine Veränderungen in der Bande **I** des Gastes mehr zu beobachten waren. Die Veränderungen der Bande **I** zeigt die Tabelle 4-121:

Tabelle 4-121: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziante mit den Rezeptor **30**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I X:Y	2	2...30 1:3	3	3...30 1:32	4	4...30 1:5
λ_{\max} / nm	510.0	480.3	481.2	495.3	462.8	498.7
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	19607.8	20820.3	20781.4	20189.8	21607.6	20052.1
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.8	6103.5	9680.8	8223.9	7412.9	7896.3
μ_{ag} / 10^{-30}C m	29.9	26.0	25.7	25.6	27.5	28.8

Bande I X:Y	13	13...30 1:7	5	5...30 1:6	6	6...30 1:5
λ_{\max} / nm	463.0	476.9	378.2	374.2	379.2	374.8
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	21598.3	20968.8	26441.0	26723.7	26371.3	26680.9
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	7949.5	7186.6	5097.4	3383.2	5106.9	3664.0
μ_{ag} / 10^{-30}C m	27.5	27.6	21.3	17.5	21.4	18.4

Bei den Gast-Molekülen **2**, **5** und **6**, welche eine negative Dipoldifferenz bei optischer Anregung zeigen, verschiebt sich der CT-Übergang bei Wechselwirkung mit Rezeptor **30** hypsochrom und ε_{\max} und μ_{ag} nimmt ab. Die Merocyaninen **3**, **4**, und **13** zeigen entsprechend ihrer positiven $\Delta\mu$ eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, und trotz der Veränderungen von ε_{\max} nur geringe Änderungen der Bande **I** bei μ_{ag} .

Die Richtung und Größe der Verschiebung der CT-Bande **I** der Gast-Moleküle ist wiederum abhängig vom Produkt der Dipoldifferenz und dem Grundzustandsdipolmoment, und zeigt beim Rezeptor **30** einen linearen Trend (Abb. 4-264). Eine detaillierte Diskussion dieses Zusammenhangs wird in Kapitel 4.7.10, S. 617 im Vergleich und Überblick zu ähnlichen Effekten bei anderen Rezeptoren vorgenommen.

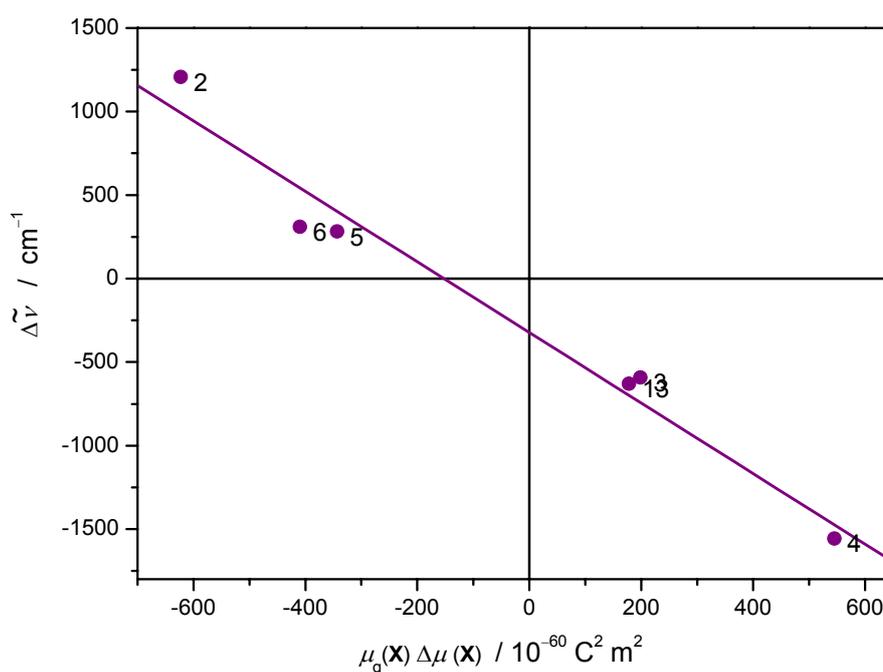


Abb. 4-264: Veränderung der Lage der Bande **I** ($\Delta\tilde{\nu}$) bei Assoziation mit Rezeptor **30** (●) der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g mit linearer Anpassung (—).

Alle für die Analyse der EOA-Spektren (Abb. 4-265) verwendeten Messpunkte wurden durch die Linearkombination $L_p^{l,u}$ sowie die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ dahingehend überprüft, ob sie einem einheitlich polarisierten Bandenabschnitt angehören, wie Abb. 4-266 am Beispiel des Komplexes **2**...**30** veranschaulicht:

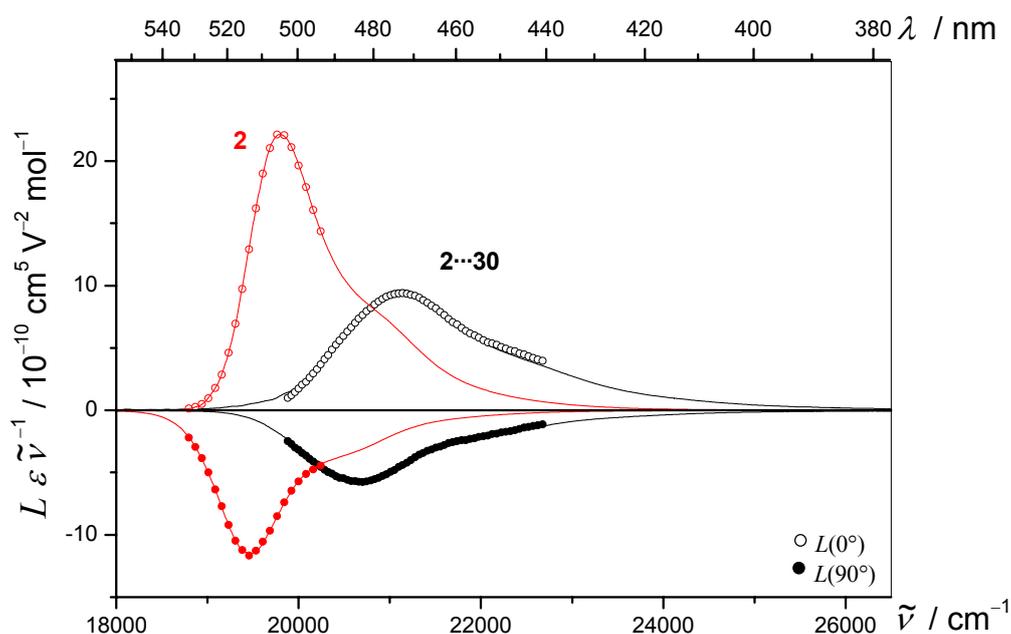


Abb. 4-265: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **2** (\circ , \bullet) und seines Assoziates **2**...**30** (\circ , \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Grundzustandsdipolmomente μ_g^{\parallel} der Merocyanine, mit Ausnahme vom Gast **13**, ändert sich trotz der Komplexbildung durch den Rezeptor **30** kaum (Tabelle 4-122). Dabei zeigen Gast-Moleküle mit einer positiven Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ eine Vergrößerung von μ_g^{\parallel} , wohingegen eine negative $\Delta\mu^{\parallel}$ eine Verkleinerung von μ_g^{\parallel} zu Folge hat.

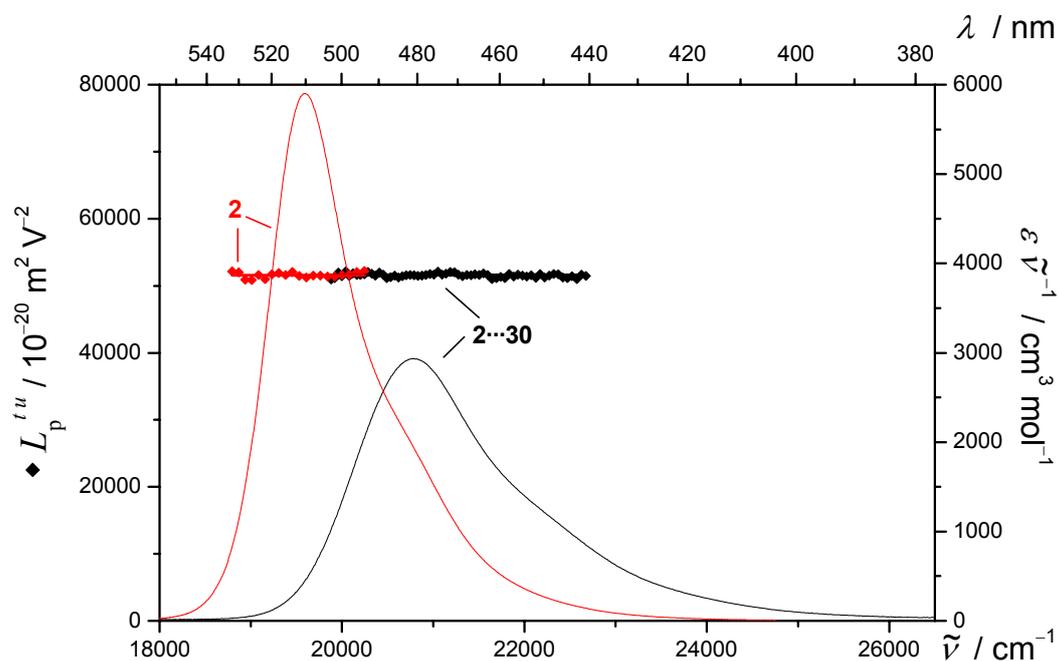


Abb. 4-266: $L_p^{t,u}$ ($2\cdots 30$: \blacklozenge ; 2 : $\color{red}\blacklozenge$) und UV/VIS-Spektren ($2\cdots 30$: —, 2 : \color{red} —) der Bande I des Merocyanines 2 und seines Assoziates $2\cdots 30$, gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 4-122: Dipolmomente des Grundzustands (μ_g^{\parallel}) aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle 2 , 3 , 4 , 5 , 6 und 13 im Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Rezeptor 30 (1:X), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots 30)$ / 10^{-30} C m
2	45.3 ± 0.2	45.3 ± 0.3
3	25.7 ± 0.3	25.7 ± 0.5
4	23.3 ± 0.4	26.6 ± 0.2
13	22.2 ± 0.2	31.8 ± 0.3
5	31.5 ± 0.1	30.2 ± 0.2
6	34.4 ± 0.1	32.1 ± 0.2

Diese kleinen Unterschiede in der elektronischen Struktur des Grundzustands des Gastes stehen im Kontrast zu den großen Veränderungen in Bandenform, Lage und Intensität des CT-Übergangs. Während die Komplexierung der gleichen Merocyanine durch die Hamiltonrezeptoren **7** und **8** nur kleinere Veränderung der UV/VIS-Spektren zeigten, war eine deutliche Vergrößerung des Dipolmoments auf Grund der Ausbildung einer spezifischen polaren Konformation des Rezeptors zu beobachten. Bei den 1:1 Komplexen mit **30** verhält es sich genau umgekehrt. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Komplexe in viele unterschiedliche Strukturen in Lösung vorliegen, was auf Grund der vielen Bindungsstellen nicht verwunderlich wäre. Zum anderen scheinen sich die vier Bindungsdomänen des Rezeptors **30** im 1:1 Komplex mit den Gast-Molekülen so zu orientieren, dass sich ihre Partialmomente gegenseitig besser kompensieren. Nach AM1-Rechnungen besitzt das Assoziat **2**·**30** (Abb. 4-267) ein Dipolmoment von $\mu_g^{\text{AM1}} = 45.3 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$, wie es auch die Analyse des EOA-Spektrums liefert:

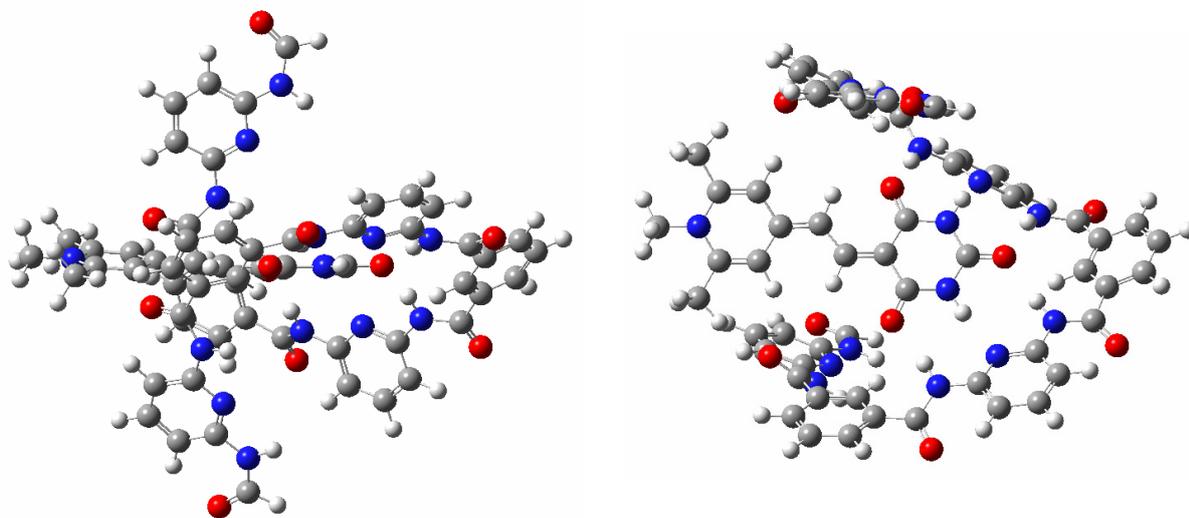


Abb. 4-267: Die optimierte Geometrie eines möglichen 1:1 Komplexes des Rezeptors **30** mit dem Gast **2**, dargestellt in Seiten- (links) und Aufsicht (rechts) in Bezug auf die Ebene des Merocyanines **2**.

Die optimierte Geometrie von **2**·**30** zeigt, dass das Merocyanine **2**, wie bei den Hamiltonrezeptoren, über sechs Wasserstoffbrückenbindungen komplexiert wird, und die beiden

freien Diacyldiaminopyridin-Einheiten durch die helikale Konformation des Rezeptors **30** den Gast von oben und unten umschließen. Durch diese Anordnung kompensieren ihre Partialmomente die Beiträge der komplexierten Bindungsdomänen. Weil der Gast im Gegensatz zu den Hamiltonrezeptoren komplett umschlossen ist, könnte es zu den großen Veränderungen des UV/VIS-Spektrums bei Gast **2** kommen (vgl. Abb. 4-266). Lediglich der Komplex des Merocyanins **13** zeigt eine Vergrößerung des Dipolmoments im Grundzustand μ_g^{\parallel} .

Die Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ der Assoziat des Rezeptors **30** zeigen hingegen wie beim Hamiltonrezeptor **7** deutliche Verkleinerungen $\Delta\Delta$ bei allen Merocyaninen (Tabelle 4-123).

Tabelle 4-123: Dipoldifferenz ($\Delta\mu^{\parallel}$) aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im

Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Rezeptor **30** (1:X), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{30})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\Delta$ / 10^{-30} C m
2	-13.0 ± 0.2	-15.7 ± 0.2	-2.7
3	6.2 ± 0.3	-1.4 ± 0.5	-7.6
4	23.4 ± 0.7	7.9 ± 0.2	-15.5
13	7.2 ± 0.2	1.2 ± 0.3	-6.0
5	-10.9 ± 0.2	-15.4 ± 0.3	-4.5
6	-11.9 ± 0.2	-17.1 ± 0.4	-5.2

Bei Gast **3** wandelt sich sogar die positive Dipoldifferenz nach Komplexierung durch **30** in eine kleine negative um, wie sich anhand der Lage des Maximums im EOA- zum UV/VIS-Spektrum zeigt (Abb. 4-268):

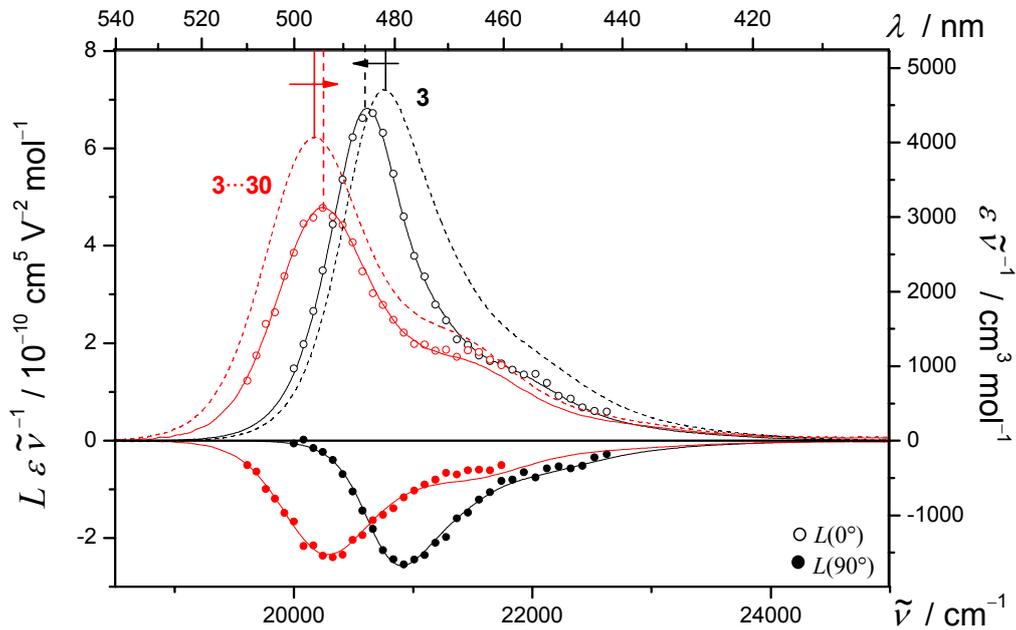


Abb. 4-268: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Merocyanins **3** (\circ , \bullet), seinem 1:1 Komplexes mit Rezeptor **30** (\circ , \bullet) sowie die multilinearen Anpassungen (—, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Warum es zu der extremen Verkleinerung von $\Delta\mu^{\parallel}$ beim Merocyanin **4** kommt, kann auf Basis der EOA- und UV/VIS-Spektroskopie nicht erklärt werden. Entsprechend den Änderungen von $\Delta\mu^{\parallel}$ sind die Veränderungen der Steigung $V^{L0/L90}$ (Tabelle 4-124) bzw. $Q^{L0/L90}$ (Tabelle 4-125) ebenfalls deutlich, können aber nur qualitativ diskutiert werden.

Die Bande **III** des Rezeptors steht auf Grund des für die Komplexierung der Gäste benötigten Überschusses für die Analyse mittels EOA-Spektroskopie nicht zu Verfügung, so dass keine weiteren Interpretationen der Daten in Hinblick auf die Struktur der Komplexe vorgenommen werden können. Es bleibt festzuhalten, dass auf Grund der Änderungen von $V^{L0/L90}$ bzw. $Q^{L0/L90}$ zumindest einer der Winkel α , ϑ oder θ verschieden von Null sein muss.

Tabelle 4-124: Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **30** (1:X), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$V^{L0/L90}$ (X) / 1	$V^{L0/L90}$ (X... 30) / 1
2	3.43 ± 0.01	3.37 ± 0.01
3	2.49 ± 0.10	-0.67 ± 0.07
4	2.80 ± 0.01	1.19 ± 0.01
13	2.57 ± 0.01	0.13 ± 0.01
5	3.05 ± 0.01	4.34 ± 0.02
6	3.34 ± 0.01	7.69 ± 0.05

Tabelle 4-125: Parameter $Q^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **30** (1:X), gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$Q^{L0/L90}$ (X) / 1	$Q^{L0/L90}$ (X... 30) / 1
2	1.08 ± 0.00	1.07 ± 0.01
3	0.89 ± 0.04	-1.76 ± 0.04
4	0.96 ± 0.00	0.43 ± 0.01
13	0.91 ± 0.00	-0.35 ± 0.00
5	1.01 ± 0.00	1.21 ± 0.01
6	1.06 ± 0.00	1.48 ± 0.01

Die Änderung von $V^{L0/L90}$ bzw. $Q^{L0/L90}$ werden auch durch die mit den elektrooptischen Koeffizienten berechneten $V^{F,G}$ und $Q^{F,G}$ bestätigt, so dass kein Fehler bei der Analyse der EOA-Spektren vorliegt. Da die Änderungen aber nicht bei allen Gast-Molekülen gleich ausfallen, könnte dies wiederum auf unterschiedliche Strukturen der 1:1 Komplexe in Abhängigkeit der Struktur des Merocyanins hindeuten.

4.7.7.2 Die 2:1 Assoziate zwischen Merocyaninen und dem Rezeptor **30**

Auch bei der Titration einer Stammlösung des Merocyanines **4** bei einer Konzentration von $c = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ in Toluol bei 298 K ist kein isosbestischer Punkt bei Veränderung der Konzentration des Rezeptors **30** zu beobachten (Abb. 4-269):

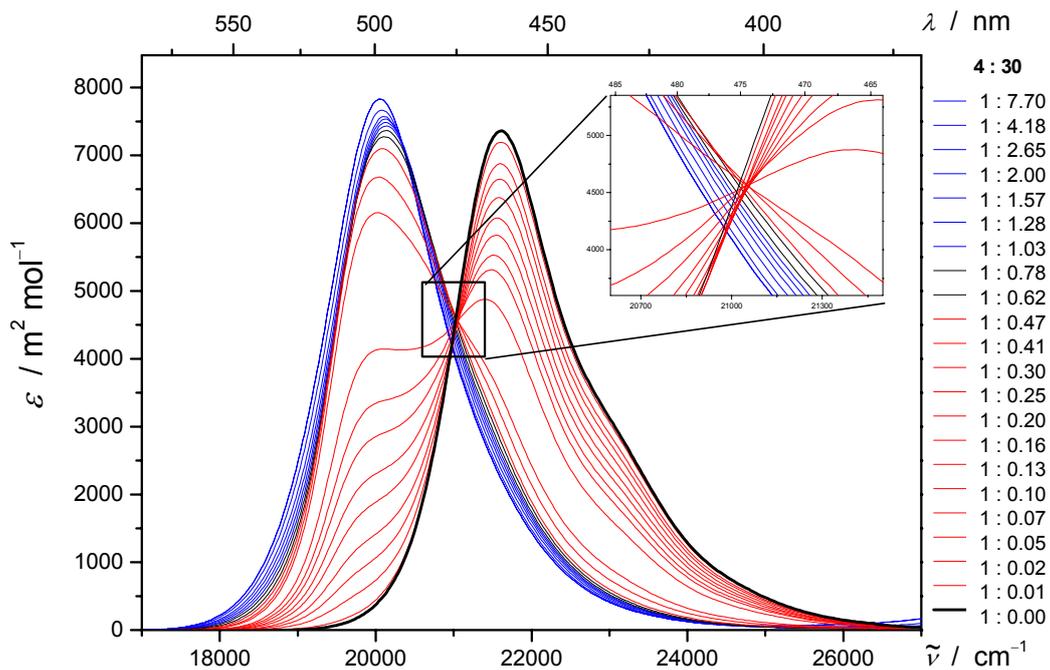
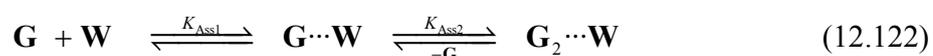


Abb. 4-269: UV/VIS-Spektren der Bande **I** der Titration von Merocyanines **4** (—), gemessen in Toluol bei 298 K mit dem Rezeptor **30**. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Als weiteren Unterschied ist kein Spektrum mit zwei deutlich separierten Maxima zu beobachten, die nicht vom unkomplexierten Gast bzw. dem 1:1 Komplex stammen, wie dies bei Gast **2** zu beobachten war (Abb. 4-194).

Da keine isosbestischen Punkte im Bereich der CT-Bande der Merocyanine **2** (Abb. 4-194) und **4** (Abb. 4-269) bei der Titration mit dem Rezeptor **30** vorliegen, müssen im Bereich der Bande **I** mehr als zwei absorbierende Spezies Beiträge zur Extinktion der Lösung

liefern. Lehn et al.^[35] konnten mit Hilfe des Job-Verfahrens auf Basis der chemischen Verschiebungen in der ¹H-NMR-Spektroskopie bei der Titration des Rezeptors **30** mit Cyanuraten in Chloroform nachweisen, dass bei einem Überschuss des Gasts ein 2:1 Komplex ausgebildet wird. Da die UV/VIS-Titrationen in Toluol durchgeführt wurden, kann trotz der kleineren Konzentrationen im Vergleich zur NMR-Spektroskopie ebenfalls von der Ausbildung eines 2:1 Komplexes ausgegangen werden. Für Toluol konnte mehrfach gezeigt werden, dass die Assoziationskonstanten zwischen Hamiltonrezeptoren und Gast-Molekülen im Gegensatz zu Chloroform um zwei bis drei Potenzen höher sind.^[248]



Das Auftreten zweier Maxima im UV/VIS-Spektrum (Abb. 4-194) ab einem Überschuss des Gastes **2** im Vergleich zum Rezeptor **30** deutet ebenfalls auf einen 2:1 Komplex hin, da keine der beiden Banden der des reinen Gastes bzw. des 1:1 Komplexes (vgl. Abb. 4-266) entspricht. Sie können durch die Exziton Kopplung der beiden Merocyanine im Komplex **2₂⋯30** erklärt werden. Bei der Titration des Merocyanins **4** ist diese zweite Bande allerdings nicht zu beobachten.

Es liegen nach dem Modell entsprechend Gl. (12.122) somit zwei gekoppelte Gleichgewichte in Lösung zwischen dem Gast **G**, dem Wirt **W** sowie den 1:1 (**G⋯W**) und 2:1 (**G₂⋯W**) Komplexen vor. Die Extinktion der Lösung setzt sich demnach aus vier Beiträgen entsprechend zusammen

:

$$E d^{-1} = c_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\mathbf{G}} + c_{\mathbf{W}} \varepsilon_{\mathbf{W}} + c_{\mathbf{G} \cdots \mathbf{W}} \varepsilon_{\mathbf{G} \cdots \mathbf{W}} + c_{\mathbf{G}_2 \cdots \mathbf{W}} \varepsilon_{\mathbf{G}_2 \cdots \mathbf{W}} \quad (12.123)$$

Für die Konzentrationen der Einwaage gilt:

$$c_{0\mathbf{G}} = c_{\mathbf{G}} + c_{\mathbf{G} \cdots \mathbf{W}} + 2c_{\mathbf{G}_2 \cdots \mathbf{W}}, \quad (12.124)$$

bzw.:

$$c_{0\mathbf{W}} = c_{\mathbf{W}} + c_{\mathbf{G} \cdots \mathbf{W}} + c_{\mathbf{G}_2 \cdots \mathbf{W}} \quad (12.125)$$

Im Bereich der CT-Bande der Merocyanine weist der Wirt **30** selbst keine Absorptionen auf, so dass sein Beitrag zur Extinktion gleich Null gesetzt werden kann. Die molekularen dekadischen Absorptionskoeffizienten des Gastes ε_G und seines 1:1 Komplexes mit **30** $\varepsilon_{G\cdots W}$ sind durch Vermessen der Stammlösung des Gastes alleine bzw. mit einem großen Überschuss an Wirt bekannt (vgl. Kapitel 4.7.7.1, S. 548). Ferner kennt man durch die Einwaagen die Konzentrationen c_{0W} und c_{0G} . Damit verbleiben $\varepsilon_{G_2\cdots W}$ des 2:1 Komplexes und die Konzentration jeder Spezies in Lösung als unbekannte Größen. Ohne weitere Näherung ist somit eine Analyse der UV/VIS-Spektren der Titrations nicht möglich.

Folgende Näherungen wurden getroffen, um die Bandenformen $F(\tilde{\nu})$ der 2:1 Komplexe mit Hilfe der Bandenformen des unkomplexierten Gast und des 1:1 Komplexes mit **30** abzuschätzen:

1. Es liegen nur die gekoppelten Gleichgewichte zwischen Wirt **30** und Gast **G** entsprechend Gl. (12.122) in Lösung vor.
2. Im Bereich der Bande **I** absorbieren nur der Gast sowie seine 1:1 bzw. 2:1 Komplexe mit dem Rezeptor **30**.
3. Der langwelligste Übergang $F_\alpha(\tilde{\nu})$ der Doppelbande des 2:1 Komplexes entspricht in seiner Form der des Gastes $F_G(\tilde{\nu})$.
4. Die Lage des Übergangs wird dem langwelligsten Maximum des UV/VIS-Spektrums einer Mischung von Gast und Wirt im Verhältnis 2:1 angepasst.
5. Seine Intensität $E_\alpha(\tilde{\nu})$ wird der langwelligen Flanke des UV/VIS-Spektrums einer Mischung von Gast und Wirt im Verhältnis 2:1 angepasst, so dass keine negativen Extinktionen beim Bilden der Differenz auftreten.
6. Dabei wird zusätzlich die Bandenform $F_{G\cdots W}(\tilde{\nu})$ des 1:1 Komplexes mit berücksichtigt, deren Intensität $E_{G\cdots W}$ entsprechend 5. angepasst wird.
7. Die Differenz zwischen der Summe dieser Banden ($E_\alpha + E_{G\cdots W}$) und dem UV/VIS-Spektrum entspricht dem zweiten $E_\beta(\tilde{\nu})$ Übergang von **G₂⋯W**.

8. Die Summe von $E_\alpha(\tilde{\nu})$ und $E_\beta(\tilde{\nu})$ entsprechen im Rahmen dieses Modells dem Extinktionsspektrum des 2:1 Komplexes.

Hierbei konnte keine numerische Anpassung der Absorptionsbande vorgenommen werden, so dass die Auswertung auf Basis der Untersuchungen von Hamiltonrezeptoren **7** und **1** sowie des Exziton Modells analysiert wurde. Diese Bandenanalyse wird am Beispiel des UV/VIS-Spektrums des Merocyanines **2** und des Rezeptors **30** im Verhältnis 2:1 bei einer Einwaage von $c_{02} = 3.67 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ in Abb. 4-270 veranschaulicht, die zur Bestimmung der Bandenformen der einzelnen Exziton Übergänge $E_\alpha(\tilde{\nu})$ und $E_\beta(\tilde{\nu})$ des 2:1 Komplexes führt:

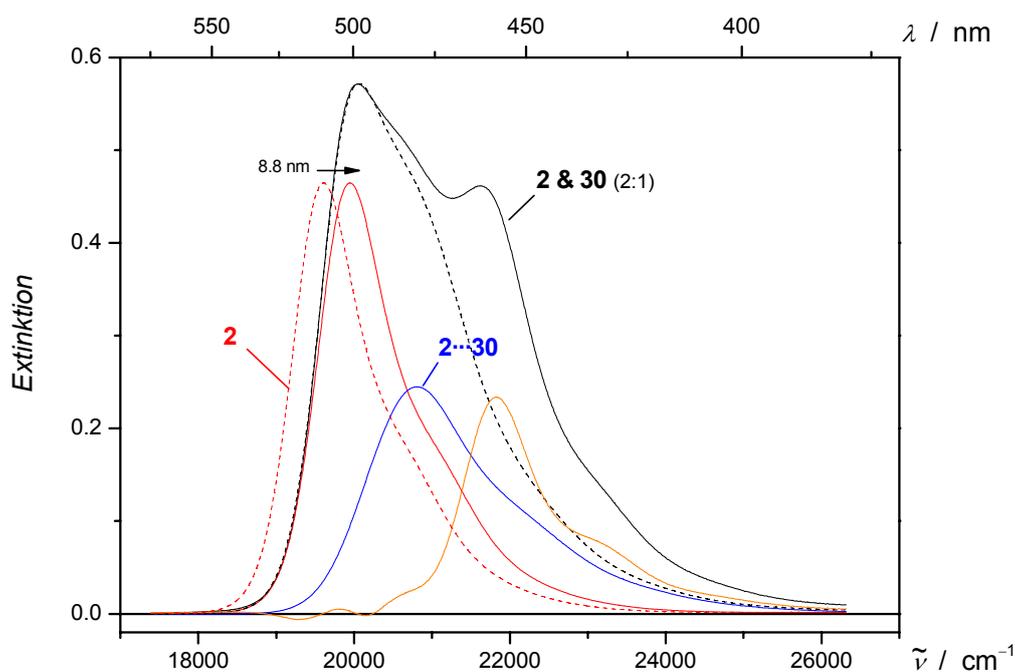


Abb. 4-270: Bandenformen des Merocyanines **2** (---) und des Assoziates **2**·**30** (—) sowie das UV/VIS-Spektrum einer Mischung von Wirt und Gast (—) im Verhältnis 2:1 bei $c_{02} = 3.67 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, gemessen in Toluol bei 298 K. Nach hypsochromer Verschiebung der Bande **I** des Gastes **2** um 8.8 nm (—) wird nach Addition der Bandenform des Assoziates **2**·**30** (—) diese Summe (---) vom UV/VIS-Spektrum der Mischung abgezogen. Diese Differenz (—) dient als Grundlage für die Bandenform des zweiten Übergangs der Spezies **2**·**30**.

Daraufhin lassen sich durch multilineare Anpassungen der UV/VIS-Spektren der Titration des Gastes und des Rezeptors **30** (Abb. 4-194) mit den drei Bandenformen $F_G(\tilde{\nu})$, $F_{G\cdots W}(\tilde{\nu})$ und $F_{G_2\cdots W}(\tilde{\nu})$ anpassen (2: Abb. 4-225, 4: Abb. 4-272). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen (—) und theoretischen (—) Verläufen der Spektren, die als Indiz dafür gesehen werden können, dass das abgeschätzte $F_{G_2\cdots W}(\tilde{\nu})$ der realen Bandenform von $G_2\cdots W$ ähnelt. Unter Berücksichtigung der Einwaagen von Wirt c_{0W} und Gast c_{0G} und Gl. (12.124) lassen sich die Extinktionskoeffizienten der 2:1 Komplexe bestimmen. Hierbei ist ein deutlicher Unterschied in der Bandenform zwischen den Komplexen $2_2\cdots 30$ und $4_2\cdots 30$ zu beobachten. Während der 2:1 Komplex bei Gast **2** zwei deutliche Maxima mit einem Abstand von 1870 cm^{-1} zeigt, ist beim Assoziat des Merocyanines **4** nur eine Schulter zu erkennen (2: Abb. 4-273, 4: Abb. 4-274). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass diese beiden Komplexe unterschiedliche Strukturen besitzen müssen.

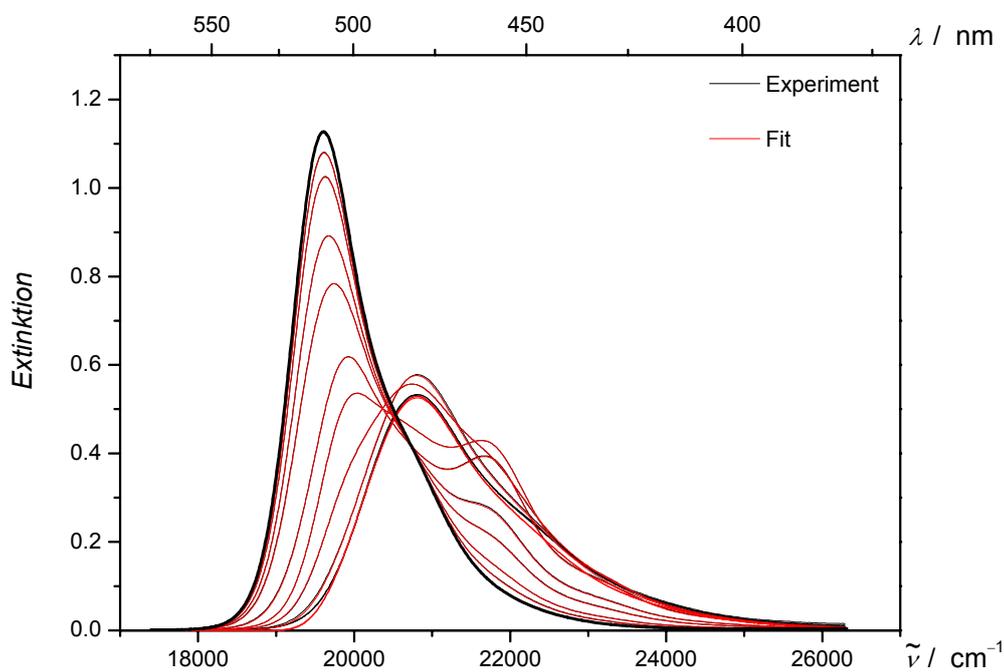


Abb. 4-271: Anpassung (—) der UV/VIS-Spektren (—) der überlagerten Banden I des Gast **2** bei Titration mit Rezeptors **30**, gemessen in Toluol bei 298 K (vgl. Abb. 4-260).

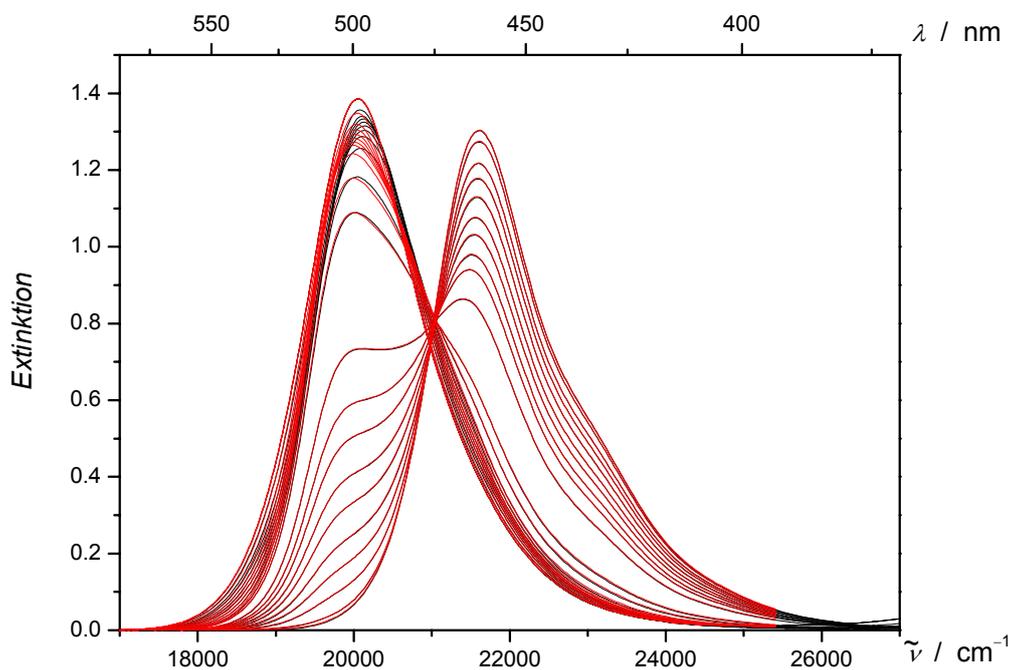


Abb. 4-272: Anpassung (—) der UV/VIS-Spektren (—) der überlagerten Banden I des Gast **2** bei Titration mit Rezeptors **30**, gemessen in Toluol bei 298 K (vgl. Abb. 4-269).

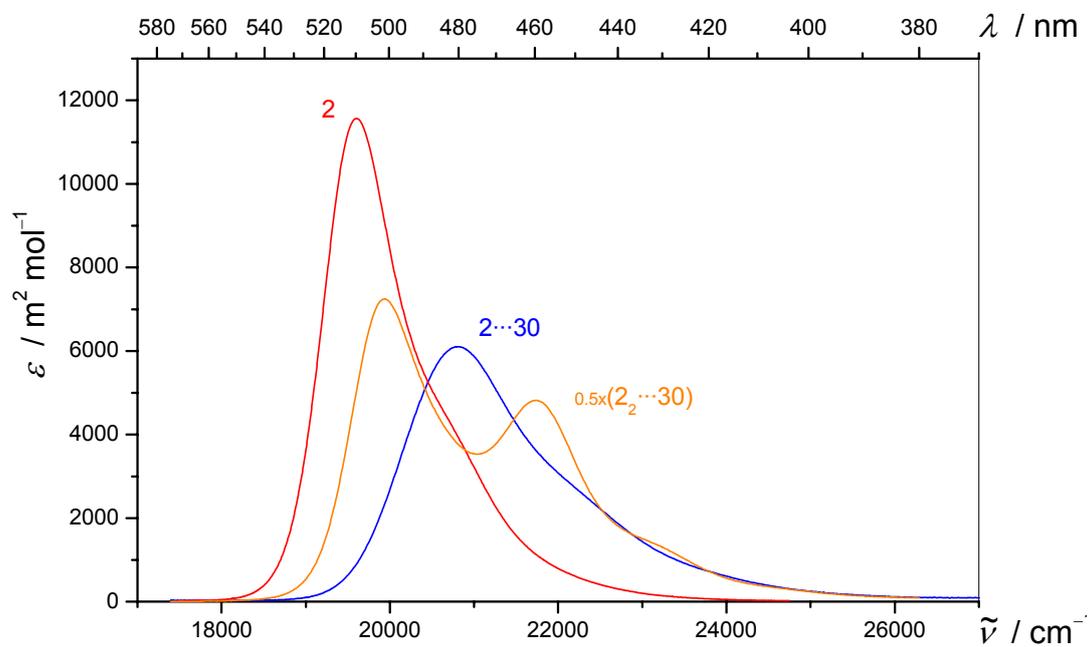


Abb. 4-273: UV/VIS-Spektren nach Bandentrennung der Bande I des Merocyanines **2** (—) sowie der Assoziat $2 \cdots 30$ (—) und $2_2 \cdots 30$ (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

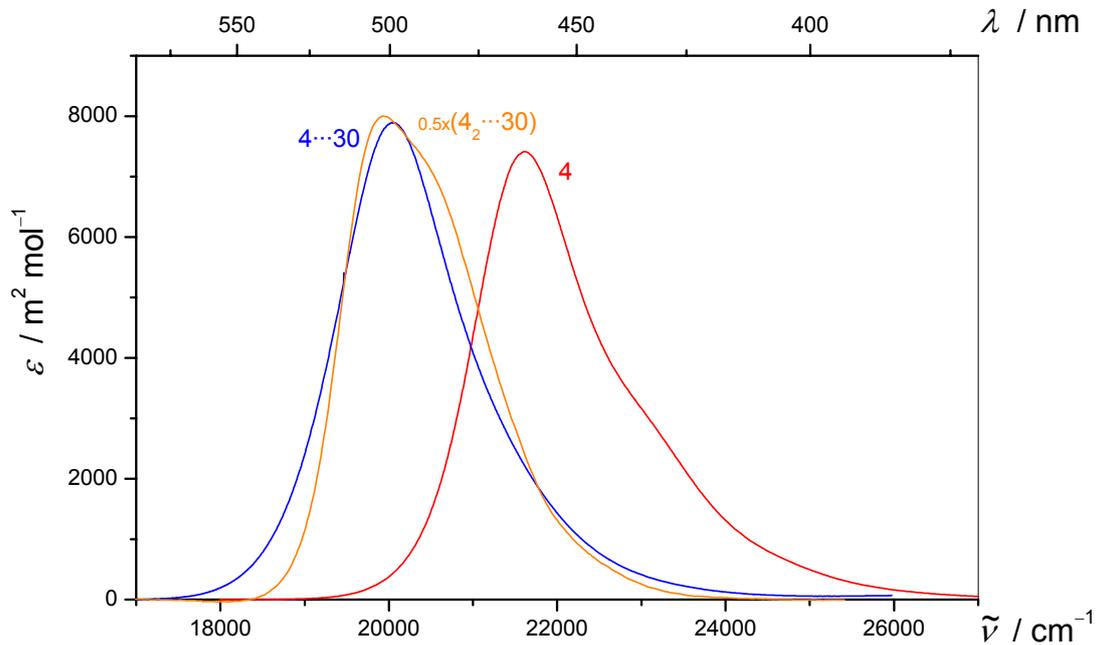


Abb. 4-274: UV/VIS-Spektren nach Bandentrennung der Bande I des Merocyanines **4** (—) und der Assoziaten **4...30** (—) und **4₂...30** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Darüber hinaus lassen sich auch die Konzentrationen jeder Spezies bei einem bestimmten Mischungsverhältnis von Wirt und Gast berechnen (vgl. Gl. (12.123)). Aus den Regressionskoeffizienten nach der Analyse eines UV/VIS-Spektren lassen sich durch die bekannten Extinktionskoeffizienten des unkomplexierten Gastes ϵ_G und seines 1:1 Komplexes mit **30** $\epsilon_{G...W}$ in die Konzentrationen c_{30} und c_G bestimmen.

Wird der Anteil einer Spezies im Vergleich zur Einwaage des Gastes c_x/c_{0G} gegen das Verhältnis von Wirt zu Gast c_w/c_G aufgetragen, dann ergeben sich für die Merocyanine **2** und **4** folgenden Verläufe (**2**: Abb. 4-275, **4**: Abb. 4-276). Die Anteile des 2:1 Komplexes sind auf Grund seiner stöchiometrischen Zusammensetzung doppelt so groß dargestellt:

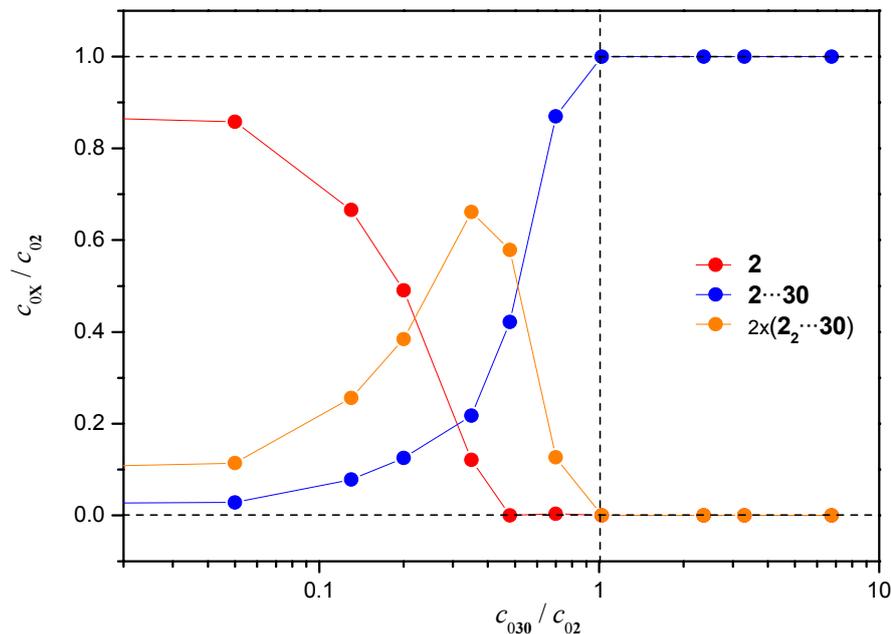


Abb. 4-275: Die Konzentrationen der einzelnen Spezies nach Bandentrennung des Merocyanines **2** (●, —) sowie der Assoziante **2...30** (●, —) und **2₂...30** (●, —) bezogen auf die Konzentration, gemessen in Toluol bei 298 K.

Während beim Merocyanine **2** erst ab einem Überschuss an Gast der 2:1 Komplex gebildet wird, liegt bei **4** im Rahmen dieser Näherungen der Komplex **4₂...30** schon ab einem Mischungsverhältnis von 1:4 (**G:W**) vor. Allerdings liegt neben den beiden Komplexen für Merocyanine **4** bei diesem Mischungsverhältnis schon unkomplexierter Gast in Lösung vor, wohingegen das unkomplexierte Merocyanine **2** erst ab einem Verhältnis von 2:1 auftritt. Demzufolge müssten die Assoziationskonstanten bei Gast **2** größer als bei **4** sein.

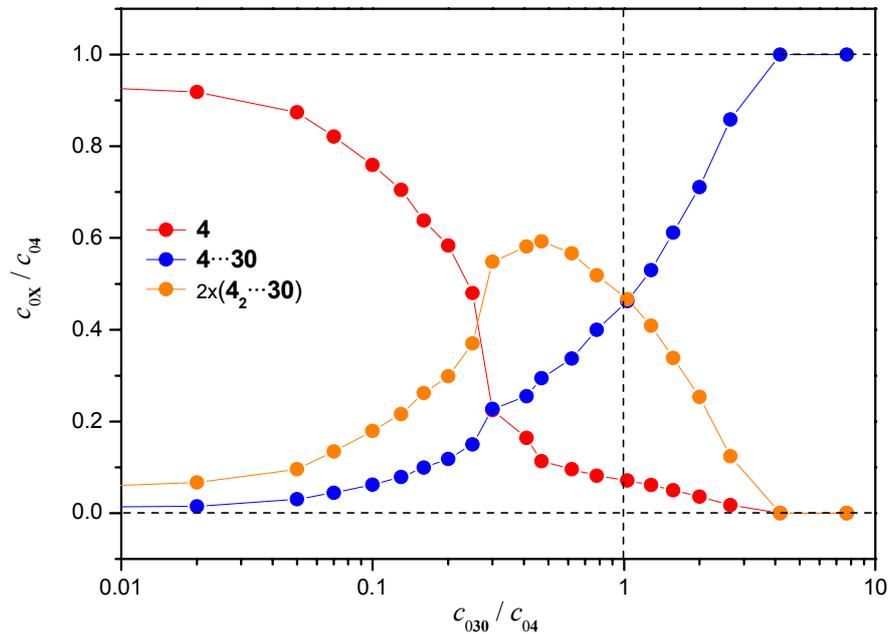


Abb. 4-276: Die Konzentrationen der einzelnen Spezies nach Bandentrennung des Merocyanines **4** (●, —) sowie der Assoziat **4·30** (●, —) und **4₂·30** (●, —) bezogen auf die Konzentration, gemessen in Toluol bei 298 K.

Ab einem größeren Überschuss an Gast-Molekülen dominiert der 2:1 Komplex neben dem unkomplexierten Merocyanin gegenüber **G·W**. Bei beiden Merocyaninen kann durch einen großen Überschuss an Rezeptor **30** der 1:1 Komplex alleine in Lösung erzeugt werden, so dass die Annahmen in Kapitel 4.7.7.1, S. 548 bei der Analyse der Elektrochromie bestätigt werden.

Eine weitere Bestätigung für die geschätzten Bandenformen der 2:1 Komplexe ergibt sich aus der Gegenüberstellung der Regressionskoeffizienten der multilinenen Anpassung und der Konzentration des Komplexes **G₂·W**, die durch die Beiträge zur Extinktion der Spezies berechnet und mit den Einwaagen an Wirt und Gast verglichen werden können (2: Abb. 4-277, 4: Abb. 4-278).

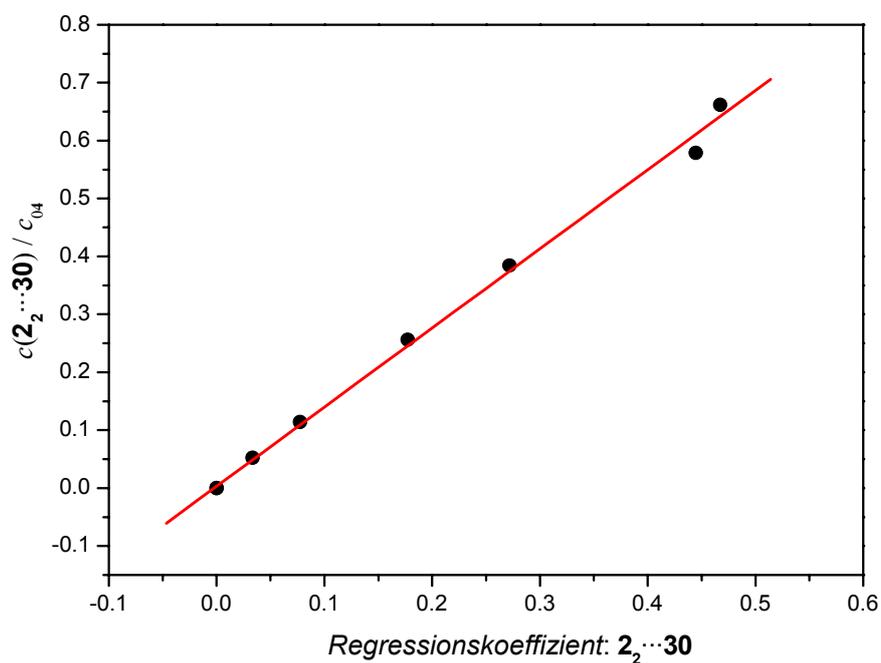


Abb. 4-277: Kontrolle der Bandentrennung der Titration des Merocyanines **2** mit Rezeptor **30** durch Vergleich der Konzentration des Assoziates $2_2 \cdots 30$ (●, —) mit dem Regressionskoeffizient der Anpassung.

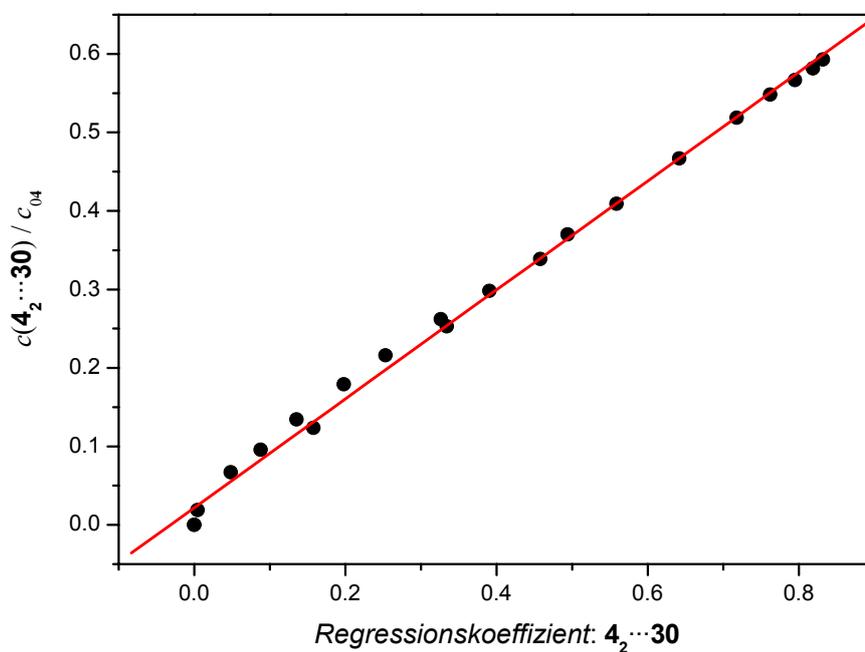


Abb. 4-278: Kontrolle der Bandentrennung der Titration des Merocyanines **4** mit Rezeptor **30** durch Vergleich der Konzentration des Assoziates $4_2 \cdots 30$ (●, —) mit dem Regressionskoeffizient der Anpassung.

Durch die Abschätzung der Absorptionsspektren der 2:1 Komplexe von Merocyaninen **2** (Abb. 4-273) und **4** (Abb. 4-274) lässt sich ein Vergleich zwischen den integralen Absorptionen des Gastes sowie seiner beiden Komplexe aufstellen (Tabelle 4-126).

Tabelle 4-126: Integrale Absorption der Gäste **2** und **4** sowie ihrer Assoziat $\mathbf{G}\cdots\mathbf{30}$ und $\mathbf{G}_2\cdots\mathbf{30}$ nach Bandentrennung, gemessen in Toluol bei 298 K.

$I_A(\mathbf{I})$ / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	G Ia	$\mathbf{G}\cdots\mathbf{30}$ Ib	$\mathbf{G}_2\cdots\mathbf{30}$ I
2	881	570	1648
4	729	778	1628

Während bei Merocyaninen **2** der 1:1 Komplex unerklärlicherweise eine Abnahme in I_A zeigt, finden sich für die 2:1 Komplexe beider Gast-Moleküle integrale Absorptionen, die in etwa dem Doppelten des unkomplexierten Gastes entsprechen. Dies bestätigt die Erwartungen und spricht wiederum für die abgeschätzte Bandenform der Komplexe $\mathbf{G}_2\cdots\mathbf{30}$.

Da beide Übergänge des 2:1 Komplexes $\mathbf{2}_2\cdots\mathbf{30}$ durch die Bandentrennung (vgl. Abb. 4-270) bestimmt werden konnten, lässt sich die Exziton Theorie entsprechend Kapitel 2.8, S. 93 anwenden. Die Spektren beider Übergänge sind in Abb. 4-279 im Vergleich mit dem Extinktionsspektrum von $\mathbf{2}_2\cdots\mathbf{30}$ nochmals dargestellt und in Tabelle 4-127 finden sich die charakteristischen Parameter beider Übergänge:

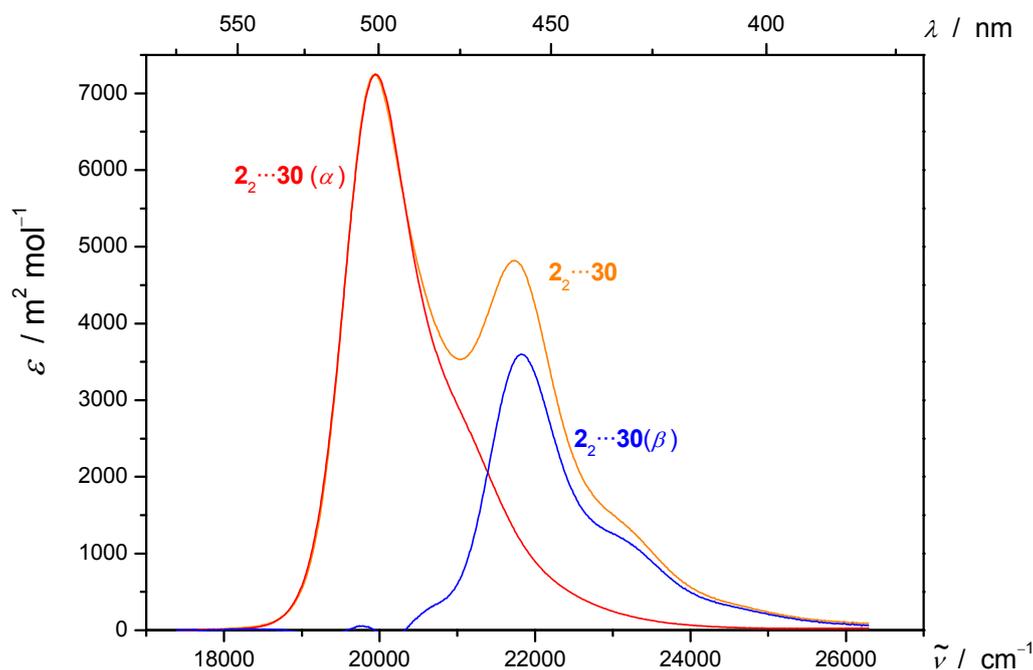


Abb. 4-279: UV/VIS-Spektren nach Bandentrennung der Banden $I\alpha$ (—) und $I\beta$ (—) des Assoziates $2_2\cdots 30$ (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die $I\alpha$ und $I\beta$ Banden sind 1869.1 cm^{-1} voneinander getrennt, wobei der α -Übergang der intensivere ist.

Tabelle 4-127: Lage und Intensität der UV/VIS-Spektren des Gast-Moleküles **2** sowie seiner Assoziat $G\cdots 30$ und $G_2\cdots 30$ nach Bandentrennung, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2	$2\cdots 30$	$2_2\cdots 30$	
Bande	I	I	$I\alpha$	$I\beta$
λ_{ag}	510.0	480.3	501.2	458.3
$\tilde{\nu}$	19607.8	20820.3	19952.1	21821.2
ε	11567.9	6103.5	14500	7178
μ_{ag}	29.9	26.0	33.3	23.9

Entsprechend dem Exziton Modell sollten die $I\alpha$ und $I\beta$ Banden annähernd gleiche Bandenformen $F(\tilde{\nu})$ besitzen, die denen der Übergänge der koppelnden Chromophore gleicht. In Abb. 4-280 ist der Vergleich des durch Bandentrennung erhaltenen Spektrums des Assoziates $2_2 \cdots 30$ sowie durch eine Überlagerung zweier Übergänge gleicher Bandenform aufgezeigt. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede, vor allem bei der kurzwelligen Flanke des Spektrums, so dass die Bandentrennung den theoretischen Erwartungen entspricht.

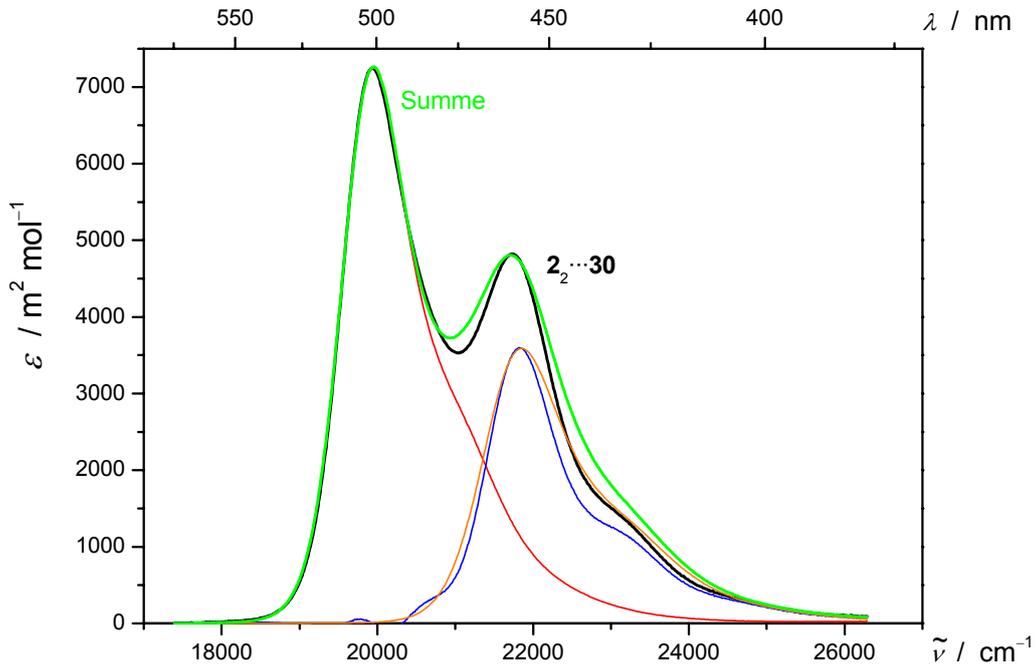


Abb. 4-280: UV/VIS-Spektren nach Bandentrennung des Assoziates $2_2 \cdots 30$ (—), unterteilt in die Banden $I\alpha$ (—) und $I\beta$ (—). Im Vergleich dazu ist das Spektrum des Assoziates $2_2 \cdots 30$ (—) dargestellt, wie man es erhält, wenn man die Banden $I\beta$ (—) ebenfalls durch die Bandenform des unkomplexierten Gastes 2 nähert.

Die Exziton Aufspaltung V_{\pm} zwischen beiden Übergängen:

$$V_{\pm} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}|^3} \left[\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{A}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{B}} - 3(\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{A}} \cdot \hat{\mathbf{r}})(\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}^{\text{B}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \right] \quad (12.126)$$

wird durch den Abstand \mathbf{r} der beiden Dipolübergangsmomente μ_{ag} der koppelnden Chromophore sowie deren Größe bestimmt. Des Weiteren definieren die drei Winkel:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{ag}}^{\text{A}} \angle \mu_{\text{ag}}^{\text{B}} &: \delta \\ \mu_{\text{ag}}^{\text{A}} \angle \hat{\mathbf{r}} &: \chi^{\text{A}} \\ \mu_{\text{ag}}^{\text{B}} \angle \hat{\mathbf{r}} &: \chi^{\text{B}}\end{aligned}$$

die paarweise Orientierung der drei Vektoren \mathbf{r} , $\mu_{\text{ag}}^{\text{A}}$ und $\mu_{\text{ag}}^{\text{B}}$ zueinander, so dass sich V_{\pm} durch:

$$V_{\pm} = \frac{\mu_{\text{ag}}^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [\cos \delta - 3 \cos \chi^{\text{A}} \cos \chi^{\text{B}}] \quad (12.127)$$

ausdrücken lässt. Die für die Banden $\mathbf{I}\alpha$ und $\mathbf{I}\beta$ verantwortlichen Übergangsmomente μ_{ag}^{α} und μ_{ag}^{β} ergeben sich aus den folgenden Linearkombinationen der beiden $\mu_{\text{ag}}^{\text{A}}$ und $\mu_{\text{ag}}^{\text{B}}$ der koppelnden Chromophore:

$$\mu_{\text{ag}}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_{\text{ag}}^{\text{A}} - \mu_{\text{ag}}^{\text{B}}), \quad (12.128)$$

$$\mu_{\text{ag}}^{\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_{\text{ag}}^{\text{A}} + \mu_{\text{ag}}^{\text{B}}). \quad (12.129)$$

Aus dem Verhältnis $Q^{\alpha/\beta}$ der beiden Übergänge kann δ durch:

$$Q^{\alpha/\beta} = \left(\frac{\mu_{\text{ag}}^{\alpha}}{\mu_{\text{ag}}^{\beta}} \right)^2 = \frac{1 - \cos \delta}{1 + \cos \delta}, \quad (12.130)$$

bzw.:

$$\cos \delta = \frac{1 - Q^{\alpha/\beta}}{1 + Q^{\alpha/\beta}} \quad (12.131)$$

Abgeschätzt werden. Nach der Bandentrennung für den Komplex $\mathbf{2}_2 \cdots \mathbf{30}$ beträgt $Q^{\alpha/\beta} = 0.51519$, so dass sich für δ ein Wert von ca. 71.3° ergibt. Wenn in erster Näherung davon ausgegangen wird, dass sich durch die Komplexierung mit dem Rezeptor $\mathbf{30}$ die Parallelität des Dipolmoments und des Dipolübergangsmoments beim Gast nicht ändert, entspricht δ der Orientierung der beiden Gast-Moleküle im Komplex $\mathbf{2}_2 \cdots \mathbf{30}$.

Für den Betrag des Abstandes $|\mathbf{r}|$ der beiden Merocyanine lässt sich nach Gl. (12.127) unter Berücksichtigung von δ nach:

$$r^3 = \frac{\mu_{\text{ag}}^2}{4\pi\epsilon_0 V_{\pm}} (\cos \delta - 3 \cos \chi^A \cos \chi^B). \quad (12.132)$$

ein Intervall abschätzen. Dabei ergeben sich die Grenzen des Intervalls unter der gerechtfertigten Näherung, dass das Produkt $\cos \chi^A \cos \chi^B$ nur Werte zwischen:

$$-1 \leq \cos \chi^A \cos \chi^B \leq 1. \quad (12.133)$$

annehmen kann. Unter diesen Bedingung kann der Abstand $|\mathbf{r}|$ der beiden Gast-Moleküle **2** im Komplex **2**₂·**30** maximal:

$$|\mathbf{r}| \leq 9 \text{ \AA} \quad (12.134)$$

betragen. Die Geometrie des 2:1 Komplexes aus Cyanurat **19b** und Rezeptor **30** ist nach AM1-Rechnungen in Abb. 4-281 dargestellt.

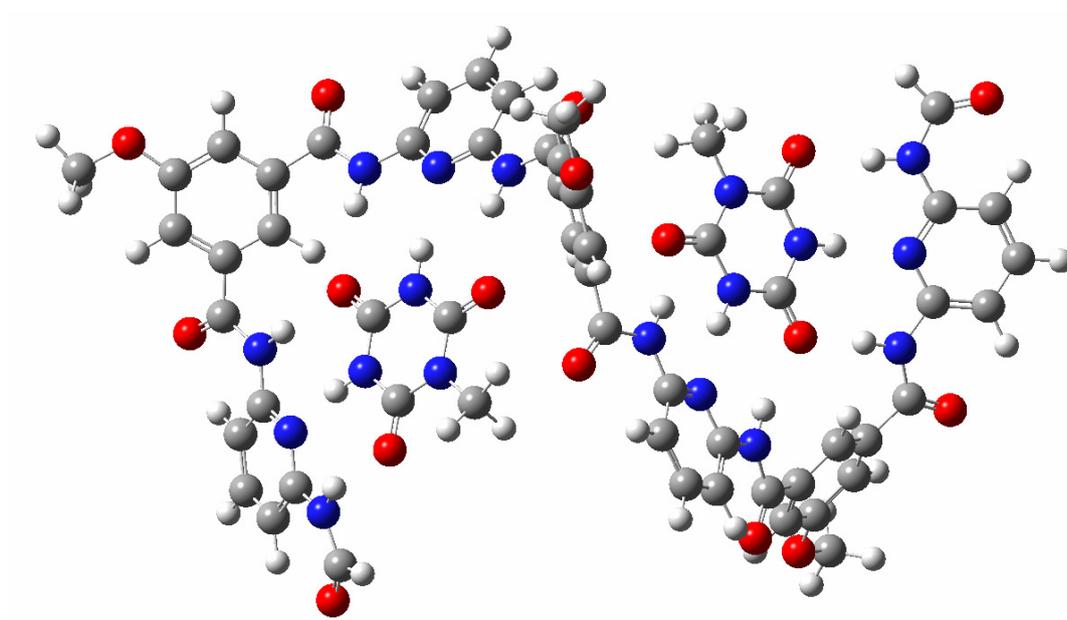


Abb. 4-281: Optimierte Geometrie eines 2:1 Komplexes des Rezeptors **30** mit einem Cyanurat.

In dieser Geometrie beträgt $\delta = 58^\circ$ und der Abstand zwischen den Cyanuraten $|\mathbf{r}| = 8.7 \dots 10.2 \text{ \AA}$. Lehn et al.^[35] erhielt durch *Molecular Modeling* eine ähnliche helikale Struktur, bei der allerdings die Gast-Moleküle deutlich kleinere Abstände besitzen aber dafür, einen größeren Winkel δ zueinander einnehmen.

Auf Basis der Bandentrennung (vgl. Abb. 4-270) ergeben sich die Anteile der drei sich überlagernden Übergänge im Bereich der Bande I zum Extinktionsspektrum einer Mischung von Merocyanine **2** mit Rezeptor **30** im Verhältnis 2:1 in Toluol bei 298 K zu (Abb. 4-282):

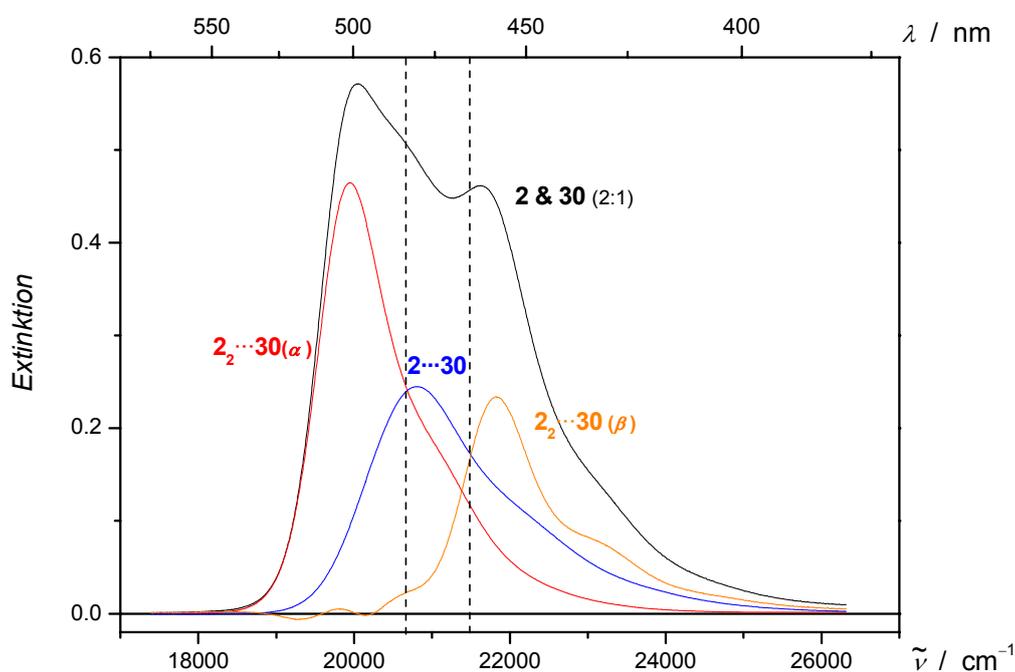


Abb. 4-282: Anteile der Assoziante $2 \cdots 30$ (—) und $2_2 \cdots 30$ (α —; β —) zur Bande I (—) einer Mischung des Gastes **2** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K.

Entsprechend Abb. 4-275 liegen bei diesem Mischungsverhältnis lediglich die Assoziante $2 \cdots 30$ und $2_2 \cdots 30$ in der Lösung vor. Die Elektrochromie dieser Probe setzt sich somit entsprechend:

$$L(\tilde{\nu}, \varphi) E(\tilde{\nu}) = \sum_i L_i(\tilde{\nu}, \varphi) \varepsilon_i(\tilde{\nu}) c_i d, \quad (12.135)$$

additiv aus den mit der Konzentration gewichteten Beiträgen $L_i \varepsilon_i c_i$ jedes einzelnen Übergangs der Komplexe $2 \cdots 30$ und $2_2 \cdots 30$ zusammen. Das EOA-Spektrum ist in Abb. 4-283 dargestellt, und zeigt in den einzelnen Bereichen der Bande **I** mehrfach einen Wechsel des Vorzeichens von $L(\tilde{\nu}, \varphi)$. Die Wechsel vollziehen sich an den Stellen, an denen einer der drei Übergänge den größten Beitrag zur Absorption leistet (vgl. Abb. 4-282). Es sind drei Maxima im Verlauf von $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ zu erkennen, die für die Bandentrennung, wie in Abb. 4-282 gezeigt, sprechen:

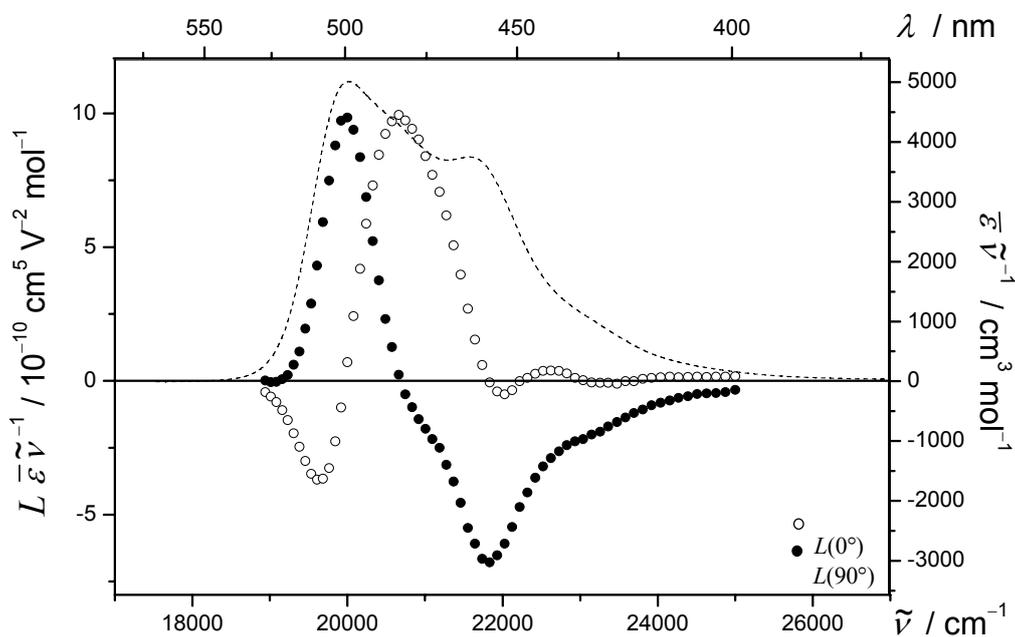


Abb. 4-283: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) einer Mischung des Gastes **2** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Linearkombinationen L_p und L_s (Abb. 4-284) zeigen einen deutlichen Gang mit der Wellenzahl, so dass sich die Überlagerung mehrerer Übergänge bestätigt. Zur Verdeutlichung sind L_p und L_s in Bereichen, in denen einer der Übergänge dominiert, entsprechend der Abb. 4-282 in den jeweiligen Farben $2 \cdots 30$ (\diamond) und $2_2 \cdots 30$ (α : \diamond ; β : \diamond) gehalten. Diese Bandenüberlagerung bestätigt sich auch durch den Verlauf der Auftragung $L(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-285).

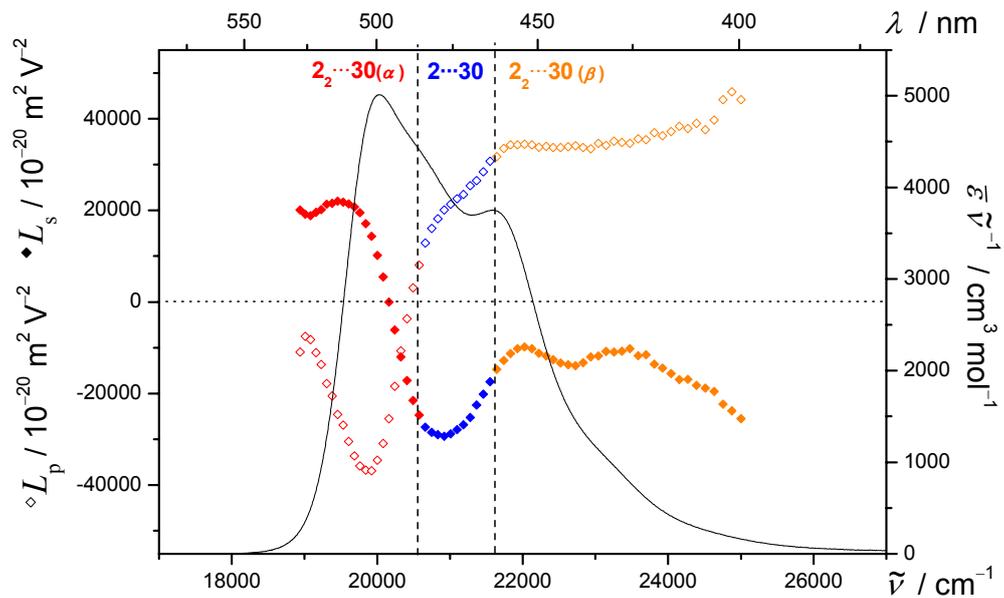


Abb. 4-284: L_p (\diamond), L_s (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) unterteilt in die Anteile der Assoziante $2\cdots 30$ (\diamond) und $2_2\cdots 30$ (α : $\color{red}\diamond$; β : $\color{orange}\diamond$) zur Bande I einer Mischung des Gastes **2** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K (vgl. Abb. 4-282)

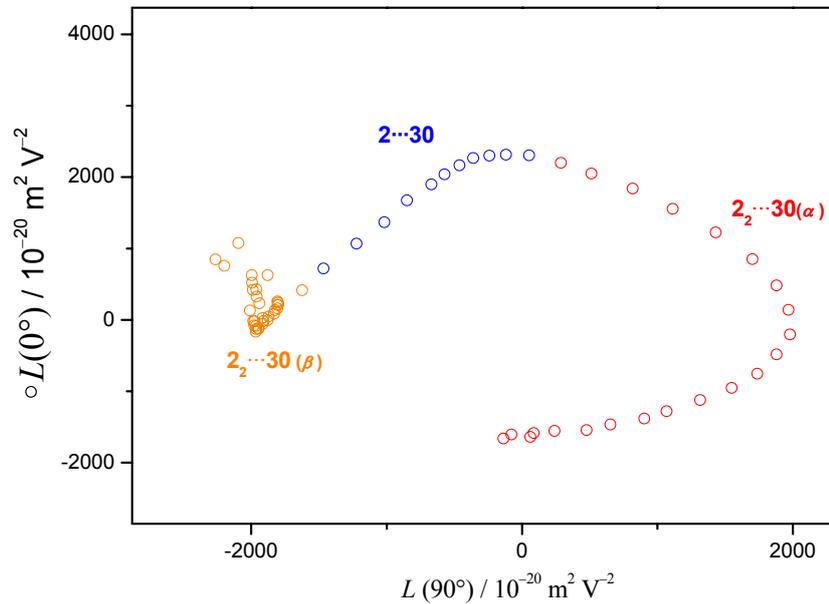


Abb. 4-285: Auftragung von $L(0^\circ)$: \circ gegen $L(90^\circ)$ der Bande I unterteilt in die Anteile der Assoziante $2\cdots 30$ (\circ) und $2_2\cdots 30$ (α : $\color{red}\circ$; β : $\color{orange}\circ$) zur Bande I einer Mischung des Gastes **2** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K.

Mit Ausnahme der langwelligen Flanke der Bande $\mathbf{I}\alpha$ des Komplexes $\mathbf{2}_2\cdots\mathbf{30}$ liegt keiner der drei Banden isoliert vor, so dass eine Analyse der Elektrochromie nur mit Hilfe der Bandenformen der drei Übergänge erfolgen kann. Analog zum Kapitel 4.3.1.2, S. 233 lässt sich durch:

$$L(\varphi, \tilde{\nu}) \frac{E}{c_0 d} \tilde{\nu}^{-1} = \sum_i [A_i(\varphi) + B_i(\varphi)t_i(\tilde{\nu}) + C_i(\varphi)u_i(\tilde{\nu})] \frac{c_i}{c_0} \varepsilon_i(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1}, \quad (12.136)$$

eine multilineare Anpassung des EOA-Spektrums mit neun anstelle von drei Parametern durchführen. Die Ableitungen $t_i(\tilde{\nu})$ und $u_i(\tilde{\nu})$ werden aus denen mit der Konzentration gewichteten Bandenformen (Abb. 4-282) bestimmt. Die Anpassung führt zu denen in Abb. 4-286 dargestellten Regressionskurven, welche den Verlauf des EOA-Spektrums gut widerspiegeln:

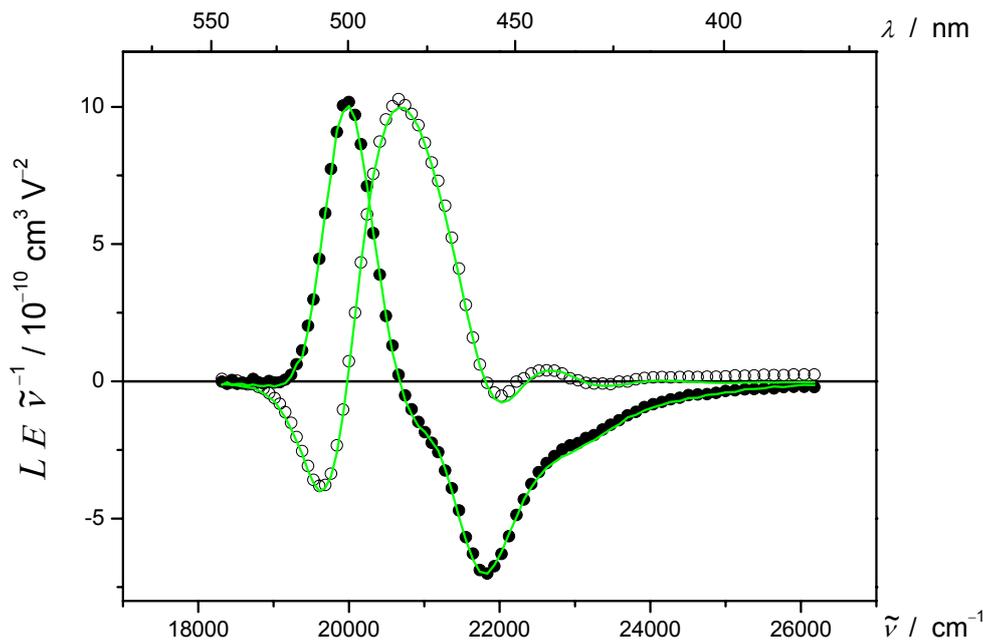


Abb. 4-286: EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) einer Mischung des Gastes $\mathbf{2}$ und des Rezeptor $\mathbf{30}$ bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—) mit den Bandenformen der Assoziante $\mathbf{2}\cdots\mathbf{30}$ und $\mathbf{2}_2\cdots\mathbf{30}$.

Die aus den Regressionsparameter erhaltenen elektrooptischen Koeffizienten D bis I sind in Tabelle 4-128 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Analyse des EOA-Spektrums des 1:1 Komplexes $2\cdots 30$, der bereits in Kapitel 4.7.7.1, S. 548 diskutiert wurde, mit aufgeführt und sind durch * gekennzeichnet.

Tabelle 4-128: Ergebnisse der elektrooptischen Analyse einer Mischung des Gastes **2** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K unterteilt in die Anteile der Assoziante $2\cdots 30$ und $2_2\cdots 30$ im Vergleich mit den Ergebnissen des Assoziates $2\cdots 30^*$.

Messung Substanz	$2\cdots 30^*$ I	$2\cdots 30$ I	$2_2\cdots 30$ $I\alpha$	$2_2\cdots 30$ $I\beta$
D	-323 ± 92	4994 ± 1231	1307 ± 635	-10354 ± 619
E	49665 ± 551	72012 ± 7377	-26603 ± 3801	-12442 ± 3707
F	-3122 ± 181	4879 ± 987	-2122 ± 147	-149 ± 253
G	-3317 ± 181	865 ± 985	-378 ± 147	1976 ± 253
H	2341 ± 481	6878 ± 1998	-1053 ± 141	55 ± 243
I	2430 ± 481	-4987 ± 1994	851 ± 140	-336 ± 242

Es ist festzustellen, dass die multilineare Anpassung mit neuen Regressionsparametern nicht erfolgreich ist. Während $(E-6D)$ für den Komplex $2\cdots 30$ noch gleicher Größe ist, ändern sich aber die Vorzeichen von F und G , und bestätigen damit nicht die Ergebnisse der Untersuchung von $2\cdots 30^*$. Des Weiteren ist D für die Bande $I\beta$ so groß wie E , was seiner Funktion als Korrekturterm für $\tilde{\mathbf{R}}^{(1)}\mu_g$ nicht entspricht. Derart große Werte für D konnten im Rahmen dieser Arbeit nur bei der Analyse der Elektrochromie der Dimere des **PYOP** beobachtet, bei denen der Koeffizient die Änderung der Konzentration im elektrischen Feld widerspiegelt (vgl. Wortmann et. al.^[40] sowie Kapitel 4.7.6, S. 520).

Ein weiteres Indiz, dass der 2:1 Komplex im elektrischen Feld **E** nicht nur Beiträge zum EOA-Spektrum auf Grund seiner Dipolmomente liefert, gibt ein anderer Lösungsansatz: Nach der Bandentrennung des UV/VIS-Spektrums einer Mischung des Gastes **2** im Verhältnis 2:1 zum

Wirt **30** in Toluol bei 298 K ist die Konzentration des 1:1 Komplexes **2**·**30** bekannt. Sein Beitrag $L_i \varepsilon_i c_i$ lässt sich durch die Analysen in Kapitel 4.7.7.1, S. 548 berechnen und vom EOA-Spektrum der Probe abziehen. Die resultierende Bandenform des EOA-Spektrums des Assoziates **2**₂·**30** für Azimut $\varphi = 0^\circ$ und 90° sind in Abb. 4-286 dargestellt. Dabei finden sich in den Bereichen der Übergänge **I** α und **I** β im EOA-Spektrum Verläufe, wie sie charakteristisch für die Zunahme bzw. Abnahme einer Spezies durch die Veränderung eines Gleichgewichts durch ein externes elektrisches Feld sind (vgl. **9** Abb. 4-241, S. 526). Allerdings zeigen die Messsignale für Azimut $\varphi = 0^\circ$ und 90° beim Komplex **2**₂·**30** im Vergleich mit Monomer-Dimer Gemisch der Verbindung **9** den entgegen gesetzten Verlauf.

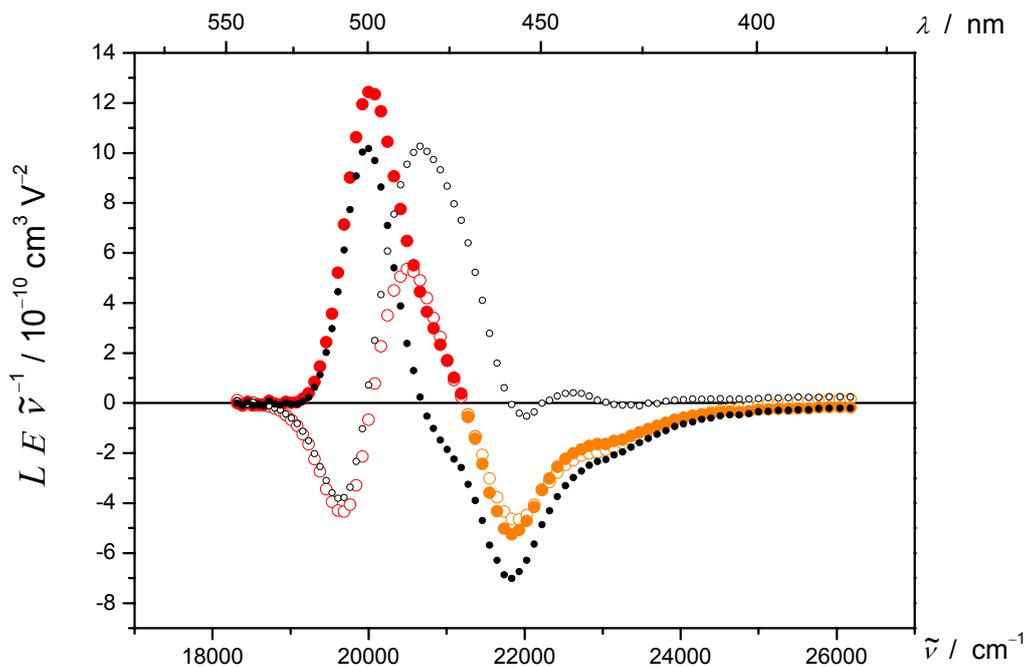


Abb. 4-287: EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) einer Mischung des Gastes **2** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K und nach Abzug (α : \circ , \bullet ; β : \circ , \bullet) der Beiträge des Komplexes **2**·**30** (\circ , \bullet) (vgl. Abb. 4-265).

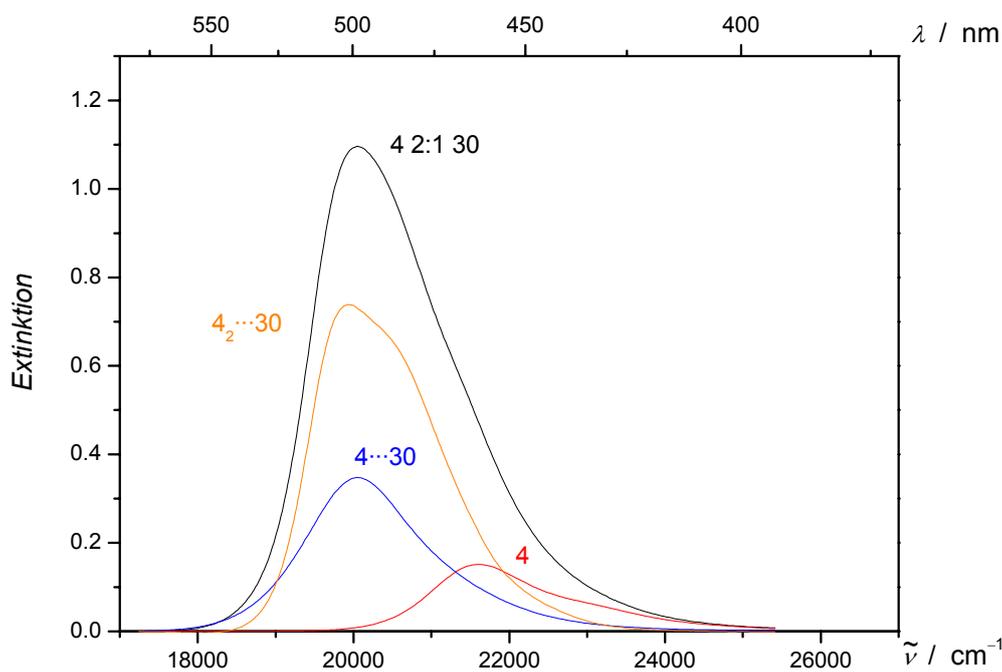


Abb. 4-288: Anteile des Gastes **4** (α —) sowie der Assoziante $4 \cdots 30$ (β : —) und $4_2 \cdots 30$ (β : —) zur Bande I (—) einer Mischung des Gastes **4** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K.

Im Gegensatz zum Merocyanin **2** liegen bei einer Mischung von **4** mit dem Rezeptor **30** im Verhältnis 2:1 alle drei Spezies in Toluol bei 298 K vor, wie die Analyse des UV/VIS-Spektrums zeigt (Abb. 4-288). Der Komplex $4_2 \cdots 30$ ist dabei die dominierende Spezies in der Probe (vgl. Abb. 4-276). Der Verlauf des $L(\tilde{\nu}, \varphi)E(\tilde{\nu})$ in Abb. 4-289 weist einen ähnlichen Gang wie der bei der Probe des Gastes **2** auf (vgl. Abb. 4-283).

Auch L_p und L_s in Abb. 4-290 zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Wellenzahl wie bei **2** mit **30**, im Verhältnis 2:1 in Toluol bei 298 K (vgl. Abb. 4-284).

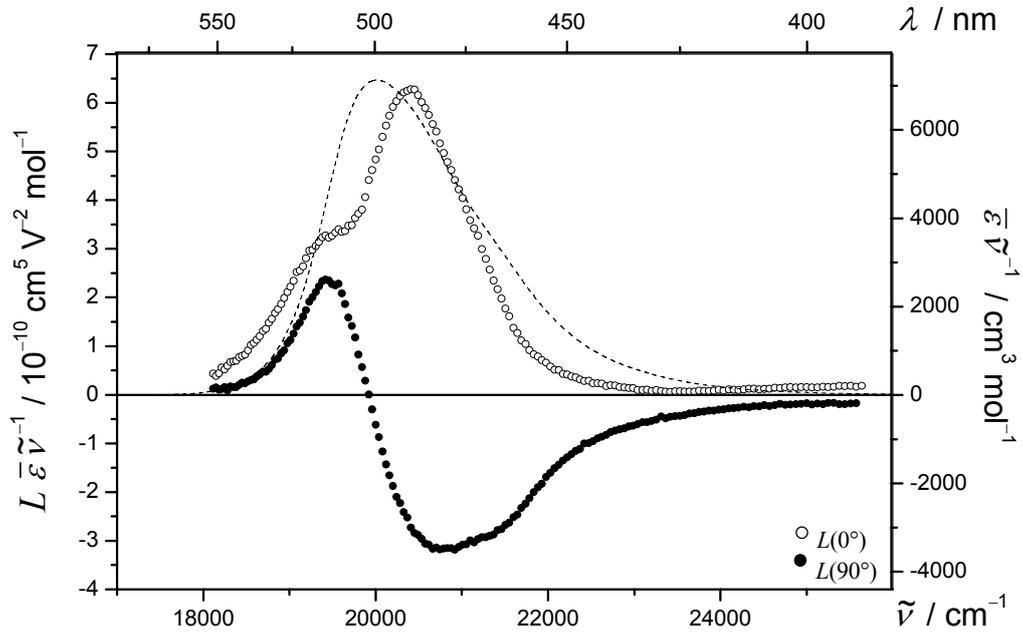


Abb. 4-289: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) einer Mischung des Gastes **4** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K.

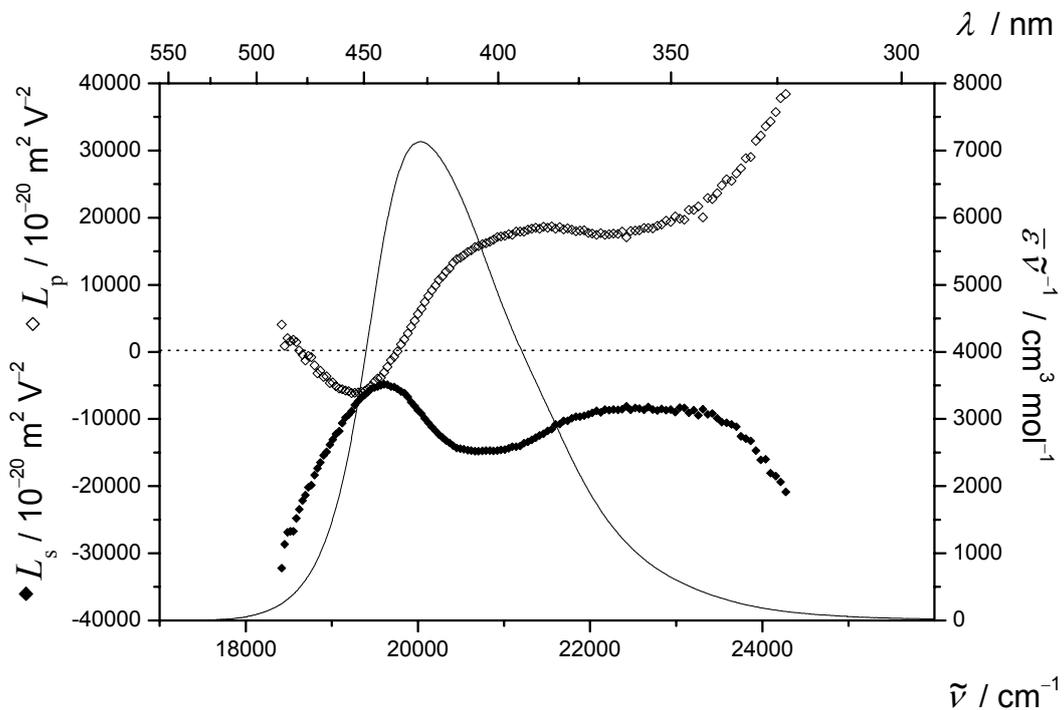


Abb. 4-290: L_p (\diamond), L_s (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande **I** einer Mischung des Gastes **4** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K.

Eine Analyse der Struktur nach den beiden bei Merocyanin **2** beschriebenen Verfahren war nicht erfolgreich und somit kann diese Messung lediglich zum qualitativen Vergleich der beiden Systeme herangezogen werden.

Abschließend lässt sich über den Rezeptor **30** festhalten, dass er viele Gemeinsamkeiten zu den Hamiltonrezeptoren aufweist, aber auch einige besondere Unterschiede. Im Vergleich mit dem Hamiltonrezeptor **7** zeigt **30** weder bei UV/VIS- bzw. EOA-Spektroskopie große Unterschiede, die sich nicht dadurch erklären lassen, dass **30** im Gegensatz zu **7** aus vier und nicht zwei Diacyldiaminopyridin-Einheiten aufgebaut ist. Eine vergleichbare Veränderung der Elektrochromie ergibt sich auch bei Zugabe des Cyanurats **19b**, so dass bei beiden Rezeptoren von ähnlichen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann. Dies deckt sich mit den Befunden von Lehn et al.^[35]

Durch einen großen Überschuss an Rezeptor **30** in Toluol bei 298 K war es möglich, die 1:1 Komplexe der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** zu charakterisieren. Dabei wurden größere Veränderung in Lage, Form und Intensität des langwelligsten CT-Übergangs der komplexierten Merocyanine beobachtet. Bei der Analyse der Elektrochromie konnten nahezu bei allen Gästen keine Veränderungen der Dipolmomente im Grundzustand μ_g^{\parallel} beobachtet werden, so dass davon auszugehen ist, dass die vier Partialmomente der Bindungsdomänen des Rezeptors **30** sich im Komplex **X**·**30** kompensieren müssen. Einzige Ausnahme bildete dabei das sterisch aufwendigste Merocyanine **13**. Analog zu dem Hamiltonrezeptor **7** wurde jedoch bei allen Gast-Molekülen eine Verkleinerung der Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ beobachtet.

Die UV/VIS-Spektren der Titrations der Merocyanine **2** und **4** mit **30** in Toluol ergaben durch das Fehlen eines bzw. mehrerer isosbestischer Punkte ein Indiz für einen 2:1 Komplex, wie er von Lehn et al.^[35] bei der Wechselwirkung mit Cyanuraten durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Bei **2** traten ab einem Überschuss des Gastes zwei Maxima im Bereich der CT-Bande auf, die durch eine Bandentrennung als Exziton Übergänge der beiden Merocyanine im Komplex **2**₂·**30** identifiziert wurden. Die Bandentrennung erfolgt empirisch und führt bei der Simulation der UV/VIS-Spektren sowohl bei **2** als auch **4** zu

zufriedenstellenden Ergebnissen. Allerdings weist das Spektrum von **4**₂·**30** keine deutlich Trennung der beiden Exziton Übergänge auf, dass hier eine andere Struktur wie bei **2**₂·**30** vorliegen sollte.

Die Elektrochromie der Mischungen der Gäste **2** und **4** mit **30** im Verhältnis 2:1 zeigte ähnliche Verläufe, die auf eine Überlagerung mehrerer Banden hinwiesen. Dies konnte auch durch die Wellenzahlabhängigkeit von L_p bzw. L_s bestätigt werden. Die Analyse der EOA-Spektren nach dem Standard Verfahren führte zu keinen sinnvollen Ergebnissen, da Indizien gefunden wurden, dass sich die Gleichgewichte zwischen Wirt und Gast so wie ihrer Komplexe sich auf Grund des externen elektrischen Feldes E verändern könnten. Bei der Bestimmung der Elektrochromie einer Mischung von Gast **4** mit Rezeptor **30** im Verhältnis 2:1 in Toluol bei Hochspannungen von 11 kV bzw. 5.5 kV konnten aber keine Unterschiede beobachtet werden, was gegen diese Aussage sprechen würde (Abb. 4-287).

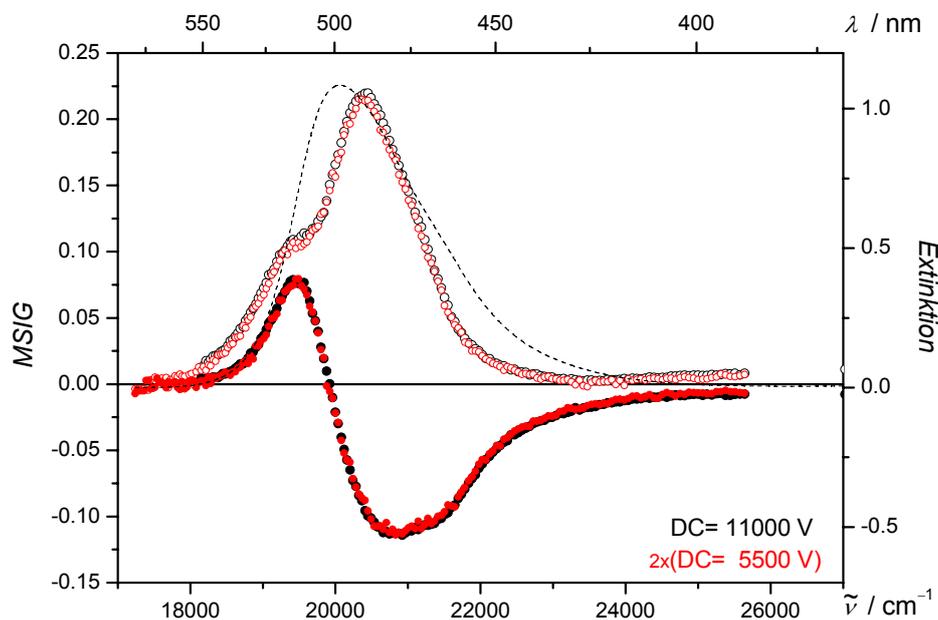


Abb. 4-291: UV/VIS- (---) und Messsignal (*MISG*) im EOA-Spektrometer ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) einer Mischung des Gastes **4** und des Rezeptor **30** bei einem Verhältnis von Gast zu Wirt von 2:1, gemessen in Toluol bei 298 K. Dabei wurde die Messung bei Gleichspannungen von 11000 V (\circ, \bullet) und 5500 V (\circ, \bullet) durchgeführt.

4.7.8 Die Bismelaminrezeptoren **24** und **25**

Dipl.-Chem. R. Schmidt^[123] der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Würthner synthetisierte 2006 die Bismelaminrezeptoren **24** und **25**, welche die gleiche Abfolge von Wasserstoffbrücken-Donoren und Akzeptoren wie die schon untersuchten Hamiltonrezeptoren besitzen. Rezeptor **24** wurde zuvor schon in der Literatur bei Bielejewska et. al.^[255] beschrieben (Abb. 4-292):

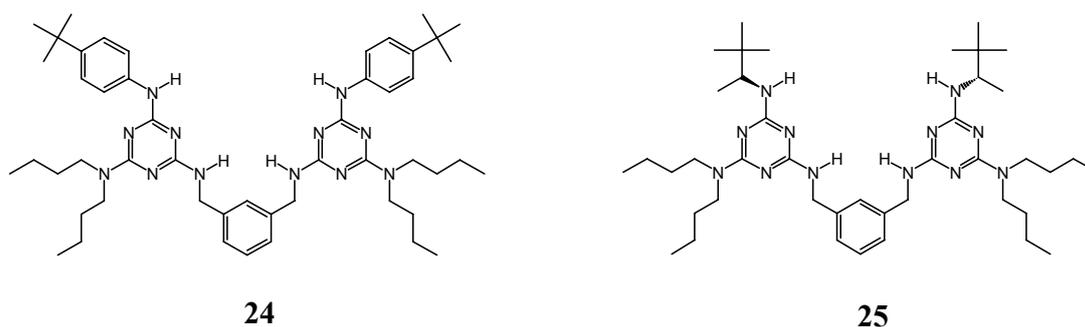


Abb. 4-292: Schematische Darstellung der Bismelaminrezeptoren **24** und **25**.

Bielejewska et al.^[255] gibt in Chloroform Assoziationskonstanten in Wechselwirkung mit Cyanuraten und Barbituraten in der Größenordnung von $K_{\text{Ass}} > 10^4 \text{ M}^{-1}$ bei 298 K an, die von der Größe denen von R. Schmidt^[123] mittels UV/VIS-Spektroskopie bei der Wechselwirkung mit den Gast-Molekülen **2**, **4**, **6** und **13** des Bismelaminrezeptors **24** bestimmten entsprechen.

Schon 2001 beschrieben Würthner et. al.^[256] die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Melaminen und einem Merocyanin, welches als Akzeptor eine Barbitursäure besitzt. In 2006 wurden von Yagai et al.^[30] die mittels UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen zur Wechselwirkung eines dem Gast **4** verwandten Merocyanines (**Y4**) und den Rezeptoren (**Yn**) in Methylcyclohexan veröffentlicht, wobei keine Assoziationskonstanten angegeben wurden (Abb. 4-293).

Dabei wurde mit Hilfe der Rezeptoren (**Yn**) die Abhängigkeit der Assoziation vom Abstand (*n*) zwischen den beiden Melamin-Einheiten untersucht. Yagai et al. benutzt diese nonkovalente Interaktion von Wirt und Gast, um binäre supramolekulare Polymeren^[257-259] bzw. Organogelen^[260, 261] zu erzeugen.

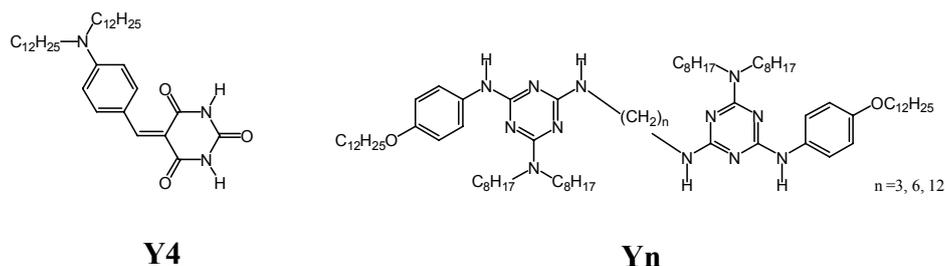


Abb. 4-293: Schematische Darstellung des von Yagai et al.^[30] Merocyanines **Y4** und der Bismelaminrezeptoren **Yn** (*n* = 3, 6, 12).

In Abb. 4-294 sind die UV/VIS-Spektren des Diacyldiaminopyridins **11**, des Hamiltonrezeptors **7** und der Bismelaminrezeptoren **24** und **25** in 1,4-Dioxan bei 298 K dargestellt. Die Absorptionsmaxima der Rezeptoren **24** und **25** liegen um mindestens 4000 cm^{-1} kurzwellig zu denen der Rezeptoren, die Diacyldiaminopyridin-Einheiten enthalten, verschoben. Das Maximum von **25** ist im zugänglichen Spektralbereich bei den Bedingungen der Elektrochromie, einer Extinktion von eins bei einer Schichtdicke von 3 cm, nicht zu bestimmen. Des Weiteren sind die Extinktionskoeffizienten der Bismelaminrezeptoren **24** und **25** mehr als doppelt so groß wie die des Hamiltonrezeptors **7**:

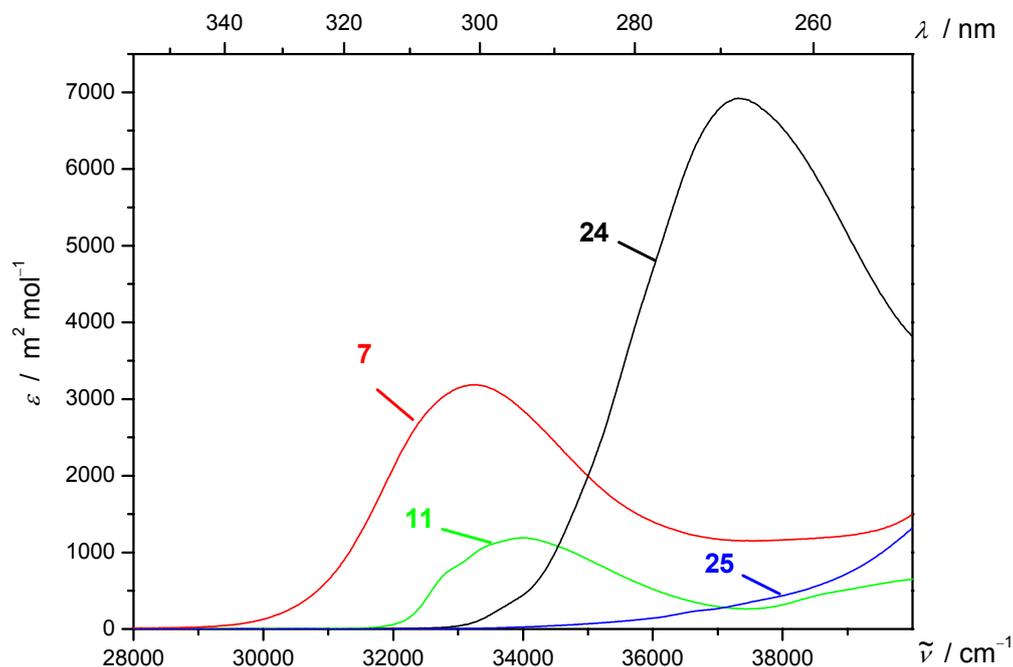
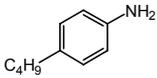
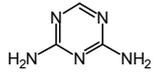


Abb. 4-294: UV/VIS-Spektren (24—, 25—, 7—, 11—) verschiedener Rezeptoren, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 4-129: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums der langwelligsten Absorptionsbande der Rezeptoren 24 und 25 sowie einiger ihrer Grundkörper, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 298 K.

Substanz	LSM	λ_{\max} / nm	$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
	Methanol	290	34483	148
	Methanol	258	38760	204
24	1,4-Dioxan	268	37313	6822
25	1,4-Dioxan	<250	-	-

Die Lage des Absorptionsmaximums λ_{\max} der Bismelaminrezeptoren **24** und **25** wird beim Vergleich mit der Lage der Maxima ihrer Bausteine - dem 2,4-Diamino-s-triazins und dem *p*-Butylanilins, welche ebenfalls erst unterhalb von 300 nm absorbieren - verständlich. Das ϵ_{\max} bei den Rezeptoren aber um einen Faktor dreißig größer ist, kann auf Basis dieser Daten nicht erklärt werden (Tabelle 4-129). Mittels EOA-Spektroskopie war nur die Untersuchung des Bismelaminrezeptors **24** möglich, da dieser noch eine Absorption im zugänglichen Spektralbereich des EOA-Spektrometers zeigt (Abb. 4-295):

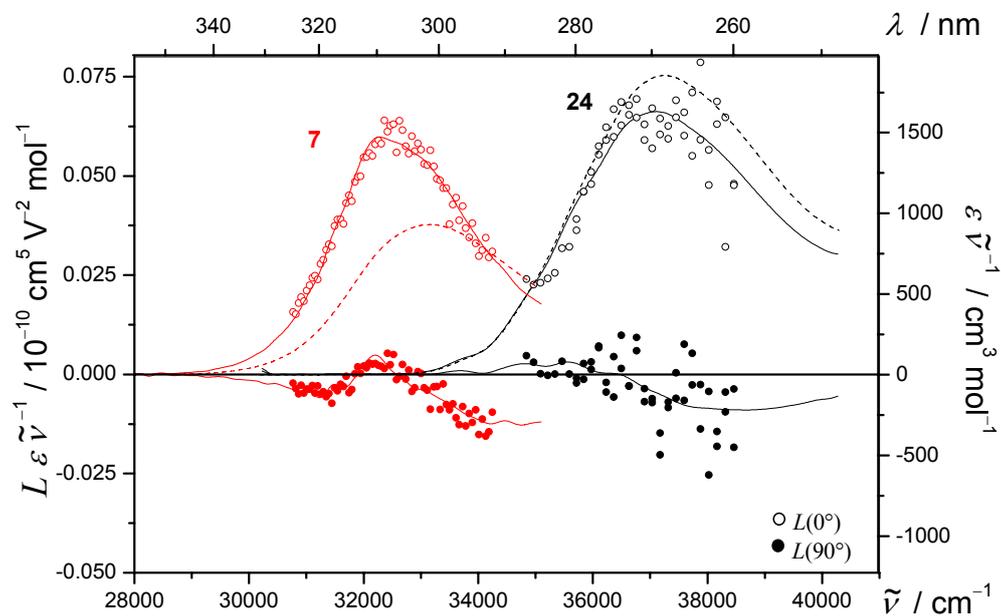


Abb. 4-295: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Rezeptoren **7** (---, \circ , \bullet) und **24** (---, \circ , \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Wie beim Hamiltonrezeptor **7** findet sich bei **24** eine positive Elektrochromie, von ungefähr gleicher Größe. Auf Grund des schlechten Signal-Rauschen Verhältnisses am Rande des zugänglichen Spektralbereichs ist die Streuung der Messpunkte bei **24** deutlich größer als bei **7**.

Entsprechende den Befunden bei den Hamiltonrezeptoren ist auch bei den Bismelaminrezeptoren von einer Vielfalt an Konformeren in Lösung auszugehen. Allerdings stellt sich $L_p^{t,u}$ im Rahmen der Fehler als wellenzahlunabhängig heraus (Abb. 4-296) und die Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ verläuft linear (Abb. 4-297):

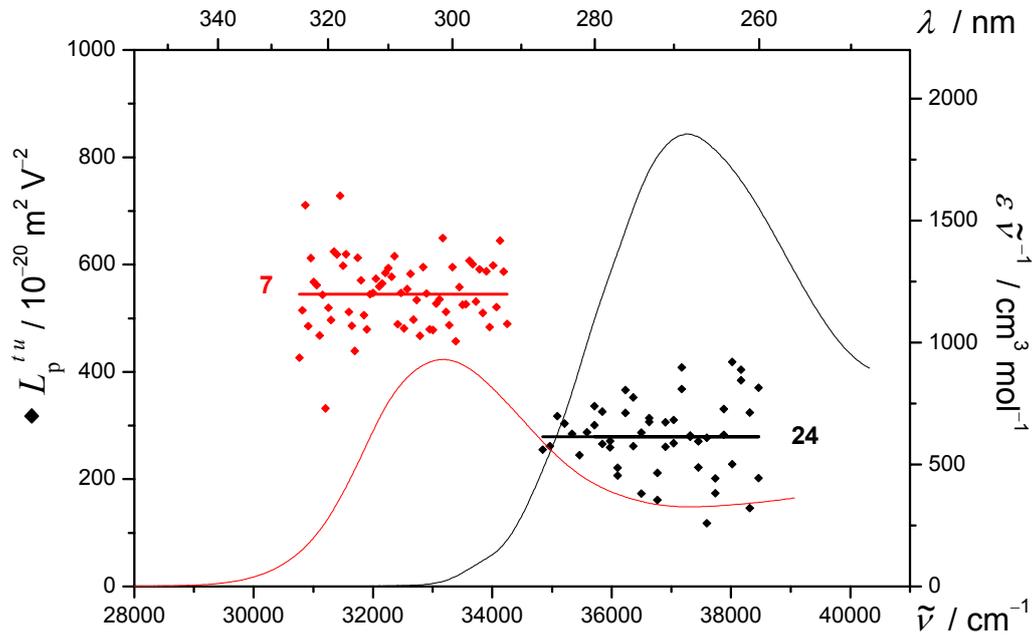


Abb. 4-296: $L_p^{t,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) des Bismelaminrezeptors 24 (◆, —) und des Hamiltonrezeptors 7 (◆, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

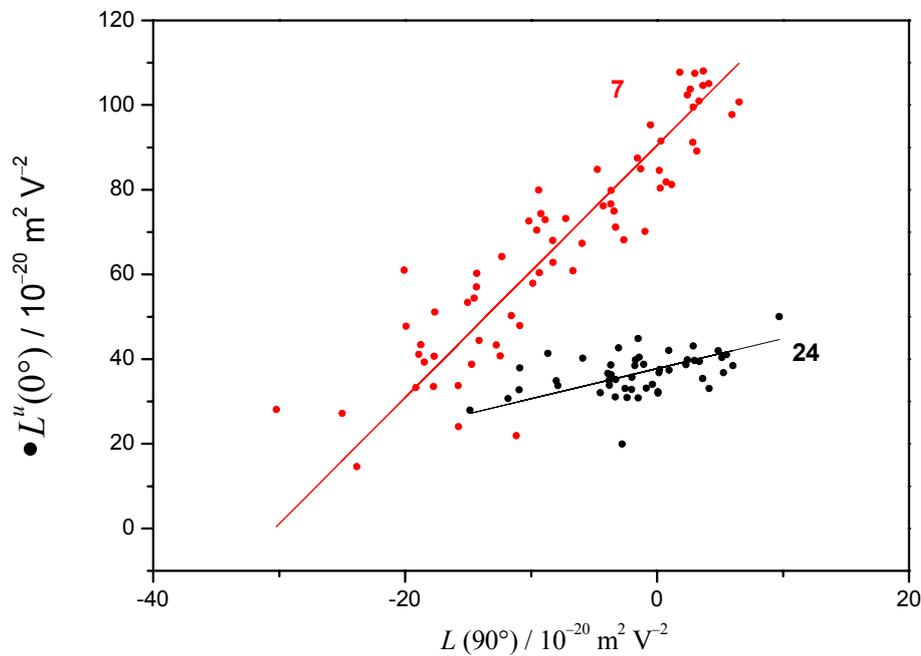


Abb. 4-297: Auftragung von $L^u(0^\circ)$:● gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$:— der Bande III der Rezeptoren 24 (●, —) und 7 (●, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Die ist nur möglich, wenn alle Konformere nahezu das gleiche Spektrum in Lösung besitzen und damit ist wie bei den Hamiltonrezeptoren von einer ungehinderten Rotation der Bindungsdomänen bei Bismelaminrezeptor **24** auszugehen. Die Elektrochromie liefert entsprechend den Hamiltonrezeptoren mit der Konzentration gewichtete Mittelwerte der elektrooptischen Koeffizienten bzw. molekularen Größen.

Nach Analyse des EOA-Spektrums unter diesen Voraussetzungen findet sich ein etwas kleineres μ_g^{\parallel} für den Rezeptor **24**, als es für die Hamiltonrezeptoren **7** und **8** bestimmt wurde (Tabelle 4-130, vgl. Tabelle 4-73):

Tabelle 4-130: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Rezeptors **7** und **24**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Bande III		7	24
λ_{ag}	/ nm	301.0	268.0
$\tilde{\nu}$	/ cm^{-1}	33222.6	37313.4
ε	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	3092.5	6922.8
μ_{ag}	/ 10^{-30} C m	19.4	28.0
D	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	27 ± 4	27 ± 8
E	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	705 ± 26	444 ± 46
F	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	133 ± 14	45 ± 28
G	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	132 ± 14	7 ± 28
H	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	-337 ± 66	-38 ± 189
I	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	7 ± 66	-2 ± 189
μ_g^{\parallel}	/ 10^{-30} C m	4.5 ± 0.1	3.2 ± 0.3
μ_a^{\parallel}	/ 10^{-30} C m	9.3 ± 0.4	4.4 ± 2.8
$\Delta\mu^{\parallel}$	/ 10^{-30} C m	4.8 ± 0.4	1.2 ± 2.8
$V^{L0/L90}$	/ 1	2.58 ± 0.15	0.65 ± 0.18
$Q^{L0/L90}$	/ 1	0.91 ± 0.06	0.11 ± 0.08

Dies ist auf Grund des kleineren Partialmoments des Melamins im Vergleich zu dem des Diacyldiaminopyridins (vgl. Abb. 4-306), auf Basis von AM1-Rechnungen verständlich. Über die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ und die Steigung $V^{L0/L90}$ kann wegen der großen Streuung der Messpunkte und den dementsprechend ebenfalls großen Fehlern bei der Anpassung keine zuverlässige Aussage getroffen werden.

4.7.8.1 Die Assoziat der Bismelaminrezeptoren **24** und **25**

Die Wechselwirkung der Bismelaminrezeptoren wurde am Beispiel des Gast-Moleküles **2** ausführlicher untersucht. Die Konzentration des Gastes in Toluol bei 298 K wurde während der Titration konstant gehalten und die UV/VIS-Spektren nach Zugabe unterschiedlichen Mengen am Wirt **24** bzw. **25** detektiert. In den Abb. 4-298 (**24**) und Abb. 4-299 (**25**) ist die Absorptionsbande **I** des Gast bei verschiedenen Konzentrationen der Wirt-Moleküle dargestellt:

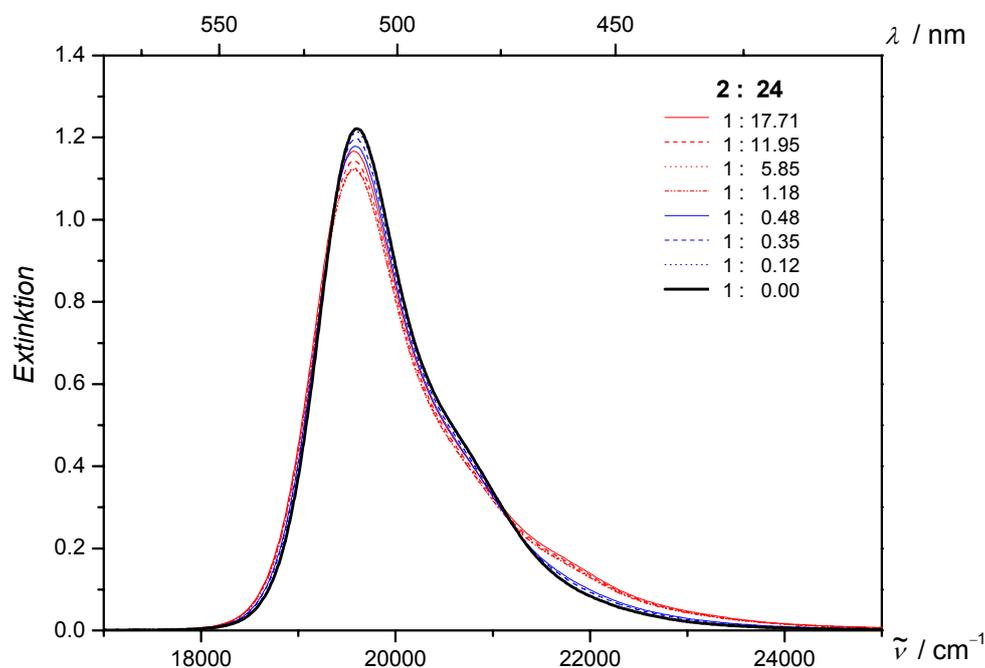


Abb. 4-298: UV/VIS-Spektren der Bande **I** des Merocyanines **2** (—) bei der Titration mit dem Melamin-Rezeptor **24**, gemessen in Toluol bei 298 K. Die Bande **III** des Rezeptors **24** ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Während sich bei den Titrationen der Hamiltonrezeptoren unter den gleichen Bedingungen deutliche isosbestische Punkte sowie Veränderungen in Lage und Intensität des CT-Übergangs beobachten ließen, zeigen sich mit den Bismelaminrezeptoren hauptsächlich Unterschiede in der

Form der Bande I. Dabei ist besonders beim Gast **2** im Vergleich zu **3**, **4**, **5**, **6** und **13** das Hervortreten einer Schulter bei ca. 21500 cm^{-1} bemerkenswert, welche bei den anderen Gast-Molekülen nicht auftritt. Bei beiden Rezeptoren **24** und **25** ist im Gegensatz zu den Hamiltonrezeptoren eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums festzustellen (Tabelle 4-75, vgl. 7: Tabelle 4-75, S. 429).

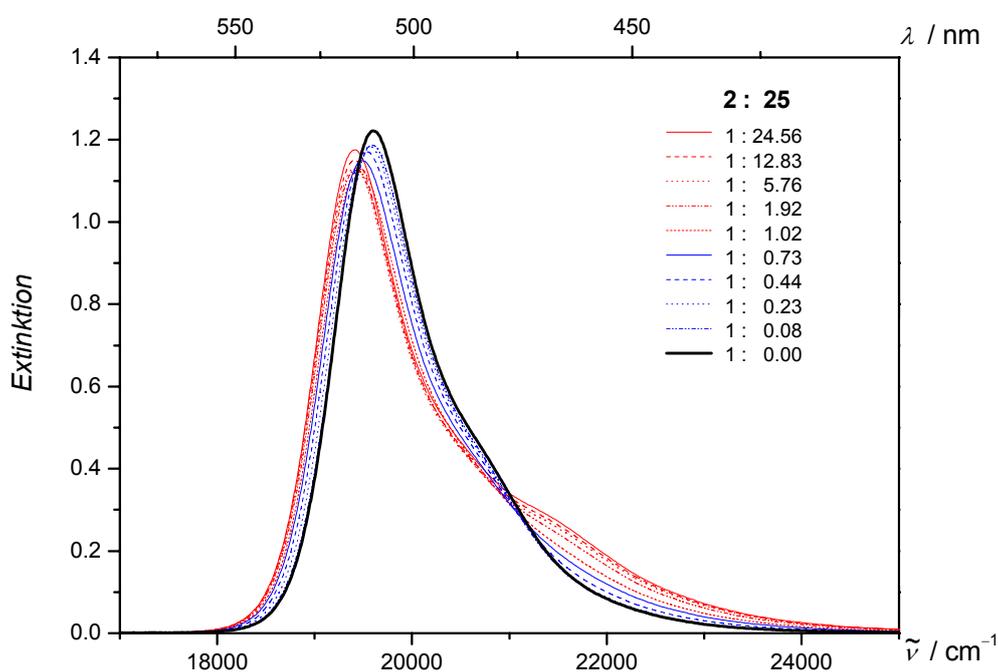


Abb. 4-299: UV/VIS-Spektren der Bande I des Merocyanines **2** (—) bei der Titration mit dem Melamin-Rezeptor **25**, gemessen in Toluol bei 298 K. Die Bande III des Rezeptors **25** ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Dabei entsprechen (—) Kurven Proben mit einem Überschuss an Rezeptor und (—) Kurven mit einem Unterschuss.

Durch Regression lässt sich die Assoziationskonstante in Toluol zu $K_{\text{Ass}}^{24} > 10^6\text{ M}^{-1}$ (Abb. 4-300) bzw. $K_{\text{Ass}}^{25} > 10^5\text{ M}^{-1}$ (Abb. 4-301) bestimmen und liegt damit um ein bis zwei Potenzen höher wie die Befund von R. Schmidt^[123], der analoge Experimente in Chloroform durchgeführt hat. Im Vergleich mit den Hamiltonrezeptoren sind sie allerdings um zwei Potenzen kleiner.

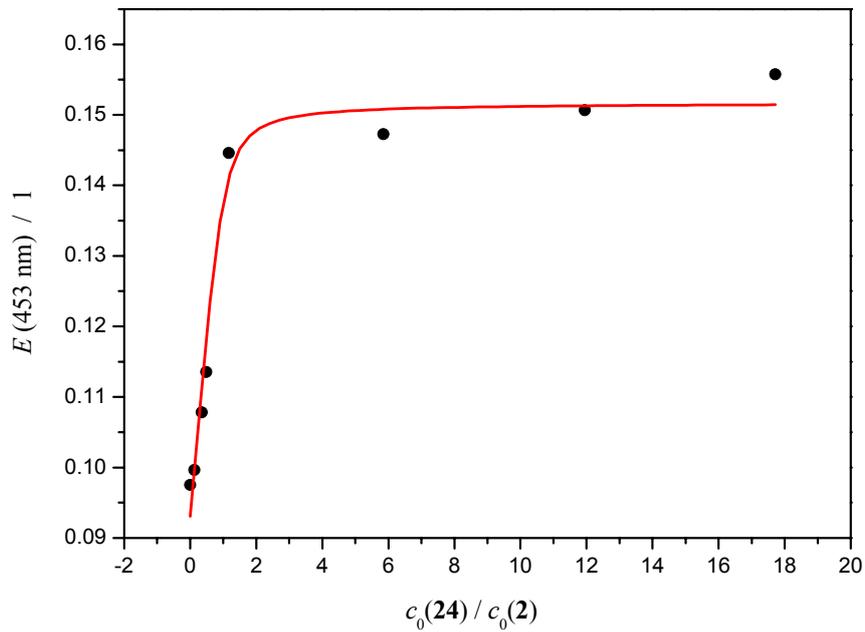


Abb. 4-300: Extinktion bei 453 nm (●) der UV/VIS-Spektren der Titration des Gastes **2** mit Rezeptor **24** sowie die multilineare Anpassung (—), gemessen in Toluol bei 298 K

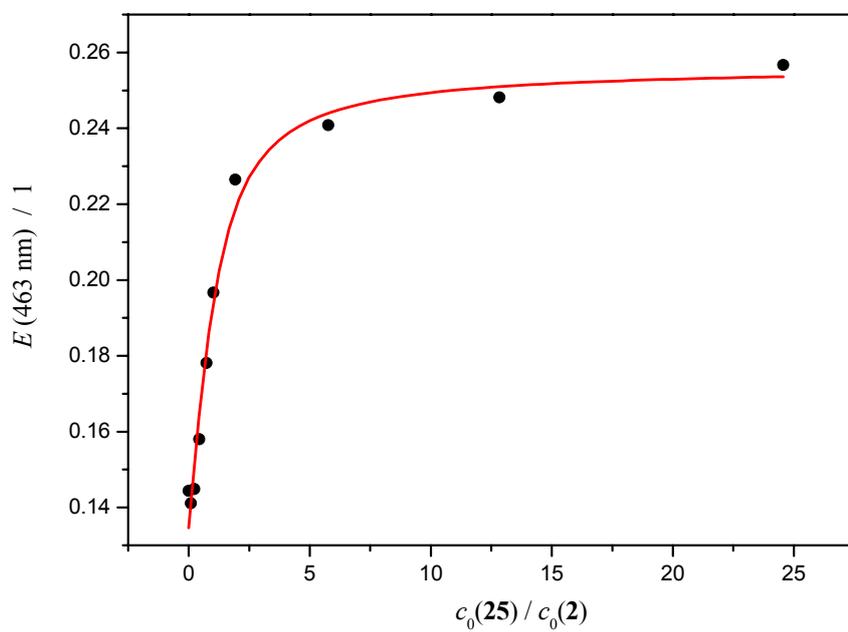


Abb. 4-301: Extinktion bei 463 nm (●) der UV/VIS-Spektren der Titration des Gastes **2** mit Rezeptor **25** sowie die multilineare Anpassung (—), gemessen in Toluol bei 298 K

Um in Toluol zumindest den Gast fast vollständig zu komplexieren, muss demnach ein größerer Überschuss der Bismelaminrezeptoren eingesetzt werden und somit steht seine Absorptionsbande für die Analyse der Elektrochromie nicht zur Verfügung. In Abb. 4-302 ist der Assoziationsgrad ρ in Abhängigkeit der Einwaage der Rezeptoren **24** bzw. **25** dargestellt.

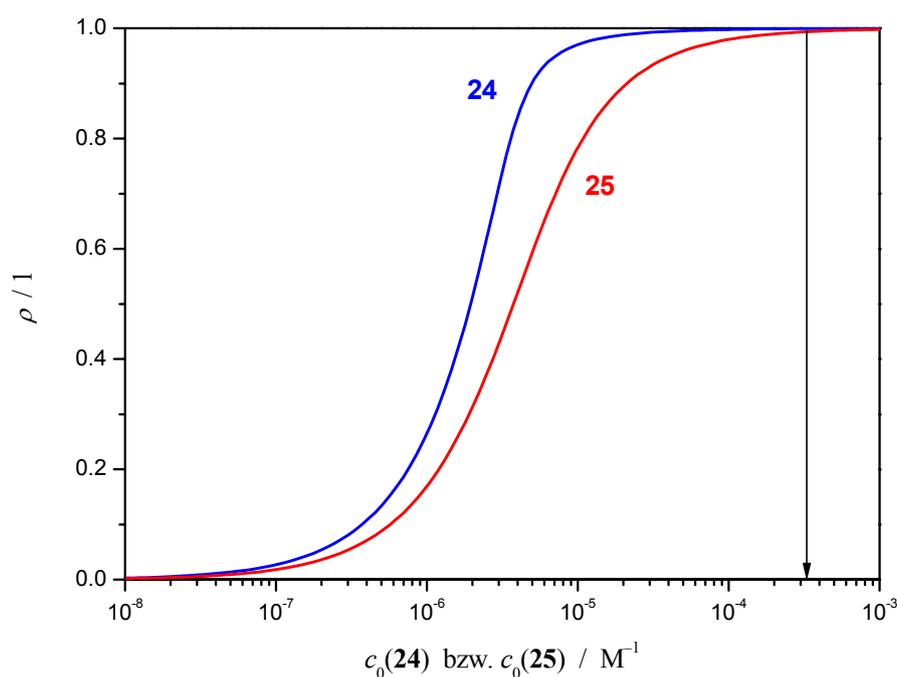


Abb. 4-302: Assoziationsgrad ρ der Gast-Moleküles **2** ($c_0(\mathbf{2}) = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) in Abhängigkeit der Konzentration $c_0(\mathbf{24})$ bzw. $c_0(\mathbf{25})$ der Rezeptoren **24** bzw. **25** für eine Assoziationskonstante $5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ (—) bzw. $5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ (—).

Der Pfeil in Abb. 4-302 deutet die untere Grenze des Mischungsverhältnisses von Wirt und Gast an, welche für die Proben der Elektrochromie verwendet wurden, so dass der Assoziationsgrad unter den gewählten Bedingungen mindestens $\rho \geq 98 \%$ entspricht.

Auch die Veränderungen der Bande **I** der anderen Gast-Moleküle wurden nach Zugabe der Bismelaminrezeptoren **24** und **25** im Überschuss 1:Y in Toluol bei 298 K untersucht. Bei den Komplexen ist im Vergleich zu den Gast-Molekülen eine Vergrößerung von μ_{ag} festzustellen (Tabelle 4-75).

Tabelle 4-131: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziante mit den Rezeptoren **24** und **25**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I	2	2...24	2...25	3	3...24	3...25
X:Y		1:12	1:16		1:24	1:25
λ_{\max} / nm	510.0	510.8	515.3	481.2	489.2	485.0
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	19607.8	19577.1	19406.2	20781.4	20441.5	20618.6
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.8	10830.2	10949.0	9680.8	10152.9	10759.5
μ_{ag} / 10^{-30} C m	29.9	30.0	31.1	25.7	25.9	26.7
<hr/>						
Bande I	4	4...24	4...25	13	13...24	13...25
X:Y		1:24	1:25		1:35	1:23
λ_{\max} / nm	462.8	475.4	469.1	463.0	471.3	467.2
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	21607.6	21034.9	21317.4	21598.3	21217.9	21404.1
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	7412.9	7931.0	7822.5	7949.5	8547.4	9357.2
μ_{ag} / 10^{-30} C m	27.5	28.0	28.5	27.5	28.2	29.4
<hr/>						
Bande I	5	5...24	5...25	6	6...24	6...25
X:Y		1:30	1:27		1:86	1:51
λ_{\max} / nm	378.2	379.4	381.7	379.2	380.5	383.3
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	26441.0	26357.4	26198.6	26371.3	26281.2	26089.2
ϵ_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	5097.4	4927.8	5801.5	5106.9	5132.7	5857.4
μ_{ag} / 10^{-30} C m	21.3	21.5	23.1	21.4	21.8	23.2

Während bei den Gast-Molekülen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** durch die Komplexbildung von dem Rezeptor **24** unterschiedlich große bathochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima zu finden sind, verlagert sich bei Zugabe von **25** der CT-Übergang bei allen Gästen annähernd um 220 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen (Abb. 4-202):

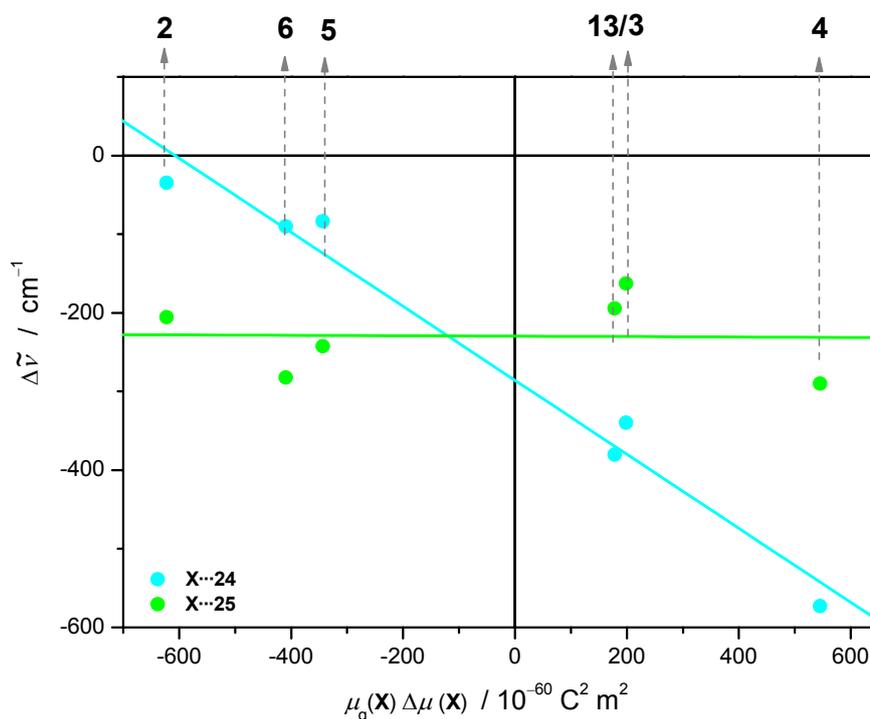


Abb. 4-303: Veränderung der Lage der Bande I ($\Delta\tilde{\nu}$) bei Assoziation mit Rezeptor **24** (●) und **25** (●) der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g mit linearer Anpassung (—, —).

Die Richtung und Größe der Bandenverschiebung der CT-Bande **I** der Gast-Moleküle im Komplex mit **24** ist wiederum abhängig vom Produkt der Dipoldifferenz und dem Grundzustandsdipolmoment. Mit Rezeptor **25** verschiebt sich die Bande **I** aller Merocyanine annähernd gleich. Eine detaillierte Diskussion dieses Zusammenhangs wird in Kapitel 4.7.10, S. 617 im Vergleich und Überblick zu ähnlichen Effekten bei anderen Rezeptoren diskutiert.

Während sich nur geringe Veränderungen bei der Bande **I** durch die Wechselwirkung des Bismelaminrezeptoren mit den Gast-Molekülen beobachten lassen, weisen die EOA-Spektren der Assoziate im Vergleich mit dem des Gastes alleine deutliche Unterschiede auf. Besonders auffällig ist dies im Bereich der Schulter bei ca. 21500 cm^{-1} , welche bei höheren Wellenzahlen den Verlauf des EOA-Spektrums zu bestimmen scheinen (Abb. 4-304):

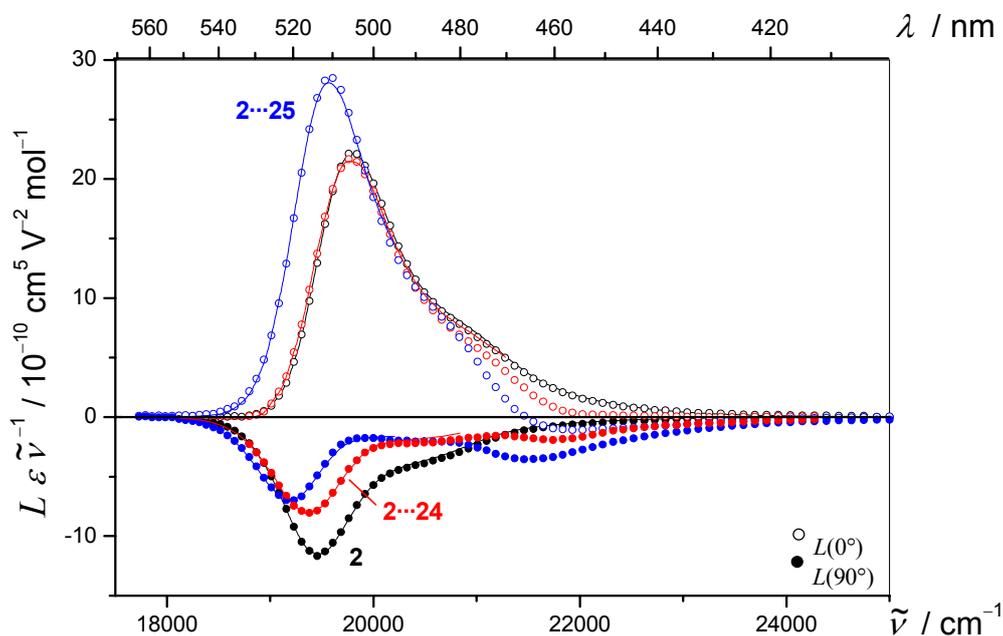


Abb. 4-304: EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) und die multilinäre Regression (—) der Bande I des Merocyanines **2** (\circ , \bullet , —) und seiner Assoziante mit Rezeptor **24** (\circ , \bullet , —) und **25** (\circ , \bullet , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Durch die Struktur des EOA-Spektrums der Komplexe bei 21500 cm^{-1} wird entweder ein weiterer Übergang oder aber das Vorliegen einer weiteren Spezies in Lösung verdeutlicht. Die separate Analyse dieser Struktur war auf Grund der starken Überlagerung durch die dominierende Bande sowie der Unkenntnis der Bandenform des ihr zugrundeliegenden Übergangs nicht durchführbar. Bei den anderen Komplexen der Gast-Moleküle **3**, **4**, **5**, **6** und **13** war diese Struktur nicht zu beobachten.

Auf Grund der Wellenzahlunabhängigkeit von $L_p^{t,u}$ sowie der Linearität von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ ist aber gesichert, dass für die Analyse nur ein einheitlich polarisierter Übergang verwendet wurde. Der Vergleich von $L_p^{t,u}$ der Assoziante mit dem des Gastes zeigt im Falle des Merocyanines **2** jeweils eine Abnahme (Abb. 4-305):

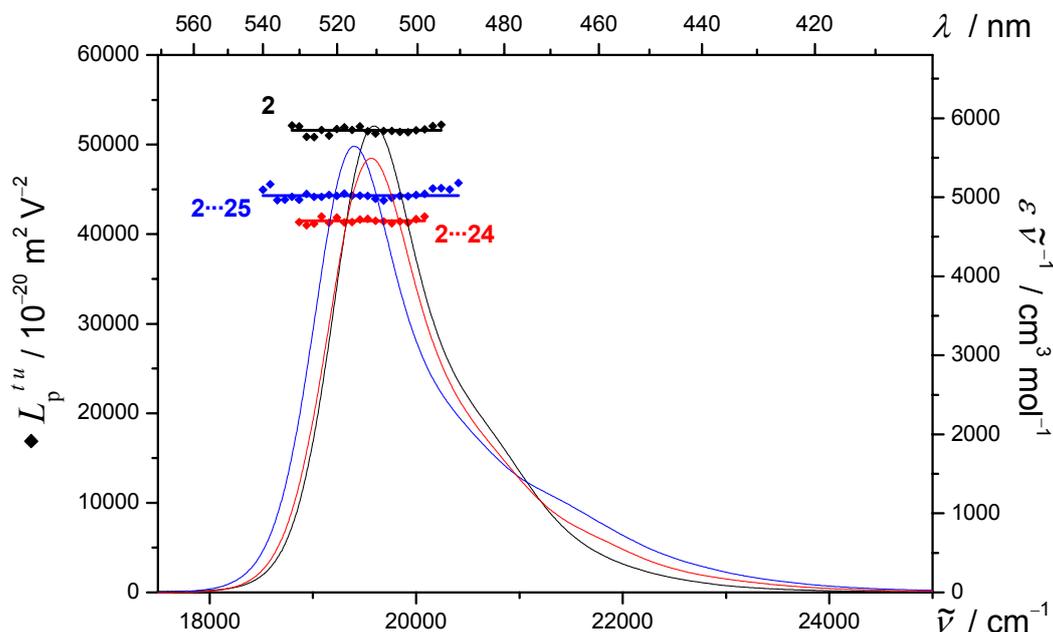


Abb. 4-305: $L_p^{t,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **2** (◆, —) und seiner Assoziat mit Rezeptor **24** (◆, —) und **25** (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Entsprechend der Abnahme von $L_p^{t,u}$ verkleinert sich μ_g^{\parallel} ebenfalls nach Komplexierung des Gastes **2** mit den Bismelaminrezeptoren **24** und **25**. Die gleichen Beobachtungen zeigen sich bei allen Komplexen von **24**. Nur bei den Assoziaten der Gäste **3**, **5**, **6** und **13** mit dem Bismelaminrezeptor **25** ist hingegen eine Vergrößerung zu beobachten (Tabelle 4-132).

Die Veränderungen liegen in allen Fällen zwischen 7 bis 18 %. Während bei den Hamiltonrezeptoren bei Komplexierung auf Grund der Orientierung der Partialmomente der Diacyldiaminopyridin-Einheiten immer eine Vergrößerung von μ_g^{\parallel} beim Assoziat beobachtet wurde, sollte die Partialmomente des Melamins dem des Gastes im Komplex nach AM1-Rechnungen entgegengerichtet sein (Abb. 4-306).

Tabelle 4-132: Dipolmomente des Grundzustands μ_g^{\parallel} aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit den Rezeptor **24** und **25**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{24})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{25})$ / 10^{-30} C m
2	45.3 \pm 0.2	40.4 \pm 0.2	42.0 \pm 0.6
3	25.7 \pm 0.3	23.9 \pm 0.3	28.5 \pm 0.2
4	23.3 \pm 0.4	19.1 \pm 0.3	22.9 \pm 0.3
13	22.2 \pm 0.2	19.3 \pm 0.3	23.7 \pm 0.2
5	31.5 \pm 0.1	30.3 \pm 0.1	35.7 \pm 0.3
6	34.4 \pm 0.1	30.2 \pm 0.1	35.7 \pm 0.1

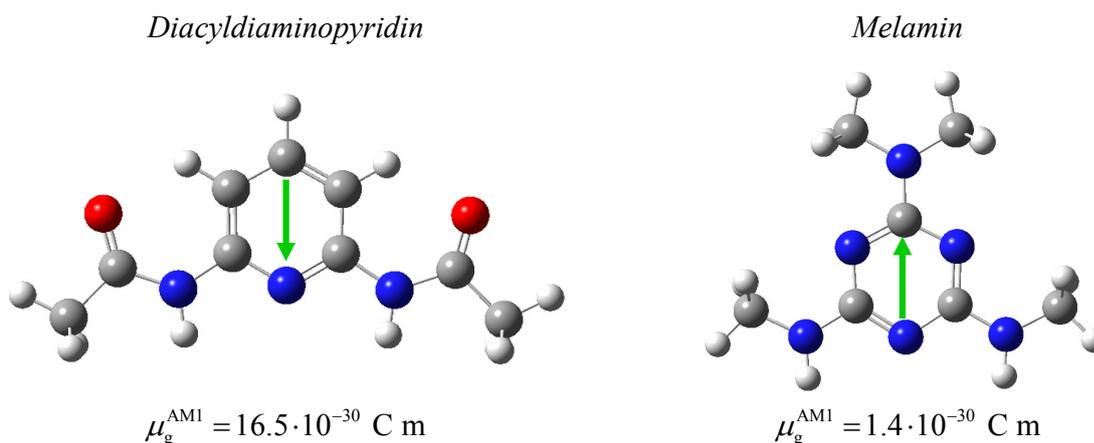


Abb. 4-306: Mittels AM1-Rechnungen optimierte Geometrie sowie Richtung und Betrag des Dipolmoments eines Dicyaldiaminopyridins bzw. Melamins.

Das Partialmoment des Melamins entspricht allerdings nur weniger als einem Zehntel des Moments des Dicyaldiaminopyridins. Wieso es bei Komplexierung der Gäste **3**, **5**, **6** und **13** mit dem Bismelaminrezeptor **25** zu einer Vergrößerungen von μ_g^{\parallel} kommt, ist hierdurch jedoch nicht zu erklären und ergibt einen Widerspruch.

Das Melamin selbst wurde auf Grund der Lage seiner Absorptionsbande (<250 nm) an der unteren Grenze des zugänglichen Spektralbereichs des EOA-Spektrometers und seines kleinen Dipolmoments nicht experimentell untersucht.

Während $\Delta\mu^{\parallel}$ im Fall der Assoziat des Rezeptors **24** immer kleiner bzw. negativer wird, ist die Änderung bei **25** abhängig vom Vorzeichen der Dipoldifferenz des jeweiligen Gastes. Bei positiven $\Delta\mu^{\parallel}$ des Gastes nimmt die Dipoldifferenz weiter zu, wohingegen sie bei $\Delta\mu^{\parallel}$ kleiner Null weiter abnimmt (Tabelle 4-133):

Tabelle 4-133: Dipoldifferenz ($\Delta\mu^{\parallel}$) aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit den Rezeptoren **24** und **25**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{24})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{25})$ / 10^{-30} C m
2	-13.0 ± 0.2	-15.7 ± 0.2	-13.8 ± 0.6
3	6.2 ± 0.3	5.7 ± 0.3	7.0 ± 0.3
4	23.4 ± 0.7	22.8 ± 0.5	25.3 ± 0.6
13	7.2 ± 0.2	5.9 ± 0.4	7.7 ± 0.3
5	-10.9 ± 0.2	-12.4 ± 0.3	-12.7 ± 0.6
6	-11.9 ± 0.2	-12.8 ± 0.2	-13.1 ± 0.2

Bei der Steigung $V^{L0/L90}$ der Bande **I** der Assoziat der Bismelaminrezeptoren **24** und **25** sind kaum Unterschiede zu der des Gastes zu beobachten (Tabelle 4-134, Abb. 4-158):

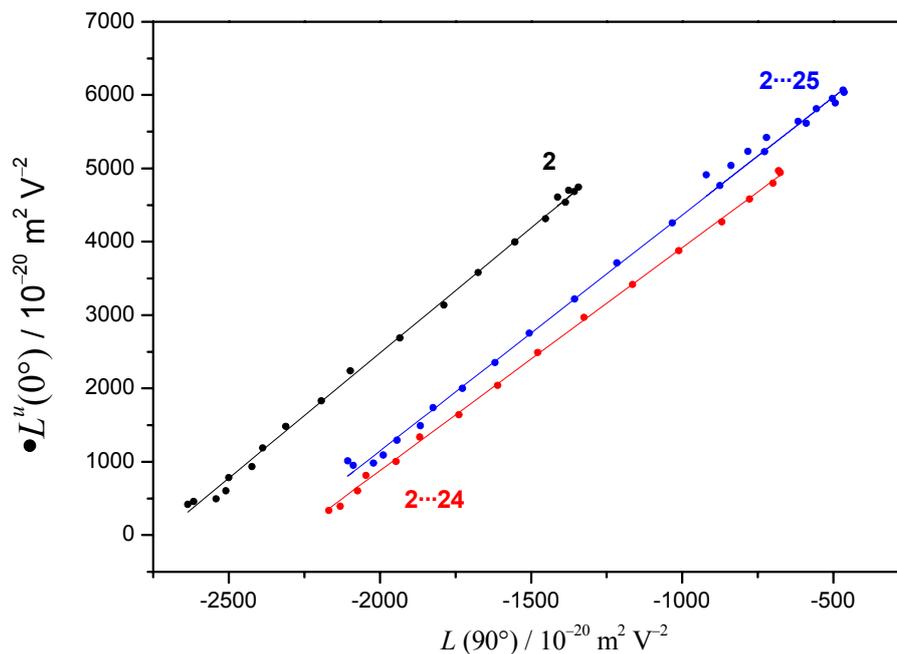


Abb 4-307: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines **2** (●, —) und seiner Assoziante mit Rezeptor **24** (●, —) und **25** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 4-134: Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** und ihrer Assoziates mit den Rezeptoren **24** und **25**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$V^{L0/L90}(\mathbf{X})$ / 1	$V^{L0/L90}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{24})$ / 1	$V^{L0/L90}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{25})$ / 1
2	3.43 ± 0.01	3.11 ± 0.01	3.23 ± 0.03
3	2.49 ± 0.10	2.39 ± 0.03	2.41 ± 0.03
4	2.80 ± 0.01	2.84 ± 0.01	2.81 ± 0.01
13	2.57 ± 0.01	2.27 ± 0.01	2.46 ± 0.01
5	3.05 ± 0.01	3.51 ± 0.01	3.44 ± 0.01
6	3.34 ± 0.01	3.28 ± 0.01	3.22 ± 0.01

Demzufolge sind auch keine interpretierbaren Änderungen in $Q^{L0/L90}$ festzustellen (Tabelle 4-135):

Tabelle 4-135: Steigungen $Q^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziates mit den Rezeptoren **24** und **25**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$Q^{L0/L90}$ (X) / 1	$Q^{L0/L90}$ (X... 24) / 1	$Q^{L0/L90}$ (X... 25) / 1
2	1.08 ± 0.00	1.02 ± 0.01	1.04 ± 0.01
3	0.89 ± 0.04	0.86 ± 0.01	0.87 ± 0.01
4	0.96 ± 0.00	0.97 ± 0.01	0.96 ± 0.00
13	0.91 ± 0.00	0.84 ± 0.04	0.88 ± 0.00
5	1.01 ± 0.00	1.09 ± 0.01	1.08 ± 0.00
6	1.06 ± 0.00	1.05 ± 0.01	1.04 ± 0.00

Der Rezeptor **24** scheint entsprechend den Hamiltonrezeptoren in einer Vielzahl von Konformationen in Lösung vorzuliegen, so dass auf eine ungehinderte Rotation der Bindungsdomänen durch die Analyse des EOA-Spektrums zu schließen ist.

Die Komplexierung von Merocyaninen durch Bismelaminrezeptoren **24** und **25** hat im Gegensatz zu den Hamiltonrezeptoren keinen großen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften des Gastes zu haben, wie mit Hilfe von UV/VIS- und EOA-Spektroskopie gezeigt wurde. **24** und **25** besitzen im Vergleich mit den Hamiltonrezeptoren um zwei Potenzen kleinere Assoziationskonstanten. Eine Wechselwirkung wurde aber mit diesen Methoden eindeutig nachgewiesen. Es sind lediglich Veränderungen in der Größe von 1 bis maximal $4 \cdot 10^{-30}$ C m bei den Dipol- und Dipolübergangsmomenten (μ_{ag} , μ_g^{\parallel} , $\Delta\mu^{\parallel}$) zu beobachten. Eine Möglichkeit Informationen über die Struktur der Komplexe wie im Fall der Hamiltonrezeptoren zu erhalten, kann auf Grund der für die Aufklärung nötigen zweiten Absorptionsbande nicht unternommen werden, da die Bismelaminrezeptoren immer im großen Überschuss eingesetzt werden mussten.

4.7.9 Die Cyclopeptide **K1** bis **K7**

Cyclopeptide sind in der Natur weit verbreitet und entfalten ihre physiologische Wirkung auf Grund bioaktiver Konformationen. Synthetische Cyclopeptide als makrozyklische Liganden wurden in den Jahren 1970 bis 1990 von E. Blout^[262-264] erstmals eingesetzt. Bei der Synthese wird zumeist eine alternierende Sequenz natürlicher und nicht-natürlicher Aminosäuren eingesetzt. Aromatische Aminosäuren verringern die konformative Flexibilität und begünstigen die Komplexierung eines Gast-Moleküles durch Vororganisation der Bindungsregion des Rezeptors. Des Weiteren können ebenfalls die Substituenten, neben der Verbesserung der Löslichkeit, durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eine Konformation weiter stabilisieren. Je nach Wahl der Aminosäuren und der Substituenten der Cyclopeptide können Wirt-Moleküle mit Affinität zu Kationen, Anionen oder Kohlenhydraten in zumeist wässriger Lösung erhalten werden.

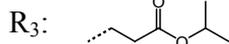
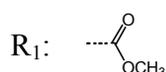
Prof. Dr. S. Kubik stellte sechs Hexa- (**K1-K3**, **K6-K7**) und ein Okta-Cyclopeptid (**K5**) für die Untersuchung der Wechselwirkung von Cyclopeptiden mit den Merocyaninen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** zur Verfügung. Die Cyclopeptide **K1** bis **K5** wurden für die Wechselwirkung mit Kationen, **K6** und **K7** mit Halogenid- und Sulfationen synthetisiert. Einige von ihnen wurden bereits in Chloroform oder wässrigen Lösungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Kubik charakterisiert.^[124-126, 265-267]

Die Cyclopeptide sollten auf Grund ähnlicher funktioneller Gruppen, wie sie der Hamiltonrezeptor besitzt, in der Lage sein, Barbitursäurederivate über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zu komplexieren. Vergleicht man die Art und Anzahl der Wasserstoffbrücken Donoren (D) und Akzeptoren (A) so ist zu vermerken, dass den Cyclopeptiden **K1**, **K3** bis **K6** im Vergleich zu Hamiltonrezeptoren ein D-Gruppe fehlt, während **K4** und **K5** keinerlei A-Gruppen besitzen. Des Weiteren sollte die nicht zur Barbitursäure komplementäre Abfolge der Gruppen zu einer schwächeren Wechselwirkung, im Gegensatz zu

den Rezeptoren **7** und **8**, führen. Lediglich das Cyclopeptid **K7** stellt auf Grund seiner größeren Zahl an A- and D-Gruppen und der teilweise gleichen Bindungssequenz entsprechend den Hamiltonrezeptor, dem Acylaminopyridin, den besten Kandidat dar (Tabelle 4-136):

Tabelle 4-136: Anzahl und Art möglicher Bindungsstellen zu Gast-Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen der Cyclopeptide **K1** bis **K7** im Vergleich mit dem Hamiltonrezeptor **7** und **8**.

Cyclopeptid				Substituent
K1	3	-	3	-
K2	3	-	3	3 R ₁
K3	3	-	3	3 R ₂
K4	6	-	-	3 R ₃
K5	8	-	-	4 R ₃
K6	3	3	3	-
K7	6	3	-	3 R ₃
7	4	2	-	2 R ₄
8	4	2	-	2 R ₅



Des Weiteren können die Ether- und Esterfunktionen der Substituenten der Cyclopeptide ebenfalls Beiträge bei der Komplexierung eines Gast-Moleküles leisten.

Das Hexa-Cyclopeptid **K7** wurde auf Grund seiner Verwandtschaft zum Hamiltonrezeptor mittels UV/VIS- und EOA-Spektroskopie in 1,4-Dioxan bei 298 K ohne Zugabe eines Gast-Moleküles untersucht (Abb. 4-157, Tabelle 4-137). Seine Absorptionsbande ist um 1270 cm⁻¹ gegenüber der Bande **III** von **7** zu höheren Wellenzahlen hin verschoben und weist einige Strukturen auf, welche sich noch deutlicher beim EOA-Spektrum zeigen (Abb. 4-308, Tabelle 4-137).

Mit dem EOA-Spektrometer bestimmt man wie bei **7** eine positive Elektrochromie, jedoch liegt das Maximum des EOA- hypsochrom verschoben zum Absorptionsmaximum des UV-Spektrums bei 289.9 nm (Abb. 4-308). Dies deutet auf eine negative Dipoldifferenz hin. Die Wellenzahlunabhängigkeit von $L_p^{t,u}$ (Abb. 4-157) sowie die Linearität der Auftragung $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-185) entsprechen den Kriterien eines einheitlich polarisierten Übergangs.

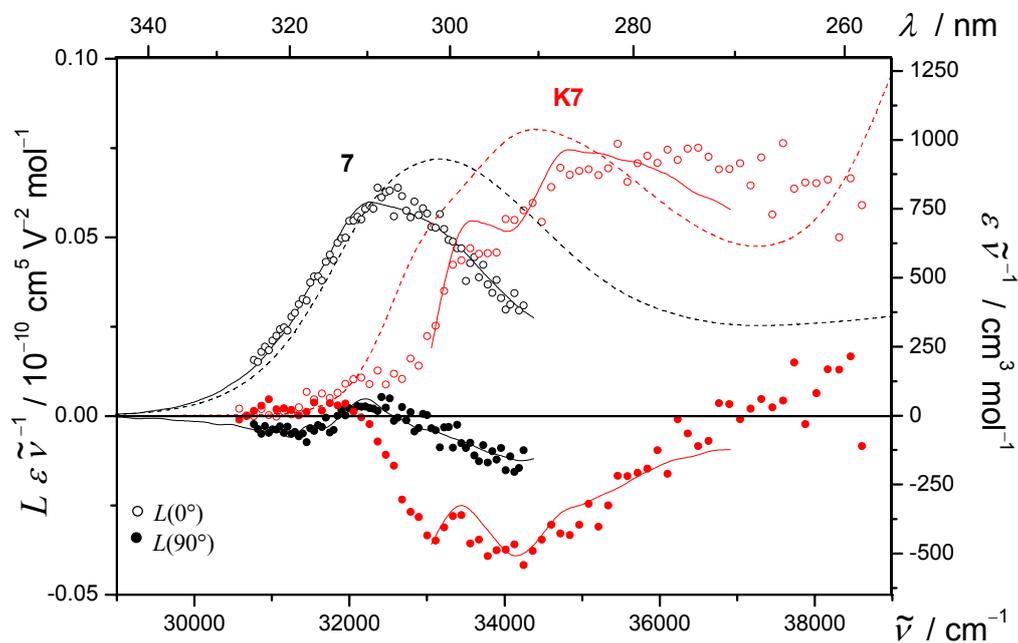


Abb. 4-308: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Rezeptoren **7** (\circ , \bullet) und Cyclopeptid **K7** (\circ , \bullet) sowie die multilinearen Anpassungen (—, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

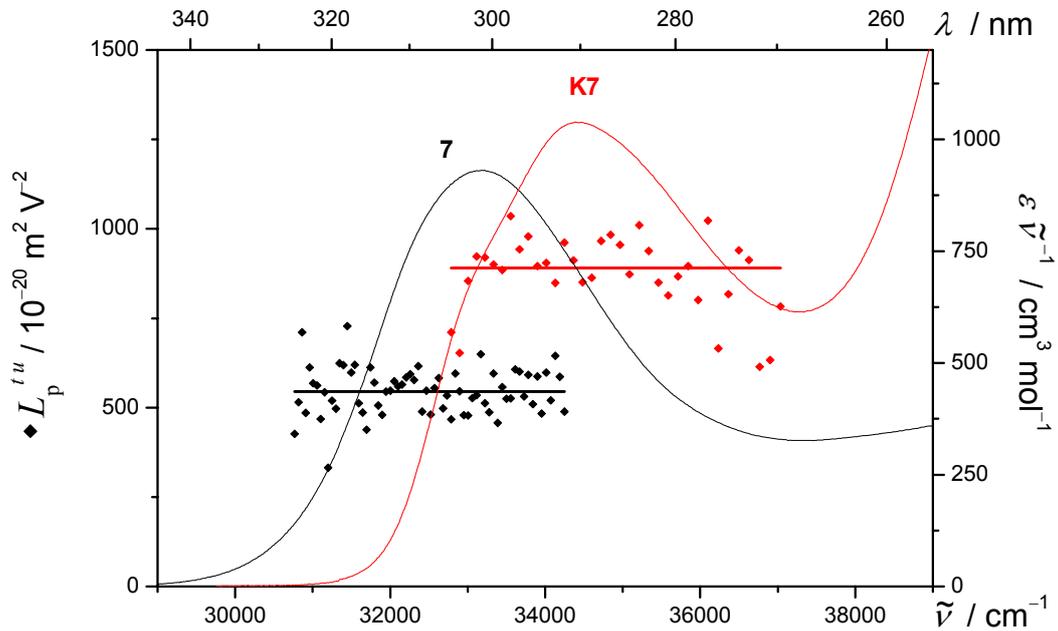


Abb. 4-309: $L_p^{t,u}$ (7: \blacklozenge ; K7: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (7: —, K7: —) der Bande III der Rezeptoren 7 und Cyclopeptid K7, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

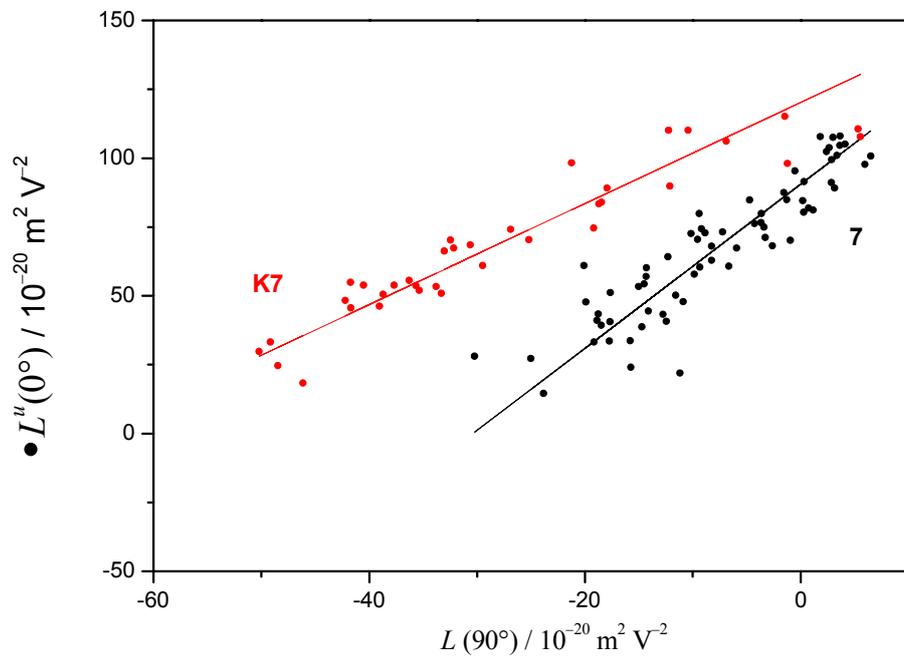


Abb. 4-310: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (7: \bullet ; K7: \bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (7: —, K7: —) des Hamiltonrezeptors 7 und Cyclopeptids K7, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Allerdings ist die multilineare Regression nicht für alle Messpunkte der Bande **III** möglich und zeigt auch in einem kleineren Bandenabschnitt noch Abweichungen (Abb. 4-308). Demnach kann der langwelligste Übergang aller Konformere, bzw. aller Chromophore eines Konformers, nicht die gleiche Bandenformen besitzen und es liegt eine Überlagerung von Absorptionsbanden unterschiedlicher Polarisation vor. Eine weitere Analyse kann auf Grund der fehlenden Kenntnis der Bandenformen dieser Übergänge nicht erfolgen. Mit der Näherung, dass die Konformere, wenn sie in Lösung vorliegen, gleiche UV/VIS-Spektren zeigen, führt die Analyse des EOA-Spektrums wieder zu mit der Konzentration der Spezies in Lösung gewichteten Mittelwerten der elektrooptischen Koeffizienten D bis I :

Tabelle 4-137: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Bande **III** des Rezeptors **7** und des Cyclopeptids **K7**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	7	K7
λ_{ag}	301.0	289.9
$\tilde{\nu}$	33222.6	34494.7
ε	3092.5	3579.6
μ_{ag}	19.4	20.3
D	27 ± 4	27 ± 12
E	705 ± 26	1055 ± 74
F	133 ± 14	-137 ± 85
G	132 ± 14	-95 ± 85
H	-337 ± 66	583 ± 315
I	7 ± 66	369 ± 315
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	4.5 ± 0.1	5.7 ± 0.4
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	9.3 ± 0.4	2.3 ± 2.6
$\Delta\mu^{\parallel}$	4.8 ± 0.4	-3.4 ± 2.6
$V^{F,G}$	2.98 ± 1.07	1.84 ± 3.09
$Q^{F,G}$	1.00 ± 0.43	0.70 ± 1.37
$V^{L0/L90}$	2.58 ± 0.15	1.67 ± 0.22
$Q^{L0/L90}$	0.91 ± 0.06	0.64 ± 0.10

Entsprechend der positiven Elektrochromie ist $(E - 6D) > 0$ und man erhält, wie $L_p^{t,u}$ in Abb. 4-157 schon veranschaulicht hat, ein um ca. $1 \cdot 10^{-30}$ C m größeres Dipolmoment μ_g^{\parallel} im Grundzustand wie beim Hamiltonrezeptor **7**. Außerdem folgt aus der hypsochromen Lage des Maximums der Elektrochromie im Vergleich zu dem des UV/VIS-Spektrums, dass F und G negativ sind und sich somit eine negative Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ ergibt. Allerdings sind die Fehler bei den molekularen Größen auf Grund der schlechteren multilinearen Anpassung der Messpunkte deutlich größer. Das Cyclopeptid **K7** muss nach den Untersuchungen des EOA-Spektrums in Lösung entweder im Mittel eine Konformation besitzen, in der sich die Partialmomente der Bindungsdomänen weitestgehend kompensieren oder die Orientierung der Dipolübergangsmomente der Chromophore eines Konformers weist zum Dipolmoment einen deutlichen Winkel auf (vgl. Hamiltonrezeptor S. 421ff). Geometrieoptimierungen der Struktur des Cyclopeptids **K7** von Prof. Dr. S. Kubik^[268] legen diese Vermutung nahe, da einer der stabilsten Konformationen mit näherungsweise C_3 -Symmetrie ein Dipolmoment im Grundzustand von ca. $\mu_g^{AM1} = 21 \cdot 10^{-30}$ C m besitzen sollte (Abb. 4-311):

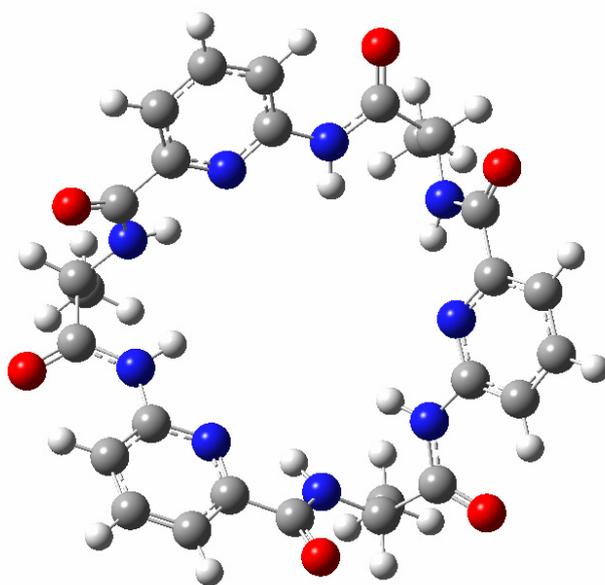


Abb. 4-311: Eine der stabilsten möglichen Konformationen des Cyclopeptids **K7** mit C_3 -Symmetrie.^[268]

4.7.9.1 Die Assoziate von Cyclopeptiden und Merocyaninen

Trotz eines Überschuss von mindestens 1:50 konnten in Chloroform keine deutliche Veränderung der Bande **I** auf Grund der Wechselwirkungen zwischen dem Merocyanine **2** und den Cyclopeptiden **K1** bis **K7** beobachtet werden, die weitere Untersuchungen mittels Elektrochromie gerechtfertigt hätten (Abb. 4-312):

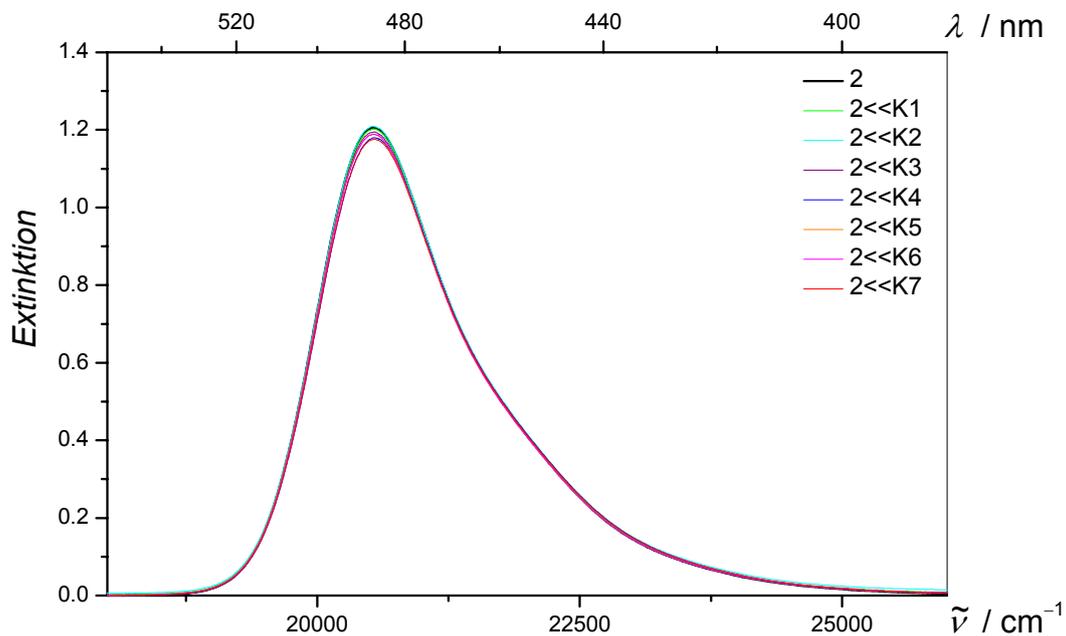


Abb. 4-312: UV/VIS-Spektren der Bande **I** des Merocyanines **2** (—) Mischung mit den Cyclopeptiden **K1** (—), **K2** (—), **K3** (—), **K4** (—), **K5** (—), **K6** (—) und **K7** (—), gemessen in Chloroform bei 298 K.

In Toluol verschiebt sich die Bande **I** des Gastes **2** zumindest bei Zugabe der Cyclopeptide **K4** und **K7** deutlich hypsochrom und der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} sowie das Dipolübergangsmoment μ_{ag} verkleinert sich (Abb. 4-313). Die Lösungen mussten allerdings gefiltert werden, da sich nicht das gesamte Cyclopeptid in Toluol vollständig löste.

Des Weiteren wurde bei der Untersuchung des EOA-Spektrums der Mischung **2** 1:28.7 **K4** durch die multilineare Regression der Messpunkte sowie die Wellenzahlabhängigkeit der

Linearkombination $L_p^{t,u}$ und der Auftragung $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ deutlich, dass der Assoziationsgrad ρ des Gastes **2** unter den möglichen Bedingungen zu klein ist, um die elektronischen Eigenschaften des Assoziates **2**·**K4** ohne Kenntnis der Bandenform des Assoziates bestimmen zu können.

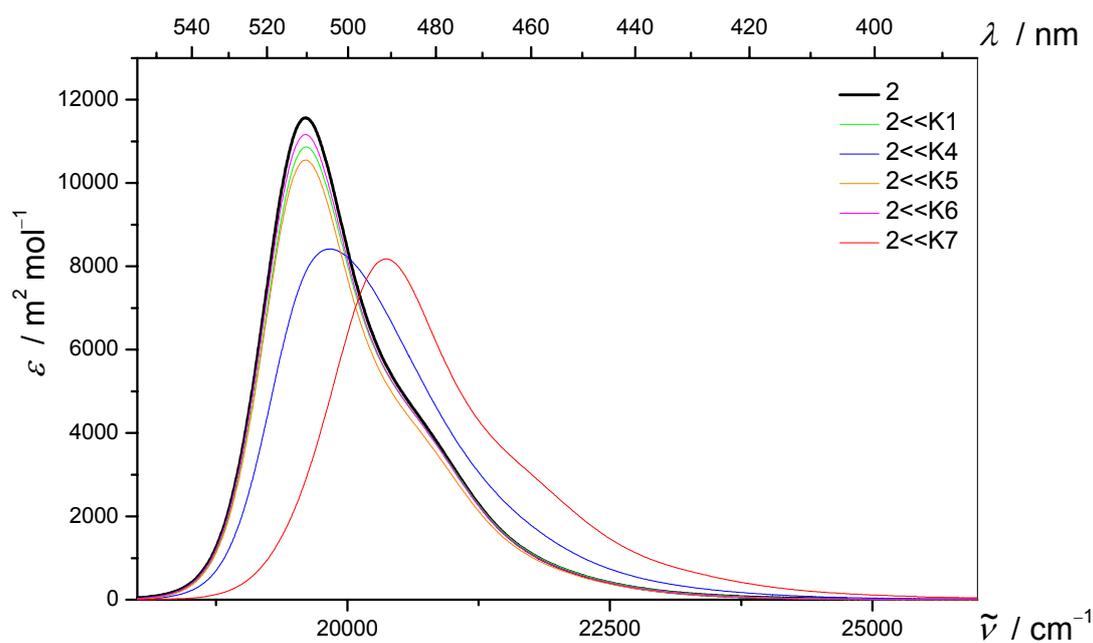


Abb. 4-313: UV/VIS-Spektren der Bande **I** des Merocyanines **2** (—) Mischung mit den Cyclopeptiden **K1** (—), **K4** (—), **K5** (—), **K6** (—) und **K7** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Demzufolge wurde für die weiteren Untersuchungen der Merocyanine **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** lediglich das Hexa-Cyclopeptid **K7**, welches die größte Ähnlichkeit bei der Abfolge und Anzahl der Wasserstoffbrücken Donor- und Akzeptor-Gruppen zum Hamiltonrezeptor besitzt, im Überschuss in Toluol eingesetzt (Tabelle 4-138). Dabei sind immer Änderungen von ε_{\max} , aber nicht in allen Fällen von μ_{ag} , der Bande **I** zu beobachten.

Auch weisen die Merocyanine **3**, **4** und **13** nur geringe Veränderung in der Lage λ_{\max} der Bande **I** auf, während die Gast-Moleküle **2**, **5** und **6**, welche alle eine negative Dipoldifferenz

besitzen, deutliche hypsochrome Verschiebungen zeigen. Ihre Akzeptor-Gruppe, die Barbitursäure, ist entsprechend $c^2 > 0.5$ betainartigen, so dass sie zum Cyclopeptid, welches Affinität zu Anionen besitzt, größere Wechselwirkungen ausbauen könnte.

Tabelle 4-138: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ε_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziante mit dem Cyclopeptid **K7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I X:Y	2	2···K7 1:37	3	3···K7 1:94	4	4···K7 1:35
λ_{\max} / nm	510.0	491.1	481.2	482.1	462.8	462.9
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	19607.8	20362.5	20781.4	20742.6	21607.6	21602.9
ε_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.8	8179.8	9680.8	9268.4	7412.9	7249.2
μ_{ag} / 10^{-30} C m	29.9	27.9	25.7	25.5	27.5	27.5

Bande I X:Y	13	13···K7 1:61	5	5···K7 1:33	6	6···K7 1:19
λ_{\max} / nm	463.0	463.3	378.2	372.9	379.2	373.8
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	21598.3	21584.3	26441.0	26816.8	26371.3	26752.3
ε_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	7949.5	7406.6	5097.4	4011.5	5106.9	4024.0
μ_{ag} / 10^{-30} C m	27.5	27.2	21.3	19.9	21.4	19.9

Dass entgegen den Befunden bei den bisher diskutierten Rezeptoren nicht die gleichen Wechselwirkungen zwischen allen Gast-Molekülen und dem Cyclopeptid **K7** vorliegen, zeigt der lineare Trend von Richtung und Größe der Bandenverschiebung der CT-Bande **I** in Abhängigkeit vom Produkt der Dipoldifferenz und dem Grundzustandsdipolmoment der Gäste **2**, **5** und **6**. Eine detaillierte Diskussion dieses Zusammenhangs wird in Kapitel 4.7.10, S. 617 im Vergleich und Überblick zu ähnlichen Effekten bei anderen Rezeptoren diskutiert (Abb. 4-314).

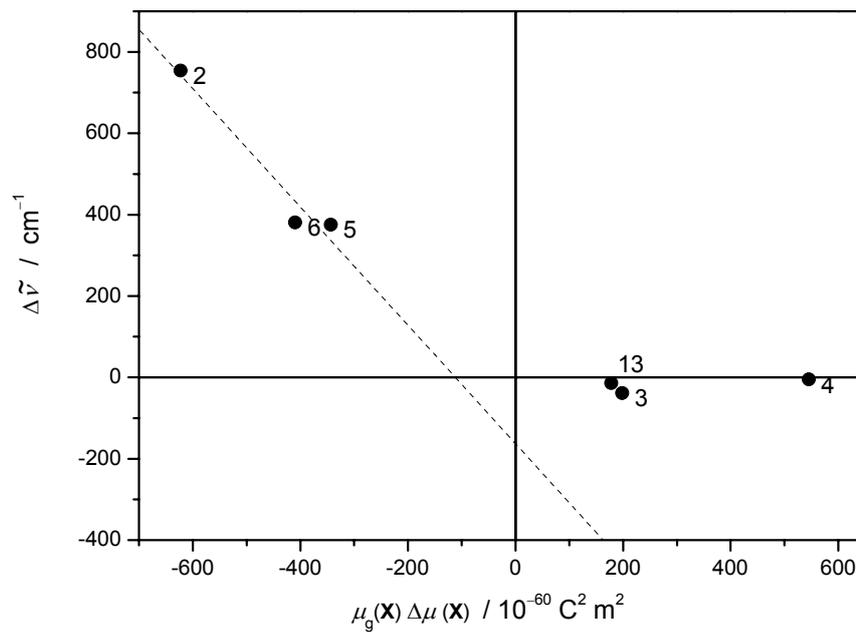


Abb. 4-314: Veränderung der Lage der Bande I ($\Delta\tilde{\nu}$) bei Assoziation mit Cyclopeptid **K7** (●) der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13**, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g . Die linearer Anpassung (---) wurde nur für die Merocyanine **2**, **5** und **6** vorgenommen.

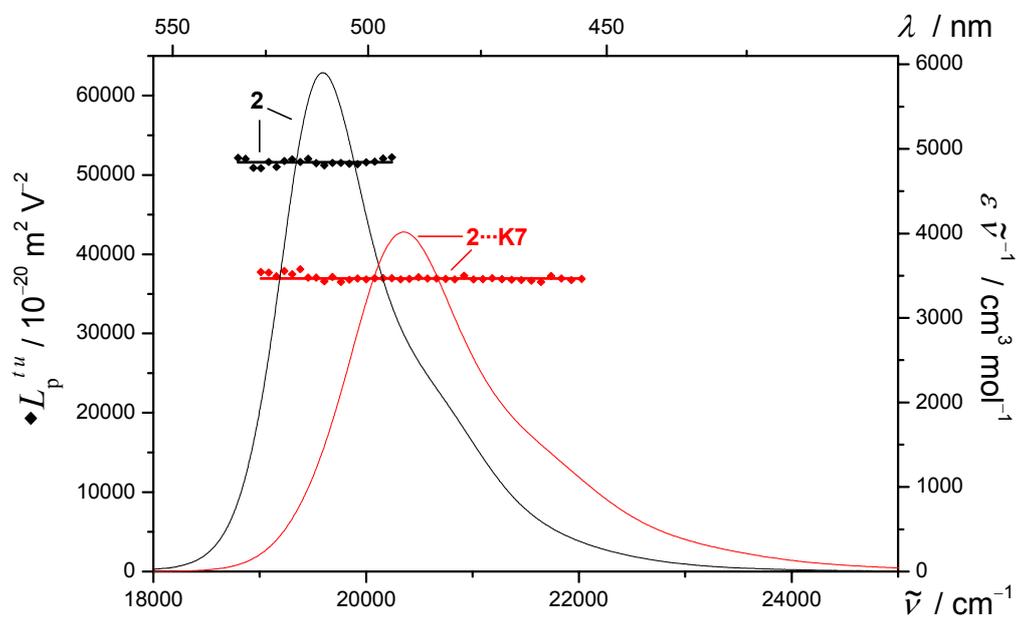


Abb. 4-315: $L_p^{l,u}$ (7: ◆; 2·K7: ◆) und UV/VIS-Spektren (7: —, 2·K7: —) der Bande I Merocyanines **2** in Mischung mit dem Cyclopeptid **K7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Nach Analyse der EOA-Spektren der Mischungen der Gast-Moleküle mit dem Cyclopeptid **K7** sind jedoch bei allen Proben kleinere bis keine Veränderungen in $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ (Tabelle 4-139), $\Delta\mu^{\parallel}$ (Tabelle 4-140) und $V^{L0/L90}$ (Tabelle 4-141) im Vergleich mit den Werten der Gast-Moleküle zu vermerken.

Tabelle 4-139: Dipolmomente des Grundzustands $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Cyclopeptid **K7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_{\text{g}}^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{K7})$ / 10^{-30} C m
2	45.3 ± 0.2	38.4 ± 0.2
3	25.7 ± 0.3	28.9 ± 0.4
4	23.3 ± 0.4	23.7 ± 0.4
13	22.2 ± 0.2	24.0 ± 0.3
5	31.5 ± 0.1	30.5 ± 0.2
6	34.4 ± 0.1	30.3 ± 0.3

Bei Gästen, welche bei Anregung eine negativer Dipoldifferenz zeigen, verkleinert sich $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ bei Wechselwirkung mit **K7**, wohingegen $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ bei den Merocyaninen mit positiven $\Delta\mu^{\parallel}$ sich vergrößert oder gleich bleibt. Diese Änderungen stehen im Kontrast zu den einheitlichen Vergrößerungen des Dipolmoments im Grundzustand bei den Assoziaten des Hamiltonrezeptors **X**⋯**7**, auf Grund der Ausbildung einer spezifischen polaren Konformation von **7**. Da die Absorptionsbande **III** des Cyclopeptids auf Grund seines großen Überschusses nicht für die Analyse zur Verfügung steht, kann keine weitere Interpretation dieser Unterschiede erfolgen.

Bei der Dipoldifferenz der Komplexe **X**⋯**K7** ist kein eindeutiger Trend festzustellen. Bei den ähnlichen Gästen **5** und **6** halbiert sich $\Delta\mu^{\parallel}$ bei Assoziation (Tabelle 4-140) fast.

Tabelle 4-140: Dipoldifferenz ($\Delta\mu^{\parallel}$) aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Cyclopeptid **K7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{K7})$ / 10^{-30} C m
2	-13.0 \pm 0.2	-12.1 \pm 0.3
3	6.2 \pm 0.3	7.0 \pm 0.5
4	23.4 \pm 0.7	23.8 \pm 0.8
13	7.2 \pm 0.2	4.3 \pm 0.5
5	-10.9 \pm 0.2	-5.6 \pm 0.3
6	-11.9 \pm 0.2	-5.7 \pm 0.5

Auch bei $V^{L0/L90}$ sind die größten Änderungen bei diesen beiden Gast-Molekülen **5** und **6** zu beobachten. Man kann davon ausgehen, dass sich der Winkel ϑ zwischen μ_g und $\Delta\mu$ durch die Komplexierung mit **K7** verändern muss. Eine genauere Interpretation dieser Unterschiede ist auf Basis der vorliegenden Daten nicht möglich (Tabelle 4-141).

Tabelle 4-141: Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Cyclopeptid **K7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K	$V^{L0/L90}(\mathbf{X})$ / 1	$V^{L0/L90}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{K7})$ / 1
2	3.43 \pm 0.01	2.78 \pm 0.01
3	2.49 \pm 0.10	2.62 \pm 0.05
4	2.80 \pm 0.01	2.71 \pm 0.01
13	2.57 \pm 0.01	3.13 \pm 0.10
5	3.05 \pm 0.01	5.59 \pm 0.07
6	3.34 \pm 0.01	5.80 \pm 0.03

Mittels UV/VIS- und EOA-Spektroskopie der Bande **I** verschiedene Gast-Molekülen in Mischungen mit der Cyclopeptide **K1** bis **K7** in Toluol bei 298 K konnte auf unterschiedliche

starke Wechselwirkungen geschlossen werden. Dabei war nur das Hexa-Cyclopeptid **K7** in der Lage im Überschuss fast alle Gast-Moleküle zu komplexieren. **K7** besitzt in Vergleich zu Hamiltonrezeptoren, auf Grund der nicht komplementären Sequenz der Wasserstoffbrücken Donoren und Akzeptoren, kleinere Bindungsaffinitäten zu Barbitursäurederivaten und die Assoziation führt nicht in allen Fällen zu einer Vergrößerung des Dipolmoments im Grundzustand. Außerdem scheint das Hexa-Cyclopeptid unterschiedliche Affinität zu Gast-Molekülen mit positiver und negativer Dipoldifferenz aufzuweisen, wie sich durch die Veränderung der Lage des CT-Übergangs zeigt. Eine Aussage über die Struktur der Komplexe **X···K7** kann auf Basis der erhalten Daten nicht getroffen werden.

4.7.10 Veränderung der Bande I eines Gast-Moleküles bei Komplexierung

Im Kapitel 4.7, S. 331ff konnte mehrfach die Veränderung der Lage und Intensität der Bande I der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** bei der Komplexbildung mit verschiedenen Rezeptoren beobachtet werden (siehe auch Anhang 7.5.18, S. 895)

Im Folgenden soll am Beispiel des Merocyanines **2** ein Vergleich zwischen den Veränderungen des CT-Übergangs bei der Solvatochromie dieses dipolaren Chromophoren und durch Wechselwirkung mit den Rezeptoren verdeutlicht werden. Abb. 4-316 zeigt die UV/VIS-Spektren des Gastes **2** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, in denen teilweise auch die Assoziation untersucht wurde:

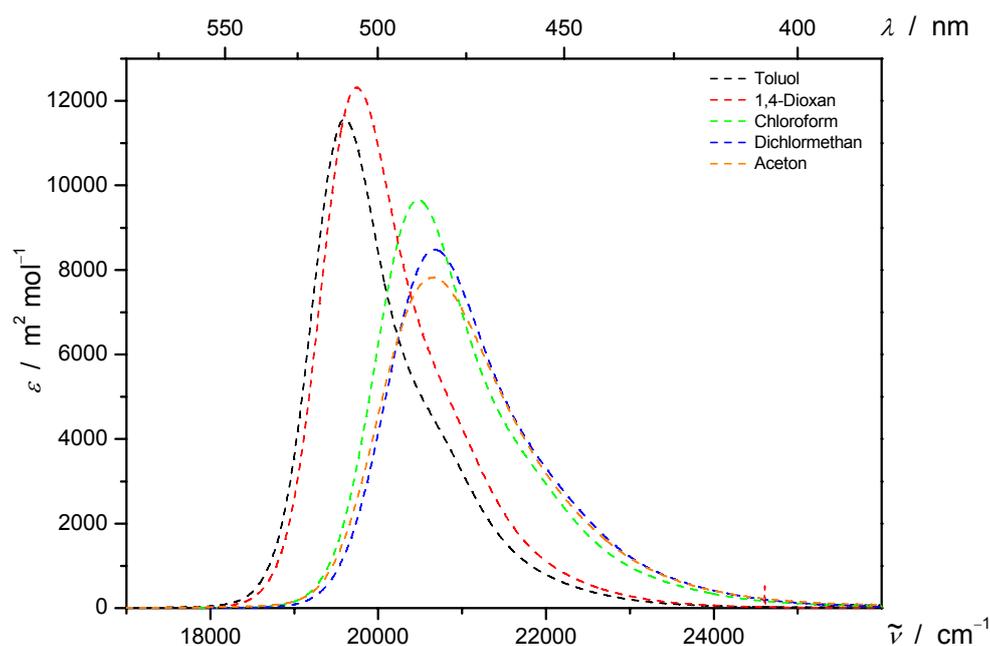


Abb. 4-316: UV/VIS-Spektren des Gast-Moleküles **2**, gemessen in Toluol (---), 1,4-Dioxan (---), Chloroform (---), Dichlormethan (---) und Aceton (---) bei 298 K.

Dazu im Vergleich stellt die Abb. 4-317 die Spektren der Assoziat des Gast **2** mit den Hamiltonrezeptoren **11**, **7**, **1**, **17**, **30**, den Bismelaminrezeptoren **24**, **25** sowie dem Hexa-

Cyclopeptid **K7** dar. Es sind Veränderungen in Intensität und Lage der CT-Bande in vergleichbarer Größe bei der Komplexbildung durch Rezeptoren wie bei unterschiedlich polaren Lösungsmitteln zu beobachten:

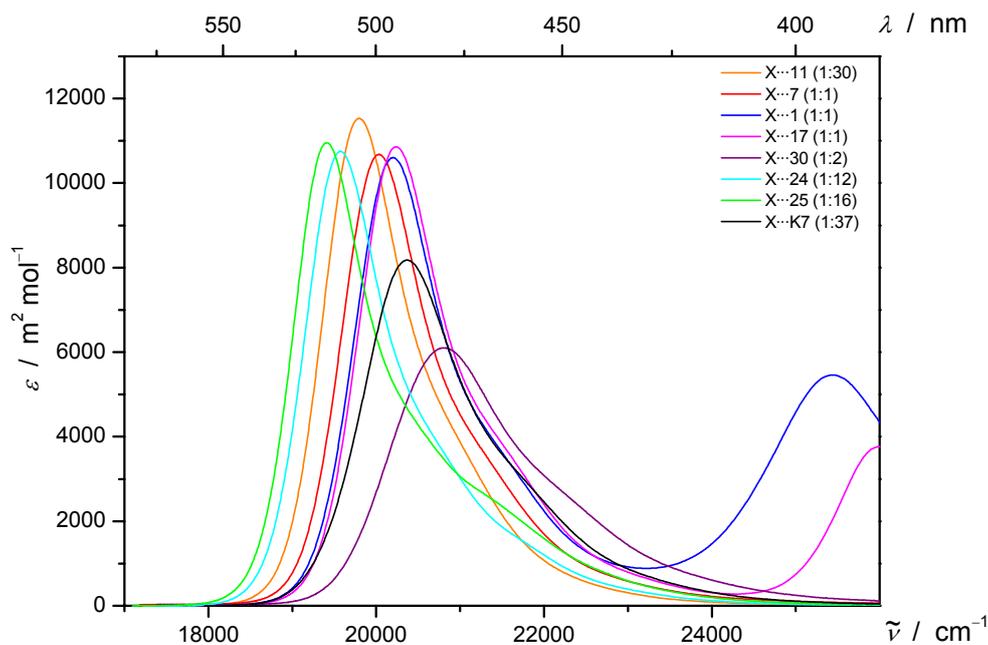


Abb. 4-317: UV/VIS-Spektren der Assoziat-Assoziat des Gast-Moleküls **2**, gemessen in Toluol mit unterschiedlichen Rezeptoren **11** (—), **7** (—), **1** (—), **17** (—), **30** (—), **24** (—), **25** (—) und **K7** (—) bei 298 K.

Quantifiziert werden diese qualitativen Änderungen in Lage, Intensität und Form der Absorptionsbanden **I** durch die charakteristischen Daten der Spektren, welche in Tabelle 4-142 zusammengestellt sind.

Während die Intensität des Übergangs μ_{ag} , mit Ausnahme des Rezeptors **30** und dem Cyclopeptid **K7**, nur kleinere Änderungen in der Größe zeigt, wie sie auch bei verschiedenen Lösungsmitteln sich finden, verändern sich ε , $\tilde{\nu}$ und $\tilde{\nu}_{1/2}$ deutlich. Mit steigender Lösungsmittelpolarität ε_r verlagert sich das Maximum der Bande **I** entsprechend der durch die Elektrochromie bestätigten negativen Dipoldifferenz $\Delta\mu$ hypsochrom, wie sich der CT-Übergang bei der Komplexbildung in Bezug auf den reinen Gast **2** in Toluol ebenfalls bei allen

Hamiltonrezeptoren bzw. dem Cyclopeptid zu größeren Wellenzahlen verschiebt. Die Wechselwirkung der Bismelaminrezeptoren hingegen führen zu einer Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Dieser Unterschied könnte durch die entgegengesetzte Orientierung der Partialmomente der Bindungsdomänen der beiden Rezeptortypen zu erklären sein (Abb. 4-306).

Tabelle 4-142: Veränderung der Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) und dessen Halbwertsbreite ($\tilde{\nu}_{1/2}$) der Bande I des Merocyanines **2**, gemessen in unterschiedlichen Lösungsmitteln bzw. durch Assoziation mit unterschiedlichen Rezeptoren **11**, **7**, **1**, **17**, **30**, **24**, **25**, und **K7** bei 298 K.

298 K Bande I	λ_{ag} / nm	$\tilde{\nu}_{\text{ag}}$ / cm^{-1}	ϵ_{max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{1/2}$ / cm^{-1}	μ_{ag} / 10^{-30}C m
2 (Aceton)	484.3	20646.9	7828.9	1876	28.4
2 (CH_2Cl_2)	483.5	20682.5	8483.7	1690	28.6
2 (CHCl_3)	488.6	20466.6	9653.1	1494	29.5
2 (Dx)	506.7	19735.5	12315.4	1330	31.7
2 (Tol)	510.0	19607.8	11567.9	1216	29.9
2 ⋯ 11	505.3	19790.2	11528.9	1253	30.2
2 ⋯ 7	499.0	20040.1	10680.9	1294	29.9
2 ⋯ 1	495.0	20202.0	10607.3	1346	29.7
2 ⋯ 17	494.0	20242.9	10860.1	1348	30.1
2 ⋯ 30	480.3	20820.3	6103.5	1956	26.0
2 ⋯ 24	510.8	19577.1	10830.2	1255	30.0
2 ⋯ 25	515.3	19406.2	10949.0	1242	31.1
2 ⋯ K7	491.1	20362.5	8179.8	1600	27.4

Die Wechselwirkung der Rezeptoren erfolgt durch die spezifische Solvataion der Akzeptor-Gruppe der Gast-Moleküle, der Barbitursäure, durch sechs Wasserstoff-brückenbindungen wie durch IR- und NMR-Spektroskopie belegt werden konnte.^[238, 269-271] Dabei verdrängen die polareren Bindungsdomänen der Rezeptoren einen Teil der für das Reaktionsfeld

verantwortlichen unpolaren Lösungsmittelmoleküle. Geht man in erster Näherung davon aus, dass die Polarisation des Gastes durch die Wasserstoffbrückenbindungen und die Partialmomente der Bindungsdomänen entsprechend einem Reaktionsfeld zu betrachten ist, dann lässt sich eine Korrelation zwischen der Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ der Absorptionsbande und dem Produkt des Dipolmoments im Grundzustand μ_g sowie der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ feststellen. In Abb. 4-318 sind die Veränderungen $\Delta\tilde{\nu}$:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{ag}}(\text{X}\cdots\text{Y}) - \tilde{\nu}_{\text{ag}}(\text{X}) \quad (12.137)$$

der Position der Bande I durch Wechselwirkung der dipolaren Merocyanine X mit den Rezeptoren Y gegen das Produkt der mittels EOA-Spektroskopie bestimmten Größen μ_g^{\parallel} und $\Delta\mu^{\parallel}$ der unkomplexierten Gast-Moleküle aufgetragen:

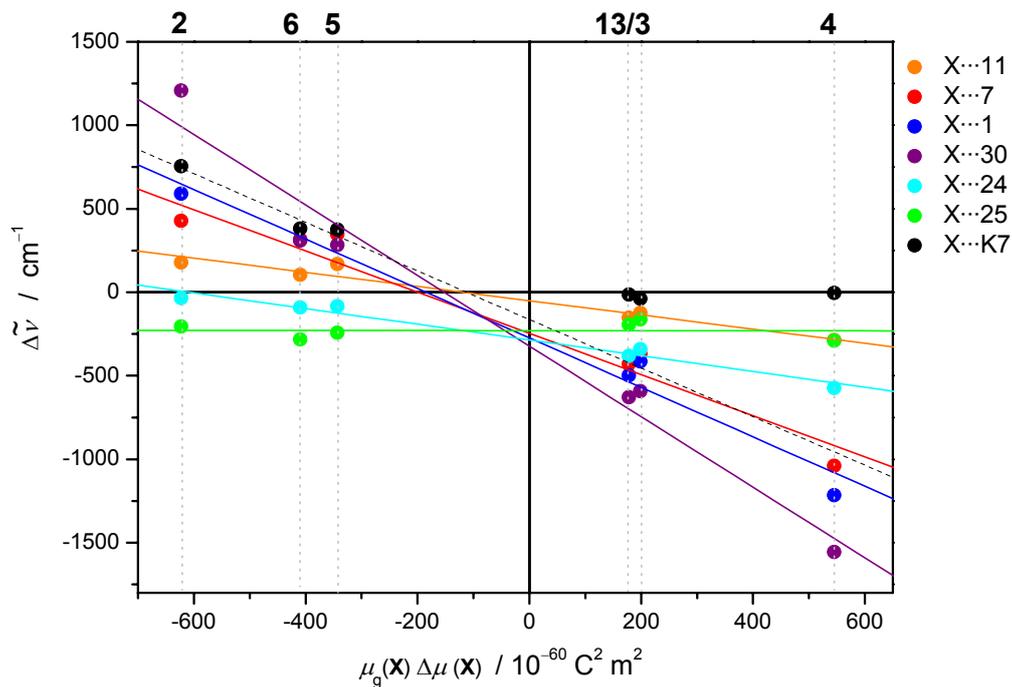


Abb. 4-318: Veränderung der Lage der Bande I ($\Delta\tilde{\nu}$) der Gast-Molekülen 2, 3, 4, 5, 6 und 13 nach Assoziation durch unterschiedlichen Rezeptoren 11 (●), 7 (●), 1 (●), 30 (●), 24 (●), 25 (●) und K7 (●), gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g .

Es lassen sich, wiederum mit Ausnahme des Cyclopeptides **K7**, näherungsweise lineare Tendenzen für jeden Rezeptor erkennen. Eine Auflistung der Steigungen und Achsenabschnitte der linearen Anpassungen der Daten für Assoziante gleicher Rezeptoren sind in Tabelle 4-143 dargestellt:

Tabelle 4-143: Ergebnisse der linearen Anpassungen einer Auftragung der Veränderung der Lage der Bande I ($\Delta\tilde{\nu}$) bei Assoziation mit unterschiedlichen Rezeptoren **11**, **7**, **1**, **30**, **24**, **25**, und **K7** und den Gast-Molekülen, gemessen in Toluol bei 298 K gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta\mu$ und des Grundzustands-dipolmoments μ_g

Toluol 298 K	Steigung / $10^{62}\text{C}^{-2}\text{m}^{-3}$	Achsenabschnitt / cm^{-1}	<i>R</i> / 1
X··11	-0.43 ± 0.04	-50.6 ± 18.4	0.98
X··7	-1.28 ± 0.13	-221.1 ± 52.8	0.98
X··1	-1.48 ± 0.18	-273.5 ± 77.5	0.99
X··30	-2.11 ± 0.19	-322.2 ± 80.2	0.98
X··24	-0.47 ± 0.04	-285.8 ± 16.1	0.99
X··25	0.00 ± 0.06	-229.7 ± 23.6	0.02
X··K7	-1.45 ± 0.32	-163.1 ± 151.4	0.98

Als Besonderheit zeigen die Assoziante mit dem Bismelaminrezeptor **25** für alle Gast-Moleküle die gleiche bathochrome Verschiebung um ca. 230 cm^{-1} , welche von der Größenordnung dem Achsenabschnitt fast aller anderen linearen Anpassungen entspricht. Der Rezeptor **11** und das Cyclopeptid **K7** zeigen dabei die größten Abweichungen, was vielleicht dadurch zu begründen ist, dass sie als einzige Wirt-Moleküle keine sechs Wasserstoffbrückenbindungen zum Gast aufbauen können. Ferner könnte dies eine Erklärung dafür sein, dass die Regressionsgerade nicht durch den Ursprung verlaufen, wie es für ein unpolares Molekül ohne Dipoldifferenz unter der Vorstellung einer Art Reaktionsfeldes der Fall sein sollte. Die Steigungen weisen ebenfalls

Unterschiede auf, obwohl dies zumindest bei den Hamiltonrezeptoren **7**, **1** und **30** auf Grund der gleichen Bindungsregion nicht der Fall sein sollte. Während sich ε_{\max} beim Komplex des Rezeptors **30** mit dem Gast **2** halbiert, vergrößert sich die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ um 60 %, was auf eine Vielzahl unterschiedlicher Spezies in Lösung hindeutet.

Mit der Polarität des Lösungsmittels nimmt die Veränderung der Bandenform des CT-Übergangs zu, bzw. die Assoziate mit dem Rezeptor **7** zeigen selbst eine Solvatochromie, wie Abb. 4-319 verdeutlicht:

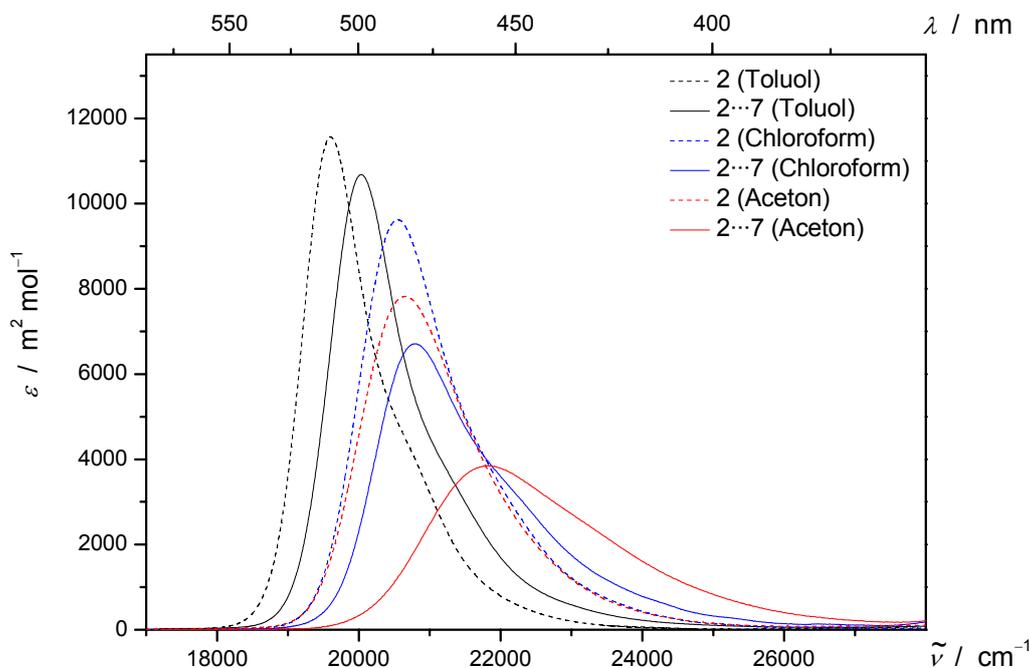


Abb. 4-319: UV/VIS-Spektren des Gast-Moleküls **2** (---) und seines Assoziates **2...7** mit dem Rezeptor **7** (—), gemessen in Toluol (---, —), Chloroform (---, —) und Aceton (---, —) bei 298 K.

Wieder zeigt sich eine Verminderung des Extinktionskoeffizienten ε_{\max} sowie eine deutliche Verbreiterung des CT-Übergangs beim Assoziat des Merocyanines **2** mit Rezeptor **7**. Allerdings nimmt trotz Vergrößerung von $\tilde{\nu}_{1/2}$ die gesamte Intensität des Übergangs μ_{ag} , mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels, bis zu 15 % ab (Tabelle 4-144):

Tabelle 4-144: Veränderung der Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) und dessen Halbwertsbreite ($\tilde{\nu}_{1/2}$) der Bande I des Merocyanines **2**, gemessen in unterschiedlichen Lösungsmitteln nach Assoziation mit Rezeptor **7** bei 298 K.

298 K Bande I	λ_{ag} / nm	$\tilde{\nu}_{\text{ag}}$ / cm^{-1}	ϵ_{max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{1/2}$ / cm^{-1}	μ_{ag} / 10^{-30} C m
2 (Toluol)	510.0	19607.8	11567.9	1216	29.9
2 ··· 7 (Toluol)	499.0	20037.3	10669.2	1291	29.9
2 (CHCl_3)	488.6	20466.6	9653.1	1494	29.5
2 ··· 7 (CHCl_3)	480.3	20795.2	6728.3	2002	26.9
2 (Aceton)	484.3	20646.9	7828.9	1876	28.4
2 ··· 7 (Aceton)	458.8	21795.6	3852.1	2938	24.1

Diese Befunde finden sich für fast alle Assoziate der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** in den untersuchten Lösungsmitteln Toluol, Chloroform und Aceton, wie sich anhand des wieder nahezu linearen Verlaufs der Veränderungen der Bandenlage gegen das Produkt $\mu_{\text{g}}^{\parallel} \Delta\mu^{\parallel}$ zeigt. Dabei sollte eigentlich die Steigung von der Polarität des Lösungsmittels abhängen, was nicht gegeben ist (Abb. 4-320).

Die Veränderungen beim Komplex in Lage, Intensität und Form der CT-Banden der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** in Wechselwirkung mit den Hamiltonrezeptoren **11**, **7**, **1**, **17**, **30**, den Bismelaminrezeptoren **24**, **25** sowie dem Hexa-Cyclopeptid **K7** in Toluol lassen sich in erster Näherungen gut durch eine Art Reaktionsfeld, welches durch die Partialmomente der Bindungsdomänen erzeugt wird, beschreiben. Die Assoziate selbst, zeigen entsprechend den Vorstellungen der Solvatochromie ebenfalls eine Verschiebung ihres Absorptionsmaximums mit steigender Polarität des Lösungsmittels.

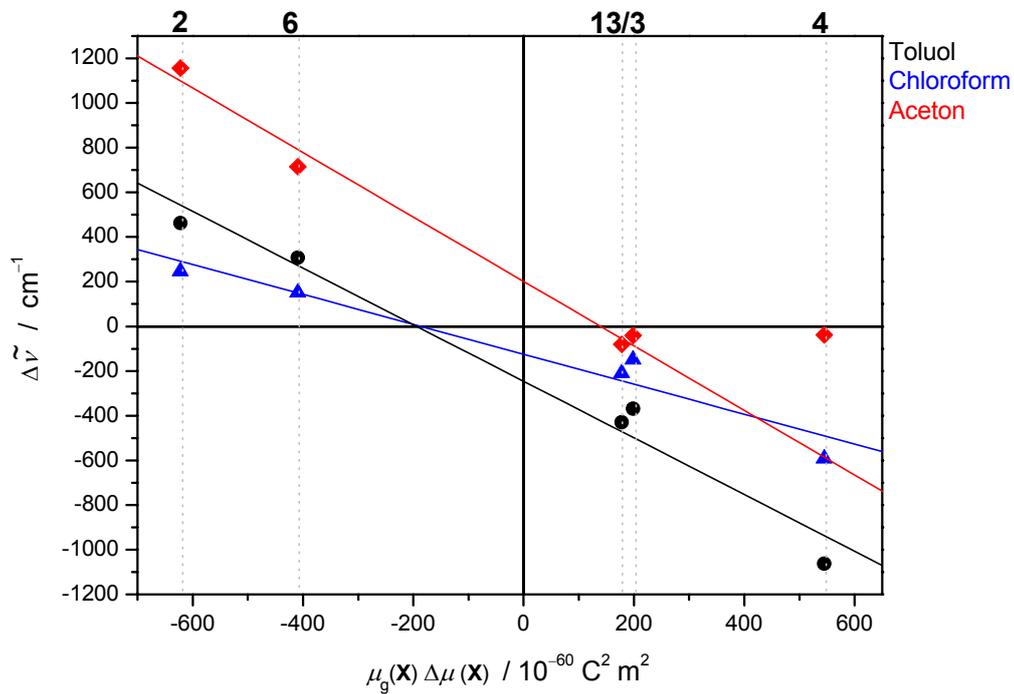


Abb. 4-320: Veränderung der Lage der Bande I ($\Delta \tilde{\nu}$) der Gast-Moleküle 2, 3, 4, 5, 6 und 13 der Assoziante mit dem Rezeptor 7, gemessen in Toluol (●, —), Chloroform (▲, —) und Aceton (◆, —) gegen das Produkt der Dipoldifferenz $\Delta \mu$ und des Grundzustandsdipolmoments μ_g .

4.8 Die Materialeigenschaften der untersuchten Verbindungen

Als Maßzahl für die Effizienz eines organischen Farbstoffes für die Verwendung in photorefraktiven bzw. elektrooptische Materialien dient u. a. die molare Kerr Gütezahl FOM_0^{Kerr} (Kapitel 2.7, S. 87). Neben dem Dipolmoment im Grundzustand μ_g bestimmen die Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ sowie die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 die Größe von FOM_0^{Kerr} . Des Weiteren ist die Gütezahl reziprok abhängig von der molaren Masse M der Verbindung, da sie die Raumerfüllung im Material widerspiegelt.

Nach einem störungstheoretischen Zwei-Niveau-Modell für eindimensionale Chromophore lässt sich eine Abschätzung der (Hyper-)Polarisierbarkeiten vornehmen, wobei die Lage des kurzwelligsten Übergangs, sein Dipolübergangsmoment μ_{ag} , sowie die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ zwischen Grund- und Franck-Condon Anregungszustand eingehen (Kapitel 2.7.1, S. 88).

Aus dem UV/VIS-Spektrum lassen sich λ_{ag} und μ_{ag} bestimmen. Die Analyse der Elektrochromie liefert μ_g^{\parallel} und $\Delta\mu^{\parallel}$, so dass mit Hilfe dieser Größen einer Verbindung ein Wert für β_0 und $\delta\alpha_0$, und demzufolge auch die Gütezahl F_0^{Kerr} , abgeschätzt werden kann.

Als Schwerpunkt dieser Arbeit wurden die Veränderungen der optischen und elektrooptischen Größen der Merocyanine **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** in Wechselwirkung mit einer Vielzahl unterschiedlicher Rezeptoren untersucht. Die Komplexierung eines Gast-Moleküles erfolgte dabei durch die Ausbildungen von bis zu sechs Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wirt-Molekül. Die auftretenden Veränderungen des langwelligsten Übergangs des Merocyanines nach der Komplexierung wurden bereit in Kapitel 4.7.10, S. 617 unter dem Gesichtspunkt einer spezifischen Solvation diskutiert. Wie sich entsprechend die elektrooptischen Größen beeinflussen lassen, wird im Folgenden anhand der Merocyanine **2** und **4** erläutert. Diese beiden Gast-Moleküle wurden für die Diskussion ausgewählt, da sie die Vertreter mit größter positiver (**4**) bzw. negativen (**2**) Dipoldifferenz der Serie sind. In den Abb. 4-321 und Abb. 4-322 sind die Dipolmomente μ_g^{\parallel} und Dipoldifferenzen $\Delta\mu^{\parallel}$ dieser Merocyanine sowie ihrer Assoziante mit den Rezeptoren **K7**, **24**, **25**, **30**, **11**, **7** und **1** dargestellt.

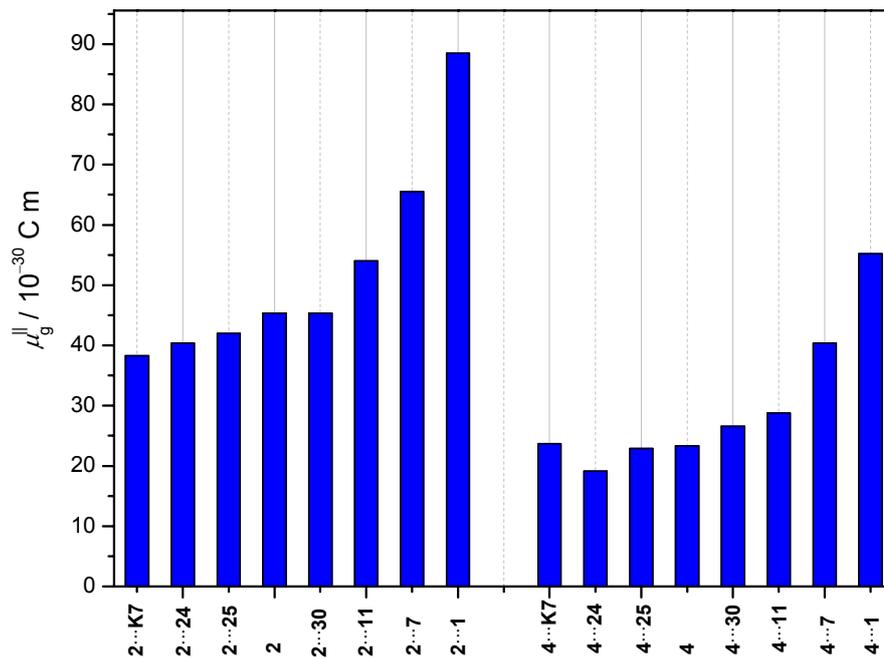


Abb. 4-321: Dipolmoment des Grundzustands μ_g^{\parallel} der Merocyanine 2 und 4 sowie ihrer Assoziat.

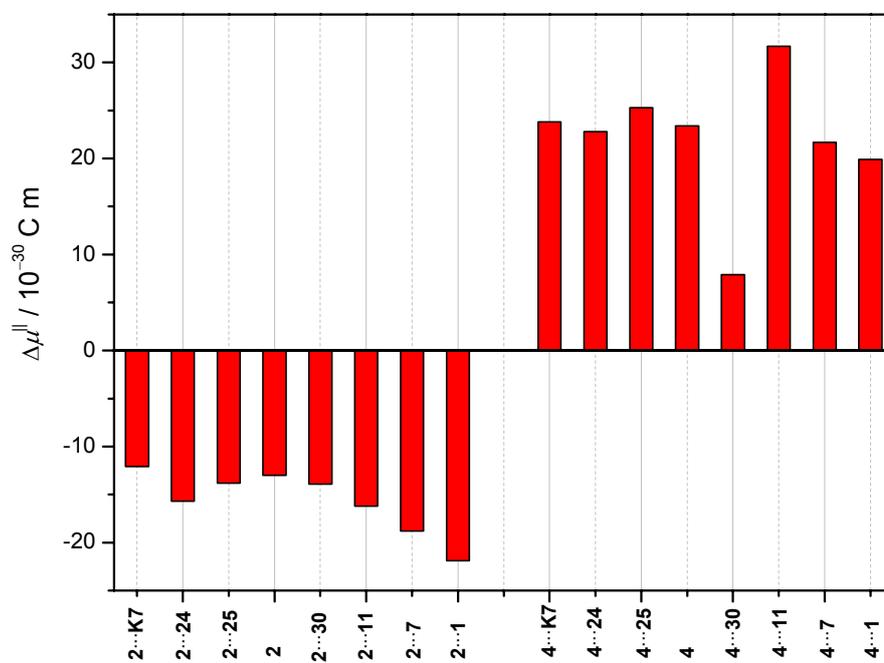


Abb. 4-322: Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ der Merocyanine 2 und 4 sowie ihrer Assoziat.

Während bei den Assoziaten der Rezeptoren **K7**, **24** und **25** das Dipolmoment im Grundzustand $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ gleich bleibt oder sich etwas verkleinert, vergrößert sich $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ bei den Komplexen der Rezeptoren **30**, **11**, **7** und **1** bis auf mehr als das Doppelte der unkomplexierten Merocyanine. Diese Veränderungen resultieren aus der Polarisierung des Gast-Moleküles sowie die Orientierungen der Partialmomente der Bausteine im Komplex. Ausführlich wurde dieser Prozess bei den Hamiltonrezeptoren (vgl. Kapitel 4.7.4.1, S. 421ff) diskutiert, da hier die Ausbildung einer spezifischen polaren Rezeptor-Konformation nachgewiesen werden konnte.

Die Dipoldifferenz $\Delta\mu^{\parallel}$ (Abb. 4-322) ändert sich mit Ausnahme des Komplexes **4**··**30**, wie auch das Dipolübergangsmoment μ_{ag} (Abb. 4-323) im Vergleich zu den freien Gast-Molekülen nur wenig (vgl. Kapitel 4.7.10, S. 617). Demzufolge ist davon auszugehen, dass der Chromophor des Merocyanines im Aggregat seine elektronischen Eigenschaften kaum ändert.

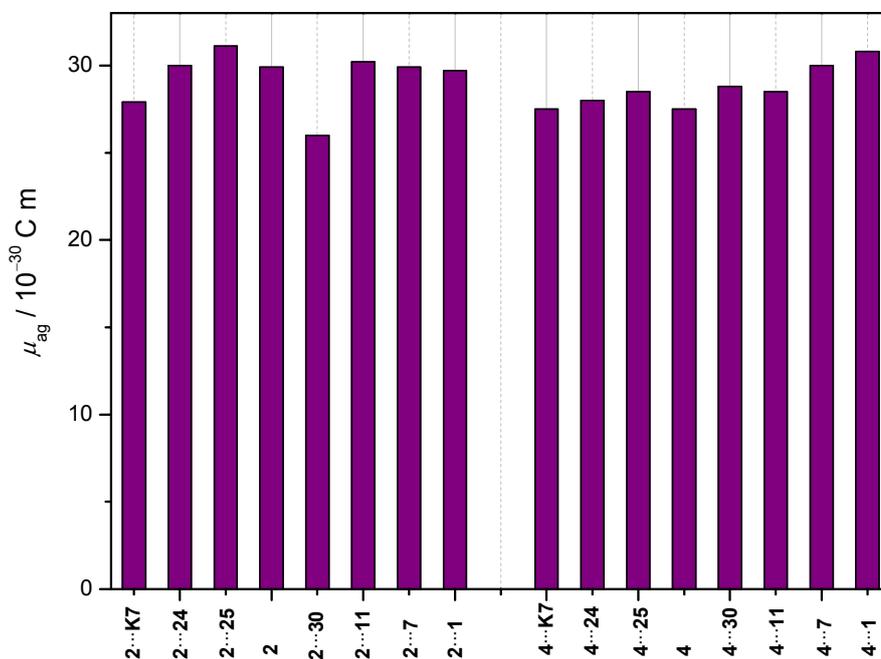


Abb. 4-323: Dipolübergangsmoment μ_{ag} der Merocyanine **2** und **4** sowie ihrer Assoziante.

Auf Grund der geringen Veränderungen von $\Delta\mu^{\parallel}$ und μ_{ag} lässt sich auch keine großen Unterschiede, mit Ausnahme von **4**–**30**, beim Parameter c^2 feststellen (Abb. 4-324). Während jedoch bei den Aggregaten von **2** sich c^2 immer vergrößert, ist bei **4** durch die Rezeptor **25** und **11** auch eine Verkleinerung zu erreichen.

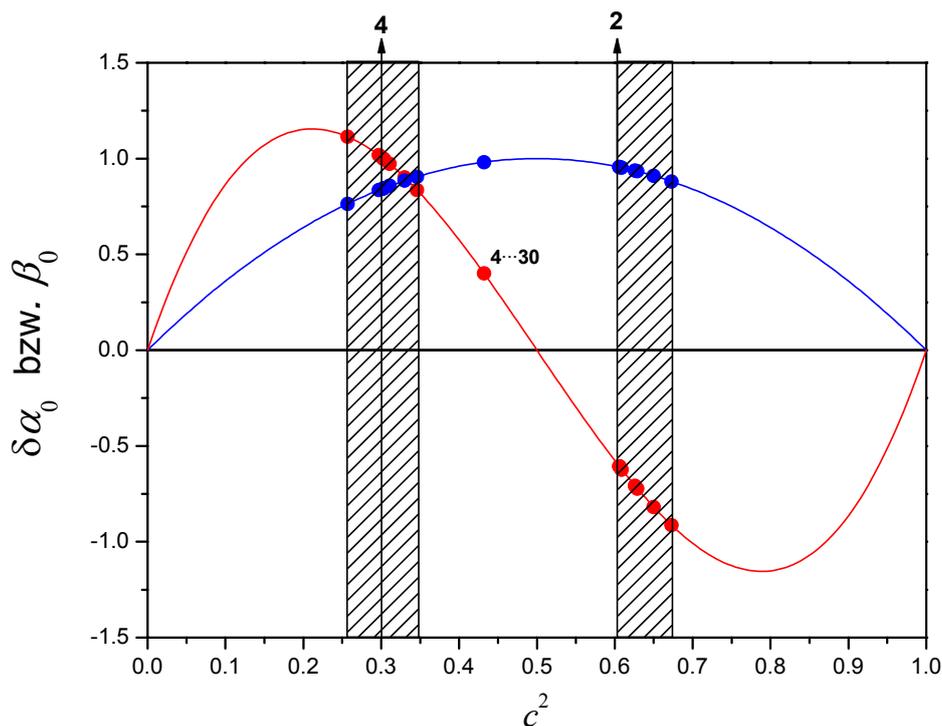


Abb. 4-324: Parameter c^2 der Merocyanine **2** und **4** sowie ihrer Assoziare.

Obwohl alle Absorptionen einer Spezies in die Berechnung der (Hyper-)Polarisierbarkeiten $\delta\alpha_0$ und β_0 eingehen, wird die folgende Diskussion auf der Basis des langwelligsten Übergangs geführt, der die größten Beiträge liefert. Wortmann et al.^[26, 272, 273] haben gezeigt, dass für Verbindungen vom Typ der Merocyanine durch den langwelligsten Übergang der wesentliche Teil der Hyperpolarisierbarkeit erfasst wird.^[204]

Entsprechend den kleinen Unterschieden von λ_{ag} , μ_{ag} und $\Delta\mu^{\parallel}$ zwischen den Gast-Molekülen und ihren Aggregaten ergeben sich auch kaum Veränderungen in $\delta\alpha_0$ und β_0 im

Rahmen des Zwei-Niveau-Modells (Abb. 4-325, Abb. 4-326). Wieder zeigen die Komplexe $X \cdots 30$ als einzige deutlichere Abweichungen - $2 \cdots 30$ in $\delta\alpha_0$ und $4 \cdots 30$ in β_0 . Die Effizienz der Aggregate wäre demzufolge nicht größer als die der Merocyanine.

Ganz anders fällt jedoch der Vergleich der Beiträge der Orientierungsverstärkung ($\sim \mu_g^2 \delta\alpha_0$) (Abb. 4-327) und des linear elektrooptischen Effekts ($\sim \mu_g \beta_0$) (Abb. 4-328) zur Gütezahl FOM_0^{Kerr} aus, die auch wesentlich für den Prozess im Polymer sind.

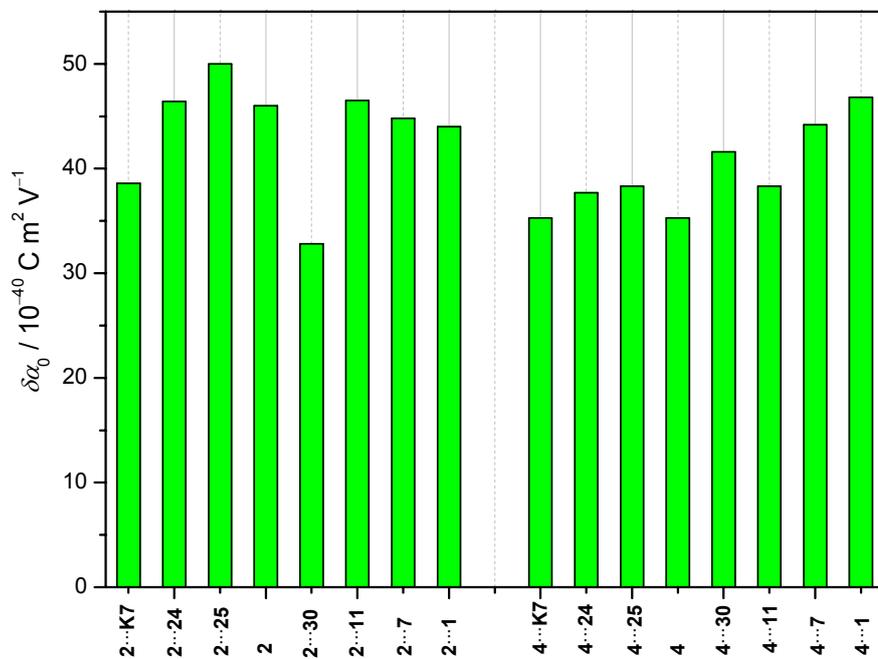


Abb. 4-325: Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ der Merocyanine 2 und 4 sowie ihrer Assoziante.

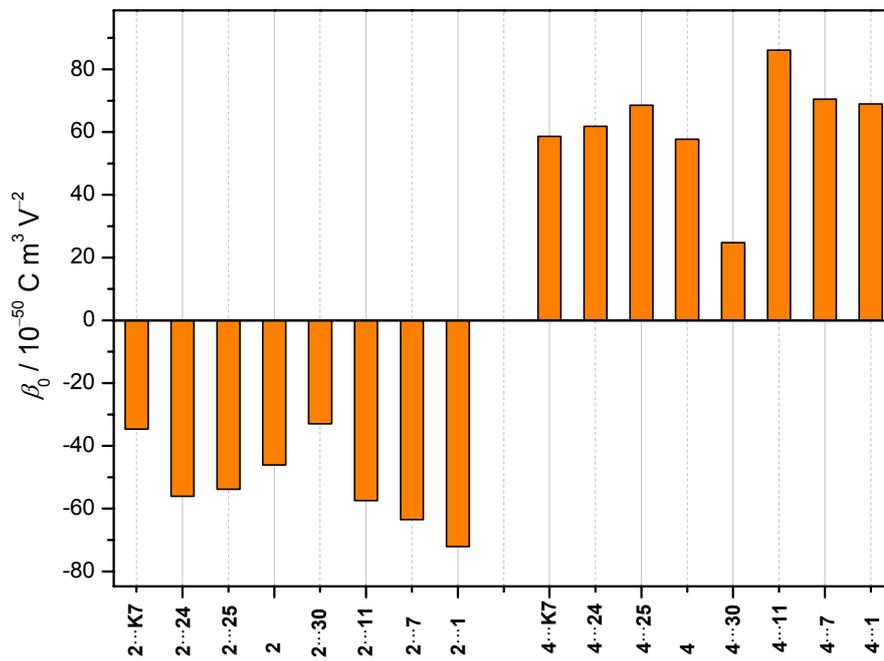


Abb. 4-326: Hyperpolarisierbarkeit β_0 der Merocyanine 2 und 4 sowie ihrer Assoziat.

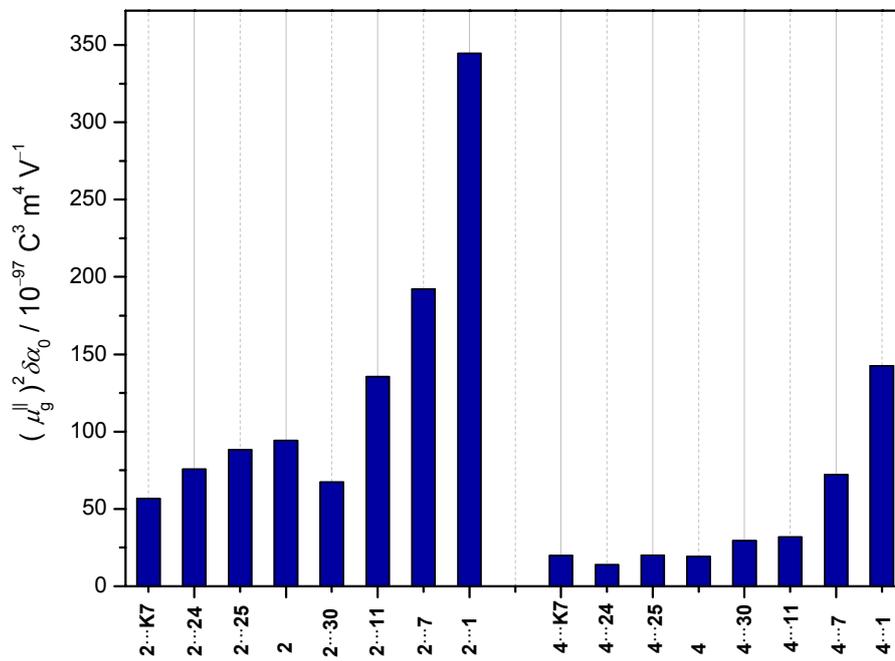


Abb. 4-327: Beitrag der Orientierungsverstärkung $\mu_g^2 \delta \alpha_0$ der Merocyanine 2 und 4 sowie ihrer Assoziat zur Effizienz.

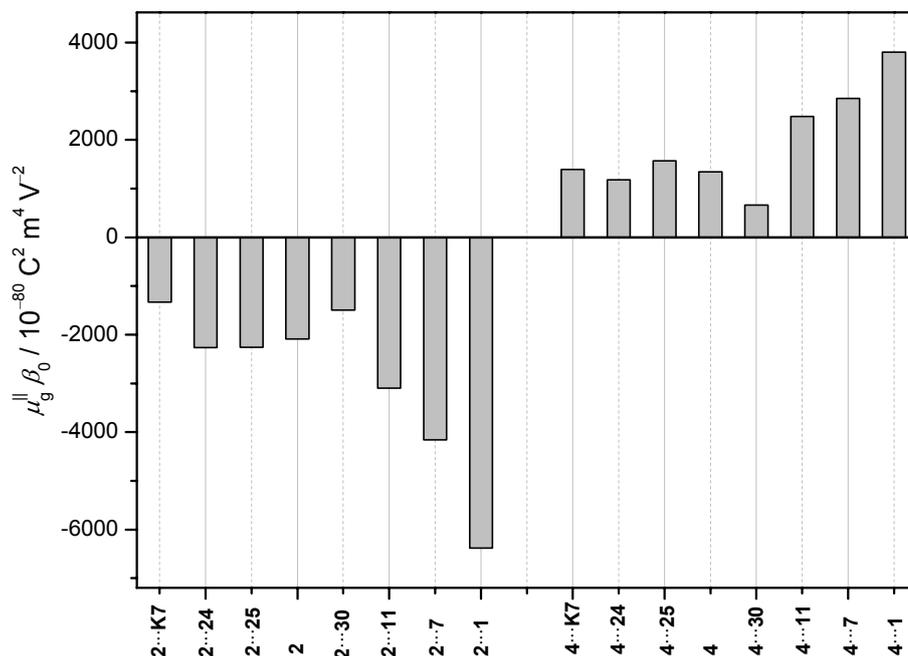


Abb. 4-328: Beitrag des elektrooptischen Effekts $\mu_g^{\parallel} \beta_0$ der Merocyanine **2** und **4** sowie ihrer Assoziat zur Effizienz.

Auf Grund der linearen bzw. quadratischen Abhängigkeit dieser beiden Beiträge vom Dipolmoment im Grundzustand μ_g^{\parallel} , verändern sich FOM_0^{Kerr} entsprechend den Änderungen von μ_g^{\parallel} (Abb. 4-321) ebenfalls bis auf mehr als den doppelten Wert von $\delta\alpha_0$ und β_0 .

Abgeschwächt wird diese Steigerung der Effizienz allerdings durch die größeren Massen der Assoziat im Gegensatz zu den Merocyaninen, wie sich beim Vergleich der Gütezahl zeigt (Abb. 4-329).

Dabei wurde die gesamte molare Masse M , inklusiver der langen Alkyl-Ketten, der Komplexe berücksichtigt. Dennoch ist eine Vergrößerung, zumindest bei den Aggregaten der Hamiltonrezeptoren **7** und **1**, festzustellen. Hinzu kommt, dass die hoch dipolaren Komplexe zum einen im Gegensatz zu Merocyaninen (vgl. **PYOP**^{[39-41])} mindestens 30 % größere Dipolmomente

im Grundzustand aufweisen und zum anderen keinerlei Anzeichen der antiparallelen Dimerisierung zeigen, die die Effizienz am deutlichsten im Material beeinträchtigt.

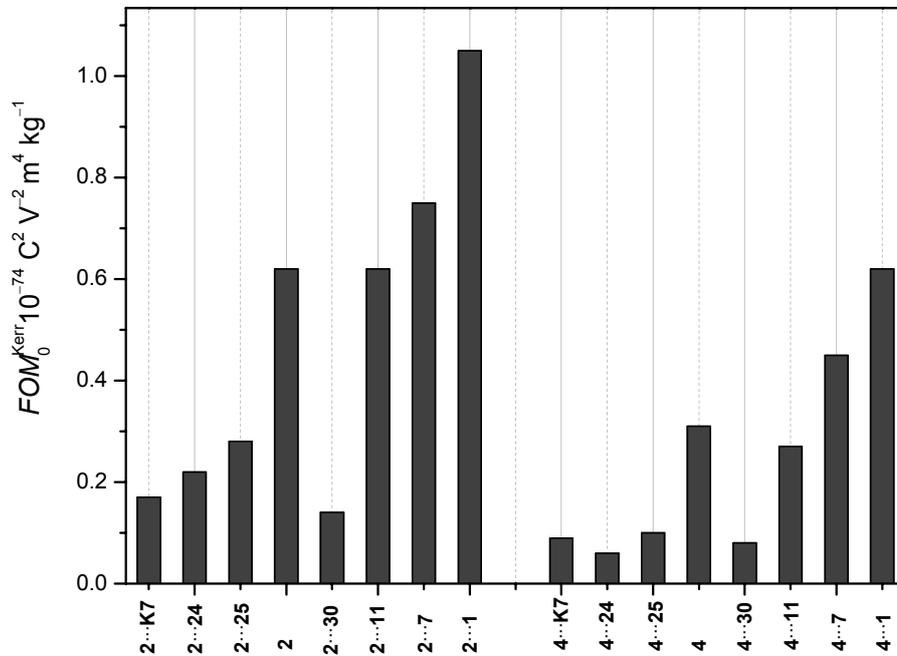


Abb. 4-329: Kerr Gütezahl FOM_0^{Kerr} der Merocyanine **2** und **4** sowie ihrer Assoziante.

Es kann somit abschließend festgestellt werden, dass die Orientierung dipolarer Merocyanine durch Aggregation mit spezifischen Rezeptoren eine weitere Möglichkeit bietet effiziente Materialien zu erhalten. Dies stellt eine Erweiterung der von Wortmann und Würthner eingehend untersuchte Struktur-Wirkung Beziehung^[14, 26, 88-91] durch Wahl der Donor- bzw. Akzeptor-Gruppe und des sie verbrückenden π -Systems dar.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten einhundert und zwanzig verschiedene Moleküle bzw. Komplexe in unterschiedlichen Lösungsmitteln durch UV/VIS- bzw. EOA-Spektroskopie charakterisiert werden. Ihre Eigenschaften in Hinblick auf ihre Effizienz soll an dieser Stelle nicht ausführlich diskutiert werden. Vielmehr soll dem interessierten Leser ein Überblick über die bestimmten molekularen Größen gegeben werden. Anhand der Abb. 4-330 wird im Vergleich mit

dem idealisierten Verlauf der (Hyper-)Polarisierbarkeiten gegenüber dem Parameter c^2 die Vielfalt der untersuchten Verbindungen veranschaulicht.

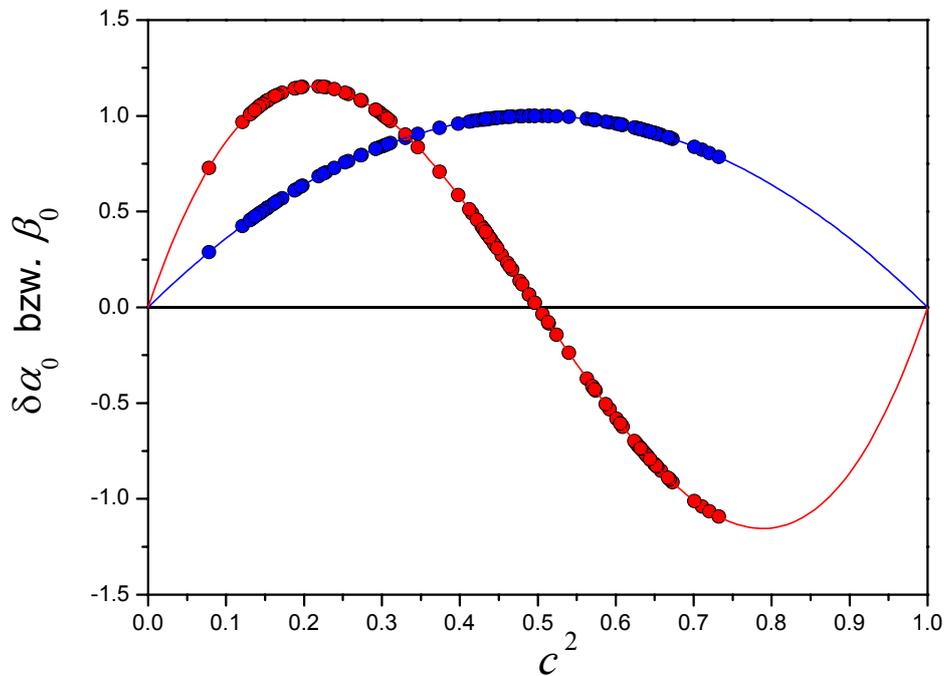


Abb. 4-330: Position (●) aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen in Bezug auf den Parameter c^2 , verdeutlicht durch die idealisierten Kurven der Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ (●, —) und der Hyperpolarisierbarkeit β_0 (●, —).

In Tabelle 4-145 sind alle Werte, der in Lösung vermessenen Verbindungen, auf die Gasphase korrigiert und in SI-Einheiten aufgelistet. Ein graphischer Vergleich von μ_g^{\parallel} (Abb. 4-331), $\Delta\mu^{\parallel}$ (Abb. 4-332), $\delta\alpha_0$ (Abb. 4-333) und β_0 (Abb. 4-334) findet sich auf den folgen Seiten.

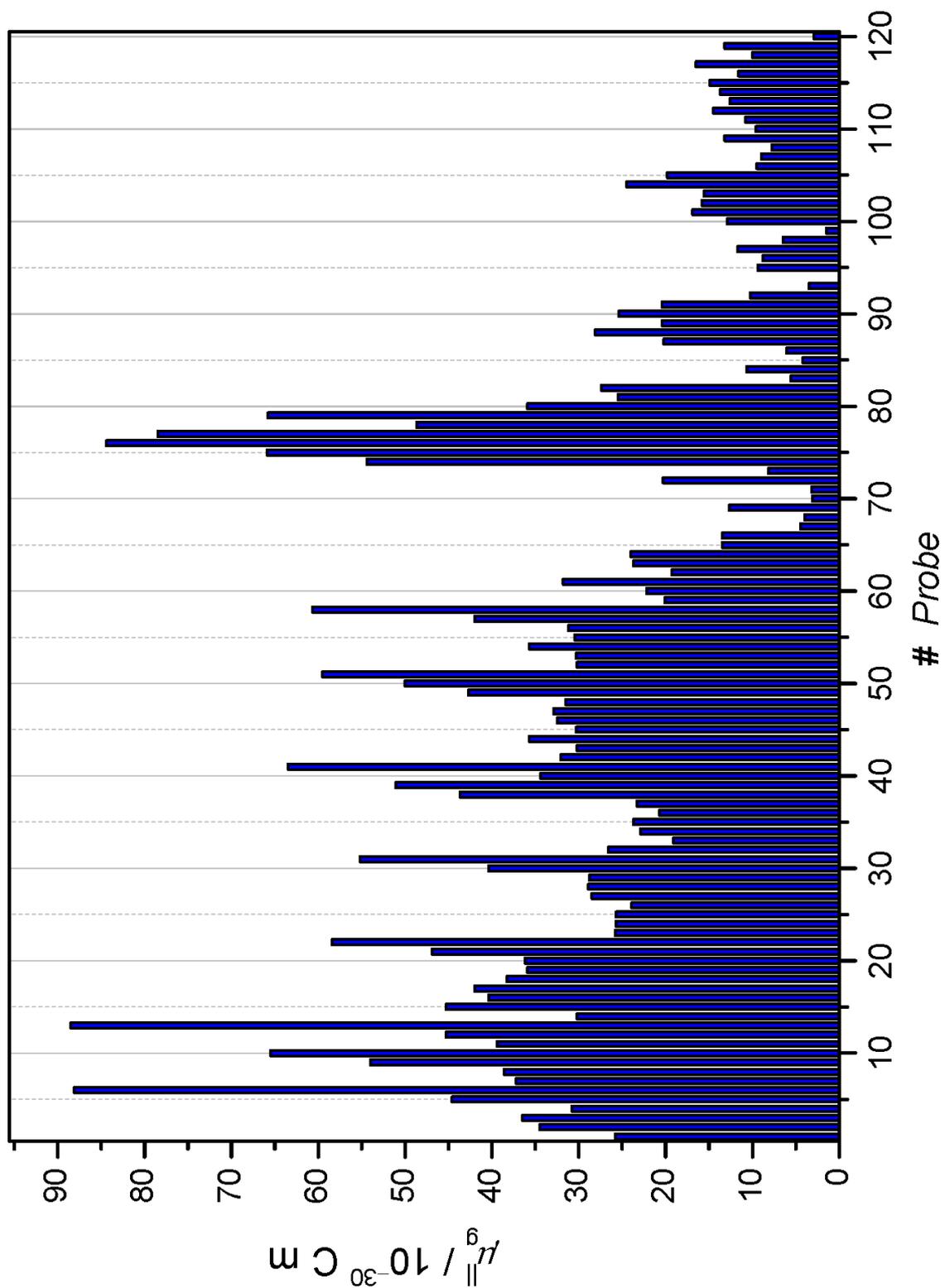


Abb. 4-331: Dipolmoment des Grundzustands μ_g^0 korrigiert auf die Gasphase aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen im Vergleich (Tabelle 4-145).

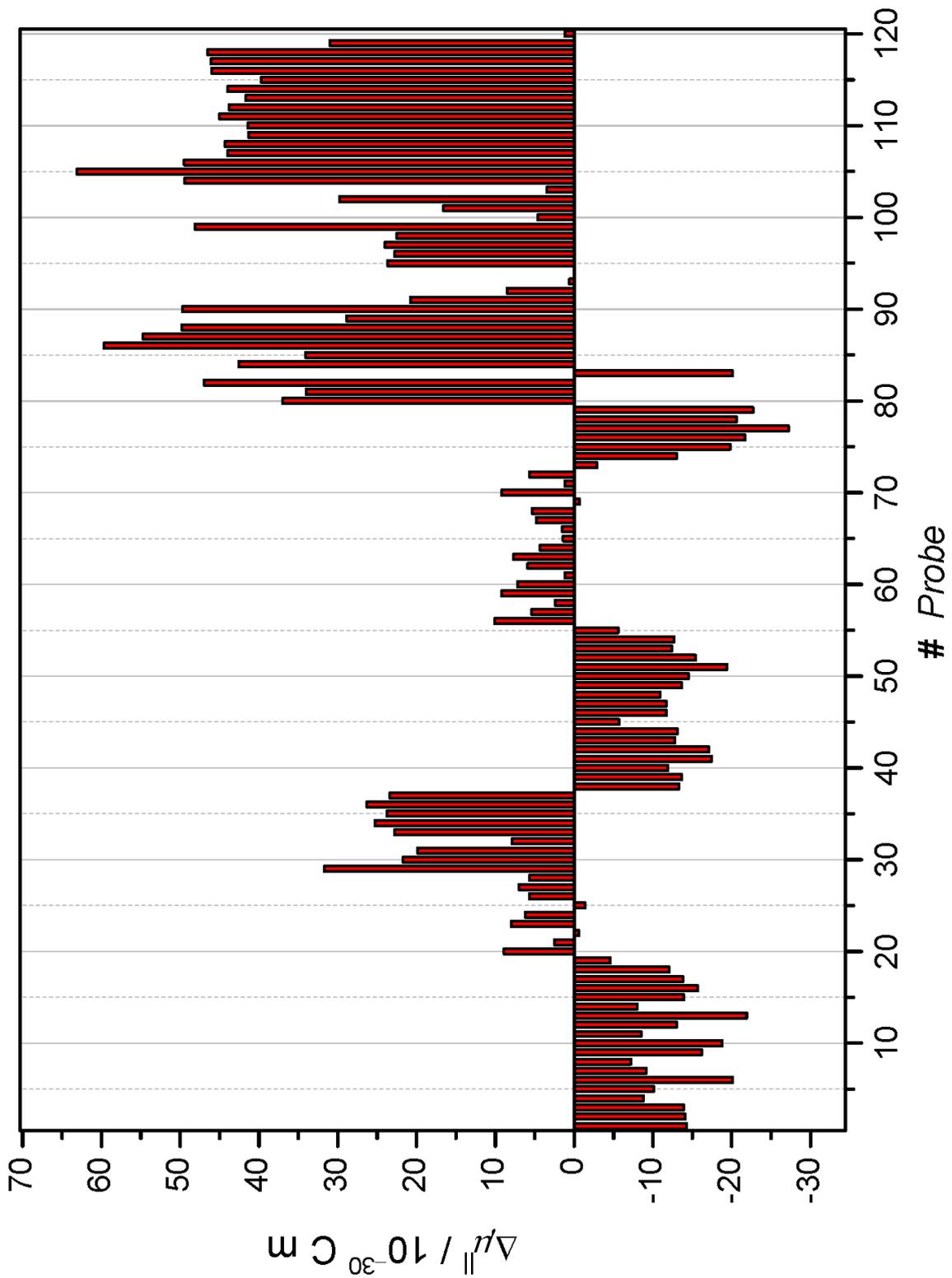


Abb. 4-332: Dipoldifferenz $\Delta\mu_{||}$ korrigiert auf die Gasphase aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen im Vergleich (Tabelle 4-145).

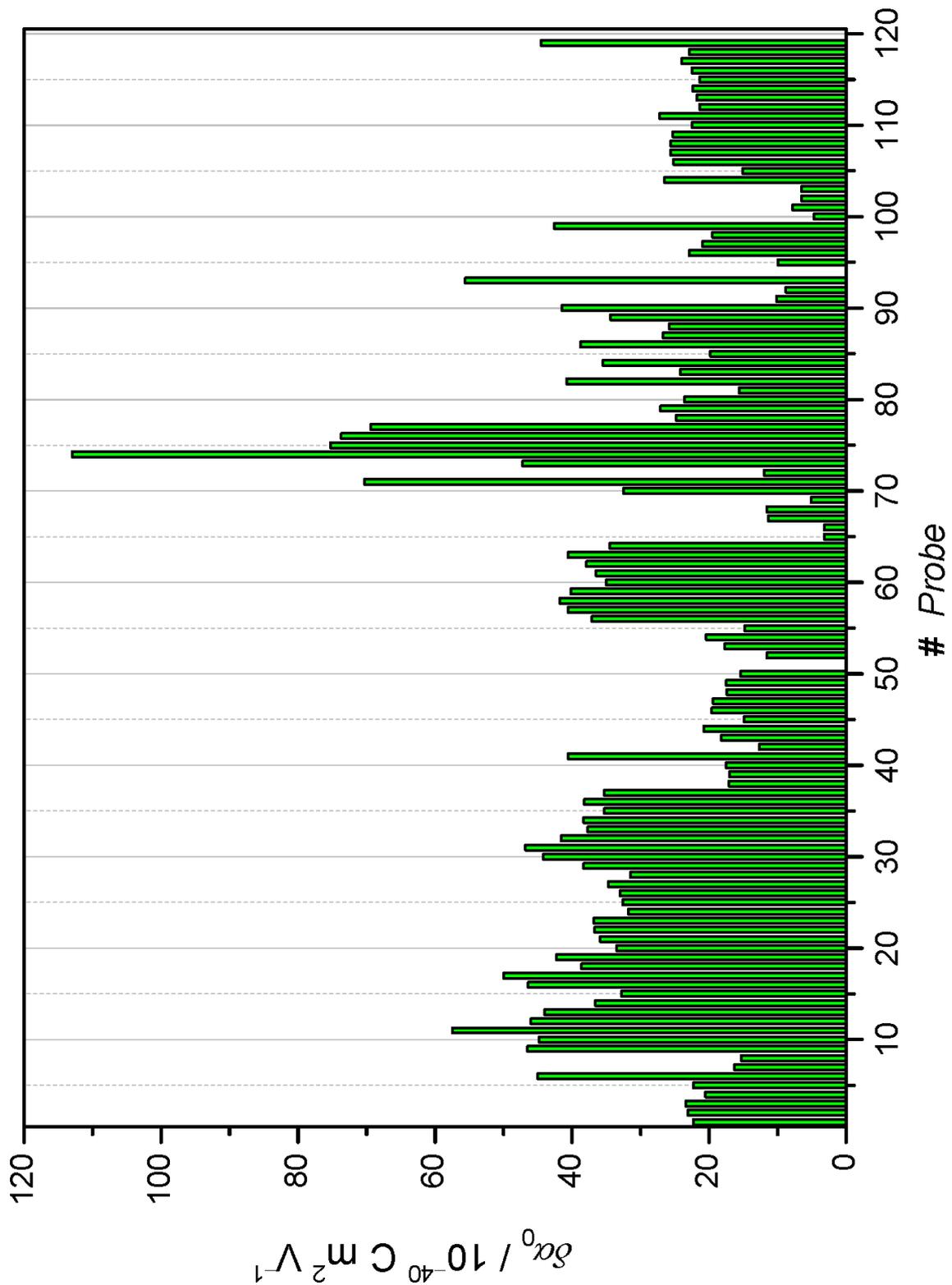


Abb. 4-333: Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ korrigiert auf die Gasphase aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen im Vergleich (Tabelle 4-145).

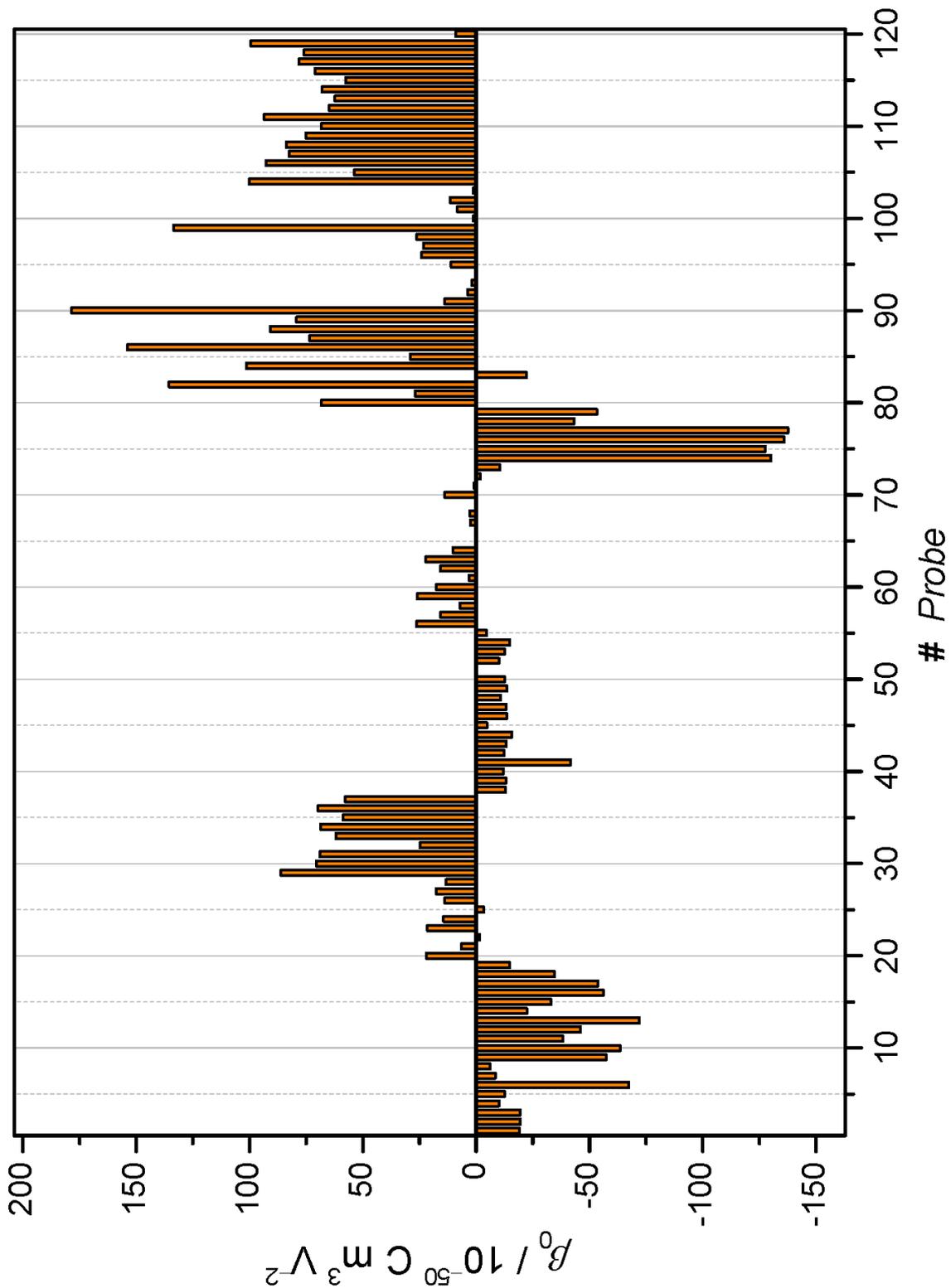


Abb. 4-334: Hyperpolarisierbarkeit β_0 korrigiert auf die Gasphase aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen im Vergleich (Tabelle 4-145).

Tabelle 4-145: Die auf die Gasphase korrigierten molekularen Größen die durch die Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen bestimmt werden konnten.

#	Vbg.	LSM	λ_{ag}	ε_{max}	μ_{ag}	μ_g^{\parallel}	$\Delta\mu^{\parallel}$	c^2	$\delta\alpha_0$	β_0	FOM	$\mu_g^{\parallel}\beta_0$
1	1	TOL	396.2	5373.2	23.6	25.8	-14.3	0.645	22.3	-19.1	0.08	-491.9
2	15...1	TOL	395.8	5600.2	24.1	34.5	-14.1	0.641	23.1	-19.5	0.12	-674.6
3	19b...1	TOL	395.7	5705.4	24.2	36.5	-13.9	0.638	23.4	-19.5	0.13	-709.8
4	17	TOL	369.6	3710.8	23.5	30.8	-8.8	0.592	20.5	-10.1	0.13	-311.3
5	19b...17	TOL	370.4	4199.5	24.5	44.6	-10.1	0.601	22.3	-12.6	0.19	-561.1
6	2...17	TOL	494.0	10860.1	30.1	88.1	-20.1	0.658	45.0	-67.4	1.16	-5937.4
7	27	DCM	371.2	3537.3	20.9	37.2	-9.2	0.608	16.3	-8.5	0.31	-314.5
8	27	TOL	366.2	2954.7	20.4	38.6	-7.2	0.587	15.3	-6.1	0.32	-234.8
9	2...11	TOL	505.3	11528.9	30.2	54.0	-16.2	0.629	46.5	-57.4	0.62	-3096.6
10	2...7	TOL	499.0	10680.9	29.9	65.5	-18.8	0.650	44.8	-63.5	0.75	-4159
11	2-Me	TOL	521.5	14277.6	33.1	39.4	-8.5	0.563	57.5	-38.4	0.98	-1513.2
12	2	TOL	510.0	11567.9	29.9	45.3	-13	0.606	46.0	-46.1	0.62	-2086.6
13	2...1	TOL	495.0	10607.3	29.7	88.5	-21.9	0.673	44.0	-72.1	1.05	-6382.7
14	2...10	TOL	509.4	7748.7	26.7	30.2	-8.0	0.574	36.6	-22.4	0.15	-677.3
15	2...30	TOL	480.3	6103.5	26.0	45.3	-13.9	0.629	32.8	-33.0	0.14	-1495.7
16	2...24	TOL	510.8	10830.2	30.0	40.4	-15.7	0.626	46.4	-56.1	0.22	-2268.1
17	2...25	TOL	515.3	10949	31.1	42.0	-13.8	0.609	50.0	-53.8	0.28	-2258.1
18	2...K7	TOL	491.1	8179.8	27.9	38.3	-12.1	0.606	38.6	-34.7	0.17	-1327.9
19	2...K4	TOL	504.0	8416.9	28.9	35.9	-4.6	0.54	42.3	-14.8	0.16	-532.1
20	3...11	TOL	484.1	9725.6	26.2	36.2	8.9	0.416	33.5	21.9	0.34	793.0
21	3...7	TOL	489.9	10672.3	27.0	46.9	2.5	0.477	35.9	6.6	0.46	309.5
22	3...1	TOL	491.0	11044.4	27.3	58.4	-0.6	0.506	36.7	-1.6	0.51	-96.0
23	3-Me	TOL	482.4	10801.1	27.5	25.8	8.0	0.428	36.8	21.5	0.33	554.4
24	3	TOL	481.6	9772.6	25.6	25.7	6.2	0.44	31.8	14.4	0.30	370.0
25	3...30	TOL	495.3	8223.9	25.6	25.7	-1.4	0.514	32.6	-3.4	0.05	-88.1
26	3...24	TOL	489.2	10152.9	25.9	23.9	5.7	0.446	33.0	13.8	0.08	330.2
27	3...25	TOL	485.0	10759.5	26.7	28.5	7.0	0.435	34.7	17.7	0.13	506.1
28	3...K7	TOL	482.1	9268.4	25.5	28.9	5.7	0.444	31.5	13.2	0.11	381.3
29	4...11	TOL	469.0	7215.2	28.5	28.8	31.7	0.257	38.3	86.1	0.27	2478.8
30	4...7	TOL	486.2	9083.0	30.0	40.4	21.7	0.330	44.2	70.5	0.45	2850.9
31	4...1	TOL	490.4	10293.4	30.8	55.2	19.9	0.346	46.8	69.0	0.62	3802.8
32	4...30	TOL	498.7	7896.3	28.8	26.6	7.9	0.432	41.6	24.7	0.08	659.3
33	4...24	TOL	475.4	7931.0	28.0	19.1	22.8	0.311	37.7	61.8	0.06	1177.7
34	4...25	TOL	469.1	7822.5	28.5	22.9	25.3	0.297	38.3	68.6	0.10	1572.6
35	4...K7	TOL	462.9	7249.2	27.5	23.7	23.8	0.302	35.3	58.7	0.09	1392.8

#	Vbg.	LSM	λ_{ag}	ε_{max}	μ_{ag}	μ_g^{\parallel}	$\Delta\mu^{\parallel}$	c^2	$\delta\alpha_0$	β_0	FOM	$\mu_g^{\parallel}\beta_0$
36	4-Me	TOL	459.1	7600.1	28.8	20.7	26.3	0.292	38.2	69.7	0.25	1440.3
37	4	TOL	462.8	7412.9	27.5	23.3	23.4	0.304	35.3	57.7	0.31	1346.6
38	6...11	TOL	377.7	4864.2	21.2	43.7	-13.3	0.650	17.1	-13.0	0.24	-568.2
39	6...7	TOL	374.7	5018.8	21.2	51.1	-13.7	0.653	17.0	-13.2	0.25	-674.0
40	6	TOL	379.2	5106.9	21.4	34.4	-11.9	0.634	17.5	-12.0	0.28	-411.7
41	6...1	TOL	389.2	7695.4	-	63.5	-17.5	-	-	-	-	-
42	6...30	TOL	374.8	3664.0	18.4	32.1	-17.1	0.711	12.7	-12.3	0.03	-396.2
43	6...24	TOL	380.5	5132.7	21.8	30.2	-12.8	0.641	18.2	-13.4	0.06	-404.3
44	6...25	TOL	383.3	5857.4	23.2	35.7	-13.1	0.636	20.8	-15.8	0.11	-563.7
45	6...K7	TOL	373.8	4024.0	19.9	30.3	-5.7	0.571	14.9	-4.8	0.05	-146.7
46	6-Bu	TOL	388.1	5361.9	22.4	32.5	-11.7	0.627	19.6	-13.5	0.21	-437.9
47	5-Bu	TOL	386.7	5327.1	22.3	32.9	-11.7	0.627	19.4	-13.3	0.19	-436.5
48	5	TOL	378.2	5097.4	21.3	31.5	-10.9	0.624	17.4	-10.8	0.20	-341.2
49	5...11	TOL	375.8	5048.9	21.5	42.7	-13.7	0.652	17.5	-13.6	0.21	-580.0
50	5...7	TOL	373.3	4619.0	20.2	50.0	-14.5	0.669	15.4	-12.6	0.20	-631.1
51	5...1	TOL	391.5	7166.3	-	59.5	-19.4	-	-	-	-	-
52	5...30	TOL	374.2	3383.2	17.5	30.2	-15.4	0.701	11.6	-10.1	0.02	-305.6
53	5...24	TOL	379.4	4927.8	21.5	30.3	-12.4	0.639	17.7	-12.6	0.06	-380.3
54	5...25	TOL	381.7	5801.5	23.1	35.7	-12.7	0.632	20.4	-14.9	0.11	-532.1
55	5...K7	TOL	372.9	4011.5	19.9	30.5	-5.6	0.570	14.8	-4.7	0.05	-143.3
56	13...11	TOL	466.3	8072.9	28.1	31.2	10.1	0.412	37.1	26.3	0.30	820.0
57	13...7	TOL	472.4	8565.3	29.2	42.0	5.4	0.454	40.6	15.7	0.44	660.7
58	13...1	TOL	473.9	8821.5	29.6	60.7	2.4	0.480	41.8	7.1	0.66	430.0
59	13-Me	TOL	463.7	8958.8	29.4	20.1	9.2	0.422	40.2	26.0	0.25	523.0
60	13	TOL	462.8	7880.7	27.4	22.2	7.2	0.435	35.0	17.5	0.28	389.1
61	13...30	TOL	476.9	7186.6	27.6	31.8	1.2	0.489	36.5	3.1	0.10	97.9
62	13...24	TOL	471.3	8547.4	28.2	19.3	5.9	0.448	37.9	15.8	0.06	304.1
63	13...25	TOL	467.2	9357.2	29.4	23.7	7.7	0.435	40.6	22.2	0.11	524.6
64	13...K7	TOL	463.3	7406.6	27.2	24.0	4.3	0.461	34.5	10.3	0.08	248.3
65	11	MCH	293.5	1188.0	10.5	13.5	1.4	0.467	3.2	0.2	0.01	2.7
66	19B...11	MCH	293.6	1124.9	10.4	13.5	1.5	0.464	3.2	0.2	0.01	2.8
67	7	Dx	301.0	3092.5	19.4	4.5	4.8	0.438	11.4	2.5	0.00	11.2
68	8	Dx	301.0	3131.5	19.6	4.0	5.3	0.432	11.6	2.8	0.00	11.2
69	10	Dx	299.3	1449.0	13.0	12.7	-0.7	0.513	5.1	-0.2	0.01	-2.0
70	30	Dx	303.5	7732.8	32.6	3.1	9.2	0.430	32.5	13.8	0.00	42.5
71	24	Dx	268.0	6922.8	28.0	3.2	1.2	0.489	70.3	1.0	0.00	3.3
72	K7	Dx	289.9	3579.6	20.3	5.7	-3.4	0.542	12.8	-1.8	0.01	-10.3

a#	Vbg.	LSM	λ_{ag}	ε_{max}	μ_{ag}	μ_g^{\parallel}	$\Delta\mu^{\parallel}$	c^2	$\delta\alpha_0$	β_0	FOM	$\mu_g^{\parallel}\beta_0$
73	(9b)2	TOL	505.7	11989.4	30.5	8.2	-2.9	0.524	47.2	-10.6	0.01	-86.8
74	15...9b	TOL	588.0	12971.4	43.7	54.4	-13.0	0.573	113.0	-130.0	1.43	-7073.5
75	15...9b	CF3	567.5	13853.1	36.3	65.9	-19.8	0.632	75.3	-128.0	1.39	-8415.6
76	6...9b	CF3	563.5	14171.6	36.1	84.4	-21.7	0.644	73.7	-136.0	2.00	-11485.1
77	2...9b	CF3	483.1	13831.6	37.8	78.5	-27.2	0.669	69.4	-138.0	1.25	-10807
78	12	DCM	560.7	2939.3	21.0	48.7	-20.6	0.720	24.8	-43.2	0.31	-2100.8
79	19b...12	CF3	575.4	3123.3	21.6	65.8	-22.7	0.732	27.1	-53.3	0.48	-3509.2
80	(12)2	TOL	518.2	2986.6	21.3	35.9	37.0	0.172	23.6	68.3	0.19	2453.2
81	AN4/SF	Dx	336.1	2535.3	21.5	25.5	34.0	0.190	15.6	26.9	0.19	685.8
82	4/SF	Dx	467.5	3761.4	29.5	27.4	47.0	0.188	40.8	135.5	0.38	3714.5
83	AN5/SF	Dx	302.3	3079.7	28.2	5.6	-20.1	0.667	24.2	-22.2	0.01	-124.4
84	5/SF	Dx	444.2	3476.2	28.2	10.7	42.6	0.198	35.5	101.4	0.06	1083.4
85	AN6/SF	Dx	284.1	2896.6	26.3	4.2	34.1	0.228	19.8	29.1	0.01	122.4
86	6/SF	Dx	441.1	3954.1	29.5	6.1	59.7	0.145	38.8	154	0.03	936.1
87	AN7/SF	Dx	332.8	3404.2	28.2	20.2	54.7	0.152	26.7	73.4	0.20	1485.8
88	7/SF	Dx	468.9	2382.4	23.4	28.1	49.8	0.135	25.8	90.9	0.23	2551.6
89	6PI	Dx	528.4	3326.7	25.4	20.4	28.9	0.253	34.4	79.3	0.14	1613.4
90	5PI	Dx	573.6	3010.9	26.8	25.4	49.7	0.160	41.5	178.5	0.30	4541.7
91	5NI	Dx	431.8	1388.2	15.3	20.4	20.8	0.219	10.2	13.8	0.07	281.2
92	NI	Dx	329.5	1869.2	16.3	10.3	8.5	0.374	8.8	3.7	0.02	38.2
93	WA1	MCH	375.1	15912.5	38.4	3.5	0.6	0.496	55.6	2.0	0.01	7.1
94	21	MCH	443.6	-	-	427.8	-0.4	0.500	-	-	-	-
95	B3	Dx	306.7	2581.9	18.0	9.4	23.7	0.225	10.0	11.0	0.03	102.9
96	B1	Dx	306.2	5769.4	27.3	8.8	22.8	0.307	22.9	24.1	0.01	211.3
97	B2	Dx	305.9	5160.3	26.1	11.7	24.0	0.292	21.0	23.3	0.02	271.1
98	LIG2	Dx	395.4	2946.1	22.2	6.5	22.5	0.274	19.5	26.2	0.02	171.4
99	LIG1	Dx	431.2	5604.5	31.3	1.5	48.1	0.196	42.6	133.5	0.00	195.5
100	W0	Dx	382.4	837.4	11.0	12.9	4.6	0.398	4.7	1.2	0.02	16.0
101	W1	Dx	423.3	1032.8	13.5	16.9	16.6	0.239	7.8	8.3	0.05	140.2
102	W5	Dx	391.5	644.0	12.8	15.8	29.8	0.121	6.5	11.4	0.03	180.2
103	W5	Dx	391.5	644.0	12.8	15.6	3.5	0.433	6.5	1.3	0.03	20.7
104	BT1	Dx	506.4	2400.7	22.8	24.5	49.4	0.132	26.5	100.1	0.39	2456.6
105	E1	Dx	374.0	1657.5	20.0	19.8	63.1	0.078	15.1	53.7	0.18	1066.4
106	M1^{*)}	Dx	491.2	2325.4	22.6	9.5	49.5	0.131	25.2	92.7	0.04	880.7
107	M2^{*)}	Dx	486.6	2402.6	22.8	9.0	44.0	0.153	25.6	82.5	0.03	742.9
108	M3^{*)}	Dx	489.3	2379.6	22.8	7.8	44.3	0.152	25.6	83.8	0.02	653.8
109	M4^{*)}	Dx	475.8	2438.2	23.0	13.2	41.3	0.166	25.3	75.0	0.07	990.2

4.8 Die Materialeigenschaften der untersuchten Verbindungen

#	Vbg.	LSM	λ_{ag}	ε_{max}	μ_{ag}	μ_g^{\parallel}	$\Delta\mu^{\parallel}$	c^2	$\delta\alpha_0$	β_0	FOM	$\mu_g^{\parallel}\beta_0$
110	M10 ^{*)}	Dx	485.2	2075.3	21.5	9.6	41.4	0.153	22.5	68.4	0.03	653.1
111	M11 ^{*)}	Dx	505.2	2346.0	23.1	10.8	45.0	0.151	27.2	93.5	0.05	1005.6
112	M5 ^{*)}	Dx	458.3	2362.1	21.5	14.5	43.8	0.143	21.4	64.8	0.07	939.7
113	M6 ^{*)}	Dx	454.8	2468.3	21.8	12.6	41.7	0.154	21.8	62.3	0.05	781.9
114	M7 ^{*)}	Dx	457.3	2474.8	22.1	13.7	44.0	0.147	22.4	68.0	0.05	932.2
115	M8 ^{*)}	Dx	448.2	2537.0	21.8	14.9	39.7	0.163	21.4	57.6	0.07	858.5
116	M9 ^{*)}	Dx	456.7	2494.2	22.1	11.6	46.0	0.140	22.5	71.2	0.05	826.1
117	M12 ^{*)}	Dx	468.5	2448.2	22.6	16.5	46.1	0.143	24.0	78.2	0.08	1290.0
118	M5	DCM	471.5	2314.5	22.0	10.0	46.5	0.137	22.9	75.9	0.04	755.6
119	M13	Dx	477.7	8037.6	30.4	13.2	31.0	0.273	44.5	99.4	0.16	1315.8
120	M0	Dx	310.2	483.8	72.7	2.9	1.2	0.496	164.9	9.1	0.03	26.6

^{*)}Die hier aufgeführten Werte ergeben sich aus den Mittelwerten von μ_g^{α} und $\Delta\mu^{\alpha}$ (Kapitel 4.4, S. 303)

5 ABSCHLUSSBETRACHTUNGEN

Die EOA-Spektroskopie stellte die Methode der Wahl dar, um im Rahmen des Projekts „*New prospects for electrooptical materials through dipole-induced selforganization of merocyanine dyes*“ im Schwerpunktprogramm *Komplexe Materialien* (VW I/79419) der Volkswagen-Stiftung effiziente organische Moleküle bzw. supramolekulare Aggregate zu charakterisieren und zu identifizieren, um aus ihnen funktionelle Materialien mit optischen und dielektrischen Anisotropien herstellen zu können.

Die Analyse der anisotropen Absorption von linear polarisiertem Licht von Proben im elektrischen Feld nutzt die großen Erfolge der Linear Dichroismus (LD) Spektroskopie (Michel und Thulstrup^[147]) von Verbindungen, die durch ihre dielektrischen Eigenschaften mit elektrischen Feldern wechselwirken. Mittels EOA-Spektroskopie können nicht nur Informationen über die Art des untersuchten spektroskopischen Übergangs erhalten werden, sondern auch Dipolmomente der Moleküle im Grund- und Anregungszustand bestimmt werden. Eine Abschätzung ihrer Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ und der Hyperpolarisierbarkeit β_0 kann unter Zuhilfenahme charakteristischer Daten der Absorptionsbande vorgenommen werden. Die sehr kleine Änderung der Extinktion im elektrischen Feld lässt sich dabei durch eine von Labhart, Czekalla und Liptay^[58] eingeführte Modulationstechnik ermitteln.

Den ersten Schwerpunkt dieser Arbeit stellten somit die Konstruktion und der Bau eines hochauflösenden EOA-Spektrometers dar, um die Elektrochromie von Verbindungen in Lösung vollautomatisiert zu bestimmen. Im Vergleich zum älteren Spektrometer der Arbeitsgruppe Wortmann konnten der zugängliche Spektralbereich erweitert und insbesondere die spektrale Auflösung erheblich verbessert werden. Die Apparatur entspricht dem neuesten Stand der Technik und ist durch ihre höhere Empfindlichkeit in der Lage, Absorptionsspektren mit vergleichbarer Genauigkeit eines UV/VIS-Spektrometers zu bestimmen. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Verbesserung der Sicherheit beim Umgang mit den Hochspannungen gelegt. Auf Grund einer höheren Modulationsfrequenz der Hochspannung sowie einen darauf

abgestimmten Bandpass mit variabler Endverstärkung konnte darüber hinaus die Empfindlichkeit der Detektion erheblich gesteigert werden. Die Automatisierung der Apparatur ließ sich durch Programme realisieren, die in Zusammenarbeit mit Dr. U. Rösch entwickelten wurden. Weil die Detektion der EOA-Spektren vollständig automatisiert wurde, kam es zu einer erheblichen Verkürzung der Messzeit und der damit verbundenen kleineren Belastung der Probe durch das elektrische Feld sowie die Bestrahlung mit Licht. Durch diese Zeitersparnis war es möglich mehr als 120 Verbindungen mittels ca. 400 Messungen im Laufe eines Jahres in Hinblick auf ihre dielektrischen Eigenschaften erfolgreich zu charakterisieren. Für die Auswertung der Elektrochromie der teilweise sehr komplexen Systeme waren die Verfeinerung bestehender und die Entwicklung neuer Analyseverfahren erforderlich, die es zusätzlich ermöglichten, neue Problemstellungen experimentell zu untersuchen und quantitativ auszuwerten. Hierdurch wurde erfolgreich demonstriert, dass die EOA-Spektroskopie zahlreiche Beiträge zur Analyse vielfältiger Fragestellungen liefern kann, die mittels anderer Techniken unter den experimentellen Bedingungen nicht zugänglich sind.

Eine zentrale Rolle spielte die Bestimmung molekularer Eigenschaften sowie charakteristischer Strukturparameter von Molekülen und Komplexen in Lösung, die mit anderen Verfahren nicht nachweisbar bzw. zu erhalten sind. Dabei sollten durch die Variation von Donor- und Akzeptor-Gruppen an verschiedenen π -Systemen, welche unterschiedlich substituiert sind, Verbindungen erzeugt werden, die maßgeschneiderte Eigenschaften für die Anwendung in effizienten Materialien besitzen. Des Weiteren wurden neue Konzepte gefunden, um hoch dipolare Verbindungen zu erhalten, die keine Tendenz zur antiparallelen Aggregation zeigen. Dabei konnte demonstriert werden, dass spezifische konkurrierende Wechselwirkungen zu Vorstufen für supramolekulare Aggregate führen, die eine interne Kontrolle für die Feinabstimmung der Materialien ermöglichen. Allerdings wird die Analyse der Elektrochromie durch die Wechselwirkung der Chromophore und der Überlagerungen ihrer Absorptionsbanden erschwert. Somit musste ein Hauptaugenmerk auf die Identifikation und Analyse überlagerter Banden im

EOA-Spektrum einer bzw. verschiedener Verbindungen bzw. Konformere innerhalb einer Probe gelegt werden, wie sie sich zwangsläufig bei der Ausbildung der später diskutierten supramolekularen Aggregate ergibt. Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Befunde – unterteilt in die verschiedenen Substanzklassen bzw. Problemstellungen – geben die folgenden Abschnitte.

Beim 9-Cyano-10-Pyrrolidino-Anthracen **W5** setzt sich der langwelligste Übergang des Absorptionsspektrums nach Rösch^[139] aus Anteilen zweier Rotationsisomere, der CT- und LE-Form der Verbindung, zusammen. Nach einer erfolgreichen Zerlegung des UV/VIS-Spektrums in die Anteile beider Formen war die Analyse der überlagerten Banden durch die verbesserte Auflösung des neuen EOA-Spektrometers und neue Auswerteverfahren möglich. Beide Isomere besitzen im Grundzustand Dipolmomente gleicher Größe, weisen aber bei Anregung des jeweils langwelligsten Übergangs Dipoldifferenzen auf, die den Referenzsubstanzen 9-Cyanoanthracen **W0** und dem 9-Aziridino-10-cyano-anthracen **W1** entsprechen.

Das Porphycens **WA1** zeigte einen deutlichen Elektrodichroismus, der unter dem Gesichtspunkt diskutiert wurde, dass neben einem mehrfach durch andere Methoden nachgewiesenen *trans*-Tautomer ebenfalls die polare *cis*-Form, deren Spektren sich vollständig überlagern, in Lösung vorliegt. Für diese Tautomerisierung wurden bisher nur im Kristall und im Polymer Indizien gefunden. Ein Nachweis der *cis*-Form in Lösung war bisher nicht möglich.

Mehrere gleiche bzw. ähnliche Chromophore innerhalb eines Moleküles bzw. Aggregates zeigen oft eine Exziton Kopplung, deren Übergänge unterschiedlich polarisiert sind. Die Analyse der Elektrochromie chiraler Verbindungen mit Exziton Kopplung lieferte nur Indizien für den höher energetischen Übergang in der langwelligsten Absorptionsbande. Allerdings konnten erstmals mittels EOA-Spektroskopie Strukturparameter des Bilirubin **LIG1** und die Steroiddibenzoate **B1** und **B2** in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der CD-Spektroskopie abgeleitet werden. Dies wurde durch den Vergleich der Dipolmomente der Verbindungen mit den Partialmomenten der koppelnden Chromophore möglich.

Die derzeit größten Messsignale konnten beim Exziton Übergang der helikalen supramolekularen Aggregate des Bis-Merocyanins **21** beobachtet werden. Eine erfolgreiche Interpretation steht zurzeit noch aus.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass sich unterschiedlich effiziente Push-Pull-Verbindungen durch Modifikation ihrer Donor- bzw. Akzeptor-Gruppe sowie ihrer π -System herstellen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Vielzahl organischer Verbindungen, die von verschiedenen Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt wurden, erfolgreich untersucht werden.

Die EOA-Spektren der Donor-Akzeptor substituierten Perylene (**5PI**, **6PI**) bzw. des Naphthalimides (**5NI**) werden auf Grund der großen Dipoldifferenzen der Verbindungen durch die erste Ableitung des Absorptionsspektrums bestimmt. Beim Perylen **5PI** ist eine deutlich größere Dipoldifferenz zu beobachten, die zu einer gesteigerten Veränderung der Stokes Verschiebung bei Variation der Polarität des Lösungsmittels führt.

Die Donor-Akzeptor substituierten Phenothiazine (**M1** bis **M12**) zeigen alle eine ausgeprägte Solvatochromie gleicher Größe sowohl der Absorption als auch der Emission. Ihre EOA-Spektren weisen jedoch deutliche Unterschiede in Abhängigkeit ihrer Substituenten auf, wobei sich ein Übergang von einer positiven zu einer negativen Elektrochromie vollzieht. Diese Besonderheit ist durch das kleine, dem zentralen Push-Pull-System zuzuordnende Dipolmoment im Vergleich zu den Partialmomenten der Substituenten zu erklären, welche die Orientierungsachse des Moleküles erheblich beeinflussen. Durch alternative Analysestrategien sowie die Simulationen der EOA-Spektren war die Charakterisierung der Verbindungen im Einklang mit den Befunden der Solvatochromie und Fluoreszenz sowie DFT-Rechnungen erfolgreich.

Nach DFT-Rechnungen lassen sich für Donor-Akzeptor substituierte Derivate des Heterozyklus *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol (**X/SF**) mit einer gewinkelten Struktur im Vergleich zu linearen Verbindungen eine größere Effizienz in NLO-Materialien erwarten. Auf Basis der Analysen der Elektrochromie der Verbindungen **X/SF** sowie ihrer synthetischen Vorstufen **ANX/SF** lassen sich allerdings diese Vorteile experimentell nicht bestätigen. Es konnte aber

erfolgreich eine unterschiedlich schnelle Isomerisierung mittels UV/VIS- und EOA-Spektroskopie festgestellt werden.

Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Charakterisierung von Komplexen aus Gast- und Wirt-Molekülen, die Modellsysteme für supramolekulare Aggregate darstellen. Die Wechselwirkung der Komplex-Bausteine konnte erfolgreich bei Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-5} M in Lösung durch die Veränderung ihrer Dipolmomente mittels EOA-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Hierzu wurde eine Reihe dipolarer Merocyanine **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** sowie ihre alkylierten Analoga erfolgreich im Rahmen von Voruntersuchungen für die durch Rezeptoren vermittelten Aggregations-Studien in mehreren Lösungsmitteln vollständig charakterisiert. Die Befunde decken sich mit den Erkenntnissen bekannter Struktur-Wirkungs-Beziehungen.

Als Wirt-Moleküle standen die Diacyldiaminopyridine (**11**, **10**), die Hamiltonrezeptoren (**7**, **8**, **1**, **12**, **17**, **9**, **30**), die Bismelaminrezeptoren (**24**, **25**) und die Cyclopeptide (**K1** bis **K7**) zur Verfügung, die fast alle mit dem Barbital **15**, dem Cyanurat **19b** sowie einer Reihe dipolarer Merocyanine **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** in unterschiedlichen Lösungsmitteln durch Wasserstoffbrückenbindungen Komplexe aufbauen, wobei Assoziationskonstanten K_{Ass} in Toluol zwischen 10^3 bis 10^9 M⁻¹ bestimmt werden konnten. Die Proben für die EOA-Spektroskopie wurden so hergestellt, dass mindestens einer der beiden Bausteine fast vollständig komplexiert in Lösung vorlag.

Mit Hilfe einiger Vektormodelle war es erstmals möglich, Strukturparameter von Verbindungen in flüssiger Lösung durch den Vergleich ihrer Dipolmomente mit den Partialmomenten ihrer Bausteine sowie der Auswertung mehrerer Übergänge der Komplexe abzuleiten. Dabei war besonders das schon erwähnte neu etablierte Verfahren zur Auswertung sich überlagernder Banden sowie die Analyse unterschiedlicher Übergänge einer Spezies von Vorteil.

In diesem Zusammenhang konnten gute Übereinstimmungen der molekularen Größen sowie der Struktur der Komplexe zwischen den Ergebnissen der EOA-Spektroskopie und nach

Geometrieoptimierungen mittels AM1- und DFT-Rechnungen im Fall der Assoziat der Rezeptoren **11**, **7** und **1** erzielt werden.

Darüber hinaus ließ sich erstmals mittels EOA-Spektroskopie zeigen, dass die Hamiltonrezeptoren in unkomplexierter Form in einer Vielzahl unterschiedlich polarer Konformationen in Lösung vorliegen, wobei sich aber bei der Komplexbildung eines Gast-Moleküles eine polare spezifische Konformation des Rezeptors ausbildet. Die gleichen Beobachtungen konnten bei allen Rezeptoren (**7**, **8**, **1**, **12**, **17**, **9**) nachgewiesen und auf die Komplexe der Bismelaminrezeptoren sowie der Cyclopeptide übertragen werden.

Bei den Cyclopeptiden zeigten sich große Unterschiede in der Fähigkeit, Gast-Moleküle zu komplexieren, die sich mit Hilfe der unterschiedlichen Zahl und Art der Wasserstoffbrücken Donoren und Akzeptoren interpretieren ließen.

Nur der Rezeptor **30** ist auf Grund seiner vier Diacyldiaminopyridin-Einheiten in der Lage, zwei Gast-Moleküle zu komplexieren. Dieses konnte durch die Analyse der UV/VIS-Spektren der Titration des Merocyanins **2** mit **30** in Toluol nachgewiesen werden, wie sich durch die Exziton Kopplung der beiden Gäste zeigen ließ. Informationen über die Geometrie jenes 2:1 Komplexes konnten durch den Vergleich beider Exziton-Übergänge in guter Übereinstimmung zu Vorhersagen erfolgen. Die Elektrochromie dieser Spezies ließ sich auf Grund mehrerer sich überlagernder Effekte nicht interpretieren. Es konnte gezeigt werden, dass die 1:1 Komplexe des Rezeptors **30** mit den dipolaren Merocyaninen **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** unterschiedliche Strukturen ausbilden.

Dass das gezielte Design dipolarer organischer Moleküle mit Fähigkeiten zur spezifischen Interaktion zu supramolekularen Aggregaten maßgeschneiderter Funktionalität eine neue Möglichkeit darstellt, um effiziente Materialien zu erhalten, konnte ebenfalls mit Hilfe der EOA-Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Besonders die Verbindungen **1**, **12**, **17** und **9** waren von großem Interesse, da bei diesen Wirt-Molekülen unterschiedliche Merocyanin kovalent an einen Hamiltonrezeptor gebundenen sind. Die Wechselwirkung von Wirt und Gast

zeigte sich durch die Veränderungen der UV/VIS-Absorptionsbande der Gast-Moleküle sowie die deutliche Vergrößerung des Grundzustandsdipolmomentes.

Die Veränderungen der Absorptionsbanden können in erster Näherung durch eine spezifische Solvation der Merocyanine interpretiert werden. Die Zunahme in $L(\varphi, \tilde{\nu})$ bei Komplexierung eines Gast-Moleküles lässt sich auf die Orientierung der Partialmomente der beiden Merocyanine im Komplex zurückführen. Die Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha_0$ und die Hyperpolarisierbarkeit β_0 der Gast-Moleküle veränderten sich bei der Wechselwirkung mit einem Wirt-Molekül hingegen kaum. Durch die Auswertung mehrerer Banden von unterschiedlichen Chromophoren eines Komplexes wurde deutlich, dass eine Abwinklung zwischen den beiden Merocyaninen im Komplex vorliegen muss. Mit Hilfe von Vektormodellen konnten erstmals Strukturparameter dieser Komplexe in Lösung erfolgreich abgeleitet werden. Eine daraus resultierende Verkleinerung des Grundzustandsdipolmomentes wird dabei durch die Ausbildung einer polaren Konformation des Hamiltonrezeptors überkompensiert. Die hoch dipolaren Komplexe zeigten im Vergleich zu unkomplexierten Merocyaninen keine Tendenz zur antiparallelen Aggregation und wiesen eine hervorragende Stabilität im elektrischen Feld bzw. bei Bestrahlung mit Licht auf.

Eine Erweiterung der Flexibilität dieses Konzepts zur Effizienzsteigerung von organischen Materialien sowie eine Möglichkeit zur externen Steuerung der molekularen Organisation wurde durch die Einführung einer konkurrierender Wechselwirkung, der antiparallelen dipolaren Aggregation, erzielt.

Die kovalent gebundenen dipolaren Merocyanine bei den Rezeptoren **17** und **9** führten zur Dimerisierung dieser Verbindungen, die in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde. Die Aggregationskonstanten K_D sind dabei beträchtlich größer als die der Push-Pull-Systeme ohne Hamiltonrezeptor, so dass es gelang, die Dipolmomente ihrer Dimere durch EOA-Spektroskopie in Toluol zu bestimmen. In polareren Lösungsmitteln zeigen diese Rezeptoren die von Wortmann et al.^[40] experimentell bestätigte Änderung von K_D mit der Feldstärke des externen elektrischen Feldes. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Komplexierung eines Gastes die Dimere

aufspalten, so dass sich hoch dipolare Assoziate ausbilden, welche die derzeit größten bekannten Dipolmomente dieser Substanzklasse aufweisen. Dabei konnten Assoziate mit Dipolmomenten $\mu_g > 100 \cdot 10^{-30}$ C m erzeugt werden, die keinerlei Anzeichen zur antiparallelen Aggregation zeigten.

Durch das Wechselspiel zwischen antiparalleler Dimerisierung und der Orientierung von Merocyaninen durch Rezeptoren sowie den Einfluss externer elektrischer Felder eröffnen sich erstmals neue Strategien zur Effizienzsteigerung von Materialien neben der Variation der Donor- und Akzeptor-Gruppe der Push-Pull-Systeme. Darüber hinaus besitzen die Komplexe im Gegensatz zu ihren Bausteinen eine um mehr als die zehnfach höhere Stabilität gegenüber den elektrischen Feldern und der Bestrahlung mit Licht, was sich für die Anwendung im Material von Vorteil erweisen sollte.

Weiterführende Arbeiten der Arbeitsgruppe Würthner konzentrieren sich derzeit auf die Synthese molekularer Bausteine für funktionelle supramolekulare Strukturen, so dass die in dieser Arbeit gefundenen Vorteile zur Optimierung der elektronischen Eigenschaften und Strukturen der Aggregate weiterentwickelt und erfolgreich umgesetzt werden können. Ein viel versprechender Kandidat für hochpolare supramolekulare Strukturen stellt die Verbindung **Z1** dar (Abb. 5-1):

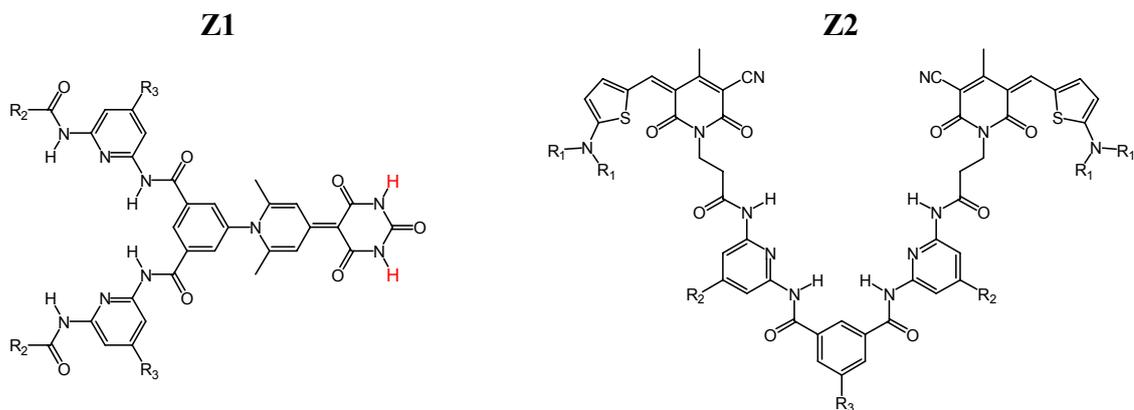


Abb. 5-1: Mögliche Weiterentwicklungen der untersuchten Wirt-Gast-Systeme.

Sie basiert auf den in dieser Arbeit charakterisierten Hamiltonrezeptor **1**, wobei die Wechselwirkung der Barbitursäure des Merocyanines nicht länger durch Methylgruppen blockiert ist, so dass durch eine stufenweise Assoziation gleicher Moleküle Komplexe mit großen Dipolmomenten entstehen könnten.

Eine andere Strategie verkörpert die Verbindung **Z2** (Abb. 5-1). Durch die kovalente Bindung zwischen einem Hamiltonrezeptor sowie zweier hoch dipolarer Merocyanine (**ATOP**) besitzt die Substanz **Z2** die Möglichkeit, durch die antiparallele Aggregation der Merocyanine supramolekulare Strukturen aufzubauen. Es sollte möglich sein, durch externe elektrische Felder sowie durch Zugabe eines Gastes, Einfluss auf die Struktur dieses supramolekularen Aggregates zu nehmen. Die Löslichkeit dieser hoch komplexen und dipolaren Strukturen in verschiedenen Medien wird neben der Synthese die Herausforderung für die weitere Analyse und die Anwendung sein.

6 LITERATUR

- [1] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, Benjamin, New York, **1965**.
- [2] N. Bloembergen, *Rev. Mod. Phys.* **1982**, *54*, 685.
- [3] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, **1984**.
- [4] D. M. Bishop, P. Norman, B. Champagne, B. Kirtman, E. Goovaert, W. E. Wenseleers, M. H. Garcia, G. H. Cross, K. Clays, A. Persoons, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol. 9* (Ed.: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, **2001**.
- [5] H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Eds.: H. S. Nalwa, S. Miyata), Boca Raton, New York, London, Tokyo, **1997**, p. 89.
- [6] P. A. Franken, J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 23.
- [7] F. S. Chen, *Journal of Applied Physics* **1967**, *38*, 3418.
- [8] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics* **1979**, *22*, 961.
- [9] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics* **1979**, *22*, 949.
- [10] N. V. Kukhtarev, **1977**.
- [11] W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127.
- [12] J. Zhang, Z. Wu, F. T. S. Yu, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **1996**, *2849*, 59.
- [13] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1846.
- [14] S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Kramer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 536.
- [15] E. Mecher, R. Bittner, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 993.
- [16] M. S. Gross, D. Müller, T. Braig, O. Nuyken, K. Meerholz, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **2001**, *4281*, 103.
- [17] K. Meerholz, D. C. Müller, *Advanced Functional Materials* **2001**, *11*, 251.

- [18] N. J. Lundin, A. G. Blackman, K. C. Gordon, D. L. Officer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2582.
- [19] C. J. Brabec, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, 273.
- [20] F. Pichot, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6.
- [21] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [22] S.-S. Sun, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*, CRC Press (Taylor & Francis Group), Boca Raton, **2005**.
- [23] E. Mecher, F. Gallego-Gomez, C. R. Bräuchle, K. Meerholz, R. Wortmann, S. Yao, A. Sautter, F. Würthner, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2000**, *4104*, 118.
- [24] F. Würthner, A. Sautter, C. Legrand, E. Mecher, K. Meerholz, R. Wortmann, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 252.
- [25] F. Würthner, S. Yao, S. Joachim, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, M. Erwin, G.-G. Francisco, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2810.
- [26] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17.
- [27] F. Würthner, G. Archetti, R. Schmidt, H. G. Kuball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*.
- [28] S. Yao, U. Beginn, T. Gress, M. Lysetska, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8336.
- [29] S. Yagai, T. Iwashima, K. Kishikawa, S. Nakahara, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3984.
- [30] S. Yagai, M. Higashi, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chem. Commun.* **2006**, 1500.
- [31] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1978.
- [32] F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, W. Schartl, W. Ibach, O. Hollricher, *Chemistry* **2000**, *6*, 3871.
- [33] L. Wang, M.-K. Ng, Q. Wang, L. Yu, *Molecular and Supramolecular Photochemistry* **2001**, *7*, 257.
- [34] A. Lohr, M. Lysetska, F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5071.
- [35] J.-M. Lehn, V. Berl, M. J. Krische, I. Huc, M. Schmutz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1938.
- [36] J. H. Hirschberg, L. Brunsveld, A. Ramzi, J. A. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* **2000**, *407*, 167.
- [37] A. W. Bosman, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecular Symposia* **2003**, *201*, 143.

-
- [38] M. Arduini, M. Crego-Calama, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1097.
- [39] U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7026.
- [40] R. Wortmann, U. Rösch, M. Redi-Abshiro, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2080.
- [41] U. Rösch, *Dissertation*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2006**.
- [42] P. Debye, *Polar Molecules*, Hirzel, Leipzig, **1929**.
- [43] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization, Vol. I*, Elsevier, Amsterdam, **1973**.
- [44] W. Liptay, J. Becker, D. Wehning, W. Lang, O. Burkhard, *Z. Naturforsch., A* **1982**, *37A*, 1396.
- [45] W. Liptay, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 177.
- [46] C. J. H. Schutte, *Vol. I*, American Elsevier Publishing Company, New York, **1976**.
- [47] T. Azumi, K. Matsuzaki, *Photochemistry and Photobiology* **1977**, *25*, 315.
- [48] M. Born, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse IIa, Math.-physik.-chem. Abt.* **1951**, 1.
- [49] G. Herzberg, E. Teller, *Z. physik. Chem.* **1933**, *B21*, 410.
- [50] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, *Chemical Physics Letters* **1979**, *43*, 67.
- [51] R. Wortmann, *Habilitationsschrift*, Mainz, **1993**.
- [52] A. B. Myers, R. R. Brige, *J. Chem. Phys.* **1989**, *73*, 5314.
- [53] W. Liptay, *Z. Naturforsch., A* **1966**, *21*, 1605.
- [54] A. Schönhofer, H.-G. Kuball, C. Puebla, *Chem. Phys.* **1979**, *76*, 453.
- [55] W. Baumann, B. W. Rossiter, J. F. Hamilton, *Physical Methods of Chemistry, Volume 3B, Determination of Chemical Composition and Molecular Structure 2E*, Wiley, New York, **1989**.
- [56] A. Kriebel, H. Labhart, *Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge* **1974**, *92*, 247.
- [57] R. Wortmann, S. Lebus, H. Reis, A. Grabowska, K. Kownacki, S. Jarosz, *Chem. Phys.* **1999**, *243*, 295.
- [58] W. Liptay, in *Excited States, Vol. I* (Ed.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**, p. 129.
- [59] W. Baumann, in *Physical Methods of Chemistry, Vol. 3B* (Eds.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), Wiley, New York, **1989**, p. 45.

- [60] D. I. Blochinzew, *Grundlagen der Quantenmechanik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, **1977**.
- [61] G. Kluge, G. Neugebauer, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1994**.
- [62] Landolt-Brönstein, in *Zahlenwerte und Funktionen, Vol. 2*, 1 ed., **1975**, p. 632.
- [63] Landolt-Brönstein, in *Zahlenwerte und Funktionen - Elektrische Eigenschaften I, Vol. 2*, 6 ed., **1975**, p. 667.
- [64] H. Labhart, *Adv. Chem. Phys.* **1967**, *13*, 179.
- [65] Landolt-Brönstein, in *Phys.-chem. Tabellen, Vol. 6* (Ed.: II), p. 687.
- [66] OriginPro, 7.5 ed., OriginLab Corporation, Northampton, **2003**.
- [67] W. Liptay, D. Wehning, J. Becker, T. Rehm, *Z. Naturforsch., A* **1982**, *37A*, 1369.
- [68] W. Baumann, Persönliche Mitteilung.
- [69] W. Liptay, *Z. Naturforsch.* **1965**, *20a*, 272.
- [70] W. Liptay, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 207.
- [71] W. Liptay, G. Walz, *Z. Naturforsch. A* **1971**, *26*, 2007.
- [72] T. Matsuo, O. Higuchi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1968**, *41*, 518.
- [73] W. Liptay, B. Dumbacher, H. Weisenberger, *Z. Naturforsch., A* **1968**, *23*, 1601.
- [74] W. Baumann, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38a*, 995.
- [75] R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, **2006**, *12*, 2358.
- [76] H. Labhart, *Chimia* **1961**, *15*, 20.
- [77] J. Holtmann, E. Walczuk, M. Dede, C. Wittenburg, J. Heck, G. Archetti, R. Wortmann, H. G. Kuball, Y. H. Wang, K. Liu, Y. Luo, *submitted* **2008**.
- [78] S. Lebus, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1995**.
- [79] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- [80] L. Onsager, *Physical Review* **1938**, *54*, 554.
- [81] W. F. Brown, in *Encyclopedia of Physics, Vol. XVII*. (Ed.: S. Flügge), Springer, Berlin, **1956**.
- [82] R. Matschiner, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2000**.
- [83] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 195.
- [84] L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2443.

-
- [85] K. Dimroth, C. Reichhardt, T. Siepman, F. Bohlmann, *Liebigs Annalen der Chemie* **1963**, 661, 1.
- [86] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1994**, 11, 320.
- [87] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moyan, P. M. Lundquist, R. G. DeVole, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 10637.
- [88] F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2810.
- [89] F. Würthner, S. Yao, R. Wortmann, *Journal of Information Recording* **2000**, 25, 69.
- [90] F. Würthner, S. Yao, R. Wortmann, *Abstr. Pap. - Am. Chem. Soc.* **2000**, 220th, PMSE.
- [91] K. Meerholz, R. Bittner, Y. De Nardin, C. Bräuchle, R. Wortmann, F. Würthner, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3471, 52.
- [92] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
- [93] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1237.
- [94] M. Blanchard-Desce, M. Barzoukas, *J. Opt. Soc. B* **1998**, 15, 302.
- [95] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
- [96] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem./Chem.- Ztg.* **1998**, 340, 99.
- [97] M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, M. Blanchard-Desce, *Chemical Physics Letters* **1996**, 257, 531.
- [98] J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 138.
- [99] N. Harada, K. Nakanishi, in *Circular Dichroic Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1983**.
- [100] A. S. Davydov, in *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [101] A. S. Davydov, *Chem. Abstr.* **1949**, 43, 4575.
- [102] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, 138, 1009.
- [103] E. E. Jelley, *Nature* **1937**, 139, 631.
- [104] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
- [105] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9431.
- [106] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1978.

- [107] M. Kasha, in *Radiation Research, Vol. 20*, **1963**, pp. 55.
- [108] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure & Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- [109] J. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17.
- [110] J. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 1276.
- [111] F. O. Koenig, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 597.
- [112] R. Wortmann, U. Rösch, M. Redi-Abshiro, F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2080.
- [113] K. D. Loosen, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **1975**.
- [114] F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2082.
- [115] B. Witulski, M. Weber, U. Bergsträsser, J.-P. Desvergne, D. M. Bassani, H. Bouas-Laurent, *Organic Letters* **2001**, *3*, 1460.
- [116] B. Witulski, S. Senft, J. Bonet, O. Jost, *Synthesis* **2007**, 243.
- [117] P. D. Zoon, A. M. Brouwer, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1574.
- [118] S. Fusco, R. Centore, P. Riccio, A. Quatela, G. Stracci, G. Archetti, H. G. Kuball, *Polymer* **2008**, *49*, 186.
- [119] J. Waluk, M. Muller, P. Swiderek, M. Kocher, E. Vogel, G. Hohlneicher, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5511.
- [120] J. Waluk, E. Vogel, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4530.
- [121] S. L. Chen, N. Harada, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *13*, 7352.
- [122] D. Bauman, C. Killet, S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, A. Schönhofer, H.-G. Kuball, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11546.
- [123] R. Schmidt, *Diplomarbeit*, Würzburg, **2006**.
- [124] S. Kubik, C. Reyheller, B. P. Hay, *New J. Chem.* **2007**, *31*.
- [125] S. Kubik, R. Goddard, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 311.
- [126] S. Kubik, R. Goddard, *Chem. Commun.* **2000**, 633.
- [127] V. Šedivec, J. Flek, *Handbook of Analysis of organic Solvents*, Ellis Horwood Limited, Chichester, **1976**.
- [128] B. W. Rossiter, J. F. Hamilton, Editors, *Physical Methods of Chemistry, Vol. 3*, Wiley, New York, **1987**.
- [129] W. Kuhn, H. Dührkop, H. Martin, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1940**, *45*, 121.
- [130] J. Czekalla, *Chimia* **1961**, *15*, 26.

-
- [131] E. Fredericq, C. Houssier, *Electric Dichroism and Electric Birefringence*, Clarendon, Oxford, **1973**.
- [132] T. Reuters, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1985**.
- [133] G. Walz, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, **1969**.
- [134] W. Baumann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 231.
- [135] J. Becker, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **1980**.
- [136] Y. Schmidt, F. Deike, M. Willhelmi, *Vertiefungspraktikum*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2006**.
- [137] F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 742.
- [138] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 305.
- [139] U. Rösch, Persönliche Mitteilung.
- [140] M. Stolte, *Forschungsarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2003**.
- [141] K. Hochdörffer, *Forschungsarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2003**.
- [142] D. Pfiffi, *Forschungsarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2003**.
- [143] D. Jung, *Forschungsarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2003**.
- [144] K. Yates, S. Muralidharan, H. K. Sinha, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*.
- [145] W. Rettig, B. Zietz, *Chem. Phys. Let.* **2000**, 187.
- [146] M. Jurczok, P. Plaza, W. Rettig, M. M. Martin, *Chemical Physics* **2000**, 137.
- [147] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with polarized light*, VCH Publishers, Inc., **1986**.
- [148] L. Kettner, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **1992**.
- [149] T. Pullerits, V. Sundström, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 381.
- [150] J. M. Olson, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 61.
- [151] A. Lohr, T. Gress, M. Deppisch, M. Knoll, F. Würthner, *Synthesis* **2007**, 3073.
- [152] J. Schmidt, *Dissertation*, Würzburg, **2008**.
- [153] A. Lohr, *Dissertation*, Würzburg, **2008**.
- [154] A. Lohr, F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1232.
- [155] A. Lohr, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2008**, 2227.
- [156] E. Vogel, M. Koecher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262.
- [157] K. Birklund-Andersen, E. Vogel, J. Waluk, *Chemical Physics Letters* **1997**, *271*, 341.
- [158] B. Wehrle, H. H. Limbach, M. Koecher, O. Ermer, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 914.

- [159] W. Liptay, G. Walz, W. Baumann, H. J. Schlosser, H. Deckers, N. Detzer, *Z. Naturforsch. A* **1971**, *26*, 2020.
- [160] W. Liptay, *Excited States* **1974**, *1*, 129.
- [161] D. Nelson, M. Cox, *Lehninger Biochemie*, 3 ed., Springer, Berlin, **2001**.
- [162] D. T. Anstine, S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, *Tetrahedron Assymm.* **1994**, 1945.
- [163] R. V. Person, B. R. Peterson, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc* **1994**, 42.
- [164] J. D. Ostrow, *Bile Pigments and Jaundice*, Marcel-Dekker, New York, **1986**.
- [165] R. Bonnett, J. E. Davies, M. B. Hursthouse, G. M. Sheldrick, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1978**, *202*, 249.
- [166] W. Becker, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1298.
- [167] D. Bauman, C. Killet, S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, A. Schönhofer, H.-G. Kubal, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11546.
- [168] J. O. Brower, D. A. Lightner, *Monatshefte fuer Chemie* **2001**, *132*, 1527.
- [169] S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, *Chirality* **2001**, *13*, 251.
- [170] G. Alagona, C. Ghio, S. Monti, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 4884.
- [171] C. Killet, *Dissertation*, Universität, Kaiserslautern, **1995**.
- [172] N. Harada, K. Nakanishi, *Accounts of Chemical Research* **1972**, *5*, 257.
- [173] M. Koreeda, N. Harada, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 266.
- [174] M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714.
- [175] K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Organic Letters* **2008**, *10*, 2797.
- [176] Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 4986.
- [177] N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 8323.
- [178] A. Ehmann, R. Gompper, H. Hartmann, T. J. J. Müller, K. Polborn, R. Schuetz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 581.
- [179] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602.
- [180] L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987.
- [181] M. Hauck, Persönliche Mitteilung.
- [182] F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk, R. Wortmann, *Chem. Commun.* **1998**, 1739.

-
- [183] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741.
- [184] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 53 ed., The Chemical Rubber CO., Cleveland, Ohio, **1972-1973**.
- [185] V. I. Minkin, O. A. Osipov, Y. A. Zhdanov, *Dipole moments in organic chemistry*, Plenum Press, New York - London, **1970**.
- [186] V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2810.
- [187] V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2798.
- [188] Z. Y. Zhang, X. W. Sun, *Heterocycles* **1998**, 48, 561.
- [189] Z. Wang, H. Shi, H. Shi, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, 38, 355.
- [190] L. R. Dalton, *Adv. Polymer Sci.* **2002**, 1.
- [191] R. D. McCulloch, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93.
- [192] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, 280, 1741.
- [193] A. Dhanabalan, J. K. J. van Duren, P. A. van Hal, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 255.
- [194] L. R. Dalton, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, R897.
- [195] P. R. Varanasi, A. K. Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 12443.
- [196] I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 6575.
- [197] L. R. Dalton, A. W. Harper, B. H. Robinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 4842.
- [198] L. R. Dalton, A. W. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. e. a. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 8.
- [199] E. Hoggart, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4811.
- [200] J. R. Reid, N. D. Heindel, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, 925.
- [201] R. Centore, Persönliche Mitteilung.
- [202] G. Archetti, Persönliche Mitteilung.
- [203] S. W. Benson, *The foundation of CHEMICAL KINETICS* McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London, **1960**.
- [204] M. Goebel, *Dissertation*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2006**.
- [205] M. Stolte, *Diplomarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2004**.
- [206] D. Pfiffi, *Diplomarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2005**.
- [207] C. Czauderna, *Forschungsarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2005**.

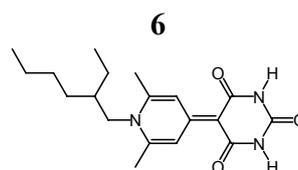
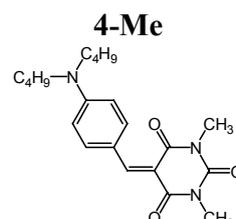
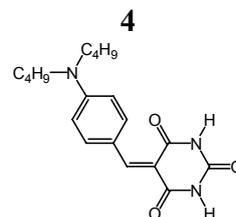
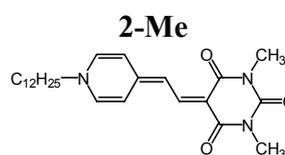
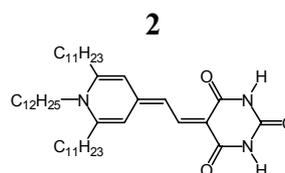
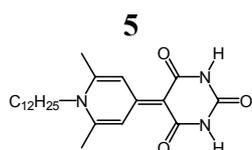
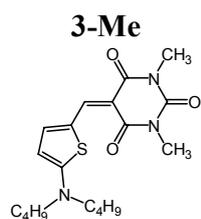
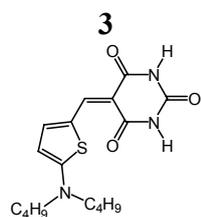
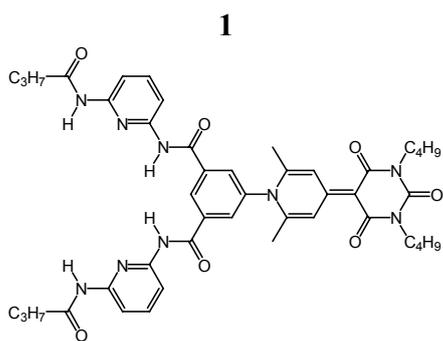
- [208] S. Pickard, *Forschungsarbeit*, Technische Universität, Kaiserslautern, **2005**.
- [209] G. Scheibe, E. Daltrozzo, O. Würz, J. Hess, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1969**, *64*, 97.
- [210] U. Rösch, *Diplomarbeit*, Kaiserslautern, **2001**.
- [211] M. F. Granville, B. E. Kohler, J. B. Snow, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3765.
- [212] K. Levenberg, *Appl. Math.* **1944**, *2*, 164.
- [213] D. Marquardt, *SIAM J. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431.
- [214] F. Würthner, G. Archetti, R. Schmidt, H.-G. Kuball, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4529.
- [215] MOPAC, 5.0 ed., CambridgeSoft Corporation, Cambridge, Ma, **1999**.
- [216] J. J. P. Stewart, 6.0, 1990 ed., **1983**.
- [217] Chem3DPro, 5.0 ed., CambridgeSoft Corporation, Cambridge, Ma, **1999**.
- [218] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [219] K. Kondo, S. Ochiai, K. Takemoto, Y. Kai, N. Kasai, K. Yoshida, *Chemical Physics Letters* **1992**, *188*, 282.
- [220] M. C. Rezende, M. Dominguez, J. L. Wardell, J. M. S. Skakle, J. N. Low, C. Glidewell, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* **2005**, *C61*, o306.
- [221] L. Cusack, S. N. Rao, J. Wenger, D. Fitzmaurice, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 624.
- [222] D. J. Duffy, K. Das, S. L. Hsu, J. Penelle, V. M. Rotello, H. D. Stidham, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8290.
- [223] Z. Li, J. Ding, G. Robertson, M. Day, Y. Tao, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 6499.
- [224] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371.
- [225] A. D. Hamilton, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5035.
- [226] F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9265.
- [227] M. H. Al-Sayah, R. McDonald, N. R. Branda, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 173.
- [228] C. Dolain, V. Maurizot, I. Huc, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2738.
- [229] in *UV Atlas, Vol. G5/2*, Perkampus, **1962**.
- [230] A. E. Gillam, E. S. Stern, *An Introduction of Electron Absorption Spectroscopy*, 2 ed., Arnold, London, **1957**.

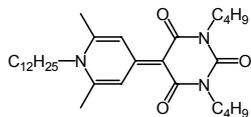
-
- [231] L. Láng, in *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.
- [232] in *Ultraviolet Collection* (Ed.: S. R. Laboratories), **1974**.
- [233] I. Ledoux, J. Zyss, J. S. Siegel, J. Brienne, J. M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 440.
- [234] M.-J. Brienne, J. Gabard, J. M. Lehn, *Chem. Commun.* **1989**, 1868.
- [235] S. K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318.
- [236] A. Franz, W. Bauer, A. Hirsch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1564.
- [237] E. Kolomiets, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2005**, 1519.
- [238] K. Hager, A. Franz, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2663.
- [239] Y. Molard, D. M. Bassani, J.-P. Desvergne, N. Moran, J. H. R. Tucker, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8523.
- [240] S. K. Chang, D. Van Engen, E. Fan, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7640.
- [241] E. Fan, C. Vicent, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1113.
- [242] A. Dirksen, U. Hahn, F. Schwanke, M. Nieger, J. N. H. Reek, F. Vögtle, L. De Cola, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2036.
- [243] Maple7.0, Waterloo Maple Inc., **2001**.
- [244] Gaussian, 6.0 ed., Gaussian Inc., **1995**.
- [245] P. Tecilla, A. D. Hamilton, *Chem. Commun.* **1990**, 1232.
- [246] P. Tecilla, S. K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9586.
- [247] F. Wuerthner, J. Schmidt, M. Stolte, R. Wortmann, *Angewandte Chemie, International Edition* **2006**, *45*, 3842.
- [248] J. Schmidt, R. Schmidt, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2008**, 6355.
- [249] F. Würthner, J. Schmidt, M. Stolte, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 3842.
- [250] J. Zyss, F. Kajzar, I. Ledoux, *Phys. Rev. A* **1987**, *36*, 2210.
- [251] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77.
- [252] W. Leng, F. Würthner, A. M. Kelley, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10284.
- [253] F. Wuerthner, S. Yao, *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 8943.
- [254] F. Wuerthner, S. Yao, U. Beginn, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 3247.
- [255] A. G. Bielejewska, C. E. Marjo, L. J. Prins, P. Timmerman, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7518.
- [256] F. Würthner, S. Yao, B. Heise, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2001**, 2260.

- [257] S. Yagai, M. Higashi, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4392.
- [258] S. Yagai, T. Nakajima, K. Kishikawa, S. Kohmoto, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11134.
- [259] S. Yagai, T. Kinoshita, M. Higashi, K. Kishikawa, T. Nakanishi, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13277.
- [260] S. Yagai, T. Karatsu, A. Kitamura, *Langmuir* **2005**, *21*, 11048.
- [261] S. Yagai, M. Higashi, T. Karatsu, A. Kitamura, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3582.
- [262] C. M. Deber, E. R. Blout, *Israel Journal of Chemistry* **1974**, *15*.
- [263] V. Madison, M. Atreyi, C. M. Deber, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 6725.
- [264] V. Madison, C. M. Deber, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 4788.
- [265] G. Heinrichs, S. Kubik, J. Lacour, L. Vial, *J. Org. Chem.* **2005**, 4498.
- [266] Z. Rodriguez-Docampo, S. I. Pascu, S. Kubik, S. Otto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 11206.
- [267] C. Reyheller, R. Goddard, *Org. Lett.* **2007**, 5271.
- [268] S. Kubik, Persönliche Mitteilung.
- [269] A. Dirksen, U. Hahn, F. Schwanke, M. Nieger, J. N. H. Reek, F. Vögtle, L. De Cola, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2036.
- [270] K. Maurer, K. Hager, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, 3338.
- [271] W. H. Binder, C. Kluger, M. Josipovic, C. J. Straif, G. Friedbacher, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8092.
- [272] R. Wortmann, F. Würthner, A. Sautter, K. Lukaszuk, R. Matschiner, K. Meerholz, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, *3471*, 41.
- [273] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *36*, 2765.

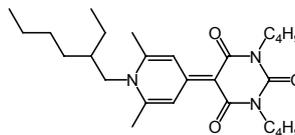
7 ANHANG

7.1 Untersuchte Verbindungen

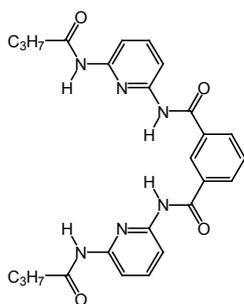


5-Bu

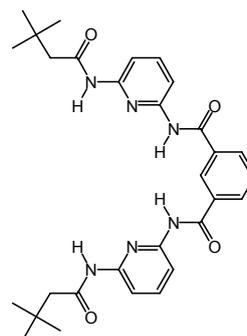
$$M = 513.75 \text{ g mol}^{-1}$$

6-Bu

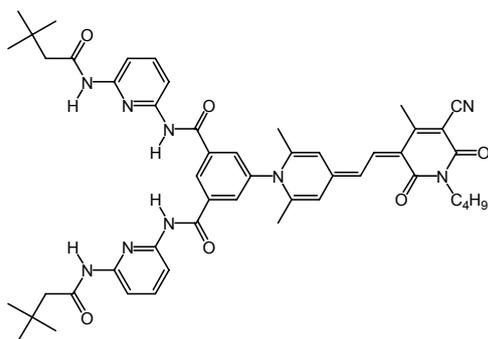
$$M = 457.65 \text{ g mol}^{-1}$$

7

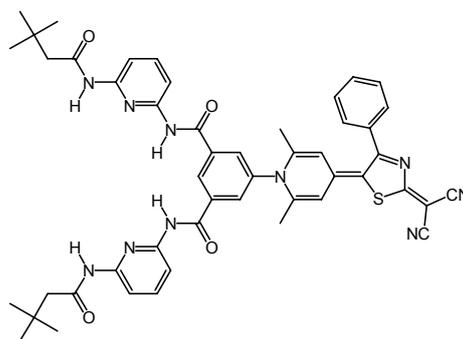
$$M = 488.54 \text{ g mol}^{-1}$$

8

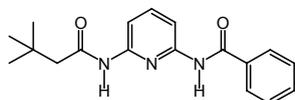
$$M = 544.64 \text{ g mol}^{-1}$$

9

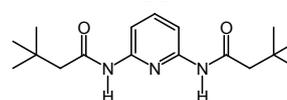
$$M = 850.05 \text{ g mol}^{-1}$$

12

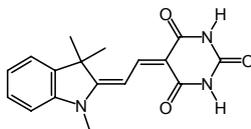
$$M = 873.04 \text{ g mol}^{-1}$$

10

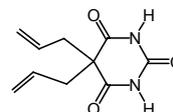
$$M = 311.38 \text{ g mol}^{-1}$$

11

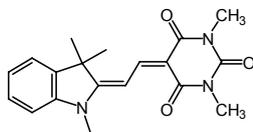
$$M = 305.42 \text{ g mol}^{-1}$$

13

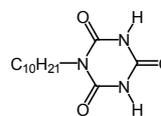
$$M = 311.34 \text{ g mol}^{-1}$$

15

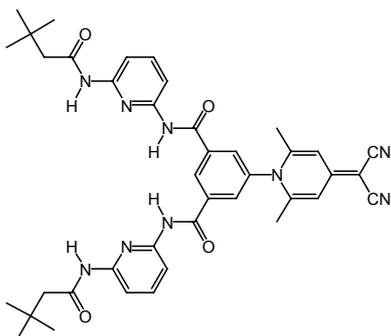
$$M = 208.21 \text{ g mol}^{-1}$$

13-Me

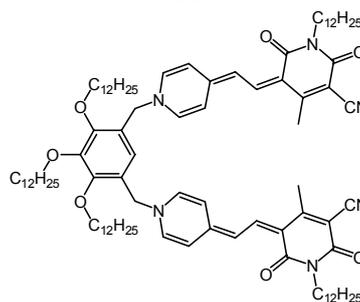
$$M = 339.39 \text{ g mol}^{-1}$$

19b

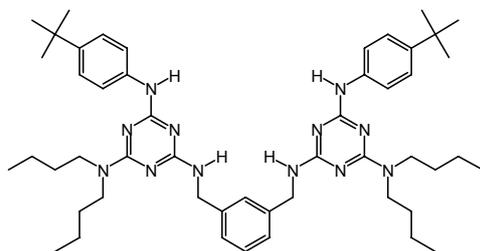
$$M = 241.29 \text{ g mol}^{-1}$$

17

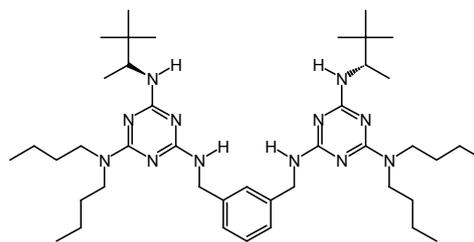
$$M = 713.84 \text{ g mol}^{-1}$$

21

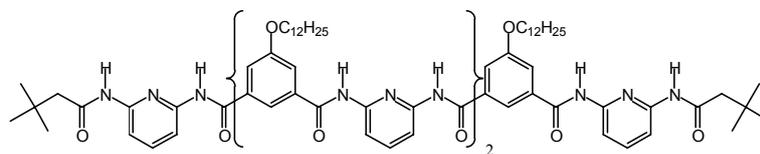
$$M = 1498.2 \text{ g mol}^{-1}$$

24

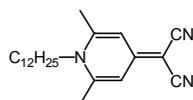
$$M = 843.20 \text{ g mol}^{-1}$$

25

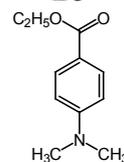
$$M = 747.12 \text{ g mol}^{-1}$$

30

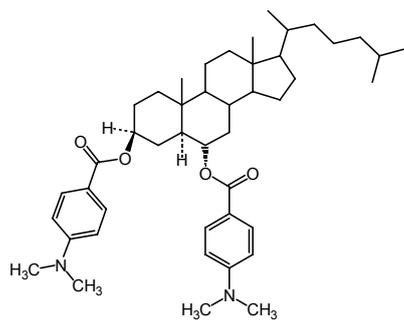
$$M = 1576.06 \text{ g mol}^{-1}$$

27

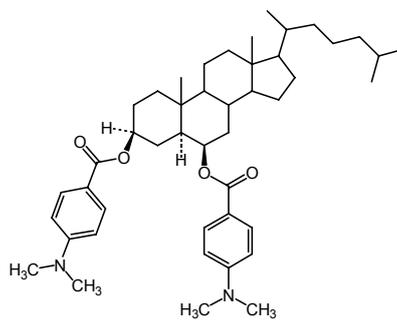
$$M = 339.52 \text{ g mol}^{-1}$$

B3

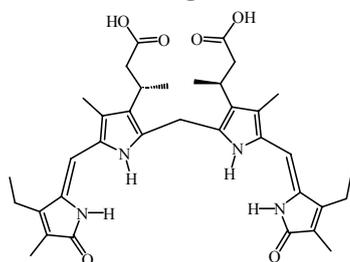
$$M = 193.24 \text{ g mol}^{-1}$$

B1

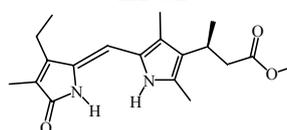
$$M = 699.02 \text{ g mol}^{-1}$$

B2

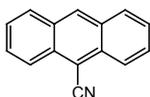
$$M = 699.02 \text{ g mol}^{-1}$$

LIG1

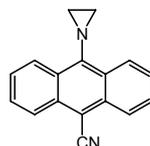
$$M = 616.75 \text{ g mol}^{-1}$$

LIG2

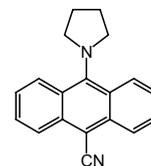
$$M = 330.42 \text{ g mol}^{-1}$$

W0

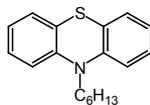
$$M = 203.24 \text{ g mol}^{-1}$$

W1

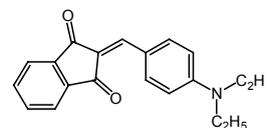
$$M = 244.29 \text{ g mol}^{-1}$$

W5

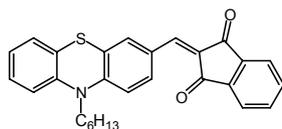
$$M = 272.34 \text{ g mol}^{-1}$$

M0

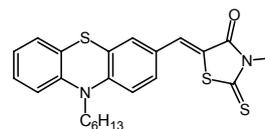
$$M = 283.43 \text{ g mol}^{-1}$$

M13

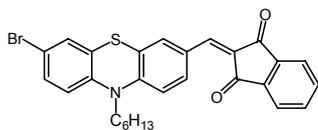
$$M = 305.37 \text{ g mol}^{-1}$$

M1

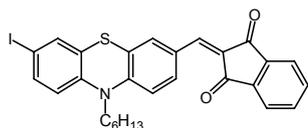
$$M = 439.57 \text{ g mol}^{-1}$$

M5

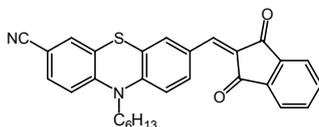
$$M = 440.65 \text{ g mol}^{-1}$$

M2

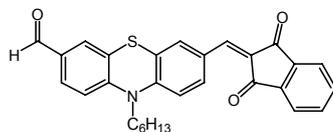
$$M = 518.47 \text{ g mol}^{-1}$$

M3

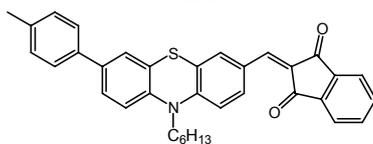
$$M = 565.47 \text{ g mol}^{-1}$$

M4

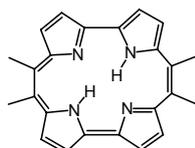
$$M = 464.58 \text{ g mol}^{-1}$$

M10

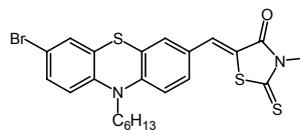
$$M = 467.58 \text{ g mol}^{-1}$$

M11

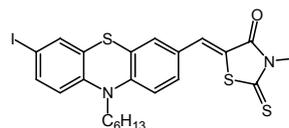
$$M = 529.69 \text{ g mol}^{-1}$$

WA1

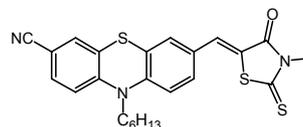
$$M = 366.46 \text{ g mol}^{-1}$$

M6

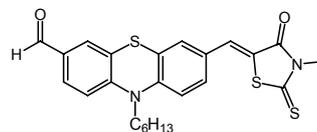
$$M = 519.54 \text{ g mol}^{-1}$$

M7

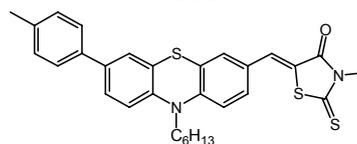
$$M = 566.54 \text{ g mol}^{-1}$$

M8

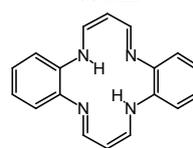
$$M = 465.66 \text{ g mol}^{-1}$$

M9

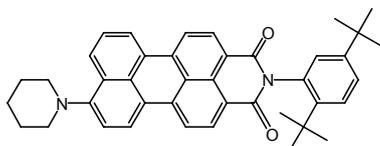
$$M = 468.66 \text{ g mol}^{-1}$$

M12

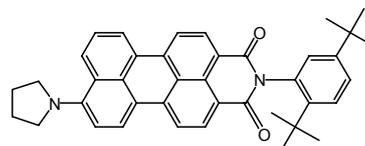
$$M = 530.77 \text{ g mol}^{-1}$$

WA2

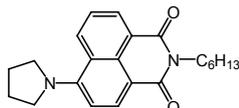
$$M = 288.35 \text{ g mol}^{-1}$$

6PI

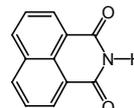
$$M = 592.77 \text{ g mol}^{-1}$$

5PI

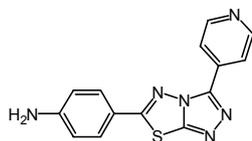
$$M = 578.74 \text{ g mol}^{-1}$$

5NI

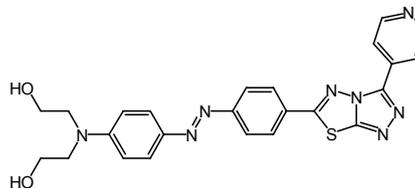
$$M = 350.45 \text{ g mol}^{-1}$$

NI

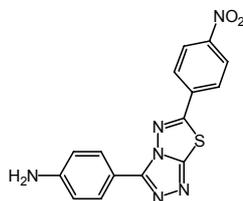
$$M = 197.19 \text{ g mol}^{-1}$$

AN4/SF

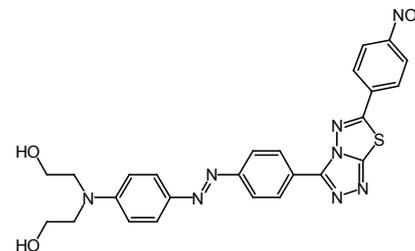
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$

4/SF

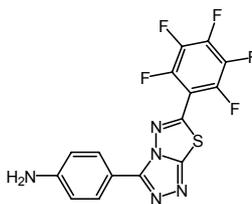
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$

AN5/SF

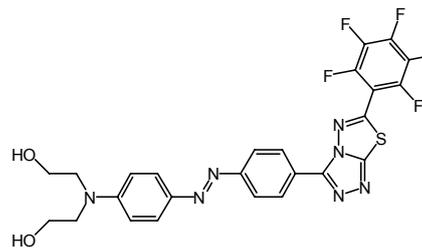
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$

5/SF

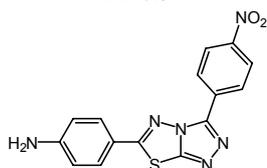
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$

AN6/SF

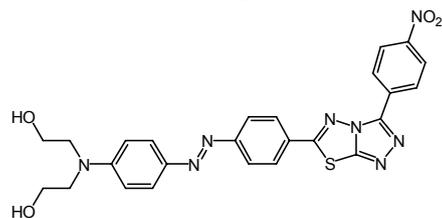
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$

6/SF

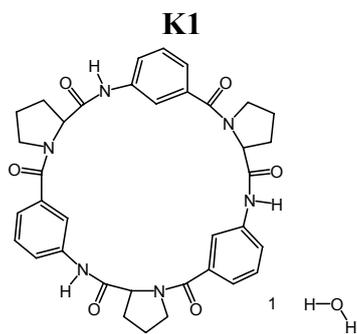
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$

AN7/SF

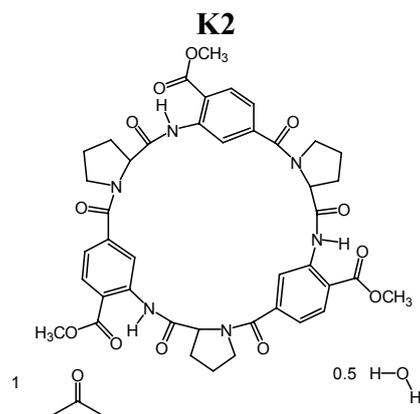
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$

7/SF

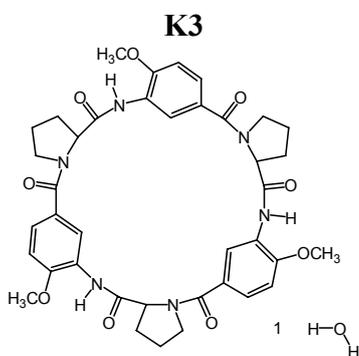
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$



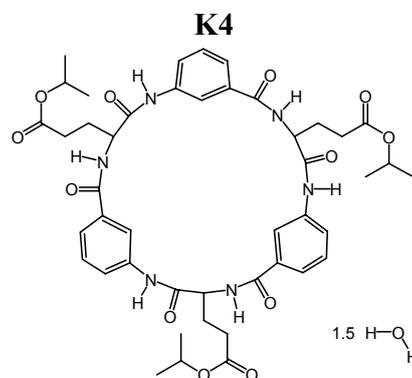
$$M = 648.71 \text{ g mol}^{-1}$$



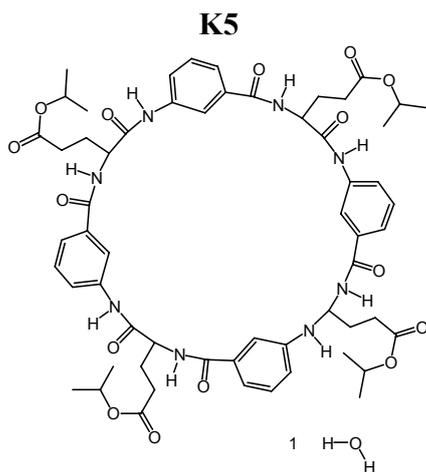
$$M = 822.82 \text{ g mol}^{-1}$$



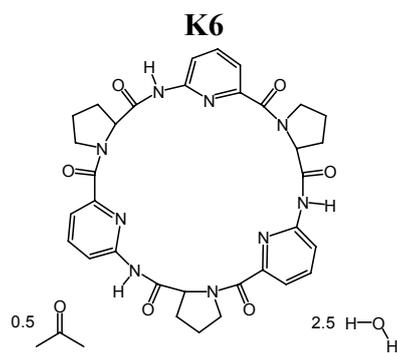
$$M = 738.79 \text{ g mol}^{-1}$$



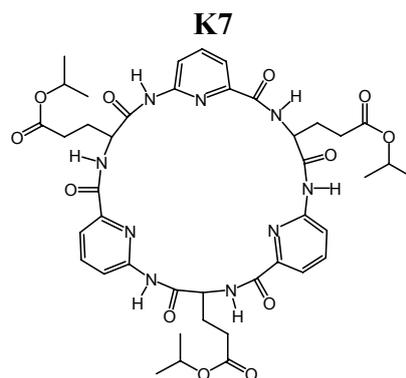
$$M = 870.94 \text{ g mol}^{-1}$$



$$M = 1133.25 \text{ g mol}^{-1}$$



$$M = 651.67 \text{ g mol}^{-1}$$



$$M = 873.91 \text{ g mol}^{-1}$$

7.2 Mathematischer Anhang

7.2.1 Feldabhängigkeit des Dipolübergangsmoments - Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$

Die Feldabhängigkeit des Dipolübergangsmoments^[73] wird im Rahmen der Elektrochromie durch die Vektoren $\mathbf{R}^{(1)}$ und $\mathbf{R}^{(2)}$ ausgedrückt:

$$\mathbf{R}^{(1)} = 2|\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}|^{-2} \underline{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{ag}} \boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}, \quad (13.1)$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = 2|\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}|^{-2} \left[\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{ag}} + \text{tr}(\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{ag}}) \mathbf{1} \right] \boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}. \quad (13.2)$$

Bei der Auswertung der elektrooptischen Koeffizienten wird oft als Näherung der Zusammenhang:

$$\mathbf{R}^{(2)} = 2\mathbf{R}^{(1)} \quad (13.3)$$

verwendet, der nur erfüllt ist, wenn:

$$\mathbf{R}^{(2)} - 2\mathbf{R}^{(1)} = -2|\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}|^{-2} \left[\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{ag}} - \text{tr}(\underline{\boldsymbol{\alpha}}_{\text{ag}}) \mathbf{1} \right] \boldsymbol{\mu}_{\text{ag}} = 0 \quad (13.4)$$

bzw.:

$$\mathbf{R}^{(2)} - 2\mathbf{R}^{(1)} = -2|\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}|^{-2} \left[\begin{pmatrix} -\alpha_{22} - \alpha_{33} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & -\alpha_{11} - \alpha_{33} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & -\alpha_{11} - \alpha_{22} \end{pmatrix} \boldsymbol{\mu}_{\text{ag}} \right] = 0 \quad (13.5)$$

ist. Gl. (13.3) hat für einen in x_3 -Richtung polarisierten Übergang $\mu_{\text{ag}}^{(3)}$ nur dann Gültigkeit, wenn die rechte Seite der Gl. (13.6):

$$\mathbf{R}^{(2)} - 2\mathbf{R}^{(1)} = -2|\boldsymbol{\mu}_{\text{ag}}|^{-2} \left[(\alpha_{31} + \alpha_{32} - \alpha_{11} - \alpha_{22}) \mu_{\text{ag}}^{(3)} \right], \quad (13.6)$$

bzw. die Summe:

$$(\alpha_{31} + \alpha_{32} - \alpha_{11} - \alpha_{22}) \mu_{\text{ag}}^{(3)} = 0 \quad (13.7)$$

Null ist. Was sicher erfüllt ist, wenn nur der Beitrag der analysierten Bande zum Übergangspolarisierbarkeitstensor beiträgt, bzw. wenn in dem betrachteten Frequenzbereich nur dieser einen Beitrag liefert.

7.2.2 Unterschiedliche Definitionen von $u(\tilde{\nu})$

Der Bandenverschiebungseffekt führt zu einer Abhängigkeit der Messgröße $L(\tilde{\nu}, \varphi)$ von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ durch die erste und zweite Ableitung von $(\varepsilon/\tilde{\nu})$. In der Literatur finden sich unterschiedliche Darstellung der zweiten Ableitungen $u(\tilde{\nu})$. Während in neuern Arbeiten der Ausdruck:

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2c^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \quad (13.8)$$

Verwendung findet wird in Publikationen vor 1980 zumeist die Form:

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2c^2} \left[\left(\frac{d}{d\tilde{\nu}} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right)^2 + \frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right] \quad (13.9)$$

benutzt. Dabei handelt sich es jedoch nicht um unterschiedliche Definitionen sondern um ein und denselben Ausdruck nur anders formuliert:

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2h^2c^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) = \frac{1}{2h^2c^2} \left[\left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right]. \quad (13.10)$$

Betrachtet man jeweils die einzelnen Elemente der Gleichungen getrennt und formuliert sie entsprechend den nachstehenden Ausdrücken um:

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) = \left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right), \quad (13.11)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right]^2 = \left[\left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right]^2 = \left[\left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \left(\frac{1}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{\nu}} - \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}^2} \right) \right) \right]^2, \quad (13.12)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \ln \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) = \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right) = \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) + \left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right), \quad (13.13)$$

so erhält man durch die ihre Kombination entsprechend:

$$\text{Gl (13.11)} = \text{Gl (13.12)} + \text{Gl (13.13)} \quad (13.14)$$

Folgende Gleichung:

$$0 = \left[\left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \right]^2 + \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right). \quad (13.15)$$

Führt man die Differentiationen aus:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \left[\left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) + \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right) \right], \quad (13.16)$$

so gelangt man über den Ausdruck:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \left[\left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \right)^2 \left[\frac{1}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{\nu}} - \frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}^2} \right] + \frac{1}{\varepsilon} - \frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{\nu}} \right], \quad (13.17)$$

zur endgültigen Bestätigung, dass beide Definitionen für ein und dasselbe stehen:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}} \right) \left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{\nu}} - \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon} - \frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{\nu}} \right]. \quad (13.18)$$

7.2.3 $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ überlagerter Absorptionsbanden

Bei Kenntnis der Bandenform zweier sich überlagernder Übergänge 1 und 2 lassen sich die Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ des Gesamtspektrums der Probe aus den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_i(\tilde{\nu})$ und deren Ableitungen $t_i(\tilde{\nu})$ bzw. $u_i(\tilde{\nu})$ der Einzel-Komponenten entsprechend:

$$t(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon_1(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} t_1(\tilde{\nu}) + \frac{\varepsilon_2(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} t_2(\tilde{\nu}) \quad (13.19)$$

bzw.

$$u(\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon_1(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} u_1(\tilde{\nu}) + \frac{\varepsilon_2(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} u_2(\tilde{\nu}) \quad (13.20)$$

berechnen.

7.2.4 Bestimmung der Assoziationskonstante K_{Ass} - des Assoziationsgrads ρ

Will man das Gleichgewicht eines aus Wirt (W) und Gast-Molekülen (G) bestehenden Komplexes (K) analysieren:



So erhält man über das Massenwirkungsgesetz einen Ausdruck für die sie bestimmenden Assoziationskonstante K_{Ass} der Bausteine über die Konzentrationen c_i bzw. die Geschwindigkeitskonstanten k_i der Hin- und Rückreaktion:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{c_K}{c_G c_W} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (13.22)$$

Bilden sich Komplexe nur zwischen jeweils einem Wirt- und einem Gast-Molekül, so setzt sich die Gesamtkonzentration einer Spezies i anteilig aus den unkomplexierten und komplexierten Bestandteilen einer Spezies zusammen:

$$c_{0i} = c_i + c_K. \quad (13.23)$$

Unter Verwendung dieser Bedingung erhält man mit Gl. (13.22) eine quadratische Gleichung in c_K :

$$0 = c_{0G} c_{0W} - c_K (c_{0G} + c_{0W} + K_{\text{Ass}}^{-1}) + c_K^2. \quad (13.24)$$

Als physikalisch sinnvolle Lösungen für die Konzentration an Komplex in Lösung in Abhängigkeit von den Einwaagekonzentrationen der beiden Bausteine Wirt und Gast sowie ihrer Assoziationskonstante erhält man:

$$c_K = \frac{1}{2} (c_{0G} + c_{0W} + K_{\text{Ass}}^{-1}) \left[1 - \sqrt{1 - (4 c_{0G} c_{0W}) / (c_{0G} + c_{0W} + K_{\text{Ass}}^{-1})^2} \right]. \quad (13.25)$$

Die Extinktion E einer Probe der Schichtdicke d aus Bausteinen des 1:1 Komplexes setzt sich additiv entsprechend der jeweiligen Konzentration c_i und ihres Extinktionskoeffizienten ε_i jeder einzelnen Spezies zusammen:

$$Ed^{-1} = c_G \varepsilon_G + c_W \varepsilon_W + c_K \varepsilon_K, \quad (13.26)$$

bzw. mit Gl. (13.23):

$$Ed^{-1} = c_{0G}\varepsilon_G + c_{0W}\varepsilon_W + c_K(\varepsilon_K - \varepsilon_G - \varepsilon_W). \quad (13.27)$$

Zur Bestimmung der Assoziationskonstante K_{Ass} ermittelt man die UV/VIS-Spektren verschiedener Mischungen an Wirt und Gast, wobei die Konzentration an Gast konstant gehalten werden muss ($c_{0G} = const.$). Für die Analyse werden des weiteren Bereiche der UV/VIS-Spektren benötigt, in denen lediglich der Gast Absorptionen zeigt – der Wirt somit transparent ist ($\varepsilon_W = 0$) und sich Veränderungen bei Komplexierung mit dem Wirt zeigen. Aus den Gln. (13.25) und (13.27) erhält man den Ausdruck:

$$E = E_{0G} + \frac{(\varepsilon_K - \varepsilon_G)c_{0G}d}{2} \left[\left(1 + \frac{c_{0W}}{c_{0G}} + \frac{1}{c_{0G}K_{Ass}} \right) - \sqrt{\left(1 + \frac{c_{0W}}{c_{0G}} + \frac{1}{c_{0G}K_{Ass}} \right)^2 - \left(\frac{4c_{0W}}{c_{0G}} \right)} \right], \quad (13.28)$$

welcher in der entsprechenden Form:

$$E = A + B \left[(1 + x + C) - \sqrt{(1 + x + C)^2 - 4x} \right] \quad (13.29)$$

bei Auftragung der Extinktion der Mischungen für eine bestimmte Wellenzahl in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Wirt und Gast ($x = c_{0W}/c_{0G}$) es ermöglicht, die folgenden drei Parameter A - C zu bestimmen:

- $A = E_{0G}$: Bietet die Möglichkeit zum Vergleich mit der Extinktion der Stammlösung des Gastes, und damit die Güte der Anpassung zu überprüfen
- $B = \frac{1}{2}(\varepsilon_K - \varepsilon_G)c_{0G}d$: Würde man die Analyse bei jeder Wellenzahl durchführen, so könnte man auf Grund der Kenntnis von ε_G die Bandenform des Komplexes ε_K bestimmen.
- $C = c_{0G}^{-1}K_{Ass}^{-1}$: Weil die Einwaagekonzentration des Gastes c_{0G} bekannt ist, lässt sich aus C die Assoziationskonstante K_{Ass} berechnen.

Der Assoziationsgrad einer Probe ergibt sich als Verhältnis aus komplexiertem Anteil an Gast zu dessen Einwaage in der Lösung zu:

$$\rho = \frac{c_K}{c_{0G}}, \quad (13.30)$$

bzw. mit Gl. (13.25):

$$\rho = \frac{c_K}{c_{0G}} = \frac{1}{2c_{0G}} (c_{0G} + c_{0W} + K_{Ass}^{-1}) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4c_{0G}c_{0W}}{(c_{0G} + c_{0W} + K_{Ass}^{-1})^2}} \right]. \quad (13.31)$$

Für equimolare Mischungen von Wirt und Gast ($c_{0G} = c_{0W}$), wie es bei der Untersuchung der Hamiltonrezeptoren in Toluol oftmals der Fall war, vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\rho = 1 + \frac{1}{2c_{0G}K_{Ass}} \left(1 - \sqrt{1 + 2c_{0G}K_{Ass}} \right). \quad (13.32)$$

7.3 Programm zur Analyse von EOA-Spektren – Converter

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Auswertung der EOA-Spektren das von Dr. U. Rösch entworfene Programm *Converter V2.0.1* verwendet, dessen Bedienung und Funktionsweise im Folgendem erläutert wird. Es enthält dabei Komponenten die von Prof. Dr. R. Wortmann in Mainz programmiert wurden. Lediglich bei Untersuchung überlagerter Banden mit dem EOA-Spektrometer musste die Auswertung mit Hilfe des Programms *Origin 7.5*^[66] per Hand durchgeführt werden, was im Fall isolierter Banden aber zu keinen Unterschieden in den Ergebnissen führte. Die Vorgehensweise ist sowohl mit dem *Converter* als auch mit *Origin* dieselben und folgt denen in Abb. 7-1 dargestellten Wegen:

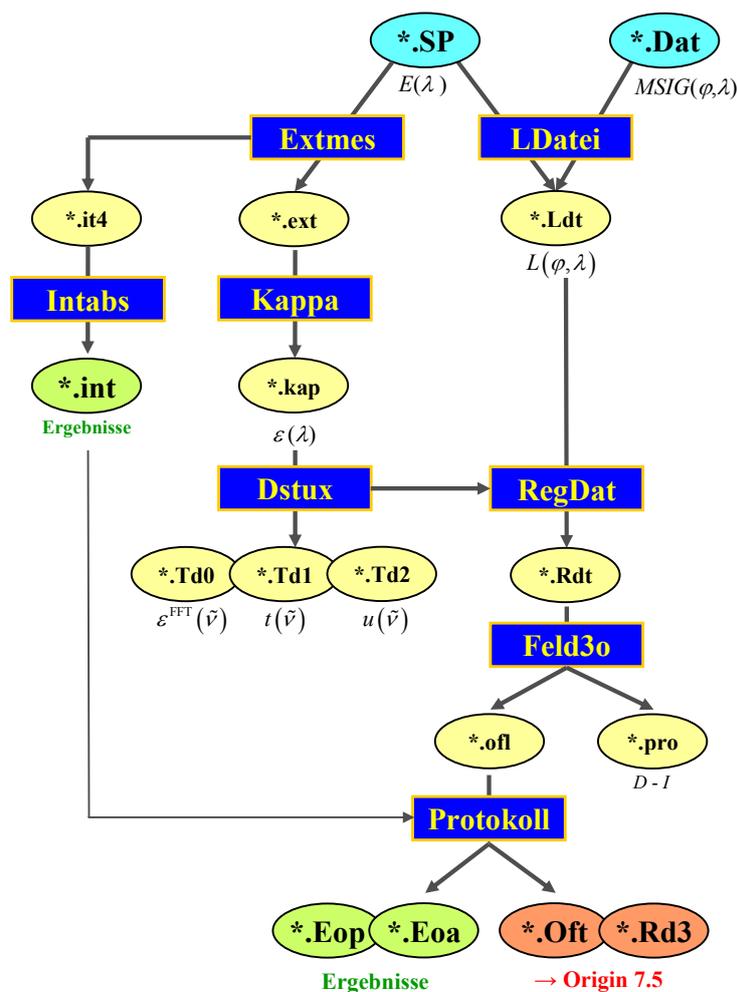


Abb. 7-1: Flussdiagramm der einzelnen Abläufe des Programms *Converter*.

Mit Hilfe der Beschreibung der Programmoberflächen der *Converters* wird die dem Flussdiagramm entsprechende Prozesskette erläutert:

Nach dem Starten des Programms, gelangt man zu der in Abb. 7-2 dargestellten Oberfläche. Sie entspricht im Wesentlichen dem Microsoft *Windows Explorer* (①) und lässt sich analog bedienen. Der Benutzer muss ein Verzeichnis (②) suchen, in den die Messdateien des UV/VIS- (*.SP) und EOA-Spektrometers (*.Dat) beide vorhanden sind. Dabei müssen beide Dateien den gleichen Namen (*) tragen, um gemeinsam durch den Converter bearbeitet zu werden:

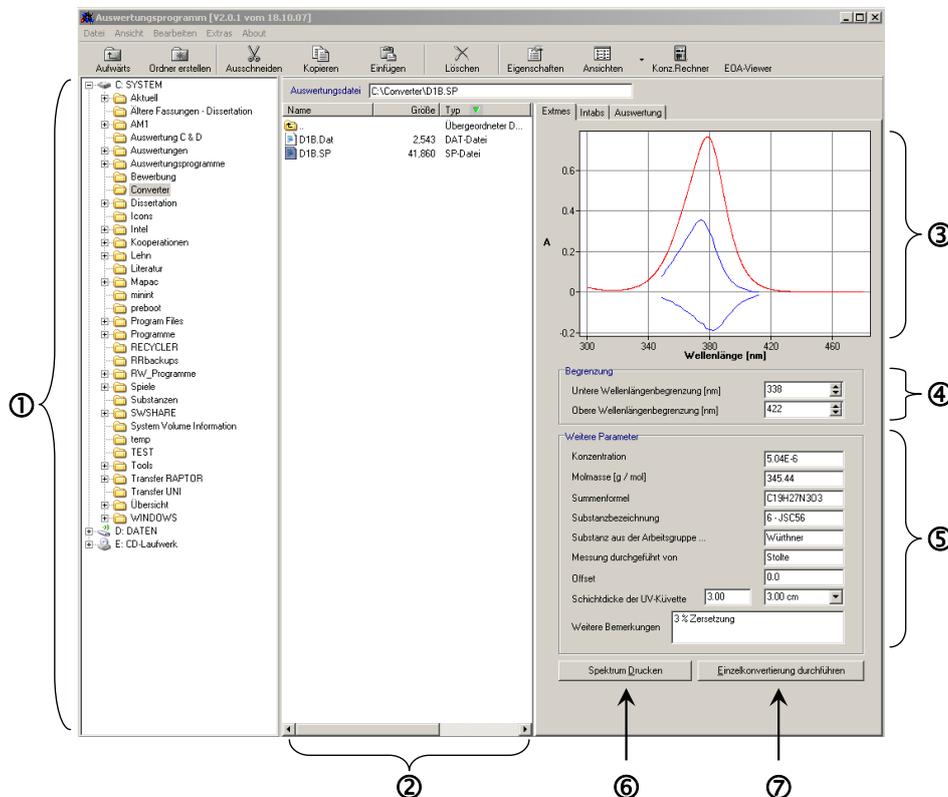


Abb. 7-2: Programmoberfläche zum Eingeben experimenteller Parameter beim Programm *Converter*.

Nach der Auswahl einer Datei des Typs *.SP wird im Bereich ③ das UV/VIS- (—) und EOA-Spektrum (—) schematisch skizziert und können unter ⑥ ausgedruckt werden. Unter ④ muss der für zur Analyse verwendete Spektralbereich eingegrenzt werden. Automatisch werden diese Werte den Messbereich des EOA-Spektrums ± 10 nm angepasst. Im Bereich ⑤ müssen Angaben

zur Probe und der in ihr enthaltenen Substanz vorgenommen werden, bevor mit ⑦ die Dateien *.Int und *.Ext erzeugt werden (vgl. Abb. 7-1).

Die Anzeige wechselt automatisch zur Oberfläche *Intabs* (Abb. 7-3), wo die Analyse des UV/VIS-Spektrums durchgeführt werden kann:

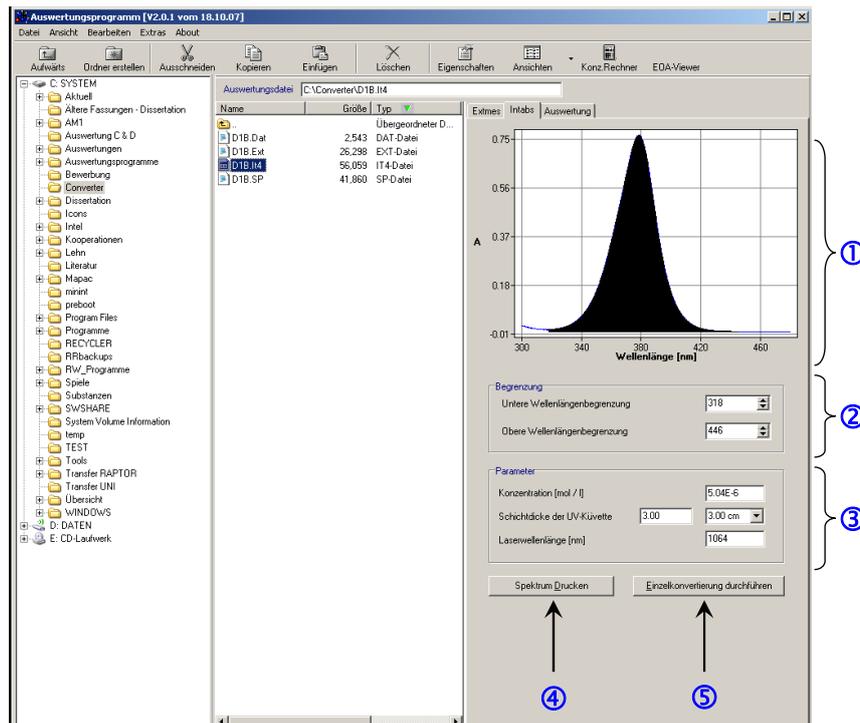


Abb. 7-3: Programmoberfläche zur Analyse des UV/VIS-Spektrums durch das Programm *Converter*.

Unter ② können per Eingabe, im Graph ① können mit der Maus die Grenzen für die Integration zur Bestimmung der Integralen Absorption eingetragen werden, welche auch graphisch dargestellt werden und mit ④ ausgedruckt werden können. Mit ⑤ wird die Integration ausgeführt und es entsteht die Ergebnisdatei *.Int. ③ besitzt im Rahmend der Auswertung der Elektrochromie keine Bedeutung.

Durch die Programmoberfläche Auswertung (①, Abb. 7-4) erhält man die Möglichkeit aus der Datei *.Ext das Spektrum $\varepsilon(\lambda)$ (*Kap) zu bestimmen, welches für die numerische Berechnung der Ableitungen mit den Routinen *DSTUX* (②) benötigt wird.

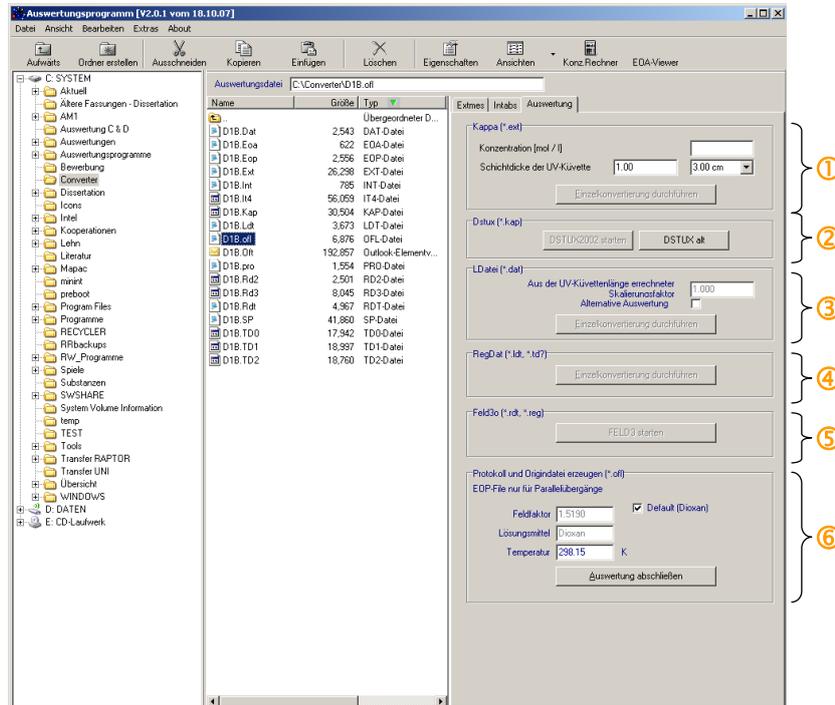


Abb. 7-4: Programmoberfläche zur Analyse des EOA-Spektrums durch das Programm *Converter*.

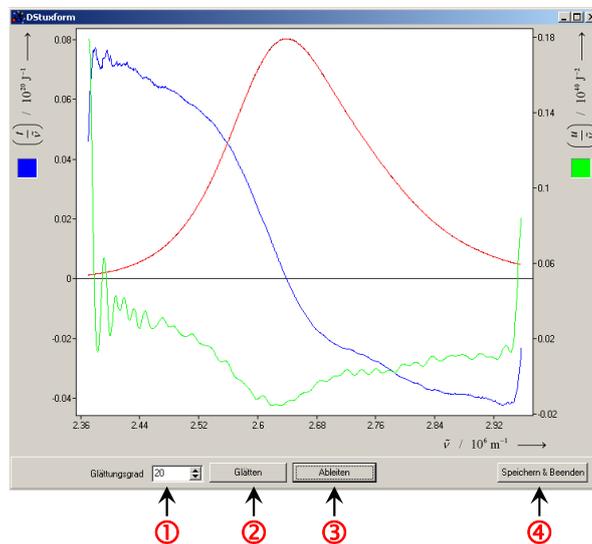


Abb. 7-5: Programmoberfläche Bestimmungen der Ableitungen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ des UV/VIS-Spektrums durch das Programm *DSTUX 2002*.

Dabei stehen zwei Programme, *DSTUX2002* und *DSTUX alt*, zur Verfügung die sich in ihrer Art grundsätzlich unterscheiden. Während durch *DSTUX alt* das Spektrum mittels eines Polynoms variablen Grades angepasst wird, führt *DSTUX2002* eine Glättung des Spektrums mittels der *Origin 7.5* Routine *Smoothing – FFT-Filter* durch (Abb. 7-5). Nach Wahl eines Glättungsgrades (①), kann das Spektrum $\varepsilon(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}$ (—) unter ② geglättet werden $\varepsilon^{\text{FFT}}(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}$ (—, *.TD0) und anschließend mit ③ abgeleitet werden. Durch Speichern & Beenden (④) werden die Ableitungen $u(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}$ (—) und $t(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-1}$ (—) in Form der Dateien *.TD1 und *.TD2 gespeichert und man gelangt zurück zum Menü (Abb. 7-4)

Daraufhin wird unter ③ zunächst aus den Dateien *.SP und *.Dat mit Hilfe der Eichkonstante die *L*-Werte $L(\varphi, \lambda)$ (*.Ldt) berechnet bevor mit ④ die Daten für die multilineare Regression zusammengestellt werden (*.Rdt) Durch ⑤ wird das Programm *Feld3o* gestartet mit deren Hilfe die Anpassung der Messdaten kontrolliert und beeinflusst werden kann (Abb. 7-6) :

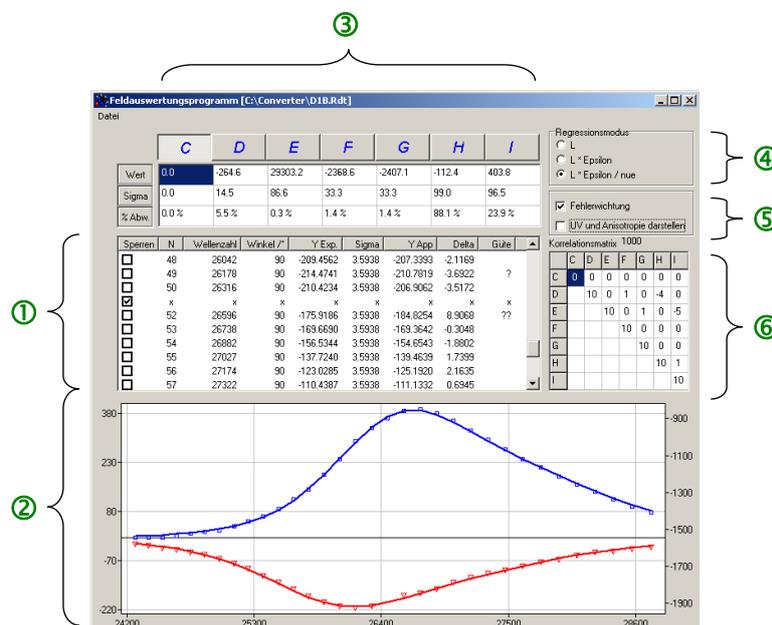


Abb. 7-6: Programmoberfläche zur multilinearen Anpassung des EOA-Spektrums durch das Programm *FELD3o*.

Der Benutzer hat die Wahl zwischen einer Analyse von $L, L\varepsilon$ oder auch $L\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ (④). Die entsprechende Größe ($\varphi = 0^\circ$: ■ $\varphi = 90^\circ$: ■) sowie seine derzeitige Anpassung (—, —) wird im Bereich ② graphisch veranschaulicht und unter ① detailliert die Daten aufgeführt. Dort kann der Benutzer das Programm anweisen welche Messpunkte berücksichtigt werden sollen. Des Weiteren kann er unter ③ die sieben Parameter $C-I$ zur Anpassung freigeben oder sperren, Sie entsprechen den elektrooptischen Koeffizienten und deinem zusätzlichen Parameter C der einen möglichen Offset korrigiert. Im den Bereichen ⑤ und ⑥ kann eine Fehlerwichtung vorgenommen werden bzw. die Korrelationsmatrix kontrolliert werden. Nach dem beenden von *Feld3o* entstehen die Dateien **.Pro* und **.ofl*, welche nach Eingabe des Lösungsmittels und dem gewählten Feldfaktor (⑥) die Ergebnisdateien erzeugt. Diese enthalten die elektrooptischen Koeffizienten sowie molekularen Größen (**.Eoa*, **.Eop*) bzw. alle für die graphische Darstellung im Origin 7.5 nötigen Daten (**.Ofi*, **.Rd3*).

7.4 Vektormodelle

7.4.1 Vektormodell des Hamiltonrezeptors

Unterschiedliche Konformationen des Hamiltonrezeptors **7** entstehen durch unabhängige Rotationen der beiden Bindungsdomänen, den Diacyldiaminopyridin-Einheiten, um die Aryl-Carbonyl-Bindungen. (vgl. Abb. 4-146, S. 403) Hieraus resultiert ein Gemisch aus Konformeren mit jeweils unterschiedlichem Gesamtdipolmoment auf Grund der unterschiedlichen Orientierung der Partialmomente.

Es wird angenommen, dass das Diacyldiaminopyridin immer planar bleibt und damit sich die Orientierung seines Partialmomentes, das entsprechend der experimentell belegten C_{2v} -Symmetrie durch die Pyridin-Achse verläuft, sich nicht ändert (vgl. Abb. 4-112, S. 355). Das Dipolübergangsmoment ist zu diesem Grundzustandsdipolmoment senkrecht orientiert (Kapitel 4.7.2, S. 355). Um diese Konformeren mit Hilfe von Vektoren mathematisch beschreiben zu können geht man wie folgt vor. Einheitsvektoren sind dabei durch ein „ $\hat{}$ “ gekennzeichnet.

Im ersten Schritt legt man den verbrückenden Benzolring in die x_2, x_3 -Ebene und beschreibt die Bindung zwischen einem Rezeptorarm und der Carbonyl-Gruppe durch den Vektor $\hat{\mathbf{t}}$, welcher in der x_2 -Achse liegt. Zur graphischen Veranschaulichung wird in der Abb. 7-7 der Vektor \mathbf{t} , der keinen Einheitsvektoren darstellt, verwendet. Darauf erfolgt die Drehung des gesamten Moleküles um die x_1 -Achse um den Winkel η :

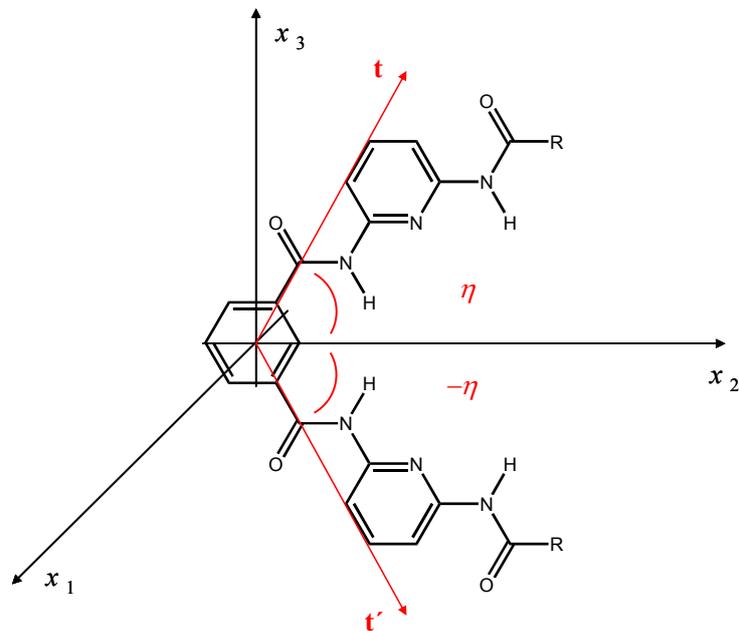


Abb. 7-7: Definition der Bindungen zwischen den Bindungsdomänen und dem Benzol-Spacer des Hamiltonrezeptors.

Mathematisch lässt sich diese Drehung ausdrücken durch:

$$\hat{\mathbf{t}} = \underline{\mathbf{A}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (13.33)$$

mit der Matrix $\underline{\mathbf{A}}$:

$$\underline{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \eta & -\sin \eta \\ 0 & \sin \eta & \cos \eta \end{pmatrix}, \quad (13.34)$$

so dass sich für \mathbf{t} ergibt:

$$\hat{\mathbf{t}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta \\ \sin \eta \end{pmatrix}. \quad (13.35)$$

Analog ergibt sich für $\hat{\mathbf{t}}'$ und auf Grund der *meta*-Substitution des Benzols:

$$\hat{\mathbf{t}}' = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta' \\ \sin \eta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta \\ -\sin \eta \end{pmatrix}; \quad \eta = -\eta' \quad (13.36)$$

Im zweiten Schritt beschreibt man mit Hilfe der Torsionswinkel φ_1 und φ_2 die Drehung eines Diacyldiaminopyridins um die Aryl-Carbonyl-Bindung. Bei $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ liegen die Bindungsdomäne in der x_2, x_3 -Ebene (Abb. 7-8):

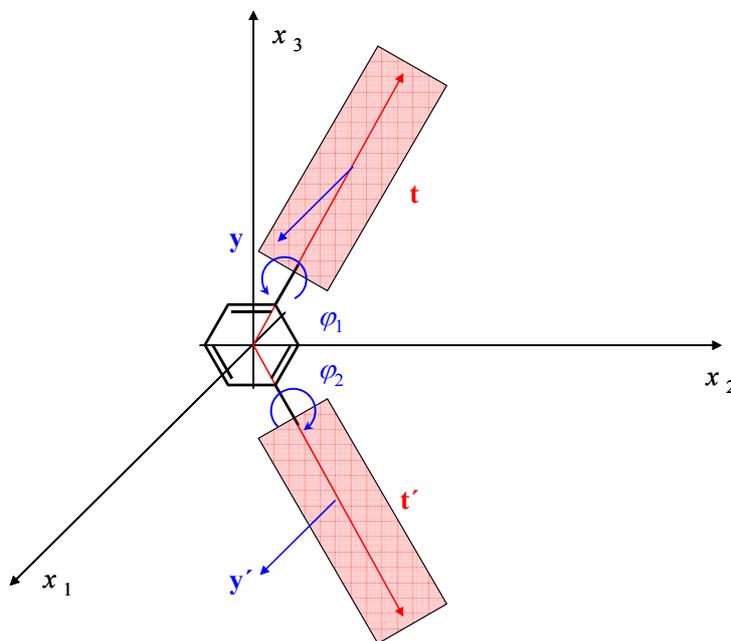


Abb. 7-8: Definition der Torsionswinkel zwischen den Bindungsdomänen und dem Benzol-Spacer des Hamiltonrezeptors.

Hierfür führt man den Einheitsvektor $\hat{\mathbf{y}}$ ein, der die Normale der Rezeptorarm-Ebene darstellt. Er lässt sich durch folgende drei Bedingungen konstruieren:

$$|\hat{\mathbf{y}}| = 1, \quad (13.37)$$

$$\hat{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{t}} = 0, \quad (13.38)$$

$$y_1 = \hat{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_1 = \cos \varphi_1. \quad (13.39)$$

Aus Gl. (13.38) folgt:

$$y_2 = -y_3 \frac{\sin \eta}{\cos \eta}. \quad (13.40)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (13.37):

$$y_3 = \pm \sin \varphi_1 \cos \eta, \quad (13.41)$$

und für $\hat{\mathbf{y}}$ zwei Möglichkeiten:

$$\hat{\mathbf{y}}_{1/2} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \\ \mp \sin \eta \sin \varphi_1 \\ \pm \cos \eta \sin \varphi_1 \end{pmatrix}. \quad (13.42)$$

Um die Orientierung von $\hat{\mathbf{y}}$ zu bestimmen geht man wie folgt vor:

$$\hat{\mathbf{y}}_1 \cdot \hat{\mathbf{y}}_2 = \cos^2 \varphi_1 - \sin^2 \varphi_1 = \cos 2\varphi_1. \quad (13.43)$$

Es ergeben sich entsprechend Tabelle 7-1 folgende Zusammenhänge der Orientierung $\hat{\mathbf{y}}$ zur und $\hat{\mathbf{x}}_1$ -Achse in Abhängigkeit von φ_1 bei $\eta = 0$:

Tabelle 7-1: Orientierung der Vektoren $\hat{\mathbf{y}}_1$ und $\hat{\mathbf{x}}_1$ in Abhängigkeit von φ_1 bei $\eta = 0$:

φ_1	0	$\pi/4$	$\pi/2$
Orientierung	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\leftarrow$	$\uparrow\downarrow$

$\hat{\mathbf{y}}$ ergibt sich unter der Bedingung $\hat{\mathbf{x}}_1 \uparrow\uparrow \hat{\mathbf{y}}$ für $\varphi_1 = 0$:

$$\hat{\mathbf{y}} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \\ -\sin \eta \sin \varphi_1 \\ \cos \eta \sin \varphi_1 \end{pmatrix}. \quad (13.44)$$

Nach analogem Vorgehen ergibt sich der Vektor $\hat{\mathbf{y}}'$ zu:

$$\hat{\mathbf{y}}' = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 \\ -\sin \eta \sin \varphi_2 \\ \cos \eta \sin \varphi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \\ \sin \eta \sin \varphi_1 \\ \cos \eta \sin \varphi_1 \end{pmatrix}; \quad \begin{matrix} \eta' = -\eta \\ \varphi_2 = \varphi_1 \end{matrix}. \quad (13.45)$$

Abschließend konstruiert man die Vektoren $\hat{\mathbf{x}}$ bzw. $\hat{\mathbf{x}}'$, um die Orientierung des Partialmoments oder Dipolübergangsmoments in der Rezeptorarmebene zu beschreiben (Abb. 7-9):

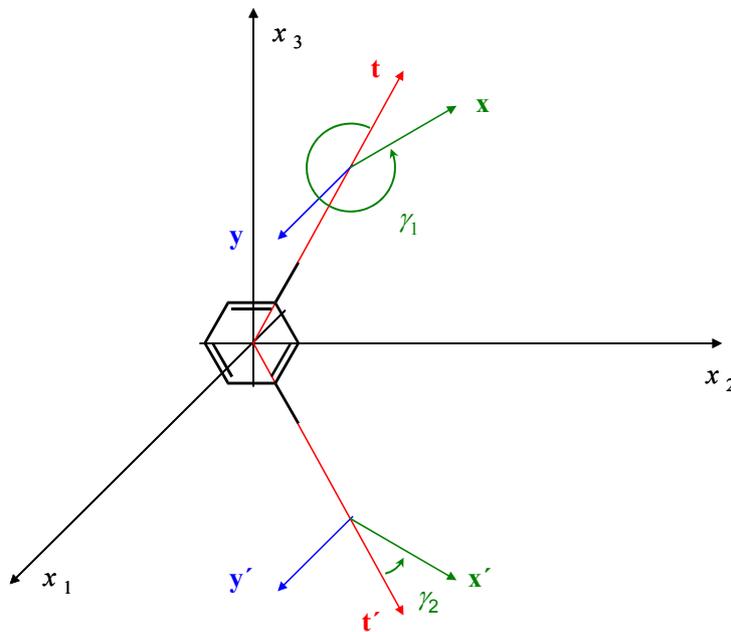


Abb. 7-9: Konstruktion der Partialmomente innerhalb der Ebene der Bindungsdomänen des Hamiltonrezeptors.

Dieser Vektor muss die folgenden Eigenschaften besitzen:

$$|\hat{\mathbf{x}}| = \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{x}} = 1, \quad (13.46)$$

$$\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{y}} = 0, \quad (13.47)$$

$$\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{t}} = \cos \gamma_1. \quad (13.48)$$

Da man die Normierung am Ende durchführt gilt vorerst:

$$|\mathbf{x}|^2 = \mathbf{x} \cdot \mathbf{x} = N^2, \quad (13.49)$$

bzw.:

$$\mathbf{x} = N \hat{\mathbf{x}}. \quad (13.50)$$

Da $\hat{\mathbf{x}}$ in der selben Ebene wie $\hat{\mathbf{t}}$ liegen muss, folgt:

$$\hat{\mathbf{y}} = \hat{\mathbf{t}} \times \mathbf{x} \quad (13.51)$$

und dementsprechend:

$$\hat{\mathbf{y}} \times \hat{\mathbf{t}} = \hat{\mathbf{t}} \times \mathbf{x} \times \hat{\mathbf{t}} = \mathbf{x} (\hat{\mathbf{t}} \cdot \hat{\mathbf{t}}) - (\mathbf{x} \cdot \hat{\mathbf{t}}) \cdot \hat{\mathbf{t}}, \quad (13.52)$$

bzw.:

$$\mathbf{x} = \hat{\mathbf{y}} \times \hat{\mathbf{t}} + N \cos \gamma_1 \hat{\mathbf{t}}, \quad (13.53)$$

wobei:

$$\hat{\mathbf{y}} \times \hat{\mathbf{t}} = \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \\ -\sin \eta \cos \varphi_1 \\ \cos \eta \cos \varphi_1 \end{pmatrix} \quad (13.54)$$

entspricht. Nach (13.53) ergibt sich somit:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \\ -\sin \eta \cos \varphi_1 + N \cos \eta \cos \gamma_1 \\ \cos \eta \cos \varphi_1 + N \sin \eta \cos \gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (13.55)$$

Abschließend lässt sich für die Normierung von $\hat{\mathbf{x}}$, N bestimmen zu:

$$N^2 = \pm \frac{1}{\sin \gamma_1} \quad (13.56)$$

und $\hat{\mathbf{x}}$ entspricht somit:

$$\hat{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \sin \gamma_1 \\ -\sin \eta \cos \varphi_1 \sin \gamma_1 + \cos \eta \cos \gamma_1 \\ \cos \eta \cos \varphi_1 \sin \gamma_1 + \sin \eta \cos \gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (13.57)$$

Analog für ergibt sich für $\hat{\mathbf{x}}'$:

$$\hat{\mathbf{x}}' = \begin{pmatrix} -\sin \varphi_2 \sin \gamma_2 \\ -\sin \eta' \cos \varphi_2 \sin \gamma_2 + \cos \eta' \cos \gamma_2 \\ \cos \eta' \cos \varphi_2 \sin \gamma_2 + \sin \eta' \cos \gamma_2 \end{pmatrix}. \quad (13.58)$$

Um den Winkel θ zwischen den Ebenen- den beiden Bindungsdomänen - zu bestimmen, benutzt man am Besten die Normalen $\hat{\mathbf{y}}$ und $\hat{\mathbf{y}}'$ entsprechend:

$$\hat{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{y}}' = \cos \theta \quad (13.59)$$

Die Vektoren $\hat{\mathbf{x}}$ und $\hat{\mathbf{x}}'$ schließen hingegen den Winkel ϑ ein:

$$\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{x}}' = \cos \vartheta. \quad (13.60)$$

Im Spezialfall, dass der Hamiltonrezeptor eine C_2 Symmetrie aufweist, vereinfachen sich die Vektoren auf Grund von:

$$\varphi_1 = \varphi_2 \equiv \varphi, \quad (13.61)$$

und

$$\eta' = 360^\circ - \eta, \quad (13.62)$$

zu:

$$\hat{\mathbf{t}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta \\ \sin \eta \end{pmatrix}, \quad (13.63)$$

$$\hat{\mathbf{t}}' = \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta \\ -\sin \eta \end{pmatrix}, \quad (13.64)$$

$$\hat{\mathbf{y}} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ -\sin \eta \sin \varphi \\ \cos \eta \sin \varphi \end{pmatrix}, \quad (13.65)$$

$$\hat{\mathbf{y}}' = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \eta \sin \varphi \\ \cos \eta \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (13.66)$$

Der Winkel zwischen den Ebenen der Bindungsdomänen bei C_2 -Symmetrie entspricht:

$$\cos \theta = 1 - (1 - \cos 2\eta) \sin^2 \varphi = 1 - 2 \sin^2 \eta \sin^2 \varphi. \quad (13.67)$$

Der Winkel zwischen den Partialmomenten in den Ebenen entsprechend:

$$\cos \vartheta = \cos 2\eta - \sin^2 \gamma \left(\cos 2\eta (1 + \cos^2 \varphi) + \sin^2 \varphi \right) - \sin 2\eta \cos \varphi \sin 2\gamma. \quad (13.68)$$

Für die Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Partialmomente zu berechnen, muss man ihre Positionen im Raum festlegen (Abb. 7-10):

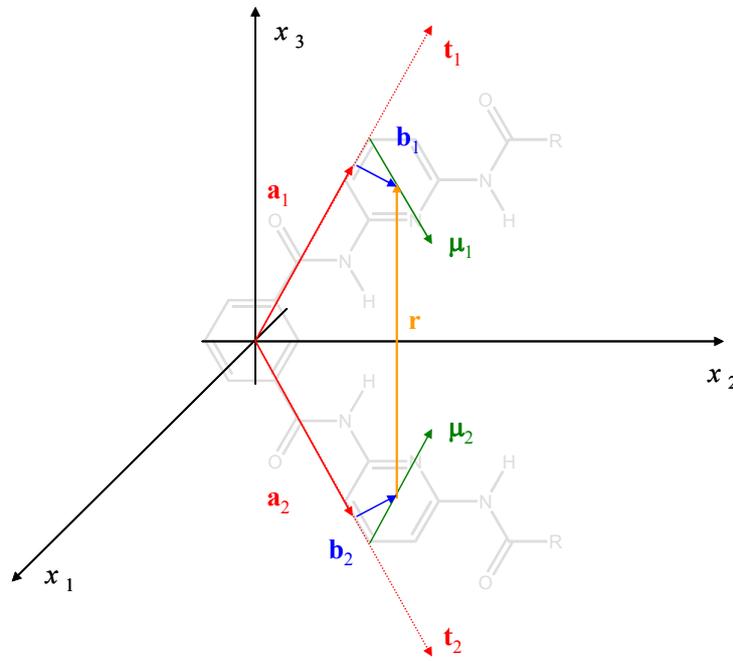


Abb. 7-10: Definition des Abstands r der beiden Partialmomente der Diacyldiaminopyridin-Einheiten bei verschiedenen Konformationen des Hamiltonrezeptors.

Man beginnt mit den Vektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 der Längen $a_{1/2}$ vom Zentrum des Benzolkerns bis zu den Punkten der Projektion der Aufhängepunkte der Partialmomente auf $\hat{\mathbf{t}}_1$ bzw. $\hat{\mathbf{t}}_2$:

$$\mathbf{a}_1 = a_1 \hat{\mathbf{t}}_1 = a_1 \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta_1 \\ \sin \eta_1 \end{pmatrix} \quad (13.69)$$

$$\mathbf{a}_2 = a_2 \hat{\mathbf{t}}_2 = a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta_2 \\ \sin \eta_2 \end{pmatrix} \quad (13.70)$$

Die Vektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 der Längen $b_{1/2}$ von den Projektionspunkten innerhalb der Rezeptorarme ebene zu den einzelnen Punktdipolen lauten wie folgt:

$$\mathbf{b}_1 = b_1 \hat{\mathbf{x}}_3 = b_1 \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \sin \gamma_3 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_3 + \cos \eta_1 \cos \gamma_3 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_3 + \sin \eta_1 \cos \gamma_3 \end{pmatrix} \quad (13.71)$$

$$\mathbf{b}_2 = b_2 \hat{\mathbf{x}}_4 = b_2 \begin{pmatrix} -\sin \varphi_2 \sin \gamma_4 \\ -\sin \eta_2 \cos \varphi_2 \sin \gamma_4 + \cos \eta_2 \cos \gamma_4 \\ \cos \eta_2 \cos \varphi_2 \sin \gamma_4 + \sin \eta_2 \cos \gamma_4 \end{pmatrix} \quad (13.72)$$

Und sind von den gleichen Winkeln φ_1 und φ_2 wie die beiden Partialmomentsvektoren abhängig. Damit folgt für den Abstandsvektor \mathbf{r} der beiden Punktdipole:

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + \mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2, \quad (13.73)$$

bzw.:

$$\mathbf{r} = a_1 \hat{\mathbf{t}}_1 - a_2 \hat{\mathbf{t}}_2 + b_1 \hat{\mathbf{x}}_1 - b_2 \hat{\mathbf{x}}_2. \quad (13.74)$$

Und da die Arme sich Entsprechen folgt mit:

$$\begin{aligned} a &\equiv a_1 = a_2 \\ b &\equiv b_1 = b_2 \end{aligned}$$

für \mathbf{r} :

$$\mathbf{r} = a(\hat{\mathbf{t}}_1 - \hat{\mathbf{t}}_2) + b(\hat{\mathbf{x}}_1 - \hat{\mathbf{x}}_2). \quad (13.75)$$

Wobei man allerdings folgende Vereinfachungen entsprechend des Rezeptorsystems vornehmen kann:

$$\begin{aligned} \eta_2 &= -\eta_1 \\ \gamma_4 &= -\gamma_3 \end{aligned} \quad (13.76)$$

Damit ergibt sich für die Ortsvektoren:

$$\mathbf{a}_1 = a \hat{\mathbf{t}}_1 = a \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta_1 \\ \sin \eta_1 \end{pmatrix}, \quad (13.77)$$

$$\mathbf{a}_2 = a \hat{\mathbf{t}}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ \cos \eta_1 \\ -\sin \eta_1 \end{pmatrix}, \quad (13.78)$$

$$\mathbf{b}_1 = b \hat{\mathbf{x}}_3 = b \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \sin \gamma_3 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_3 + \cos \eta_1 \cos \gamma_3 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_3 + \sin \eta_1 \cos \gamma_3 \end{pmatrix}, \quad (13.79)$$

$$\mathbf{b}_2 = b \hat{\mathbf{x}}_4 = b \begin{pmatrix} \sin \varphi_2 \sin \gamma_3 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_2 \sin \gamma_3 + \cos \eta_1 \cos \gamma_3 \\ -\cos \eta_1 \cos \varphi_2 \sin \gamma_3 - \sin \eta_1 \cos \gamma_3 \end{pmatrix}. \quad (13.80)$$

Nach Gleichung (13.75) folgt dann für den Abstandsvektor \mathbf{r} :

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} -b(\sin \varphi_1 + \sin \varphi_2) \sin \gamma_3 \\ b \sin \eta_1 (\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1) \sin \gamma_3 \\ b \cos \eta_1 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \sin \gamma_3 + 2b \sin \eta_1 \cos \gamma_3 + 2a \sin \eta_1 \end{pmatrix} \quad (13.81)$$

Der Abstand des Vektors \mathbf{r} beträgt demnach:

$$\begin{aligned} r = |\mathbf{r}| = & \left[\left(b(\sin \varphi_1 + \sin \varphi_2) \sin \gamma_3 \right)^2 \right. \\ & + \left(b \sin \eta_1 (\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1) \sin \gamma_3 \right)^2 \\ & \left. + \left(b \cos \eta_1 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \sin \gamma_3 + 2b \sin \eta_1 \cos \gamma_3 + 2a \sin \eta_1 \right)^2 \right]^{0.5} \end{aligned} \quad (13.82)$$

$$\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \quad (13.83)$$

Im Spezialfall:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} -b(\sin \varphi_1 + \sin \varphi_2) \\ b \sin \eta_1 (\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1) \\ b \cos \eta_1 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) + 2a \sin \eta_1 \end{pmatrix}; \quad \gamma_3 = \frac{\pi}{2} \quad (13.84)$$

Die einzelnen Dipolübergangsmomente $\boldsymbol{\mu}_{1/2}(\text{ag})$ stehen nach der Analyse der EOAM eines Rezeptorarmes senkrecht zu ihren Dipolmomenten und lassen sich damit wie folgt konstruieren (Abb. 7-11):

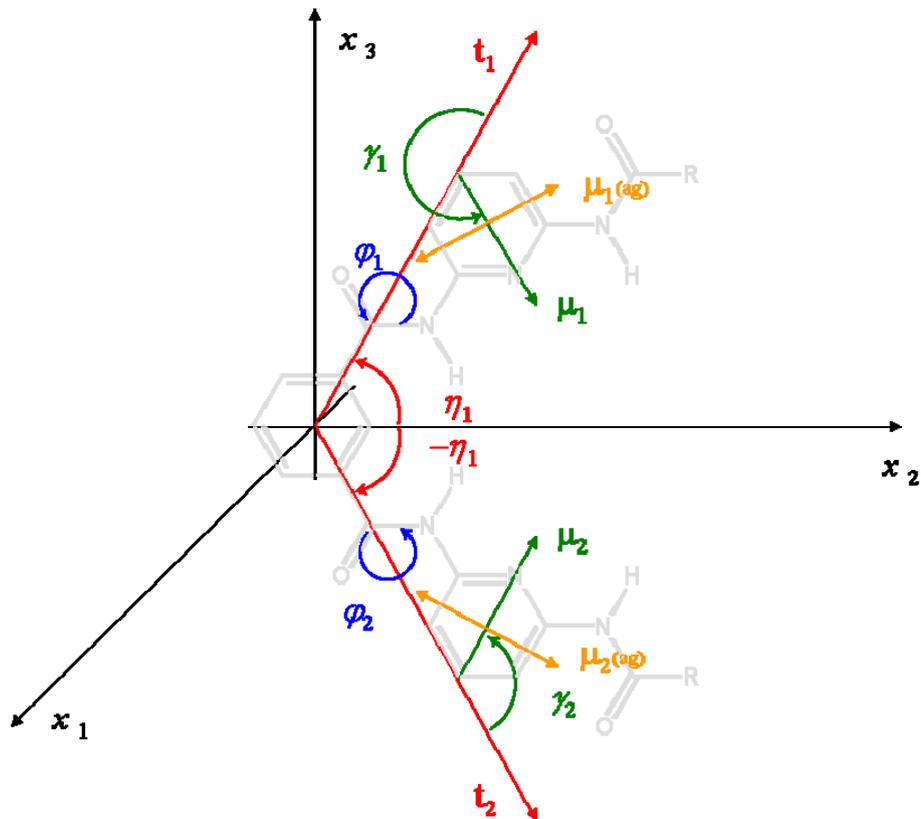


Abb. 7-11: Konstruktion der Dipolübergangsmomente der beiden Bindungsdomänen des Hamiltonrezeptors.

Sie lassen sich beschreiben durch:

$$\boldsymbol{\mu}_1(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \hat{\mathbf{x}}_5 = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \sin \gamma_5 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_5 + \cos \eta_1 \cos \gamma_5 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_5 + \sin \eta_1 \cos \gamma_5 \end{pmatrix} \quad (13.85)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \hat{\mathbf{x}}_6 = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} -\sin \varphi_2 \sin \gamma_6 \\ -\sin \eta_2 \cos \varphi_2 \sin \gamma_6 + \cos \eta_2 \cos \gamma_6 \\ \cos \eta_2 \cos \varphi_2 \sin \gamma_6 + \sin \eta_2 \cos \gamma_6 \end{pmatrix} \quad (13.86)$$

Hierbei gelten die folgenden Beziehungen:

$$\eta_1 = 360^\circ - \eta_2$$

$$\boldsymbol{\mu}_1(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \sin \gamma_5 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_5 + \cos \eta_1 \cos \gamma_5 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_5 + \sin \eta_1 \cos \gamma_5 \end{pmatrix} \quad (13.87)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} -\sin \varphi_2 \sin \gamma_6 \\ \sin \eta_1 \cos \varphi_2 \sin \gamma_6 + \cos \eta_1 \cos \gamma_6 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_2 \sin \gamma_6 - \sin \eta_1 \cos \gamma_6 \end{pmatrix} \quad (13.88)$$

$$\gamma_5 = \gamma_1 + 90^\circ :$$

$$\cos(\gamma_1 + 90^\circ) = -\sin \gamma_1$$

$$\sin(\gamma_1 + 90^\circ) = \cos \gamma_1$$

$$\gamma_6 = 270^\circ - \gamma_1$$

$$\cos(270^\circ - \gamma_1) = -\sin \gamma_1$$

$$\sin(270^\circ - \gamma_1) = -\cos \gamma_1$$

$$\boldsymbol{\mu}_1(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \cos \gamma_1 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_1 \cos \gamma_1 - \cos \eta_1 \sin \gamma_1 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_1 \cos \gamma_1 - \sin \eta_1 \sin \gamma_1 \end{pmatrix} \quad (13.89)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} \sin \varphi_2 \cos \gamma_1 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_2 \cos \gamma_1 - \cos \eta_1 \sin \gamma_1 \\ -\cos \eta_1 \cos \varphi_2 \cos \gamma_1 + \sin \eta_1 \sin \gamma_1 \end{pmatrix} \quad (13.90)$$

Für die Exziton Kopplung (vgl. Kapitel 2.8, S. 93) ergeben sich folgende zwei Momente:

$$\boldsymbol{\mu}_1^{\text{exc}}(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} (\hat{\mathbf{x}}_5 + \hat{\mathbf{x}}_6), \quad (13.91)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2^{\text{exc}}(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} (\hat{\mathbf{x}}_5 - \hat{\mathbf{x}}_6), \quad (13.92)$$

bzw.:

$$\boldsymbol{\mu}_1^{\text{exc}}(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} (\sin \varphi_2 - \sin \varphi_1) \cos \gamma_1 \\ -(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \sin \eta_1 \cos \gamma_1 - 2 \cos \eta_1 \sin \gamma_1 \\ (\cos \varphi_1 - \cos \varphi_2) \cos \eta_1 \cos \gamma_1 \end{pmatrix}, \quad (13.93)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2^{\text{exc}}(\text{ag}) = \mu_{\text{ag}} \begin{pmatrix} -(\sin \varphi_2 + \sin \varphi_1) \cos \gamma_1 \\ (\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1) \sin \eta_1 \cos \gamma_1 \\ (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \cos \eta_1 \cos \gamma_1 - 2 \sin \eta_1 \sin \gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (13.94)$$

Gesamtdipolmoment einer Konformation des Rezeptors ergibt sich vereinfacht auf Grund von:

$$\eta_1 = 360^\circ - \eta_2,$$

$$\gamma_1 = 360^\circ - \gamma_2,$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu,$$

zu:

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \mu \hat{\mathbf{x}}_1 = \mu \begin{pmatrix} -\sin \varphi_1 \sin \gamma_1 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_1 + \cos \eta_1 \cos \gamma_1 \\ \cos \eta_1 \cos \varphi_1 \sin \gamma_1 + \sin \eta_1 \cos \gamma_1 \end{pmatrix}, \quad (13.95)$$

$$\boldsymbol{\mu}_2 = \mu \hat{\mathbf{x}}_2 = \mu \begin{pmatrix} \sin \varphi_2 \sin \gamma_1 \\ -\sin \eta_1 \cos \varphi_2 \sin \gamma_1 + \cos \eta_1 \cos \gamma_1 \\ -\cos \eta_1 \cos \varphi_2 \sin \gamma_1 - \sin \eta_1 \cos \gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (13.96)$$

Alle Gleichungen wurden in *Maple 7.0*^[243] mit den Winkeln und den Längen der Ortsvektoren als Parametern implementiert und für die Analysen der Hamiltonrezeptoren und ihrer Assoziat in Kapitel 4.7.4, S. 402ff verwendet.

7.4.2 Vektormodell I der Komplexe $X \cdots 1$

Bei der Erweiterung des Programms mit *Maple 7.0* zur Berechnung des Dipolmoments des Komplexes und des Beitrags des Hamiltonrezeptors sowie der Winkel α, β und γ wurde besonderer Wert auf das Einbeziehen von Nebenbedingungen bei der Analyse der Daten verwendet:

```
> Neben:=proc(Listh)
> local i, j, h1, h2, h3, List2;
> j:=1:
> h3:=evalf(90):
> for i from 1 to nops(Listh) do
>   h1:=Listh[i]:
>   h2:=0:
>   if subs(h1,rho)<0 then h2:=1 fi;
>   if subs(h1,alpha1)<0 then h2:=1 fi;
>   if subs(h1,gamma1)<0 then h2:=1 fi;
>   if subs(h1,beta1)<0 then h2:=1 fi;
>   if subs(h1,WGH)<0 then h2:=1 fi;
>   if subs(h1,H)<0 then h2:=1 fi;
>   if h3<(subs(h1,gamma1)+subs(h1,alpha1)) then h2:=1fi;
>   if h2=0 then List2[j]:=h1; j:=j+1 fi;
> end;
> List2:
> end:
```

Des Weiteren wurde eine Ausgabe Routine konstruiert und die Variation der Rechengenauigkeit in Form der verwendeten Nachkommastellen ermöglicht:

```
> Ausgabe:=proc(Listh)
> local i, h1;
> for i from 1 to nops(Listh) do
>   h1:=Listh[i]:
>   print(Lösung[i]);
>   print(rho[i]=subs(h1,rho));
>   print(alpha1[i]=subs(h1,alpha1));
>   print(beta1[i]=subs(h1,beta1));
>   print(gamma1[i]=subs(h1,gamma1));
>   print(WHG[i]=subs(h1,WGH));
>   print(H[i]=subs(h1,H));
```

```
> end;
> end:
> Digits:=10:
```

Als Kurznotation im Programm wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

G	: Dipolmoment des Gast-Moleküles	μ_g^G
W	: Dipolmoment des Merocyanines am Wirt-Molekül	μ_g^W
H	: Dipolmoment des Hamiltonrezeptors	μ_g^{HR}
WGH	: Dipolmoment des Assoziates	μ_g^K
alpha1	: Winkel zwischen $\angle(\mu_g^K; \mu_g^G)$	α_1
beta1	: Winkel zwischen $\angle(\mu_g^W; \mu_g^G)$	β_1
gamma1	: Winkel zwischen $\angle(\mu_g^K; \mu_g^W)$	γ_1
DG	: Elektrooptischer Koeffizient des Assoziates aus der Bande des Gast-Moleküles	D^G
EG	: Elektrooptischer Koeffizient des Assoziates aus der Bande des Gast-Moleküles	E^G
DW	: Elektrooptischer Koeffizient des Assoziates aus der Bande des Merocyanines am Wirt-Molekül	D^W
EW	: Elektrooptischer Koeffizient des Assoziates aus der Bande des Merocyanines am Wirt-Molekül	E^W

Daraufhin erfolgt die Eingabe der sieben Gleichungen:

```
> eq1:=sin(alpha1/180*Pi)/W=rho;
> eq2:=sin(gamma1/180*Pi)/(H+G)=rho;
> eq3:=sin((alpha1+gamma1)/180*Pi)/WGH=rho;
> eq4:=(EG-6*DG)*(kB*T/f)^2=WGH^2*(2-3*W^2*rho^2);
> eq5:=(EW-6*DW)*(kB*T/f)^2=WGH^2*(2-3*(H+G)^2*rho^2);
> eq6:=alpha1+gamma1+beta1=180;
> eq7:=(WGH=((G+H)^2+2*(G+H)*W*cos((alpha1+gamma1)/180*Pi)+(W)^2)^0.5);
```

$$eq1 := \frac{\sin\left(\frac{1}{180} \alpha_1 \pi\right)}{W} = \rho$$

$$eq2 := \frac{\sin\left(\frac{1}{180} \gamma_1 \pi\right)}{H + G} = \rho$$

$$eq3 := \frac{\sin\left(\frac{1}{180}(\alpha1 + \gamma1)\pi\right)}{WGH} = \rho$$

$$eq4 := \frac{(EG - 6 DG) kB^2 T^2}{f^2} = WGH^2 (2 - 3 W^2 \rho^2)$$

$$eq5 := \frac{(EW - 6 DW) kB^2 T^2}{f^2} = WGH^2 (2 - 3 (H + G)^2 \rho^2)$$

$$eq6 := \alpha1 + \gamma1 + \beta1 = 180$$

$$eq7 := WGH = \left((H + G)^2 + 2 (H + G) W \cos\left(\frac{1}{180}(\alpha1 + \gamma1)\pi\right) + W^2 \right)^{.5}$$

Nach Eingabe der experimentellen Daten bzw. Konstanten:

```
> EG:=192247E-20;
> DG:=-807E-20;
> EW:=94455E-20;
> DW:=474E-20;
> G:=45.3E-30;
> W:=25.8E-30;
> f:=1.46;
> kB:=1.38062E-23;T:=298.13;
```

```
EG := .192247 10-14
DG := -.807 10-17
EW := .94455 10-15
DW := .474 10-17
G := .453 10-28
W := .258 10-28
f := 1.46
kB := .138062 10-22
T := 298.13
```

wird das Programm angewiesen, iterativ nach Lösungen zu suchen:

```
> List:=solve((eq1,eq2,eq3,eq4,eq5,eq6),(alpha1,gamma1,WGH,rho,H,
beta1)):
```

und die Nebenbedingungen mit einzubeziehen:

```
> test:=Neben([List]):
```

Daraufhin kann man sich die Lösungen ausgeben lassen:

> Ausgabe (test) ;

Lösung₁

$$\rho_1 = .840603863410^{28}$$

$$\alpha 1_1 = 12.52559948$$

$$\beta 1_1 = 129.4974211$$

$$\gamma 1_1 = 37.97697941$$

$$WHG_1 = .917974858610^{-28}$$

$$H_1 = .279027107510^{-28}$$

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 7-2 zusammengestellt:

Tabelle 7-2: Charakteristische Parameter der Assoziat der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** mit Rezeptor **1** nach dem einfachen Vektormodell 1.

Vektor Modell 1	μ_g^{\parallel} / 10^{-30} C m	Δ^{\parallel} / 10^{-30} C m	μ_g^{VM1} / 10^{-30} C m	Δ^{VM1} / 10^{-30} C m	σ_4 / °	α^I / °	α^{II} / °
2 ·· 1	90.7	19.6	91.8	27.9	50.5	12.5	38.0
3 ·· 1	58.4	6.9	64.4	21.6	59.5	20.2	39.3
4 ·· 1	55.2	6.1	60.8	18.7	54.2	20.1	34.1
13 ·· 1	60.7	5.2	65.4	21.9	50.6	17.1	32.8
5 ·· 1	62.5	7.7	65.9	12.9	41.8	15.1	26.6
6 ·· 1	67.9	12.9	71.0	15.0	40.8	13.8	27.1

7.5 UV/VIS- und EOA-Spektren sowie ihre Auswertungen

7.5.1 Legende

Die Tabelle 7-3 führt alle bei den späteren Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren in Tabellen aufgeführten Parameter und Größen mit ihren Einheiten auf. Auf die Darstellung der Einheiten bei allen weiteren Tabellen des Anhangs wird aus Platzgründen verzichtet.

Tabelle 7-3: Einheiten und Erläuterungen zu durch Analyse der UV/VIS- und EOA-Spektren gewonnenen Größen.

SYMBOL	EINHEIT	DEFINITION
Substanz		Kürzel der Verbindung des Komplexes
X : Y		Mischungsverhältnis zweier Komponenten
Bande		I, II, III...
LSM		Lösungsmittel
f		Feldfaktor zur Korrektur auf die Gasphase
T	/ K	Temperatur
λ_{ag}	/ nm	Lage des Absorptionsmaximum
$\tilde{\nu}$	/ cm^{-1}	Lage des Absorptionsmaximum
ε	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei λ_{ag}
I_{A}	/ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	Integrale Absorption
μ_{ag}	/ 10^{-30} C m	Dipolübergangsmoment
D	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	Elektrooptischer Koeffizient
E	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	Elektrooptischer Koeffizient
F	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	Elektrooptischer Koeffizient
G	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	Elektrooptischer Koeffizient
H	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	Elektrooptischer Koeffizient
I	/ $10^{-60} \text{ C}^2 \text{ m}^2$	Elektrooptischer Koeffizient
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	/ 10^{-30} C m	$\mu_{\text{g}} \sqrt{P_2(\alpha)}$
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	/ 10^{-30} C m	Summe $\mu_{\text{g}}^{\parallel}$ und $\Delta\mu^{\parallel}$
$\Delta\mu^{\parallel}$	/ 10^{-30} C m	$\Delta\mu(\alpha, \theta, \vartheta)$
μ_{g}	/ 10^{-30} C m	Dipolmoment des Grundzustands
μ_{a}	/ 10^{-30} C m	Dipolmoment des FC-Anregungszustand
$\Delta\mu$	/ 10^{-30} C m	Dipoldifferenz

SYMBOL	EINHEIT	DEFINITION
c^2	/ 1	Resonanzparameter
$V^{F,G}$	/ 1	Steigung berechnet aus F und G
$Q^{F,G}$	/ 1	Quotient berechnet aus F und G
$W^{E,D,F,G}$	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	Achsenabschnitt berechnet aus F und G
$V^{L0/L90}$	/ 1	Steigung der Auftragung $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$
$Q^{L0/L90}$	/ 1	Quotient berechnet aus $V^{L0/L90}$
$W^{L0/L90}$	/ $10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{ m}^2$	Achsenabschnitt der Auftragung $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$
$\alpha^{F,G}$	/ $^\circ$	Winkel zwischen μ_g und μ_{ag}
$\alpha^{L0/L90}$	/ $^\circ$	Winkel zwischen μ_g und μ_{ag}
ϱ	/ $^\circ$	Winkel zwischen μ_g und $\Delta\mu$
θ	/ $^\circ$	Winkel zwischen $\Delta\mu$ und μ_{ag}
α_I^{\parallel}	/ $^\circ$	Untere Grenze von α nach Vergleich mehrerer Banden
$\bar{\mu}_g$	/ 10^{-30} C m	Dipolmoment des Grundzustands im Medium
$\delta\alpha_0$	/ $10^{-40} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^2$	Anisotropie der Polarisierbarkeit
β_0	/ $10^{-50} \text{ C V}^{-2} \text{ m}^3$	Hyperpolarisierbarkeit
$\mu_g\beta_0$	/ $10^{-80} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4$	Produkt von μ_g und β_0
FOM^{Kerr}	/ $10^{-74} \text{ C}^2 \text{ V}^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}$	Kerr Gütezahl

In Tabelle 7-4 sind die bei der EOA-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel sowie die dazugehörigen Feldfaktoren zur Korrektur molekularer Größen auf die Werte der Gasphase zusammengestellt.

Tabelle 7-4: Lösungsmittel und die verwendeten Feldfaktoren zur Korrektur der molekularen Größen auf die Gasphase (vgl. Kapitel 3.2, S. 115).

Lösungsmittel	Feldfaktor
Methylcyclohexan	1.3393
Toluol	1.4603
1,4-Dioxan	1.5190
Chloroform	1.6777
Tetrahydrofuran	1.7580
Dichlormethan	1.8057

7.5.2 Bis-Merocyanine **21**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.3.1.3, S. 248.

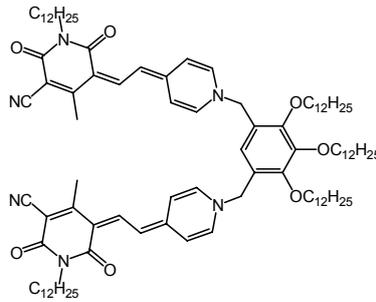


Abb. 7-12: Bis-Merocyanine **21**.

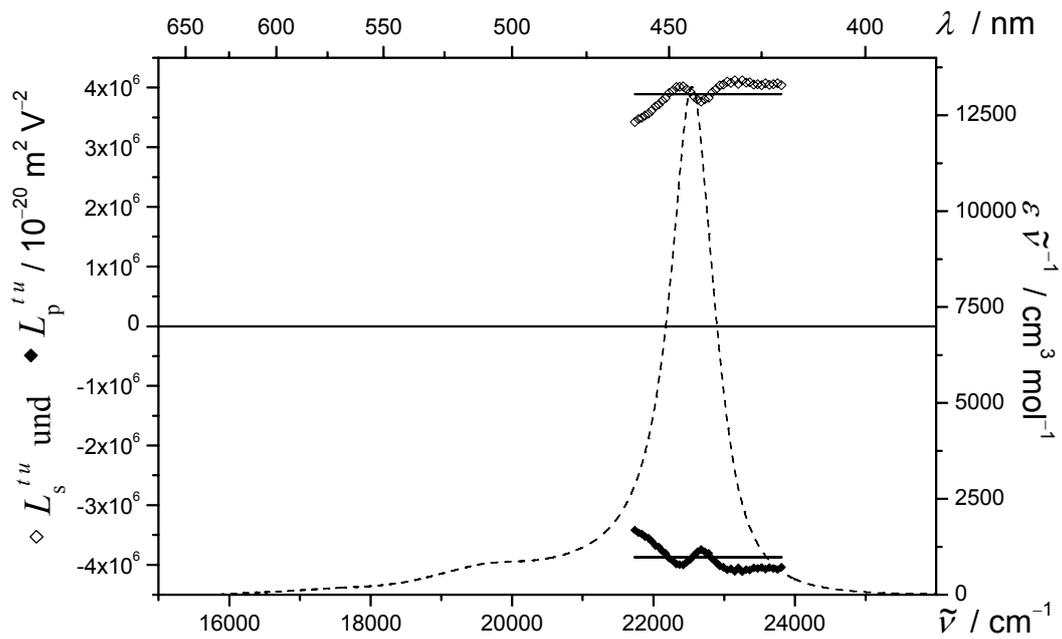


Abb. 7-13: UV/VIS-Spektrum (----) sowie die Linearkombinationen $L_s^{t,u}$ (\diamond) und $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) des Bis-Merocyanines **21**, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

7.5.3 Porphycen WA1

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.3.1.4, S. 257.

WA1

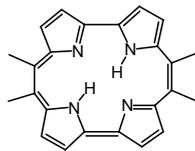


Abb. 7-14: 9,10,19,20-Tetramethyl-porphycen WA1.

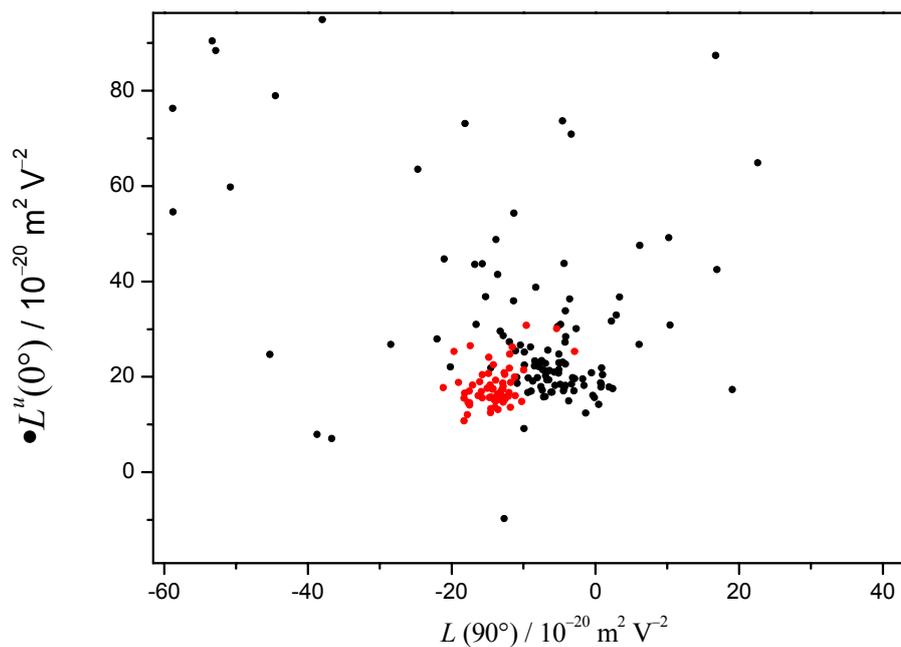
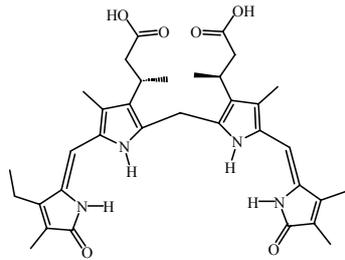


Abb. 7-15: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (I: ●; II: ●) des Porphycens WA1 in den Banden I und II, gemessen in Methylcyclohexan bei 298 K.

7.5.4 Bilirubin **LIG1**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.3.2.1, S. 266.



LIG1

Abb. 7-16: β,β' -Dimethyl-mesobilirubin-XIII α **LIG1**.

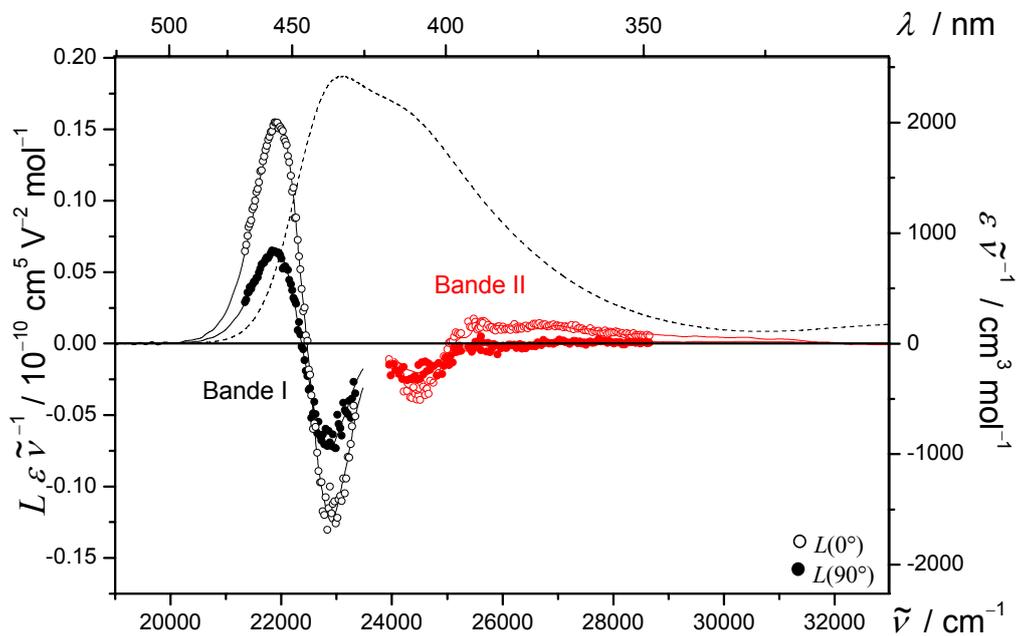


Abb. 7-17: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) sowie die multilinearen Anpassungen (—) des Bilirubins **LIG1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K und ausgewertete in den Banden I (\circ , \bullet , —) und II (\circ , \bullet , —).

7.5.6 Phenothiazine (M1 bis M12) und Modellsbstanz (M0 und M13)

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.4, S. 277.

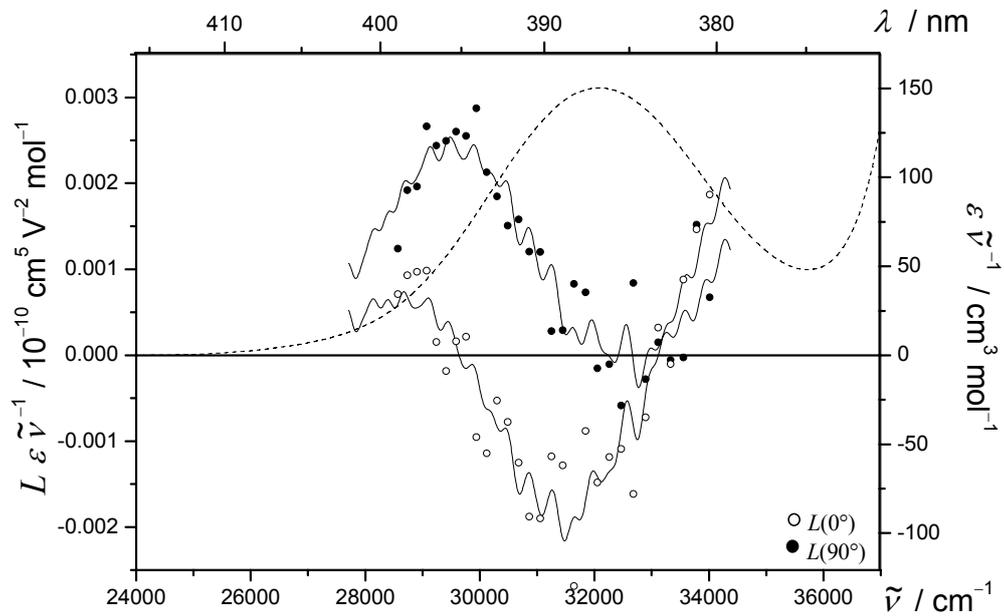


Abb. 7-20: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) sowie die multilinearen Anpassungen (—) der Verbindungen **M0** (\circ , \bullet , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

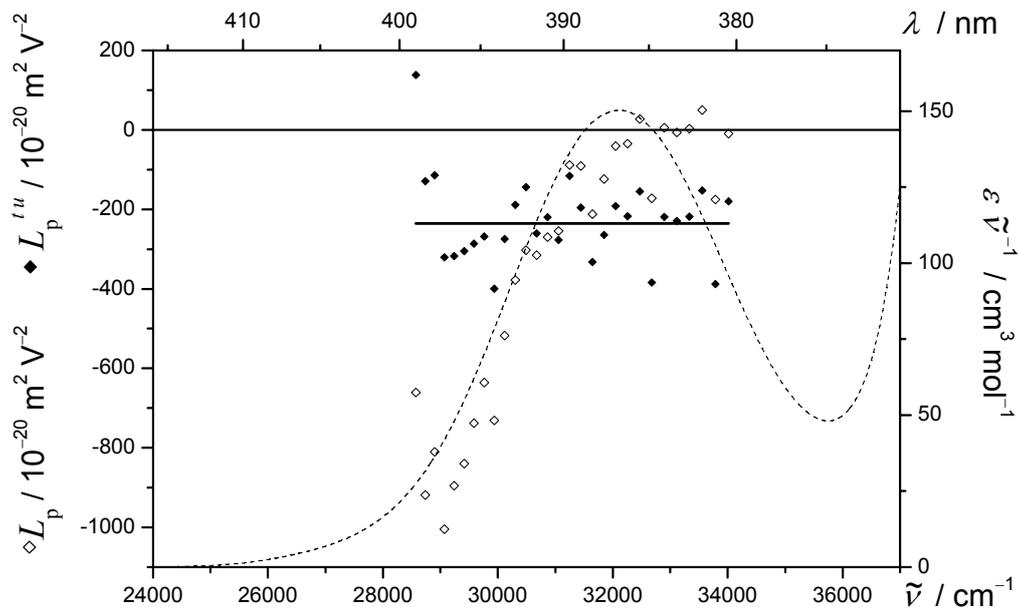


Abb. 7-21: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombinationen L_p (\diamond) und $L_p^{l,u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (—) des Phenothiazins **M0**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

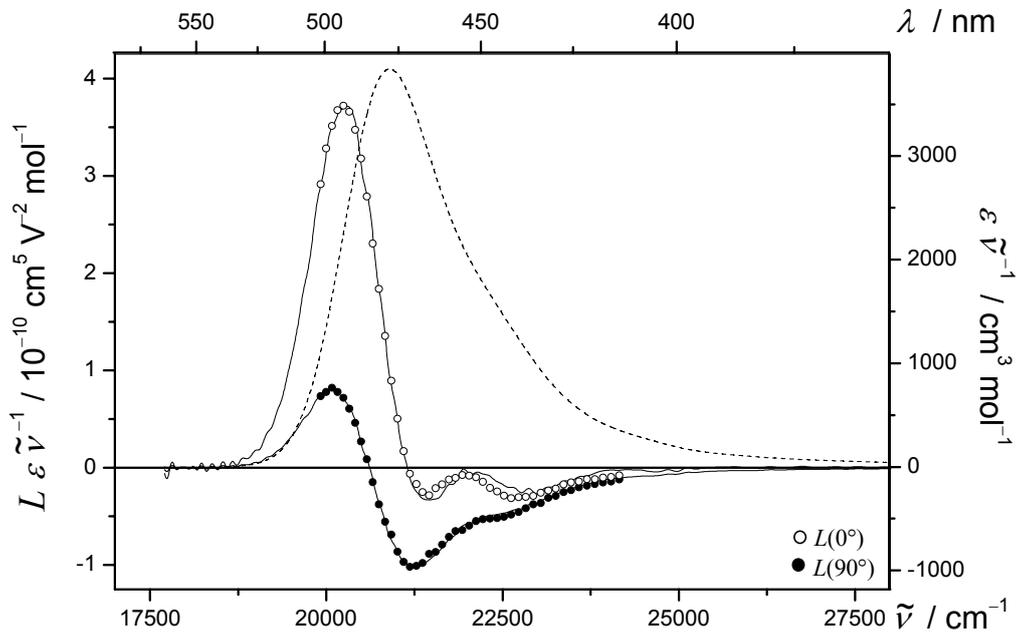


Abb. 7-22: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) sowie die multilinearen Anpassungen (—) der Verbindungen **M13** (\circ , \bullet , —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

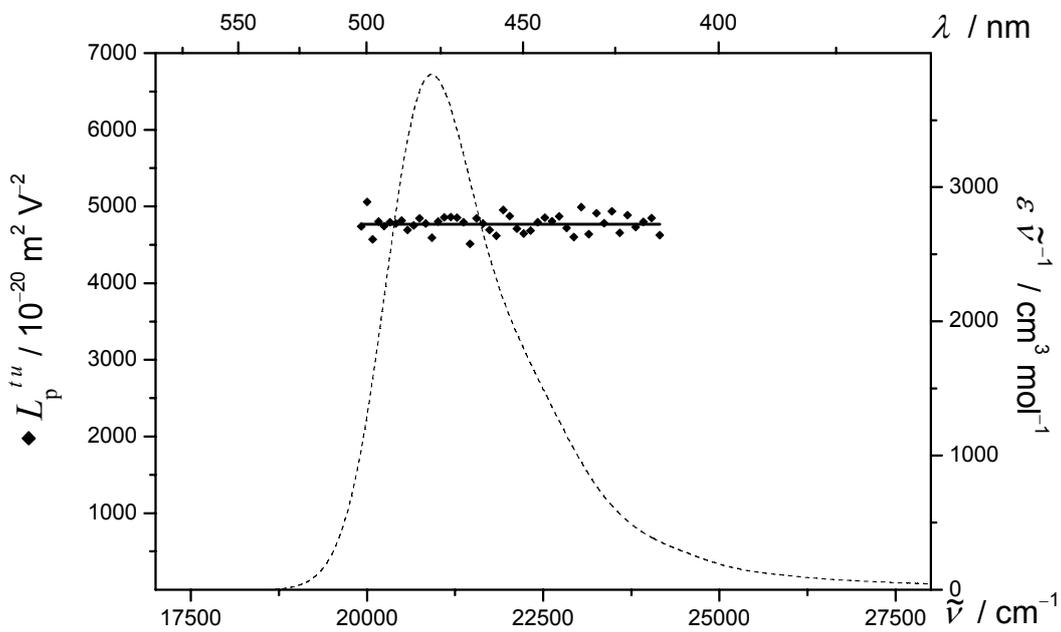


Abb. 7-23: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (—) des Merocyanines **M13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

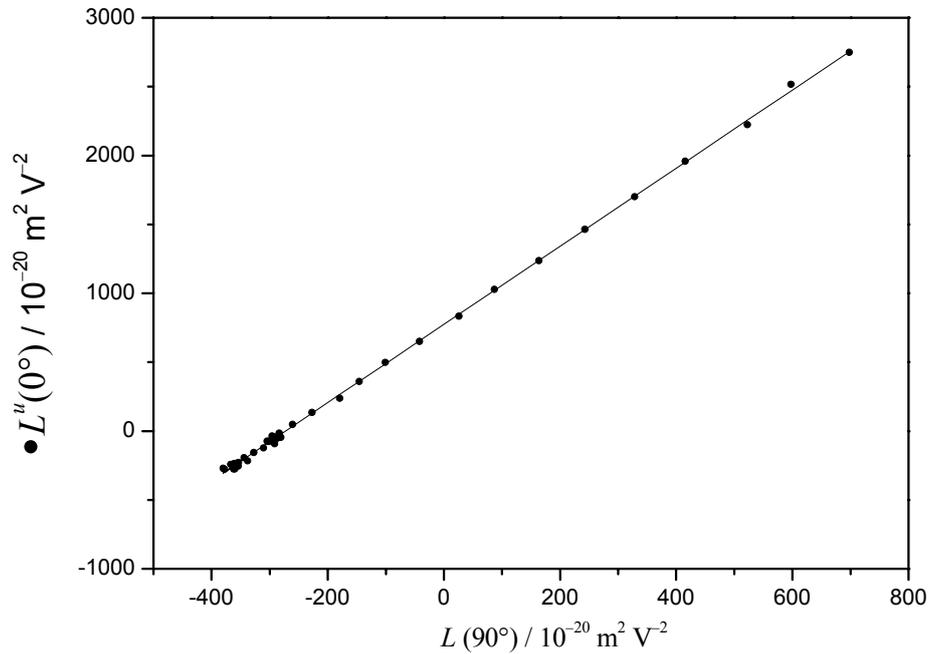


Abb. 7-24: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Merocyanines **M13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

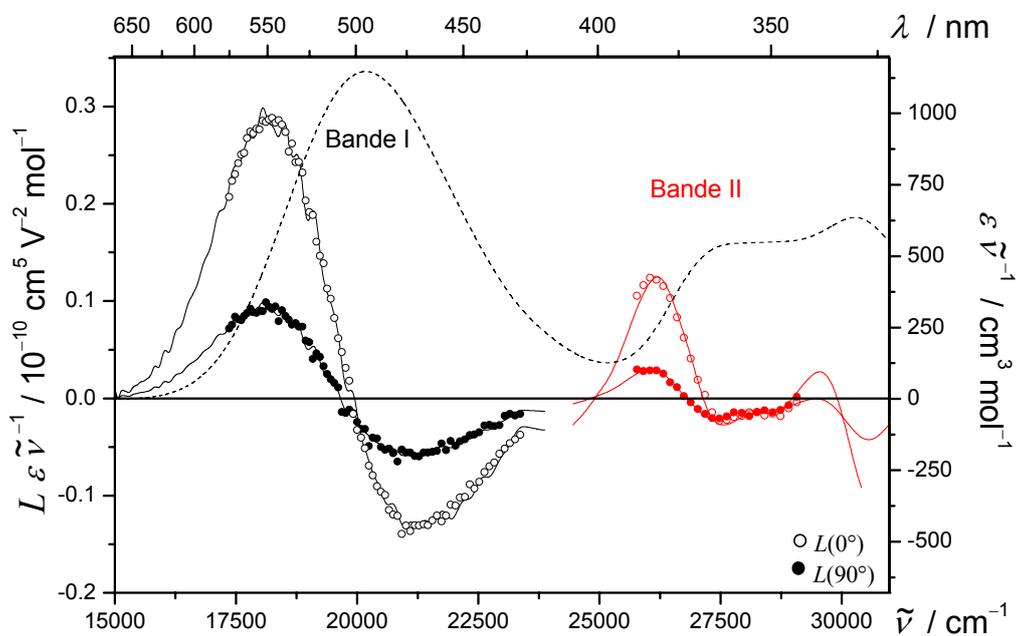


Abb. 7-25: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) der Banden **I** (○, ●, —) und **II** (○, ●, —) des Phenothiazins **M1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

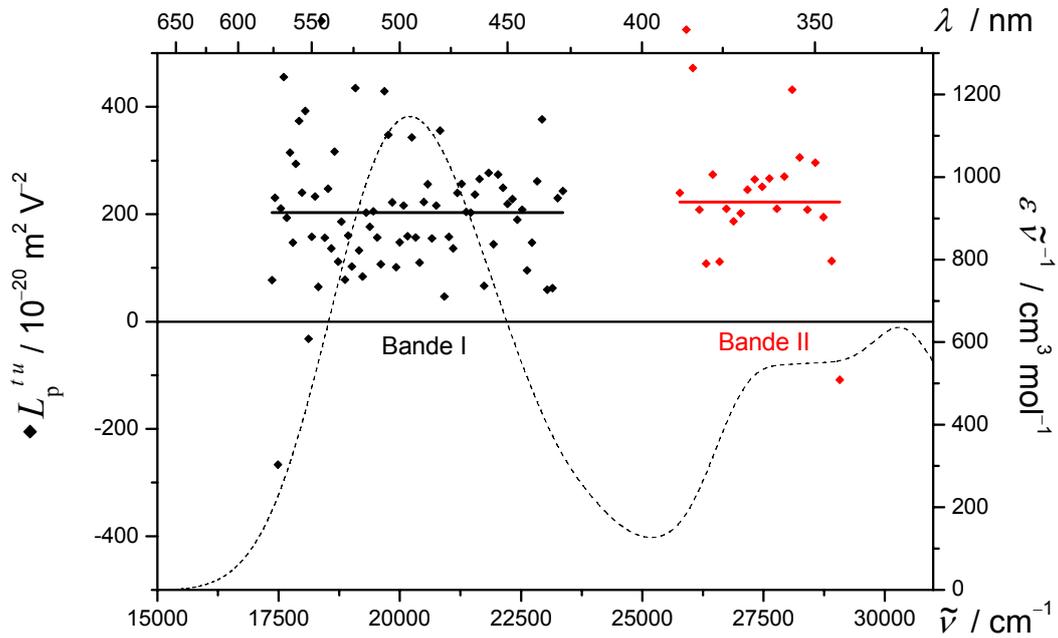


Abb. 7-26: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (—) der Banden I (\blacklozenge , —) und II ($\color{red}\blacklozenge$, —) des Phenothiazins **M1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

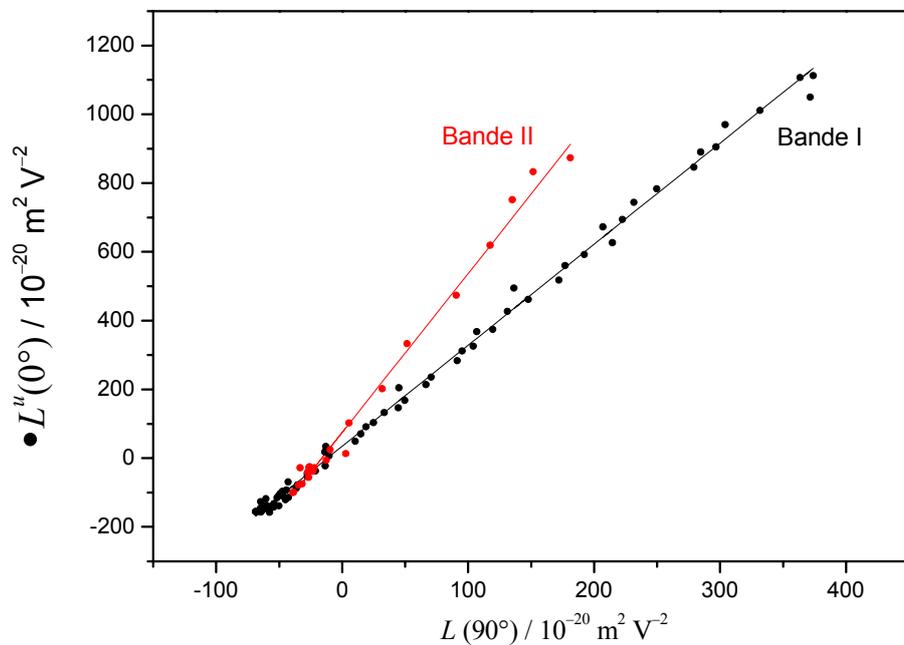


Abb. 7-27: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden I (\bullet , —) und II ($\color{red}\bullet$, —) des Phenothiazins **M1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-5: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I** und **II** der Verbindungen **M0**, **M13** und **M1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	M0	M13	M1	
Bande	I	I	I	II
λ_{ag}	310.2	477.7	491.2	
$\tilde{\nu}$	32237.3	20933.6	20358.3	
ε	483.8	8037.6	2325.4	
μ_{ag}	8.6	30.4	22.6	
<i>D</i>	33 ± 9	135 ± 25	78 ± 9	-79 ± 18
<i>E</i>	-35 ± 52	5582 ± 149	671 ± 53	-251 ± 108
<i>F</i>	19 ± 38	2471 ± 50	1611 ± 34	1097 ± 95
<i>G</i>	-120 ± 38	2388 ± 50	1591 ± 34	1366 ± 95
<i>H</i>	1288 ± 307	1062 ± 132	4280 ± 239	2089 ± 285
<i>I</i>	443 ± 307	1044 ± 132	4031 ± 239	1857 ± 285
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	2.9 ± 4.3	13.2 ± 0.3	2.7 ± 0.5	2.9 ± 1.0
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	4.1 ± 2.3	44.2 ± 0.5	61.9 ± 3.5	267.2 ± 20.7
$\Delta\mu^{\parallel}$	1.2 ± 2.3	31.0 ± 0.6	59.2 ± 3.2	264.4 ± 20.7
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	-0.5	19.8	5.7	8.2
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	18.9	41.1	48.2	37.5
$\Delta\mu^{H,I}$	19.4	21.4	42.4	29.2
c^2	0.496 ± 0.030	0.273 ± 0.004	0.103 ± 0.008	
$V^{F,G}$	-1.39 ± 1.05	2.84 ± 0.19	2.94 ± 0.20	4.62 ± 1.71
$Q^{F,G}$	-6.19 ± 8.93	0.97 ± 0.08	0.99 ± 0.08	1.24 ± 0.58
$W^{E,D,F,G}$	24.5	773.5	34.4	74.8
$V^{L0/L90}$	-1.32 ± 0.07	2.84 ± 0.00	2.95 ± 0.01	2.64 ± 0.02
$Q^{L0/L90}$	-5.38 ± 0.48	0.97 ± 0.00	0.99 ± 0.00	0.92 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	23.5 ± 2.1	775.1 ± 1.4	35.3 ± 0.8	73.6 ± 1.0
$\delta\alpha_0$		44.5 ± 0.01	25.2 ± 0.01	
β_0		99.4 ± 2.03	110.8 ± 6.01	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$		1315.8 ± 24.77	302.5 ± 63.50	
FOM^{Kerr}		0.16 ± 0.01	0.01 ± 0.01	

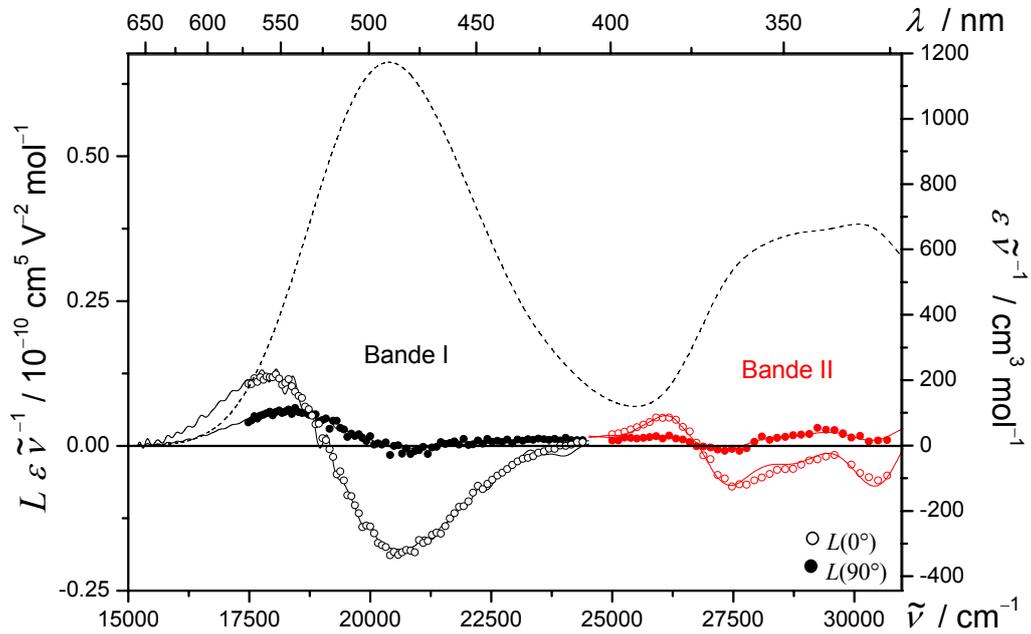


Abb. 7-28: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) der Banden I (○, ●, —) und II (○, ●, —) des Phenothiazins **M2**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

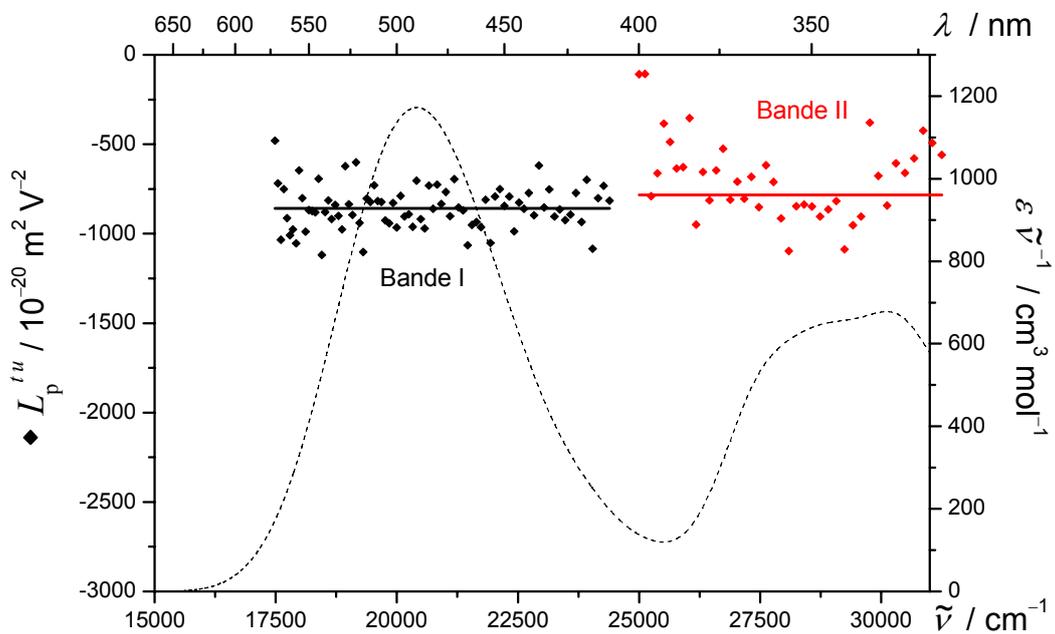


Abb. 7-29: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (◆) und $(E-6D)$ (—) der Banden I (◆, —) und II (◆, —) des Phenothiazins **M2**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

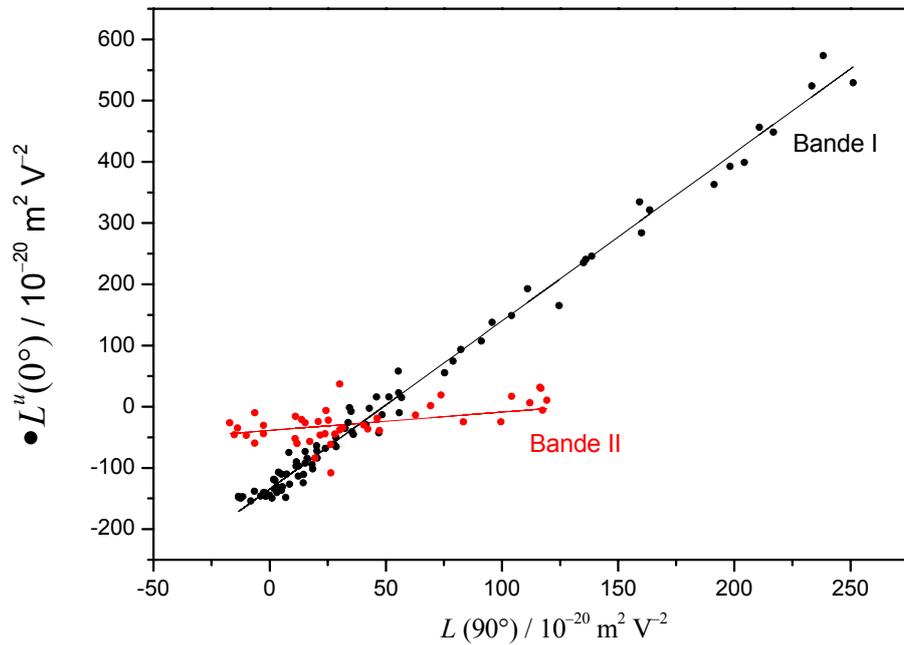


Abb. 7-30: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} ($—$) der Banden I (\bullet , $—$) und II (\bullet , $—$) des Phenothiazins **M2**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

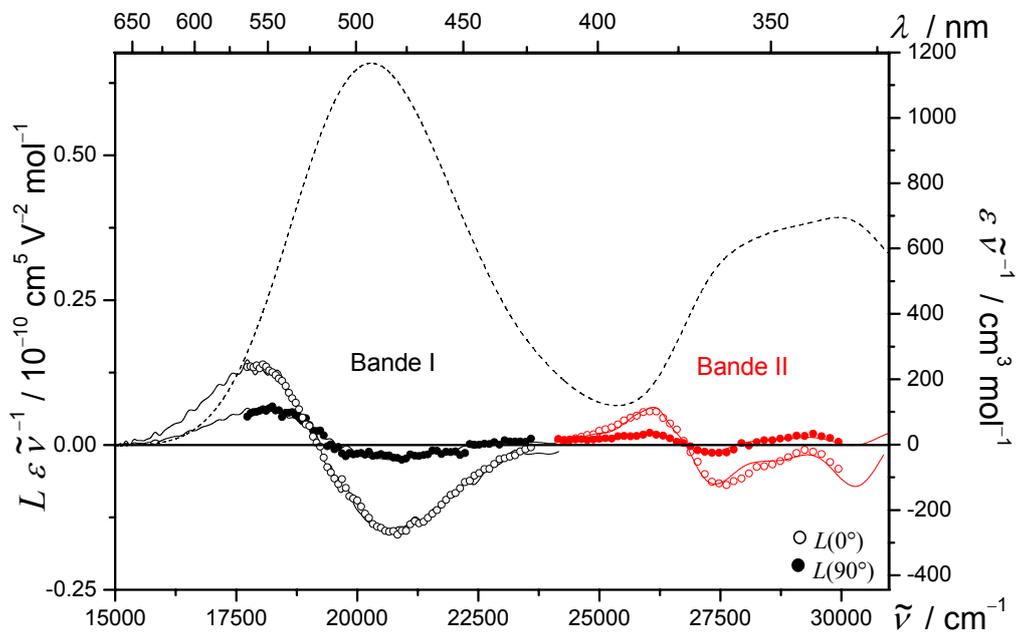


Abb. 7-31: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I (\circ , \bullet , $—$) und II (\circ , \bullet , $—$) des Phenothiazins **M3**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

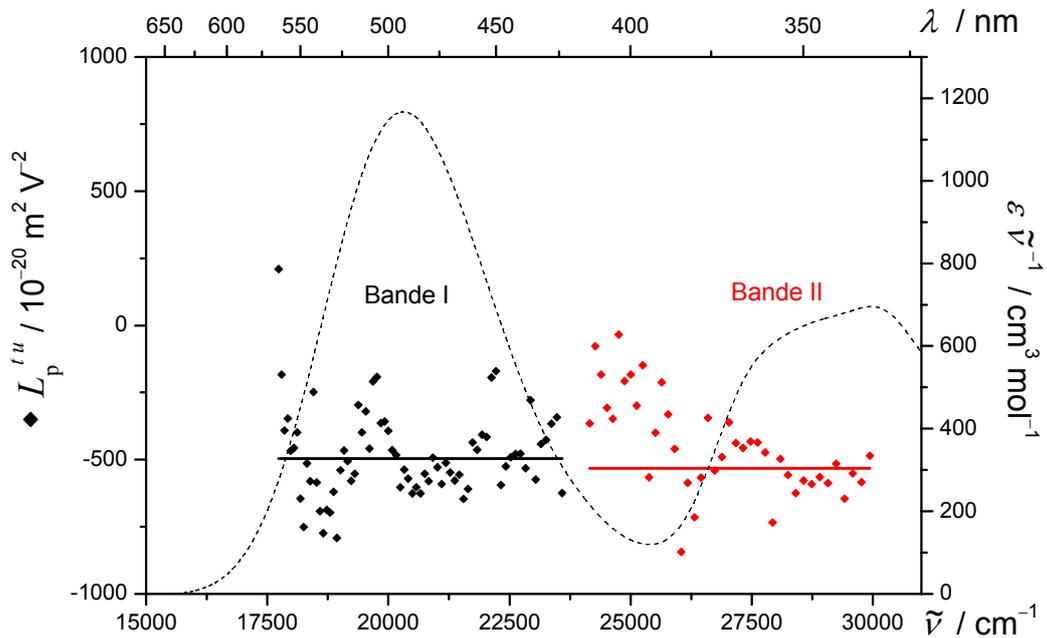


Abb. 7-32: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (◆) und $(E-6D)$ (—) der Banden I (◆, —) und II (◆, —) des Phenothiazins **M3**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

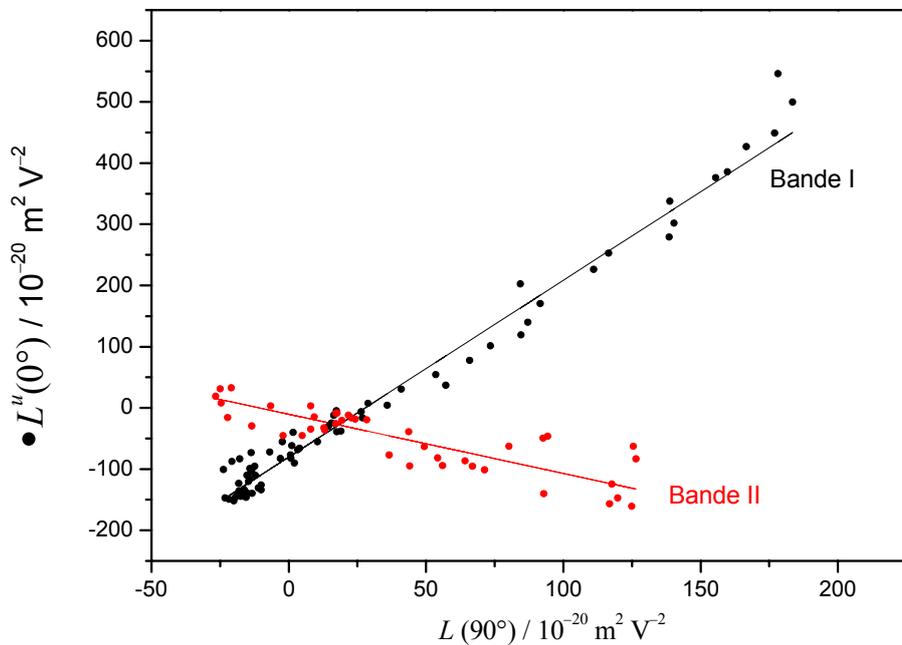


Abb. 7-33: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden I (●, —) und II (●, —) des Phenothiazins **M3**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-6: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I** und **II** der Verbindungen **M2** und **M3**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M2		M3	
	I	II	I	II
λ_{ag}	486.6		489.3	
$\tilde{\nu}$	20550.8		20437.4	
ε	2402.6		2379.6	
μ_{ag}	22.8		22.8	
<i>D</i>	25 ± 10	39 ± 22	23 ± 10	10 ± 16
<i>E</i>	-708 ± 57	-547 ± 131	-358 ± 57	-471 ± 95
<i>F</i>	589 ± 37	-193 ± 134	688 ± 35	-47 ± 92
<i>G</i>	557 ± 37	34 ± 134	672 ± 35	132 ± 92
<i>H</i>	3980 ± 253	2336 ± 417	3979 ± 263	2594 ± 291
<i>I</i>	4060 ± 253	2415 ± 417	3491 ± 263	2688 ± 291
μ_{g}^{\perp}	5.6 ± 0.6	5.4 ± 1.8	4.3 ± 1.0	4.4 ± 1.3
μ_{a}^{\perp}	24.3 ± 0.9	-1.1 ± 7.4	33.0 ± 1.0	2.5 ± 0.9
$\Delta\mu^{\perp}$	18.7 ± 0.9	-6.4 ± 7.4	28.8 ± 1.0	-1.9 ± 0.9
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	2.4 ±	-0.4 ±	3.0 ±	0.2 ±
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	44.2 ±	31.6 ±	43.2 ±	34.1 ±
$\Delta\mu^{H,I}$	41.7 ±	32.1 ±	40.2 ±	33.8 ±
c^2	0.311 ± 0.008		0.233 ± 0.008	
$V^{F,G}$	2.74 ± 0.55	0.30 ± 0.86	2.89 ± 0.48	-0.97 ± 1.63
$Q^{F,G}$	0.95 ± 0.23	-0.17 ± 0.31	0.98 ± 0.20	-2.84 ± 2.89
$W^{E,D,F,G}$	-134.4	-38.8	-80.4	-10.3
$V^{L0/L90}$	2.64 ± 0.02	0.37 ± 0.04	2.80 ± 0.02	-1.05 ± 0.03
$Q^{L0/L90}$	0.92 ± 0.01	-0.11 ± 0.02	0.96 ± 0.01	-3.26 ± 0.07
$W^{L0/L90}$	-130.9 ± 1.0	-39.0 ± 1.5	-77.7 ± 0.7	-16.9 ± 1.2
$\delta\alpha_0$	25.6		25.6	
β_0	35.1		54.4	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	197.2		232.2	
FOM^{Kerr}	0.02		0.01	

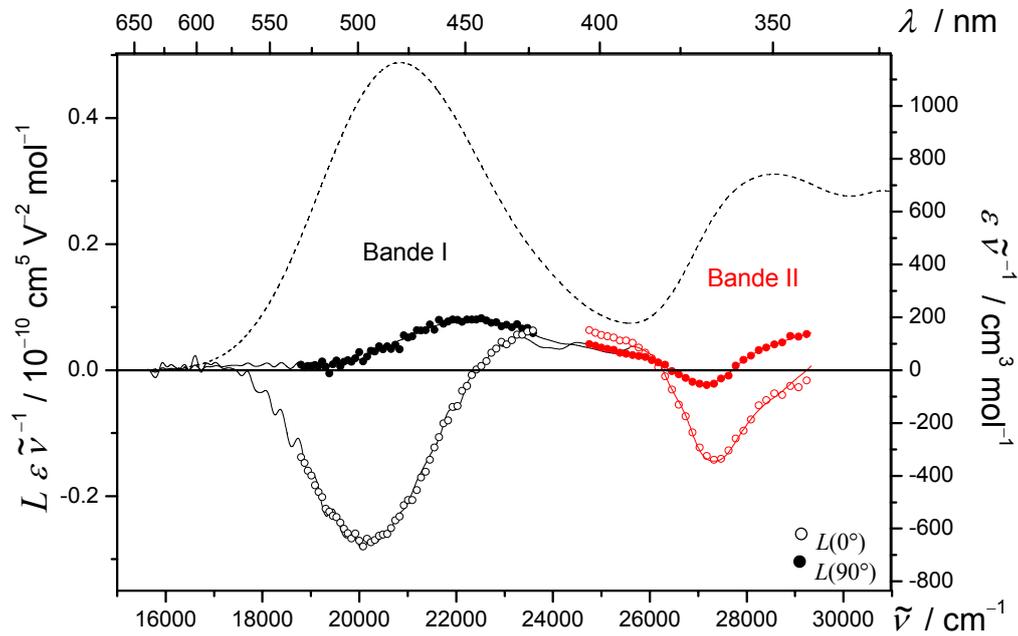


Abb. 7-34: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I ($\circ, \bullet, \text{—}$) und II ($\circ, \bullet, \text{—}$) des Phenothiazins **M4**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

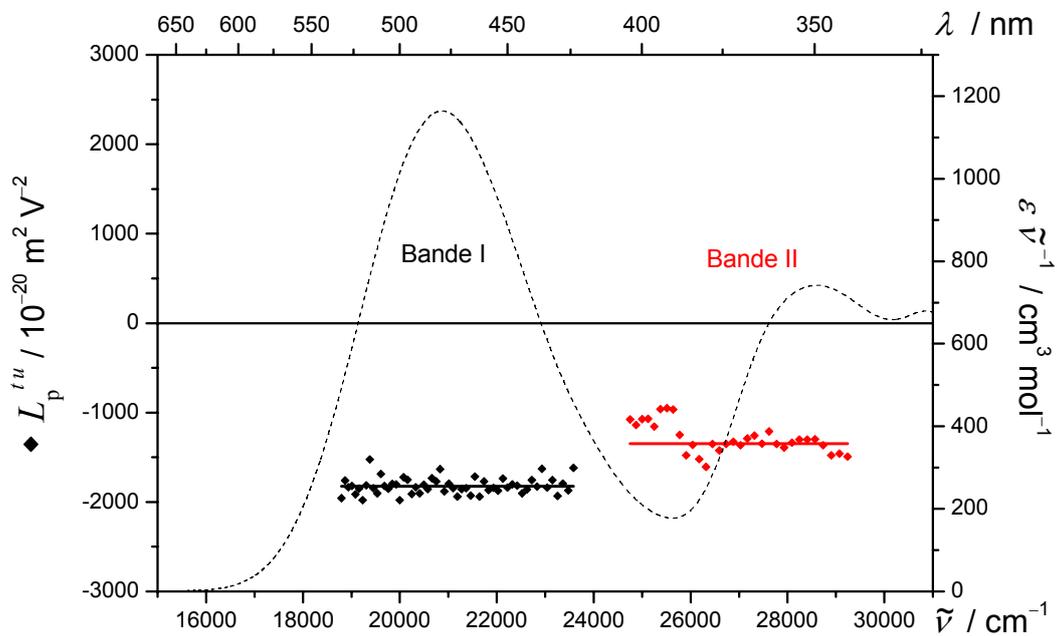


Abb. 7-35: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t_u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (—) der Banden I ($\blacklozenge, \text{—}$) und II ($\redlozenge, \text{—}$) des Phenothiazins **M4**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

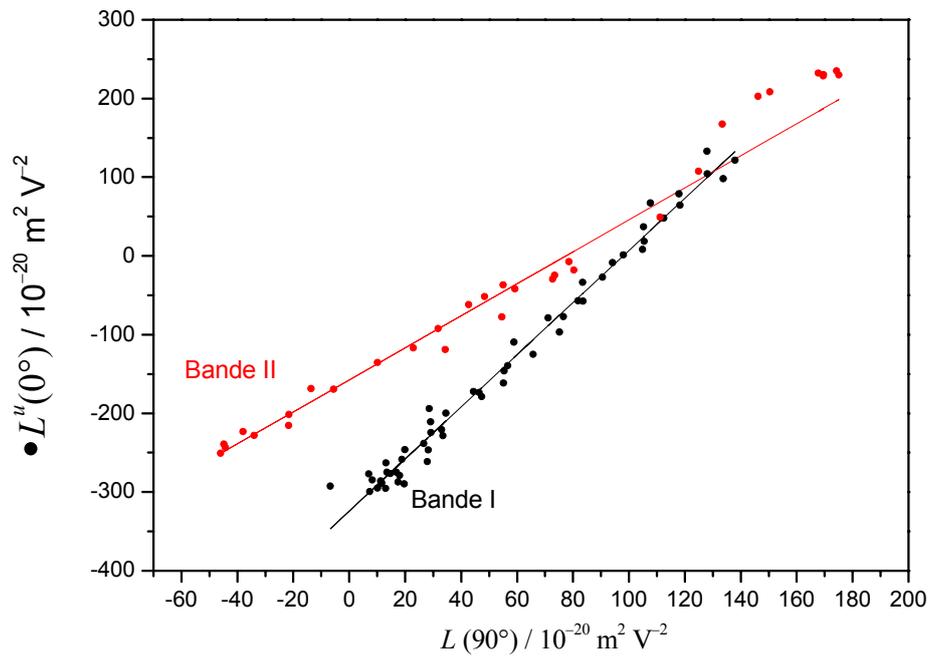


Abb. 7-36: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} (---) der Banden I (\bullet , ---) und II (\bullet , ---) des Phenothiazins **M4**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

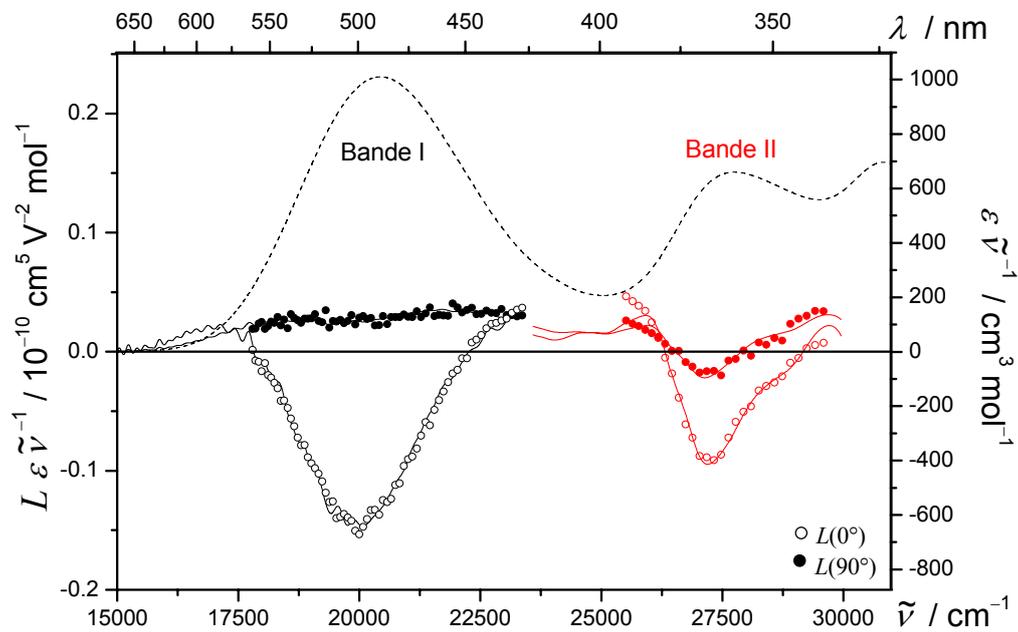


Abb. 7-37: UV/VIS- (----) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I (\circ , \bullet , ---) und II (\circ , \bullet , ---) des Phenothiazins **M10**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

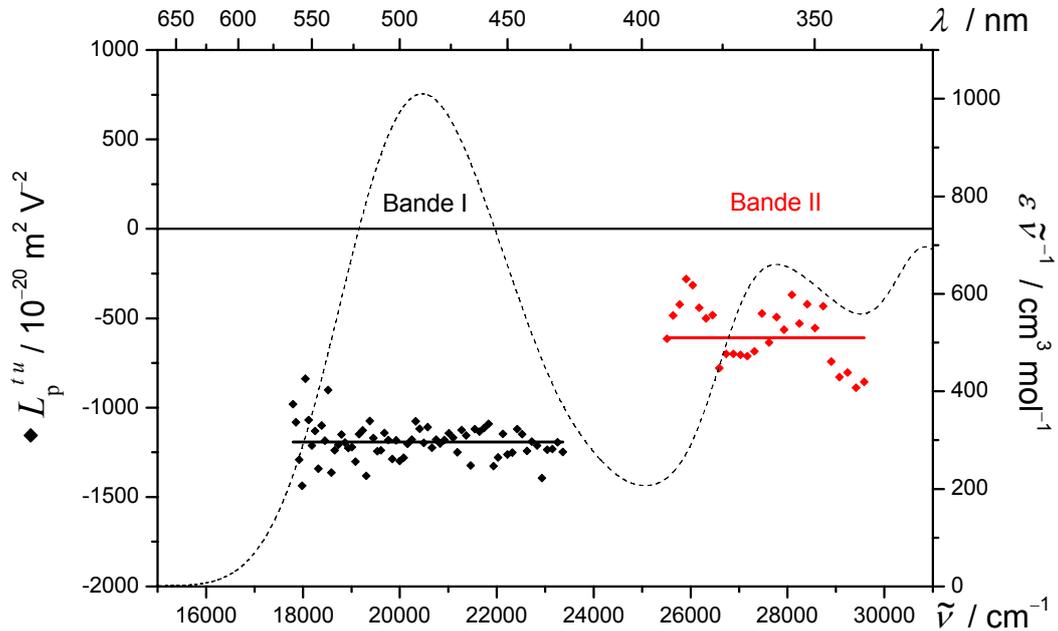


Abb. 7-38: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (◆) und $(E-6D)$ (—) der Banden I (◆, —) und II (◆, —) des Phenothiazins **M10**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

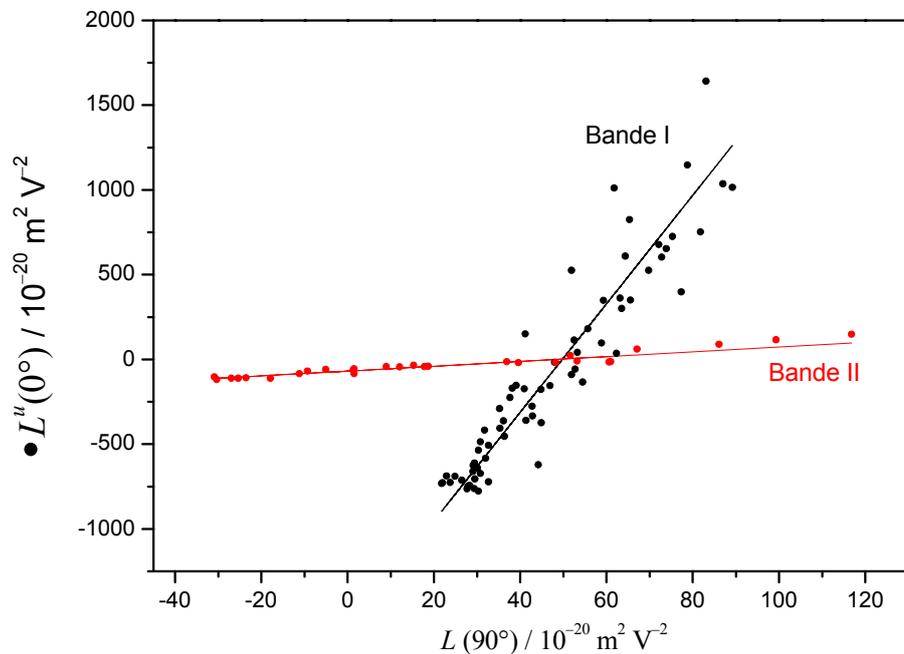


Abb. 7-39: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden I (●, —) und II (●, —) des Phenothiazins **M10**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-7: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I** und **II** der Verbindungen **M2** und **M3**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M4		M10	
	I	II	I	II
λ_{ag}	475.8		485.2	
$\tilde{\nu}$	21017.2		20610.1	
ε	2438.2		2218.1	
μ_{ag}	23.0		22.1	
<i>D</i>	23 ± 10	122 ± 15	42 ± 7	2 ± 17
<i>E</i>	-1682 ± 62	-614 ± 92	-944 ± 41	-598 ± 102
<i>F</i>	-839 ± 38	-1171 ± 79	-217 ± 26	-248 ± 106
<i>G</i>	-889 ± 38	-890 ± 79	-403 ± 26	-134 ± 106
<i>H</i>	3108 ± 313	2398 ± 235	2721 ± 198	2602 ± 309
<i>I</i>	3416 ± 313	2393 ± 235	3029 ± 198	2112 ± 309
μ_{g}^{\perp}	8.2 ± 0.4	7.0 ± 1.5	6.6 ± 0.4	4.7 ± 1.1
μ_{a}^{\perp}	-10.1 ± 0.6	-22.7 ± 1.6	0.8 ± 0.4	-4.6 ± 4.0
$\Delta\mu^{\perp}$	-18.3 ± 0.6	-29.7 ± 1.6	-5.9 ± 0.4	-9.4 ± 4.0
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	-4.1	-5.7	-1.6	-1.1
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	33.5	26.5	33.7	30.9
$\Delta\mu^{H,I}$	37.6	32.2	35.3	32.0
c^2	0.685 ± 0.008		0.568 ± 0.008	
$V^{F,G}$	3.31 ± 0.52	2.03 ± 0.39	32.08 ± 80.46	1.42 ± 1.54
$Q^{F,G}$	1.06 ± 0.20	0.76 ± 0.17	1.85 ± 6.74	0.54 ± 0.69
$W^{E,D,F,G}$	-324.2	-157.4	-1596	-68.9
$V^{L0/L90}$	3.24 ± 0.02	2.12 ± 0.01	28.64 ± 0.05	1.52 ± 0.03
$Q^{L0/L90}$	1.05 ± 0.01	0.79 ± 0.01	1.84 ± 0.00	0.58 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	-324.2 ± 1.4	-157.6 ± 0.9	-1486 ± 2.1	-70.8 ± 1.1
$\delta\alpha_0$	25.3		22.5	
β_0	-33.2		-9.7	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-272.0		-64.1	
FOM^{Kerr}	0.03		0.02	

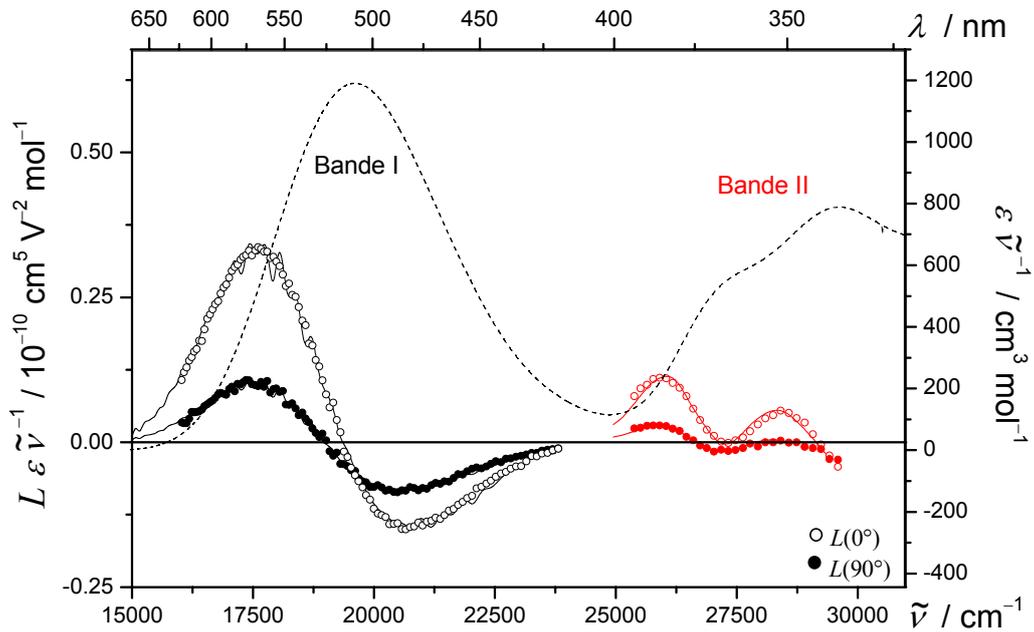


Abb. 7-40: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I ($\circ, \bullet, \text{---}$) und II ($\circ, \bullet, \text{---}$) des Phentiazins **M11**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

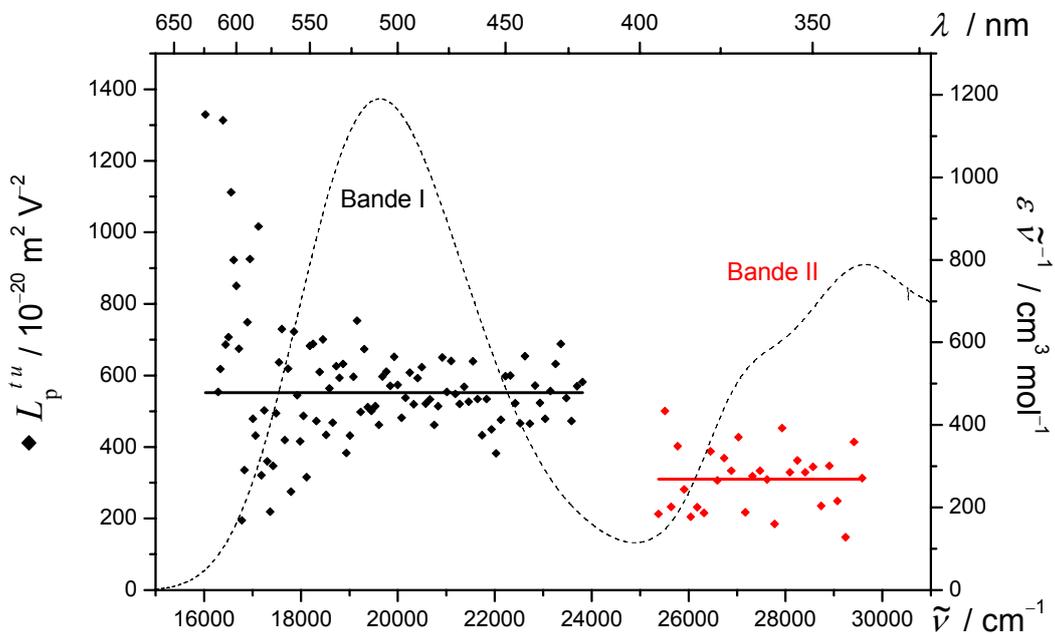


Abb. 7-41: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (---) der Banden I ($\blacklozenge, \text{---}$) und II ($\blacklozenge, \text{---}$) des Phentiazins **M11**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

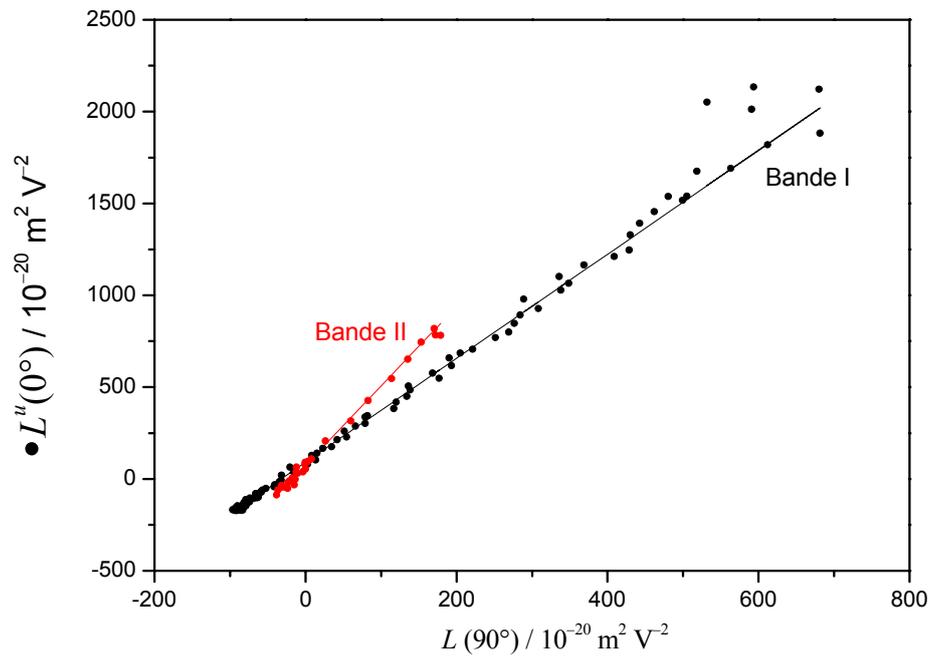


Abb. 7-42: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden I (●, —) und II (●, —) des Phenothiazins M11, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-8: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I** und **II** der Verbindung **M11**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M11	
	I	II
λ_{ag}	505.2	
$\tilde{\nu}$	19794.1	
ε	2346.0	
μ_{ag}	23.1	
D	54 ± 9	-37 ± 21
E	877 ± 56	89 ± 127
F	1814 ± 38	867 ± 125
G	1751 ± 38	1047 ± 125
H	4302 ± 235	2595 ± 352
I	4274 ± 235	2414 ± 352
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	4.5 ± 0.3	3.4 ± 1.0
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	63.6 ± 1.9	69.7 ± 19.9
$\Delta\mu^{\parallel}$	59.1 ± 2.1	66.4 ± 20.8
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	6.8	5.7
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	49.9	38.6
$\Delta\mu^{H,I}$	43.1	32.9
c^2	0.106 ± 0.006	
$V^{F,G}$	2.83 ± 0.19	4.31 ± 2.54
$Q^{F,G}$	0.97 ± 0.08	1.21 ± 0.89
$W^{E,D,F,G}$	90.8	74.8
$V^{L0/L90}$	2.82 ± 0.01	4.24 ± 0.02
$Q^{L0/L90}$	0.96 ± 0.00	1.20 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	88.4 ± 0.8	75.0 ± 0.9
$\delta\alpha_0$	27.2 ± 0.01	
β_0	122.8 ± 4.46	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	552.8 ± 28.75	
FOM^{Kerr}	0.01 ± 0.01	

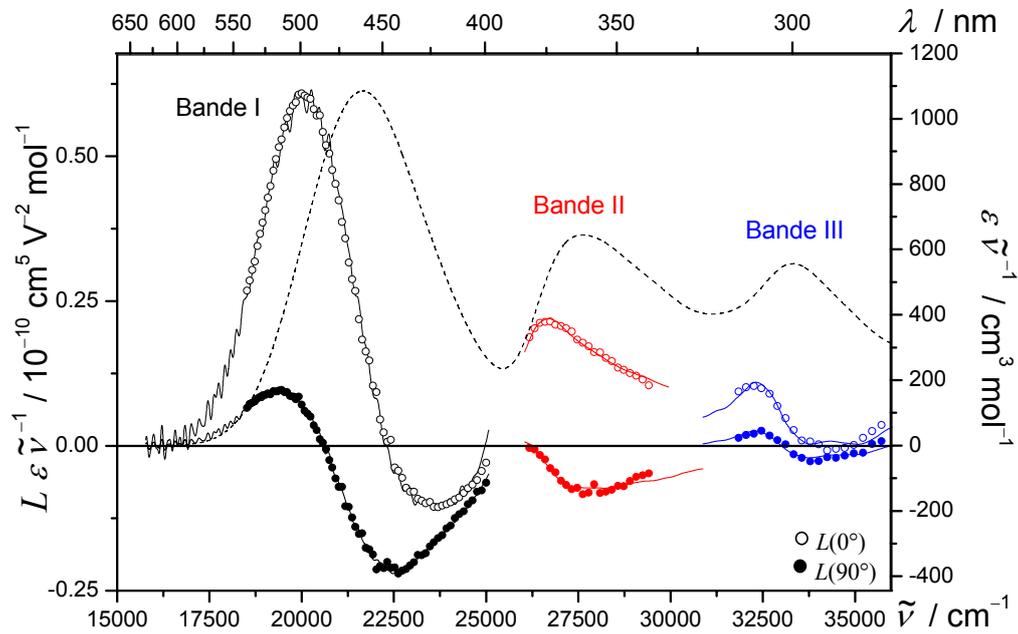


Abb. 7-43: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I (\circ , \bullet , —), II (\circ , \bullet , —) und III (\circ , \bullet , —) des Phenothiazins **M5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

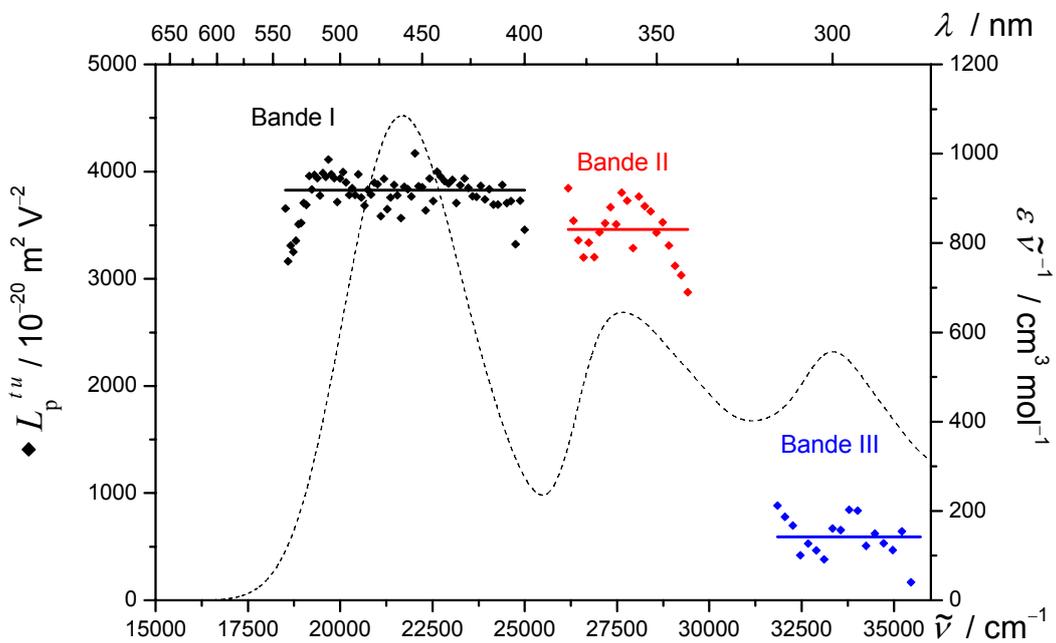


Abb. 7-44: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{l,u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (—) der Banden I (\blacklozenge , —), II (\redlozenge , —) und III ($\blue.lozenge$, —) des Phenothiazins **M5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

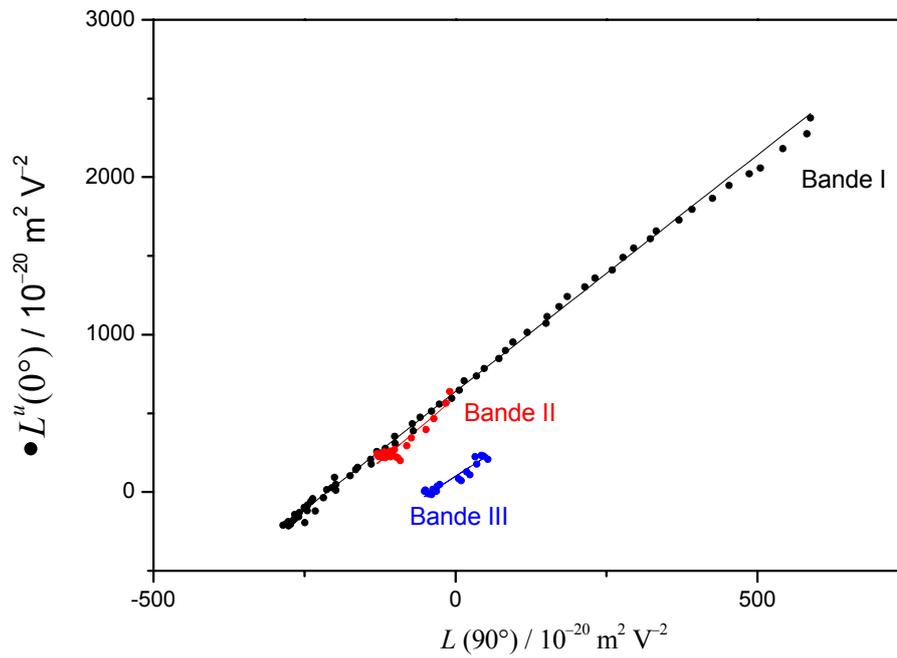


Abb. 7-45: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden I (●, —), II (●, —) und III (●, —) des Phenothiazins M5, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-9: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I**, **II** und **III** der Verbindung**M5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M5		
	I	II	III
λ_{ag}	458.3		
$\tilde{\nu}$	21819.8		
ε	2362.1		
μ_{ag}	21.5		
<i>D</i>	53 ± 15	70 ± 20	114 ± 28
<i>E</i>	4144 ± 91	3884 ± 117	1274 ± 170
<i>F</i>	3137 ± 60	895 ± 102	1364 ± 262
<i>G</i>	3141 ± 60	936 ± 102	1207 ± 262
<i>H</i>	4004 ± 377	758 ± 440	2371 ± 880
<i>I</i>	4148 ± 377	-95 ± 440	2072 ± 880
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	11.9 ± 0.2	11.3 ± 0.3	4.7 ± 1.0
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	57.8 ± 0.7	25.2 ± 1.1	40.2 ± 5.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	46.0 ± 0.8	13.9 ± 1.1	35.5 ± 5.6
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	13.0	13.2	6.0
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	55.1	25.2	37.0
$\Delta\mu^{H,I}$	42.0	12.0	31.0
c^2	0.135 ± 0.003		
$V^{F,G}$	3.01 ± 0.19	3.24 ± 1.27	2.49 ± 1.46
$Q^{F,G}$	1.00 ± 0.08	1.05 ± 0.50	0.89 ± 0.61
$W^{E,D,F,G}$	638.4	601.1	100.2
$V^{L0/L90}$	3.01 ± 0.01	3.03 ± 0.28	2.24 ± 0.02
$Q^{L0/L90}$	1.00 ± 0.01	1.01 ± 0.11	0.82 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	637.8 ± 0.3	578.8 ± 28.3	104.1 ± 0.6
$\delta\alpha_0$	21.4 ± 0.01		
β_0	68.0 ± 1.21		
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	806.3 ± 12.91		
FOM^{Kerr}	0.05 ± 0.00		

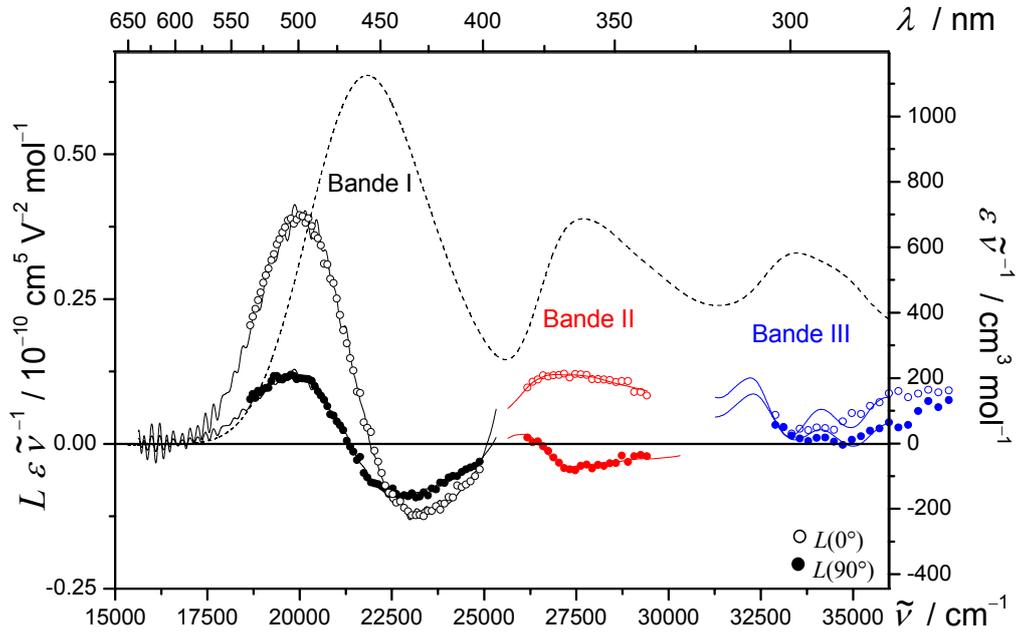


Abb. 7-46: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I ($\circ, \bullet, \text{---}$), II ($\circ, \bullet, \text{---}$) und III ($\circ, \bullet, \text{---}$) des Phenothiazins **M6**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

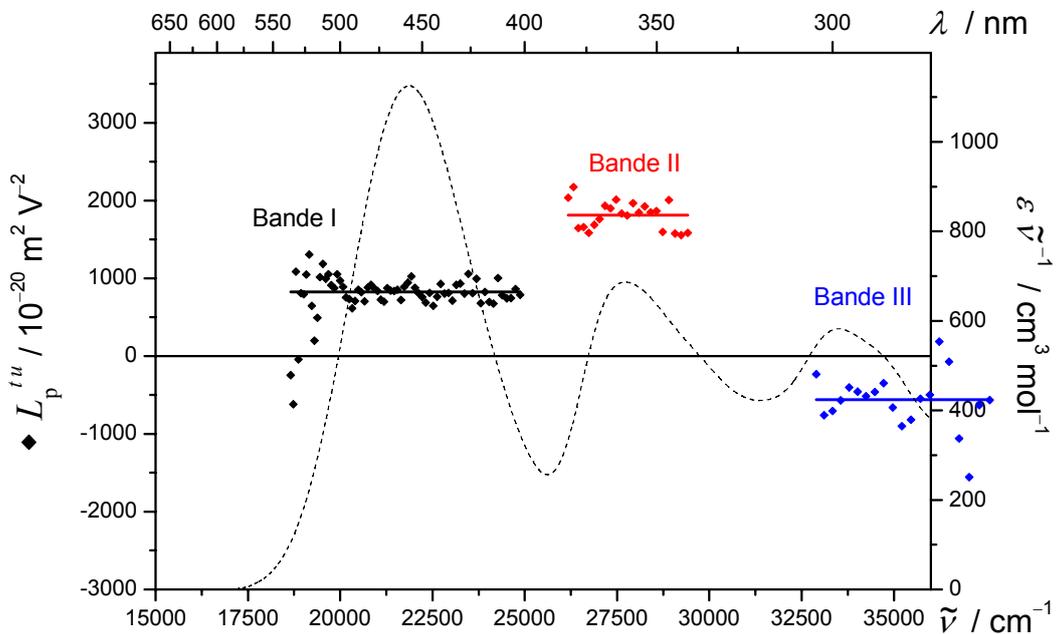


Abb. 7-47: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (---) der Banden I ($\blacklozenge, \text{---}$), II ($\blacklozenge, \text{---}$) und III ($\blacklozenge, \text{---}$) des Phenothiazins **M6**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

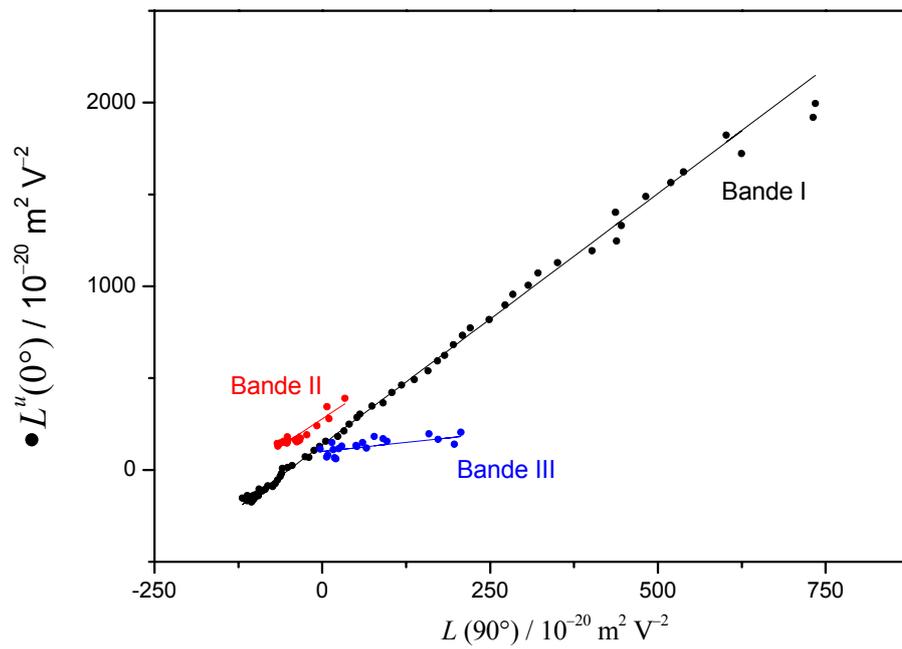


Abb. 7-48: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden **I** (\bullet , —), **II** (\bullet , —) und **III** (\bullet , —) des Phenothiazins **M6**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-10: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I**, **II** und **III** der Verbindung

M6, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M6		
	I	II	III
λ_{ag}	454.8		
$\tilde{\nu}$	21987.7		
ε	2468.3		
μ_{ag}	21.8		
<i>D</i>	132 ± 15	99 ± 14	280 ± 52
<i>E</i>	1618 ± 88	2404 ± 83	1116 ± 311
<i>F</i>	2236 ± 57	322 ± 73	1022 ± 636
<i>G</i>	2112 ± 57	279 ± 73	−95 ± 636
<i>H</i>	4518 ± 369	912 ± 266	5724 ± 1641
<i>I</i>	4044 ± 369	134 ± 266	3368 ± 1641
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	5.5 ± 0.4	8.2 ± 0.3	4.5 ± 1.8
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	58.9 ± 1.6	14.1 ± 1.0	44.7 ± 86.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	53.4 ± 1.7	5.9 ± 1.0	40.1 ± 86.3
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	7.8	-	1.9
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	50.8	-	46.2
$\Delta\mu^{H,I}$	43.1	15.1	44.4
c^2	0.113 ± 0.005		
$V^{F,G}$	2.74 ± 0.22	2.41 ± 1.63	0.39 ± 0.78
$Q^{F,G}$	0.94 ± 0.09	0.87 ± 0.69	−0.09 ± 0.30
$W^{E,D,F,G}$	137.4 ±	278.1 ±	101.3 ±
$V^{L0/L90}$	2.72 ± 0.00	2.50 ± 0.02	0.68 ± 0.03
$Q^{L0/L90}$	0.94 ± 0.00	0.89 ± 0.01	0.13 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	138.2 ± 0.4	277.4 ± 0.8	65.1 ± 0.9
$\delta\alpha_0$	21.8 ± 0.01		
β_0	79.7 ± 2.60		
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	439.2 ± 27.9		
FOM^{Kerr}	0.01 ± 0.01		

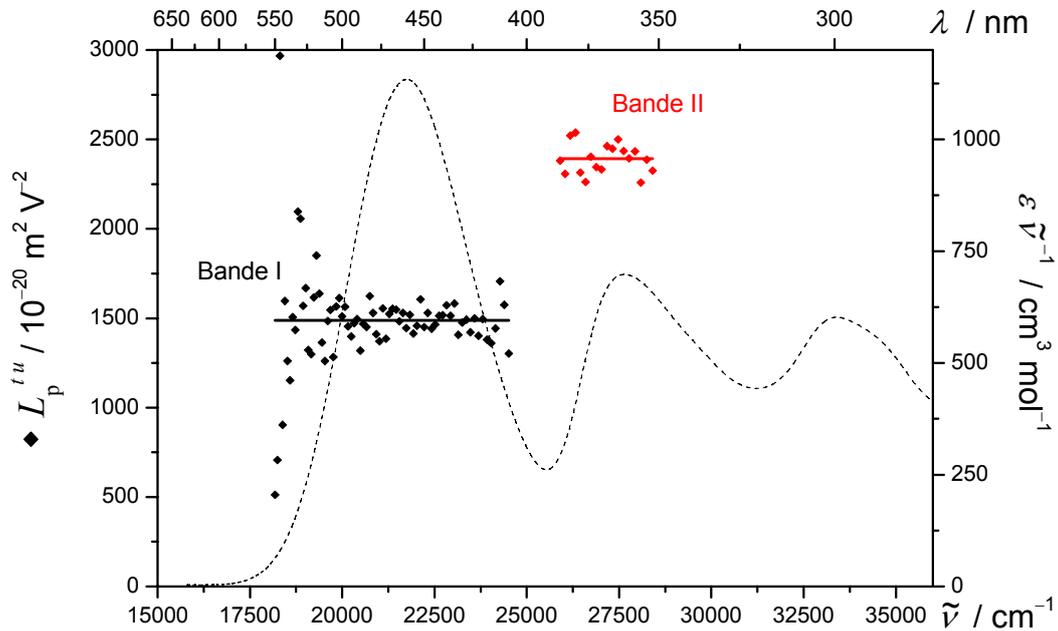


Abb. 7-49: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{l,u}$ (◆) und $(E-6D)$ (—) der Banden I (◆, —) und II (◆, —) des Phenothiazins M7, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

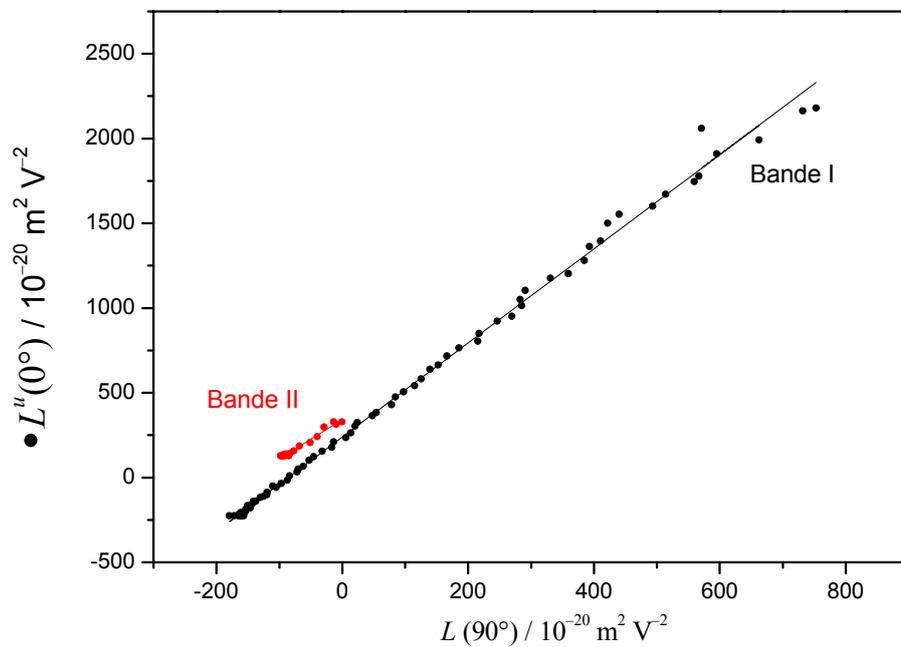


Abb. 7-50: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden I (●, —) und II (●, —) des Phenothiazins M7, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

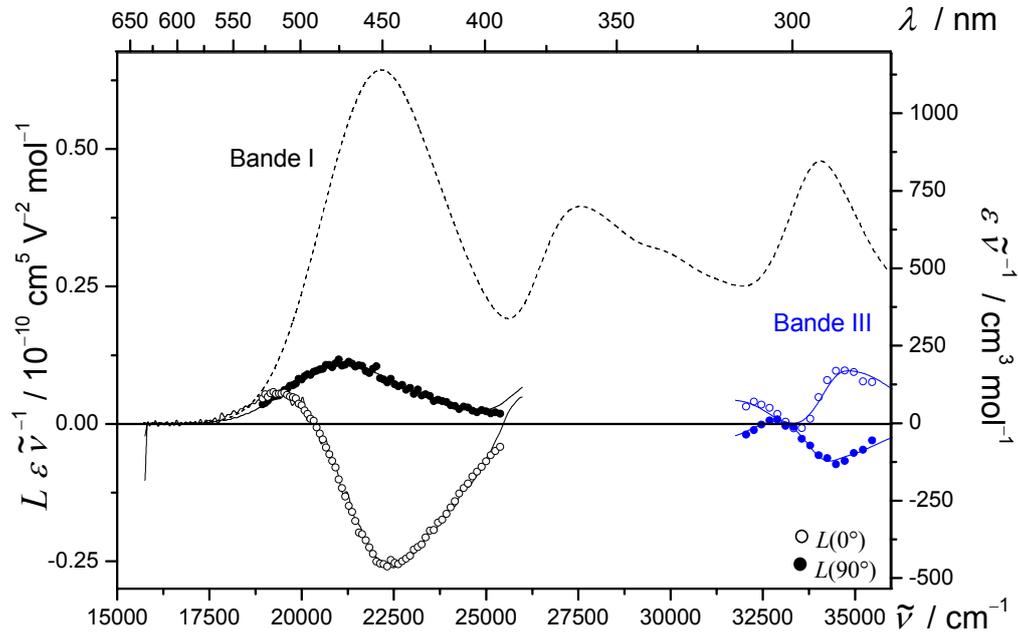


Abb. 7-51: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I ($\circ, \bullet, \text{—}$) und III ($\circ, \bullet, \text{—}$) des Phenothiazins **M8**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

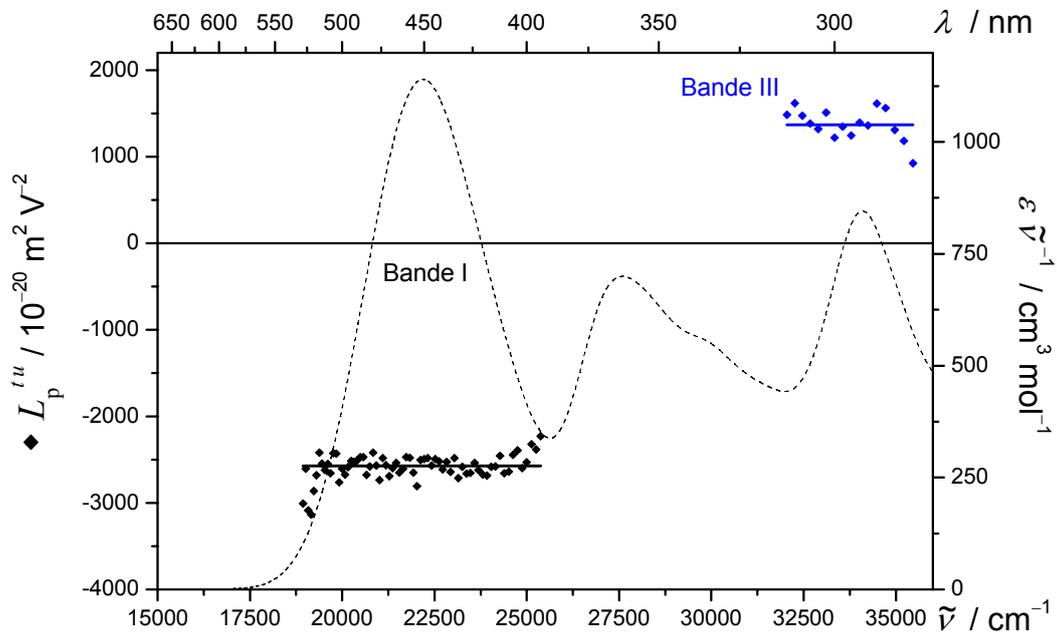


Abb. 7-52: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (—) der Banden I ($\blacklozenge, \text{—}$) und III ($\blacklozenge, \text{—}$) des Phenothiazins **M8**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

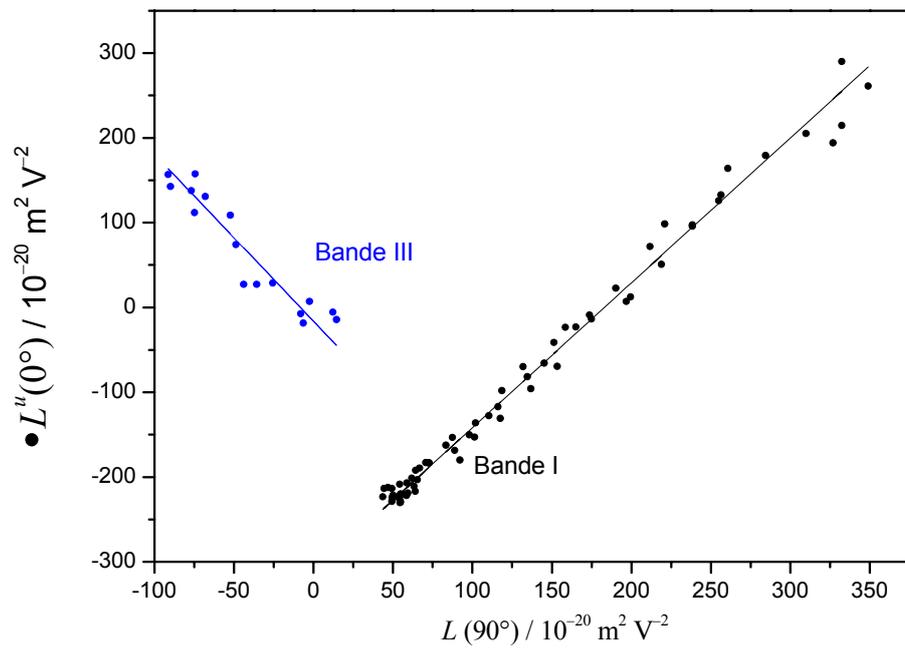


Abb. 7-53: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} (—) der Banden **I** (●, —) und **III** (●, —) des Phenothiazins **M8**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-11: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I**, **II** und **III** der Verbindungen **M7** und **M7**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M7		M8	
	I	II	I	III
λ_{ag}	457.3		448.2	
$\tilde{\nu}$	21867.5		22311.5	
ε	2474.8		2537.0	
μ_{ag}	22.1		21.8	
<i>D</i>	45 ± 9	-11 ± 12	21 ± 8	-18 ± 23
<i>E</i>	1756 ± 52	2324 ± 70	-2447 ± 50	1263 ± 135
<i>F</i>	2444 ± 34	402 ± 56	690 ± 35	5 ± 135
<i>G</i>	2330 ± 34	338 ± 56	450 ± 35	-824 ± 135
<i>H</i>	3847 ± 218	625 ± 152	1895 ± 202	780 ± 371
<i>I</i>	3768 ± 218	102 ± 152	2338 ± 202	213 ± 371
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	7.4 ± 0.2	9.4 ± 0.3	9.7 ± 0.3	7.1 ± 0.8
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	61.7 ± 0.9	16.5 ± 1.1	22.4 ± 0.6	-3.5 ± 133.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	54.3 ± 1.0	7.1 ± 1.1	12.7 ± 0.6	-10.6 ± 133.5
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	10.2	5.4	3.4	0.2
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	50.8	18.0	33.6	14.9
$\Delta\mu^{H,I}$	40.6	12.5	30.3	14.7
c^2	0.112 ± 0.003		0.361 ± 0.002	
$V^{F,G}$	2.78 ± 0.12	2.31 ± 0.94	1.71 ± 0.23	-1.97 ± 0.80
$Q^{F,G}$	0.95 ± 0.05	0.84 ± 0.40	0.65 ± 0.10	-155.5 ± 3902
$W^{E,D,F,G}$	238.9	342.3	-312.8	-16.2
$V^{L0/L90}$	2.80 ± 0.01	2.31 ± 0.06	1.72 ± 0.01	-1.94 ± 0.05
$Q^{L0/L90}$	0.96 ± 0.00	0.84 ± 0.02	0.66 ± 0.01	-82.30 ± 64.8
$W^{L0/L90}$	237.9 ± 0.8	342.1 ± 4.5	-311.9 ± 1.3	-15.7 ± 2.7
$\delta\alpha_0$	22.4 ± 0.01		21.4	
β_0	84.1 ± 1.57		18.4	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	621.1 ± 10.43		178.6	
FOM^{Kerr}	0.02 ± 0.01		0.05	

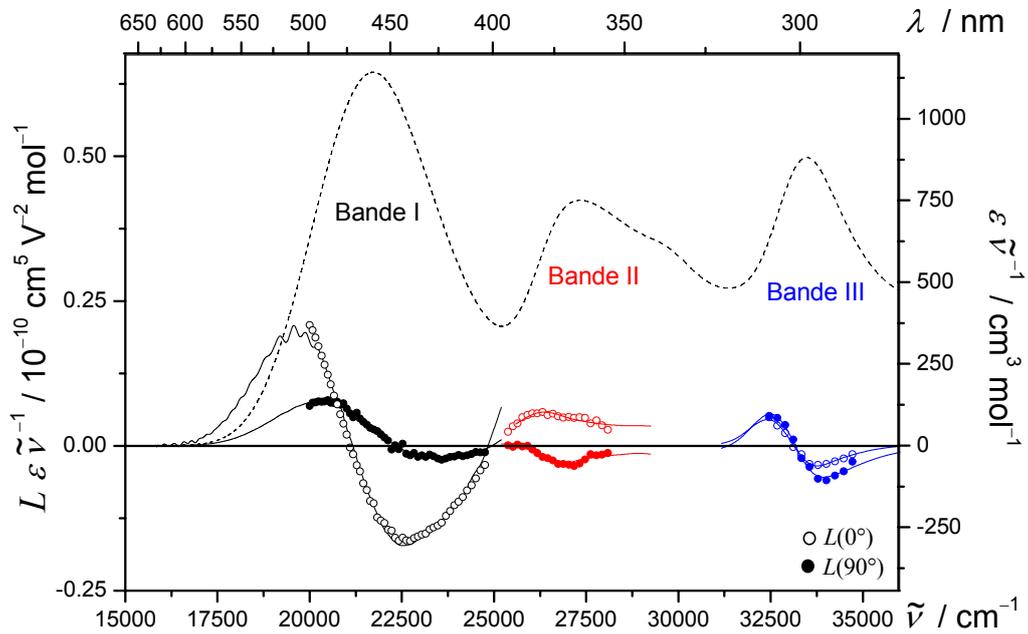


Abb. 7-54: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I ($\circ, \bullet, \text{---}$), II ($\circ, \bullet, \text{---}$) und III ($\circ, \bullet, \text{---}$) des Phenothiazins **M9**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

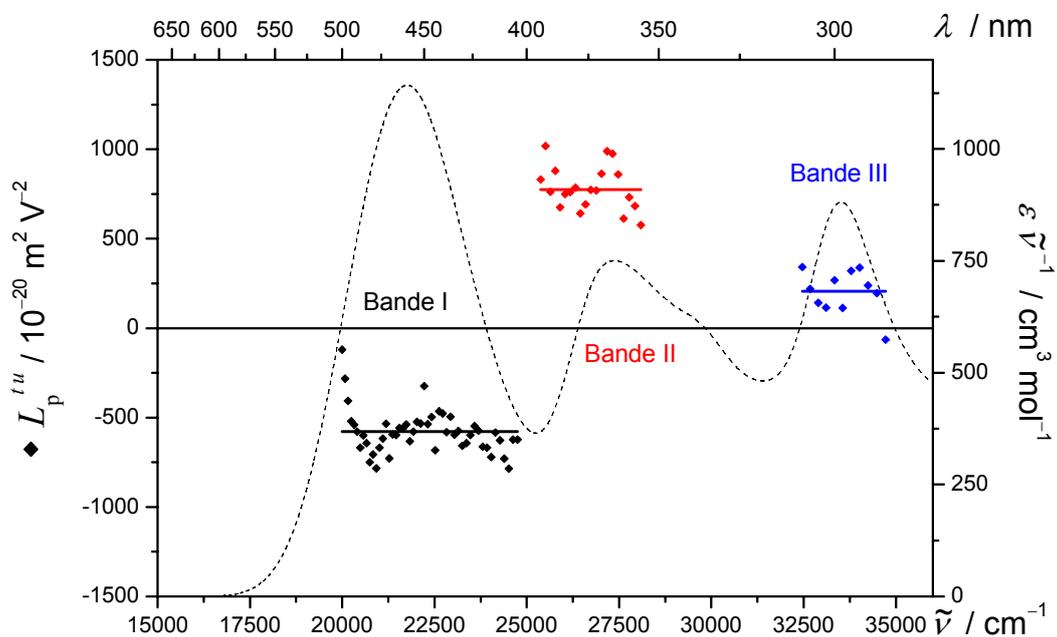


Abb. 7-55: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t_u}$ (\blacklozenge) und $(E - 6D)$ (---) der Banden I ($\blacklozenge, \text{---}$), II ($\blacklozenge, \text{---}$) und III ($\blacklozenge, \text{---}$) des Phenothiazins **M9**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

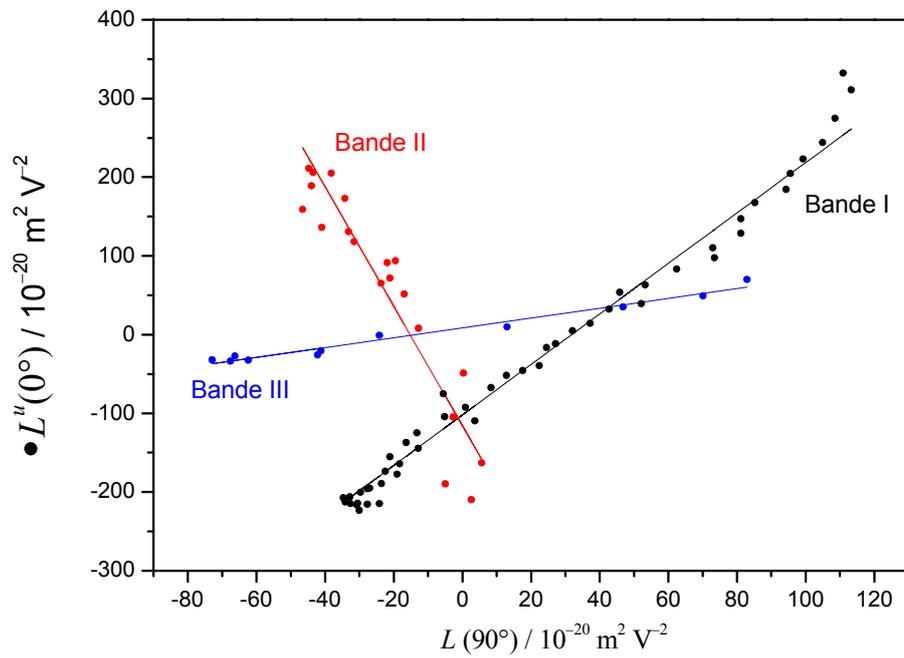


Abb. 7-56: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Banden **I** (●, —), **II** (●, —) und **III** (●, —) des Phenothiazins **M9**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-12: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I**, **II** und **III** der Verbindung**M9**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M9		
	I	II	III
λ_{ag}	456.7		
$\tilde{\nu}$	21896.2		
ε	2494.2		
μ_{ag}	22.1		
<i>D</i>	40 ± 13	-20 ± 13	-20 ± 14
<i>E</i>	-341 ± 79	857 ± 79	87 ± 85
<i>F</i>	1318 ± 56	113 ± 85	857 ± 72
<i>G</i>	1371 ± 56	326 ± 85	81 ± 72
<i>H</i>	1878 ± 392	575 ± 189	1153 ± 252
<i>I</i>	3446 ± 392	-112 ± 189	446 ± 252
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	4.6 ± 1.5	5.3 ± 0.4	2.8 ± 0.8
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	55.6 ± 1.5	12.4 ± 1.9	40.3 ± 10.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	51.0 ± 1.5	7.1 ± 2.0	37.6 ± 10.8
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	7.1	3.6	4.8
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	41.0	13.7	23.4
$\Delta\mu^{H,I}$	34.0	10.0	18.6
c^2	0.122 ± 0.008		
$V^{F,G}$	3.21 ± 0.47	-7.60 ± 18.35	0.62 ± 0.13
$Q^{F,G}$	1.04 ± 0.18	2.89 ± 12.77	0.09 ± 0.05
$W^{E,D,F,G}$	-102.1	-115.7	8.6
$V^{L0/L90}$	3.25 ± 0.01	-7.73 ± 0.06	0.66 ± 0.03
$Q^{L0/L90}$	1.05 ± 0.01	2.87 ± 0.04	0.12 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	-105.0 ± 0.7	-122.6 ± 1.8	10.2 ± 1.9
$\delta\alpha_0$	22.5		
β_0	79.1		
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	364.5		
FOM^{Kerr}	0.02		

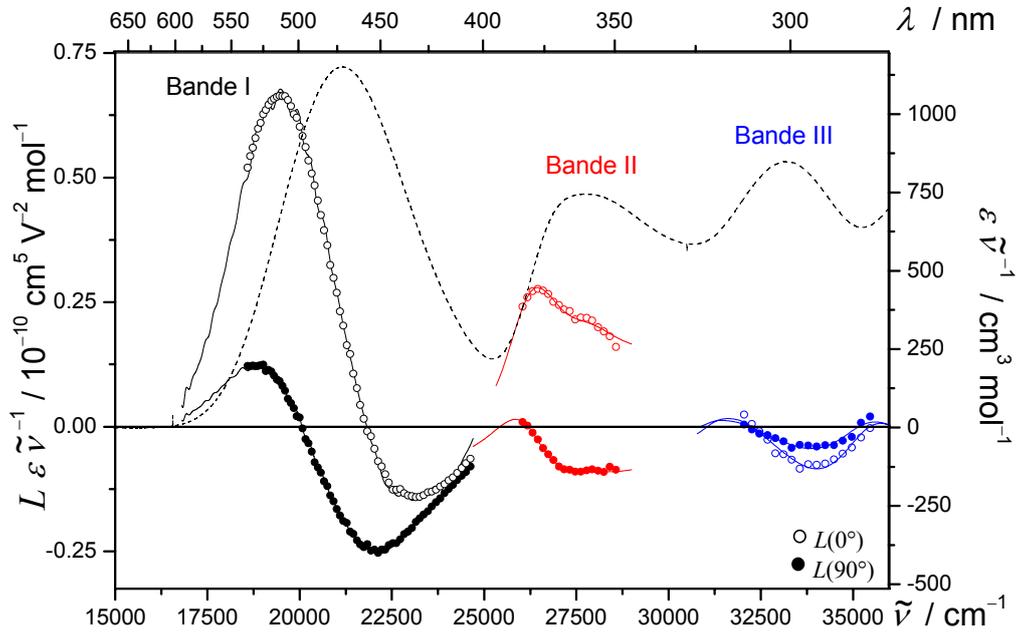


Abb. 7-57: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Banden I (\circ , \bullet , —), II (\circ , \bullet , —) und III (\circ , \bullet , —) des Phenothiazins **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

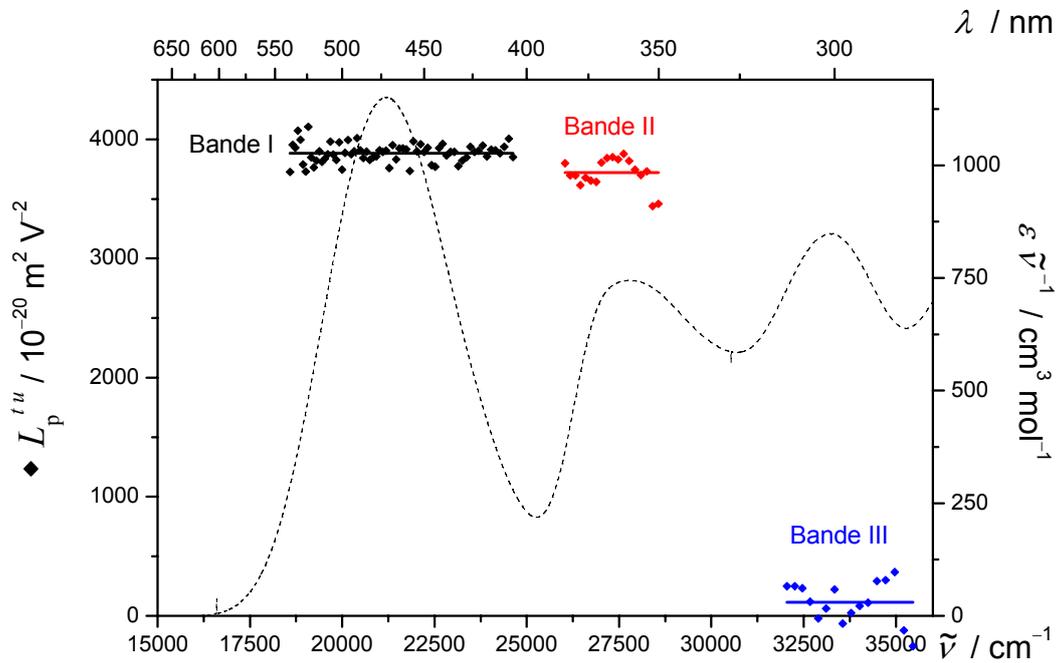


Abb. 7-58: Das UV/VIS-Spektrum (---), die Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und $(E-6D)$ (—) der Banden I (\blacklozenge , —), II (\blacklozenge , —) und III (\blacklozenge , —) des Phenothiazins **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

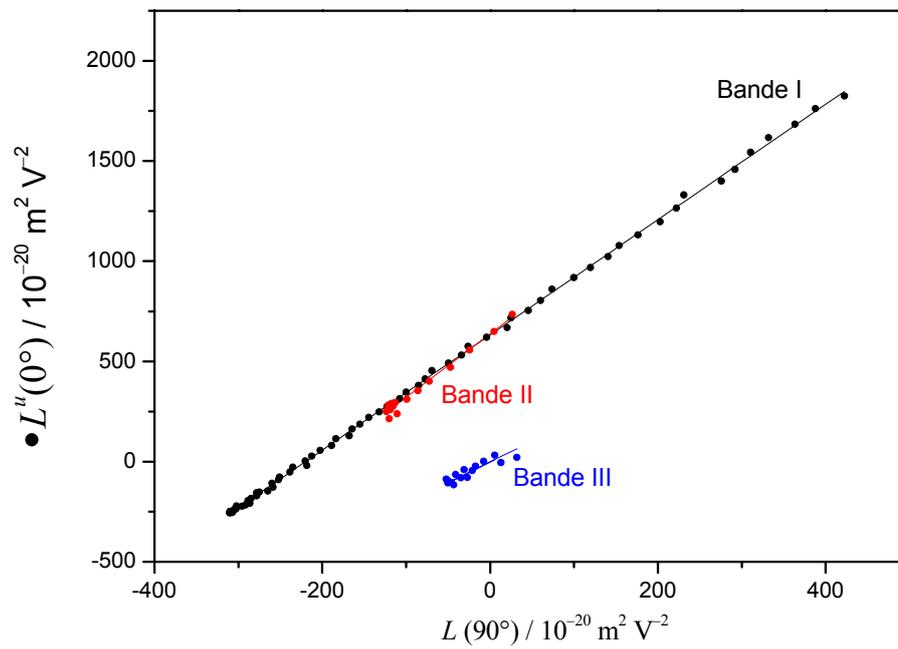


Abb. 7-59: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ ($—$) der Banden I (\bullet , $—$), II (\bullet , $—$) und III (\bullet , $—$) des Phenothiazins **M12**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-13: Ergebnisse der Analysen der UV/VIS- und EOA-Spektren der Banden **I**, **II** und **III** der Verbindung

M12, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz Bande	M12		
	I	II	III
λ_{ag}	468.5		
$\tilde{\nu}$	21344.7		
ε	2448.2		
μ_{ag}	22.6		
D	42 ± 11	60 ± 20	-94 ± 17
E	4133 ± 66	4081 ± 117	-449 ± 104
F	3516 ± 42	1077 ± 90	1055 ± 230
G	3427 ± 42	1110 ± 90	816 ± 230
H	4747 ± 323	759 ± 368	1730 ± 626
I	4280 ± 323	112 ± 368	687 ± 626
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	11.9 ± 0.2	11.7 ± 0.3	2.1 ± 0.5
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	62.7 ± 0.5	27.9 ± 0.9	-125.4 ± 31.9
$\Delta\mu^{\parallel}$	50.8 ± 0.6	16.2 ± 1.0	-127.5 ± 31.9
$\mu_{\text{g}}^{H,I}$	13.8	13.9	8.1
$\mu_{\text{a}}^{H,I}$	58.0	27.6	31.0
$\Delta\mu^{H,I}$	44.2	13.7	22.9
c^2	0.126 ± 0.002		
$V^{F,G}$	2.88 ± 0.11	3.16 ± 0.90	2.08 ± 1.29
$Q^{F,G}$	0.97 ± 0.05	1.03 ± 0.36	0.77 ± 0.56
$W^{E,D,F,G}$	632.3	637.8	-1.8
$V^{L0/L90}$	2.88 ± 0.00	3.09 ± 0.02	1.55 ± 0.04
$Q^{L0/L90}$	0.97 ± 0.00	1.02 ± 0.01	0.59 ± 0.02
$W^{L0/L90}$	633.3 ± 0.9	636.3 ± 1.9	-14.1 ± 1.6
$\delta\alpha_0$	24.0 ± 0.01		
β_0	86.2 ± 1.04		
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	1029.5 ± 10.8		
FOM^{Kerr}	0.05 ± 0.00		

7.5.7 Perylene **5PI** und **6PI** sowie Naphthalimide **NI** und **5NI**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.5, S. 306.

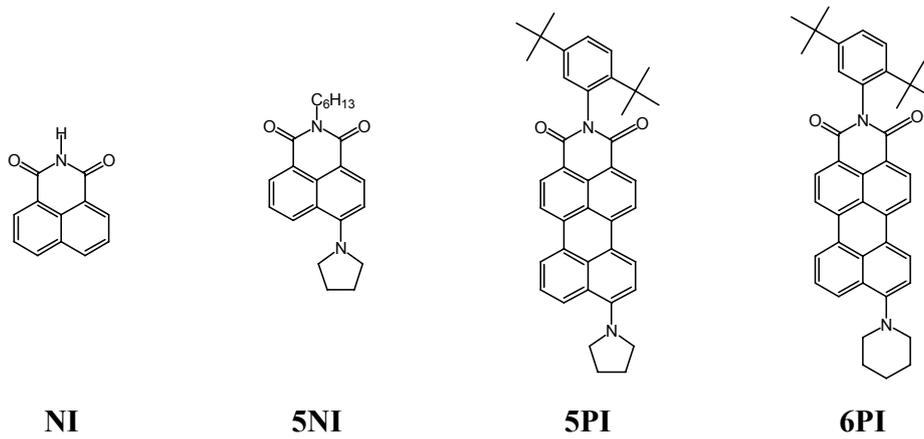


Abb. 7-60: Die Naphthalimide **NI** und **5NI** sowie die Perylene **5PI** und **6PI**.

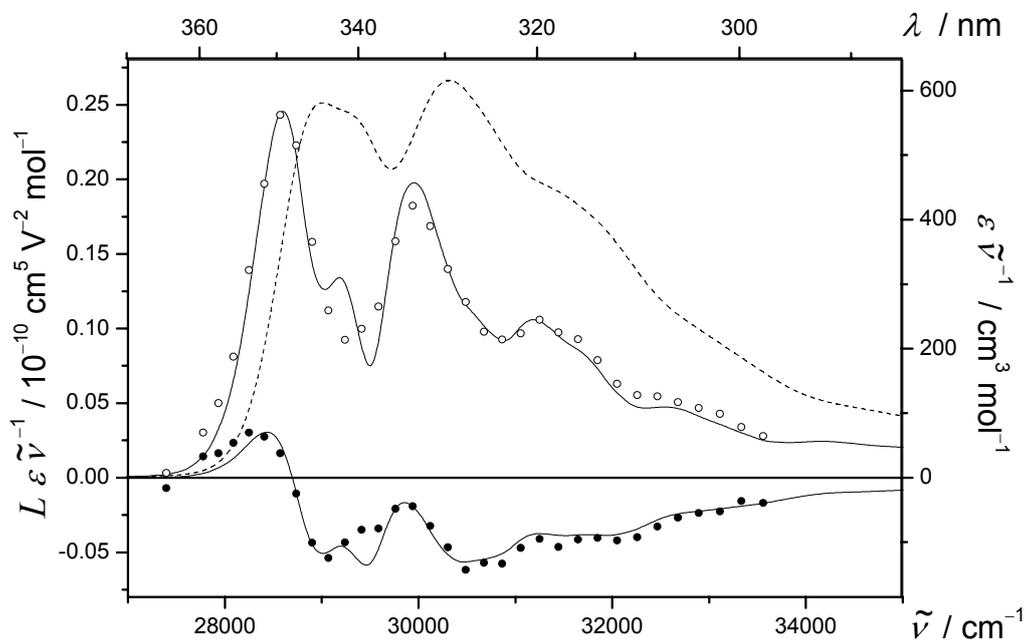


Abb. 7-61: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Naphthalimids **NI** (\circ , \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—).

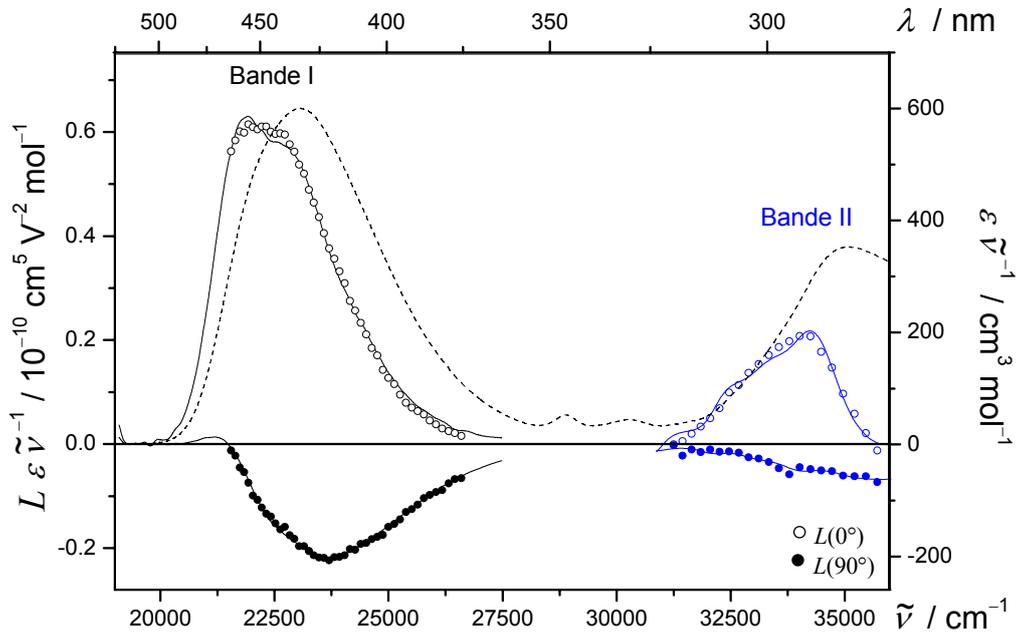


Abb. 7-62: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Amino-Naphthalimids **5NI**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—) im Bereich der Banden I (\circ , \bullet , —) und II (\circ , \bullet , —).

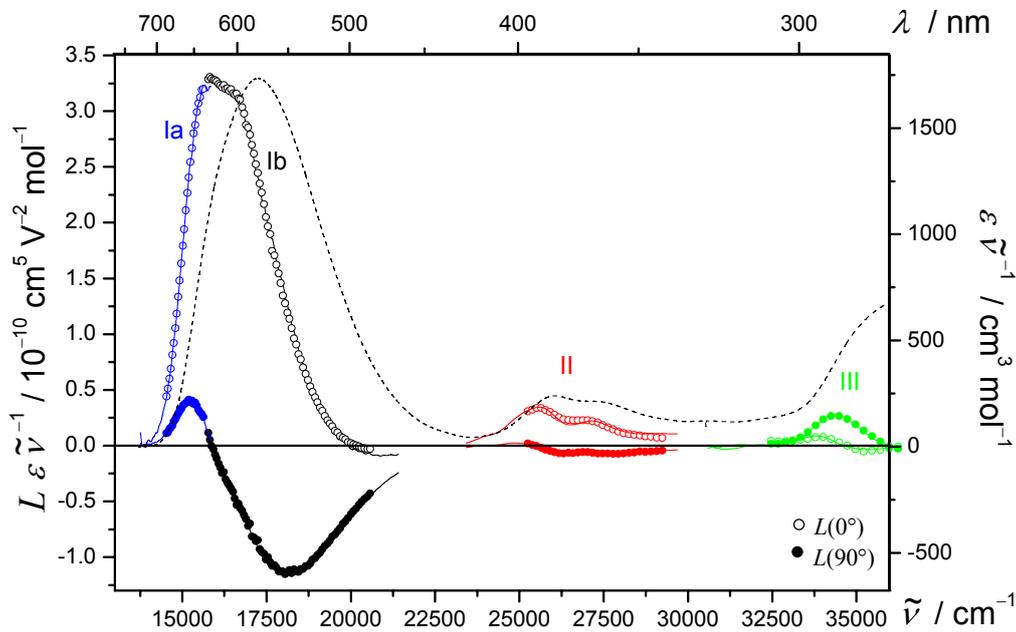


Abb. 7-63: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Amino-Perylens **5PI**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—) im Bereich der Banden Ia (\circ , \bullet , —), Ib (\circ , \bullet , —), II (\circ , \bullet , —) und III (\circ , \bullet , —).

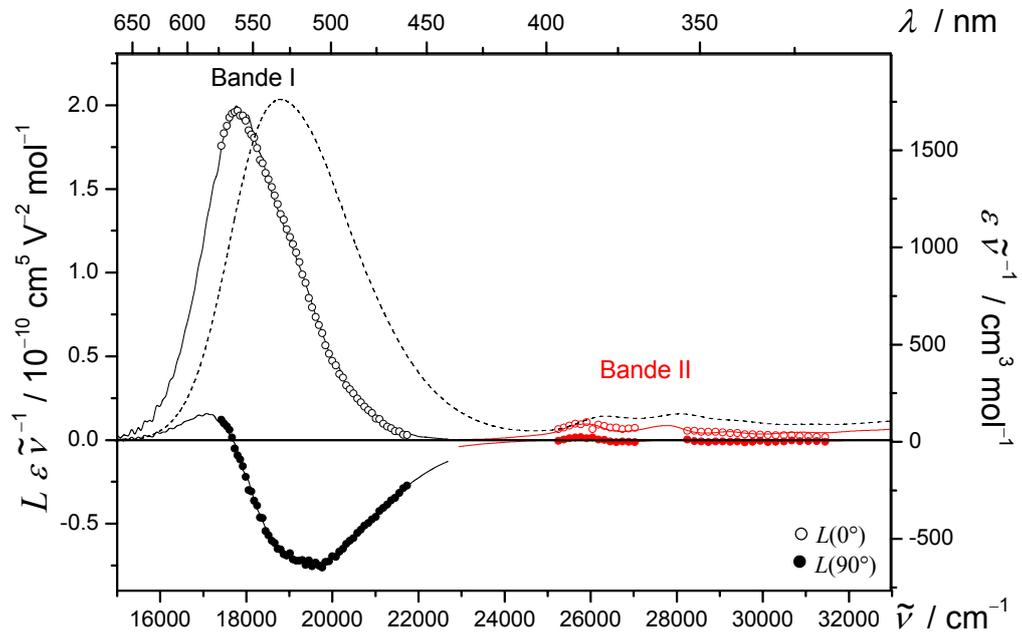


Abb. 7-64: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Amino-Perylens **6PI**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinaren Anpassungen (—) im Bereich der Banden **I** ($\circ, \bullet, \text{—}$) und **II** ($\circ, \bullet, \text{—}$).

7.5.8 Push-Pull Chromophore mit *s*-Triazolo[3,4-*b*]-thiadiazol Einheiten

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.6, S. 314.

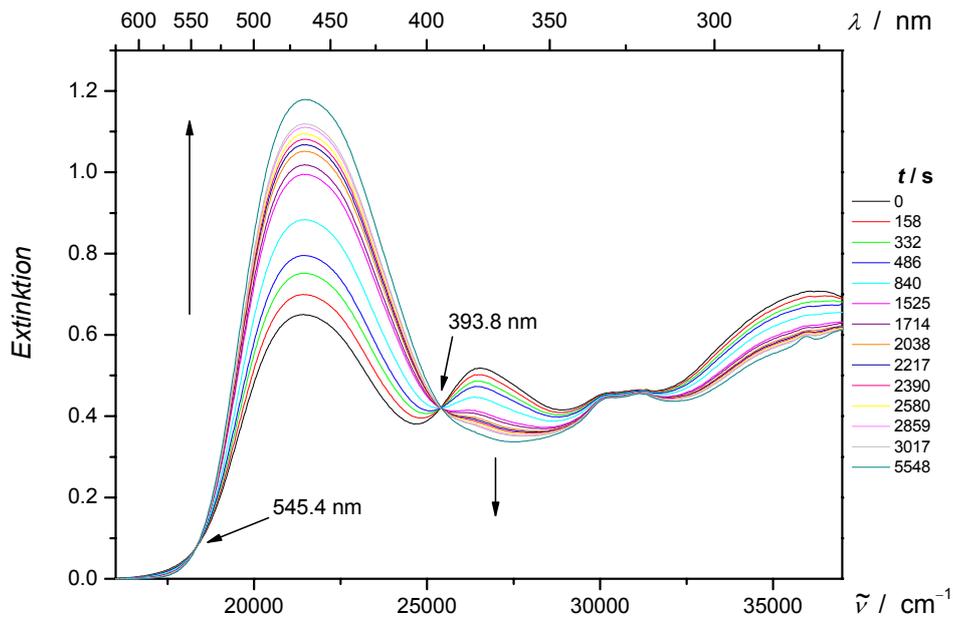


Abb. 7-65: Kinetik der UV/VIS-Spektren (—) der Verbindungen 6/SF, gemessen in Dimethylformamid bei 298 K.

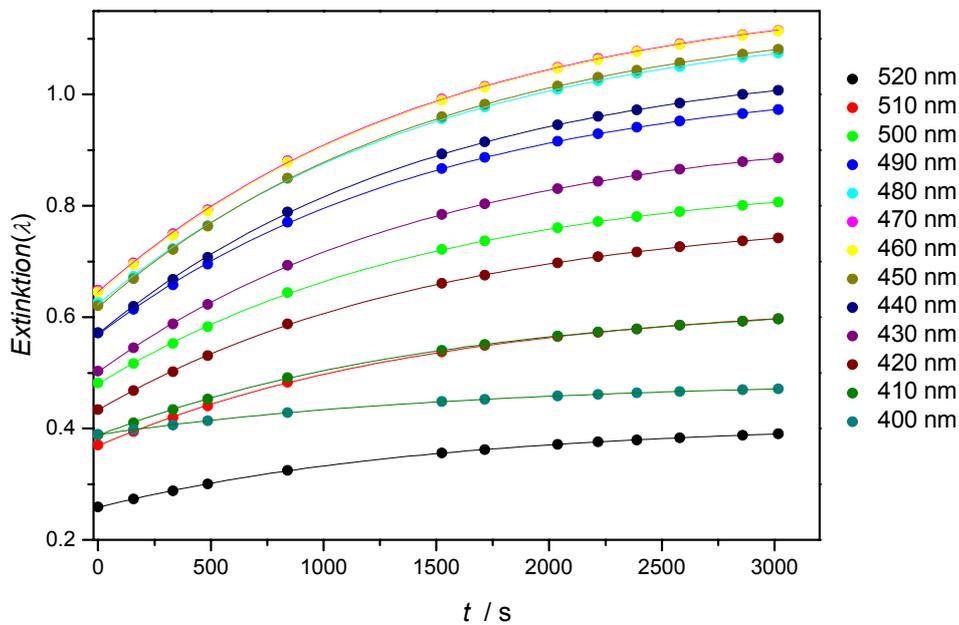


Abb. 7-66: Zeitliche Änderung der Extinktion (●) bei verschiedenen Wellenlängen der Verbindungen 6/SF, gemessen in Dimethylformamid bei 298 K und ihre Regressionsen (—).

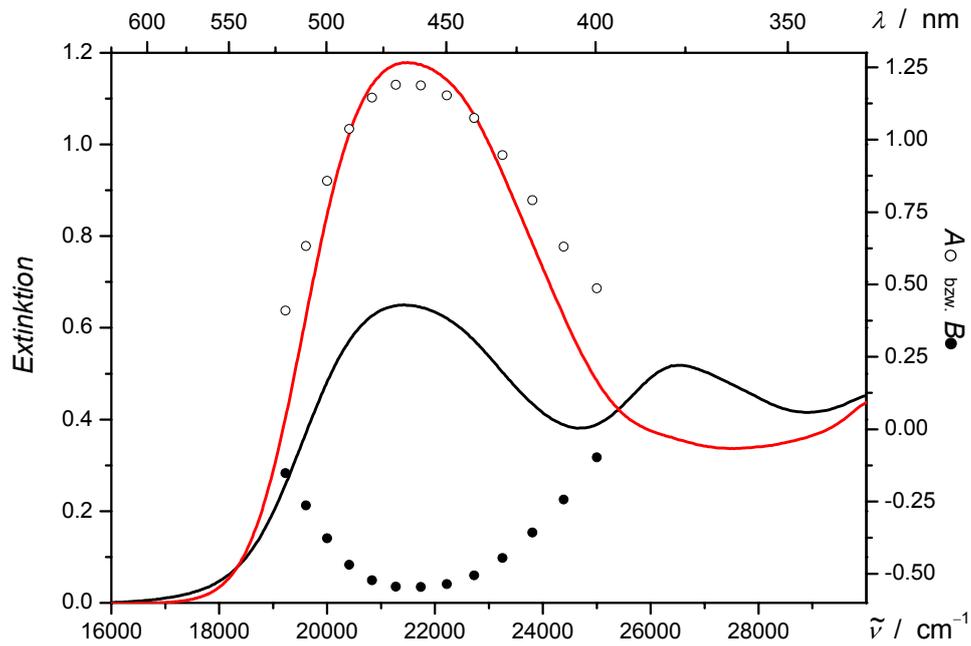


Abb. 7-67: UV/VIS-Spektrum der Verbindungen **6/SF**, gemessen in Dimethylformamid bei 298 K beim Beginn der Untersuchungen (—) und nach Erreichen des Gleichgewichtszustands (—) sowie die Regressionskoeffizienten A (○) bzw. B (●).

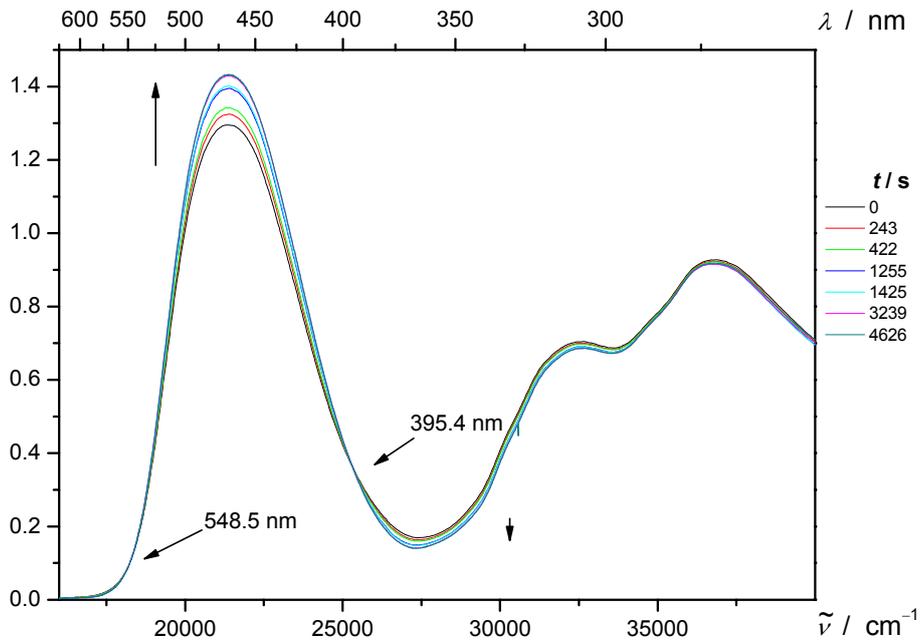


Abb. 7-68: Kinetik der UV/VIS-Spektren (—) der Verbindungen **4/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

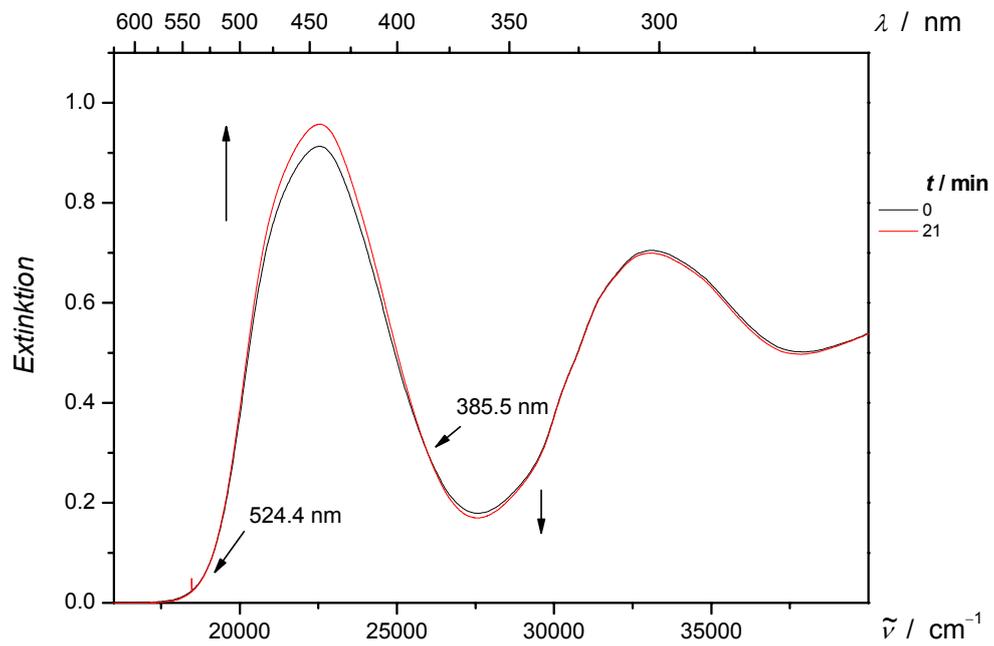


Abb. 7-69: Kinetik der UV/VIS-Spektren (—) der Verbindungen 5/SF, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

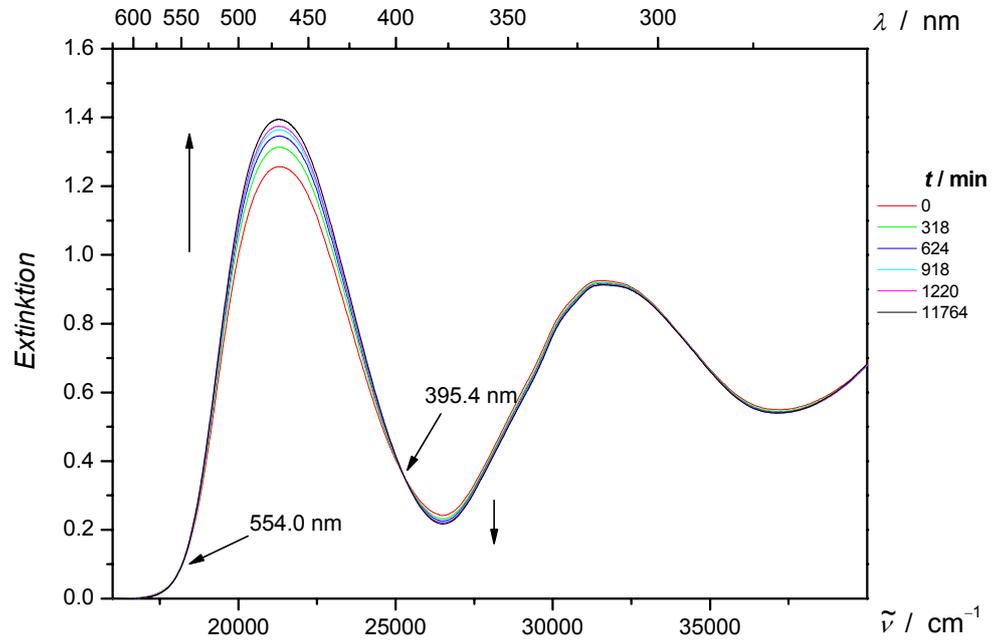


Abb. 7-70: Kinetik der UV/VIS-Spektren (—) der Verbindungen 7/SF, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

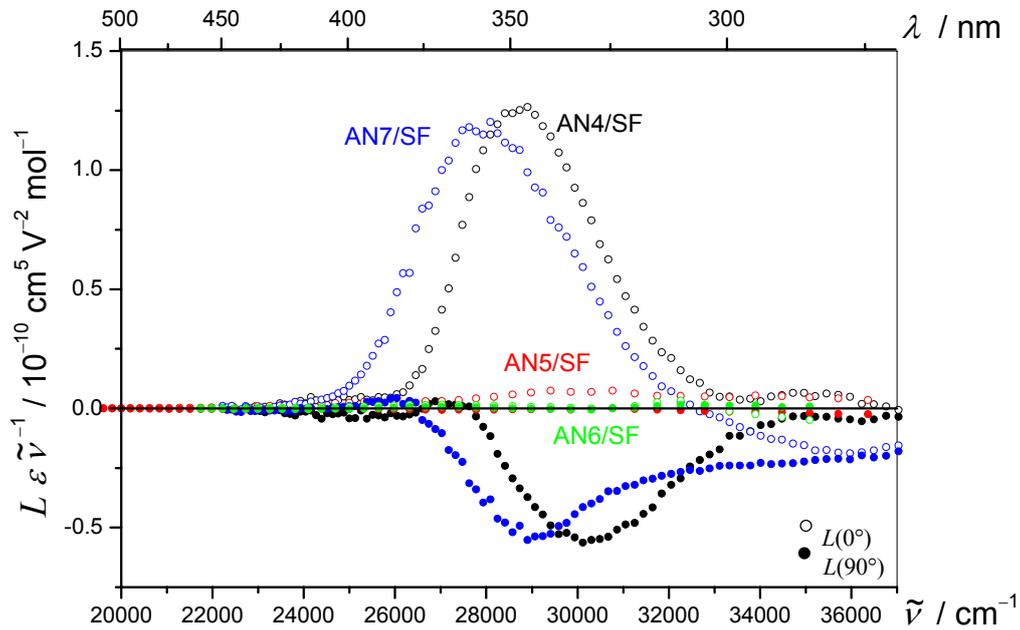


Abb. 7-71: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) der Verbindungen AN4/SF (\circ, \bullet), AN5/SF (\circ, \bullet), AN6/SF (\circ, \bullet) und AN7/SF (\circ, \bullet), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

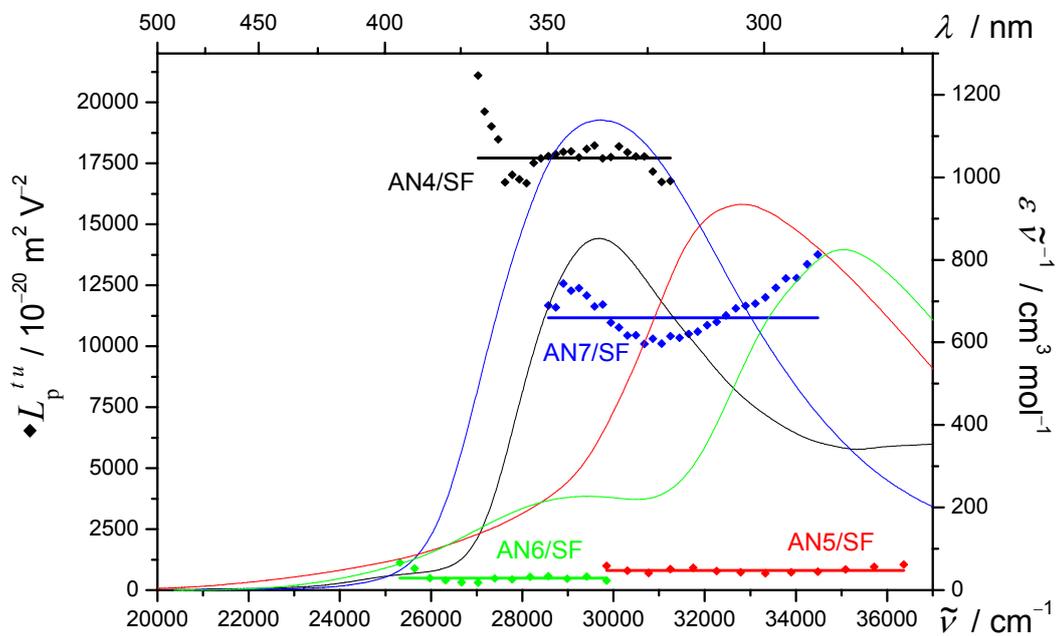


Abb. 7-72: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (Linie: —) der Bande I der Verbindungen AN4/SF ($\blacklozenge, \text{—}$), AN5/SF ($\blacklozenge, \text{—}$), AN6/SF ($\blacklozenge, \text{—}$) und AN7/SF ($\blacklozenge, \text{—}$), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

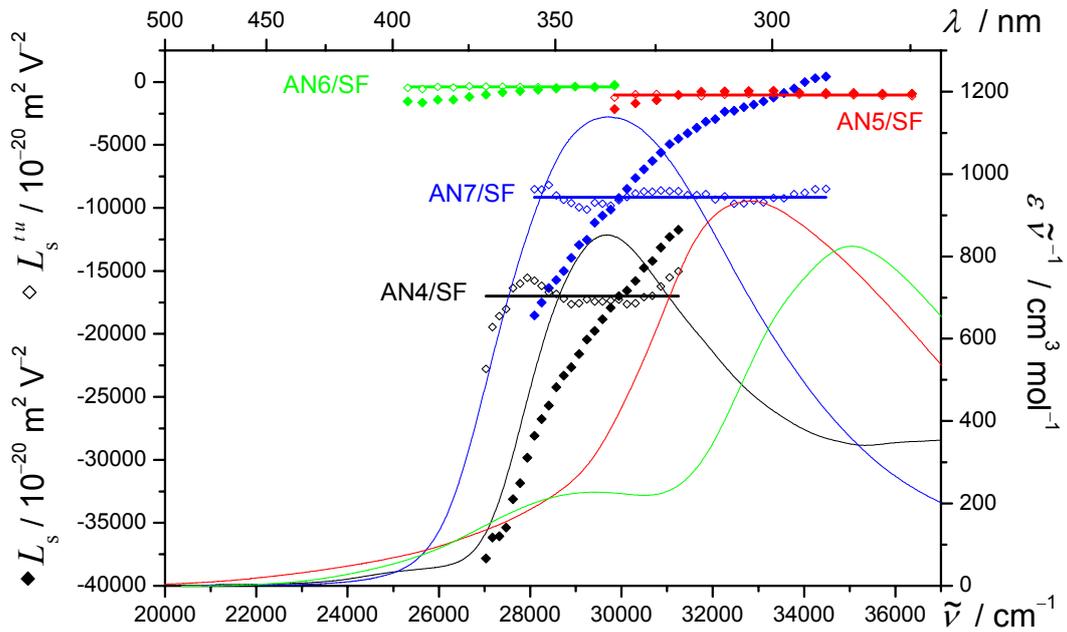


Abb. 7-73: L_s (◆), $L_s^{t,u}$ (◇) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I der Verbindungen AN4/SF (◆, ◇, —), AN5/SF (◆, ◇, —), AN6/SF (◆, ◇, —) und AN7/SF (◆, ◇, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

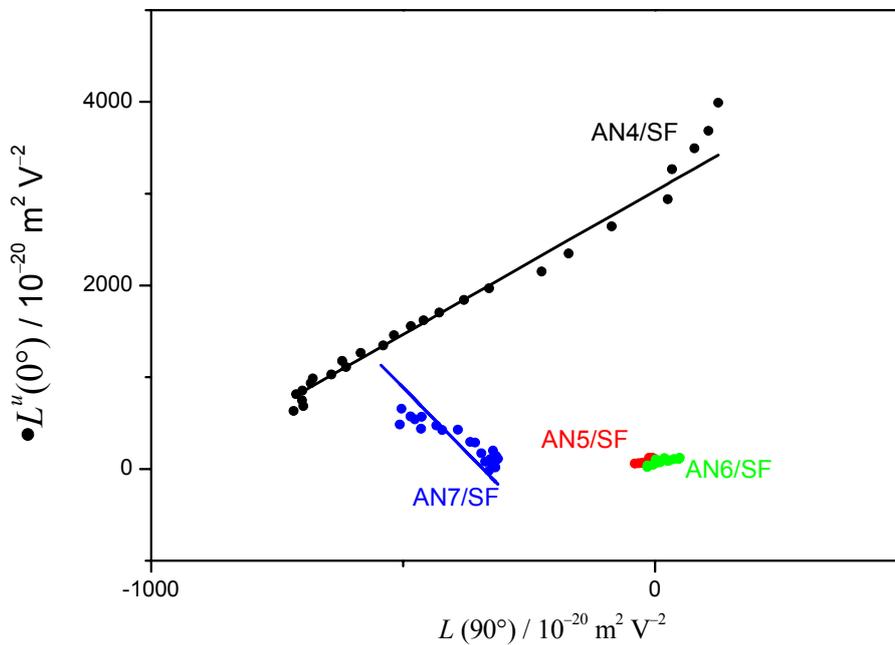


Abb. 7-74: Auftragung von $L^u(0^\circ)$:● gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} :— der Bande I der Verbindungen AN4/SF (●, —), AN5/SF (●, —), AN6/SF (●, —) und AN7/SF (●, —), gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Tabelle 7-14: Ergebnisse der Analysen der EOA-Spektren der CT-Übergänge der Vorstufen AN4/SF, AN5/SF, AN6/SF und AN7/SF, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	AN4/SF	AN5/SF	AN6/SF	AN7/SF
Bande	I	I	I	I
<i>D</i>	-120 ± 83	764 ± 118	-14 ± 27	-175 ± 72
<i>E</i>	16995 ± 495	5438 ± 710	400 ± 164	8725 ± 433
<i>F</i>	4731 ± 353	-2700 ± 605	961 ± 175	3833 ± 428
<i>G</i>	4848 ± 353	-810 ± 605	558 ± 175	7716 ± 428
<i>H</i>	-1971 ± 1808	-261 ± 1320	-686 ± 1276	2878 ± 2819
<i>I</i>	-4077 ± 1808	-237 ± 1320	999 ± 1276	-7699 ± 2819
μ_g^{\parallel}	25.5 ± 0.5	5.6 ± 3.8	4.2 ± 1.0	18.9 ± 0.6
μ_a^{\parallel}	59.5 ± 1.8	-14.4 ± 8.1	38.3 ± 7.3	75.3 ± 3.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	34.0 ± 1.8	-20.1 ± 10.9	34.1 ± 7.9	56.4 ± 3.3
c^2	0.190 ± 0.010	0.667 ± 0.086	0.228 ± 0.044	0.147 ± 0.010
$V^{F,G}$	3.13 ± 0.79	0.94 ± 0.50	1.52 ± 0.71	-381.4 ± 9699
$Q^{F,G}$	1.02 ± 0.31	0.30 ± 0.22	0.58 ± 0.32	2.01 ± 77.0
$W^{E,D,F,G}$	3029.6	398.4	52.6	-13713
$V^{L0/L90}$	3.35 ± 0.01	0.77 ± 0.17	1.39 ± 0.21	-294.0 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.06 ± 0.01	0.20 ± 0.07	0.53 ± 0.10	2.02 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	3122.7 ± 7.6	391.8 ± 11.1	53.2 ± 41.3	-10110 ± 5.0
$\alpha^{F,G}$	-	56.8	40.4	-
$\alpha^{L0^{\circ}/L90}$	-	63.7	43.5	-
$\alpha_I^{\parallel}(\mathbf{II})$	-	11.7	19.9	-
$\delta\alpha_0$	15.6 ± 0.01	24.2 ± 0.01	19.8 ± 0.01	26.7 ± 0.01
β_0	26.9 ± 1.46	-22.2 ± 12.1	29.1 ± 6.7	75.7 ± 4.38
$\mu_g\beta_0$	685.8 ± 36.25	-124.4 ± 114.4	122.4 ± 25.6	1433.3 ± 77.9
FOM^{Kerr}	0.19 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01

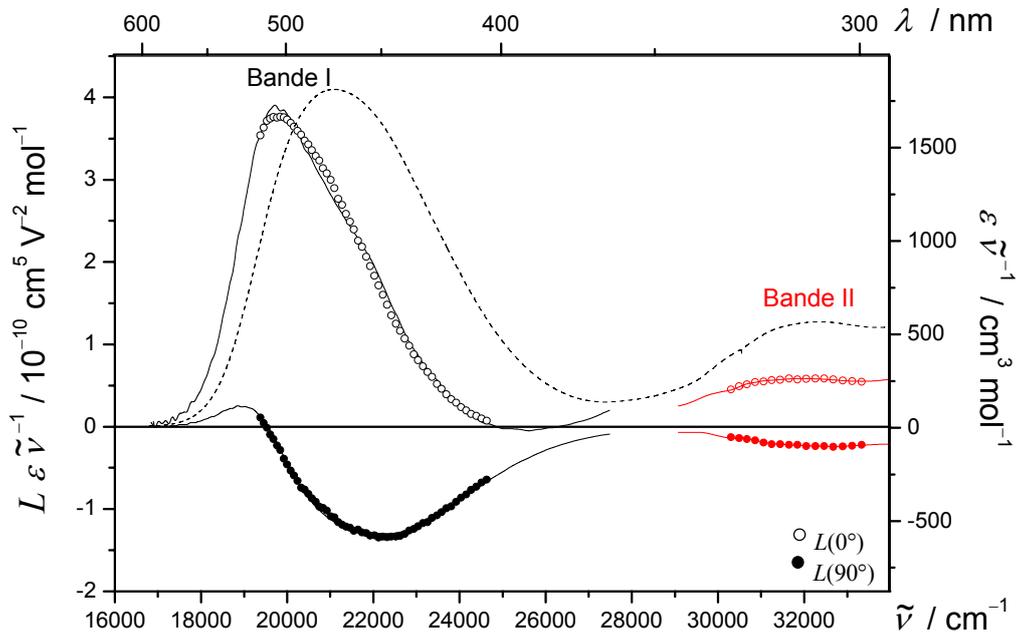


Abb. 7-75: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Verbindung **4/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—) im Bereich der Banden **I** (\circ , \bullet , —) und **II** (\circ , \bullet , —).

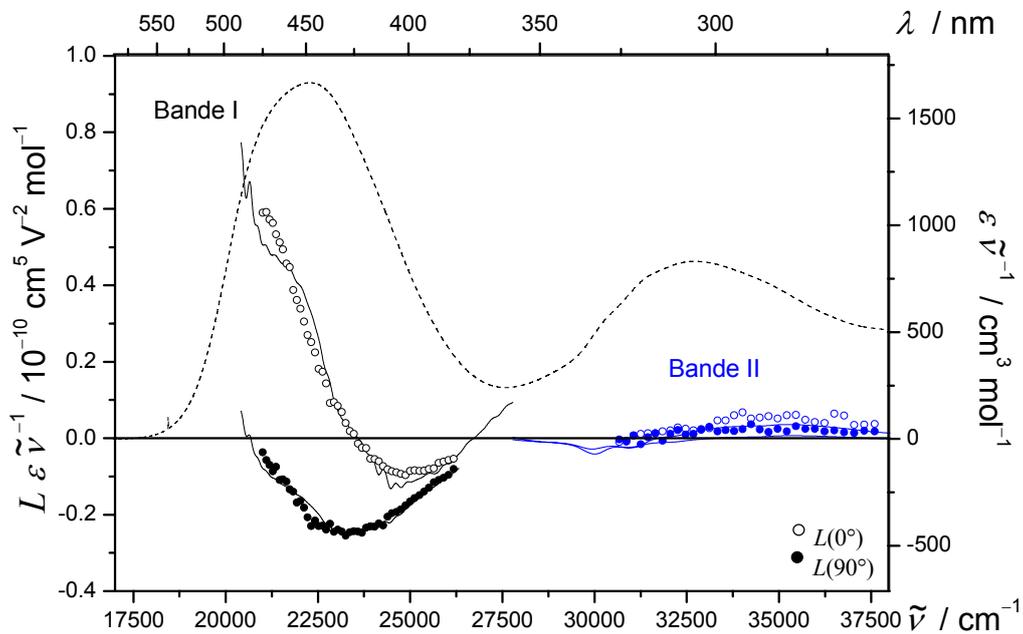


Abb. 7-76: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Verbindung **5/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—) im Bereich der Banden **I** (\circ , \bullet , —) und **II** (\circ , \bullet , —).

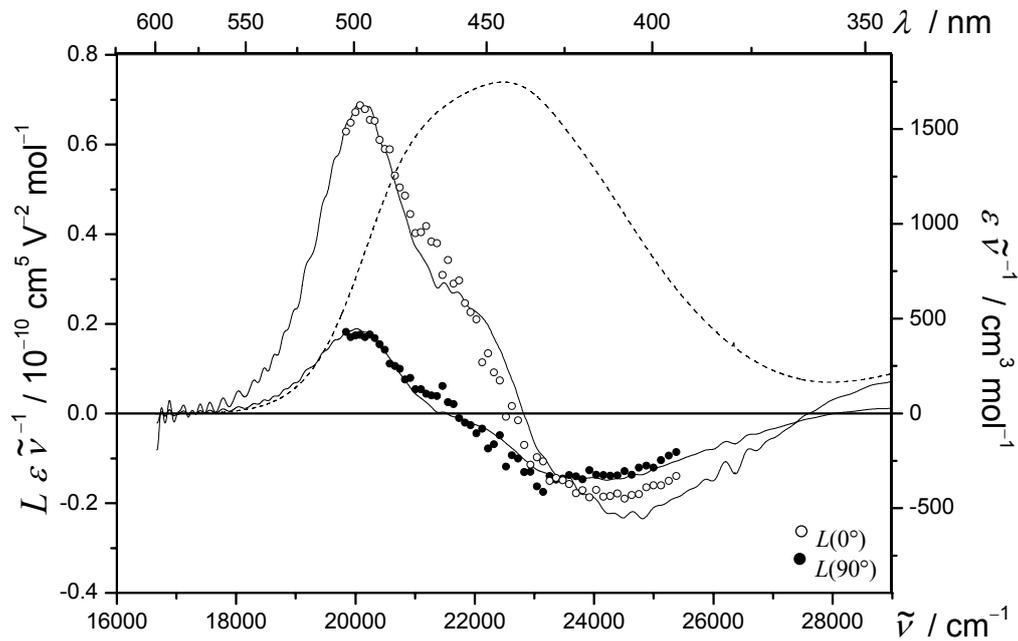


Abb. 7-77: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Verbindung **6/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—).

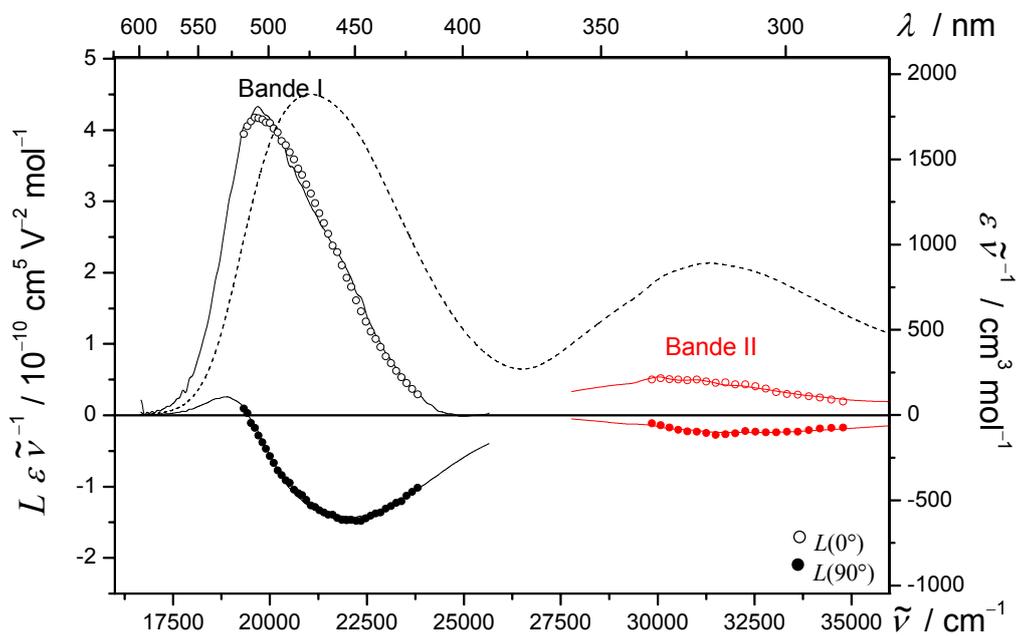


Abb. 7-78: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Verbindung **7/SF**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K sowie die multilinearen Anpassungen (—) im Bereich der Banden **Ib** (\circ , \bullet , —) und **II** (\circ , \bullet , —).

7.5.9 Gast-Moleküle und ihrer geschützten Analoga

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.1, S. 344ff.

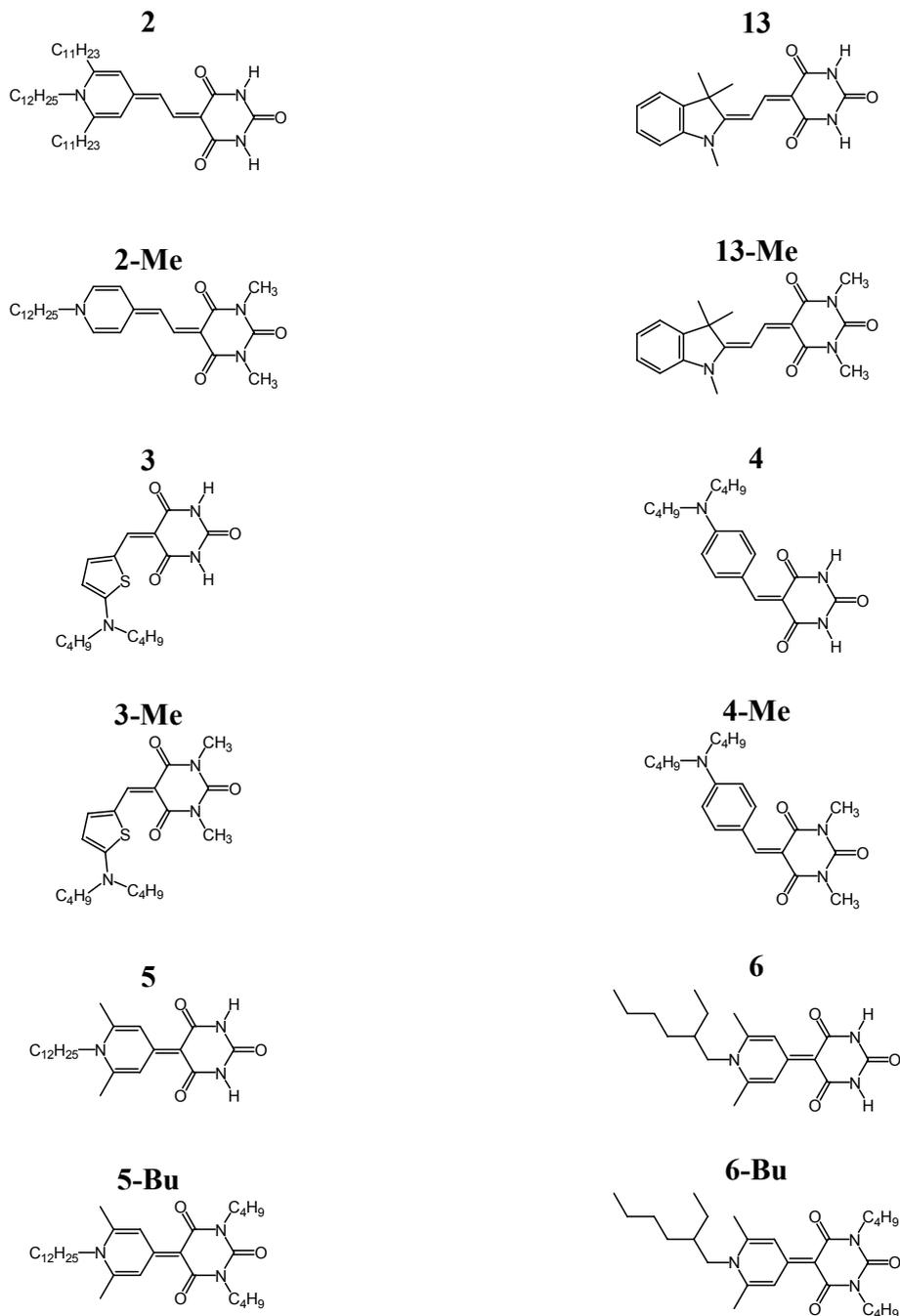


Abb. 7-79: Strukturformel der Gastmoleküle 2, 3, 4, 5, 6 und 13.

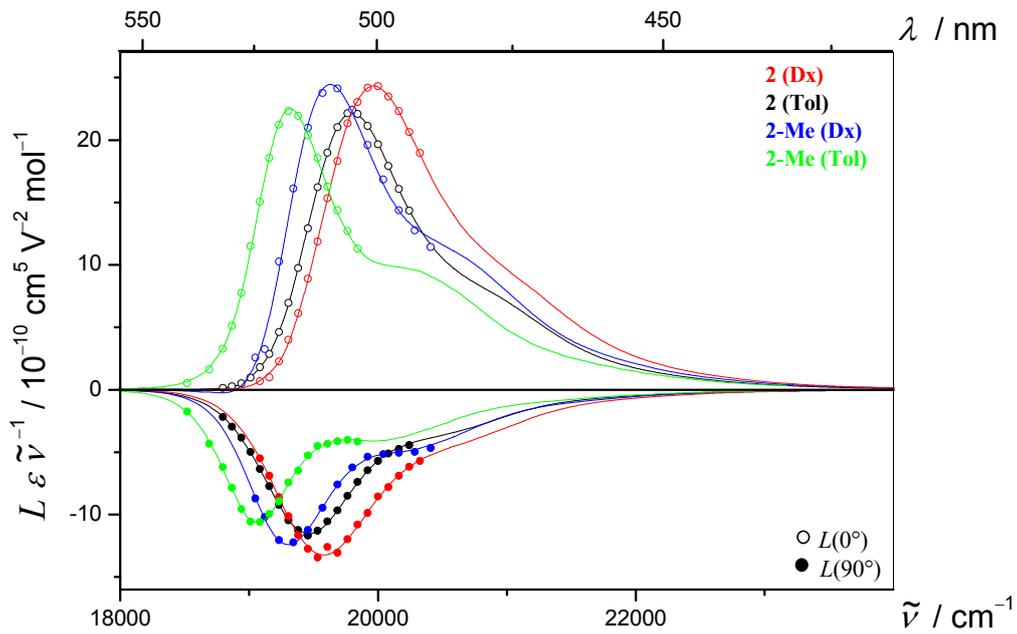


Abb. 7-80: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) und Regressionskurven (Linie:—) der Bande I der Merocyanine **2** (\bullet , \circ) und **2-Me** (\bullet , \circ), gemessen in Toluol(—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

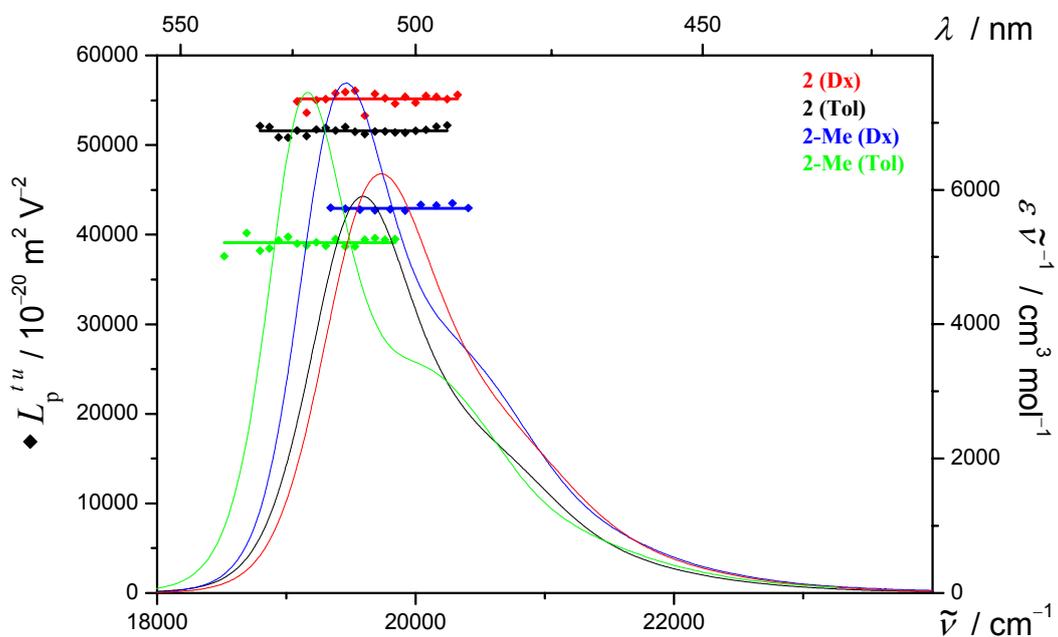


Abb. 7-81: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \bullet) und UV/VIS-Spektren (Linie:—) der Bande I der Merocyanine **2** (\blacklozenge , \redlozenge) und **2-Me** (\blacklozenge , $\blue.lozenge$), gemessen in Toluol(—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

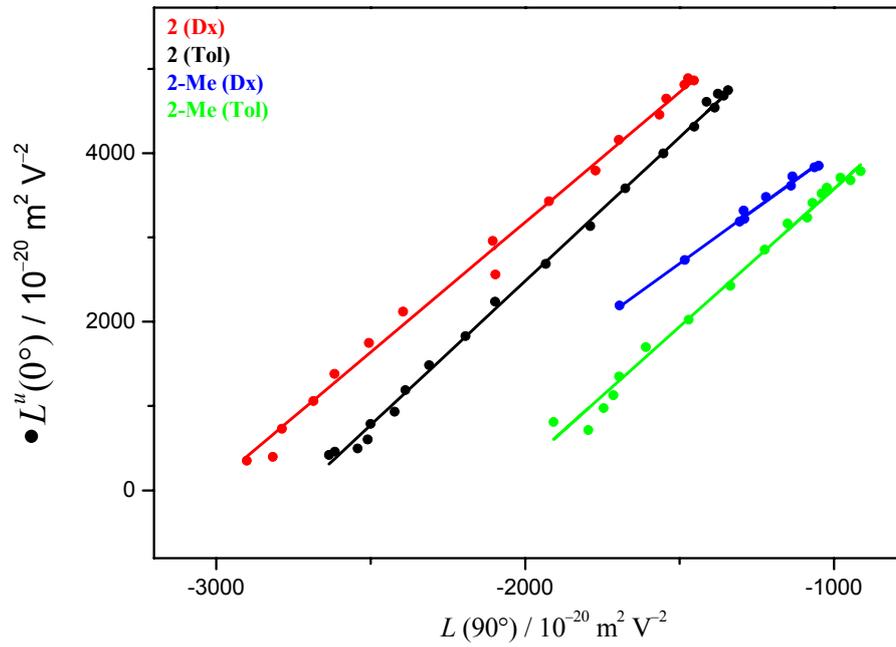


Abb. 7-82: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I der Merocyanine 2

(●, ●) und 2-Me (●, ●), gemessen in Toluol(—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

Tabelle 7-15: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Merocyanine **2** und **2-Me**, gemessen in Toluol bzw. 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	2	2	2-Me	2-Me
Bande	I	I	I	I
LSM	1,4-Dioxan	Toluol	1,4-Dioxan	Toluol
λ_{ag}	506.7	510.0	513.7	521.5
$\tilde{\nu}$	19735.5	19607.8	19466.6	19175.5
ε	12315.4	11567.9	14774.4	14277.6
μ_{ag}	31.7	29.9	34.4	33.1
D	-166 ± 58	-7 ± 30	164 ± 160	359 ± 48
E	54281 ± 349	51540 ± 178	43916 ± 959	41248 ± 286
F	-3424 ± 82	-2938 ± 36	-2464 ± 206	-1717 ± 52
G	-3533 ± 82	-3162 ± 36	-2272 ± 206	-1806 ± 52
H	897 ± 131	716 ± 53	315 ± 290	368 ± 54
I	923 ± 131	661 ± 53	244 ± 290	337 ± 54
μ_g^{\parallel}	45.1 ± 0.2	45.3 ± 0.2	39.7 ± 0.6	39.4 ± 0.3
μ_a^{\parallel}	31.2 ± 0.3	32.3 ± 0.2	29.1 ± 1.0	30.9 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-13.9 ± 0.2	-13.0 ± 0.2	-10.6 ± 0.7	-8.5 ± 0.2
c^2	0.607 ± 0.002	0.606 ± 0.008	0.576 ± 0.005	0.563 ± 0.008
$V^{F,G}$	3.16 ± 0.26	3.41 ± 0.15	2.64 ± 0.69	3.27 ± 0.34
$Q^{F,G}$	1.03 ± 0.10	1.08 ± 0.06	0.92 ± 0.29	1.05 ± 0.13
$V^{L0/L90}$	3.19 ± 0.03	3.43 ± 0.01	2.56 ± 0.01	3.27 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.04 ± 0.01	1.08 ± 0.01	0.90 ± 0.01	1.05 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	9591.9 ± 56.25	9360.7 ± 14.5	6554.7 ± 2.8	6849.7 ± 3.9
$\delta\alpha_0$	51.3 ± 0.01	42.9 ± 0.01	61.2 ± 0.01	57.5 ± 0.01
β_0	-54.4 ± 0.92	-43.9 ± 0.41	-50.1 ± 3.13	-38.4 ± 0.81
$\mu_g\beta_0$	-2449 ± 40.68	-2053 ± 18.62	-1989 ± 123.2	-1513 ± 31.59
FOM^{Kerr}	0.68 ± 0.01	0.62 ± 1.60	1.05 ± 0.01	0.98 ± 0.01

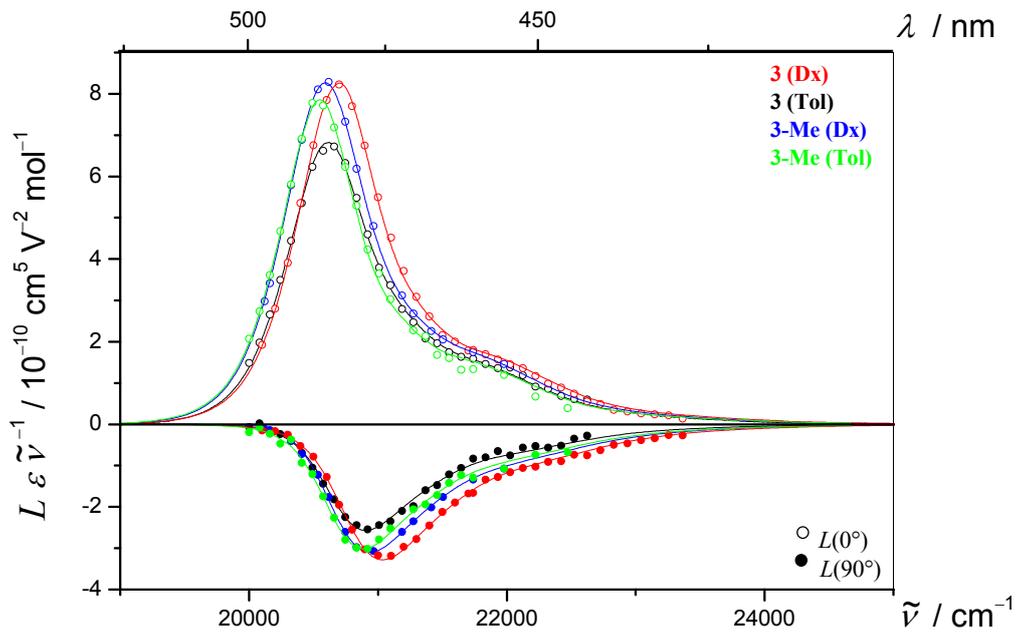


Abb. 7-83: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) und Regressionskurven (Linie:—) der Bande I der Merocyanine **3** (\bullet , \circ) und **3-Me** (\bullet , \circ), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

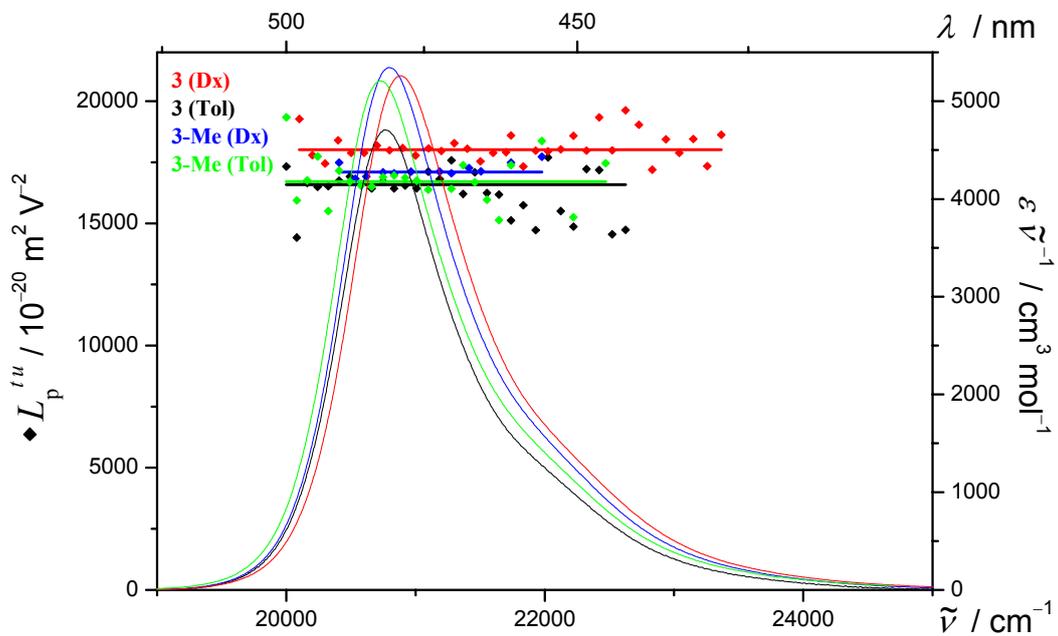


Abb. 7-84: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \bullet) und UV/VIS-Spektren (Linie:—) der Bande I der Merocyanine **3** (\blacklozenge , \blacklozenge) und **3-Me** (\blacklozenge , \blacklozenge), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

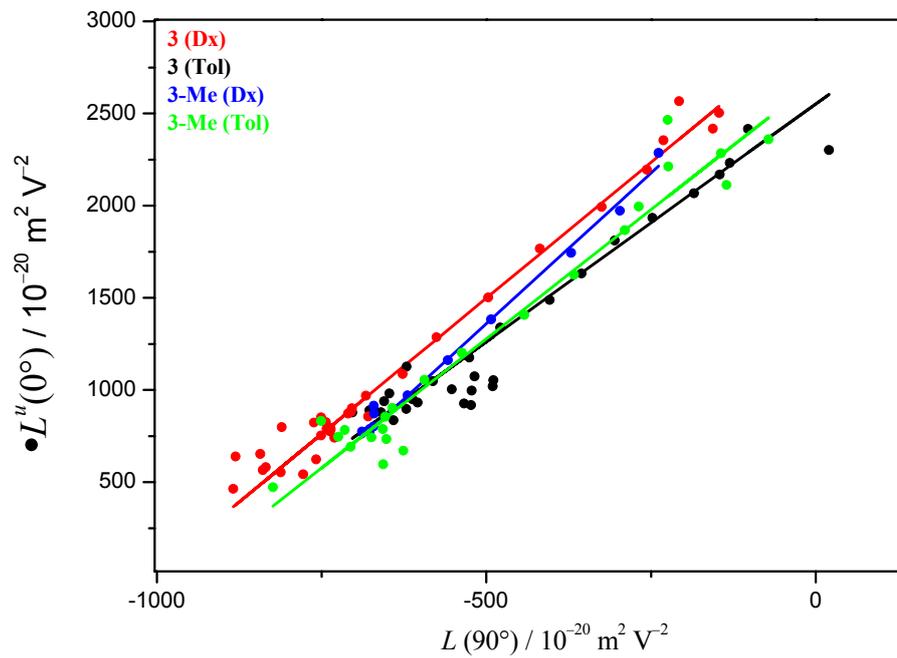


Abb. 7-85: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I der Merocyanine 3

(●, ●) und 3-Me (●, ●), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

Tabelle 7-16: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Merocyanine **3** und **3-Me**, gemessen in Toluol bzw. 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	3	3	3-Me	3-Me
Bande	I	I	I	I
LSM	1,4-Dioxan	Toluol	1,4-Dioxan	Toluol
λ_{ag}	478.6	481.6	480.7	482.4
$\tilde{\nu}$	20894.3	20764.1	20803.0	20729.7
ε	10988.5	9772.6	11121.0	10801.1
μ_{ag}	28.0	25.6	28.0	27.5
D	75 ± 31	233 ± 41	180 ± 23	108 ± 58
E	18461 ± 185	17986 ± 243	18184 ± 138	17357 ± 346
F	1173 ± 41	893 ± 49	1188 ± 32	1109 ± 70
G	1160 ± 41	812 ± 49	1248 ± 32	1063 ± 70
H	-130 ± 56	-57 ± 64	-	-131 ± 91
I	-127 ± 56	-61 ± 64	-	-120 ± 91
μ_g^{\parallel}	25.7 ± 0.3	25.7 ± 0.3	25.1 ± 0.2	25.8 ± 0.5
μ_a^{\parallel}	33.7 ± 0.3	31.9 ± 0.3	33.6 ± 0.2	33.8 ± 0.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	8.0 ± 0.3	6.2 ± 0.3	8.5 ± 0.2	8.0 ± 0.5
c^2	0.429 ± 0.002	0.440 ± 0.002	0.425 ± 0.001	0.428 ± 0.003
$V^{F,G}$	2.95 ± 0.34	2.58 ± 0.44	3.27 ± 0.31	2.80 ± 0.57
$Q^{F,G}$	0.99 ± 0.14	0.91 ± 0.18	1.05 ± 0.12	0.96 ± 0.23
$V^{L0/L90}$	2.85 ± 0.07	2.38 ± 0.04	3.20 ± 0.01	2.80 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	0.97 ± 0.03	0.86 ± 0.02	1.04 ± 0.01	0.96 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	2927.7 ± 48.5	2460.6 ± 23.2	2955.1 ± 0.1	2684.3 ± 0.1
$\delta\alpha_0$	37.7 ± 0.01	31.8 ± 0.01	37.9 ± 0.01	36.8 ± 0.01
β_0	21.9 ± 0.55	14.4 ± 0.60	23.3 ± 0.45	21.5 ± 1.00
$\mu_g\beta_0$	562.7 ± 14.06	370.0 ± 15.23	585.1 ± 11.13	554.4 ± 25.45
FOM^{Kerr}	0.36 ± 0.48	0.30 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.33 ± 0.01

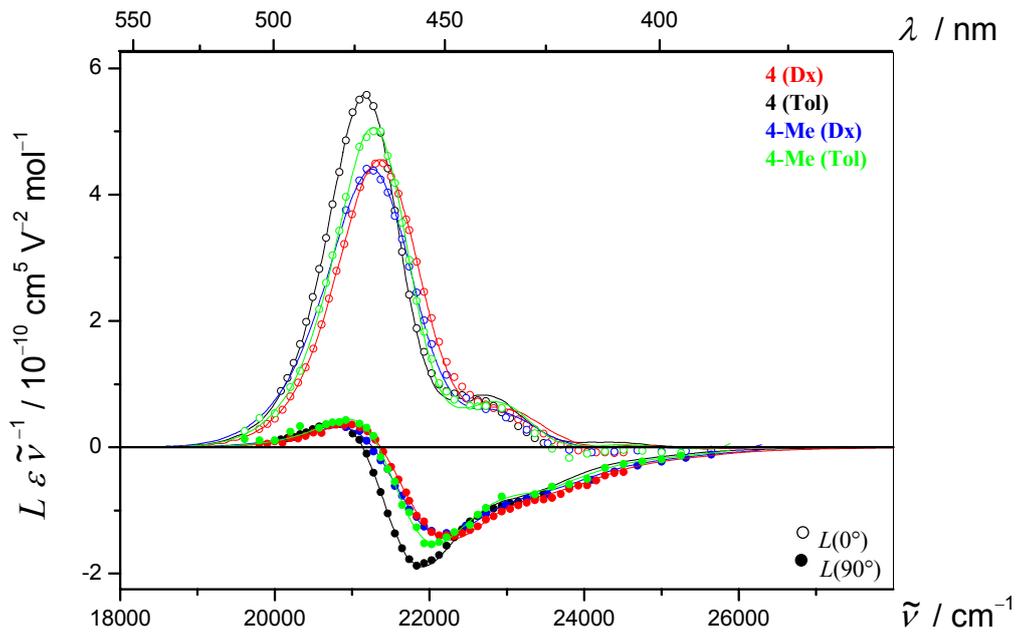


Abb. 7-86: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) und Regressionskurven (Linie: —) der Bande I der Merocyanine 4 (\bullet , \bullet) und 4-Me (\bullet , \bullet), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

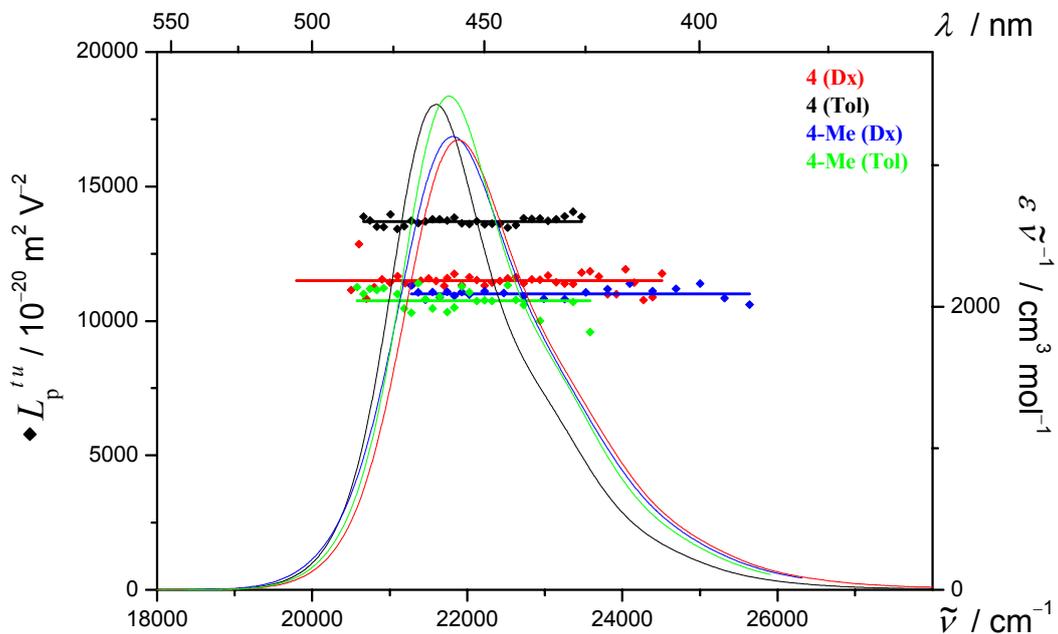


Abb. 7-87: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \bullet) und UV/VIS-Spektren (Linie: —) der Bande I der Merocyanine 4 (\blacklozenge , \blacklozenge) und 4-Me (\blacklozenge , \blacklozenge), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

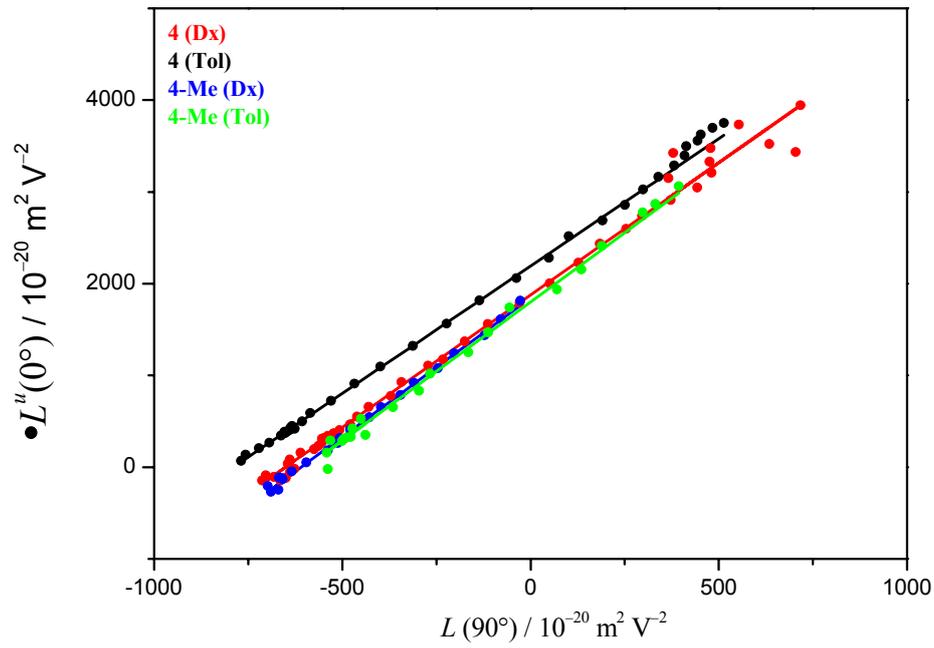


Abb. 7-88: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande **I** der Merocyanine **4**

(●, ●) und 4-Me (●, ●), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

Tabelle 7-17: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse von den Merocyaninen **4** und **4-Me**, gemessen in Toluol bzw. 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	4	4	4-Me	4-Me
Bande	I	I	I	I
LSM	1,4-Dioxan	Toluol	1,4-Dioxan	Toluol
λ_{ag}	456.5	462.8	458.0	459.1
$\tilde{\nu}$	21905.8	21607.6	21834.1	21781.7
ε	6960.7	7412.9	6992.7	7600.1
μ_{ag}	28.5	27.5	28.9	28.8
D	188 ± 39	242 ± 44	206 ± 56	278 ± 46
E	12622 ± 233	15150 ± 266	12246 ± 338	12422 ± 274
F	3141 ± 90	3001 ± 86	3114 ± 116	2955 ± 93
G	3067 ± 90	2861 ± 86	3130 ± 116	2967 ± 93
H	194 ± 228	275 ± 186	516 ± 344	542 ± 210
I	205 ± 228	272 ± 186	616 ± 344	482 ± 210
μ_g^{\parallel}	20.5 ± 0.4	23.3 ± 0.4	20.1 ± 0.6	20.7 ± 0.5
μ_a^{\parallel}	46.6 ± 0.8	46.8 ± 0.7	46.8 ± 1.0	47.0 ± 0.8
$\Delta\mu^{\parallel}$	26.1 ± 0.8	23.4 ± 0.7	26.7 ± 1.0	26.3 ± 0.8
c^2	0.292 ± 0.004	0.304 ± 0.004	0.290 ± 0.008	0.292 ± 0.008
$V^{F,G}$	2.88 ± 0.27	2.78 ± 0.26	3.03 ± 0.38	3.02 ± 0.32
$Q^{F,G}$	0.98 ± 0.11	0.95 ± 0.10	1.01 ± 0.15	1.00 ± 0.13
$V^{L0/L90}$	2.90 ± 0.04	2.80 ± 0.01	3.04 ± 0.00	2.97 ± 0.00
$Q^{L0/L90}$	0.98 ± 0.02	0.96 ± 0.00	1.01 ± 0.00	0.99 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	1883.0 ± 19.8	2211.3 ± 1.9	1845.3 ± 0.5	1813.0 ± 0.2
$\delta\alpha_0$	37.4 ±	35.3 ± 0.01	38.4 ± 0.01	38.2 ± 0.01
β_0	67.2 ±	57.7 ± 1.32	71.0 ± 2.14	69.7 ± 1.75
$\mu_g\beta_0$	1380.9 ±	1346.6 ± 29.64	1427.4 ± 40.92	1440.3 ± 34.83
FOM^{Kerr}	0.26 ± 0.34	0.31 ± 0.39	0.24 ± 0.01	0.25 ± 0.01

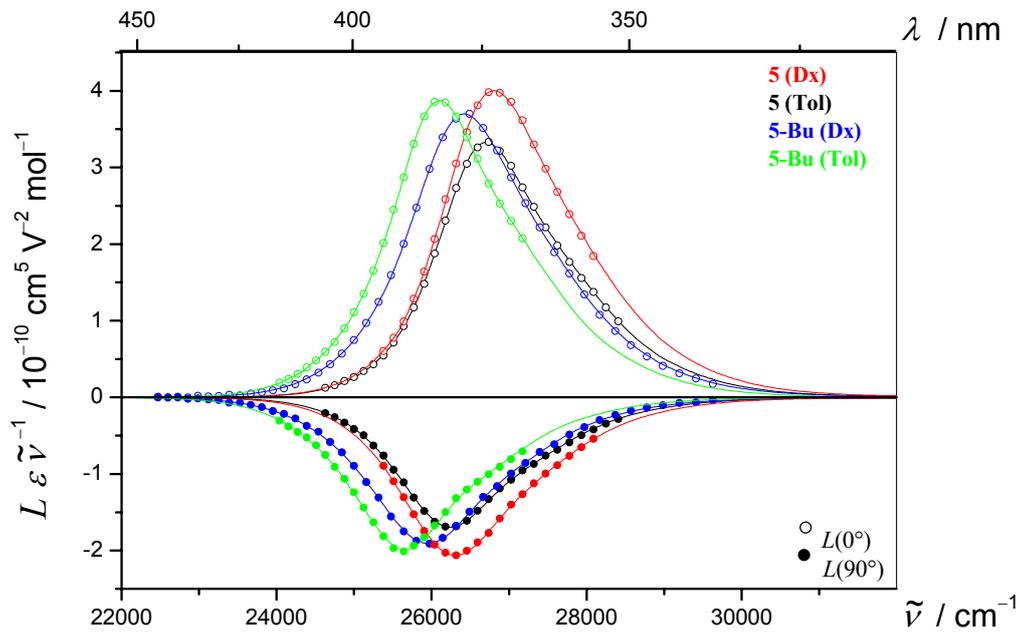


Abb. 7-89: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) und Regressionskurven (Linie:—) der Bande I der Merocyanine **5** (\bullet , \circ) und **5-Bu** (\bullet , \circ), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

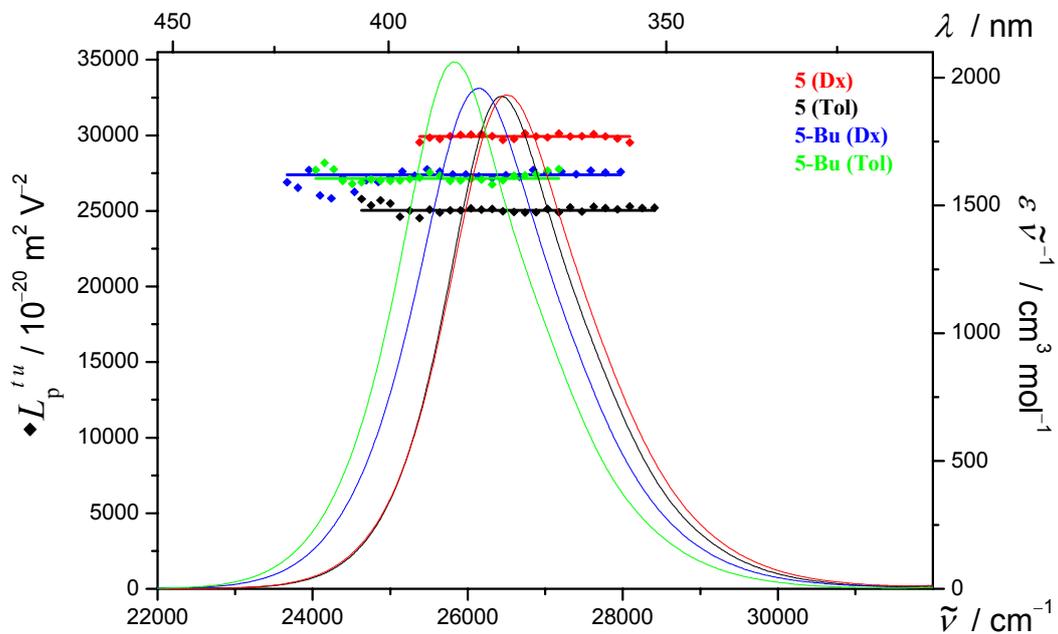


Abb. 7-90: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \bullet) und UV/VIS-Spektren (Linie:—) der Bande I der Merocyanine **5** (\blacklozenge , \redlozenge) und **5-Bu** (\greenlozenge , $\blue.lozenge$), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

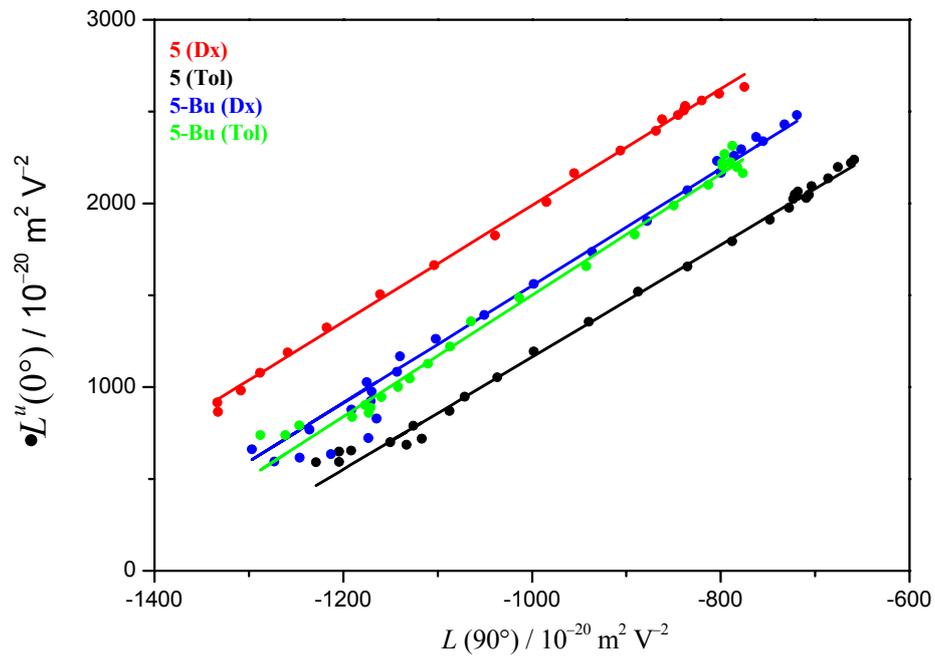


Abb. 7-91: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} der Bande I der Merocyanine 5

(●, ●) und 5-Bu (●, ●), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

Tabelle 7-18: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Merocyanine **5** und **5-Bu**, gemessen in Toluol bzw. 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	5	5	5-Bu	5-Bu
Bande	I	I	I	I
LSM	1,4-Dioxan	Toluol	1,4-Dioxan	Toluol
λ_{ag}	376.5	378.2	382.2	386.7
$\tilde{\nu}$	26560.4	26441.0	26164.3	25859.8
ε	5126.0	5097.4	5125.4	5327.1
μ_{ag}	21.9	21.3	22.3	22.3
D	-60 ± 23	-47 ± 16	-65 ± 15	-65 ± 18
E	29572 ± 137	24750 ± 93	27004 ± 89	26762 ± 106
F	-2307 ± 52	-1766 ± 35	-2013 ± 36	-1930 ± 41
G	-2384 ± 52	-1786 ± 35	-2087 ± 36	-2041 ± 41
H	495 ± 159	263 ± 91	411 ± 107	393 ± 106
I	644 ± 159	563 ± 91	446 ± 107	582 ± 106
μ_g^{\parallel}	33.2 ± 0.1	31.5 ± 0.1	31.7 ± 0.1	32.8 ± 0.1
μ_a^{\parallel}	20.5 ± 0.2	20.6 ± 0.2	20.1 ± 0.2	21.1 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-12.7 ± 0.2	-10.9 ± 0.2	-11.6 ± 0.2	-11.7 ± 0.2
c^2	0.639 ± 0.002	0.624 ± 0.002	0.626 ± 0.001	0.627 ± 0.002
$V^{F,G}$	3.17 ± 0.24	3.06 ± 0.20	3.19 ± 0.19	3.30 ± 0.24
$Q^{F,G}$	1.03 ± 0.10	1.01 ± 0.08	1.04 ± 0.08	1.06 ± 0.09
$V^{L0/L90}$	3.18 ± 0.04	3.05 ± 0.01	3.41 ± 0.08	3.27 ± 0.07
$Q^{L0/L90}$	1.04 ± 0.01	1.01 ± 0.00	1.08 ± 0.03	1.05 ± 0.03
$W^{L0/L90}$	5168.3 ± 36.8	4218.7 ± 10.4	4930.9 ± 82.2	4781.1 ± 75.8
$\delta\alpha_0$	18.1 ± 0.01	17.4 ± 0.01	19.2 ± 0.01	19.4 ± 0.01
β_0	-13.1 ± 0.21	-10.8 ± 0.15	-12.8 ± 0.16	-13.3 ± 0.2
$\mu_g\beta_0$	-433.3 ± 6.77	-341.2 ± 4.71	-407.1 ± 5.01	-436.3 ± 6.37
FOM^{Kerr}	0.23 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.18 ± 0.33	0.19 ± 0.01

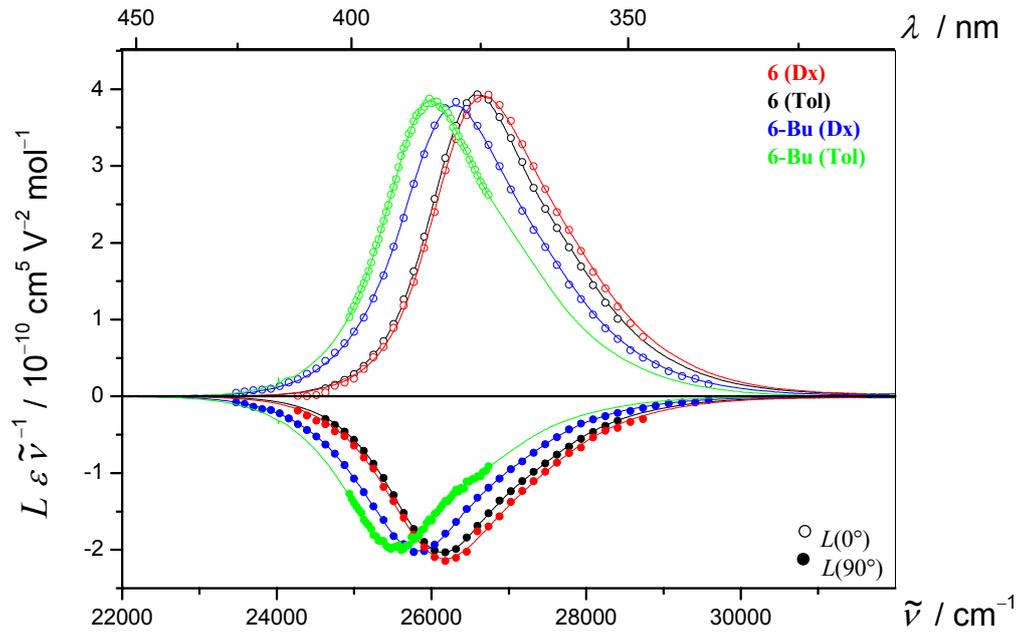


Abb. 7-92: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) und Regressionskurven (Linie: —) der Bande I der Merocyanine **6** (\bullet , \bullet) und **6-Bu** (\bullet , \bullet), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

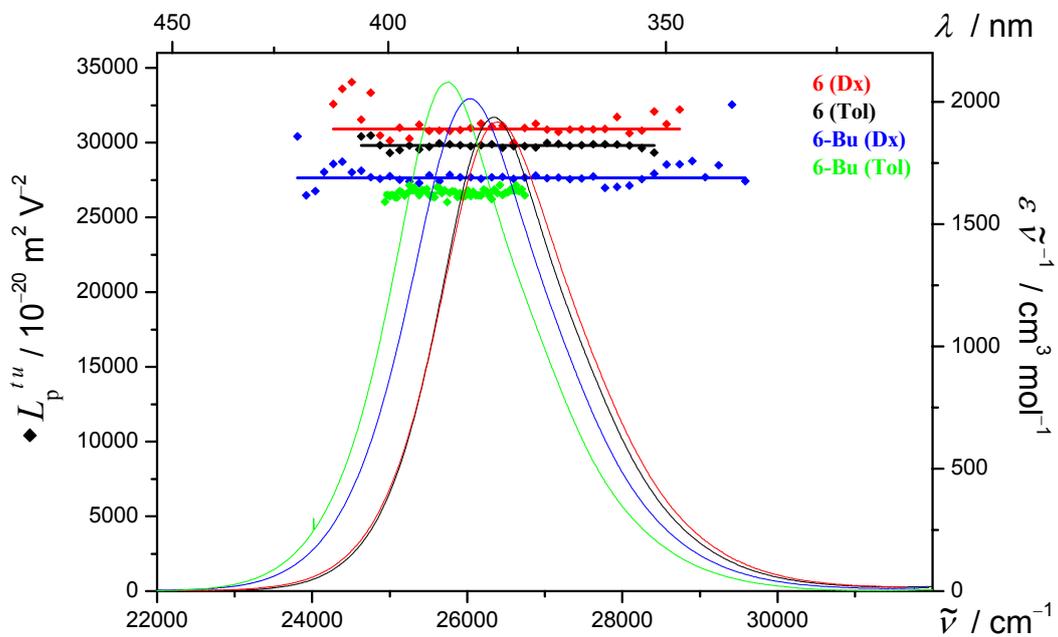


Abb. 7-93: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \bullet) und UV/VIS-Spektren (Linie: —) der Bande I der Merocyanine **6** (\blacklozenge , \blacklozenge) und **6-Bu** (\blacklozenge , \blacklozenge), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

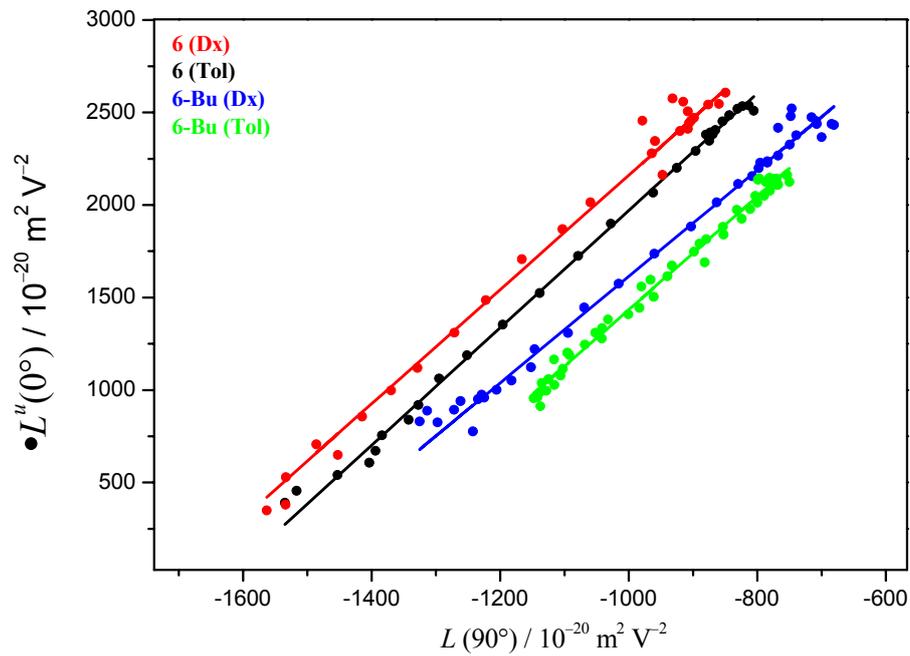


Abb. 7-94: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I der Merocyanine **6**

(●, ●) und **6-Bu** (●, ●), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

Tabelle 7-19: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Merocyanine **6** und **6-Bu**, gemessen in Toluol bzw. 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	6	6	6-Bu	6-Bu
Bande	I	I	I	I
LSM	1,4-Dioxan	Toluol	1,4-Dioxan	Toluol
λ_{ag}	378.8	379.2	383.9	388.1
$\tilde{\nu}$	26399.2	26371.3	26048.5	25766.6
ε	5062.4	5106.9	5243.2	5361.9
μ_{ag}	21.8	21.4	22.5	22.4
<i>D</i>	-267 ± 43	-129 ± 21	-112 ± 26	-79 ± 16
<i>E</i>	29318 ± 258	29027 ± 125	26942 ± 155	26166 ± 95
<i>F</i>	-2375 ± 99	-2075 ± 46	-2053 ± 61	-1956 ± 35
<i>G</i>	-2417 ± 99	-2144 ± 46	-2014 ± 61	-1978 ± 35
<i>H</i>	-84 ± 290	111 ± 123	348 ± 187	227 ± 97
<i>I</i>	408 ± 290	413 ± 123	220 ± 187	323 ± 97
μ_g^{\parallel}	33.7 ± 0.2	34.4 ± 0.1	31.8 ± 0.1	32.5 ± 0.1
μ_a^{\parallel}	20.8 ± 0.5	22.5 ± 0.2	20.4 ± 0.2	20.8 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-12.9 ± 0.4	-11.9 ± 0.2	-11.5 ± 0.2	-11.7 ± 0.2
c^2	0.642 ± 0.004	0.634 ± 0.002	0.623 ± 0.002	0.627 ± 0.002
$V^{F,G}$	3.09 ± 0.44	3.17 ± 0.24	2.91 ± 0.28	3.06 ± 0.19
$Q^{F,G}$	1.02 ± 0.17	1.03 ± 0.09	0.98 ± 0.11	1.01 ± 0.07
$V^{L0/L90}$	3.04 ± 0.08	3.34 ± 0.01	2.87 ± 0.04	3.02 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.01 ± 0.03	1.06 ± 0.00	0.97 ± 0.02	1.00 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	5202.1 ± 85.63	5341.4 ± 9.15	4474.1 ± 36.38	4459.2 ± 3.86
$\delta\alpha_0$	18.2 ± 0.01	17.5 ± 0.01	19.6 ± 0.01	19.6 ± 0.01
β_0	-13.4 ± 0.40	-12.0 ± 0.19	-13.1 ± 0.23	-13.5 ± 0.17
$\mu_g\beta_0$	-452.9 ± 13.33	-411.7 ± 6.33	-416.5 ± 7.29	-437.9 ± 5.58
FOM^{Kerr}	0.28 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.21 ± 0.01

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.

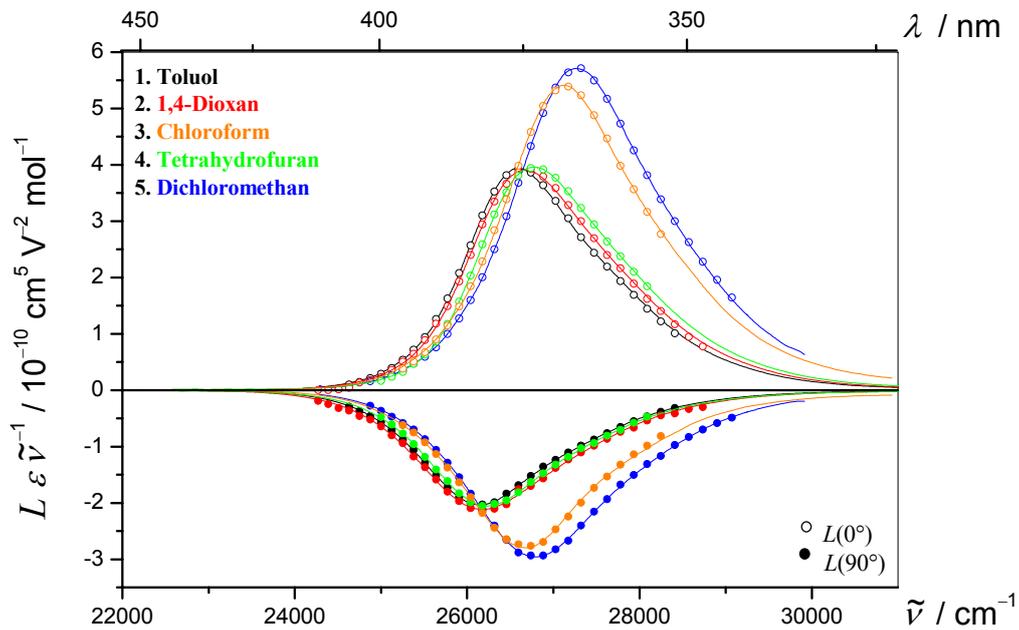


Abb. 7-95: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ , $\varphi = 90^\circ$: \bullet) der Bande I des Merocyanines **6** und ihre multilineare Regression (—), gemessen in Toluol (\bullet), 1,4-Dioxan (\bullet), Chloroform (\bullet), Tetrahydrofuran (\bullet) und Dichloromethan (\bullet) bei 298 K.

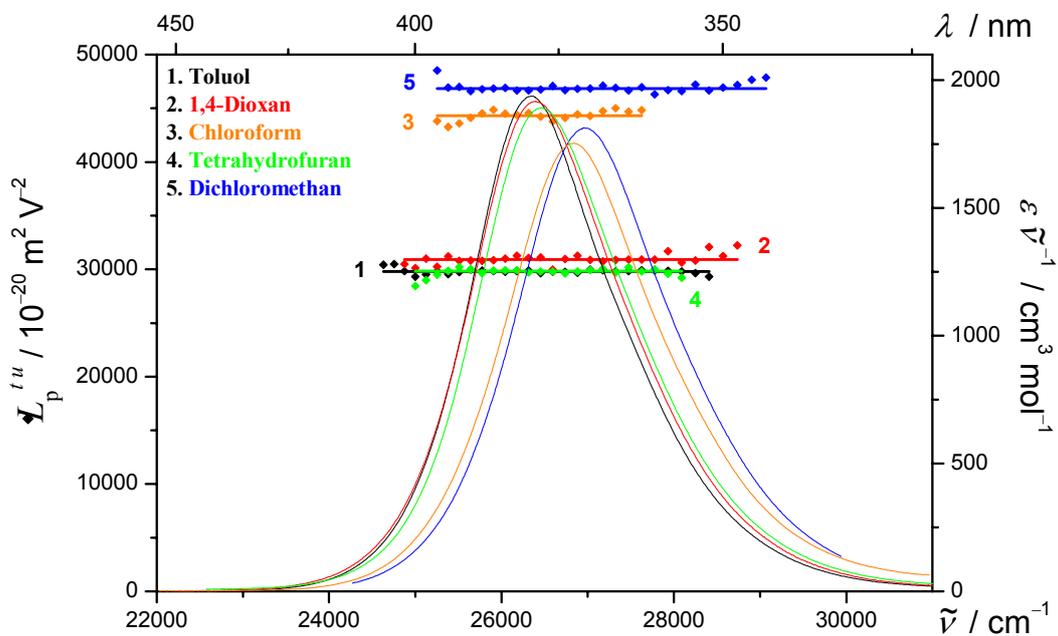


Abb. 7-96: $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) Merocyanines **6**, gemessen in Toluol (\blacklozenge), 1,4-Dioxan (\blacklozenge), Chloroform (\blacklozenge), Tetrahydrofuran (\blacklozenge) und Dichloromethan (\blacklozenge) bei 298 K.

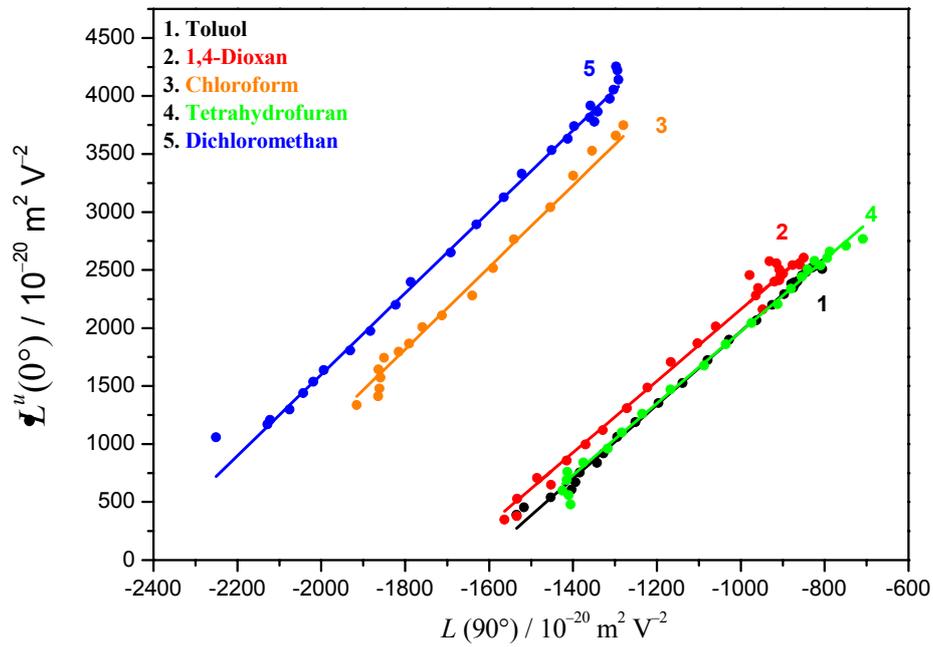


Abb. 7-97: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines **6**, gemessen in Toluol (●), 1,4-Dioxan (●), Chloroform (●), Tetrahydrofuran (●) und Dichloromethan (●) bei 298 K.

Tabelle 7-20: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Merocyanines **6**, gemessen in Chloroform, Dichlormethan und Tetrahydrofuran bei 298 K.

Substanz	6	6	6
Bande	I	I	I
LSM	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	THF
λ_{ag}	370.4	372.6	377.8
$\tilde{\nu}$	26997.8	26838.4	26469.0
ε	4891.5	4706.78	5007.54
μ_{ag}	21.4	21.1	21.7
<i>D</i>	-152 ± 22	-44 ± 45	-54 ± 21
<i>E</i>	45923 ± 135	44038 ± 267	29494 ± 125
<i>F</i>	-3230 ± 53	-2185 ± 104	-2632 ± 47
<i>G</i>	-3525 ± 53	-2189 ± 104	-2682 ± 47
<i>H</i>	699 ± 162	1135 ± 311	607 ± 139
<i>I</i>	1473 ± 162	744 ± 311	612 ± 139
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	34.9 ± 0.1	36.5 ± 0.2	28.6 ± 0.1
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	22.6 ± 0.2	23.1 ± 0.4	16.2 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-12.3 ± 0.1	-13.4 ± 0.3	-12.4 ± 0.2
c^2	0.638 ± 0.001	0.651 ± 0.003	0.638 ± 0.002
$V^{F,G}$	3.50 ± 0.63	3.01 ± 1.41	3.10 ± 0.56
$Q^{F,G}$	1.09 ± 0.24	1.00 ± 0.57	1.02 ± 0.22
$V^{L0/L90}$	3.51 ± 0.01	3.36 ± 0.02	3.14 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.09 ± 0.01	10.7 ± 0.01	1.04 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	8625.2 ± 4.3	7886.8 ± 16.2	5101.3 ± 3.3
$\delta\alpha_0$	17.1 ± 0.01	16.7 ± 0.01	17.9 ± 0.01
β_0	-11.78 ± 0.13	-12.6 ± 0.28	-12.7 ± 0.16
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-410.9 ± 4.6	-458.5 ± 10.2	-362.6 ± 4.6
FOM^{Kerr}	0.28 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.20 ± 0.01

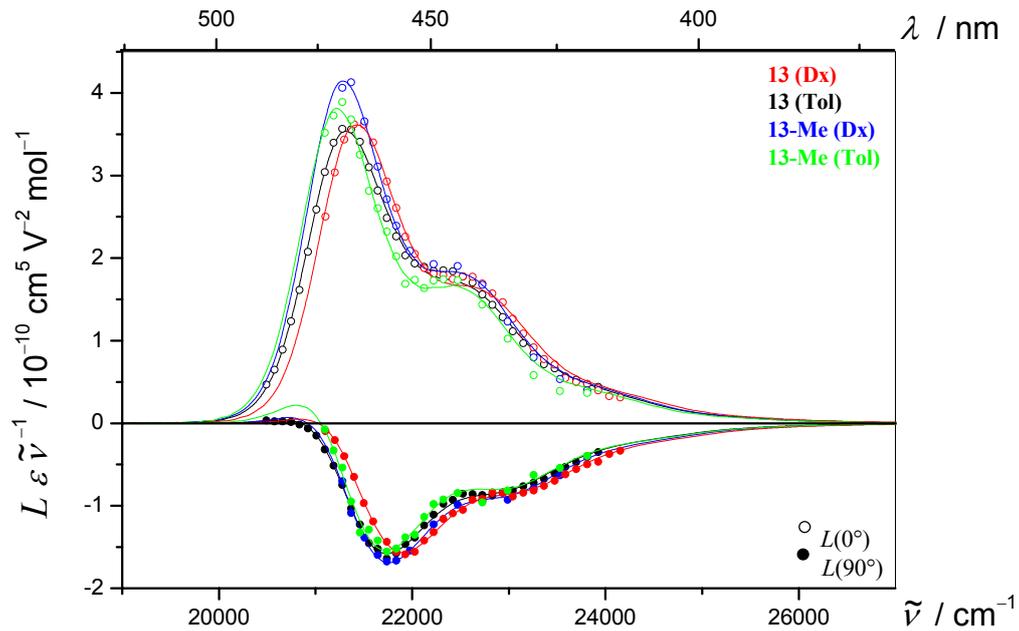


Abb. 7-98: EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) und Regressionskurven (Linie: —) der Bande I der Merocyanine **13** (\bullet , \bullet) und **13-Me** (\bullet , \bullet), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

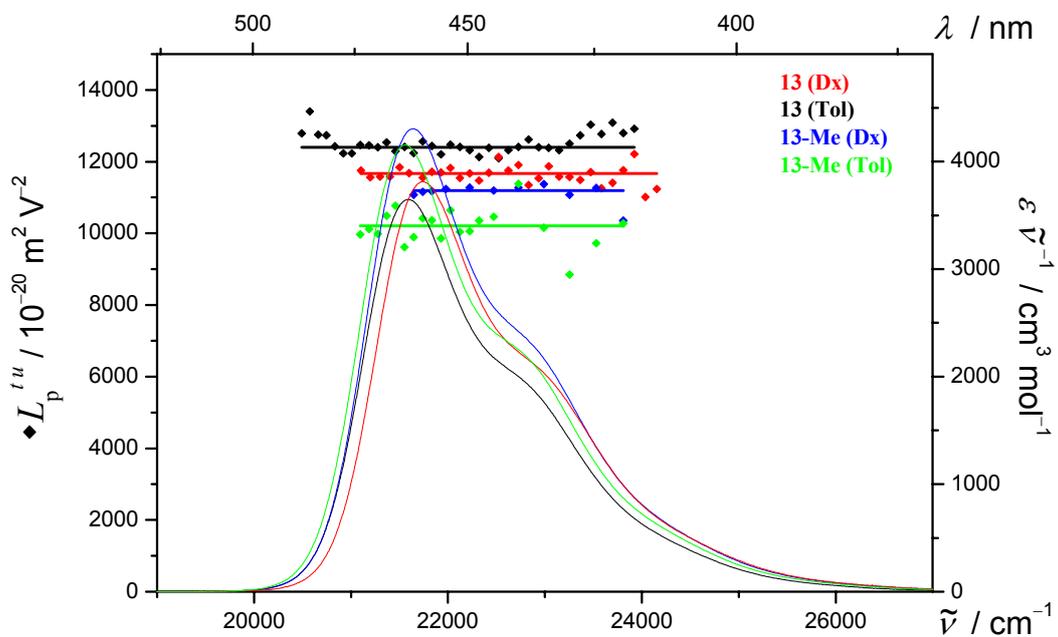


Abb. 7-99: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \bullet) und UV/VIS-Spektren (Linie: —) der Bande I der Merocyanine **13** (\blacklozenge , \redlozenge) und **13-Me** (\greenlozenge , $\blue.lozenge$), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

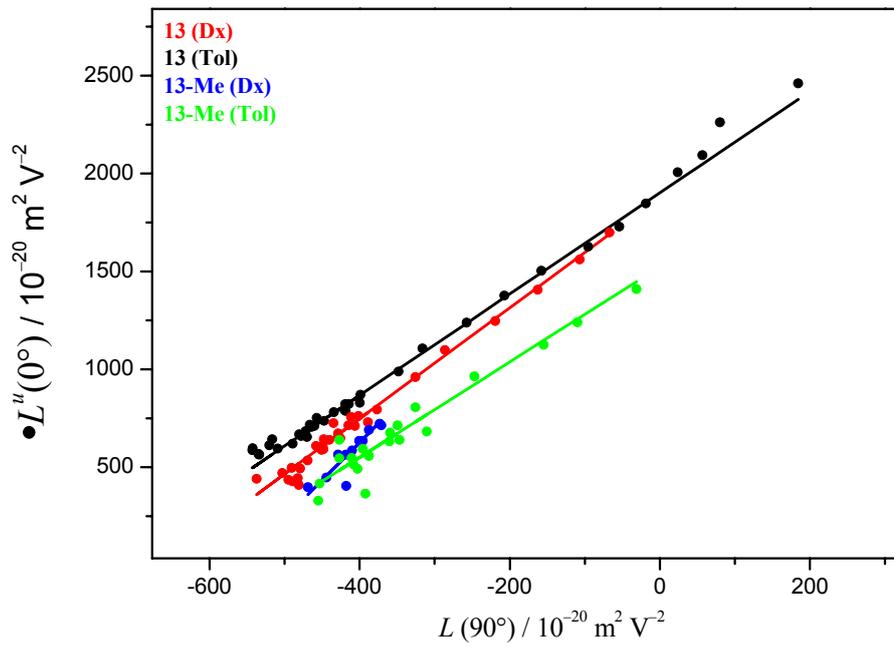


Abb. 7-100: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I der Merocyanine **13**

(●, ●) und **13-Me** (●, ●), gemessen in Toluol (—, —) bzw. 1,4-Dioxan (—, —) bei 298 K.

Tabelle 7-21: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Merocyanine **13** und **13-Me**, gemessen in Toluol bzw. 1,4-Dioxan bei 298 K.

Substanz	13	13	13-Me	13-Me
Bande	I	I	I	I
LSM	1,4-Dioxan	Toluol	1,4-Dioxan	Toluol
λ_{ag}	459.8	462.8	461.8	463.7
$\tilde{\nu}$	21748.6	21607.6	21654.4	21565.7
ε	8293.0	7880.7	9321.2	8958.8
μ_{ag}	28.4	27.4	30.0	29.4
<i>D</i>	55 ± 30	72 ± 24	91 ± 56	134 ± 56
<i>E</i>	11999 ± 182	12827 ± 142	11735 ± 337	11013 ± 332
<i>F</i>	959 ± 56	874 ± 40	955 ± 108	1054 ± 106
<i>G</i>	925 ± 56	795 ± 40	1096 ± 108	919 ± 106
<i>H</i>	128 ± 104	135 ± 65	276 ± 182	235 ± 175
<i>I</i>	186 ± 104	162 ± 65	301 ± 182	217 ± 175
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	20.7 ± 0.3	22.2 ± 0.2	20.3 ± 0.6	20.1 ± 0.6
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	28.7 ± 0.5	29.4 ± 0.3	29.2 ± 0.9	29.4 ± 1.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	8.0 ± 0.5	7.2 ± 0.2	8.9 ± 0.9	9.2 ± 1.0
c^2	0.430 ± 0.003	0.435 ± 0.002	0.427 ± 0.008	0.422 ± 0.006
$V^{F,G}$	2.83 ± 0.54	2.59 ± 0.37	3.86 ± 1.67	2.43 ± 0.74
$Q^{F,G}$	0.96 ± 0.22	0.91 ± 0.15	1.15 ± 0.61	0.87 ± 0.31
$V^{L0/L90}$	2.85 ± 0.06	2.57 ± 0.01	3.91 ± 0.01	2.31 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	0.97 ± 0.02	0.91 ± 0.00	1.15 ± 0.00	0.84 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	1880.6 ± 26.5	1901.1 ± 3.4	2190.0 ± 2.5	1491.1 ± 3.1
$\delta\alpha_0$	37.3 ± 0.01	35.0 ± 0.01	41.9 ± 0.01	40.2 ± 0.01
β_0	20.8 ± 0.9	17.5 ± 0.61	26.0 ± 1.98	26.0 ± 2.01
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	431.2 ± 18.41	389.1 ± 13.35	526.7 ± 39.72	523.0 ± 40.18
FOM^{Kerr}	0.26 ± 0.26	0.28 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.25 ± 0.01

7.5.9.1 Analyse der Progressionen von UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle

Die Diskussion der Ergebnisse der hier dargestellten Analysen von UV/VIS-Spektren unterschiedlicher Merocyanine befinden sich in Kapitel 4.7.1, S. 338ff.

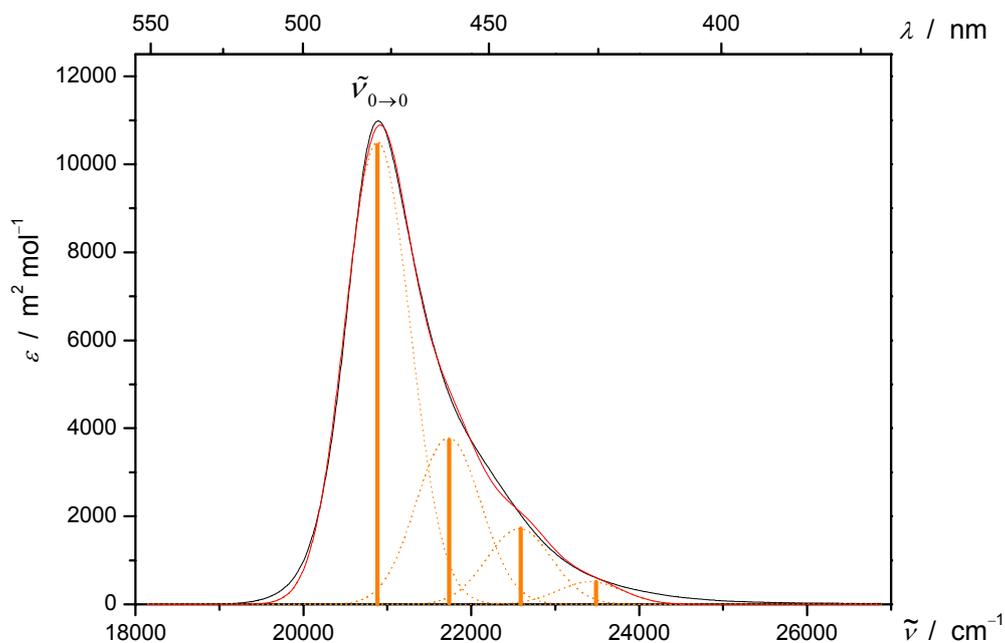


Abb. 7-101: Franck-Condon Analyse des UV/VIS-Absorptionsspektrums von **3**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

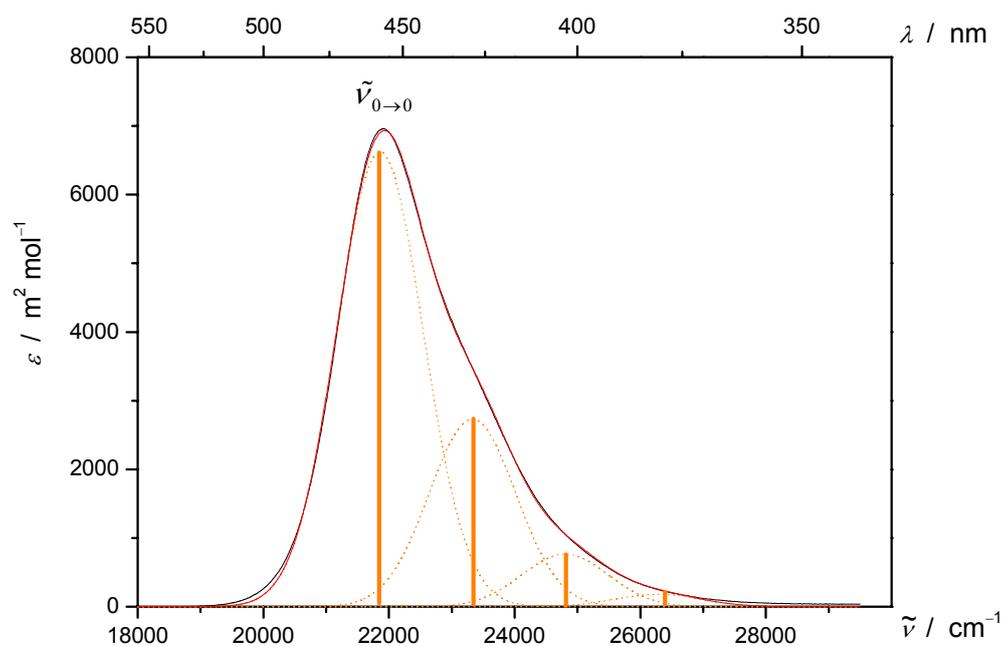


Abb. 7-102: Franck-Condon Analyse des UV/VIS-Absorptionsspektrums von **4**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

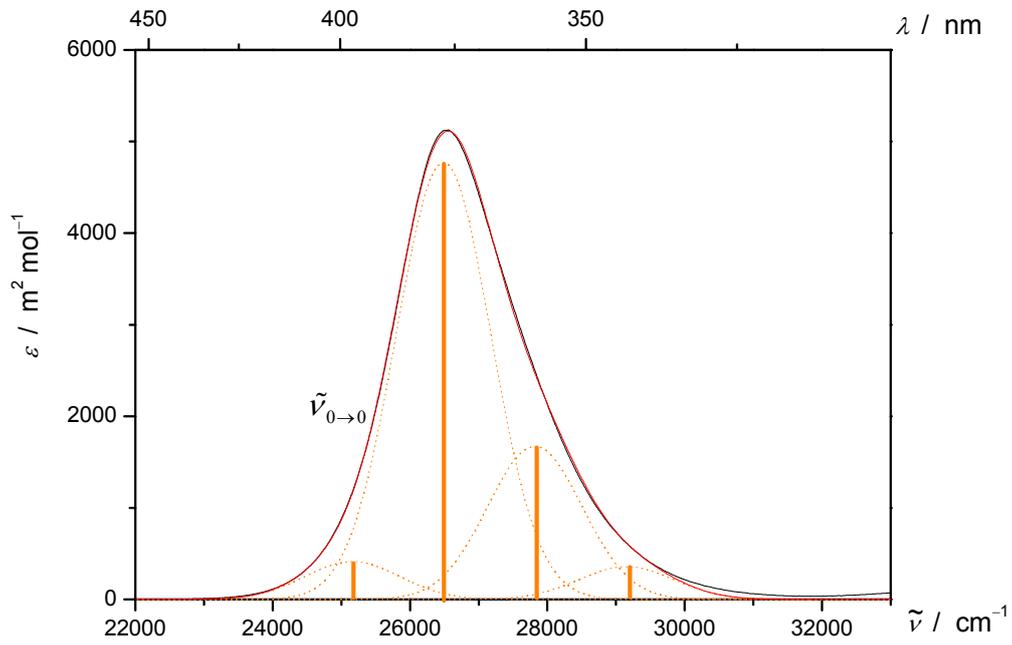


Abb. 7-103: Franck-Condon Analyse des UV/VIS-Absorptionsspektrums von **5**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

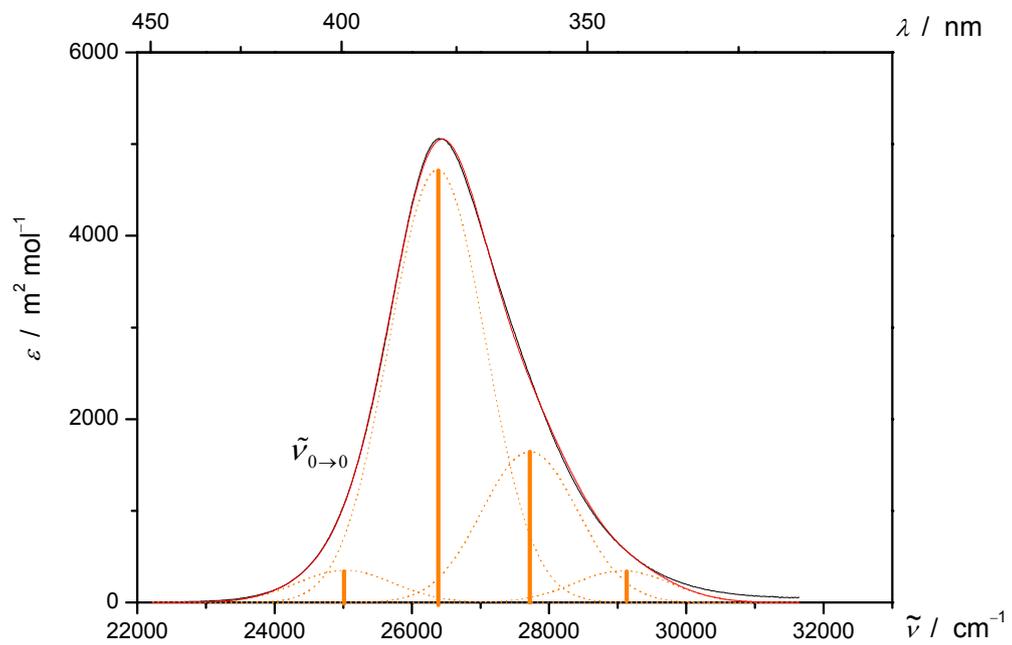


Abb. 7-104: Franck-Condon Analyse des UV/VIS-Absorptionsspektrums von **6**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 298 K.

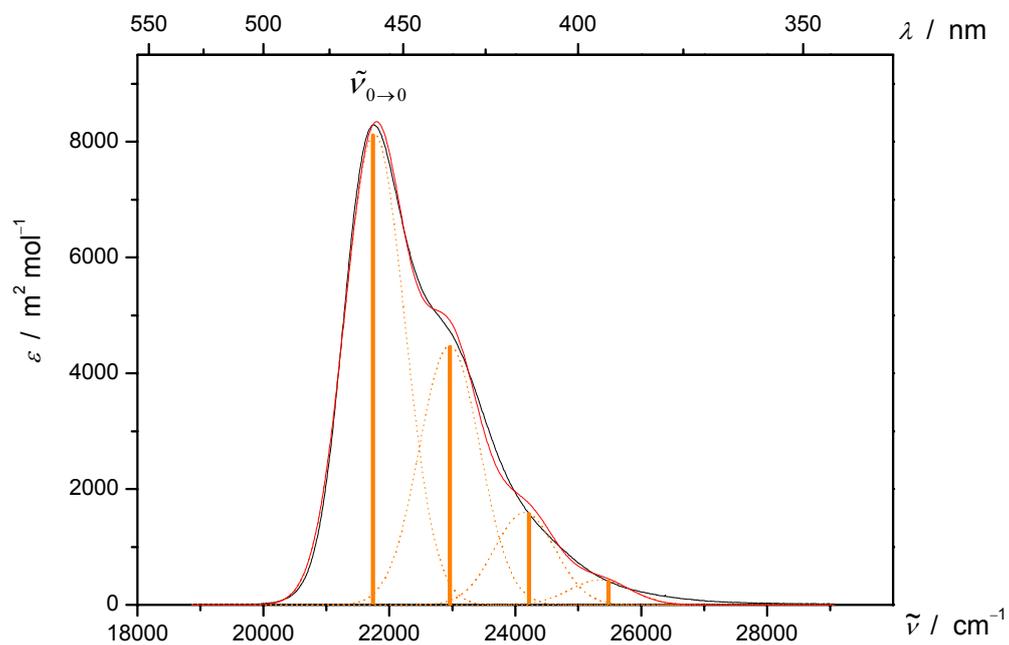


Abb. 7-105: Franck-Condon Analyse des UV/VIS-Absorptionsspektrums von **13**, gemessen in 1,4-Dioxan bei

298 K.

7.5.10 Assoziat des Rezeptors **11**

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.2.1, S. 365ff.

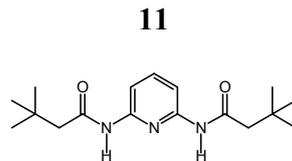


Abb. 7-106: Diacyldiaminopyridin **11**.

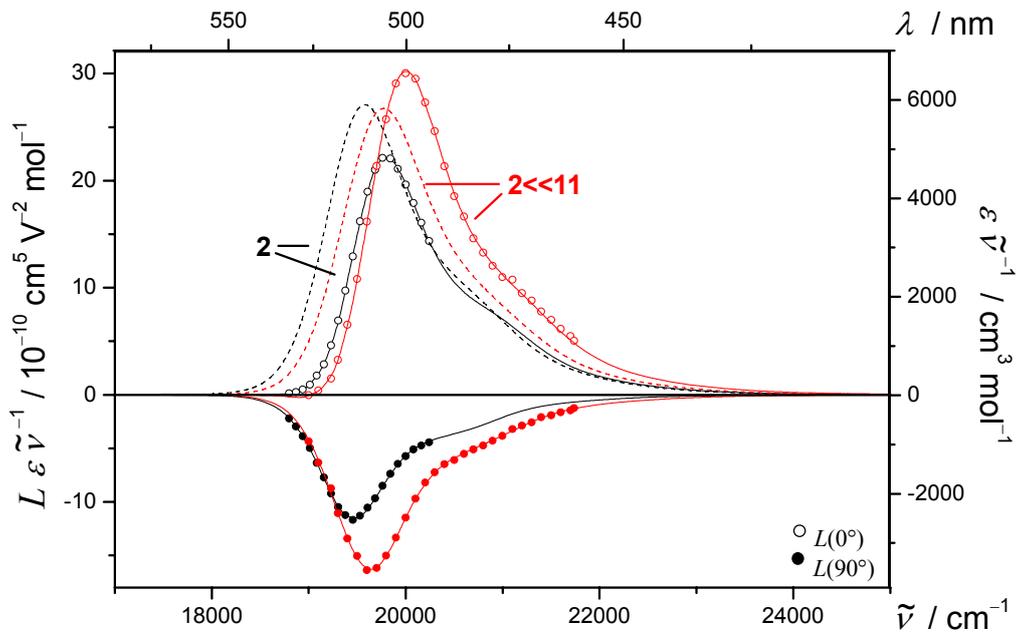


Abb. 7-107: EOA- (**2**: \circ , \bullet , —; **2**·**11**: \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---, -·-) der Bande **I** des Merocyanines **2** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:30), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Darstellung der Linearkombination $L_p^{t,u}$ der Bande **I** des Merocyanines **2** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** im Verhältnis 1:30, gemessen in Toluol bei 298 K zeigt die Abb. 4-131, S. 381.

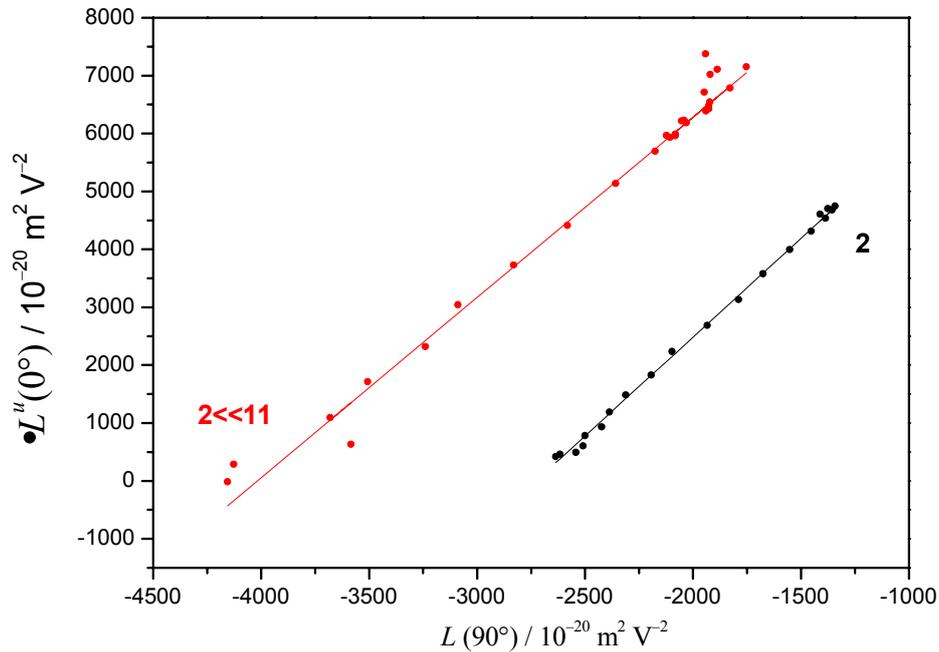


Abb. 7-108: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} der Bande I des Merocyanines **2** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:30), gemessen in Toluol bei 298 K.

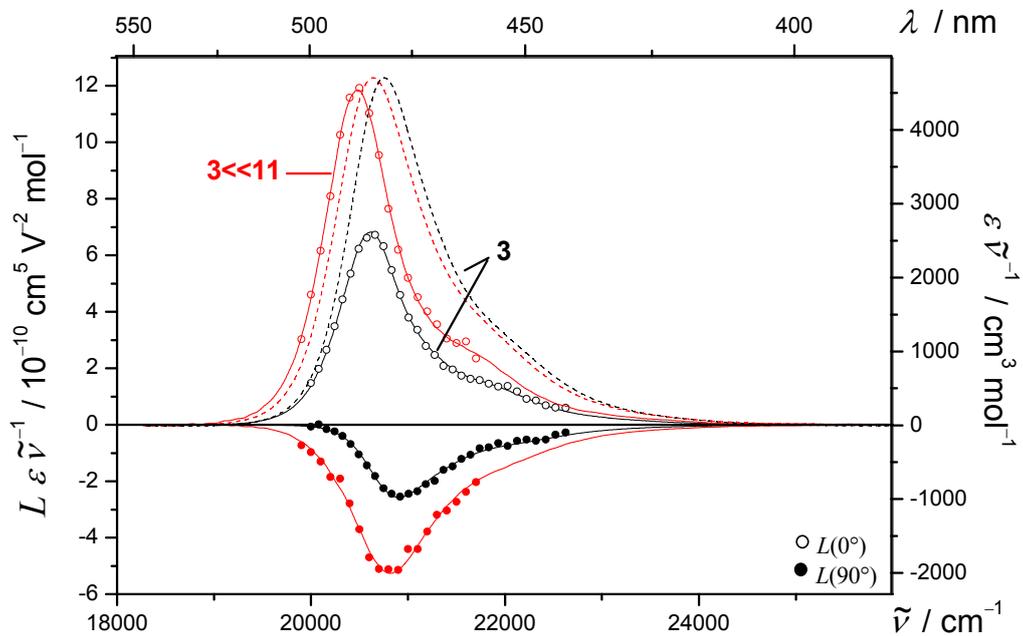


Abb. 7-109: EOA- (**3**: \circ , \bullet , —; **3**...**11**: \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---, -.-) der Bande I des Merocyanines **3** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:112), gemessen in Toluol bei 298 K.

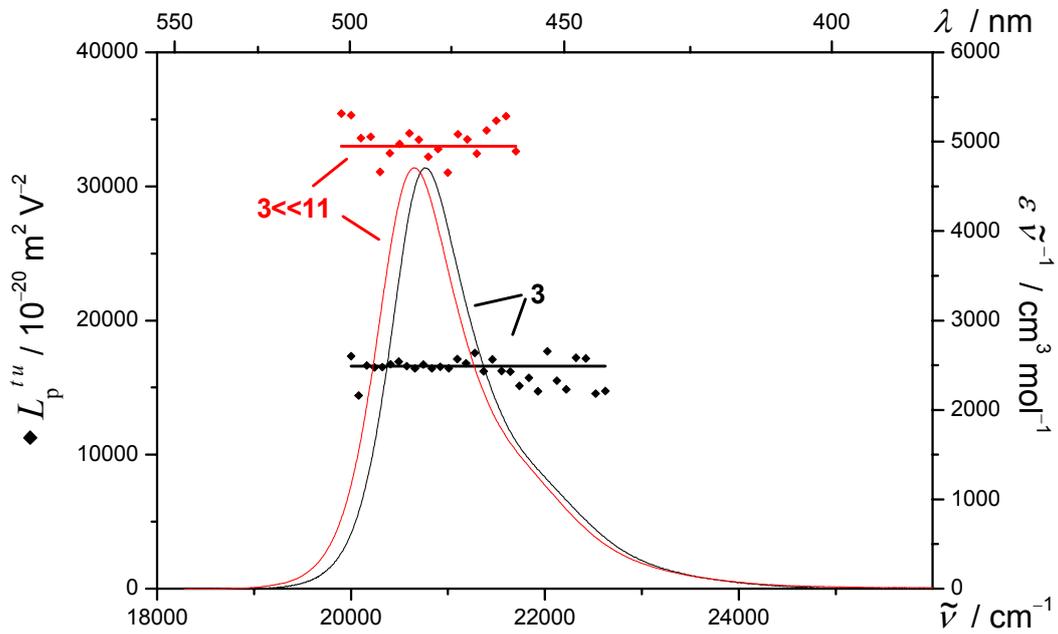


Abb. 7-110: $L_p^{L^u}$ (3: \blacklozenge ; 3<<11: $\color{red}\blacklozenge$) und UV/VIS-Spektren (—, —) der Bande I des Merocyanines **3** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:112), gemessen in Toluol bei 298 K.

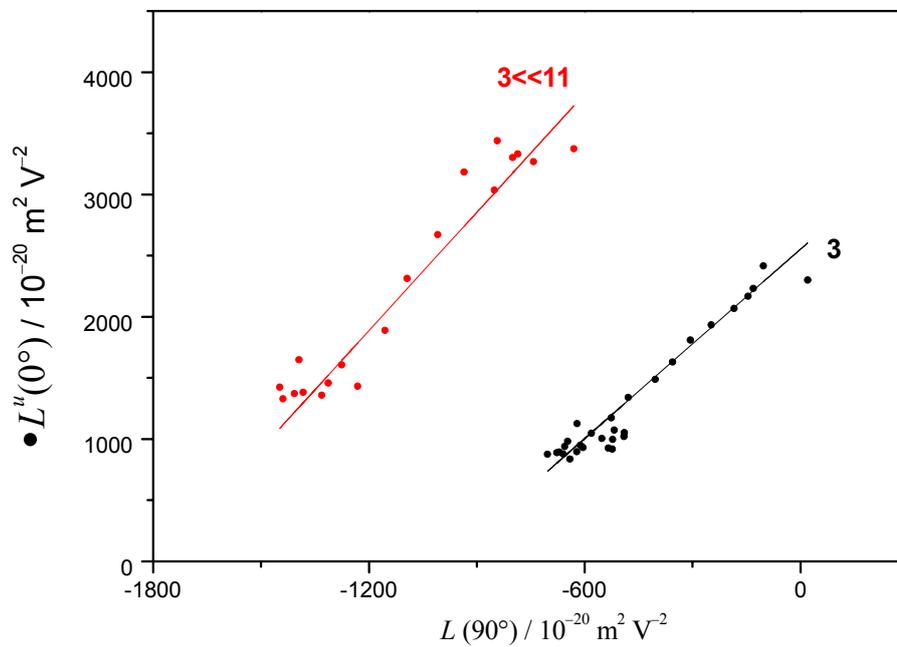


Abb. 7-111: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines **3** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:112), gemessen in Toluol bei 298 K.

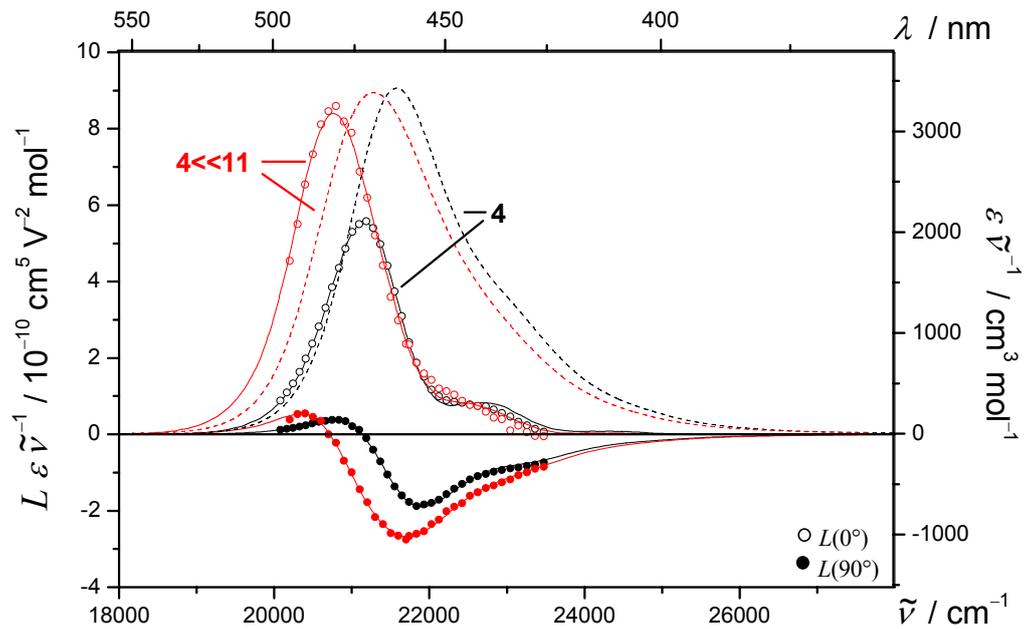


Abb. 7-112: EOA- (4: \circ , \bullet , —; 4<<11: \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---, - - -) der Bande I des Merocyanines **4** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:41), gemessen in Toluol bei 298 K.

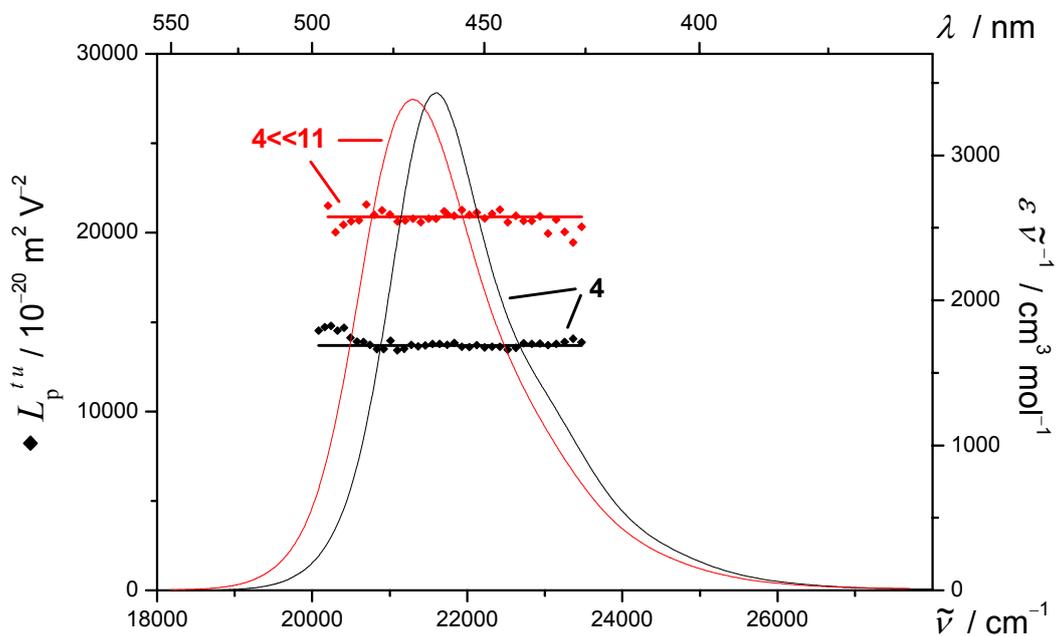


Abb. 7-113: $L_p^{t,u}$ (4: \blacklozenge ; 4<<11: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) der Bande I des Merocyanines **4** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:41), gemessen in Toluol bei 298 K.

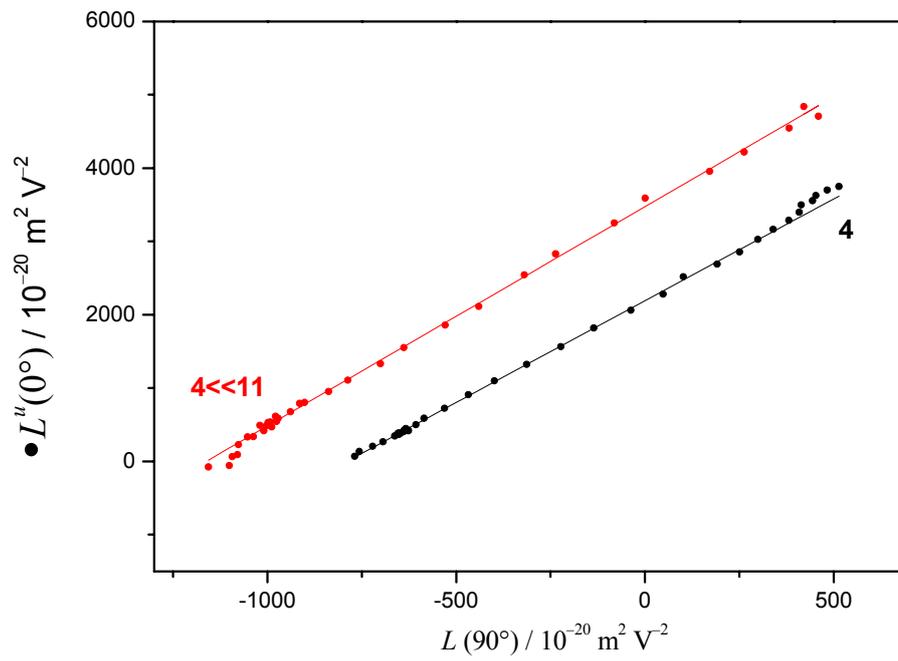


Abb. 7-114: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande **I** des Merocyanines **4** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:41), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-22: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat von Merocyaninen **2**, **3** und **4** mit dem Rezeptor **11**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2 ·· 11	3 ·· 11	4 ·· 11
X : Y	1:30	1:112	1:41
Bande	I	I	I
λ_{ag}	505.3	484.1	469.0
$\tilde{\nu}$	19790.2	20656.9	21322.0
ε	11528.9	9725.6	7215.2
μ_{ag}	30.2	26.2	28.5
<i>D</i>	-290 ± 79	-149 ± 92	381 ± 79
<i>E</i>	71604 ± 473	32116 ± 550	23172 ± 471
<i>F</i>	-4436 ± 108	1628 ± 116	4909 ± 167
<i>G</i>	-4533 ± 108	1698 ± 116	4902 ± 167
<i>H</i>	876 ± 178	-382 ± 162	106 ± 482
<i>I</i>	879 ± 178	-42 ± 162	160 ± 482
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	54.0 ± 0.2	36.2 ± 0.6	28.8 ± 0.6
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	37.8 ± 0.4	45.2 ± 0.6	60.5 ± 1.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	-16.2 ± 0.3	8.9 ± 0.6	31.7 ± 1.1
c^2	0.629 ± 0.002	0.416 ± 0.004	0.257 ± 0.005
$V^{F,G}$	3.11 ± 0.26	3.22 ± 0.79	2.99 ± 0.34
$Q^{F,G}$	1.02 ± 0.10	1.04 ± 0.31	1.00 ± 0.14
$V^{L0/L90}$	3.08 ± 0.08	3.08 ± 0.20	3.01 ± 0.03
$Q^{L0/L90}$	1.02 ± 0.03	1.02 ± 0.08	1.00 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	12529 ± 207.5	5671.2 ± 229.3	3470.0 ± 21.0
$\delta\alpha_0$	46.5 ± 0.01	33.5 ± 0.01	38.3 ± 0.01
β_0	-57.4 ± 1.00	21.9 ± 1.10	86.1 ± 2.34
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-3096 ± 52.96	793.0 ± 39.1	2478.8 ± 62.1
FOM^{Kerr}	0.62 ± 0.01	0.34 ± 0.48	0.27 ± 0.39

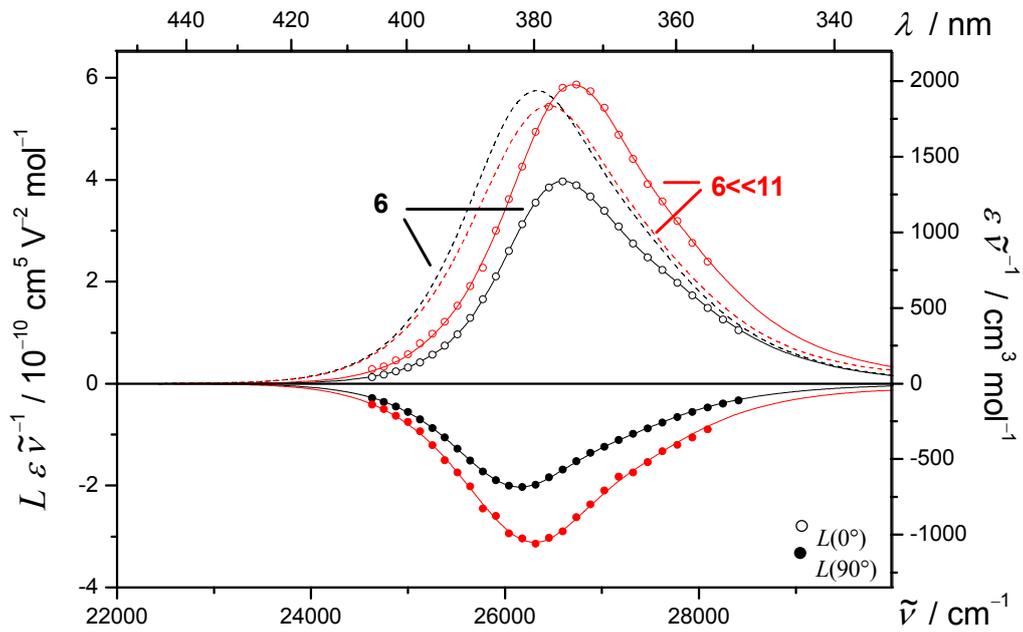


Abb. 7-115: EOA- (6: \circ , \bullet , —; 6 \ll 11: \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---, ---) der Bande I des Merocyanines **6** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:40), gemessen in Toluol bei 298 K.

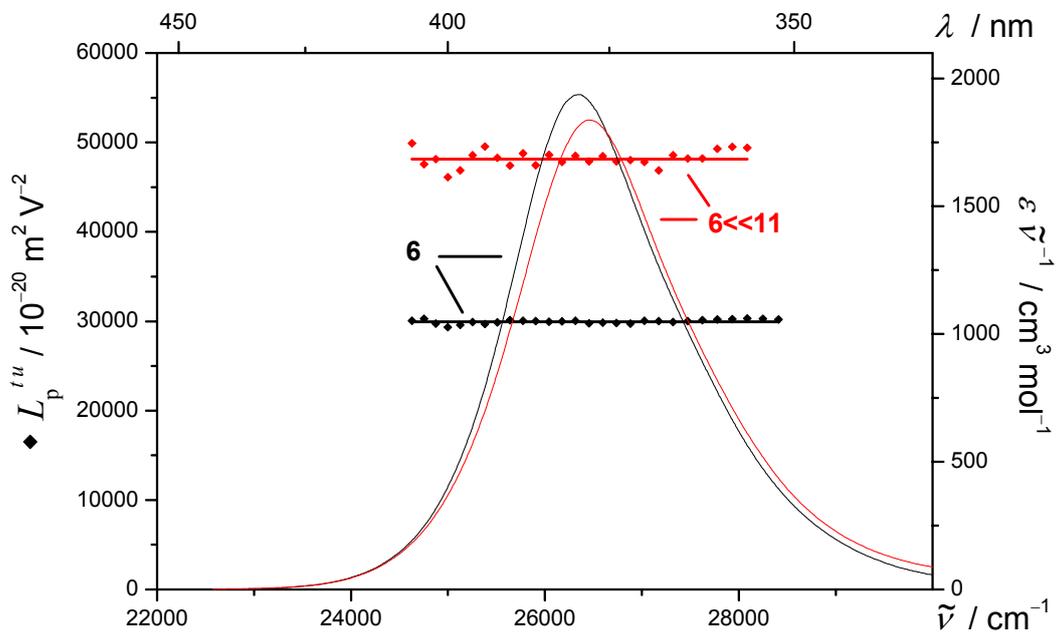


Abb. 7-116: $L_p^{t,u}$ (6: \blacklozenge ; 6 \ll 11: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—, —) der Bande I des Merocyanines **6** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:40), gemessen in Toluol bei 298 K.

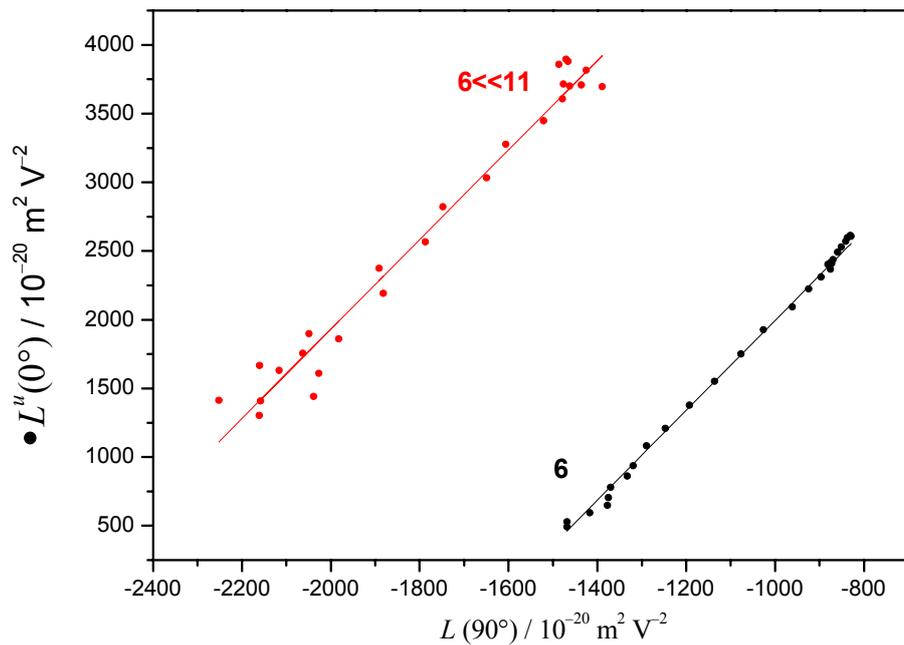


Abb. 7-117: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines **6** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:40), gemessen in Toluol bei 298 K.

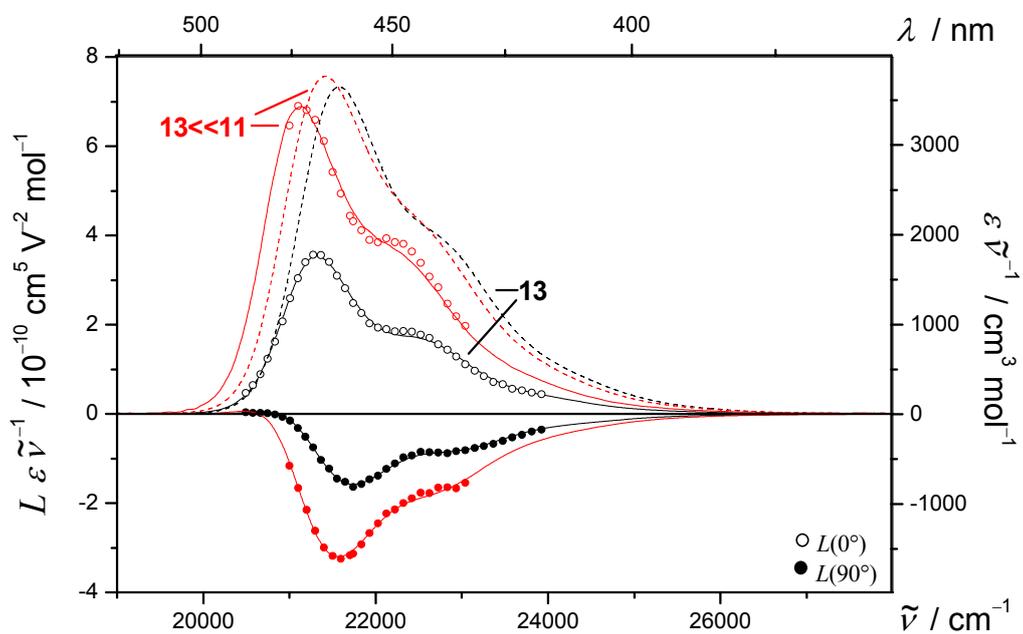


Abb. 7-118: EOA- (**13**: \circ , \bullet , —; $13 \ll 11$: \circ , \bullet , —) und UV/VIS-Spektren (---, - - -) der Bande I des Merocyanines **13** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** (1:30), gemessen in Toluol bei 298 K.

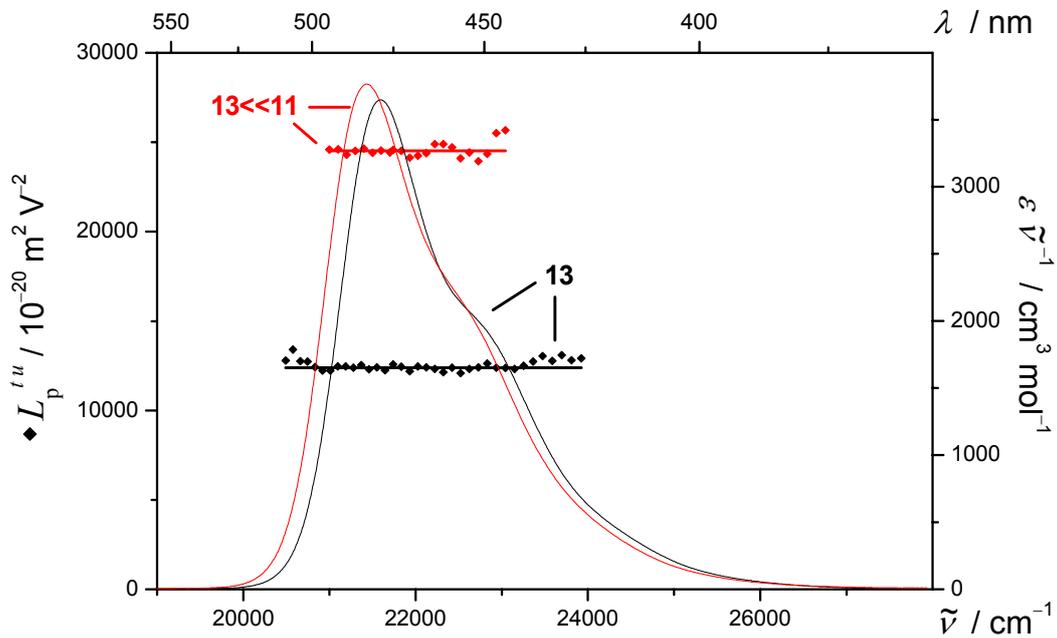


Abb. 7-119: $L_p^{t,u}$ (13: \blacklozenge ; 13<<11: $\color{red}\blacklozenge$) und UV/VIS-Spektren (—, —) der Bande I des Merocyanines 13 und seines Assoziates mit dem Rezeptor 11 (1:38), gemessen in Toluol bei 298 K.

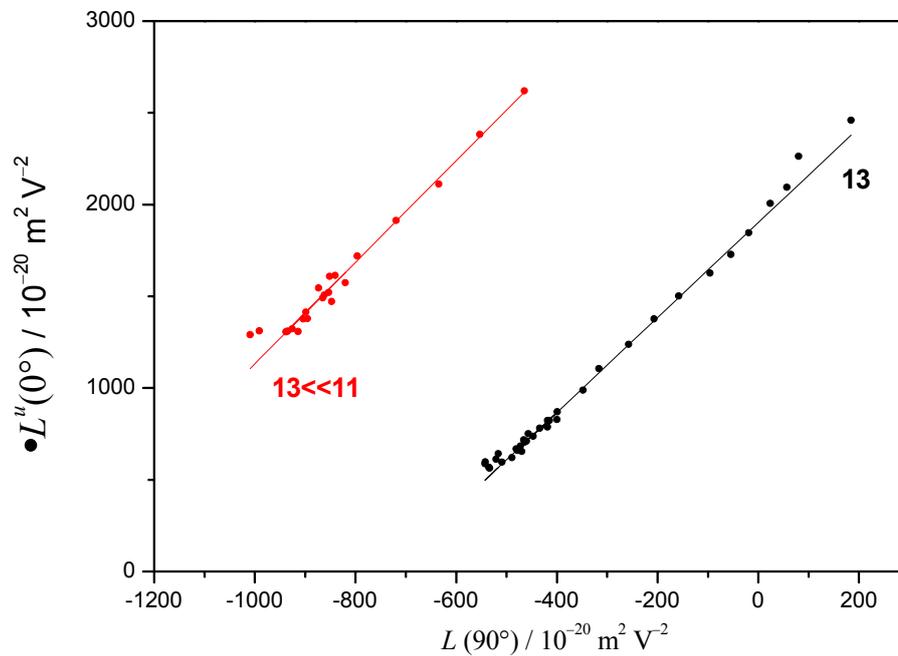


Abb. 7-120: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines 13 und seines Assoziates mit dem Rezeptor 11 (1:38), gemessen in Toluol bei 298 K.

Die Darstellungen von $L\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ (Abb. 2-10), $L_p^{l,u}$ (Abb. 2-11) und $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (Abb. 4-126) der Bande I des Merocyanines **5** und seines Assoziates mit dem Rezeptor **11** im Verhältnis 1:88, gemessen in Toluol bei 298 K befinden sich auf S. 47ff.

Tabelle 7-23: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat von Merocyaninen **5**, **6** und **13** mit dem Rezeptor **11**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	5 ·· 11	6 ·· 11	13 ·· 11
X : Y	1:88	1:40	1:38
λ_{ag}	375.8	377.7	466.3
$\tilde{\nu}$	26609.9	26476.0	21445.4
ε	5048.9	4864.2	8072.9
μ_{ag}	21.5	21.2	28.1
D	-82 ± 18	-252 ± 58	112 ± 96
E	45357 ± 109	46608 ± 347	25177 ± 573
F	-2949 ± 42	-2916 ± 132	1681 ± 219
G	-3080 ± 42	-3058 ± 132	1599 ± 219
H	617 ± 117	304 ± 380	441 ± 364
I	965 ± 117	637 ± 380	633 ± 364
μ_g^{\parallel}	42.7 ± 0.1	43.7 ± 0.3	31.2 ± 0.7
μ_a^{\parallel}	29.0 ± 0.2	30.4 ± 0.5	41.3 ± 1.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	-13.7 ± 0.1	-13.3 ± 0.4	10.1 ± 1.3
c^2	0.652 ± 0.001	0.650 ± 0.004	0.412 ± 0.008
$V^{F,G}$	3.23 ± 0.16	3.26 ± 0.51	2.77 ± 1.16
$Q^{F,G}$	1.04 ± 0.06	1.05 ± 0.20	0.95 ± 0.47
$V^{L0/L90}$	3.17 ± 0.01	3.23 ± 0.11	2.64 ± 0.10
$Q^{L0/L90}$	1.03 ± 0.00	1.04 ± 0.04	0.92 ± 0.04
$W^{L0/L90}$	7890.8 ± 15.0	8428.7 ± 201.9	3806.7 ± 86.4
$\delta\alpha_0$	17.5 ± 0.01	17.1 ± 0.01	37.1 ± 0.01
β_0	-13.6 ± 0.13	-13.0 ± 0.41	26.3 ± 2.52
$\mu_g\beta_0$	-580.0 ± 5.69	-568.2 ± 17.69	820.0 ± 77.92
FOM^{Kerr}	0.21 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.30 ± 0.36

7.5.11 Assoziat des Hamiltonrezeptors 7

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.4.1, S. 421ff.

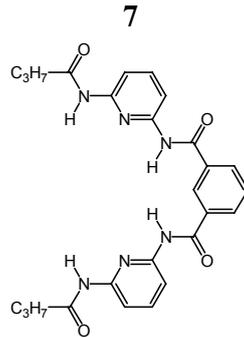


Abb. 7-121: Hamiltonrezeptor 7.

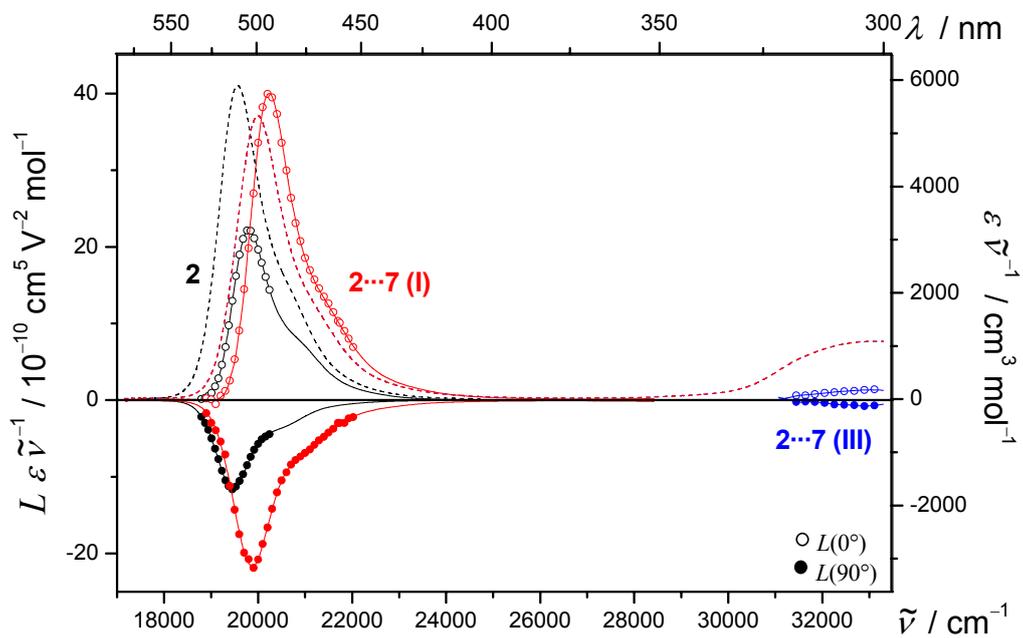


Abb. 7-122: EOA- (2: ○, ●; 2···7: Bande I: ○, ●; Bande III: ○, ●) und UV/VIS-Spektren (2---, 2···7---) des Merocyanines 2 und seines Assoziates mit Rezeptor 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

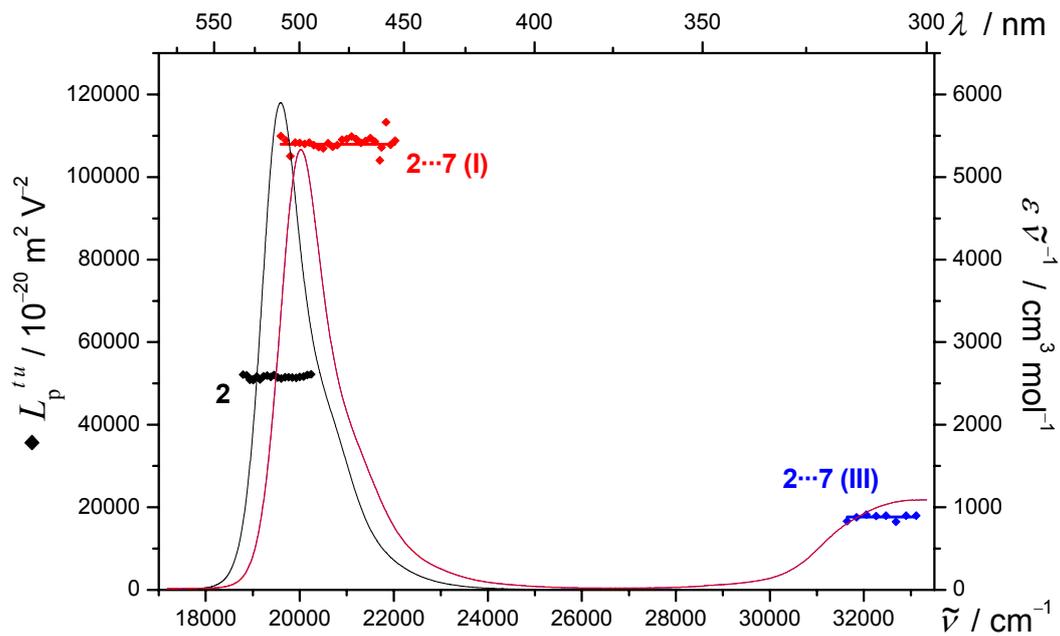


Abb. 7-123: $L_p^{t,u}$ (2: \blacklozenge ; 2...7: Bande I: \blacklozenge , Bande III: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (2—, 2...7—) des Mercocyanines

2 und des Assoziates mit dem Rezeptor 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

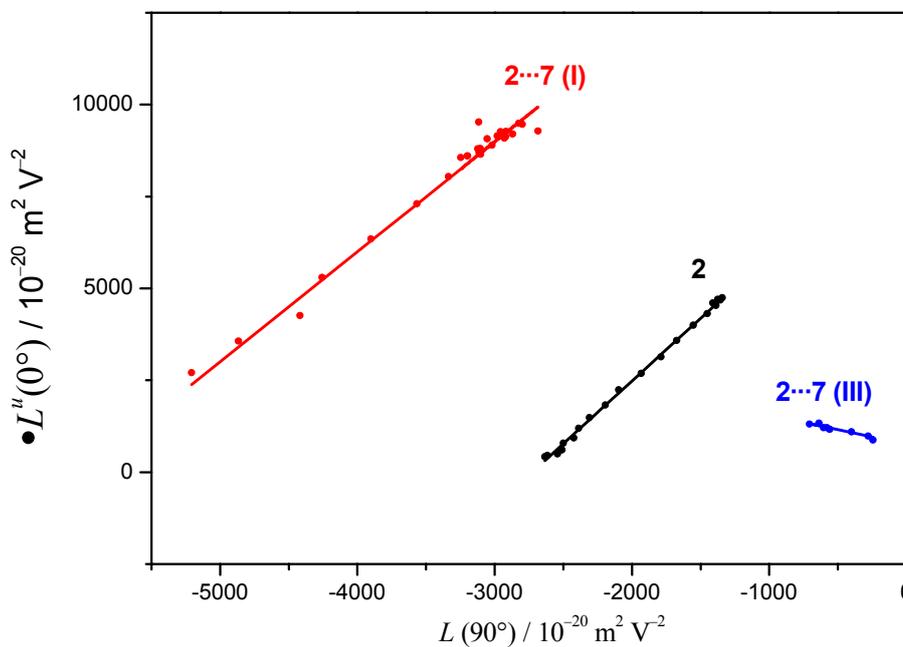


Abb. 7-124: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (2: \bullet ; 2...7: Bande I: \bullet , Bande III: \bullet) zur Bestimmung von

$V^{L0/L90}$ (2: —, 2...7: —, —) des Mercocyanines 2 und seines Assoziates mit Rezeptor 7, gemessen in

Toluol bei 298 K.

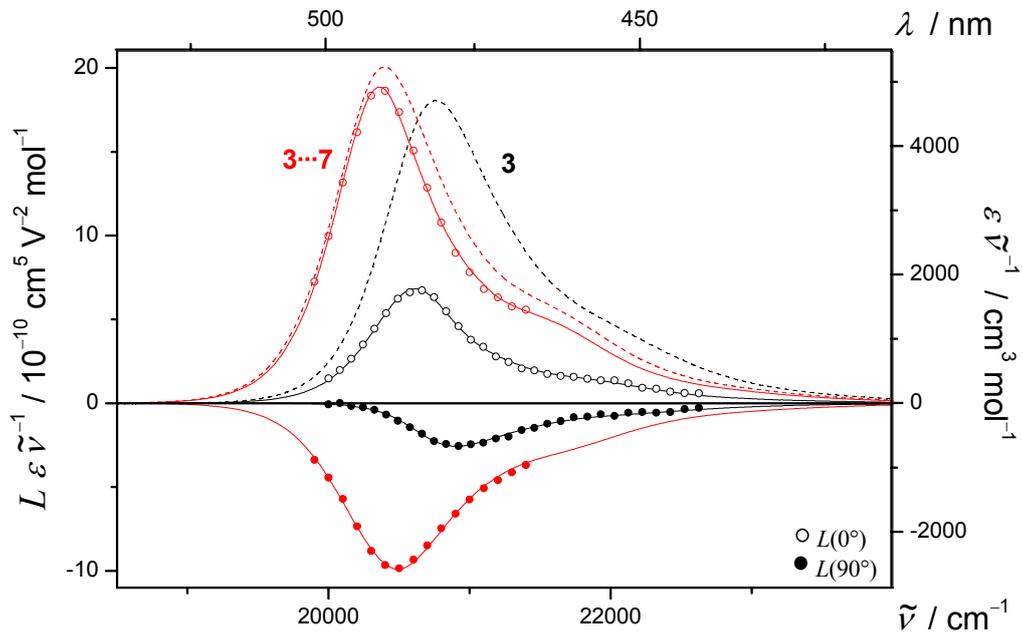


Abb. 7-125: EOA- (3: ○, ●; 3···7: ○, ●) und UV/VIS-Spektren (3---, 3···7---) des Merocyanines 3 und seines Assoziates mit Rezeptor 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

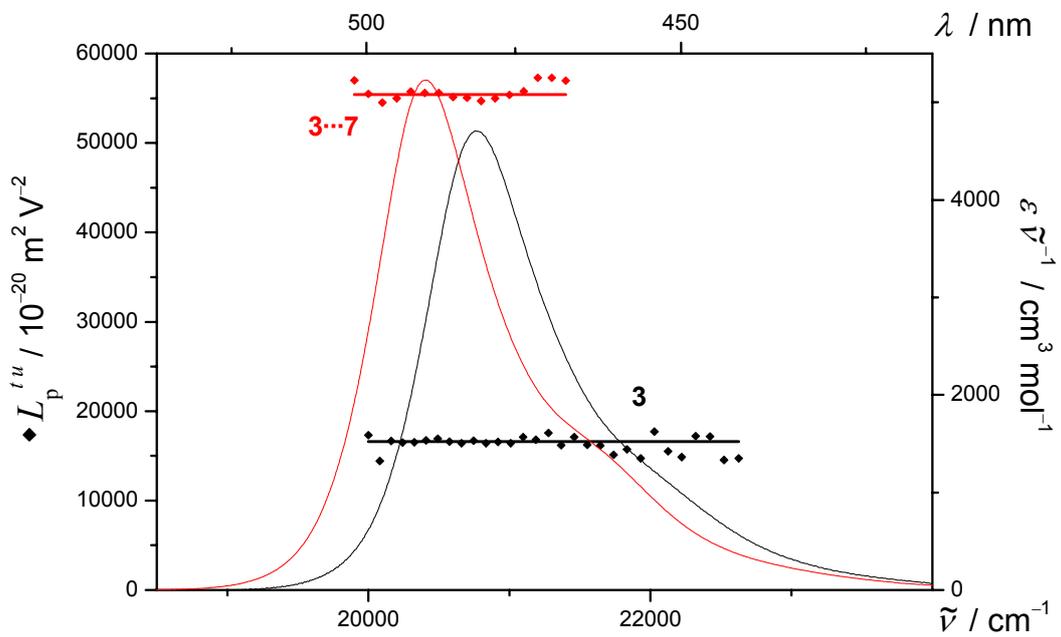


Abb. 7-126: $L_p^{t,u}$ (3: ◆; 3···7: ◆) und UV/VIS-Spektren (3—, 3···7—) des Merocyanines 3 und des Assoziates mit dem Rezeptors 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

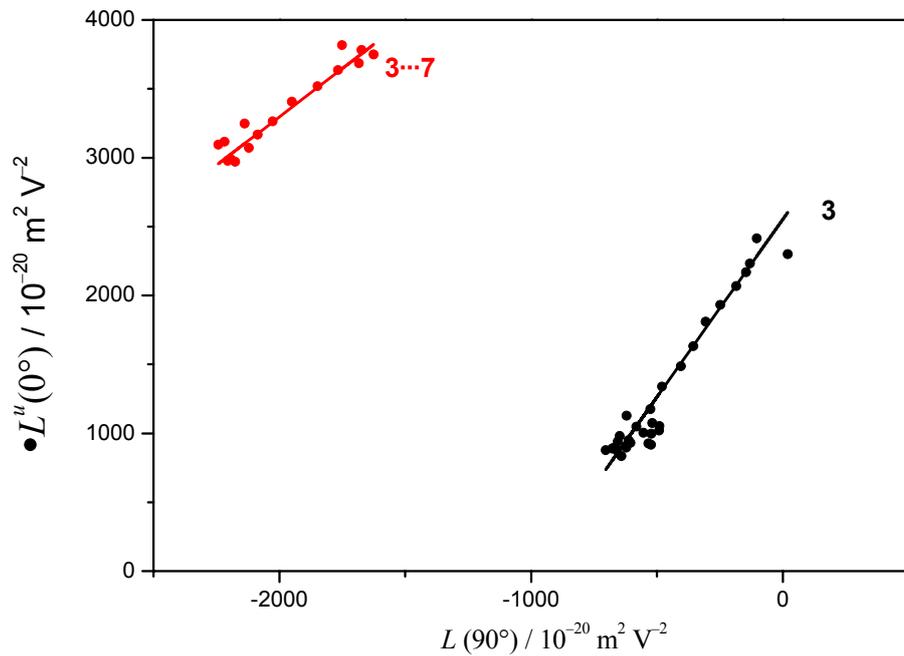


Abb. 7-127: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (3: ●; 3...7: ●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (3: —, 3...7: —) des Merocyanines 3 und seines Assoziates mit Rezeptor 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

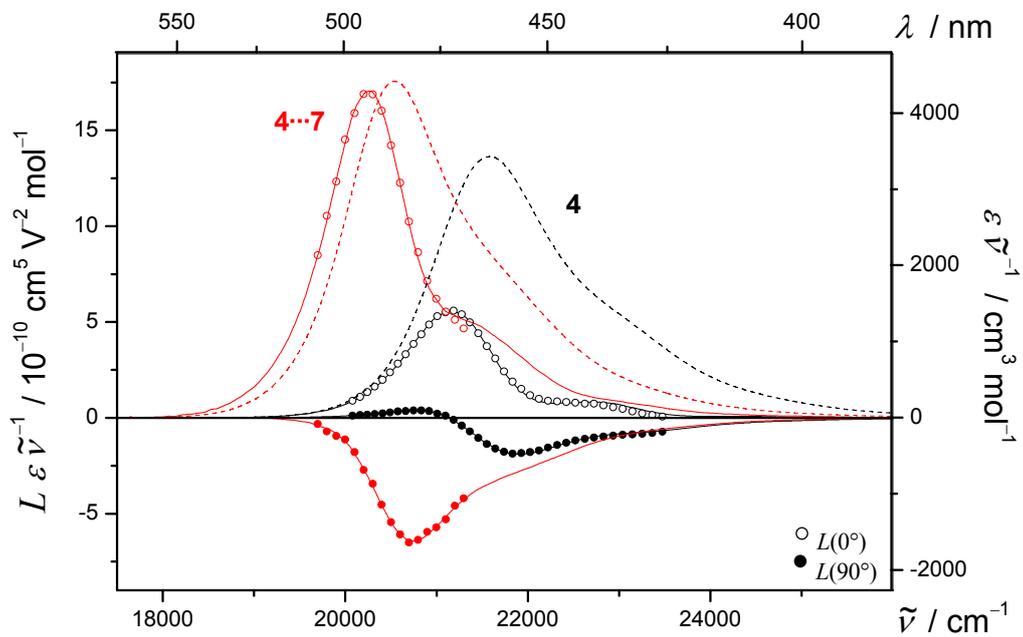


Abb. 7-128: EOA- (4: ○, ●; 4...7: ○, ●) und UV/VIS-Spektren (4---, 4...7---) des Merocyanines 4 und seines Assoziates mit Rezeptor 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

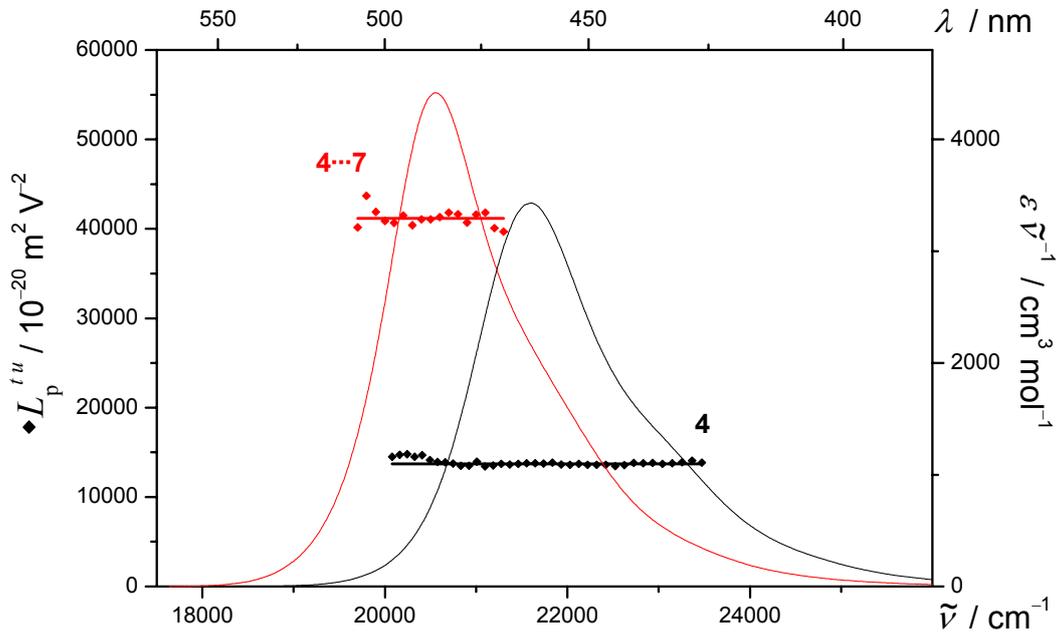


Abb. 7-129: $L_p^{t,u}$ (4: \blacklozenge ; 4...7: \redlozenge) und UV/VIS-Spektren (4—, 4...7—) des Merocyanines **4** und des Assoziates mit dem Rezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

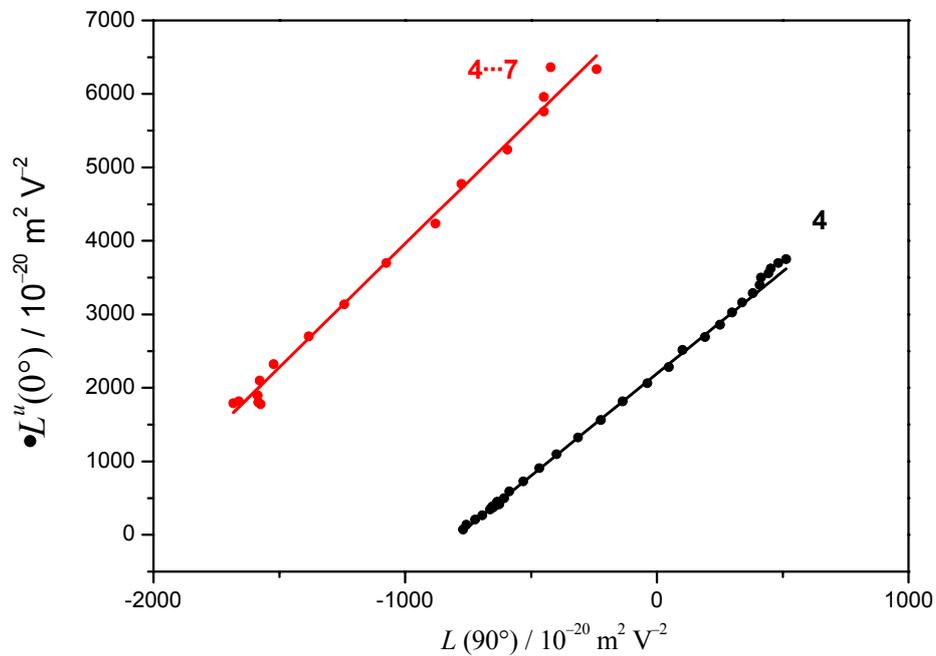


Abb. 7-130: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (4: \bullet ; 4...7: \bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (4: —, 4...7: —) des Merocyanines **4** und seines Assoziates mit Rezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-24: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat von Merocyaninen **2**, **3** und **4** mit dem Hamiltonrezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2...7		3...7	4...7
X : Y	1:1		1:1	1:1
Bande	I	III	I	I
λ_{ag}	499.0		489.9	486.2
$\tilde{\nu}$	20040.1		20412.3	20567.7
ε	10680.9		10672.3	9083.0
μ_{ag}	29.9		27.0	30.0
D	-513 ± 125	63 ± 252	-576 ± 88	447 ± 93
E	104884 ± 748	18047 ± 1512	51963 ± 529	43839 ± 561
F	-6324 ± 180	2859 ± 1857	774 ± 107	4498 ± 163
G	-6316 ± 180	-6205 ± 1857	410 ± 107	4806 ± 163
H	1095 ± 291	9827 ± 1000	-444 ± 136	217 ± 308
I	1163 ± 291	-9496 ± 1000	-299 ± 136	25 ± 308
μ_g^{\parallel}	65.5 ± 0.3	26.5 ± 1.6	46.9 ± 0.5	40.4 ± 0.5
μ_a^{\parallel}	46.7 ± 0.5	14.4 ± 9.8	49.4 ± 0.5	62.2 ± 0.8
$\Delta\mu^{\parallel}$	-18.8 ± 0.4	-12.1 ± 9.5	2.5 ± 0.5	21.7 ± 0.8
c^2	0.650 ± 0.003		0.477 ± 0.003	0.330 ± 0.003
$V^{F,G}$	2.99 ± 0.28	-0.80 ± 0.59	1.40 ± 0.49	3.37 ± 0.43
$Q^{F,G}$	1.00 ± 0.11	-2.17 ± 0.58	0.53 ± 0.22	1.07 ± 0.17
$V^{L0/L90}$	2.70 ± 0.11	-0.78 ± 0.14	1.43 ± 0.09	3.41 ± 0.08
$Q^{L0/L90}$	0.94 ± 0.05	-2.10 ± 0.13	0.54 ± 0.04	1.08 ± 0.03
$W^{L0/L90}$	16991 ± 456	764.46 ± 65.81	6179.0 ± 183.7	7381.4 ± 99.9
$\delta\alpha_0$	44.8 ± 0.01		35.9 ± 0.01	44.2 ± 0.01
β_0	-63.5 ± 1.30		6.6 ± 0.84	70.5 ± 1.83
$\mu_g\beta_0$	-4159 ± 83.9		309.5 ± 39.36	2850.9 ± 71.6
FOM^{Kerr}	0.75 ± 0.01		0.46 ± 0.55	0.45 ± 0.54

Die Darstellungen von $L\varepsilon\tilde{\nu}^{-1}$ (Abb. 4-169) und $L_p^{l,u}$ (Abb. 4-170) der Bande **I** bzw. **III** des Merocyanines **5** und seines Assoziates mit dem Hamiltonrezeptor **7** im Verhältnis 1:1, gemessen in Toluol bei 298 K befinden sich auf S. 431ff.

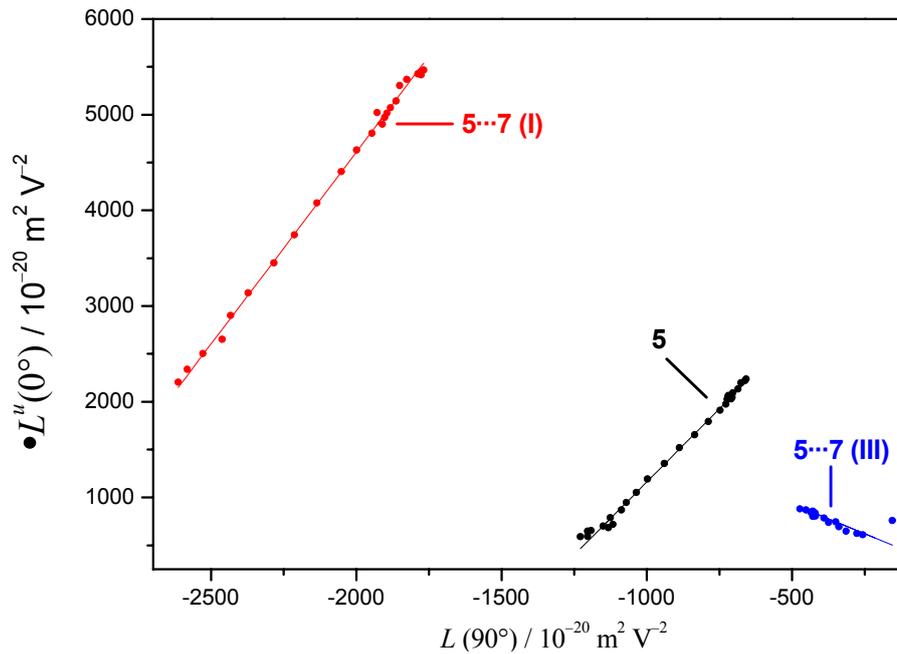


Abb. 7-131: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (5: ●; 5...7: Bande I: ●; Bande III: ●) zur Bestimmung von V^{L^0/L^90} (5: —, 5...7: —, —) des Merocyanines **5** und seines Assoziates mit Rezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

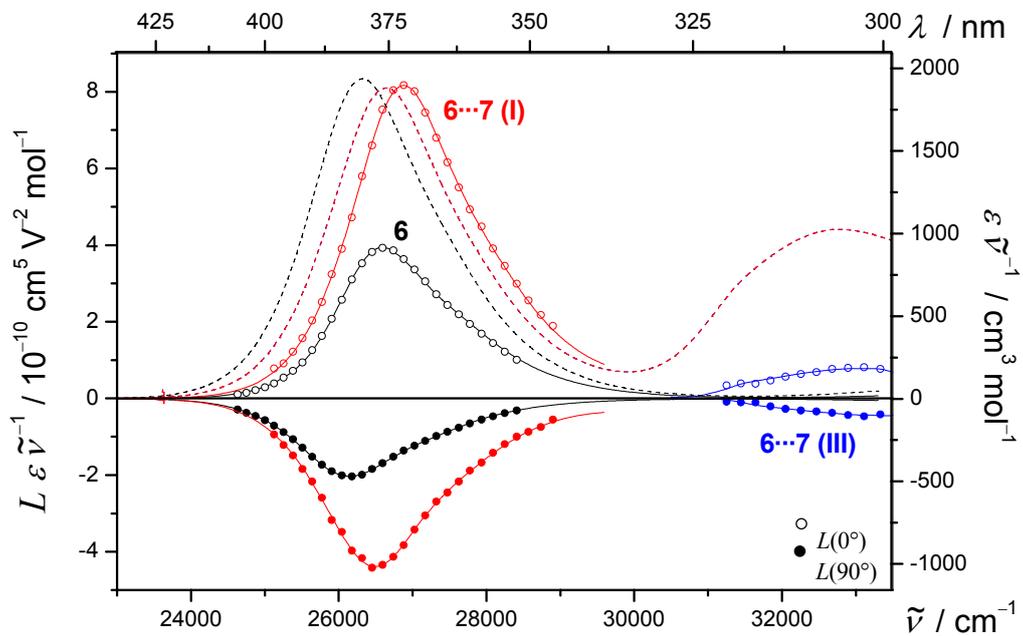


Abb. 7-132: EOA- (6: ○, ●; 6...7: Bande I: ○, ●; Bande III: ○, ●) und UV/VIS-Spektren (6---, 6...7---) des Merocyanines **6** und seines Assoziates mit Rezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

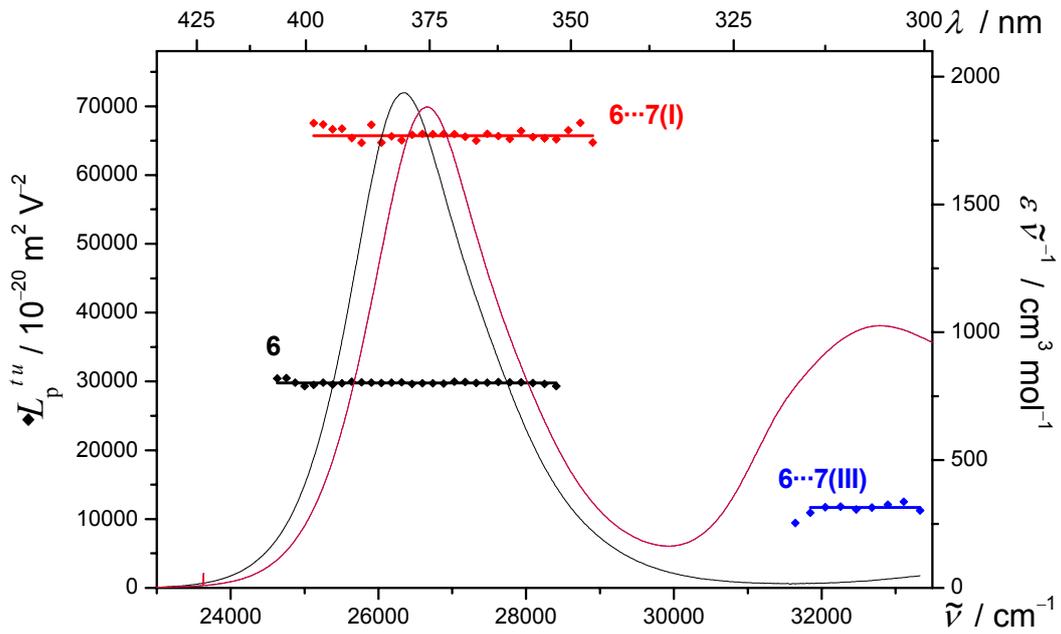


Abb. 7-133: $L_p^{t,u}$ (6: \blacklozenge ; 6...7: Bande I: \redlozenge , Bande III: $\blue.lozenge$) und UV/VIS-Spektren (6—, 6...7—) des Merocyanines

6 und des Assoziates mit dem Rezeptors 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

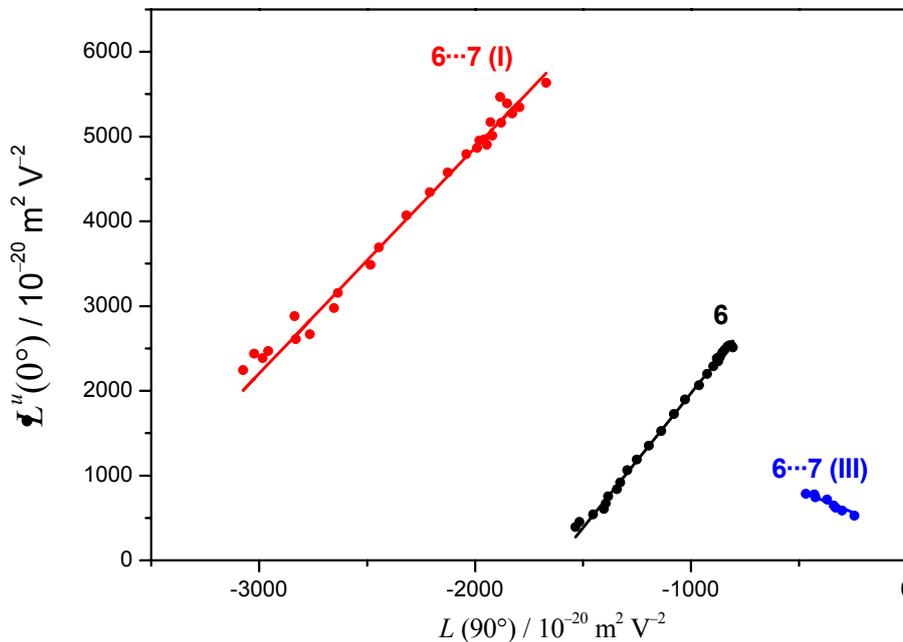


Abb. 7-134: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (6: \bullet ; 6...7: Bande I: \bullet , Bande III: \bullet) zur Bestimmung von

$V^{L0/L90}$ (6: —, 6...7: —, —) des Merocyanines 6 und seines Assoziates mit Rezeptor 7, gemessen in

Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-25: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziante von Merocyaninen **5** und **6** mit dem Hamiltonrezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	5 ··· 7		6 ··· 7	
	1:1		1:1	
Bande	I	III	I	III
λ_{ag}	373.3		374.7	
$\tilde{\nu}$	26788.1		26688.0	
ε	4619.0		5018.8	
μ_{ag}	20.2		21.2	
D	-107 ± 37	6 ± 83	-320 ± 61	-88 ± 238
E	62304 ± 223	12180 ± 496	63816 ± 368	11136 ± 1428
F	-3464 ± 84	657 ± 1075	-3722 ± 139	683 ± 911
G	-4048 ± 84	-3045 ± 1075	-3457 ± 139	-2129 ± 911
H	1002 ± 238	-334 ± 2853	442 ± 392	-1050 ± 6166
I	1978 ± 238	1381 ± 2853	621 ± 392	-625 ± 6166
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	50.0 ± 0.1	22.0 ± 0.6	51.1 ± 0.2	21.5 ± 1.9
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	35.5 ± 0.3	11.5 ± 6.7	37.4 ± 0.4	14.9 ± 6.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	-14.5 ± 0.2	-10.5 ± 6.7	-13.7 ± 0.4	-6.6 ± 5.9
c^2	0.669 ± 0.001		0.653 ± 0.004	
$V^{F,G}$	4.01 ± 0.38	-1.25 ± 1.05	2.67 ± 0.31	-1.02 ± 1.05
$Q^{F,G}$	1.17 ± 0.14	-4.63 ± 5.04	0.93 ± 0.13	-3.12 ± 2.27
$V^{L0/L90}$	3.99 ± 0.02	-1.28 ± 0.08	2.90 ± 0.04	-0.99 ± 0.08
$Q^{L0/L90}$	1.17 ± 0.01	-4.95 ± 0.42	0.98 ± 0.02	-2.95 ± 0.15
$W^{L0/L90}$	12592 ± 41.8	277.1 ± 28.0	10012 ± 123.5	322.32 ± 25.72
$\delta\alpha_0$	15.4 ± 0.01		17.0 ± 0.01	
β_0	-12.6 ± 0.20		-13.2 ± 0.36	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-631.1 ± 10.1		-674.0 ± 18.45	
FOM^{Kerr}	0.20 ± 0.01		0.25 ± 0.01	

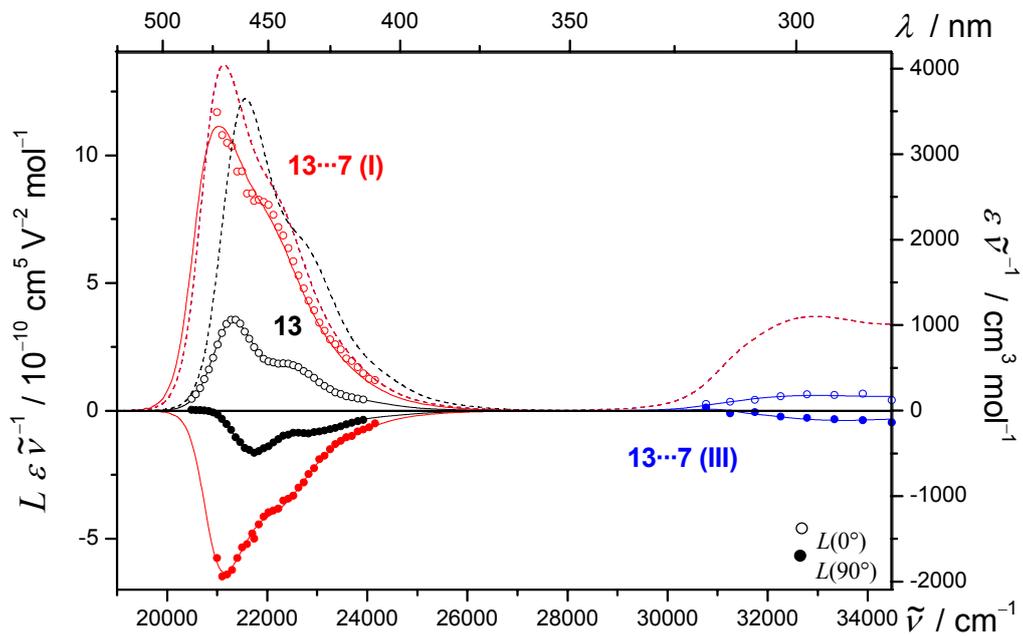


Abb. 7-135: EOA- (13: \circ , \bullet ; 13...7: \circ , \bullet) und UV/VIS-Spektren (13---, 13...7---) des Merocyanines 13 und seines Assoziates mit Rezeptor 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

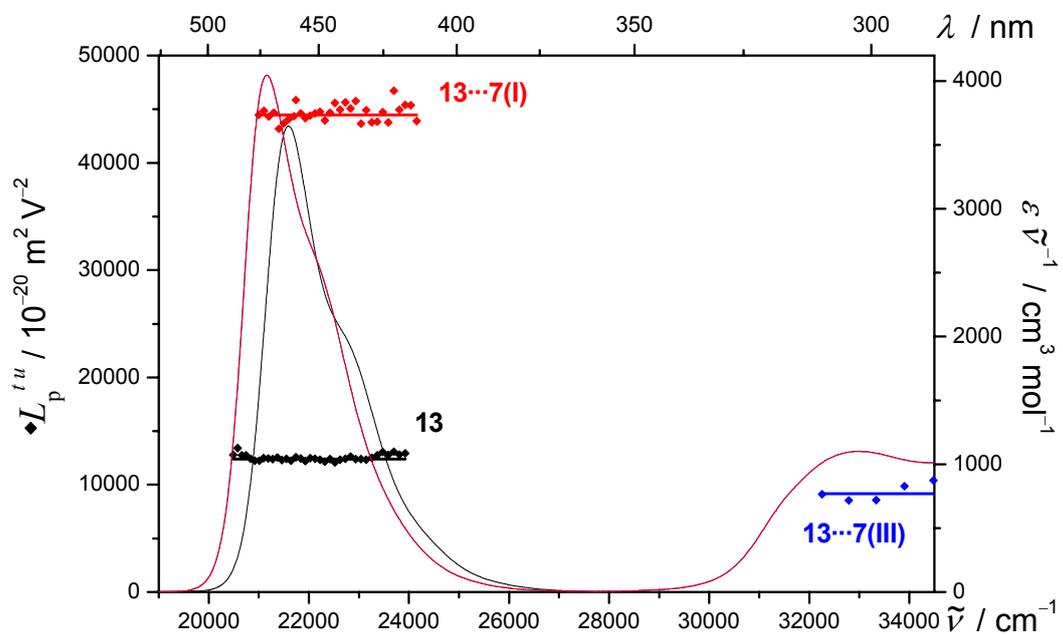


Abb. 7-136: $L_p^{t,u}$ (13: \blacklozenge ; 13...7: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (13—, 13...7—) des Merocyanines 13 und des Assoziates mit dem Rezeptors 7, gemessen in Toluol bei 298 K.

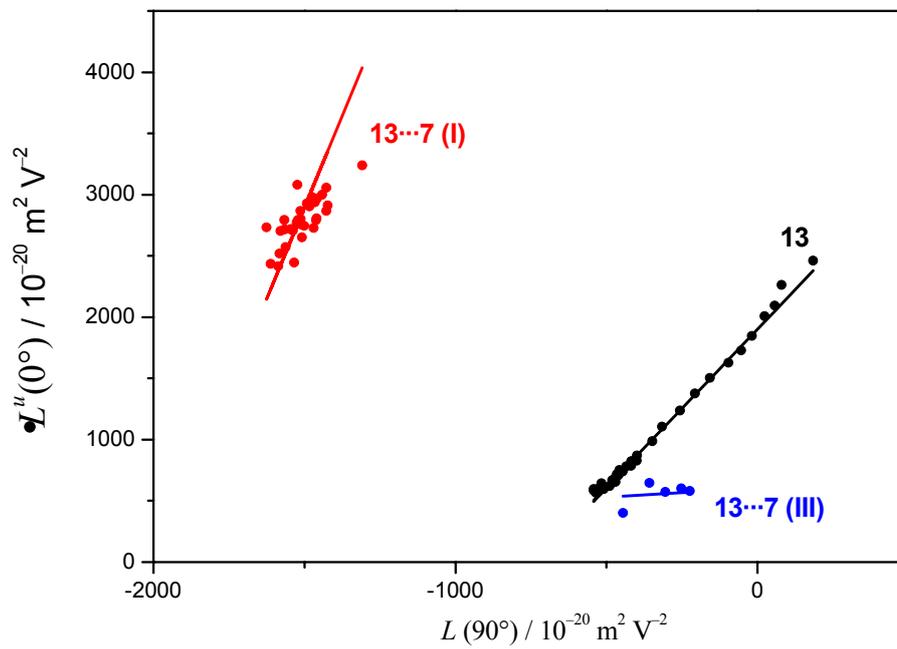


Abb. 7-137: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (13: ●; 13...7: ●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (13: —, 13...7: —) des Merocyanines **13** und seines Assoziates mit Rezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-26: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat von Merocyaninen **13** mit dem Hamiltonrezeptor **7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	13 · 7	
X : Y	1:1	
Bande	I	III
λ_{ag}	472.4	
$\tilde{\nu}$	21168.5	
ε	8565.3	
μ_{ag}	29.2	
<i>D</i>	-62 ± 344	-92 ± 283
<i>E</i>	44098 ± 2067	8624 ± 1696
<i>F</i>	993 ± 1130	1444 ± 1470
<i>G</i>	1362 ± 1130	-481 ± 1470
<i>H</i>	809 ± 1006	38 ± 6039
<i>I</i>	807 ± 1006	608 ± 6039
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	42.0 ± 2.0	19.1 ± 3.8
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	47.5 ± 5.3	24.1 ± 5.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	5.4 ± 5.3	5.0 ± 5.1
c^2	0.454 ± 0.031	
$V^{F,G}$	5.96 ± 34.20	0.14 ± 1.25
$Q^{F,G}$	1.37 ± 10.19	-0.33 ± 0.39
$V^{L0/L90}$	2.05 ± 0.30	
$Q^{L0/L90}$	0.77 ± 0.13	
$W^{L0/L90}$	5888 ± 452.3	
$\delta\alpha_0$	40.6 ± 0.01	
β_0	15.7 ± 10.67	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	660.7 ± 448.2	
FOM^{Kerr}	0.44 ± 0.70	

7.5.11.1 Analyse der Assoziante $X_{2\cdots 7}$ im Rahmen des Vektormodells

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.4.1, S. 441ff.

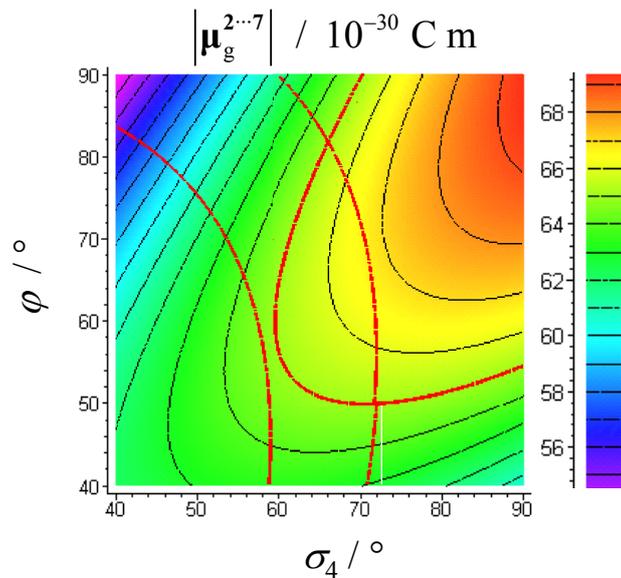


Abb. 7-138: Betrag von $\mu_g^{2\cdots 7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes $2\cdots 7$ in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{2\cdots 7} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

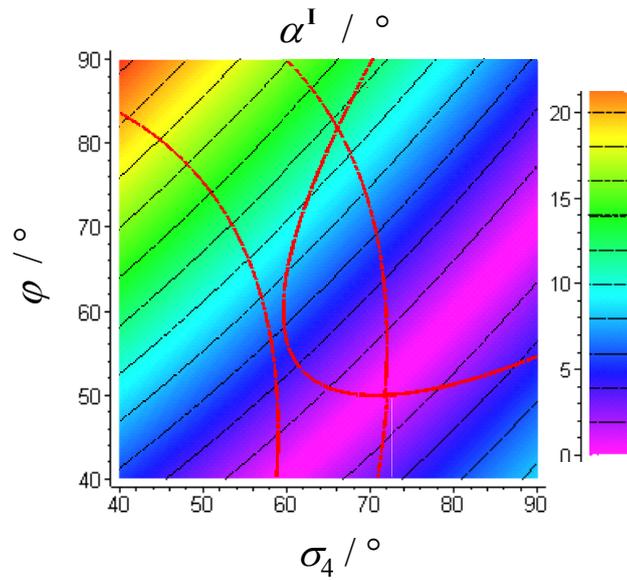


Abb. 7-139: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 2...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

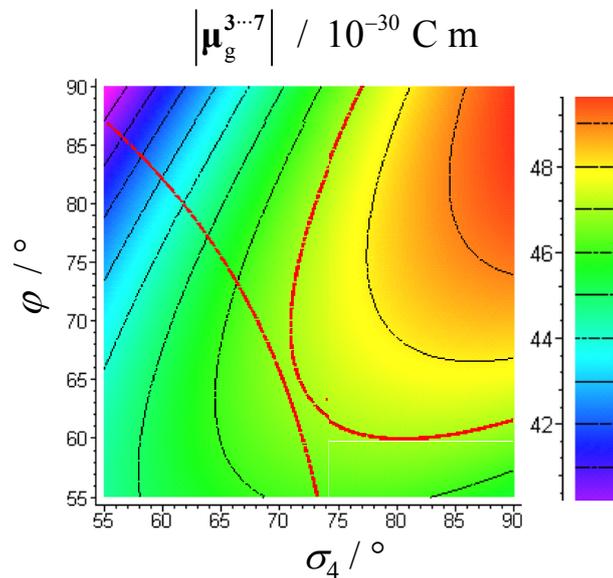


Abb. 7-140: Betrag von $\mu_g^{3...7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 3...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $\left| \mu_g^{3...7} \sqrt{P_2(\alpha)} \right|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

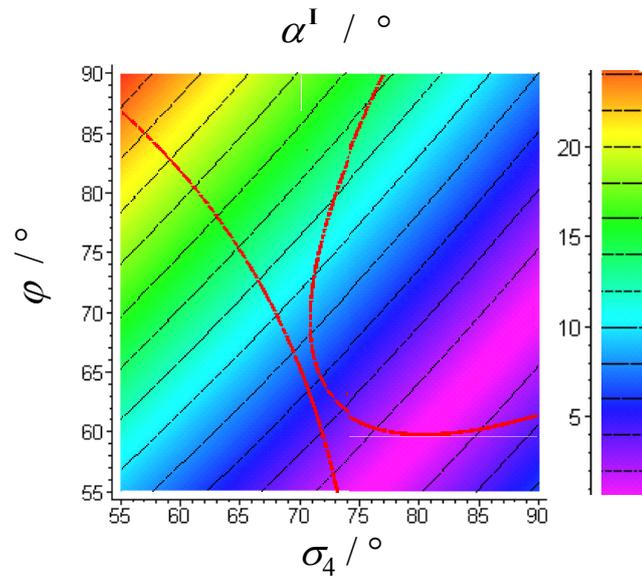


Abb. 7-141: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 3...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

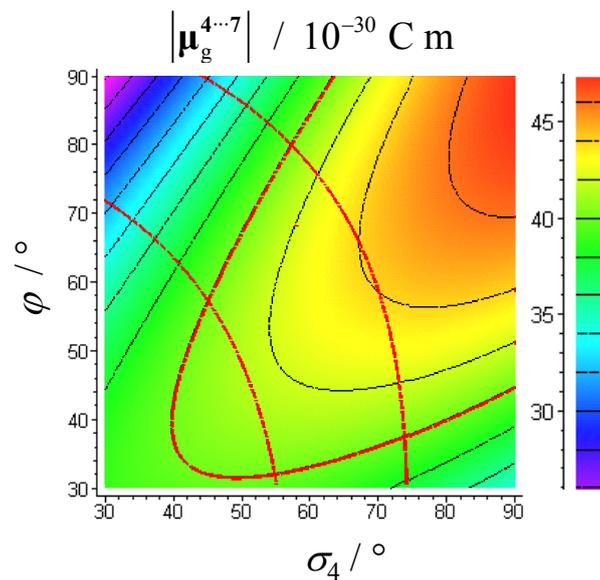


Abb. 7-142: Betrag von $\mu_g^{4...7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 4...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{4...7} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

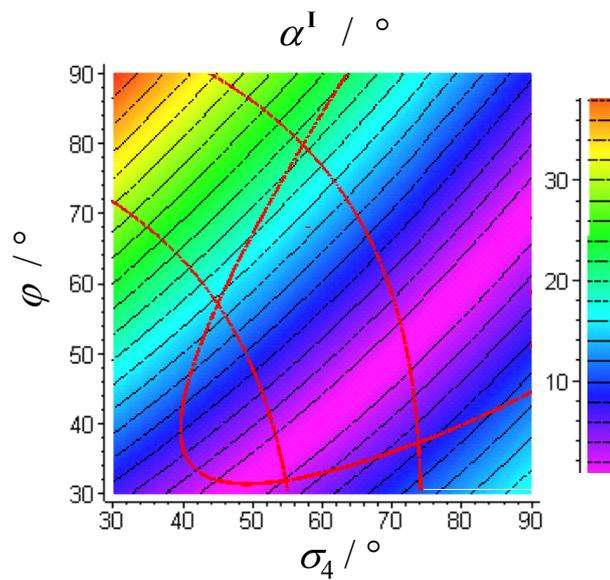


Abb. 7-143: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 4...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

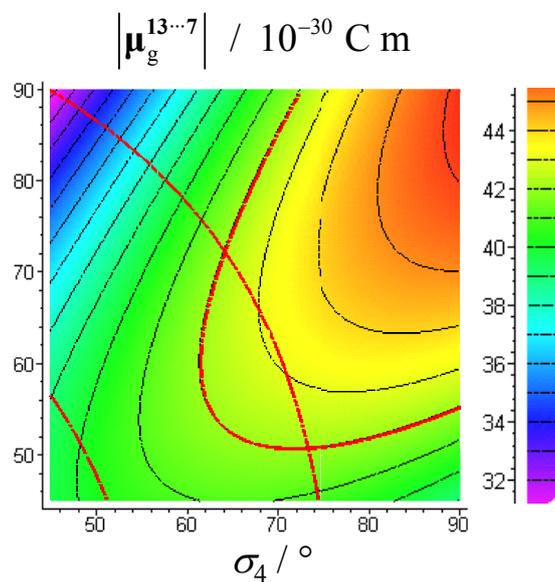


Abb. 7-144: Betrag von $\mu_g^{13...7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 13...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{13...7} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

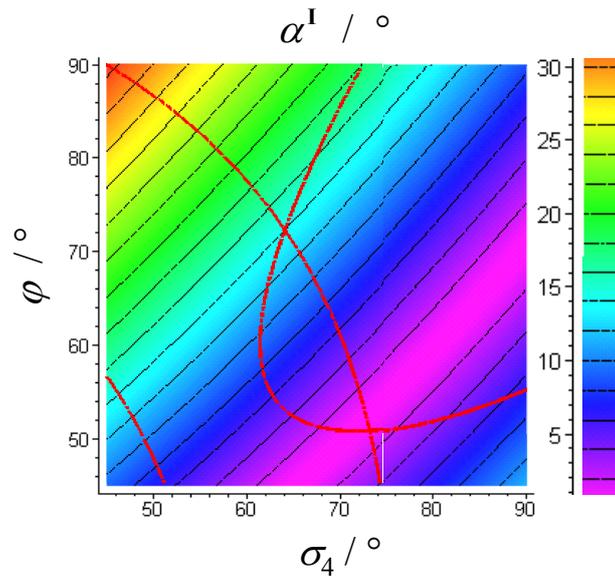


Abb. 7-145: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 13...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

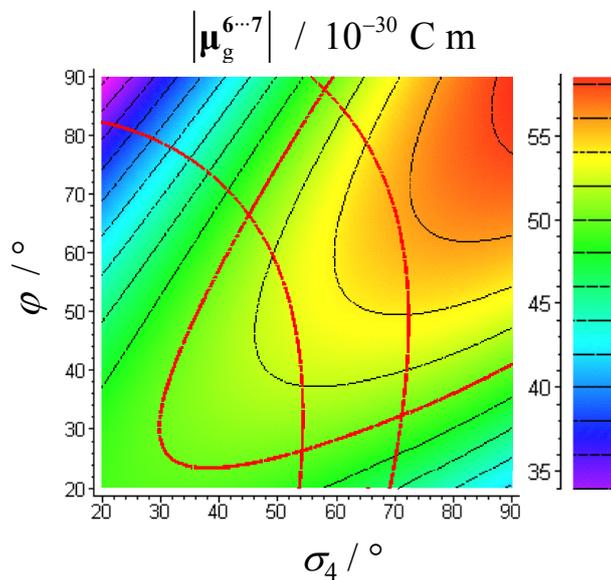


Abb. 7-146: Betrag von $\mu_g^{6...7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 6...7 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $\mu_g^{6...7} \sqrt{P_2(\alpha)}$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

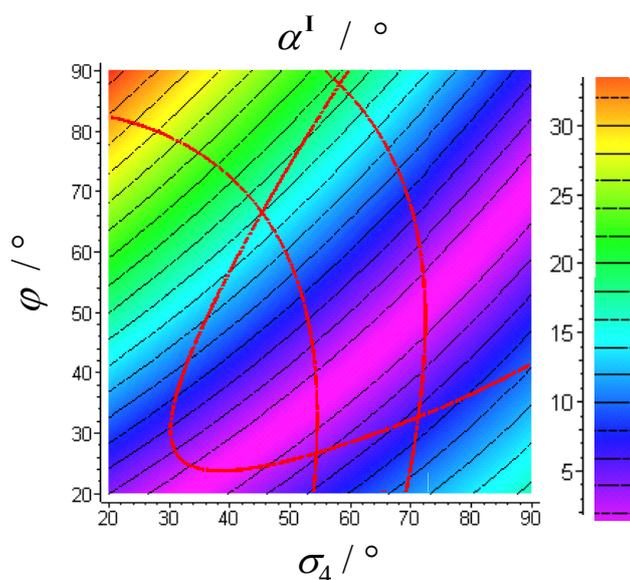


Abb. 7-147: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **6**...**7** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

7.5.12 Assoziat des Hamiltonrezeptors **8**

Tabelle 7-27: Position (λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$) und Intensität (ε_{\max}) des Absorptionsmaximums sowie des gesamten Übergangs (μ_{ag}) der UV/VIS-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, und **4** sowie ihrer Assoziat mit **8**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Bande I	2	2 ... 8	3	3 ... 8	4	4 ... 8
λ_{\max} / nm	510.0	498.2	481.2	490.2	462.8	486.0
$\tilde{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}	19607.8	20072	20781.4	20399	21607.6	20576
ε_{\max} / $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	11567.8	10311	9680.8	8540	7412.9	8540
μ_{ag} / 10^{-30}C m	29.9	30.7	25.7	28.1	27.5	28.2

7.5.13 Nicht dimerisierende Rezeptoren **1** und **17**

7.5.13.1 Rezeptoren **1** in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5, S. 448ff.

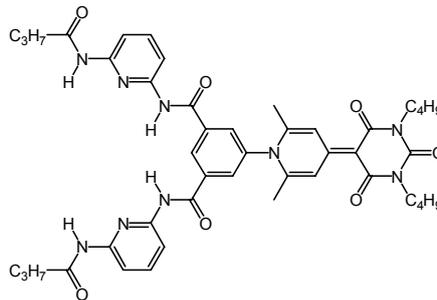


Abb. 7-148: Rezeptor **1**.

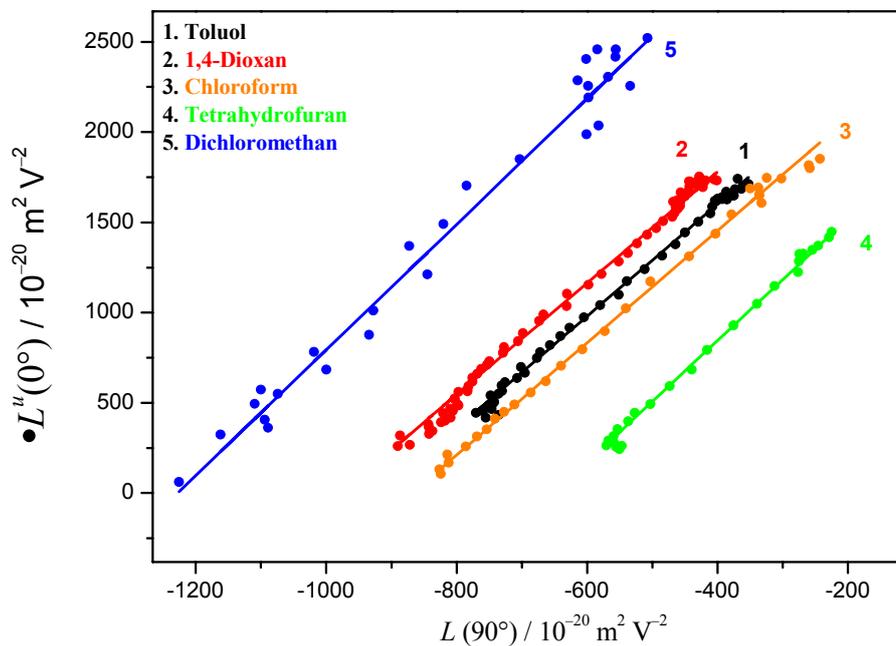


Abb. 7-149: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande II des Rezeptors **1**, gemessen in Toluol (●), 1,4-Dioxan (●), Chloroform (●), Tetrahydrofuran (●) und Dichlormethan (●) bei 298 K.

Tabelle 7-28: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan und Toluol bei 298 K.

Substanz Bande LSM	1		1	
	II 1.4-Dioxan	III	II Toluol	III
λ_{ag}	391.1	302.5	396.2	
$\tilde{\nu}$	25568.9	33057.9	25239.8	
ε	5578.1	2639.6	5373.2	
μ_{ag}	24.1	19.9	23.6	
D	49 ± 13	-139 ± 51	224 ± 20	-32 ± 26
E	18083 ± 78	2946 ± 305	18080 ± 118	3614 ± 153
F	-1784 ± 33	293 ± 272	-1942 ± 49	426 ± 248
G	-1814 ± 33	-1212 ± 272	-1981 ± 49	-1084 ± 248
H	172 ± 103	3806 ± 1433	157 ± 149	3106 ± 1140
I	96 ± 103	3031 ± 1433	-128 ± 149	710 ± 1140
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	25.6 ± 0.1	11.8 ± 0.7	25.8 ± 0.1	12.3 ± 0.5
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	13.1 ± 0.2	4.3 ± 3.2	11.5 ± 0.3	7.0 ± 0.9
$\Delta\mu^{\parallel}$	-12.5 ± 0.2	-7.5 ± 3.1	-14.3 ± 0.3	-5.2 ± 0.9
c^2	0.625 ± 0.002	-	0.645 ± 0.002	-
$V^{F,G}$	3.08 ± 0.19	-1.18 ± 0.63	3.10 ± 0.26	-0.90 ± 0.50
$Q^{F,G}$	1.02 ± 0.08	-4.13 ± 2.42	1.02 ± 0.10	-2.54 ± 0.70
$V^{L0/L90}$	3.20 ± 0.01	-0.89 ± 0.06	3.13 ± 0.01	-0.58 ± 0.04
$Q^{L0/L90}$	1.04 ± 0.00	-2.50 ± 0.08	1.02 ± 0.00	-1.52 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	3079.3 ± 3.2	39.9 ± 12.2	2849.5 ± 4.07	154.74 ± 4.49
$\delta\alpha_0$	22.9 ± 0.01		22.3 ± 0.01	
β_0	-16.9 ± 0.22		-19.1 ± 0.35	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-430.9 ± 5.57		-491.9 ± 8.74	
FOM^{Kerr}	0.08 ± 0.01		0.08 ± 0.01	

Tabelle 7-29: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **1**, gemessen in Chloroform, Dichloromethan und Tetrahydrofuran bei 298 K.

Substanz	1 II CH₂Cl₂	1 II CHCl₃	1 II THF
λ_{ag}	390.5	393.5	387.5
$\tilde{\nu}$	25608.2	25413.0	25806.5
ε	5228.7	5103.5	5879.7
I_{A}	540.2	535.0	582.0
μ_{ag}	23.5	23.4	24.4
D	42 ± 50	96 ± 18	179 ± 12
E	23666 ± 296	16430 ± 107	13403 ± 73
F	-2896 ± 125	-2356 ± 46	-1697 ± 30
G	-3151 ± 125	-2406 ± 46	-1815 ± 30
H	203 ± 417	357 ± 156	715 ± 93
I	508 ± 417	58 ± 156	545 ± 93
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	24.7 ± 0.4	21.8 ± 0.1	18.4 ± 0.1
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	9.2 ± 1.0	6.1 ± 0.3	6.0 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-15.4 ± 0.8	-15.7 ± 0.2	-12.4 ± 0.2
c^2	0.656 ± 0.006	0.660 ± 0.002	0.623 ± 0.001
$V^{F,G}$	3.48 ± 0.54	3.11 ± 0.21	3.37 ± 0.21
$Q^{F,G}$	1.09 ± 0.21	1.02 ± 0.08	1.07 ± 0.08
$V^{L0/L90}$	3.36 ± 0.01	3.04 ± 0.01	3.32 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.07 ± 0.00	1.01 ± 0.00	1.06 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	4215.1 ± 4.9	2655.8 ± 5.4	2160.6 ± 5.5
$\delta\alpha_0$	21.7 ± 0.01	21.7 ± 0.01	23.2 ± 0.01
β_0	-19.7 ± 0.45	-20.3 ± 0.29	-16.8 ± 0.21
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-486.8 ± 9.56	-442.9 ± 6.14	-308.6 ± 3.78
FOM^{Kerr}	0.07 ± 0.09	0.06 ± 0.07	0.04 ± 0.05

7.5.13.2 Rezeptor **1** – Temperaturabhängige EOAM

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.1, S. 460ff.

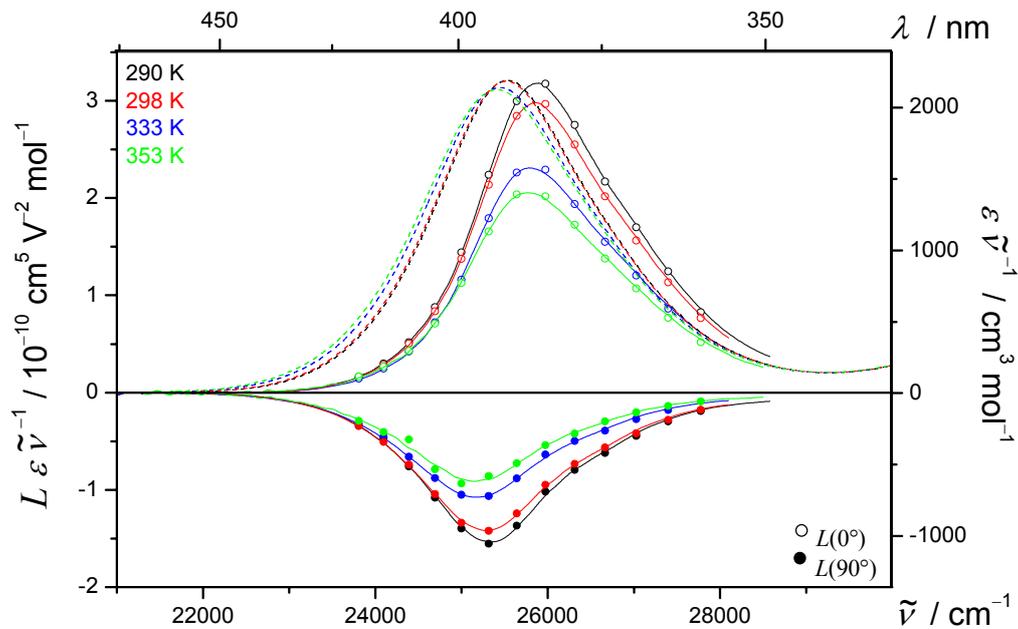


Abb. 7-150: UV/VIS- (Linie:---), EOA-Spektren (Symbole für $\varphi = 0^\circ$: \circ ; $\varphi = 90^\circ$: \bullet) und die dazugehörigen Regressionskurven (Linie:—) der Bande **II** des Rezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei 290 K (—, \bullet), 298 K (—, \bullet), 333 K (—, \bullet) und 353 K (—, \bullet).

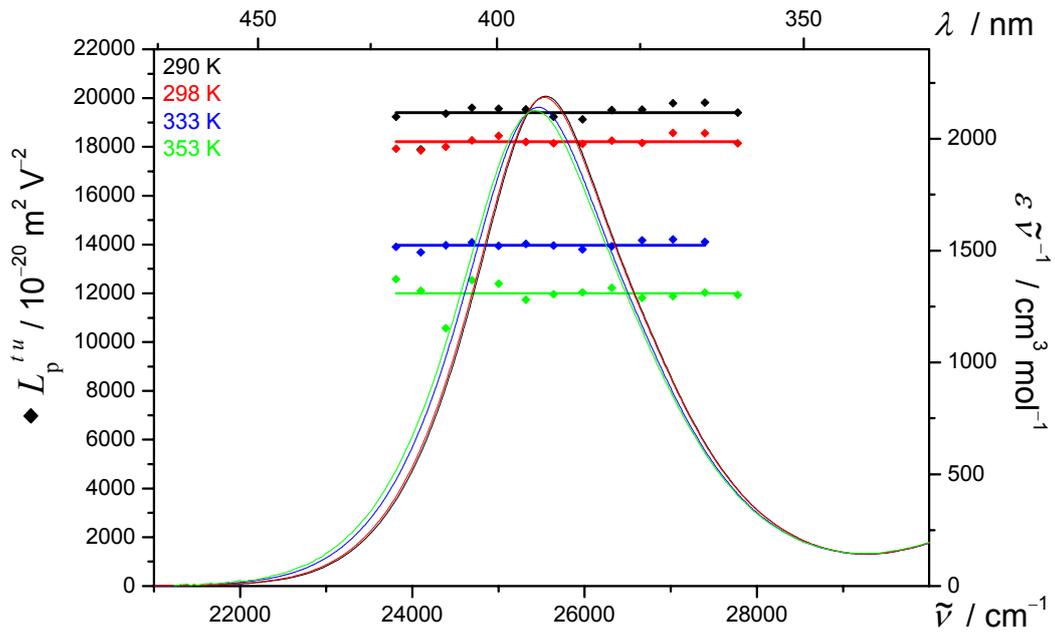


Abb. 7-151: $L_p^{t,u}$ (Symbol: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (Linie: —) der Bande II des Rezeptors 1, gemessen in 1,4-Dioxan bei 290 K (—, \blacklozenge), 298 K (—, $\color{red}\blacklozenge$), 333 K (—, $\color{blue}\blacklozenge$) und 353 K (—, $\color{green}\blacklozenge$).

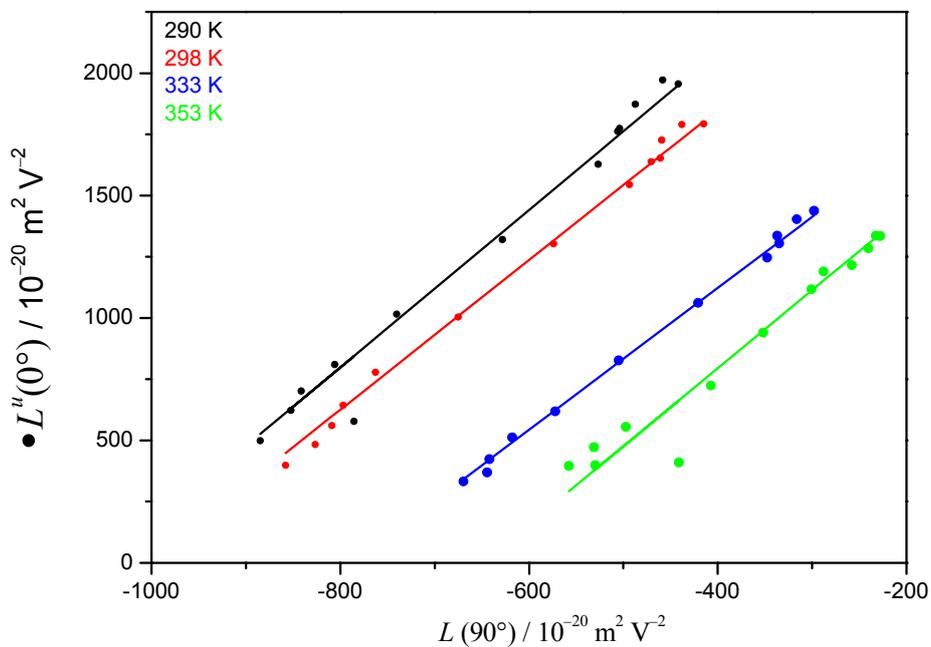


Abb. 7-152: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande II des Rezeptors 1, gemessen in 1,4-Dioxan bei 290 K (—, \bullet), 298 K (—, \bullet), 333 K (—, \bullet) und 353 K (—, \bullet).

Tabelle 7-30: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **1**, gemessen in 1,4-Dioxan bei verschiedenen Temperaturen.

Substanz	1	1	1	1
Bande	II	II	II	II
T	290.15	298.15	333.15	353.15
λ_{ag}	391.2	391.5	392.5	392.6
$\tilde{\nu}$	25562.4	25542.8	25477.7	25471.2
ε	5599.6	5583.1	5455.5	5412.3
I_A	566.6	570.2	572.9	579.6
μ_{ag}	24.1	24.1	24.2	24.3
D	61 ± 35	47 ± 33	73 ± 32	136 ± 48
E	19769 ± 212	18507 ± 198	14406 ± 193	12815 ± 290
F	-1930 ± 90	-1853 ± 83	-1644 ± 82	-1419 ± 125
G	-2010 ± 90	-1875 ± 83	-1610 ± 82	-1469 ± 125
H	526 ± 287	269 ± 268	266 ± 278	478 ± 455
I	249 ± 287	210 ± 268	129 ± 278	134 ± 455
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	26.0 ± 0.2	25.9 ± 0.2	25.3 ± 0.3	24.9 ± 0.4
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	12.9 ± 0.5	13.1 ± 0.5	12.6 ± 0.6	12.9 ± 0.9
$\Delta\mu^{\parallel}$	-13.1 ± 0.4	-12.8 ± 0.4	-12.7 ± 0.6	-12.0 ± 0.8
c^2	0.631 ± 0.001	0.628 ± 0.006	0.627 ± 0.005	0.620 ± 0.007
$V^{F,G}$	3.21 ± 0.52	3.06 ± 0.46	2.90 ± 0.47	3.19 ± 0.96
$Q^{F,G}$	1.04 ± 0.20	1.01 ± 0.18	0.98 ± 0.19	1.04 ± 0.38
$V^{L0/L90}$	3.38 ± 0.14	3.17 ± 0.06	2.96 ± 0.05	3.03 ± 0.21
$Q^{L0/L90}$	1.07 ± 0.05	1.03 ± 0.02	0.99 ± 0.02	1.01 ± 0.08
$\delta\alpha_0$	22.8 ± 0.01	23.0 ± 0.01	23.1 ± 0.01	23.4 ± 0.01
β_0	-17.6 ± 0.6	-17.4 ± 0.6	-17.4 ± 0.6	-16.7 ± 1.1
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-458.0 ± 15.2	-449.1 ± 14.2	-440.1 ± 14.1	-414.2 ± 21.6
FOM^{Kerr}	0.09 ± 0.11	0.08 ± 0.10	0.07 ± 0.09	0.07 ± 0.08

7.5.13.3 Rezeptoren **17** und Merocyanine **27** in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5, S. 448ff.

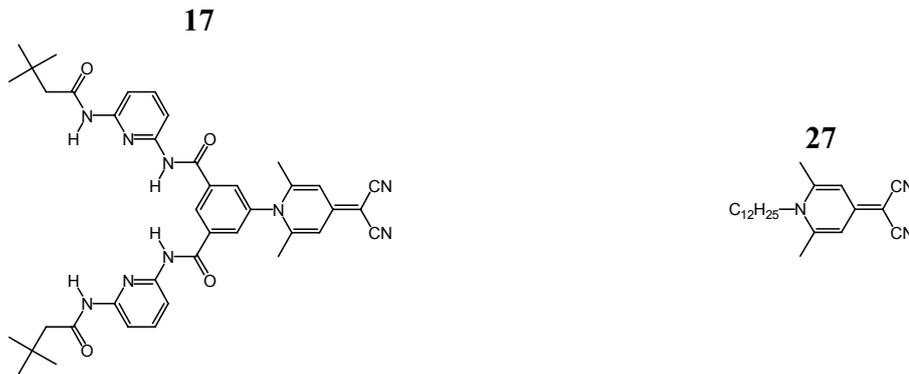


Abb. 7-153: Rezeptor **17** und Merocyanine **27**.

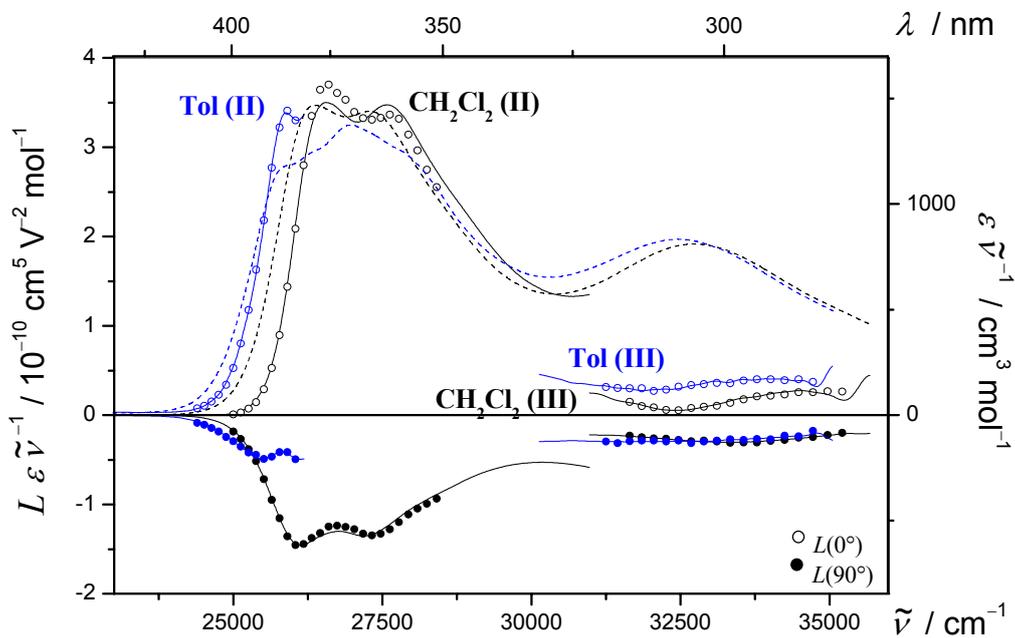


Abb. 7-154: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Rezeptors **17** und die multilinearen Regressionen (Dichloromethan: —; Toluol: —) für die Bande **II** und **III** bei 298 K.

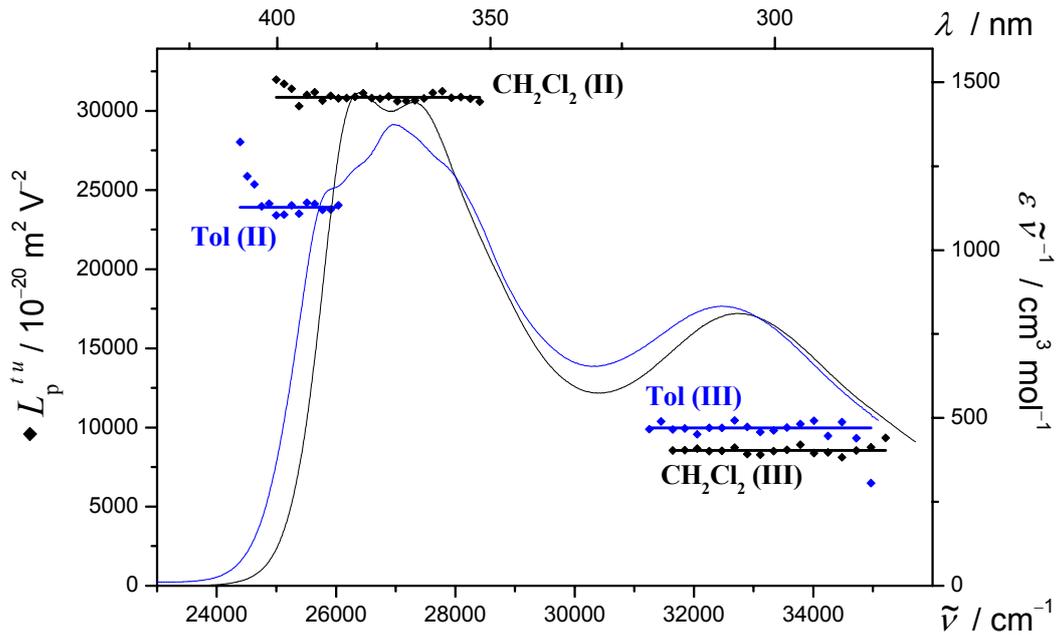


Abb. 7-155: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (◆) des Rezeptors **17** und ($E-6D$) (Dichloromethan:—; Toluol:—) für die Banden **II** und **III** bei 298 K.

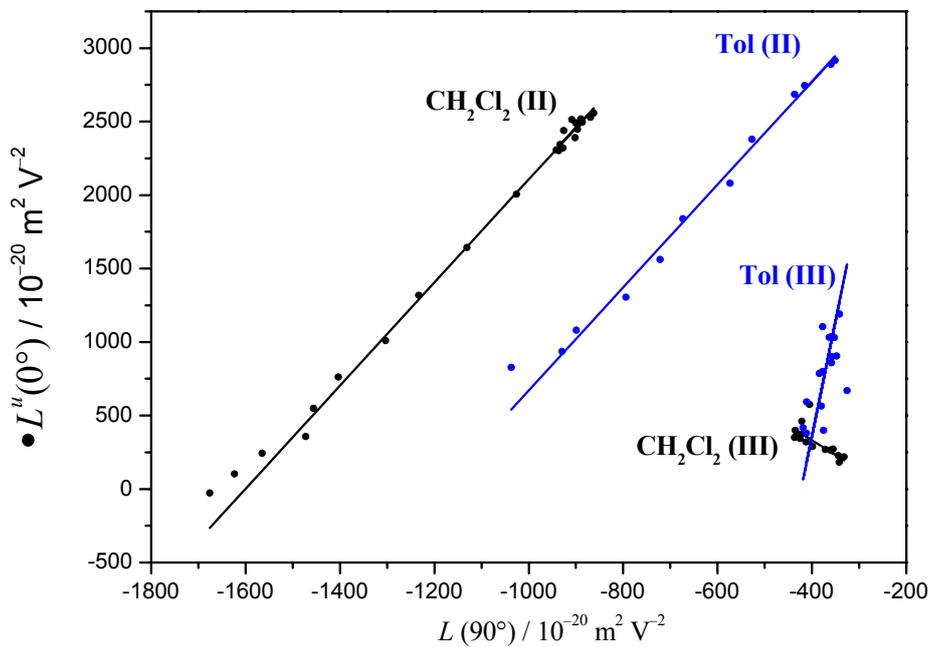


Abb. 7-156: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Rezeptors **17** der Bande **II** und **III** (Dichloromethan:—; Toluol:—) bei 298 K.

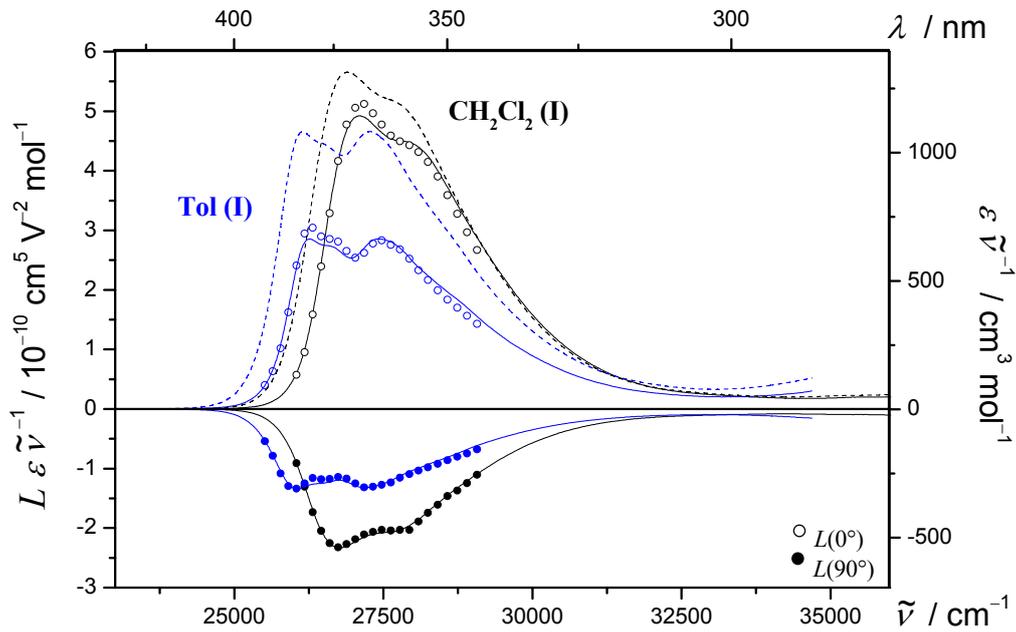


Abb. 7-157: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **27** ihre multilinere Regression (Dichloromethan: —; Toluol: —) für die Bande **I** bei 298 K.

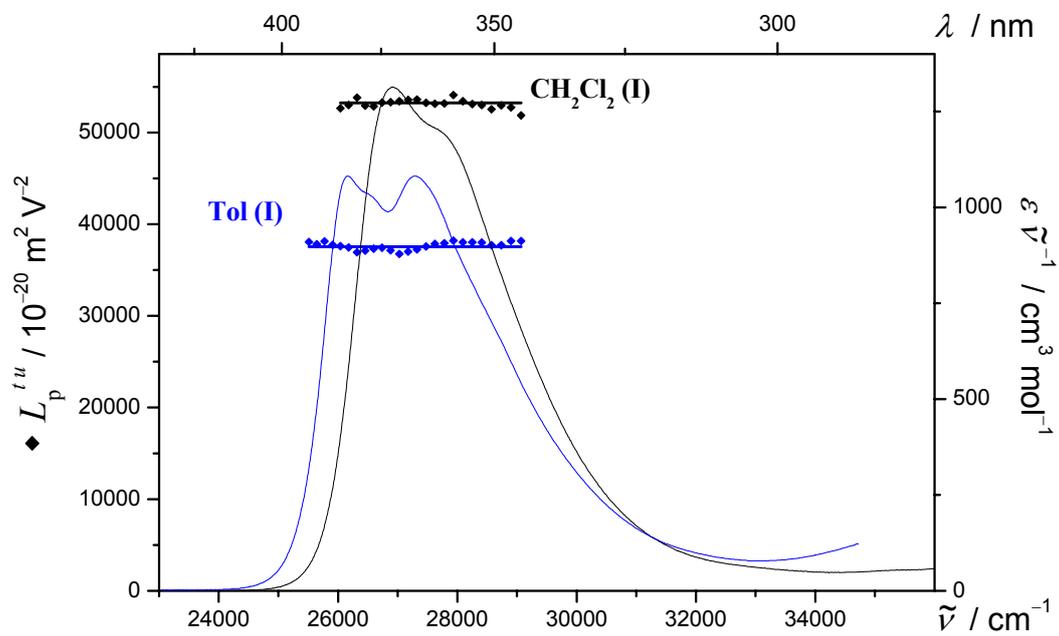


Abb. 7-158: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) des Merocyanines **27** und ($E-6D$) (Dichloromethan: —; Toluol: —) für die Banden **I** bei 298 K.

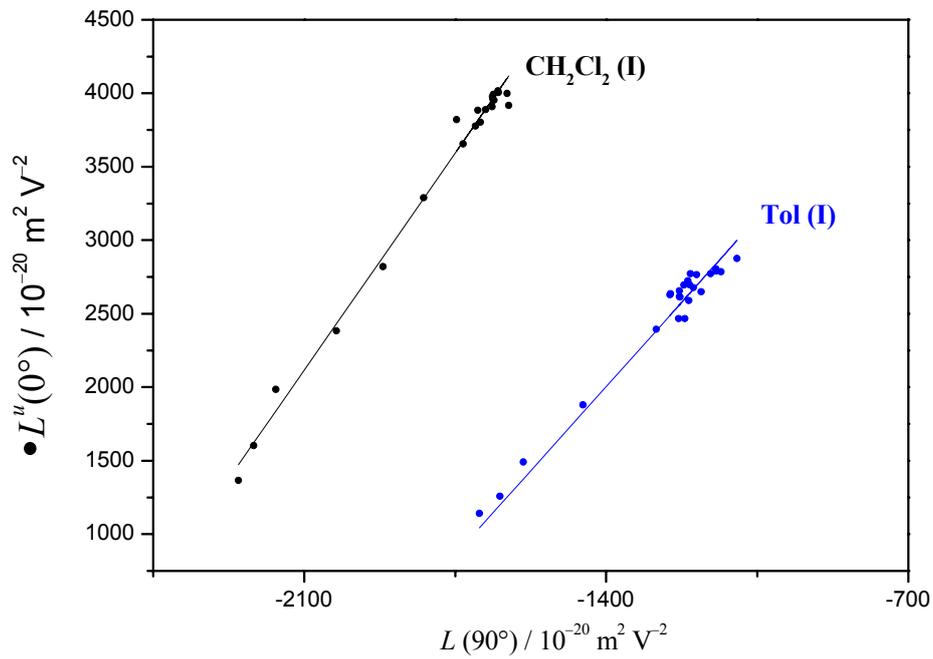


Abb. 7-159: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Merocyanine **27** der Bande **I** (Dichloromethan: —; Toluol: —) bei 298 K.

Tabelle 7-31: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Merocyanines **27** und Rezeptors **17**, gemessen in Dichlormethan und Toluol bei 298 K.

Substanz	27	27	17	
Bande	I	I	II	III
LSM	Toluol	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	
λ_{ag}	366.2	371.2	365.6	
$\tilde{\nu}$	27307.5	26939.7	27352.3	
ε	2954.7	3537.3	3937.9	
I_A	406.6	427.1	526.2	
μ_{ag}	20.4	20.9	23.2	
D	184 ± 129	255 ± 147	484 ± 109	-468 ± 80
E	38638 ± 773	54782 ± 884	33753 ± 656	5738 ± 476
F	-1413 ± 360	-2504 ± 392	-2214 ± 323	11 ± 589
G	-1487 ± 360	-2997 ± 392	-2418 ± 323	-1850 ± 589
H	3 ± 499	590 ± 862	196 ± 643	4932 ± 3436
I	110 ± 499	761 ± 862	274 ± 643	12526 ± 3436
μ_g^{\parallel}	38.6 ± 0.8	37.2 ± 0.4	28.3 ± 0.4	14.9 ± 1.2
μ_a^{\parallel}	31.4 ± 1.8	28.0 ± 1.1	18.3 ± 1.4	6.1 ± 8.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	-7.2 ± 1.8	-9.2 ± 0.9	-10.0 ± 1.0	-8.8 ± 7.9
c^2	0.587 ± 0.008	0.608 ± 0.010	0.606 ± 0.010	-
$V^{F,G}$	3.28 ± 2.91	4.23 ± 2.66	3.51 ± 1.85	-1.97 ± 1.56
$Q^{F,G}$	1.05 ± 1.13	1.20 ± 0.94	1.09 ± 0.70	-172 ± 94
$V^{L0/L90}$	3.11 ± 0.01	4.19 ± 0.01	3.43 ± 0.01	-1.85 ± 0.07
$Q^{L0/L90}$	1.02 ± 0.01	1.19 ± 0.04	1.08 ± 0.00	-31.33 ± 14.1
$W^{L0/L90}$	6410.1 ± 16.4	10929 ± 21.7	5541.0 ± 9.3	-397.8 ± 27.6
$\delta\alpha_0$	15.3 ± 0.01	16.3 ± 0.01	19.8 ± 0.01	
β_0	-6.1 ± 1.07	-8.5 ± 0.85	-10.9 ± 1.08	
$\mu_g\beta_0$	-234.8 ± 41.31	-314.5 ± 31.7	-309.8 ± 30.6	
FOM^{Kerr}	0.32 ± 0.01	0.31 ± 0.58	0.10 ± 0.12	

7.5.13.4 Intensitätsänderung des Spektrums des Assoziates $2 \cdots 1$ in Toluol bei 298 K

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.1, S. 474ff.

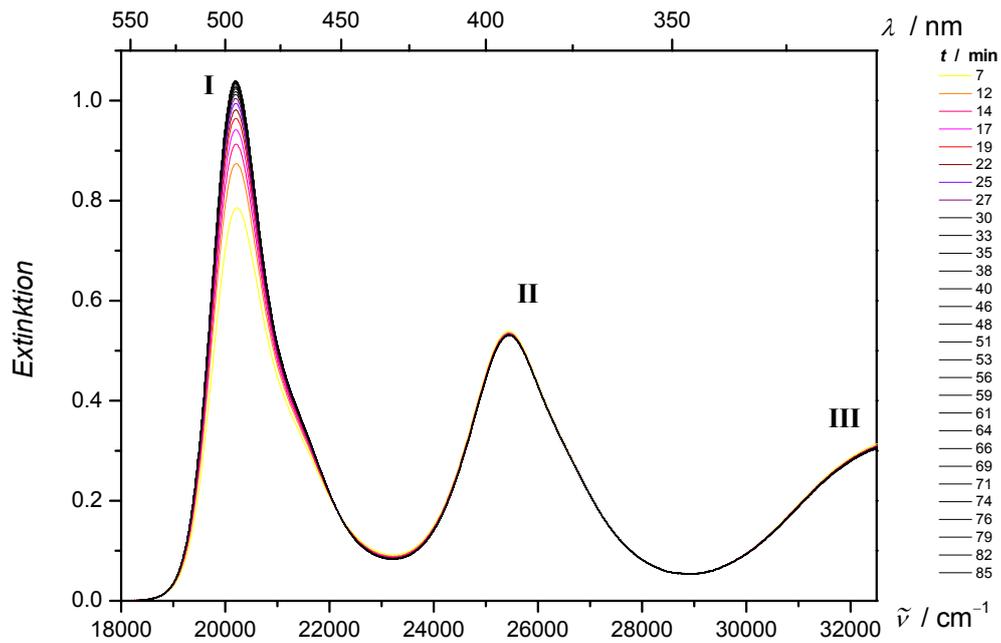


Abb. 7-160: Zeitliche Änderung des UV/VIS-Spektrums des Komplexes $2 \cdots 1$ (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

7.5.13.5 Gast-Moleküle **15** und **19b** mit Rezeptor **1**

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.1, S. 471ff.

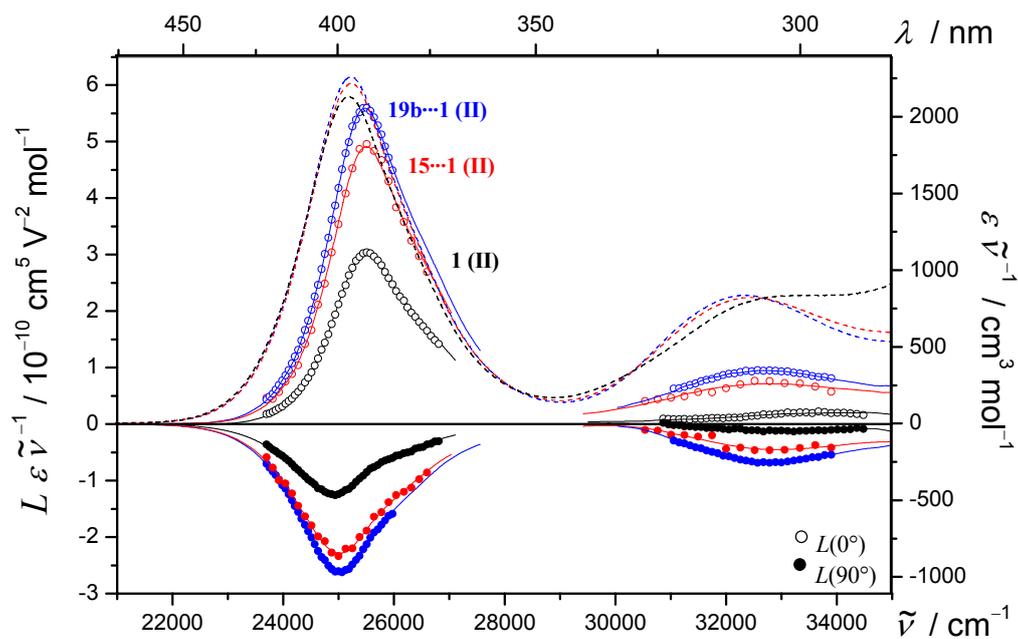


Abb. 7-161: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Rezeptors **1** und seiner Komplexe **X**·**1** sowie ihre multilinearen Regressionen (**1**:—; **15**·**1**:—; Bande **19b**·**1**:—), gemessen in Toluol bei 298 K.

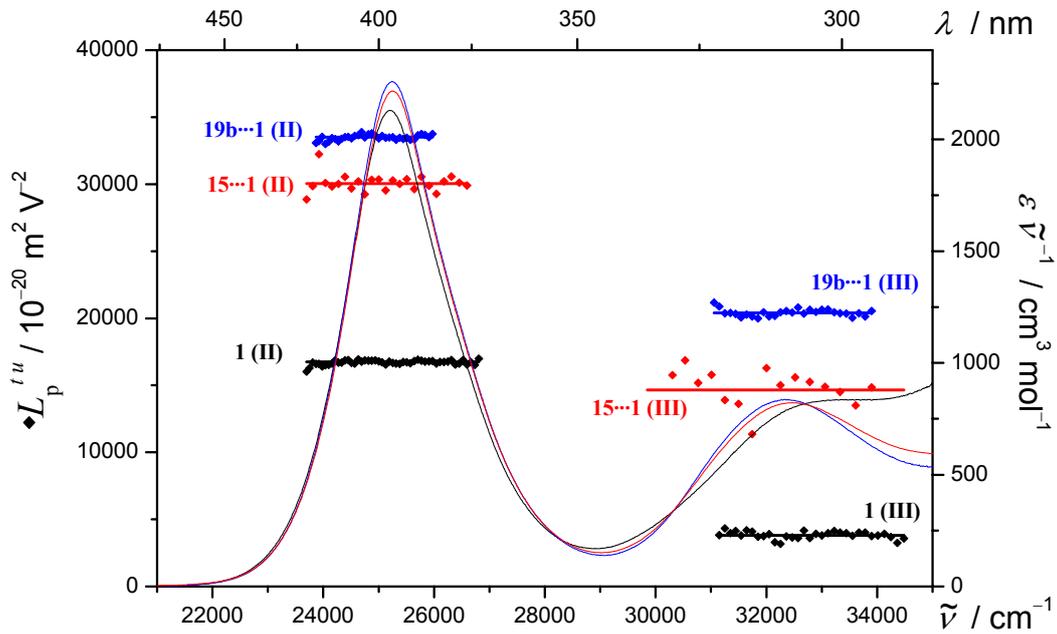


Abb. 7-162: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearcombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) des Rezeptors **1** und seiner Komplexe **X...1** und ($E - 6D$) (**1**:—; **15...1**:—; **19b...1**:—) für die Banden **I** und **II**, gemessen in Toluol bei 298 K.

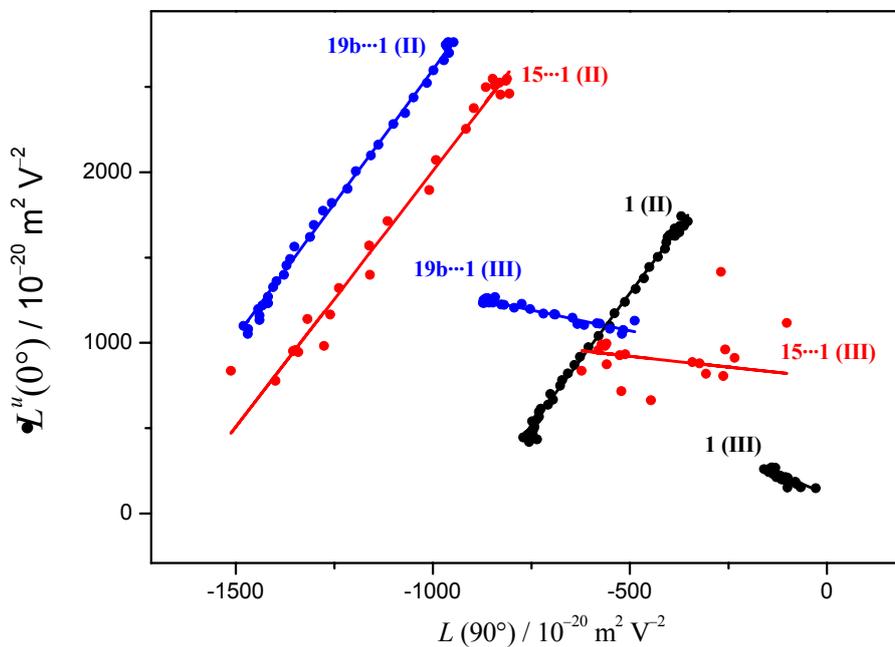


Abb. 7-163: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Rezeptors **1** und seiner Komplexe **X...1** unterteilt nach Banden **I** und **II** (**1**:—; **15...1**:—; **19b...1**:—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-32: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziante **15...1** und **19b...1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	15...1		19b...1	
X : Y	46:1		22.1	
Bande	II	III	II	III
λ_{ag}	395.8		395.7	
$\tilde{\nu}$	25265.3		25271.7	
ε	5600.2		5705.4	
μ_{ag}	24.1		24.2	
D	45 ± 56	-90 ± 187	64 ± 17	-291 ± 41
E	30310 ± 338	14113 ± 1121	33901 ± 104	18657 ± 248
F	-2536 ± 138	1427 ± 884	-2610 ± 40	1600 ± 203
G	-2537 ± 138	-1231 ± 884	-2678 ± 40	-2078 ± 203
H	-215 ± 409	2321 ± 6039	-114 ± 112	2927 ± 1264
I	-89 ± 409	2559 ± 6039	-355 ± 112	2435 ± 1264
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	34.5 ± 0.3	24.1 ± 1.7	36.5 ± 0.1	28.5 ± 0.2
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	20.4 ± 0.7	24.9 ± 5.2	22.6 ± 0.2	26.8 ± 1.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	-14.1 ± 0.6	0.8 ± 5.0	-13.9 ± 0.2	-1.7 ± 1.0
c^2	0.641 ± 0.005	-	0.638 ± 0.001	-
$V^{F,G}$	3.00 ± 0.54	-0.25 ± 0.70	3.13 ± 0.16	-0.48 ± 0.13
$Q^{F,G}$	1.00 ± 0.22	-0.86 ± 0.06	1.03 ± 0.06	-1.30 ± 0.03
$V^{L0/L90}$	2.93 ± 0.10	0.29 ± 0.25	3.17 ± 0.01	-0.48 ± 0.02
$Q^{L0/L90}$	0.99 ± 0.04	-0.21 ± 0.08	1.03 ± 0.00	-1.29 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	4935.3 ± 106.7	1046.3 ± 110.4	5780.8 ± 8.88	829.8 ± 15.39
$\delta\alpha_0$	23.1 ± 0.01		23.4 ± 0.01	
β_0	-19.5 ± 0.76		-19.5 ± 0.21	
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-674.6 ± 25.99		-709.8 ± 7.60	
FOM^{Kerr}	0.12 ± 0.01		0.13 ± 0.01	

7.5.13.6 Gast-Molekül **19b** mit Rezeptor **17**

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.1, S. 471ff.

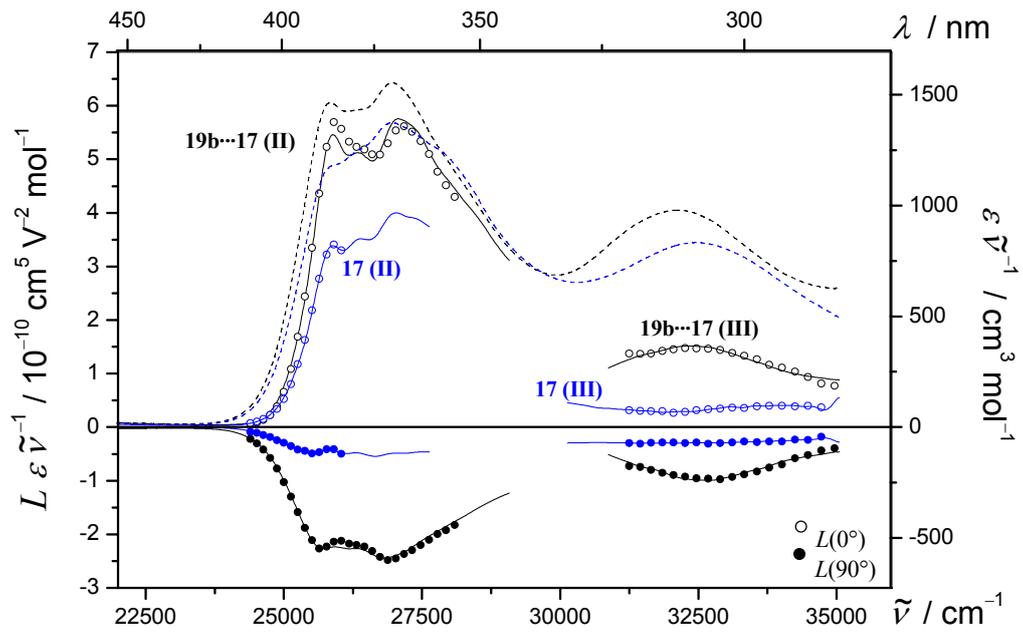


Abb. 7-164: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Rezeptors **17** und seiner Komplexe **19b...17** sowie ihre multiliniaren Regressionen (**17**:—; Bande **19b...17**:—), gemessen in Toluol bei 298 K.

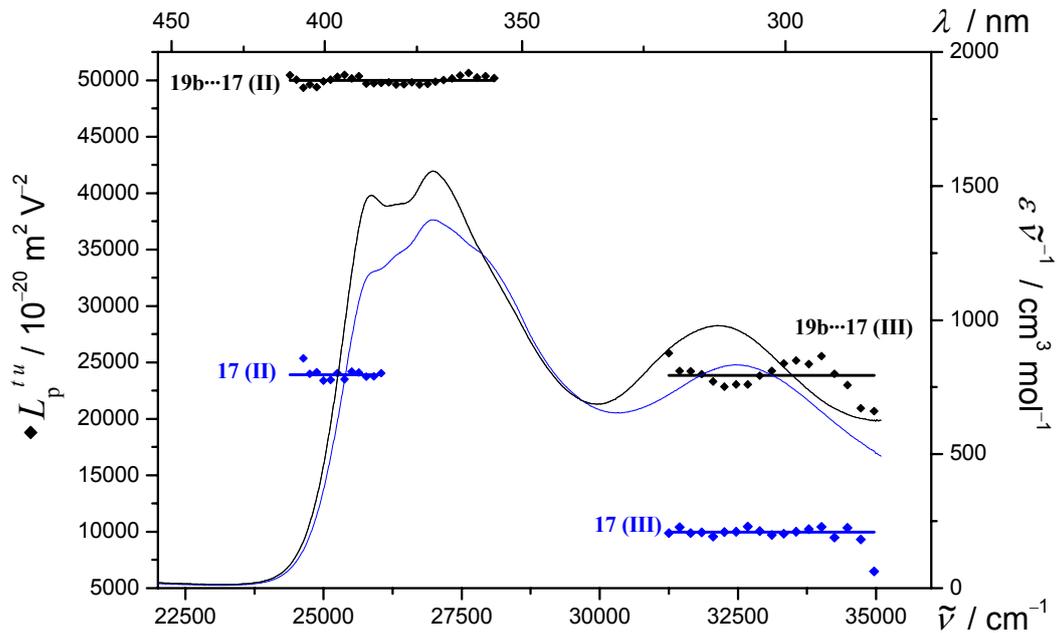


Abb. 7-165: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) des Rezeptors 17 und seiner Komplexe 19b...17 und (E - 6D) (17: —; 19b...17: —) für die Banden I und II, gemessen in Toluol bei 298 K.

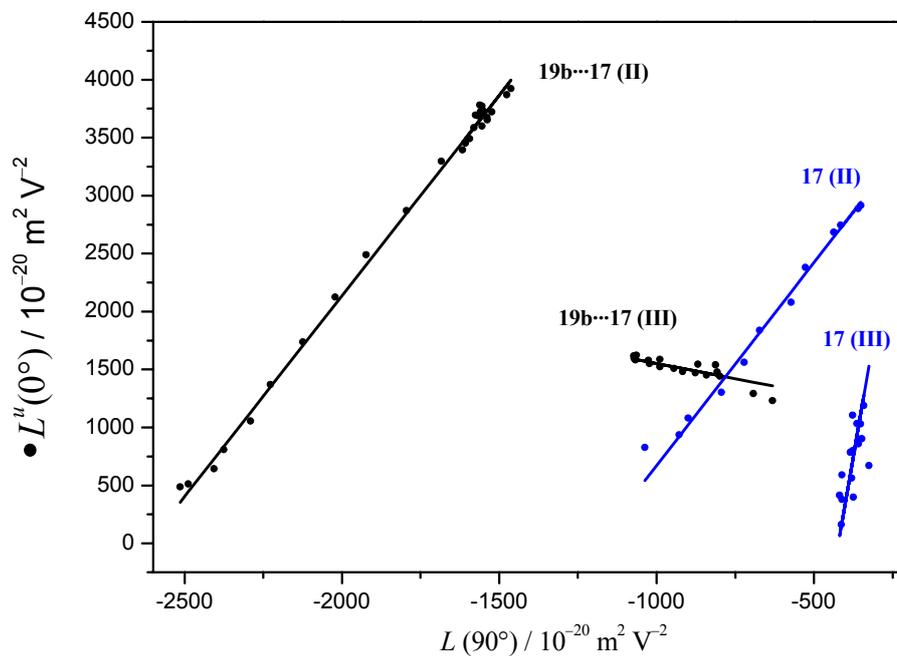


Abb. 7-166: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Rezeptors 17 und seiner Komplexe 19b...17 unterteilt nach Banden I und II (17: —; 19b...17: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-33: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Rezeptors **17** und seines Assoziates **19b**·**17**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	17		19b · 17	
	X : Y		25.6:1	
Bande	II	III	I	III
λ_{ag}	369.6		370.4	
$\tilde{\nu}$	27056.3		26997.8	
ε	3710.8		4199.5	
μ_{ag}	23.5		24.5	
<i>D</i>	2109 ± 80	-297 ± 50	437 ± 124	-206 ± 131
<i>E</i>	36565 ± 482	8197 ± 300	52599 ± 742	22608 ± 786
<i>F</i>	-1584 ± 146	-1049 ± 423	-2274 ± 404	2466 ± 1502
<i>G</i>	-1729 ± 146	-1802 ± 423	-2466 ± 404	-3430 ± 1502
<i>H</i>	-757 ± 212	1330 ± 2463	-874 ± 699	5192 ± 4891
<i>I</i>	-585 ± 212	9294 ± 2463	-816 ± 699	-7356 ± 4891
μ_g^{\parallel}	30.8 ± 0.4	19.9 ± 0.4	44.6 ± 0.5	30.8 ± 1.1
μ_a^{\parallel}	22.0 ± 0.8	5.2 ± 3.2	34.5 ± 1.3	27.7 ± 0.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	-8.8 ± 0.6	-14.7 ± 3.1	-10.1 ± 1.2	-3.1 ± 0.3
c^2	0.592 ± 0.006	-	0.601 ± 0.012	-
$V^{F,G}$	3.51 ± 1.17	15.70 ± 68.63	3.46 ± 2.21	-0.53 ± 0.63
$Q^{F,G}$	1.09 ± 0.45	1.72 ± 10.54	1.08 ± 0.84	-1.39 ± 0.17
$V^{L0/L90}$	3.08 ± 0.14	9.15 ± 0.10	3.43 ± 0.01	-0.26 ± 0.02
$Q^{L0/L90}$	1.02 ± 0.06	1.55 ± 0.02	1.08 ± 0.00	-0.88 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	3937.5 ± 9.17	4224.4 ± 38.2	9016.3 ± 10.45	1296.2 ± 21.5
$\delta\alpha_0$	20.5 ± 0.01		22.3 ± 0.01	
β_0	-10.1 ± 0.67		-12.6 ± 1.53	
$\mu_g\beta_0$	-311.3 ± 20.55		-561.1 ± 68.03	
FOM^{Kerr}	0.13 ± 0.01		0.19 ± 0.01	

7.5.13.7 Gast-Moleküle **2**, **3**, **4** und **13** mit Rezeptor **1**

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.1, S. 479ff.

Tabelle 7-34: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **2**⋯**1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2 ⋯ 1			
X : Y	1:1			
Bande	Ia	Ib	II	III
λ_{ag}	495.0		392.9	301.4
$\tilde{\nu}$	20202.0		25451.8	33178.5
ε	10607.3		5459.8	3907.4
μ_{ag}	29.7		23.4	16.3
<i>D</i>	-807 ± 87	-3144 ± 355	474 ± 38	-870 ± 543
<i>E</i>	192247 ± 523	187987 ± 2128	94455 ± 224	54596 ± 3256
<i>F</i>	-9733 ± 104	-19256 ± 817	-5275 ± 64	5676 ± 1961
<i>G</i>	-10186 ± 104	-14998 ± 817	-5749 ± 64	-1249 ± 1961
<i>H</i>	1691 ± 213	1112 ± 1200	546 ± 218	9009 ± 6042
<i>I</i>	1755 ± 213	-814 ± 1200	460 ± 218	-1206 ± 6042
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	88.5 ± 0.2	90.7 ± 1.0	60.3 ± 0.1	48.7 ± 2.9
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	66.6 ± 0.2	53.0 ± 1.8	42.9 ± 0.2	57.8 ± 5.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	-21.9 ± 0.2	-37.6 ± 1.8	-17.5 ± 0.2	9.0 ± 5.5
$V^{F,G}$	3.24 ± 0.12	2.09 ± 0.25	3.49 ± 0.15	0.25 ± 0.43
$Q^{F,G}$	1.05 ± 0.05	0.78 ± 0.11	1.09 ± 0.06	-0.22 ± 0.15
$V^{L0/L90}$	3.28 ± 0.01	2.04 ± 0.03	3.50 ± 0.03	0.27 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.05 ± 0.00	0.76 ± 0.01	1.09 ± 0.01	-0.20 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	34788 ± 12.70	27402 ± 17.6	16747 ± 89.3	4040.8 ± 17.2
$\delta\alpha_0$	44.0 ± 0.01			
β_0	-72.1 ± 0.54			
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-6382 ± 46.9			
FOM^{Kerr}	1.05 ± 5.93			

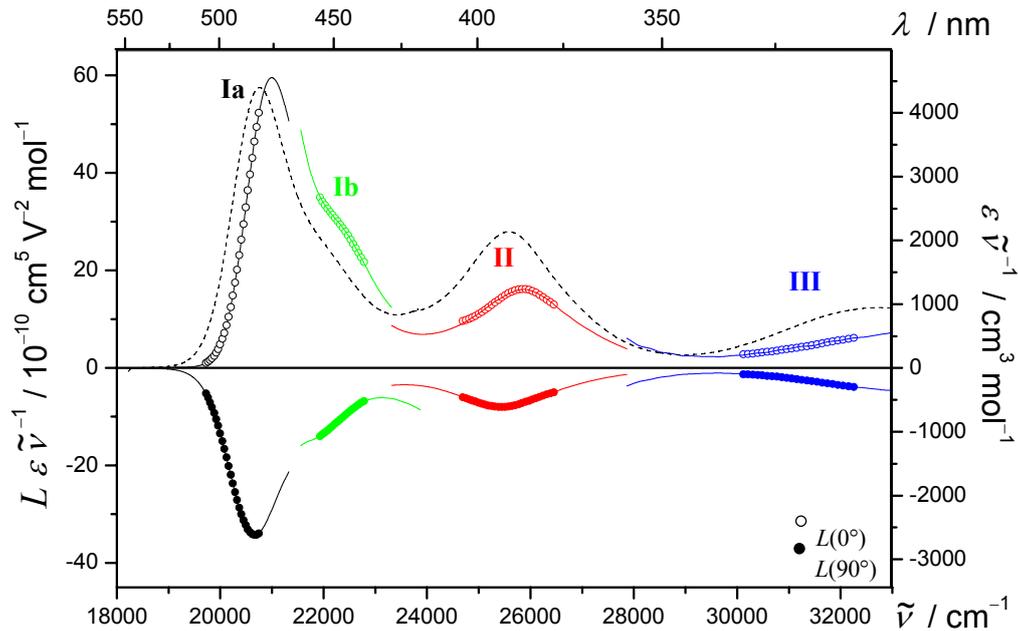


Abb. 7-167: UV/VIS- (----) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Komplex $2 \cdots 1$ und ihre multilinearen Regressionen (Bande **Ia**: —; Bande **Ib**: —; Bande **II**: —; Bande **III**: —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

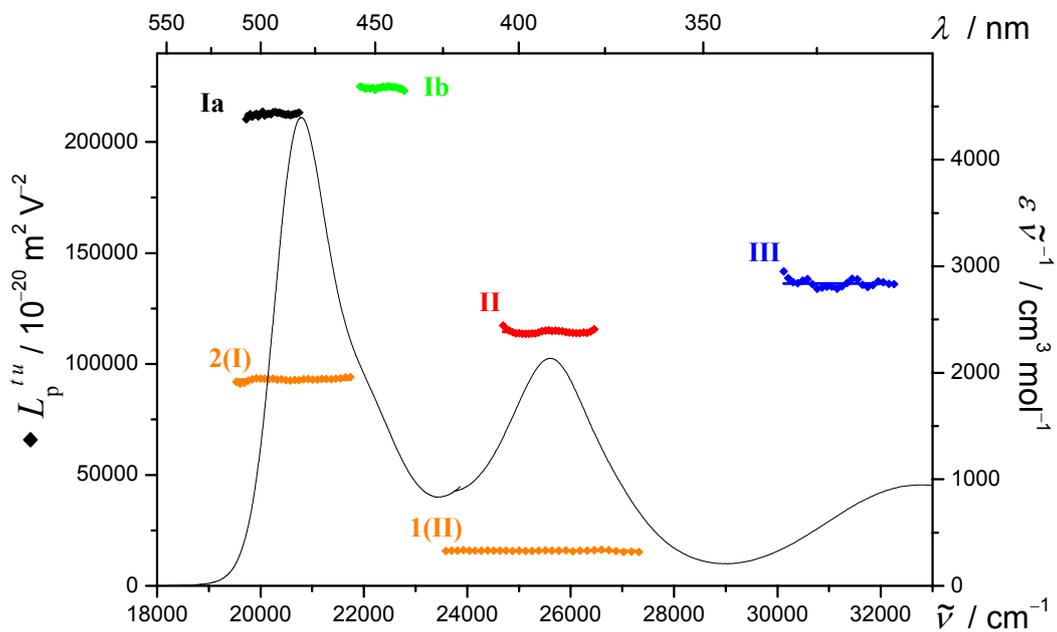


Abb. 7-168: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{l,u}$ (◆) des Komplex $2 \cdots 1$ und $(E - 6D)$ (Bande **Ia**: —; Bande **Ib**: —; Bande **II**: —; Bande **III**: —) im Vergleich mit den Werten der einzelnen Bausteine **2** und **1** des Komplexes (◆; —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

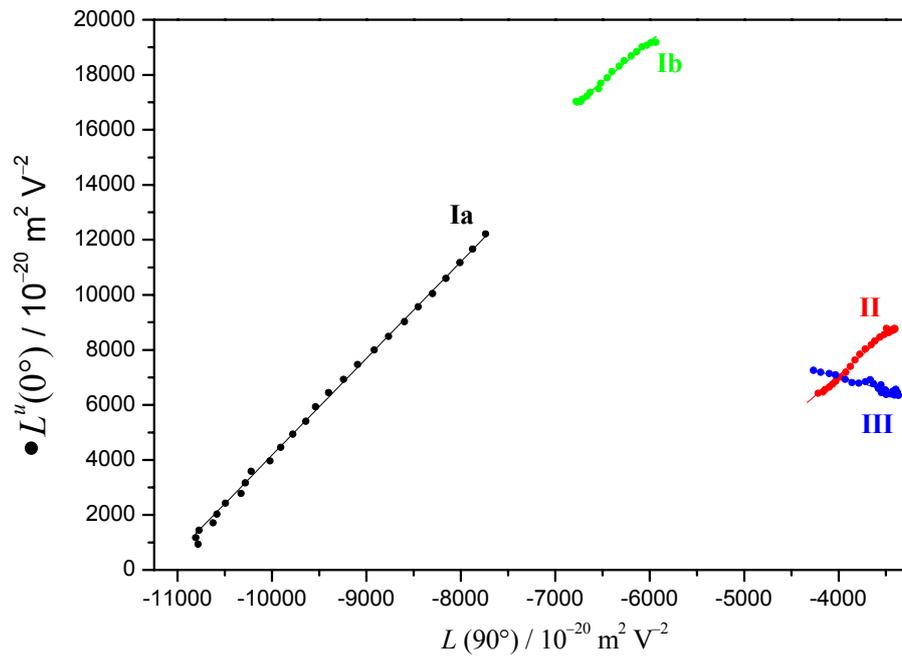


Abb. 7-169: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Komplexes 2...1 unterteilt in die einzelnen Chromophore (Bande **Ia**: —; Bande **Ib**: —; Bande **II**: —; Bande **III**: —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

Tabelle 7-35: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **2...1**, gemessen in Chloroform bei 298 K.

Substanz	2...1		2...1	
	1:1.25		1.63:1	
Bande	Ia	Ib	II	III
λ_{ag}	480.7		390.0	
$\tilde{\nu}$	20803.0		25641	
ε	9144.9		5473.3	
μ_{ag}	29.3		24.4	
D	-2152 ± 206	-3067 ± 533	433 ± 123	-339 ± 419
E	199846 ± 1236	206041 ± 3197	108184 ± 740	91183 ± 2516
F	-10160 ± 236	-23552 ± 1640	-5875 ± 337	6536 ± 1783
G	-11113 ± 236	-23086 ± 1640	-5415 ± 337	-17910 ± 1783
H	1646 ± 293	1643 ± 2248	1579 ± 1106	22236 ± 6514
I	2414 ± 293	-491 ± 2248	4335 ± 1106	20456 ± 6514
μ_g^{\parallel}	80.0 ± 0.3	82.2 ± 0.8	56.4 ± 0.3	53.0 ± 1.0
μ_a^{\parallel}	60.2 ± 0.5	39.5 ± 2.4	41.9 ± 0.7	37.2 ± 3.7
$\Delta\mu^{\parallel}$	-19.8 ± 0.3	-42.7 ± 2.1	-14.5 ± 0.6	-15.8 ± 3.5
c^2	-	0.795 ± 0.010	-	-
$V^{F,G}$	3.52 ± 0.30	2.90 ± 0.66	2.64 ± 0.47	-0.95 ± 0.23
$Q^{F,G}$	1.09 ± 0.11	0.98 ± 0.27	0.92 ± 0.20	-2.74 ± 0.37
$V^{L0/L90}$	3.53 ± 0.01	2.84 ± 0.07	2.61 ± 0.01	-0.91 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.10 ± 0.01	0.97 ± 0.03	0.92 ± 0.01	-2.59 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	39472 ± 31.8	36202 ± 435.0	16247 ± 17.5	3066.7 ± 10.3
$\delta\alpha_0$	41.4 ± 0.01			
β_0	-59.7 ± 0.96			
$\mu_g\beta_0$	-4774 ± 75.6			
FOM^{Kerr}	0.81 ± 0.01			

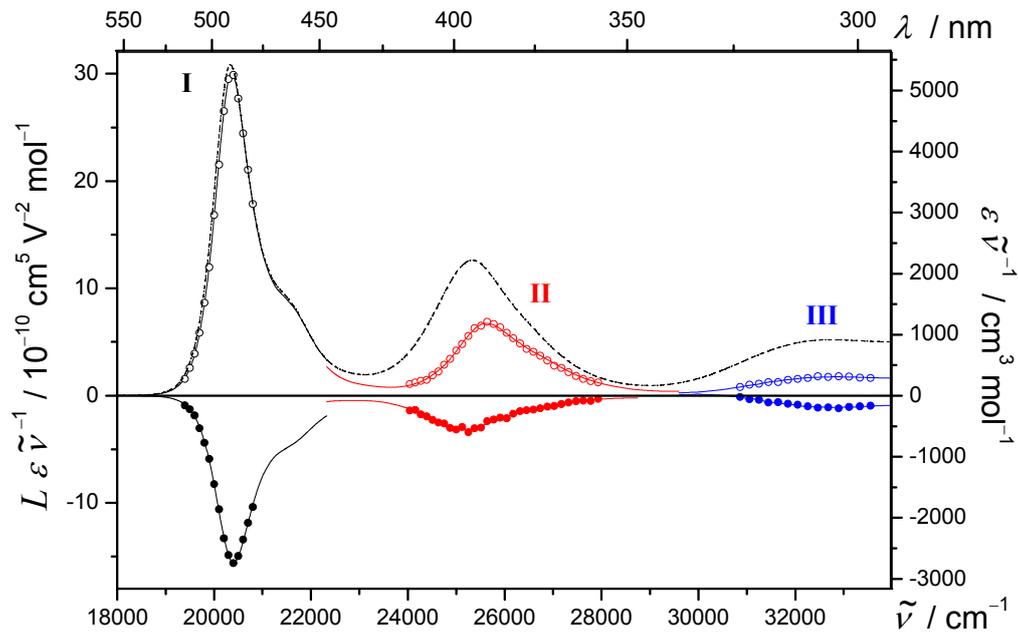


Abb. 7-170: UV/VIS- (----) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Komplexes $3 \cdots 1$ und ihre multilinearen Regressionen (Bande I: —; Bande II: —; Bande III: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

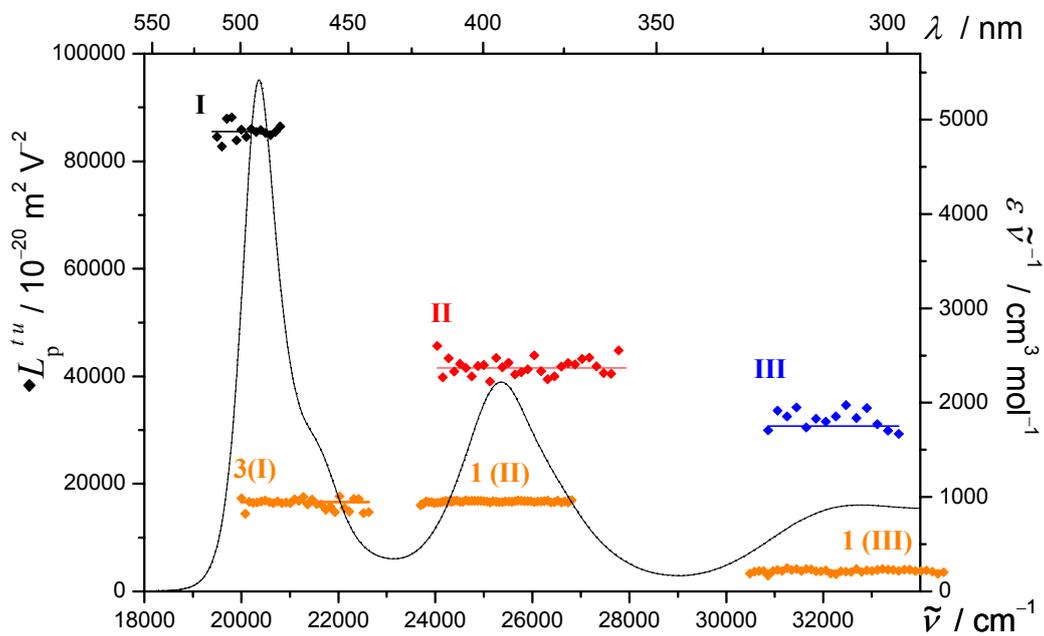


Abb. 7-171: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) des Komplexes $3 \cdots 1$ und $(E - 6D)$ (Bande I: —; Bande II: —; Bande III: —) im Vergleich mit den Werten der einzelnen Bausteine **3** und **1** des Komplexes (\blacklozenge ; —), gemessen in Toluol bei 298 K.

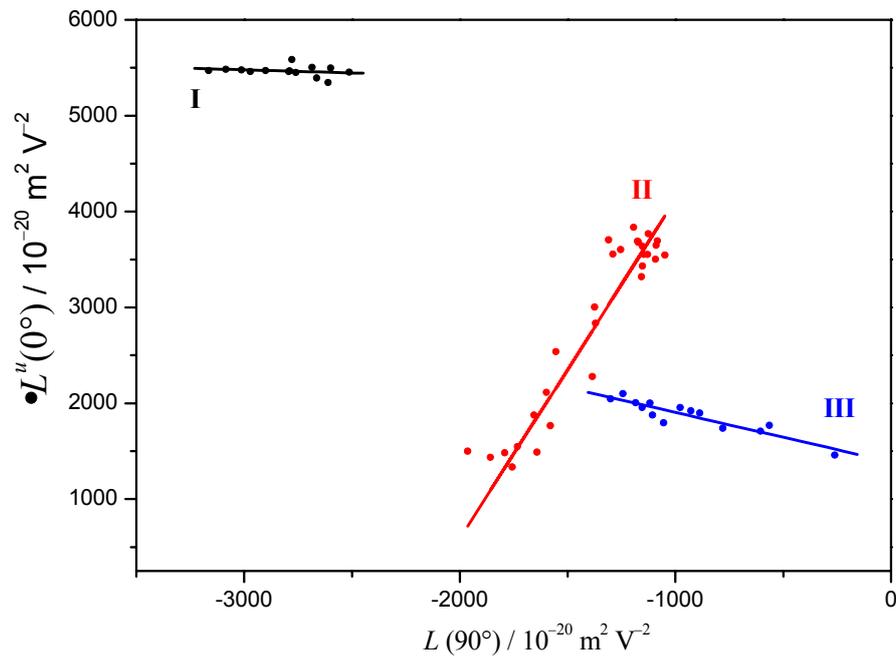


Abb. 7-172: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Komplexes **3·1** unterteilt in die einzelnen Chromophore (Bande **I**: —; Bande **II**: —; Bande **III**: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-36: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **3··1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	3··1		
X : Y	1:1		
Bande	I	II	III
λ_{ag}	491.0	393.9	
$\tilde{\nu}$	20366.6	25387.2	
ε	11044.4	5629.3	
μ_{ag}	27.3	24.0	
<i>D</i>	534 ± 659	21 ± 107	-289 ± 189
<i>E</i>	88919 ± 3952	41650 ± 643	28971 ± 1134
<i>F</i>	284 ± 1307	-3464 ± 273	3616 ± 1167
<i>G</i>	-654 ± 1307	-3802 ± 273	-4582 ± 1167
<i>H</i>	-2484 ± 1068	162 ± 783	8835 ± 7378
<i>I</i>	-3066 ± 1068	201 ± 783	-8900 ± 7378
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	58.4 ± 0.2	40.6 ± 0.6	34.9 ± 1.4
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	57.8 ± 0.3	23.4 ± 1.3	32.2 ± 0.1
$\Delta\mu^{\parallel}$	-0.6 ± 0.3	-17.2 ± 1.3	-2.7 ± 0.1
c^2	0.506 ± 0.002	-	-
$V^{F,G}$	-0.84 ± 4.10	3.54 ± 1.01	-0.47 ± 0.34
$Q^{F,G}$	-2.30 ± 4.59	1.10 ± 0.38	-1.27 ± 0.06
$V^{L0/L90}$	-0.06 ± 0.07	3.19 ± 0.21	-0.52 ± 0.06
$Q^{L0/L90}$	-0.58 ± 0.02	1.04 ± 0.08	-1.38 ± 0.02
$W^{L0/L90}$	5280.0 ± 216.9	7243.3 ± 293.8	1386.4 ± 63.3
$\delta\alpha_0$	36.7 ± 0.01		
β_0	-1.6 ± 8.25		
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-96.0 ± 481.7		
FOM^{Kerr}	0.51 ± 0.63		

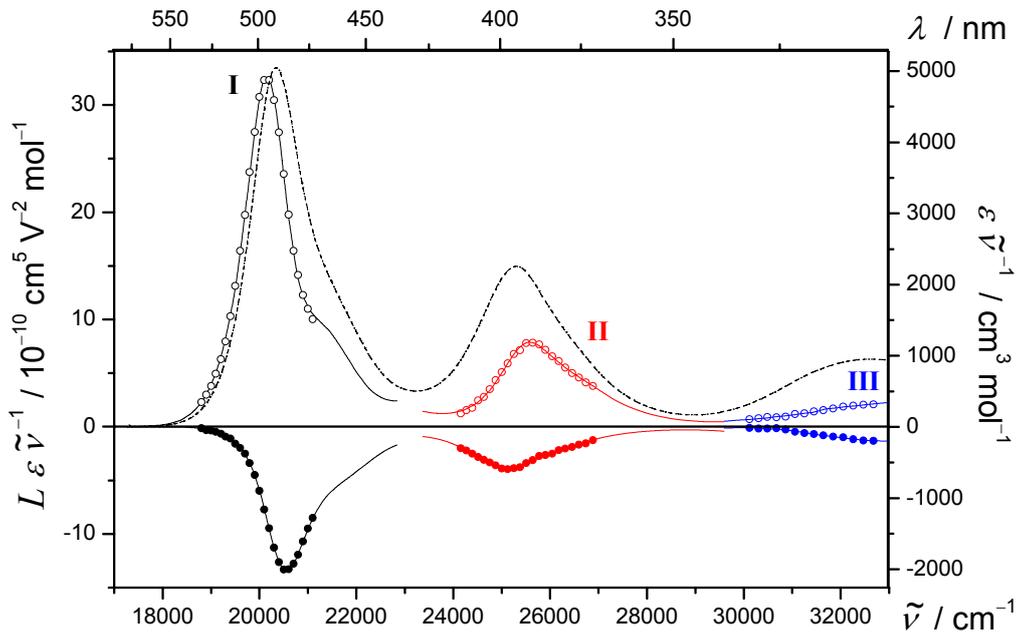


Abb. 7-173: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Komplex $4 \cdot 1$ und ihre multilinenaren Regressionen (Bande I: —; Bande II: —; Bande III: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

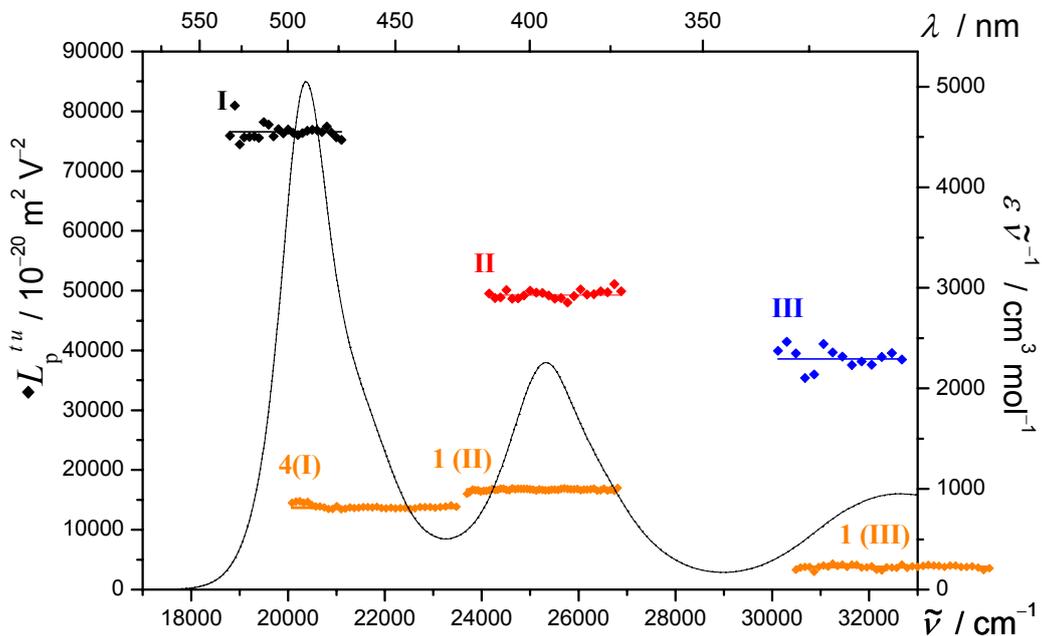


Abb. 7-174: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (◆) des Komplex $4 \cdot 1$ und ($E - 6D$) (Bande I: —; Bande II: —; Bande III: —) im Vergleich mit den Werten der einzelnen Bausteine **4** und **1** des Komplexes (◆; —), gemessen in Toluol bei 298 K.

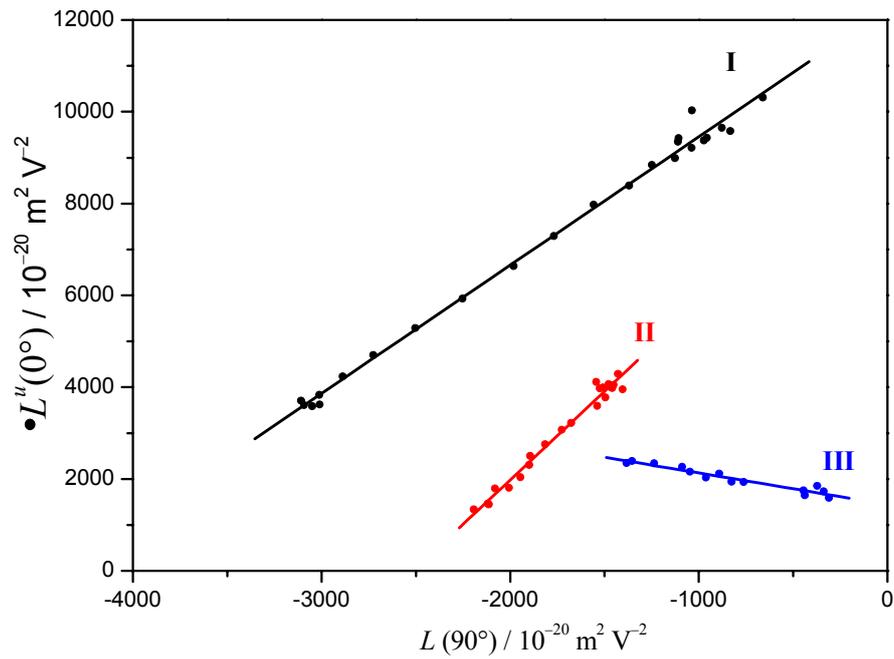


Abb. 7-175: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L_0/L_{90}}$ (—) des Komplexes $4 \cdots 1$ unterteilt in die einzelnen Chromophore (Bande I: —; Bande II: —; Bande III: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-37: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **4••1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	4••1		
X : Y	1:1		
Bande	I	II	III
λ_{ag}	490.4	394.5	
$\tilde{\nu}$	20391.5	25348.5	
ε	10293.4	5718.1	
μ_{ag}	30.8	24.3	
D	531 ± 79	-267 ± 107	-320 ± 371
E	79742 ± 476	47665 ± 642	36678 ± 2229
F	5884 ± 129	-3993 ± 281	3140 ± 1491
G	5634 ± 129	-4559 ± 281	-5960 ± 1491
H	-541 ± 229	-544 ± 794	6312 ± 6824
I	-846 ± 229	-441 ± 794	10513 ± 6824
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	55.2 ± 0.3	44.2 ± 0.6	39.2 ± 2.4
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	75.0 ± 0.4	25.4 ± 1.2	32.1 ± 0.8
$\Delta\mu^{\parallel}$	19.9 ± 0.4	-18.9 ± 1.2	-7.1 ± 0.8
c^2	0.346 ± 0.002	-	-
$V^{F,G}$	2.80 ± 0.20	3.83 ± 1.02	-0.72 ± 0.45
$Q^{F,G}$	0.96 ± 0.08	1.14 ± 0.38	-1.90 ± 0.32
$W^{E,D,F,G}$	12260	9612.2	1412.5
$V^{L0/L90}$	2.80 ± 0.05	3.86 ± 0.13	-0.69 ± 0.05
$Q^{L0/L90}$	0.96 ± 0.02	1.15 ± 0.05	-1.82 ± 0.03
$W^{L0/L90}$	12253 ± 95.3	9698.9 ± 216.3	1444.7 ± 47.1
$\delta\alpha_0$	46.8 ± 0.01		
β_0	69.0 ± 1.13		
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	3802.8 ± 60.9		
FOM^{Kerr}	0.62 ± 0.76		

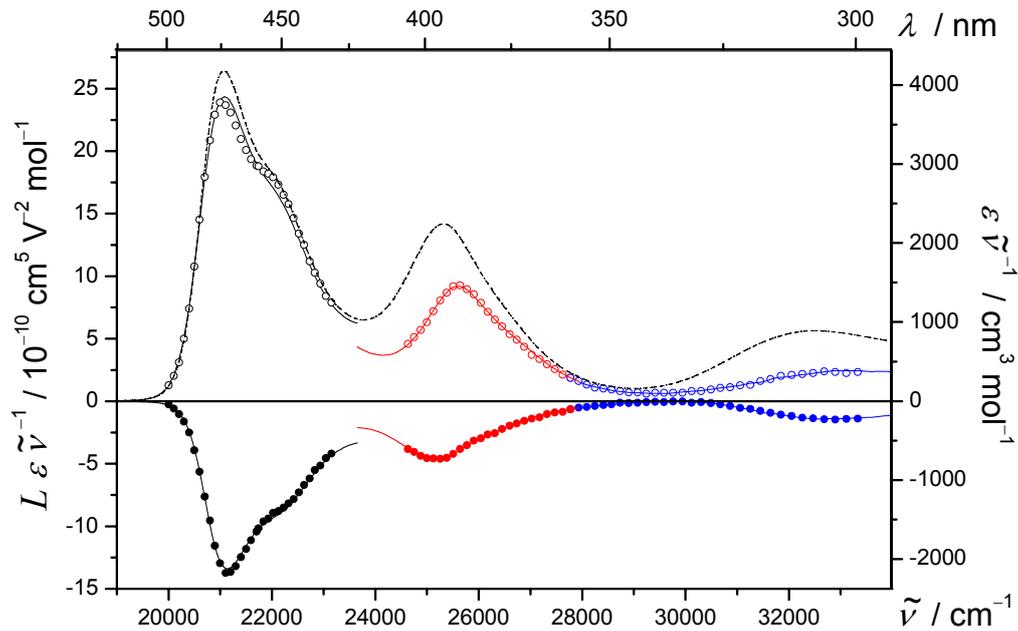


Abb. 7-176: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Komplex **13**...**1** und ihre multilinearen Regressionen (Bande I: —; Bande II: —; Bande III: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

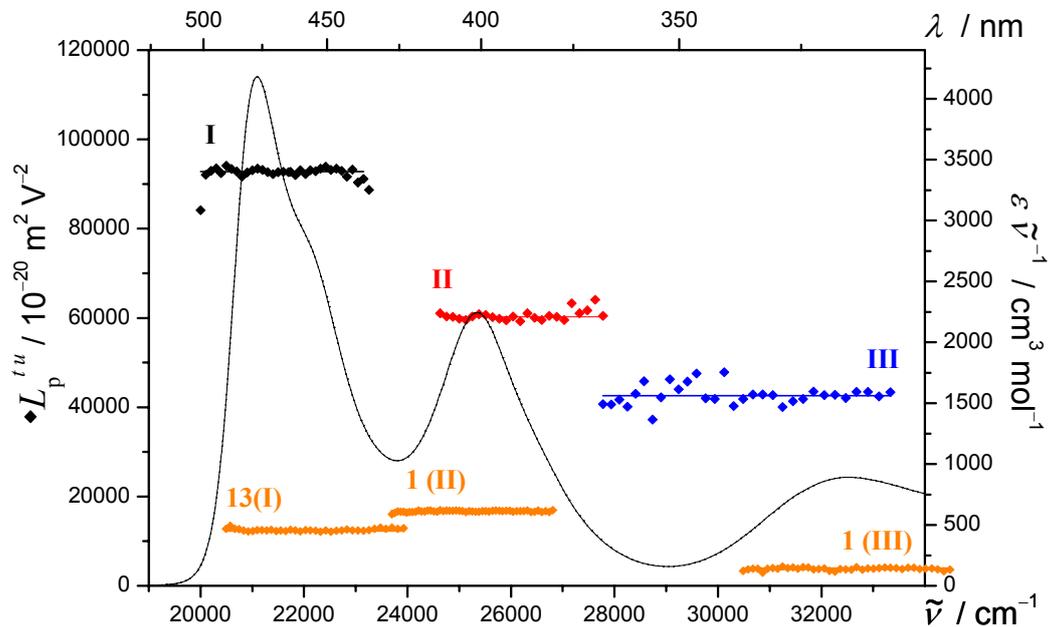


Abb. 7-177: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) des Komplex **13**...**1** und ($E-6D$) (Bande I: —; Bande II: —; Bande III: —) im Vergleich mit den Werten der einzelnen Bausteine **13** und **1** des Komplexes (\blacklozenge ; —), gemessen in Toluol bei 298 K.

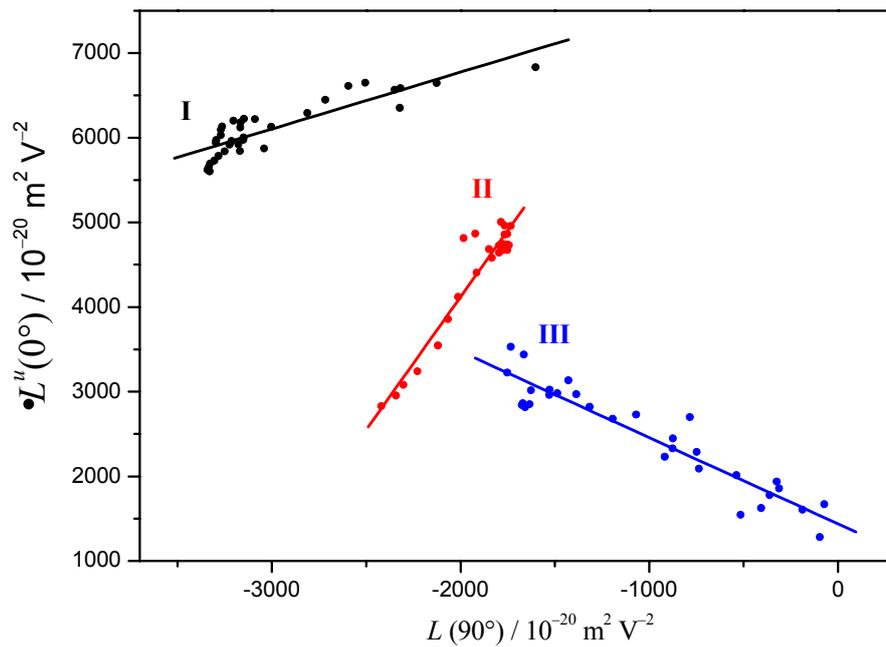


Abb. 7-178: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Komplexes **13...1** unterteilt in die einzelnen Chromophore (Bande **I**: —; Bande **II**: —; Bande **III**: —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-38: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **13...1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	13...1		
X : Y	1:1		
Bande	I	II	III
λ_{ag}	473.9	394.1	
$\tilde{\nu}$	21101.5	25374.3	
ε	8821.5	5689.5	
μ_{ag}	29.6	24.0	
D	-362 ± 190	-252 ± 100	-13 ± 137
E	90598 ± 1138	58718 ± 598	42512 ± 819
F	1130 ± 361	-4074 ± 286	2178 ± 714
G	347 ± 361	-4257 ± 286	-6138 ± 714
H	454 ± 536	-287 ± 777	15442 ± 2457
I	598 ± 536	843 ± 777	11047 ± 2457
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	60.7 ± 0.8	48.9 ± 0.5	41.1 ± 0.8
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	63.1 ± 1.6	32.3 ± 1.1	31.8 ± 1.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	2.4 ± 1.6	-16.6 ± 1.1	-9.3 ± 1.0
c^2	0.480 ± 0.007	-	-
$V^{F,G}$	0.95 ± 0.73	3.23 ± 0.79	-0.96 ± 0.27
$Q^{F,G}$	0.31 ± 0.32	1.04 ± 0.31	-2.82 ± 0.47
$W^{E,D,F,G}$	8984.1 ±	10519 ±	1463.1 ±
$V^{L0/L90}$	0.67 ± 0.07	3.14 ± 0.21	-1.02 ± 0.07
$Q^{L0/L90}$	0.13 ± 0.03	1.03 ± 0.08	-3.10 ± 0.15
$W^{L0/L90}$	8116.6 ± 201.3	10400 ± 401.2	1438.2 ± 79.3
$\delta\alpha_0$	41.8 ± 0.01		
β_0	7.1 ± 2.44		
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	430.0 ± 147.2		
FOM^{Kerr}	0.66 ± 0.75		

Tabelle 7-39: Dipolmomente des Grundzustands μ_g^{\parallel} aus der Analyse der EOA-Spektren der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Rezeptor **1** (1:1) jeweils nach Bande **I**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K, Bande I	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\mu_g^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{1})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu_g$ / 10^{-30} C m
2	45.3 ± 0.2	88.5 ± 0.2	43.2
3	25.7 ± 0.3	58.4 ± 0.2	32.7
4	23.3 ± 0.4	55.2 ± 0.3	31.9
13	22.2 ± 0.2	60.7 ± 0.8	38.5
5	31.5 ± 0.1	62.7 ^{*)} ± 0.5	31.2
6	34.4 ± 0.1	67.9 ^{*)} ± 0.8	33.5

^{*)}Nach Bandentrennung Methode **B**

Tabelle 7-40: Dipoldifferenz ($\Delta\mu^{\parallel}$) aus der Analyse der EOAM der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** im Vergleich zu ihren Assoziaten mit dem Rezeptor **1** (1:1) jeweils nach Bande **I**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K, Bande I	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\mu^{\parallel}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{1})$ / 10^{-30} C m	$\Delta\Delta\mu$ / 10^{-30} C m
2	-13.0 ± 0.2	-21.9 ± 0.2	-8.9
3	6.2 ± 0.3	-0.6 ± 0.3	-6.8
4	23.4 ± 0.7	19.9 ± 0.4	-3.5
13	7.2 ± 0.2	2.4 ± 1.6	-4.8
5	-10.9 ± 0.2	-14.9 ^{*)} ± 0.7	-4.0
6	-11.9 ± 0.2	-14.3 ^{*)} ± 1.4	-2.4

^{*)}Nach Bandentrennung Methode **B**

Tabelle 7-41: Steigungen $V^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **1**(1:1) jeweils nach Bande **I**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K, Bande I	$V^{L0/L90}(\mathbf{X})$ / 1	$V^{L0/L90}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{1})$ / 1
2	3.43 ± 0.01	3.28 ± 0.01
3	2.49 ± 0.10	-0.06 ± 0.07
4	2.80 ± 0.01	2.80 ± 0.05
13	2.57 ± 0.01	0.67 ± 0.07
5	3.05 ± 0.01	2.50 ^{*)} ± 0.60
6	3.34 ± 0.01	2.09 ^{*)} ± 0.41

*) Nach Bandentrennung Methode **B****Tabelle 7-42:** Parameter $Q^{L0/L90}$ der Gast-Moleküle **2, 3, 4, 5, 6** und **13** und ihrer Assoziates mit dem Rezeptor **1**(1:1) jeweils nach Bande **I**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Toluol 298 K, Bande I	$Q^{L0/L90}(\mathbf{X})$ / 1	$Q^{L0/L90}(\mathbf{X}\cdots\mathbf{1})$ / 1
2	1.08 ± 0.01	1.05 ± 0.00
3	0.89 ± 0.04	-0.58 ± 0.02
4	0.96 ± 0.01	0.96 ± 0.02
13	0.91 ± 0.01	0.13 ± 0.03
5	1.01 ± 0.01	1.09 ^{*)} ± 0.23
6	1.06 ± 0.01	0.78 ^{*)} ± 0.18

*) Nach Bandentrennung Methode **B**

7.5.13.8 Gast-Molekül **2** mit Rezeptor **17**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.5.1, S. 466.

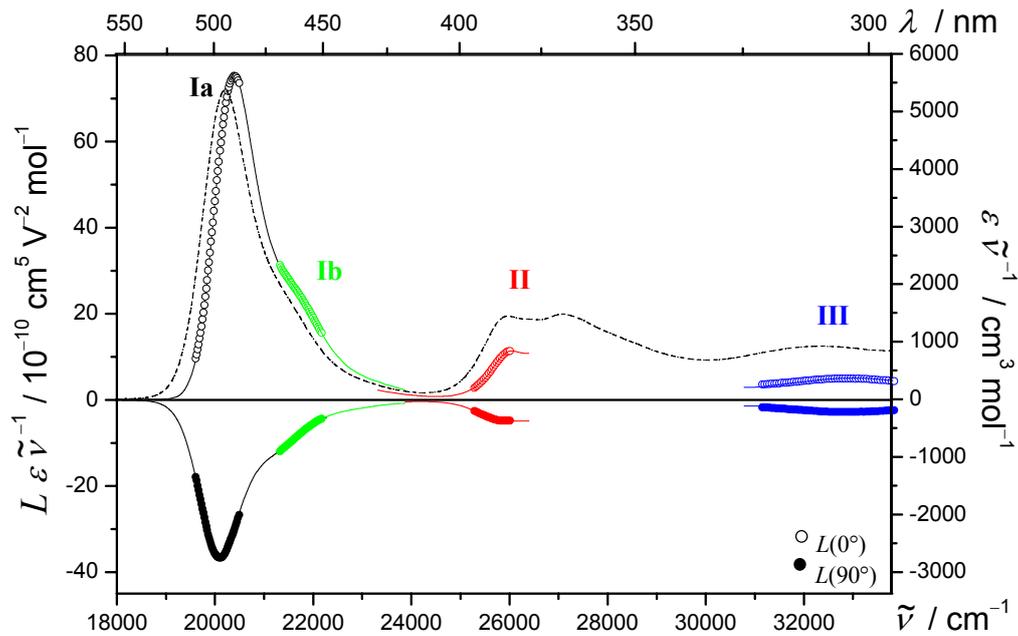


Abb. 7-179: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Komplex **2**...**17** und ihre multiliniaren Regressionen (Bande **Ia**:—; Bande **Ib**:—; Bande **II**:—; Bande **III**:—), gemessen in Toluol bei 298 K.

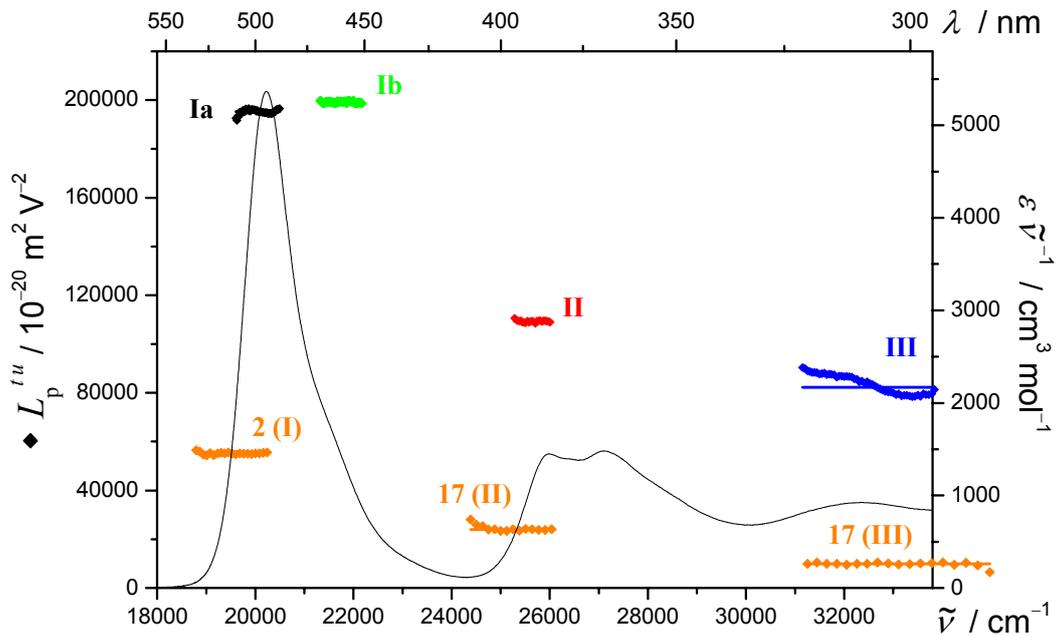


Abb. 7-180: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination $L_p^{t,u}$ (◆) des Komplexes 2...17 und ($E-6D$) (Bande Ia:—; Bande Ib:—; Bande II:—; Bande III:—) im Vergleich mit den Werten der einzelnen Bausteine 2 und 17 des Komplexes (◆; —), gemessen in Toluol bei 298 K.

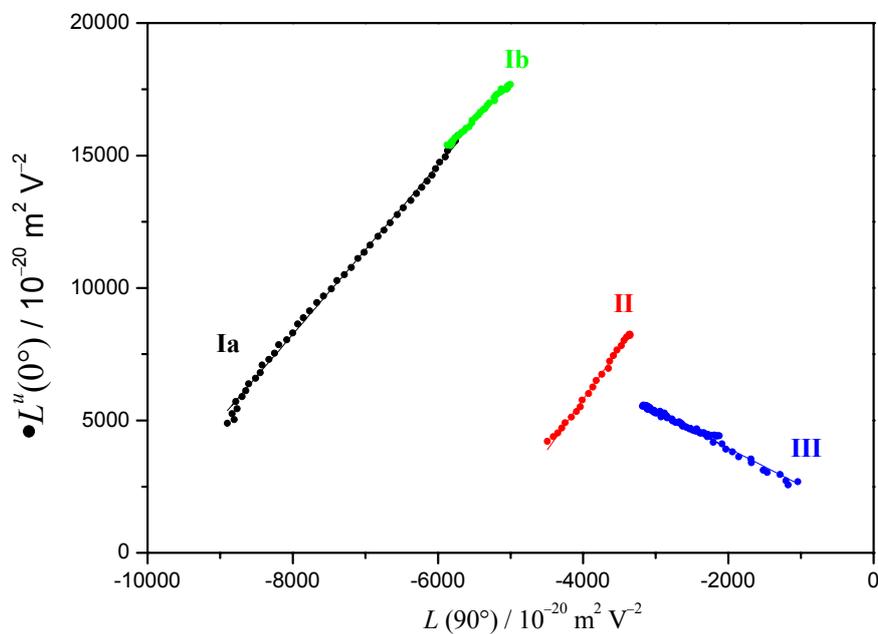


Abb. 7-181: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) des Komplexes 2...17 unterteilt in die einzelnen Chromophore (Bande Ia:—; Bande Ib:—; Bande II:—; Bande III:—), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-43: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates 2...17, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2...17			
Bande	Ia	Ib	II	III
λ_{ag}	494.0		368.8	308.0
$\tilde{\nu}$	20242.9		27115.0	32467.5
ε	10860.1		4017.6	2993.6
μ_{ag}	30.1		23.5	18.0
<i>D</i>	286 ± 80	-1823 ± 209	634 ± 224	-568 ± 209
<i>E</i>	197008 ± 477	188272 ± 1251	113093 ± 1344	78859 ± 1251
<i>F</i>	-9016 ± 73	-15498 ± 481	-3387 ± 281	5372 ± 2858
<i>G</i>	-9354 ± 73	-14768 ± 481	-3894 ± 281	-33966 ± 2858
<i>H</i>	839 ± 154	-2444 ± 891	-1346 ± 368	-947 ± 5617
<i>I</i>	710 ± 154	-2085 ± 891	-426 ± 368	8953 ± 5617
μ_g^{\parallel}	88.1 ± 0.2	89.0 ± 0.4	65.9 ± 0.6	57.2 ± 0.6
μ_a^{\parallel}	68.0 ± 0.2	55.5 ± 0.9	55.4 ± 0.9	8.2 ± 7.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	-20.1 ± 0.1	-33.4 ± 0.8	-10.5 ± 0.6	-48.9 ± 6.9
c^2	0.658 ± 0.001	-	-	-
$V^{F,G}$	3.19 ± 0.09	2.78 ± 0.28	3.88 ± 1.23	-1.40 ± 0.28
$Q^{F,G}$	1.04 ± 0.03	0.95 ± 0.11	1.15 ± 0.45	-6.32 ± 2.49
$V^{L0/L90}$	3.24 ± 0.03	2.75 ± 0.03	3.74 ± 0.06	-1.40 ± 0.02
$Q^{L0/L90}$	1.05 ± 0.01	0.95 ± 0.01	1.13 ± 0.02	-6.33 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	34091 ± 183	34041 ± 174	20799 ± 215	1149 ± 52
$\delta\alpha_0$	45.0 ± 0.01			
β_0	-67.4 ± 0.39			
$\mu_g\beta_0$	-5937 ± 33.4			
FOM^{Kerr}	1.16 ± 0.01			

7.5.13.9 Gast-Molekül **6** mit Rezeptor **1** – Bandentrennungen

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.2, S. 489ff.

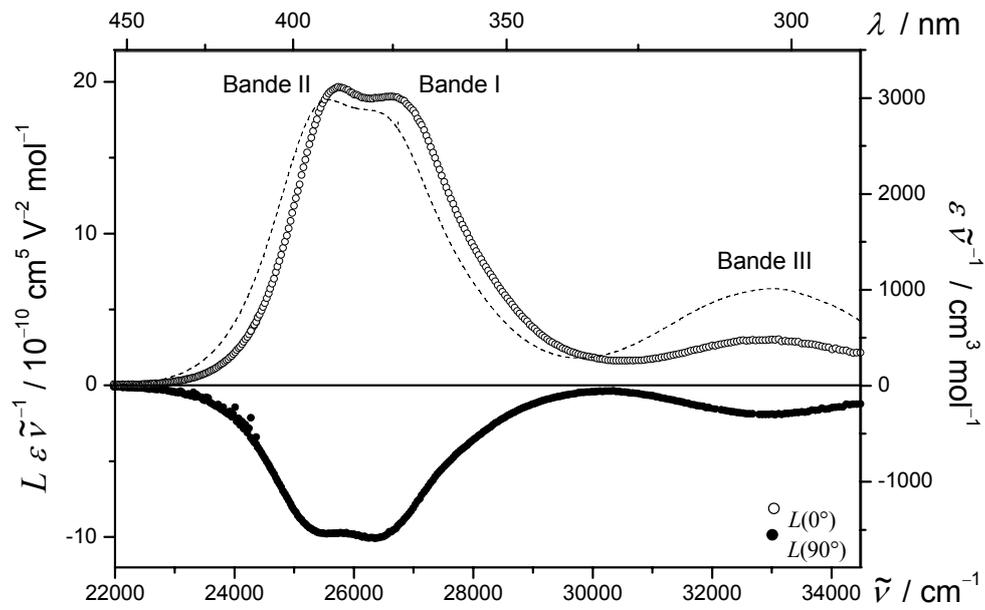


Abb. 7-182: UV/VIS- (----) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Komplex **6**·**1**, gemessen in Toluol bei 298 K.

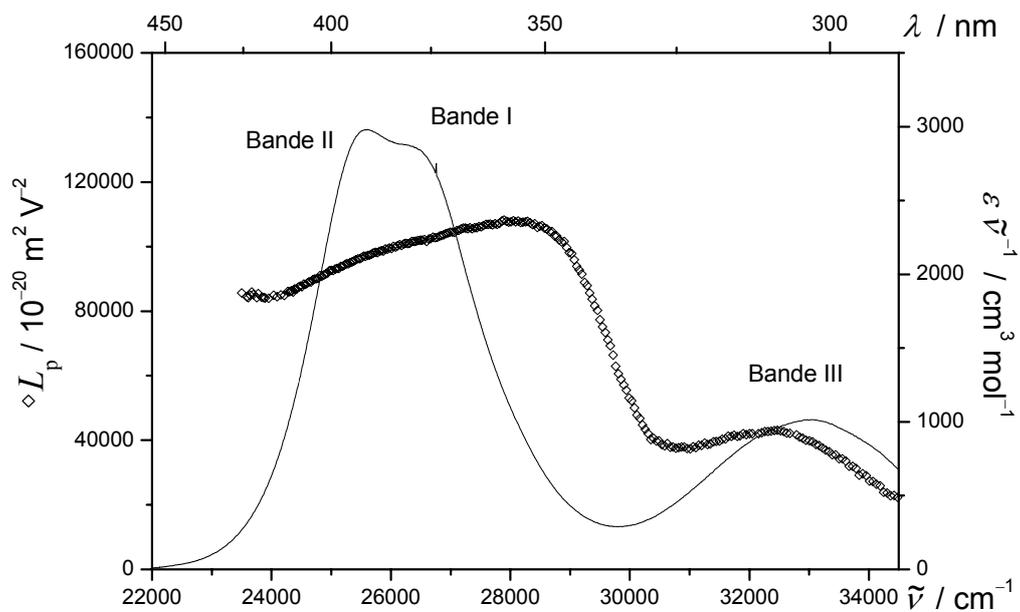


Abb. 7-183: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination L_p (\diamond) des Komplex **6**·**1** und (**E** - **6D**), gemessen in Toluol bei 298 K.

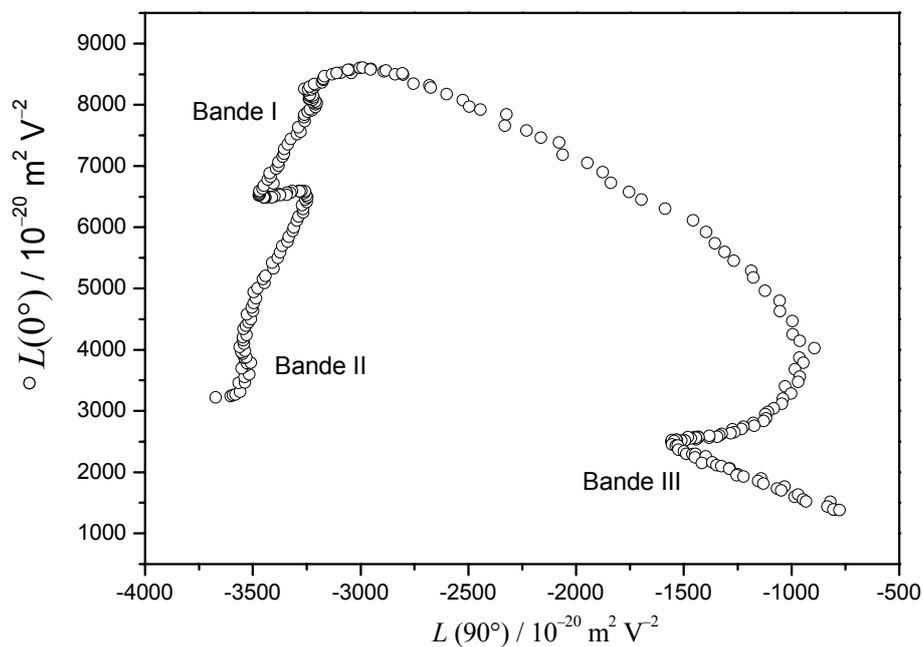


Abb. 7-184: Auftragung von $L(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (O) des Komplexes $6 \cdot 1$, gemessen in Toluol bei 298 K.

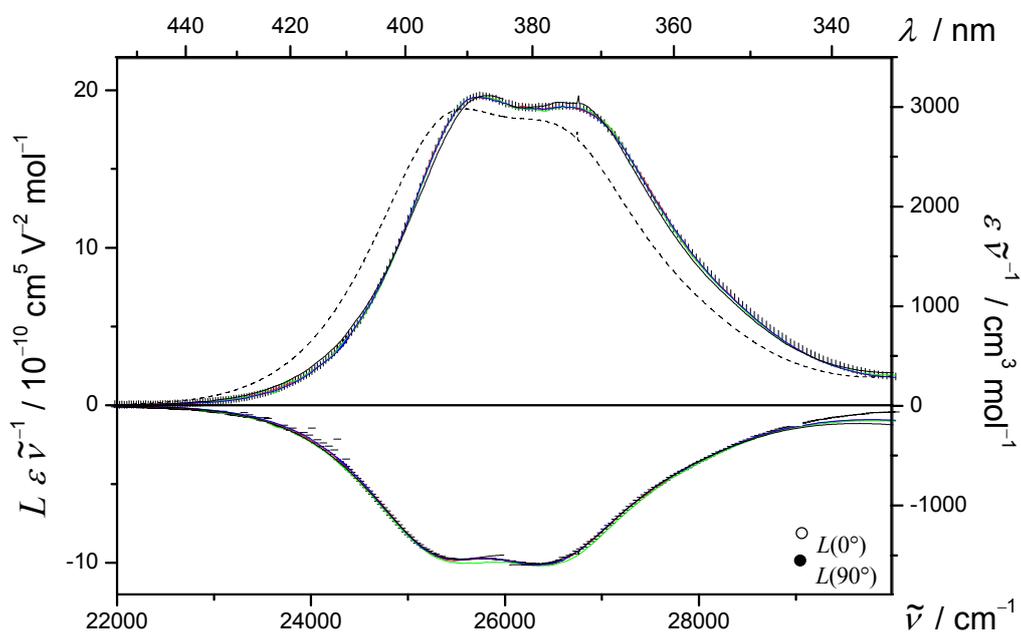


Abb. 7-185: UV/VIS- (---) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: | ; 90° : -) des Komplexes $6 \cdot 1$ und ihre multilinenen Regressionen nach Bandentrennung **A** (—), **B** (—), **C** (—) und **D** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

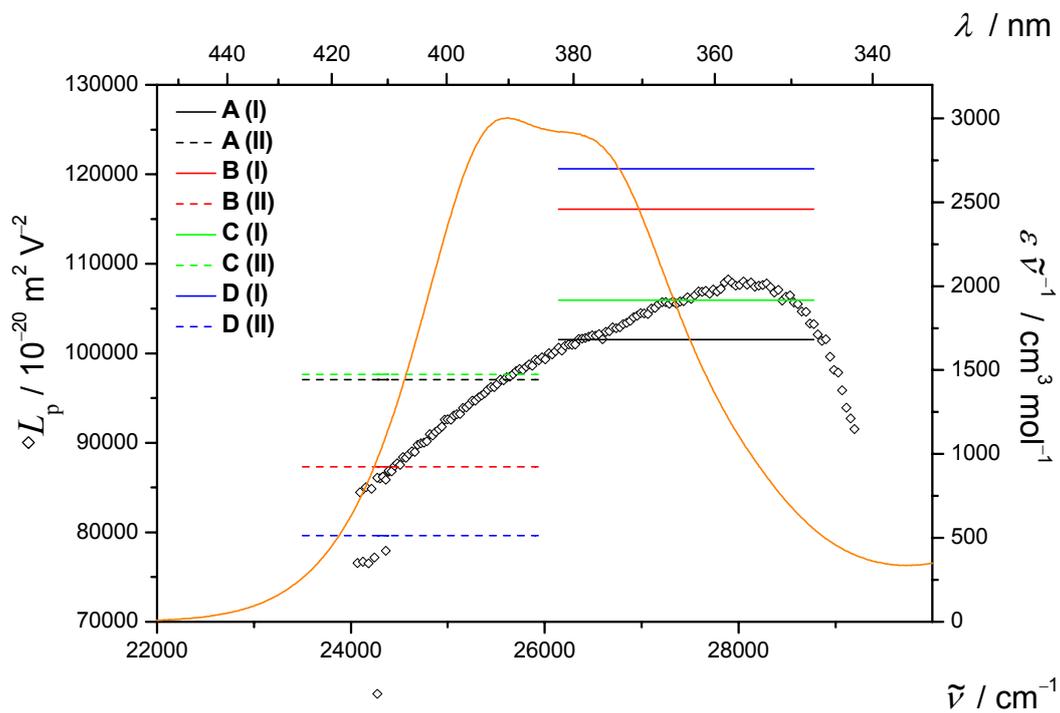


Abb. 7-186: UV/VIS-Spektrum (—), Linearcombination L_p (\diamond) des Komplex **6**...**1** und die Werte $(E^i - 6D^i)$ der Banden **I** (—) und **II** (---) nach Bandentrennung **A** (—, ---), **B** (—, ---), **C** (—, ---) und **D** (—, ---), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-44: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **6·1**, gemessen in Toluol bei 298 K nach Methode A der Bandentrennung.

Methode	A		
Substanz	6·1		
X:Y	1:1		
Bande	I	II	III
<i>D</i>	-462 ± 127	-55 ± 47	-746 ± 113
<i>E</i>	98752 ± 764	96738 ± 285	44020 ± 680
<i>F</i>	-4831 ± 373	-4466 ± 87	-468 ± 446
<i>G</i>	-6592 ± 373	-6398 ± 87	2141 ± 446
<i>H</i>	1625 ± 767	-237 ± 255	1255 ± 2690
<i>I</i>	2210 ± 767	-426 ± 255	1573 ± 2690
μ_g^{\parallel}	63.5 ± 0.3	62.1 ± 0.1	43.9 ± 0.4
μ_a^{\parallel}	46.0 ± 0.9	45.2 ± 0.2	47.7 ± 1.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	-17.5 ± 0.8	-16.9 ± 0.2	3.8 ± 1.4
$V^{F,G}$	5.87 ± 2.26	6.81 ± 0.74	-1.24 ± 0.62
$Q^{F,G}$	1.36 ± 0.68	1.43 ± 0.20	-4.58 ± 2.90
α_I^{\parallel}	0.0 ±	9.8 ±	36.2 ±

Tabelle 7-45: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **6··1**, gemessen in Toluol bei 298 K nach Methode **B** und **C** der Bandentrennung.

Methode Substanz X:Y Bande	B 6··1 1:1		C 6··1 1:1	
	I	II	I	II
λ_{ag}	373.4	393.6	374.7	394.1
$\tilde{\nu}$	26780.9	25406.5	26688.0	25374.3
ε	5004.7	6375.1	5018.9	6120.6
I_A	448.2	558.1	441.6	558.0
μ_{ag}	21.4	23.9	21.2	23.9
<i>D</i>	-820 ± 272	221 ± 223	-141 ± 314	-652 ± 262
<i>E</i>	111172 ± 1287	88629 ± 1056	105082 ± 1605	93709 ± 1340
<i>F</i>	-5595 ± 442	-4837 ± 301	-3885 ± 459	-4099 ± 325
<i>G</i>	-4356 ± 348	-5136 ± 238	-6162 ± 391	-6297 ± 277
<i>H</i>	1479 ± 516	563 ± 397	2645 ± 609	-678 ± 391
<i>I</i>	3948 ± 407	-2323 ± 313	2263 ± 519	-744 ± 334
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	67.9 ± 0.8	58.9 ± 0.7	64.9 ± 1.0	62.3 ± 0.9
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	53.6 ± 1.1	42.6 ± 0.9	49.9 ± 1.4	45.9 ± 1.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	-14.3 ± 1.1	-16.3 ± 0.9	-15.0 ± 1.4	-16.3 ± 1.0
$V^{F,G}$	2.09 ± 0.41	3.33 ± 0.65	10.08 ± 8.42	8.78 ± 4.40
$Q^{F,G}$	0.78 ± 0.18	1.06 ± 0.25	1.59 ± 1.04	1.54 ± 1.08
$\alpha^{F,G}$	28.1	-	-	-
$\alpha_{\text{I}}^{\parallel}$	0.0	24.0	0.0	13.2

Tabelle 7-46: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **6··1**, gemessen in Toluol bei 298 K nach Methode **D** der Bandentrennung.

Methode	D	
Substanz	6··1	
X:Y	1:1	
Bande	I	II
λ_{ag}	373.8	393.5
$\tilde{\nu}$	26752.3	25413.0
ε	4297.9	6048.1
I_{A}	426.1	612.3
μ_{ag}	20.9	25.0
D	-1311 ± 268	539 ± 200
E	112752 ± 1195	82869 ± 888
F	-6241 ± 350	-4621 ± 195
G	-5035 ± 259	-5947 ± 144
H	1467 ± 558	506 ± 368
I	4810 ± 414	-2191 ± 273
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	69.2 ± 0.7	56.2 ± 0.6
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	53.2 ± 0.9	38.4 ± 0.6
$\Delta\mu^{\parallel}$	-16.1 ± 0.9	-17.9 ± 0.6
$V^{F,G}$	2.19 ± 0.30	5.01 ± 0.84
$Q^{F,G}$	0.81 ± 0.13	1.29 ± 0.27
$\alpha^{F,G}$	26.1	-
$\alpha_{\text{I}}^{\parallel}$	0.0	28.4

7.5.13.10 Gast-Molekül **5** mit Rezeptor **1** – Bandentrennungen

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.2, S. 489ff.

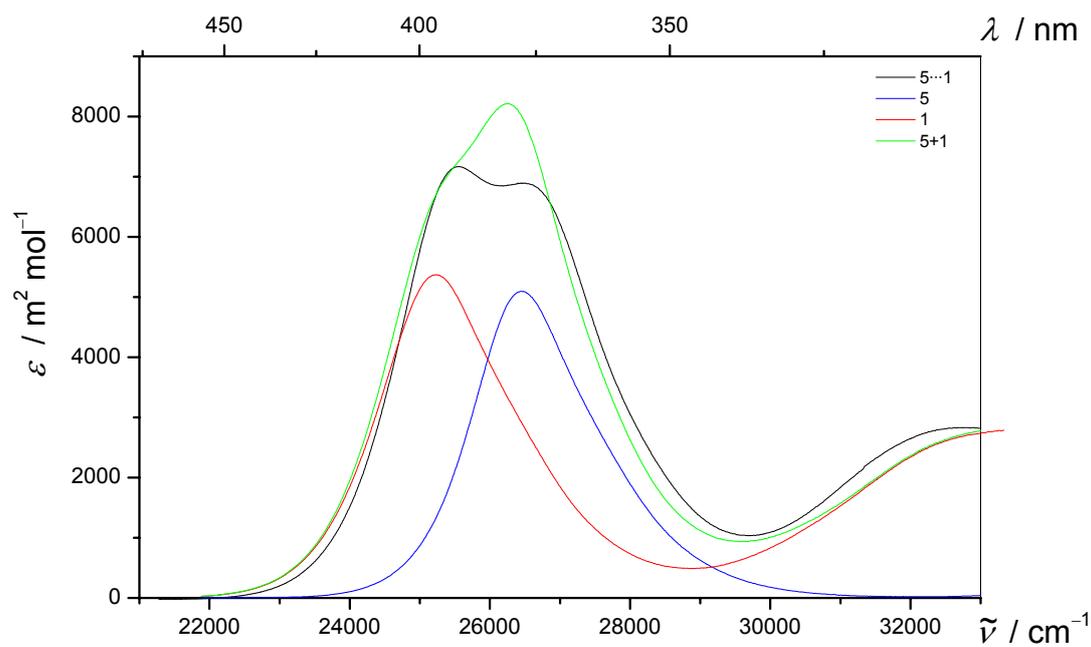


Abb. 7-187: UV/VIS-Spektren der Bande **I** des Gastes **5** (—) und die Banden **II** und **III** des Rezeptors **1** (—) sowie ihres Komplexes **5·1** (—), gemessen in Toluol bei 298 K. Die Summe der Spektren von Wirt und Gast sind zum Vergleich (—) ebenfalls dargestellt.

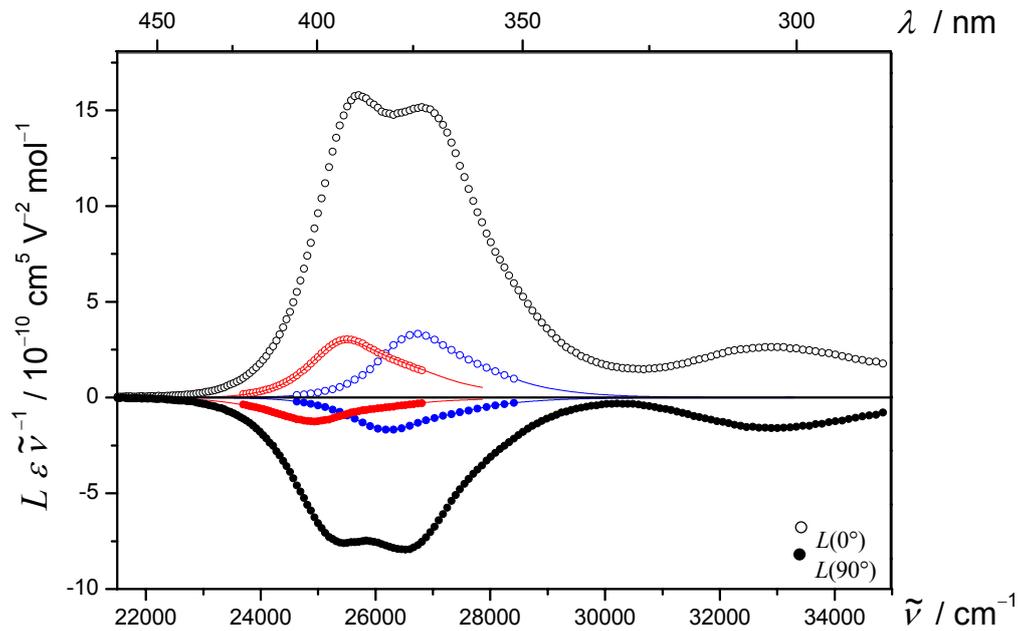


Abb. 7-188: EOA-Spektren des Komplexes $5 \cdots 1$ (\circ , \bullet), des Rezeptors 1 (\circ , \bullet) des Gast-Moleküles 5 (\circ , \bullet) und ihre multilinearen Regressionen (1 : —; 5 : —), gemessen in Toluol bei 298 K.

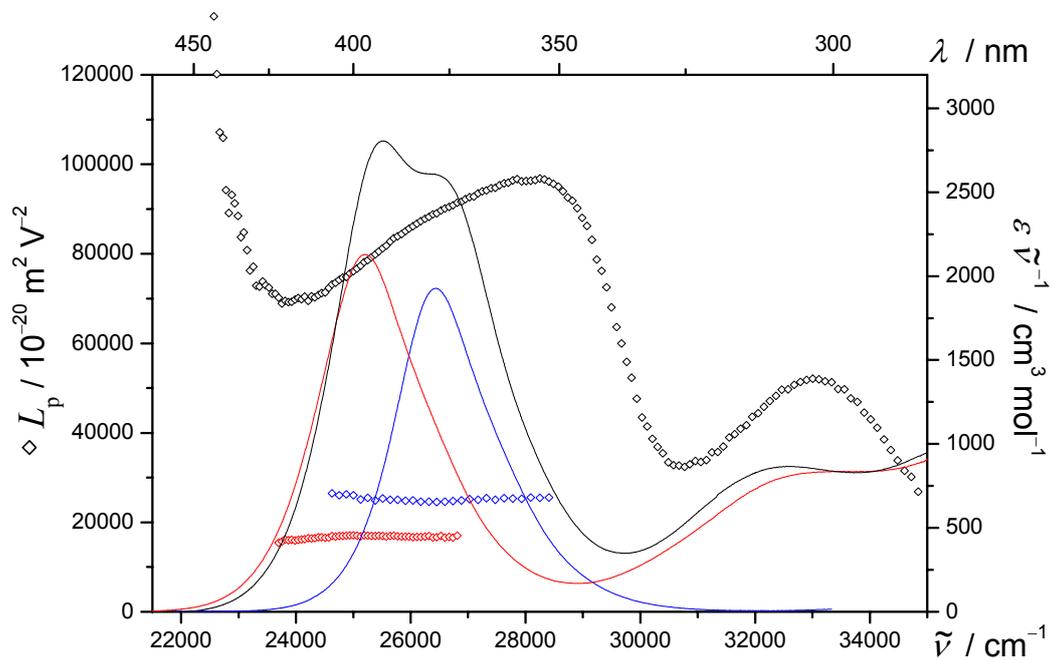


Abb. 7-189: UV/VIS-Spektrum (—) und Linearkombination L_p des Komplexes $5 \cdots 1$ (\diamond), des Rezeptors 1 (\diamond) und des Gast-Moleküles 5 (\diamond), gemessen in Toluol bei 298 K.

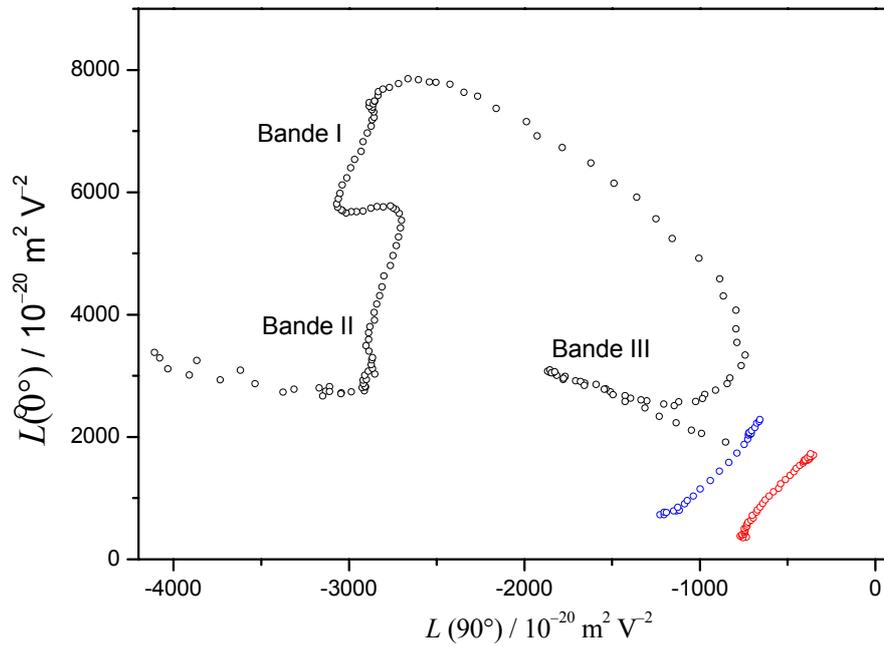


Abb. 7-190: Auftragung von $L(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ des Komplexes **5·1** (○) und seiner Komponenten **5** (○) und **1** (○), gemessen in Toluol bei 298 K.

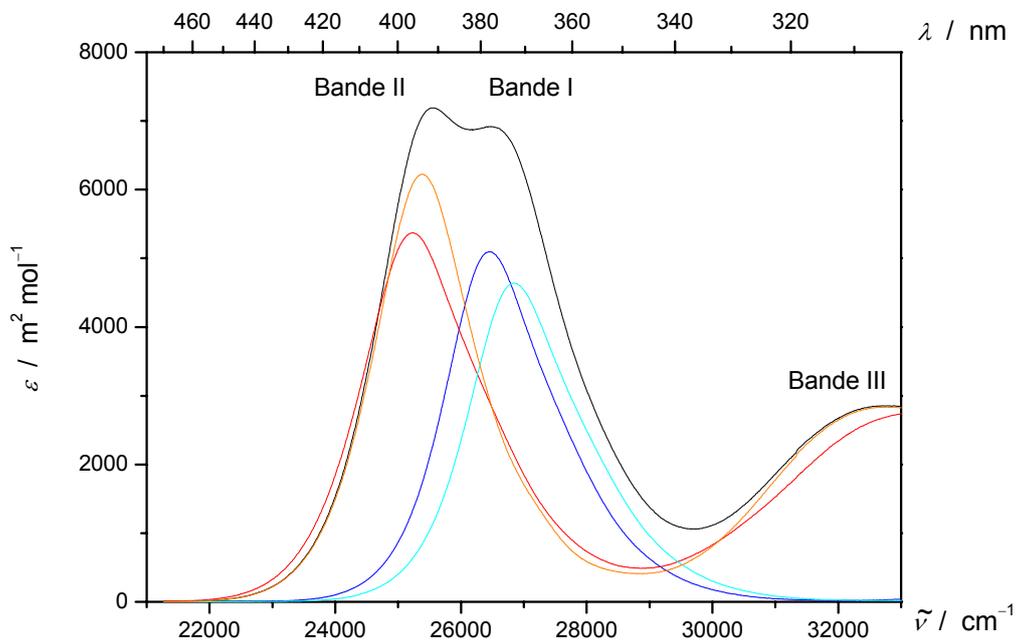


Abb. 7-191: Vergleich der UV/VIS-Spektren nach Bandentrennung **B** der Banden **I** (—) und **II** (—) des Assoziates **5·1** (—) sowie ihrer Komponenten **5** (—) und **1** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

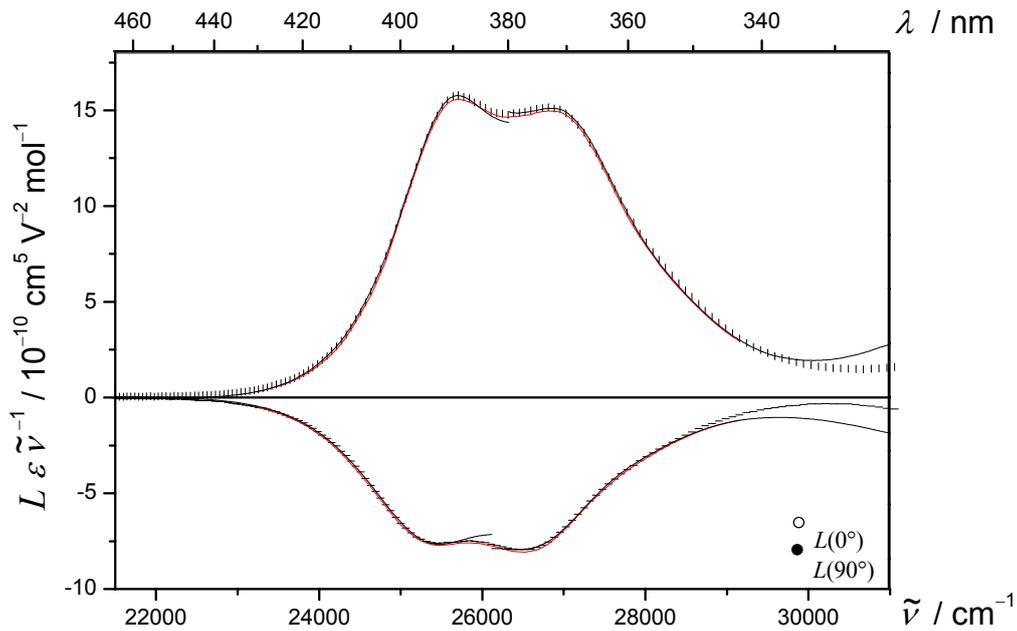


Abb. 7-192: UV/VIS- (----) und EOA-Spektrum ($\varphi = 0^\circ$: | ; 90° : —) des Komplex **5**·**1** und ihre multilinearen Regressionen nach Bandentrennung **A** (—) und **B** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

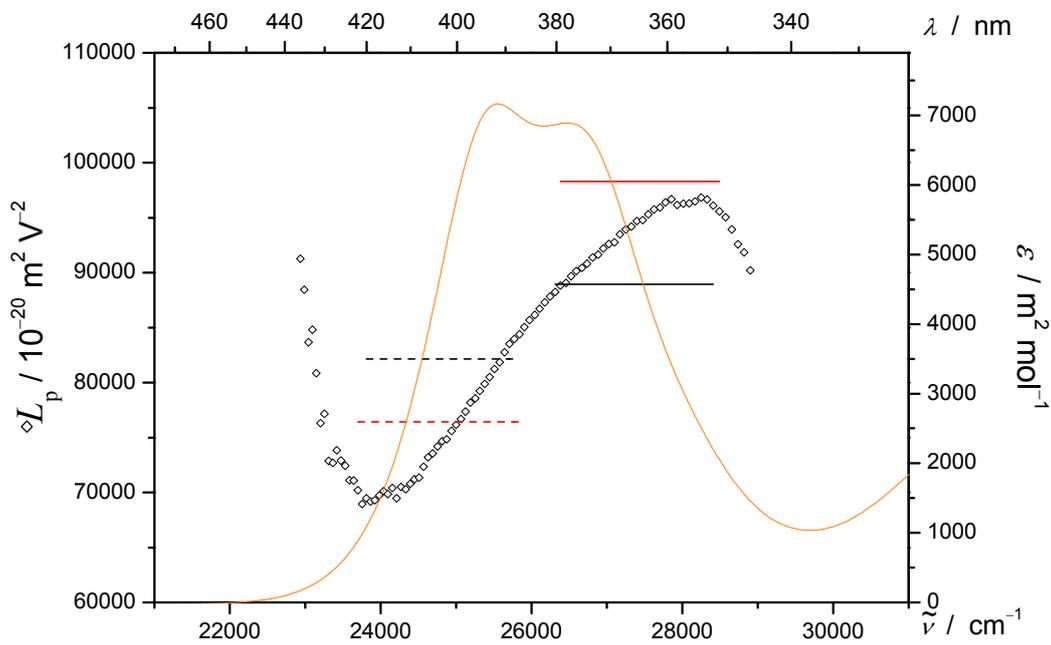


Abb. 7-193: UV/VIS-Spektrum (—), Linearkombination L_p (\diamond) des Komplex **5**·**1** und die Werte $(E^i - 6D^i)$ der Banden **I** (—) und **II** (----) nach Bandentrennung **A** (—, ----) und **B** (—, ----), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-47: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **5·1**, gemessen in Toluol bei 298 K nach Methode A der Bandentrennung.

Methode	A		
Substanz	5·1		
X:Y	1:1		
Bande	I	II	III
<i>D</i>	-378 ± 114	30 ± 50	-517 ± 51
<i>E</i>	86689 ± 683	82326 ± 299	45661 ± 306
<i>F</i>	-4627 ± 397	-3762 ± 115	4251 ± 1030
<i>G</i>	-7244 ± 397	-6335 ± 115	-10686 ± 1030
<i>H</i>	2199 ± 916	300 ± 272	2854 ± 2394
<i>I</i>	2458 ± 916	754 ± 272	-8864 ± 2394
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	59.5 ± 0.3	57.1 ± 0.1	44.0 ± 0.2
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	40.0 ± 1.0	40.1 ± 0.3	29.6 ± 3.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	-19.4 ± 0.9	-17.0 ± 0.3	-14.4 ± 3.3
$V^{F,G}$	9.51 ± 5.83	13.83 ± 4.12	-0.89 ± 0.21
$Q^{F,G}$	1.57 ± 1.30	1.68 ± 0.70	-2.51 ± 0.29
$\alpha_{\text{I}}^{\parallel}$	0.0 ±	13.1 ±	33.3 ±

Tabelle 7-48: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse des Assoziates **5...1**, gemessen in Toluol bei 298 K nach Methode **B** der Bandentrennung.

Methode	B	
Substanz	5...1	
X:Y	1:1	
Bande	I	II
λ_{ag}	372.7	393.9
$\tilde{\nu}$	26831.2	25387.2
ε	4638.4	6225.0
I_{A}	412.7	553.0
μ_{ag}	20.5	23.8
D	-494 ± 128	-84 ± 104
E	95321 ± 796	75912 ± 643
F	-4553 ± 211	-3990 ± 136
G	-4970 ± 218	-5275 ± 140
H	1810 ± 292	-99 ± 224
I	3166 ± 302	-707 ± 232
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	62.5 ± 0.5	55.1 ± 0.5
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	47.6 ± 0.7	38.8 ± 0.5
$\Delta\mu^{\parallel}$	-14.9 ± 0.7	-16.3 ± 0.5
$V^{F,G}$	3.50 ± 0.60	5.38 ± 0.87
$Q^{F,G}$	1.09 ± 0.23	1.32 ± 0.27
$\alpha_{\text{I}}^{\parallel}$	0.0 ±	22.7 ±

7.5.13.11 Analyse der Assoziante **X...1** im Rahmen des Vektormodells

Die Diskussion der Ergebnisse der Analysen der hier dargestellten Spektren befinden sich in Kapitel 4.7.5.3, S. 507ff.

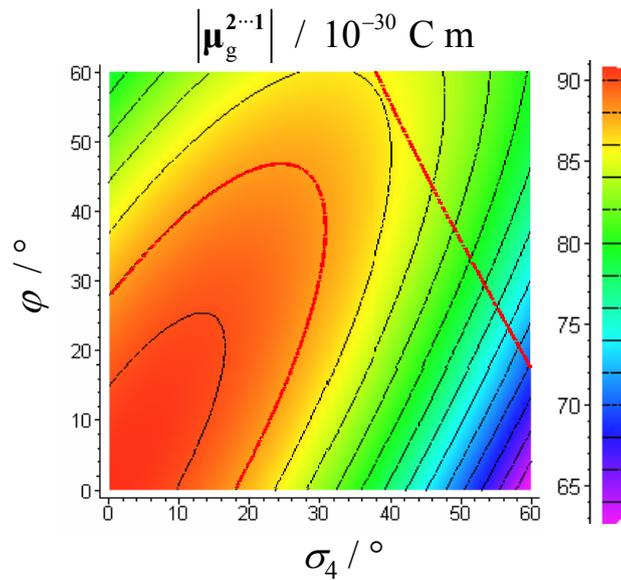


Abb. 7-194: Betrag von $\mu_g^{2\cdots 1} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes $2\cdots 1$ in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{2\cdots 1} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

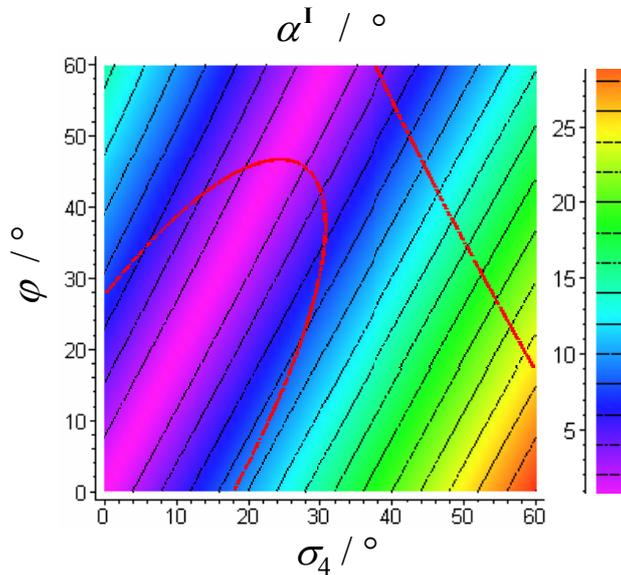


Abb. 7-195: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes $2\cdots 1$ in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

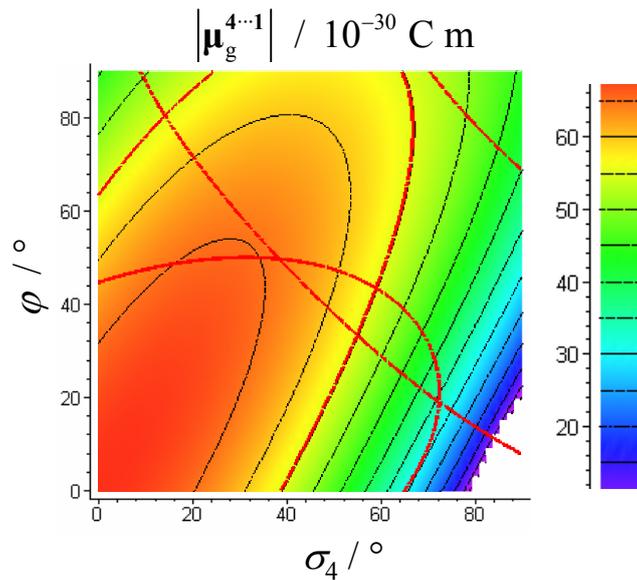


Abb. 7-196: Betrag von $\mu_g^{4...1} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 4...1 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{4...1} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

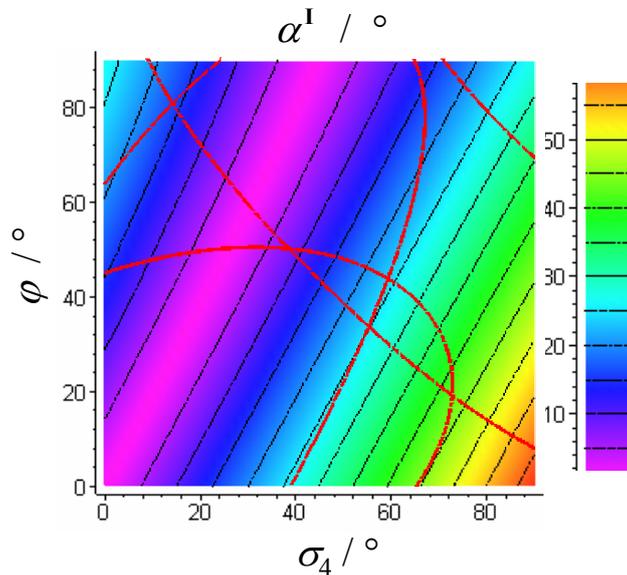


Abb. 7-197: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes 4...1 in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

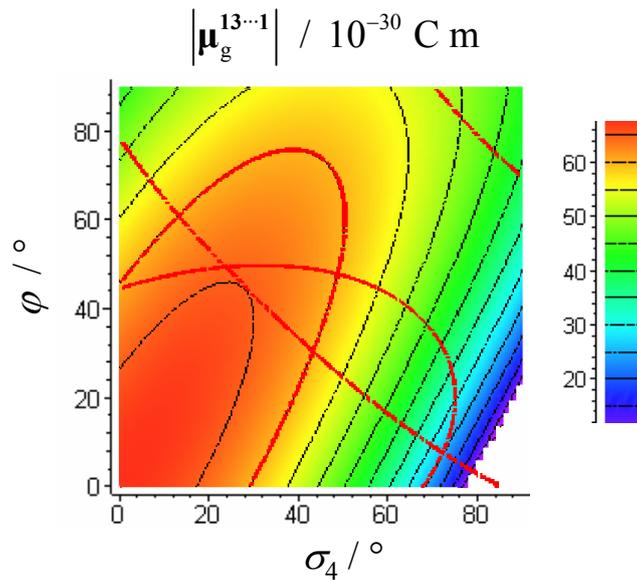


Abb. 7-198: Betrag von $\mu_g^{13...1} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **13...1** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{13...1} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

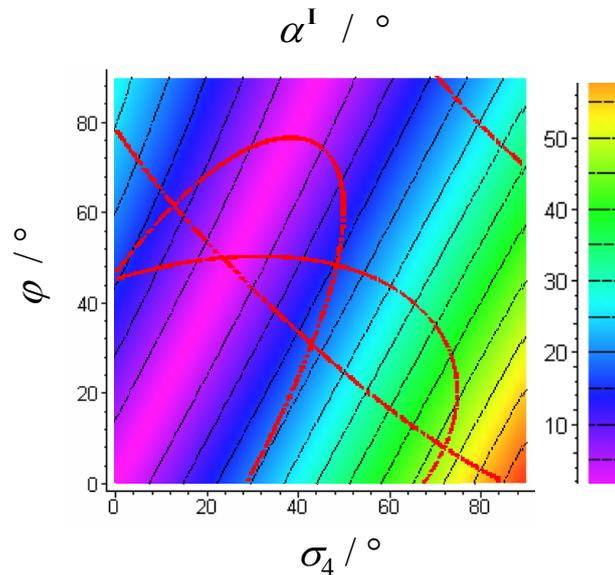


Abb. 7-199: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **13...1** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

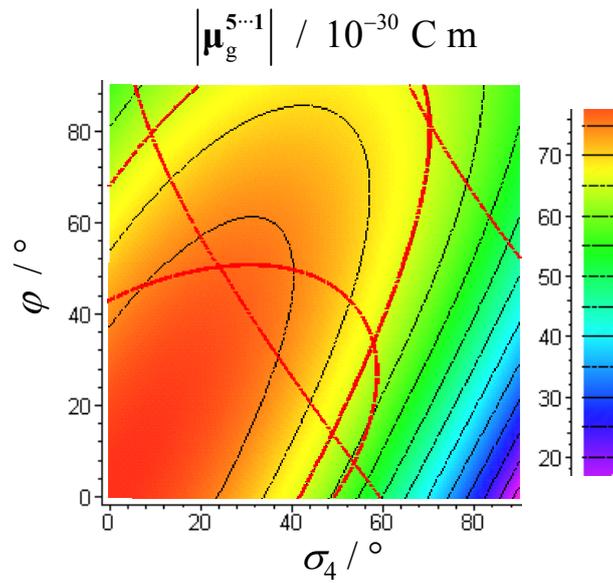


Abb. 7-200: Betrag von $\mu_g^{5\cdots 1} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes $5\cdots 1$ in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{5\cdots 1} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

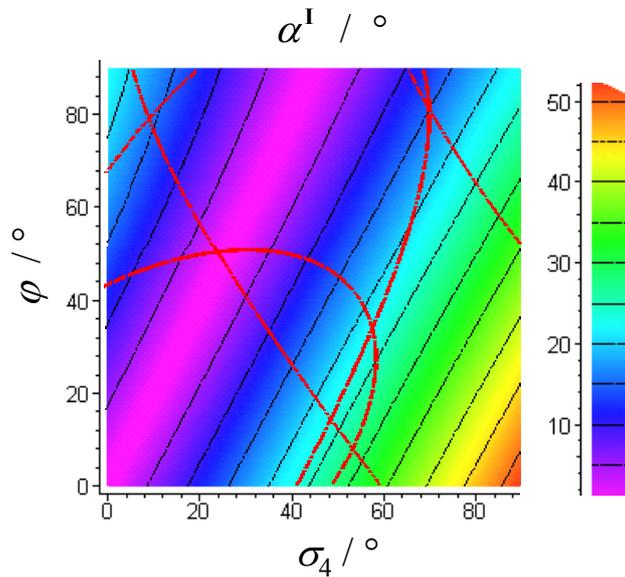


Abb. 7-201: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes $5\cdots 1$ in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

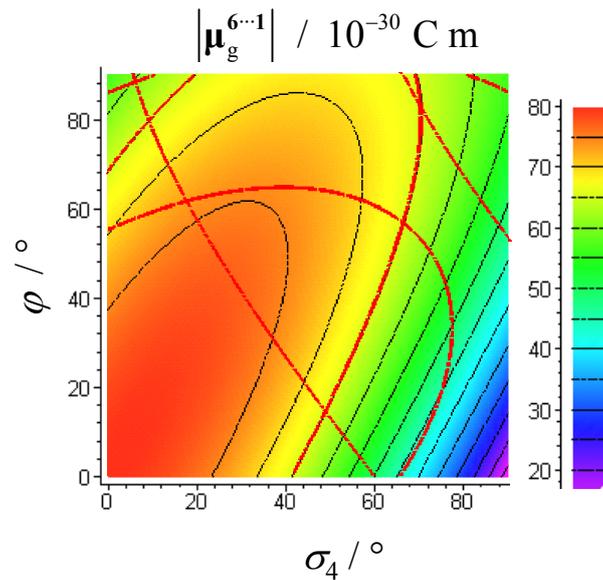


Abb. 7-202: Betrag von $\mu_g^{6...1} \sqrt{P_2(\alpha)}$ im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **6...1** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen Betrags $|\mu_g^{6...1} \sqrt{P_2(\alpha)}|$ sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

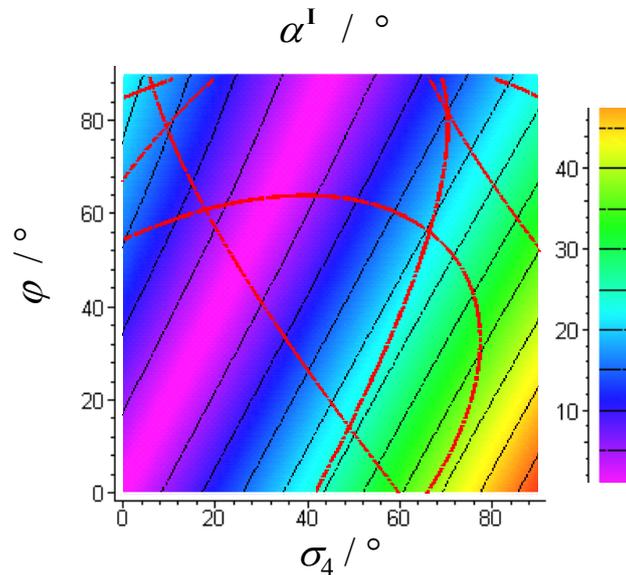


Abb. 7-203: Winkel α^I im Rahmen des Vektormodells des Komplexes **6...1** in Abhängigkeit der Winkel σ_4 und φ . Bereiche gleichen α^I sind durch Farbe bzw. Linien (—) angezeigt. Durch die Linien — wird das Gebiet zulässiger Lösungen in σ_4 und φ abgegrenzt.

Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 7-49 zusammengestellt:

Tabelle 7-49: Charakteristische Parameter der Assoziate der Gast-Moleküle **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **13** mit Rezeptor **1** nach dem Vektormodell.

Vektor Modell 2	μ_g^{VM2} / 10^{-30} C m	σ_4 / $^\circ$	φ / $^\circ$	α^{I} / $^\circ$	α^{II} / $^\circ$	α^{III} / $^\circ$
2 ·· 1	88...92	-	-	-	36...54.7	40...54.7
3 ·· 1	58...66	24...64	60...90	0...15	36...54.7	40...54.7
4 ·· 1	55...65	15...66	44...90	0...20	30...54.7	36...54.7
13 ·· 1	60...65	15...50	48...76	0...15	28...54.7	36...54.7
5 ·· 1	65...75	10...70	45...90	0...22	23...54.7	35...54.7
6 ·· 1	68...75	8...70	56...19	0...20	24...54.7	38...54.7

7.5.14 Die dimerisierenden Rezeptoren **9** und **12**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.6, S. 520.

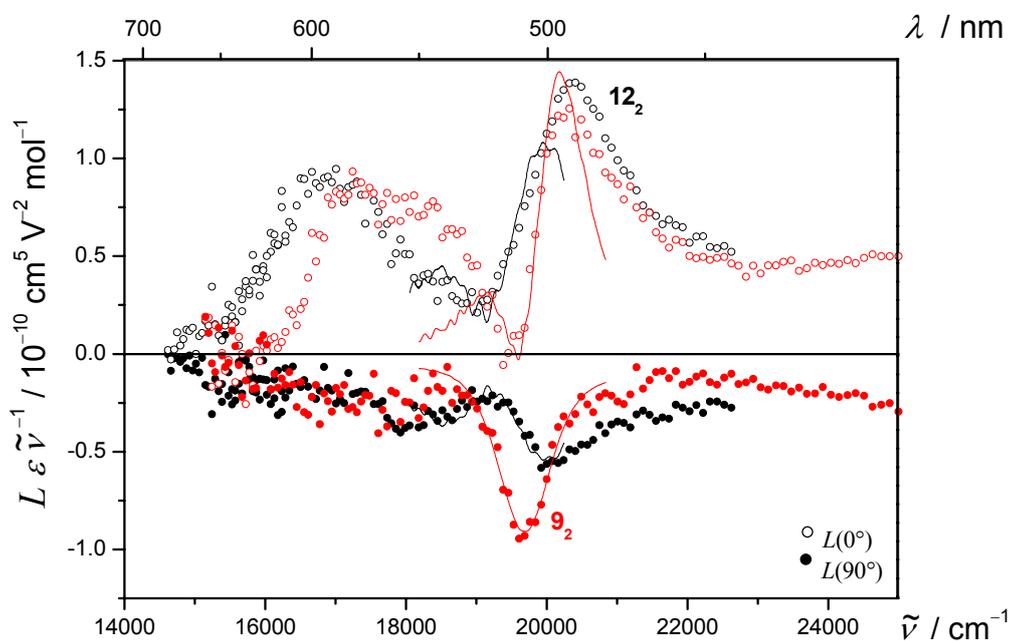


Abb. 7-204: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) der Rezeptoren **12** (\circ , \bullet) und **9** (\circ , \bullet) sowie die multilinaren Anpassungen (—, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

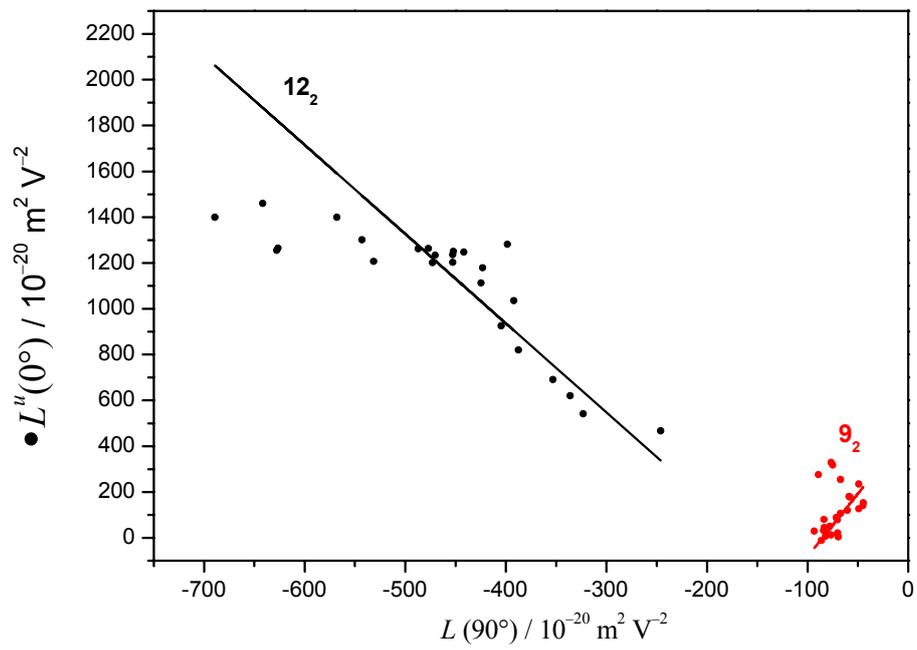


Abb. 7-205: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (**12:** \bullet ; **9:** \bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (**12:** —, **9:** —) des Rezeptoren **12** und **9**, gemessen in Toluol bei 298 K.

7.5.14.1 Der dimerisierende Rezeptor **12** und sein Assoziat mit **19b**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.6.1, S. 531.

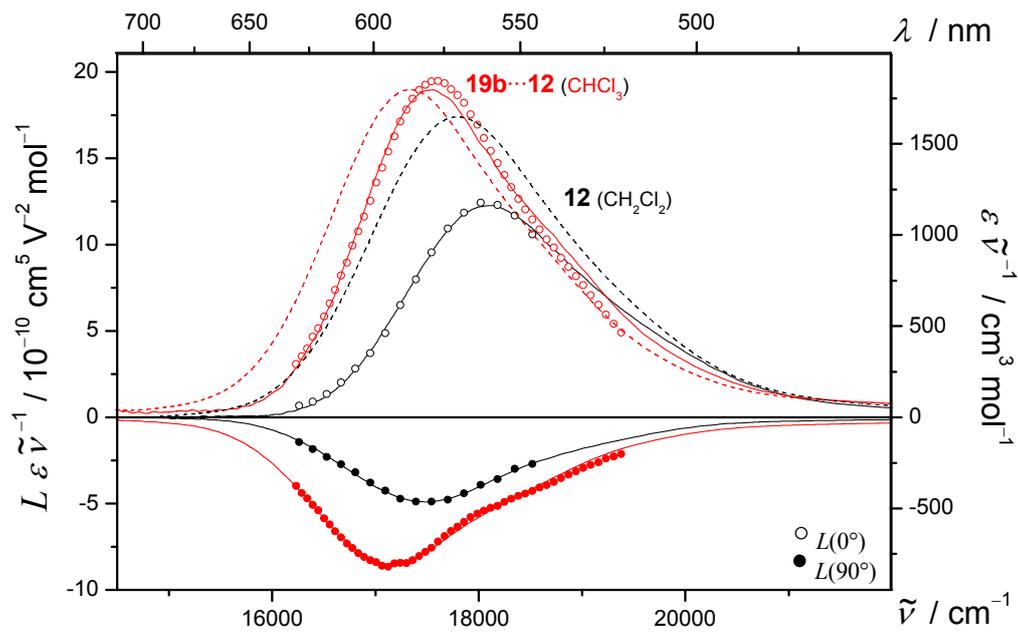


Abb. 7-206: UV/VIS- (---) und EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Rezeptoren **12** (\circ , \bullet), gemessen in Dichlormethan und seines Assoziates **19·12** (\circ , \bullet) in Chloroform sowie die multilinearen Anpassungen (—, —) bei 298 K.

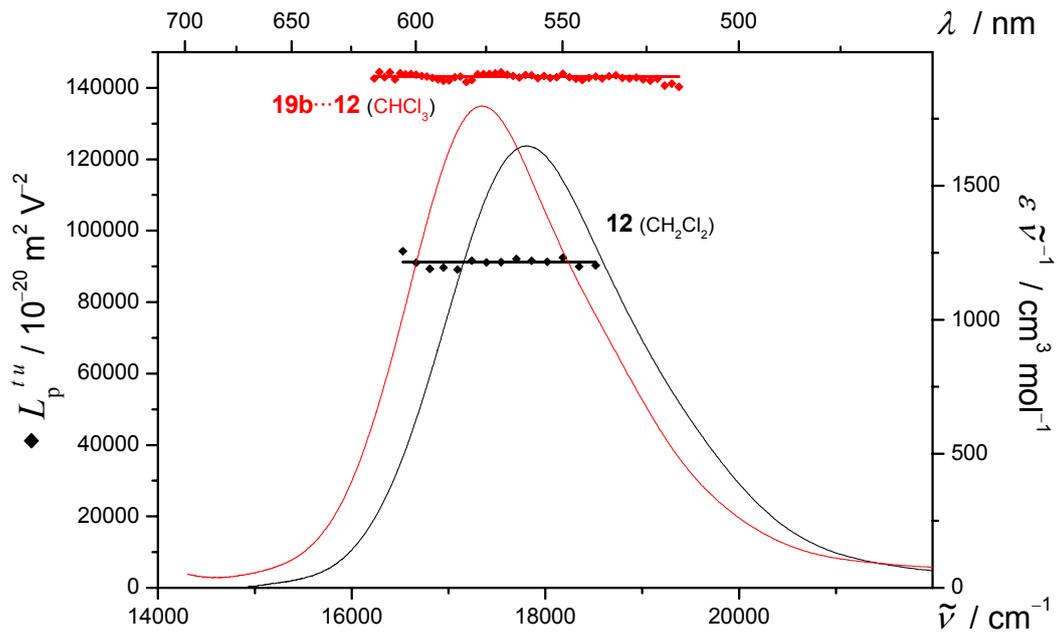


Abb. 7-207: $L_p^{t,u}$ (12: \blacklozenge ; 19...12: \blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (12: —, 19...12: —) der Bande II des Rezeptoren 12, gemessen in Dichlormethan und seines Assoziates 19...12 in Chloroform sowie ($E-6D$) (12: —, 19...12: —) bei 298 K.

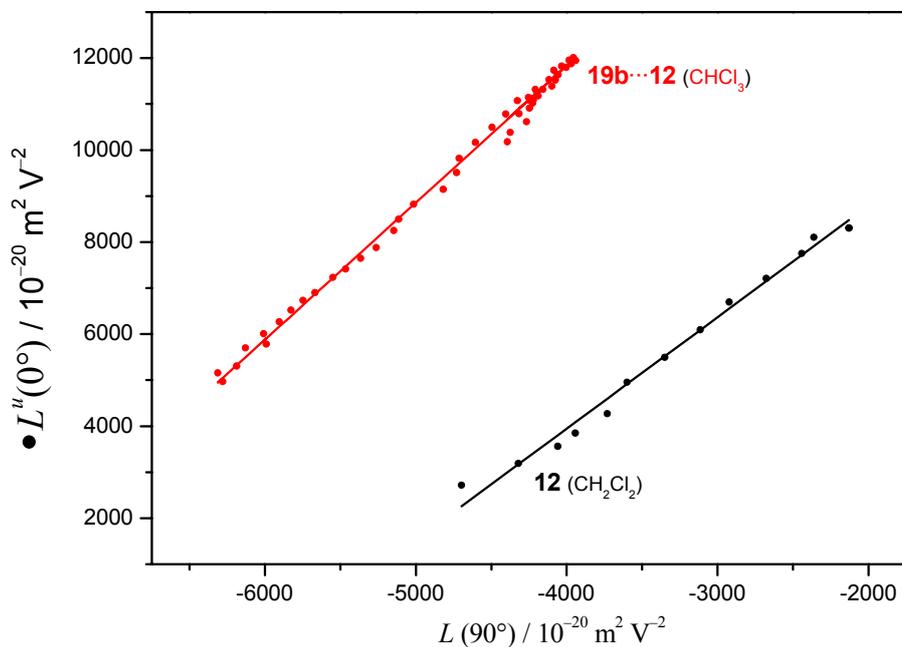


Abb. 7-208: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (12: \bullet ; 19...12: \bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (12: —, 19...12: —) des Rezeptoren 12, gemessen in Dichlormethan und seines Assoziates 19...12 in Chloroform sowie die linearen Anpassungen (—, —) bei 298 K.

7.5.14.2 Die Assoziante des Rezeptors **9**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.6.1, S. 531.

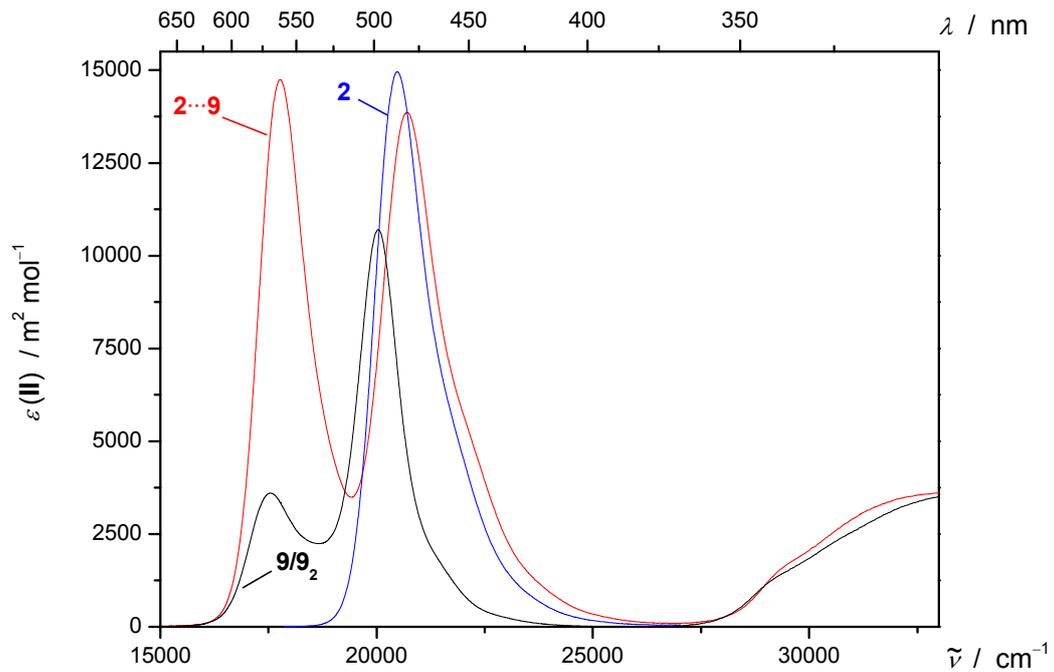


Abb. 7-209: UV/VIS-Spektren des Gastes **2** (—), des Rezeptors **9** (—) bei einer Konzentration von $c_{0M} \approx 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und nach Zugabe des Gastes (1.5:1, —), gemessen in Chloroform bei 298 K. Das Spektrum des Gastes sind dabei im Maße des seines Überschusses in Lösung skaliert.

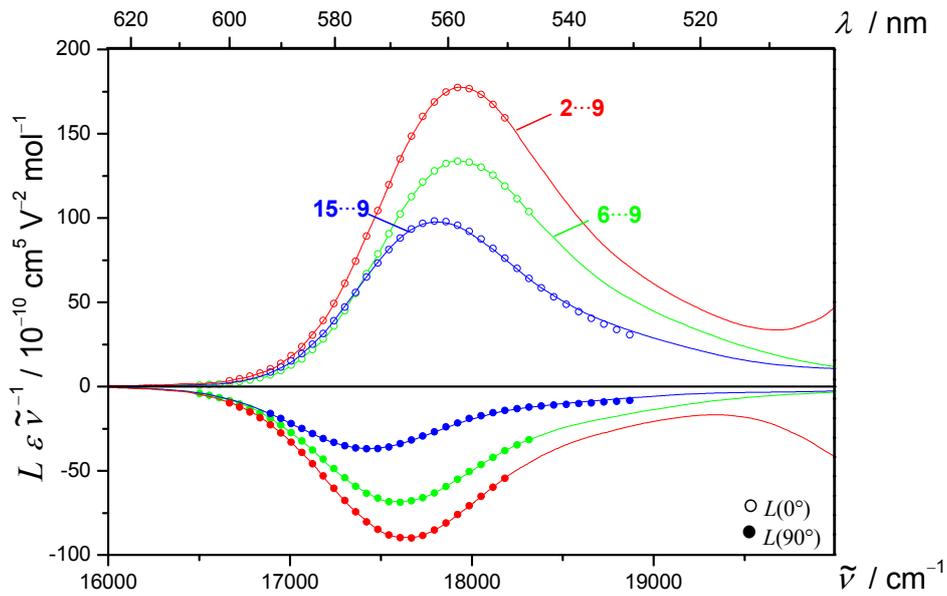


Abb. 7-210: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) der Assoziates des Rezeptors **9** mit Gast-Molekül **15** (○, ●), **6** (○, ●) und **2** (○, ●) sowie die multilinearen Anpassungen (—, —, —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

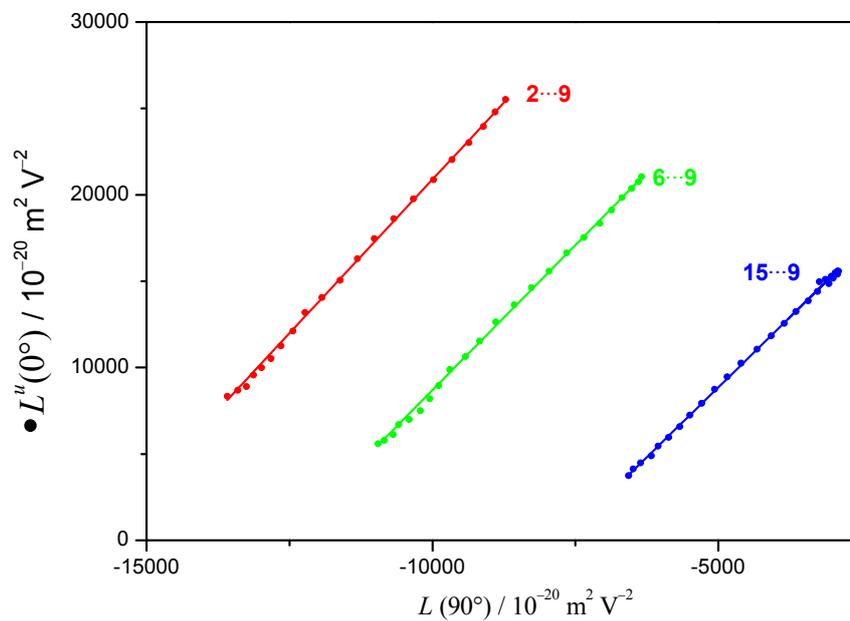


Abb. 7-211: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Assoziates des Rezeptors **9** mit Gast-Molekül **15** (○, ●), **6** (○, ●) und **2** (○, ●) sowie die linearen Anpassungen (—, —, —), gemessen in Chloroform bei 298 K.

7.5.15 Die 1:1 Komplexe des Rezeptors **30**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.7.1, S. 548.

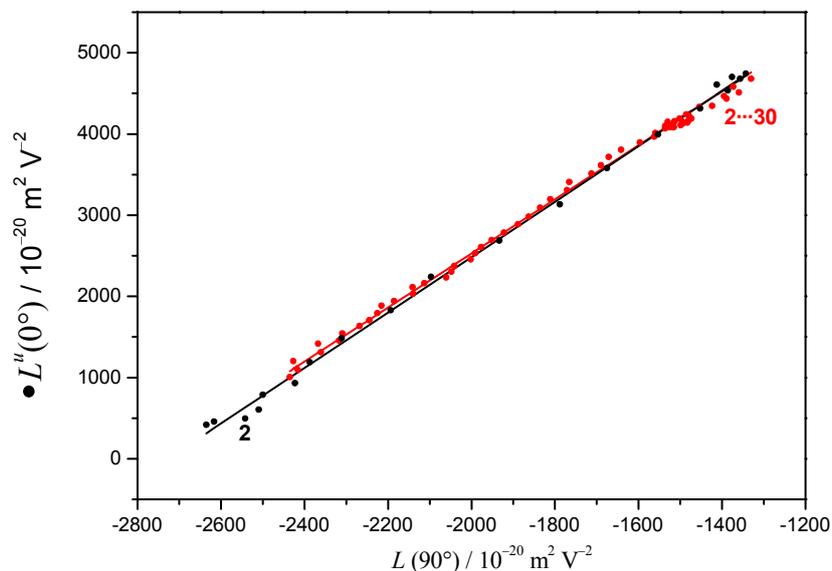


Abb. 7-212: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines **2** (●, —) und seines Assoziates **2...30** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

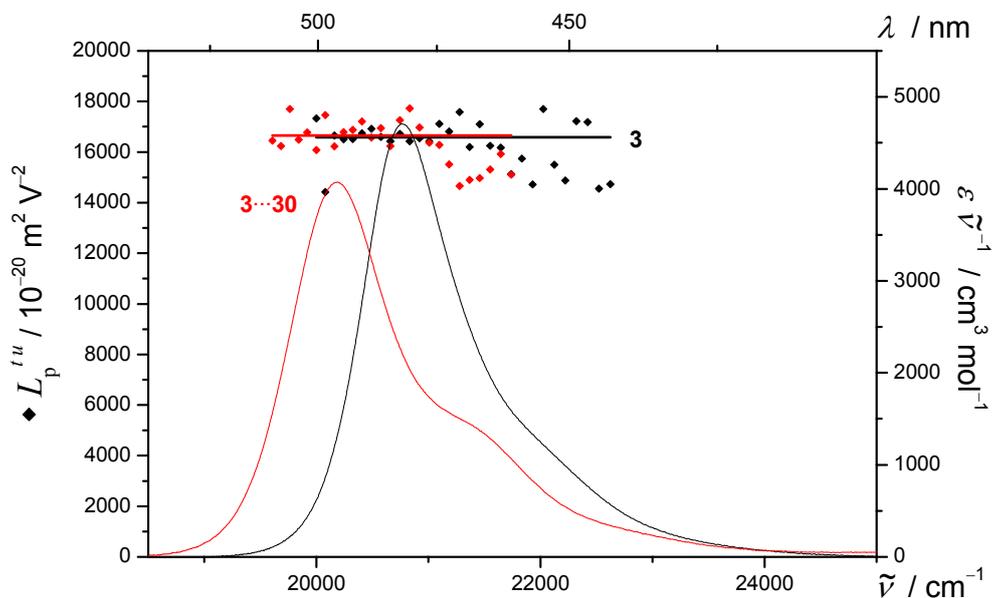


Abb. 7-213: $L_p^{t,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **3** (◆, —) und seines Assoziates **3...30** (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

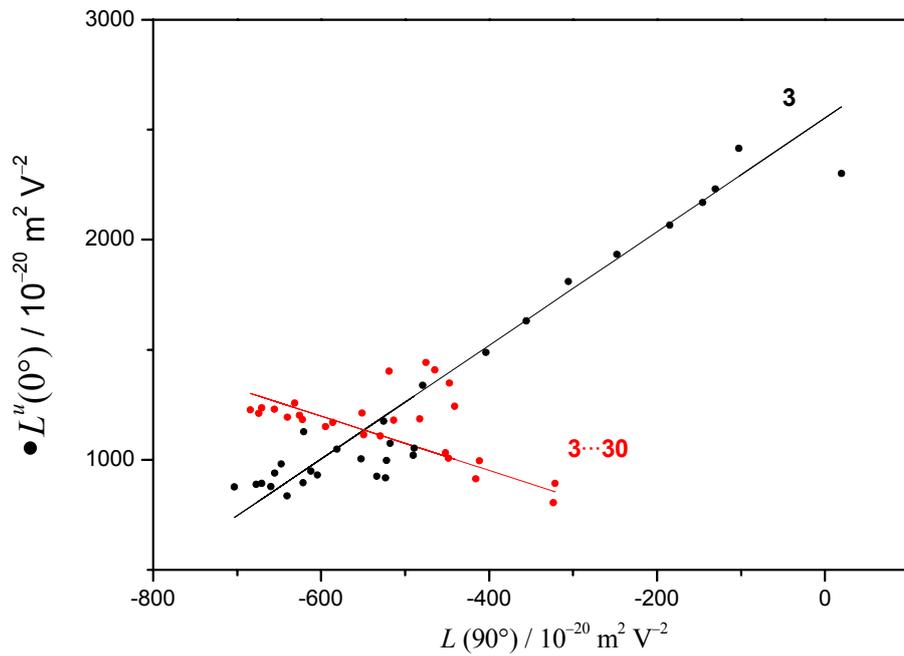


Abb. 7-214: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines **2** (●, —) und seines Assoziates **3** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

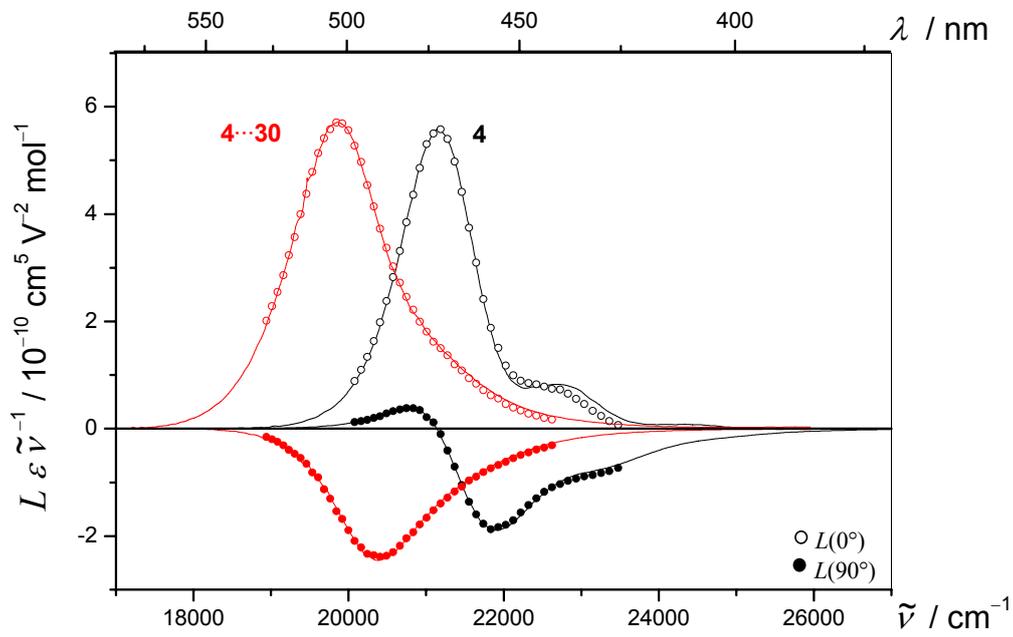


Abb. 7-215: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) des Merocyanines **4** (○, ●) und seines Assoziates **4**...**30** (○, ●), gemessen in Toluol bei 298 K.

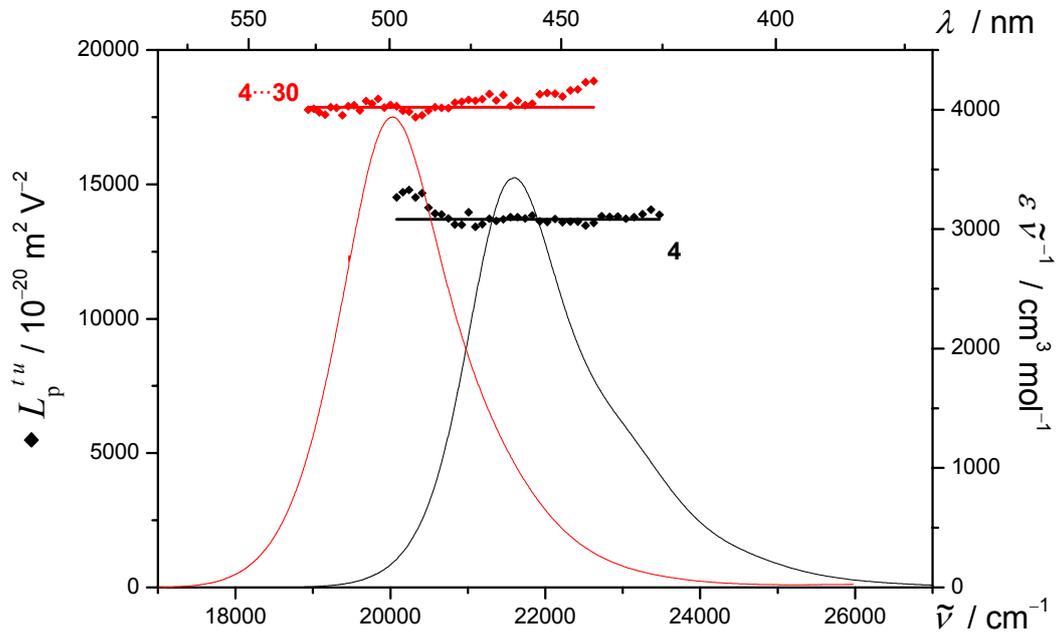


Abb. 7-216: $L_p^{I_u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines 4 (◆, —) und seines Assoziates 4...30 (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

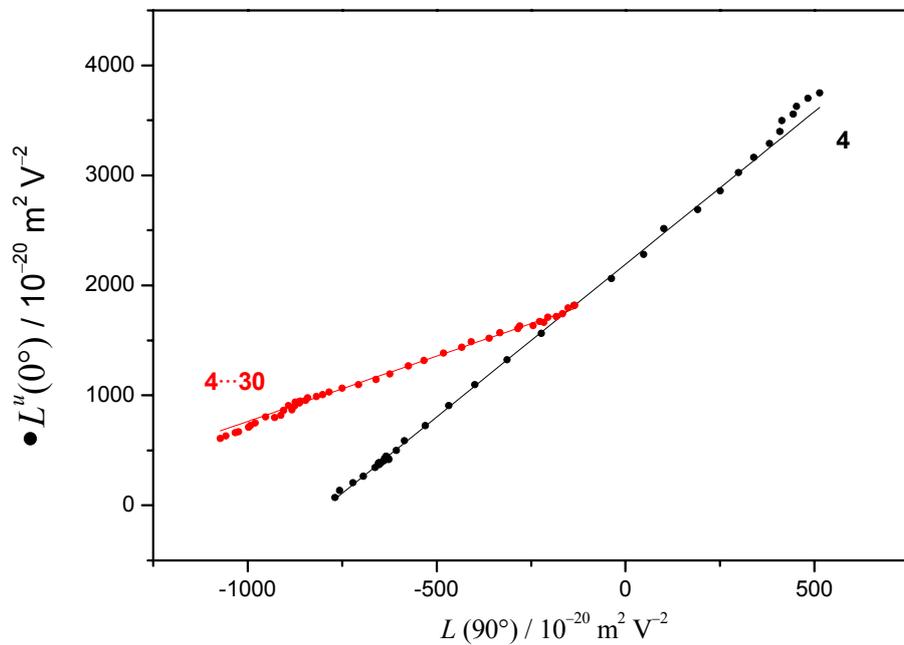


Abb. 7-217: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines 4 (●, —) und seines Assoziates 4...30 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-50: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat der Merocyanine **2**, **3** und **4** mit dem Rezeptoren **30**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2···30	3···30	4···30
X : Y	1:2	1:42	1:5
Bande	I	I	I
λ_{ag}	480.3	495.3	498.7
$\tilde{\nu}$	20820.3	20189.8	20052.1
ε	6103.5	8223.9	7896.3
μ_{ag}	26.0	25.6	28.8
<i>D</i>	-323 ± 92	38 ± 71	141 ± 24
<i>E</i>	49665 ± 551	16888 ± 422	18720 ± 143
<i>F</i>	-3122 ± 181	107 ± 97	1549 ± 46
<i>G</i>	-3317 ± 181	-483 ± 97	666 ± 46
<i>H</i>	2341 ± 481	-16 ± 146	-826 ± 117
<i>I</i>	2430 ± 481	-85 ± 146	-499 ± 117
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	45.3 ± 0.3	25.7 ± 0.5	26.6 ± 0.2
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	31.4 ± 0.7	24.3 ± 0.7	34.5 ± 0.3
$\Delta\mu^{\parallel}$	-13.9 ± 0.6	-1.4 ± 0.5	7.9 ± 0.2
c^2	0.629 ± 0.005	0.514 ± 0.005	0.432 ± 0.002
$V^{F,G}$	3.33 ± 0.68	-1.23 ± 0.59	1.18 ± 0.09
$Q^{F,G}$	1.06 ± 0.26	-4.51 ± 2.69	0.43 ± 0.04
$V^{L0/L90}$	3.37 ± 0.01	-0.67 ± 0.07	1.19 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.07 ± 0.00	-1.76 ± 0.04	0.43 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	9989.6 ± 12.1	779.8 ± 40.7	1950.9 ± 3.9
$\delta\alpha_0$	32.8 ± 0.01	32.6 ± 0.01	41.6 ± 0.01
β_0	-33.0 ± 1.33	-3.4 ± 1.25	24.7 ± 0.74
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-1496 ± 59.8	-88.1 ± 32.23	659.3 ± 19.55
FOM^{Kerr}	0.14 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.08 ± 0.01

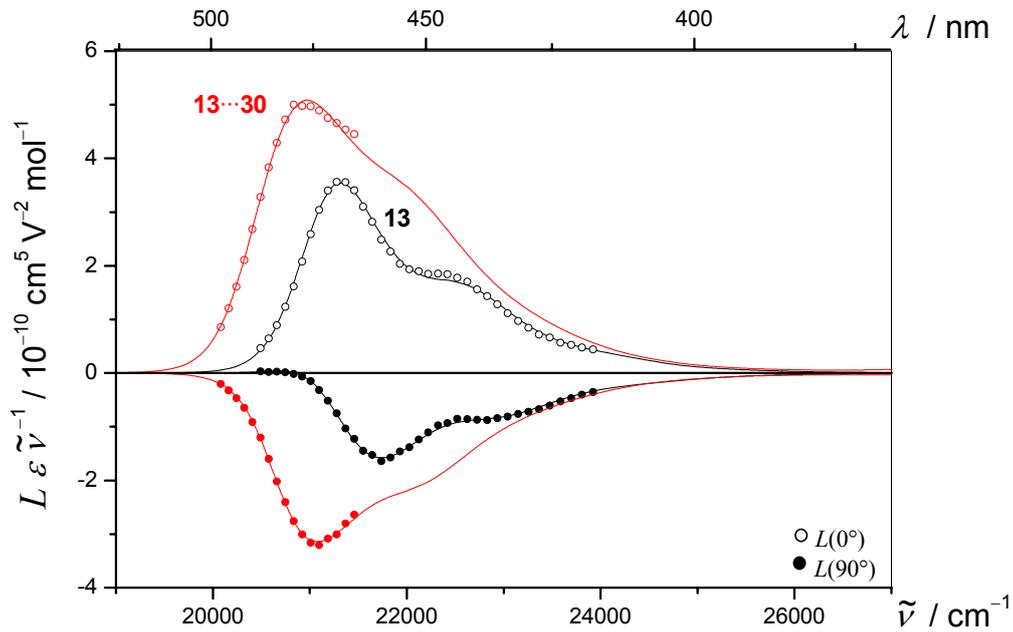


Abb. 7-218: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **13** (\circ , \bullet) und seines Assoziates **13···30** (\circ , \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

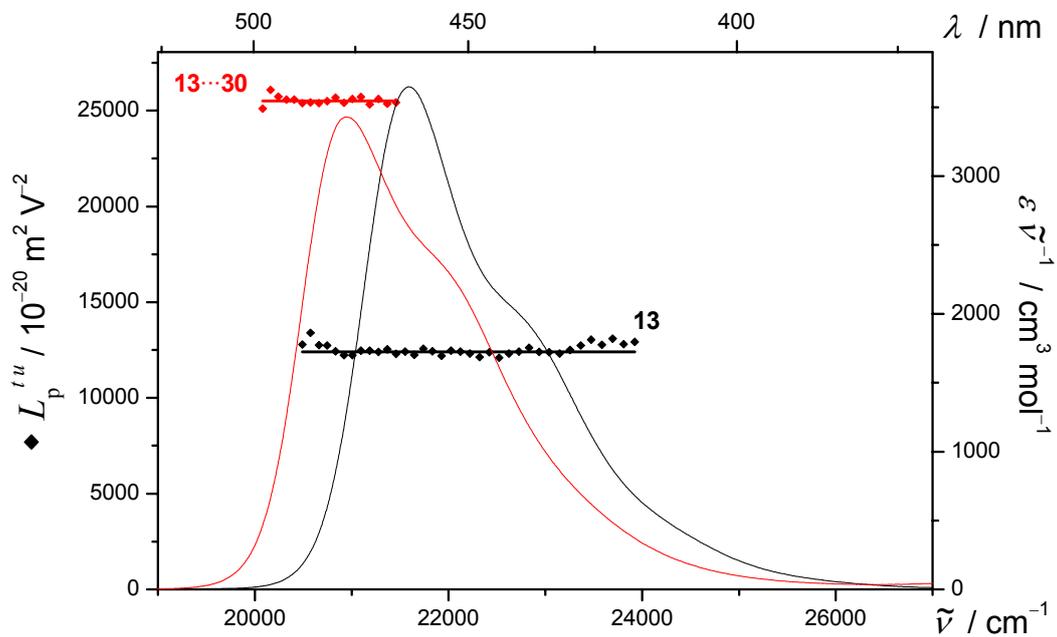


Abb. 7-219: $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **13** (\blacklozenge , —) und seines Assoziates **13···30** (\blacklozenge , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

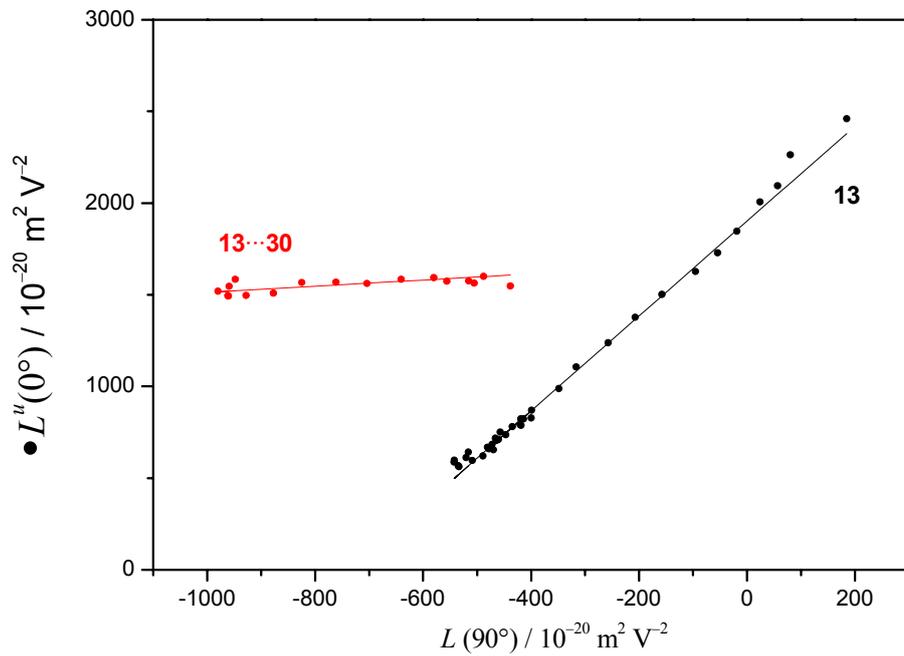


Abb. 7-220: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines 13 (●, —) und seines Assoziates 13...30 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

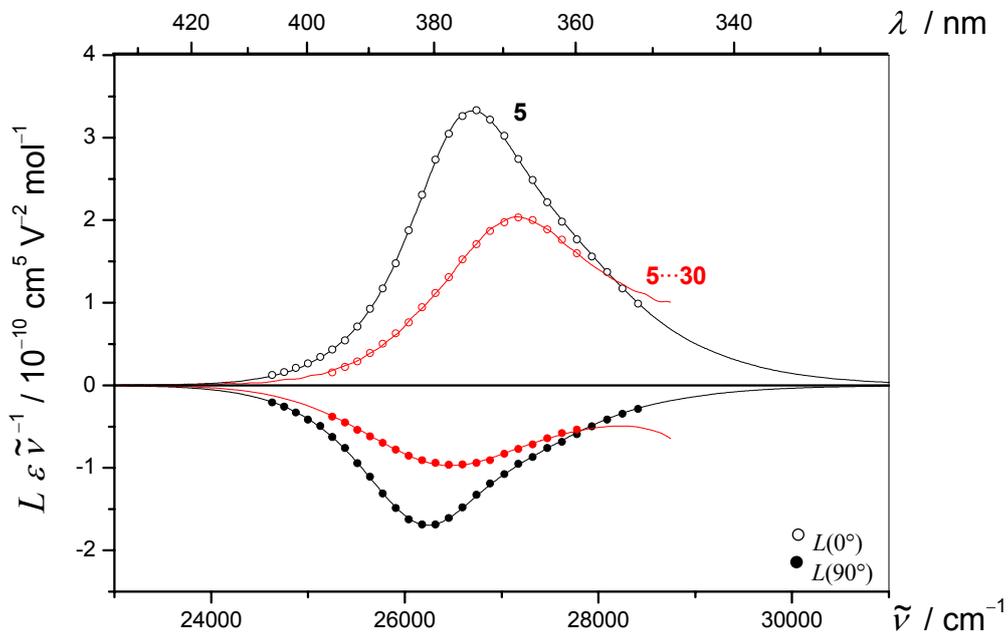


Abb. 7-221: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) des Merocyanines 5 (○, ●) und seines Assoziates 5...30 (○, ●), gemessen in Toluol bei 298 K.

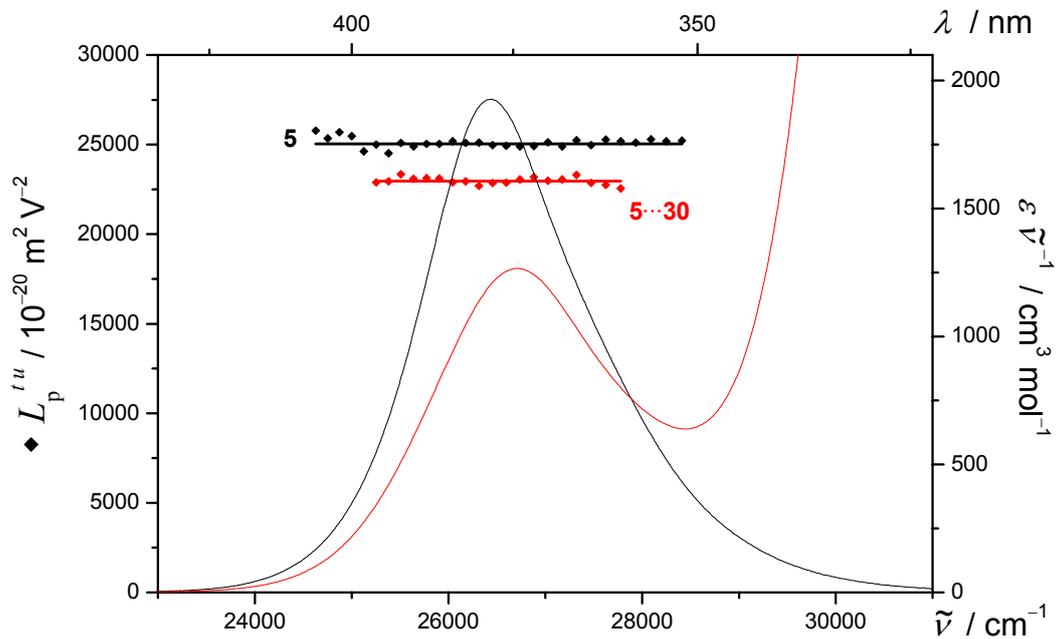


Abb. 7-222: $L_p^{t,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanins **5** (◆, —) und seines Assoziates **5...30** (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

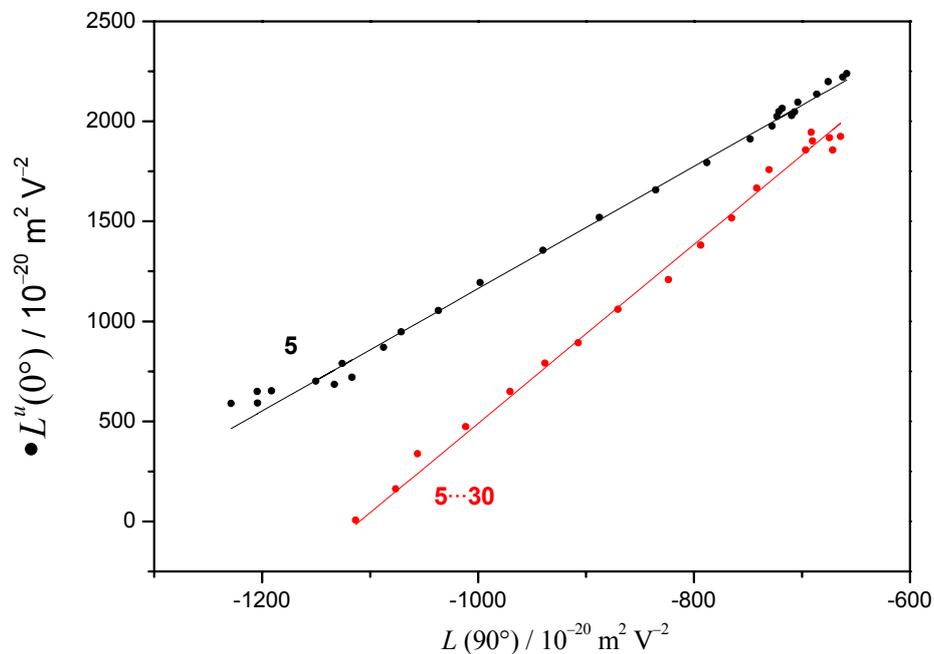


Abb. 7-223: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanins **5** (●, —) und seines Assoziates **5...30** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

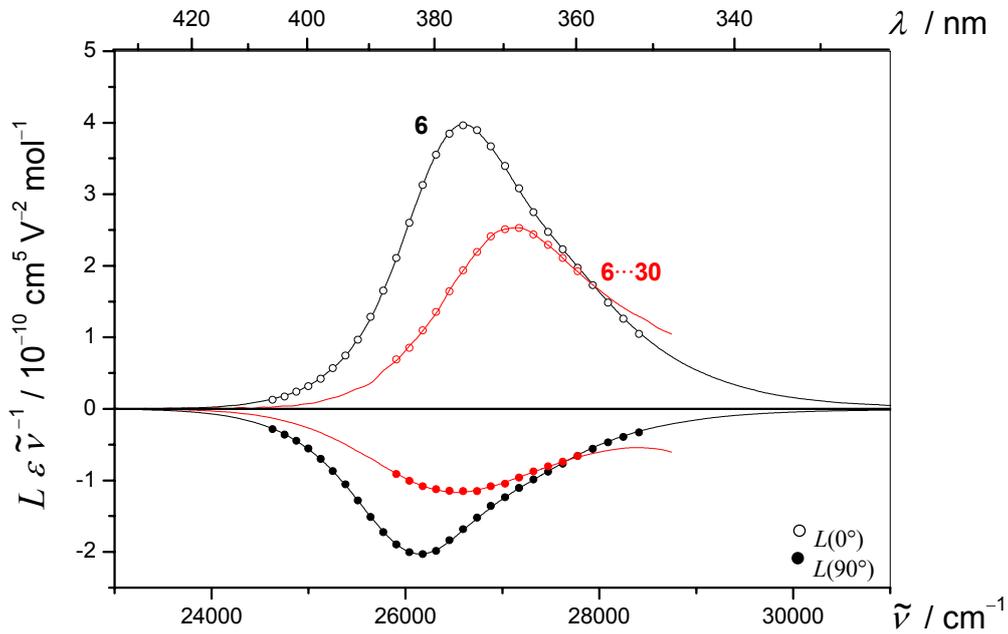


Abb. 7-224: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **6** (\circ , \bullet) und seines Assoziates **6...30** (\circ , \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

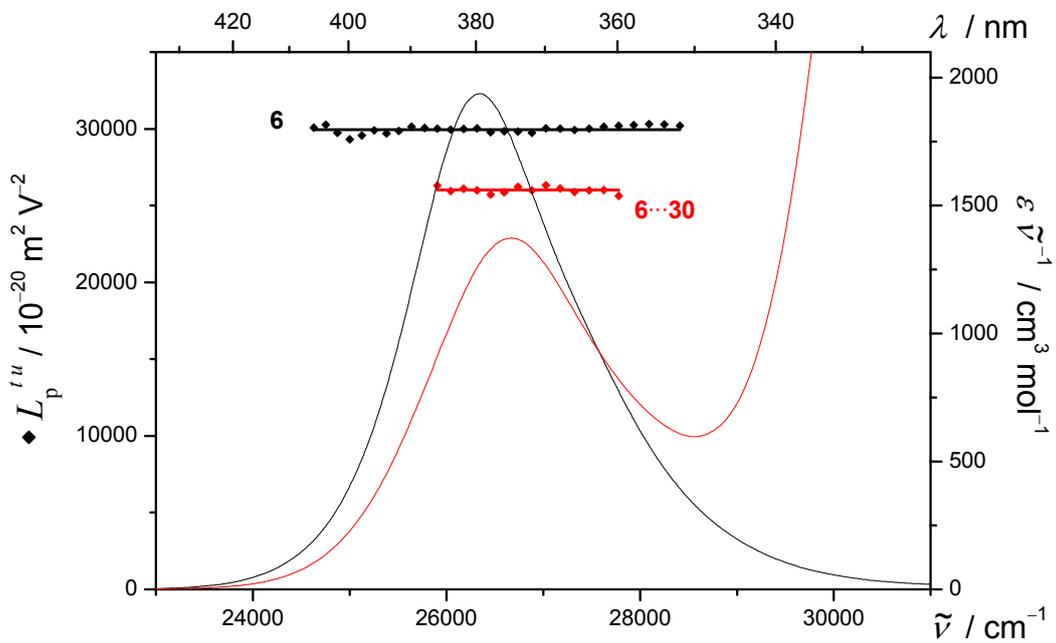


Abb. 7-225: $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **6** (\blacklozenge , —) und seines Assoziates **6...30** (\blacklozenge , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

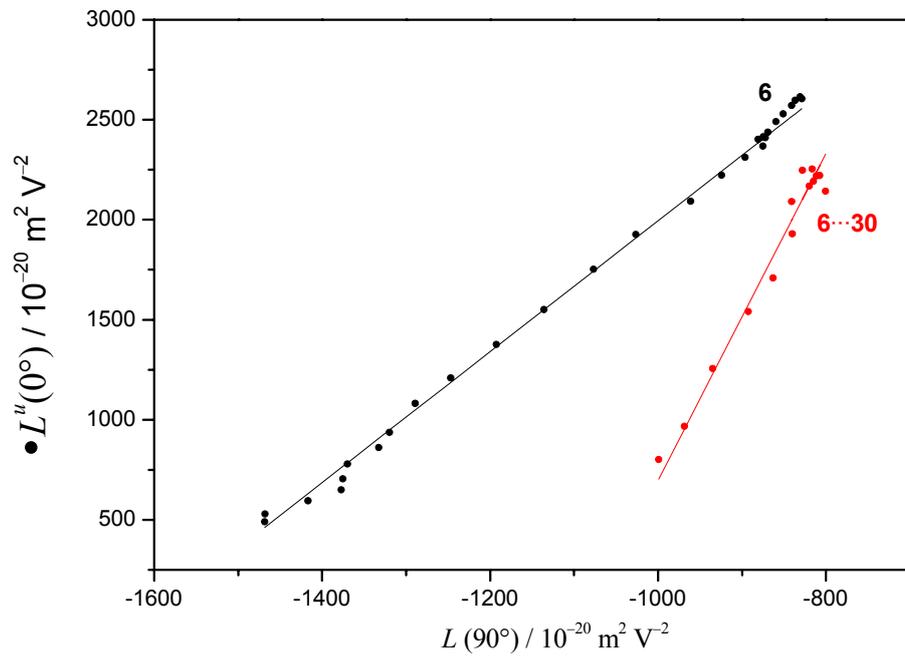


Abb. 7-226: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines **6** (●, —) und seines Assoziates **6·30** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-51: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat der Merocyanine **13**, **5** und **6** mit dem Rezeptoren **30**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	13 · 30	5 · 30	6 · 30
X : Y	1:7	1:6	1:5
Bande	I	I	I
λ_{ag}	476.9	374.2	374.8
$\tilde{\nu}$	20968.8	26723.7	26680.9
ε	7186.6	3383.2	3664.0
μ_{ag}	27.6	17.5	18.4
<i>D</i>	-287 ± 49	-26 ± 29	-47 ± 32
<i>E</i>	23786 ± 296	22812 ± 171	25731 ± 191
<i>F</i>	544 ± 73	-2164 ± 74	-2266 ± 83
<i>G</i>	-167 ± 73	-2656 ± 74	-3418 ± 83
<i>H</i>	25 ± 113	803 ± 243	702 ± 273
<i>I</i>	290 ± 113	2415 ± 243	2481 ± 273
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	31.8 ± 0.3	30.2 ± 0.2	32.1 ± 0.2
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	33.0 ± 0.4	14.8 ± 0.4	15.0 ± 0.4
$\Delta\mu^{\parallel}$	1.2 ± 0.3	-15.4 ± 0.3	-17.1 ± 0.4
c^2	0.489 ± 0.003	0.701 ± 0.004	0.711 ± 0.004
$V^{F,G}$	0.17 ± 0.16	4.47 ± 0.63	8.17 ± 1.89
$Q^{F,G}$	-0.31 ± 0.05	1.23 ± 0.22	1.51 ± 0.47
$V^{L0/L90}$	0.13 ± 0.01	4.34 ± 0.02	7.69 ± 0.05
$Q^{L0/L90}$	-0.35 ± 0.00	1.21 ± 0.01	1.48 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	1645.6 ± 9.3	4857.1 ± 18.1	8456.8 ± 41.9
$\delta\alpha_0$	36.5 ± 0.01	11.6 ± 0.01	12.7 ± 0.01
β_0	3.1 ± 0.84	-10.1 ± 0.22	-12.3 ± 0.26
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	97.9 ± 26.66	-305.6 ± 6.64	-396.2 ± 8.19
FOM^{Kerr}	0.10 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01

7.5.16 Die Assoziat der Bismelaminrezeptoren **24** und **25**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.8.1, S. 592.

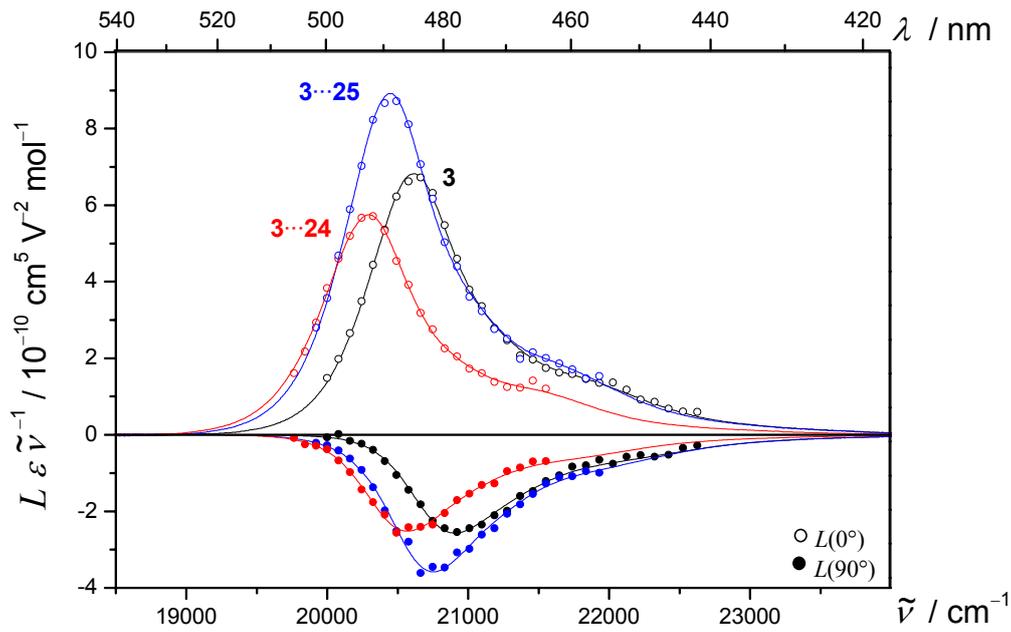


Abb. 7-227: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) und die multilineare Regressionen (—) der Bande **I** des Merocyanines **3** (\circ , \bullet , —) und seiner Assoziat mit Rezeptor **24** (\circ , \bullet , —) und **25** (\circ , \bullet , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

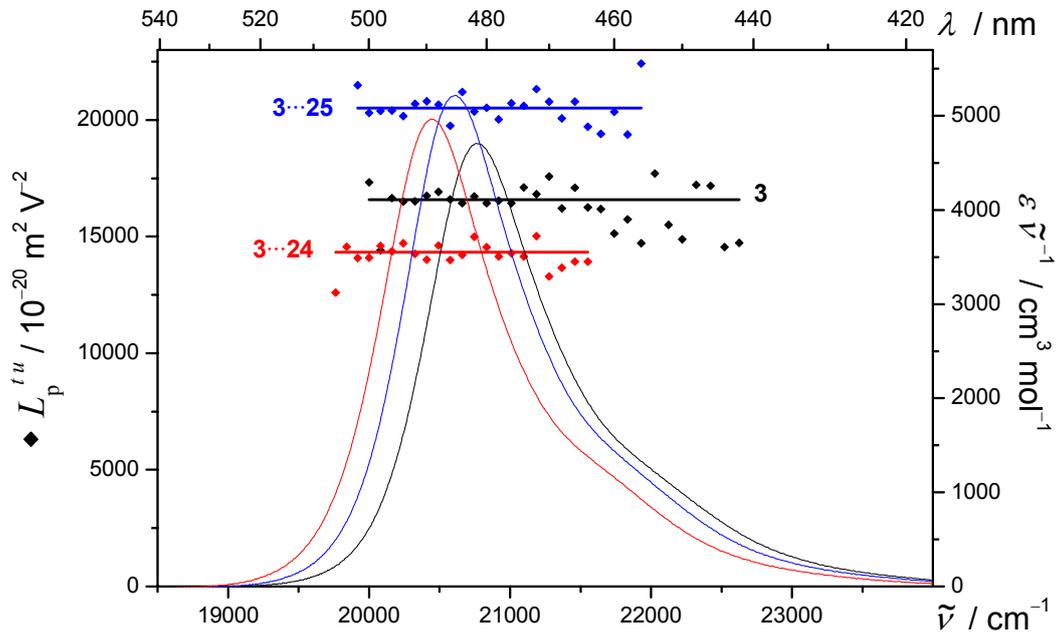


Abb. 7-228: $L_p^{t,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **3** (◆, —) und seiner Assoziante mit Rezeptor **24** (◆, —) und **25** (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

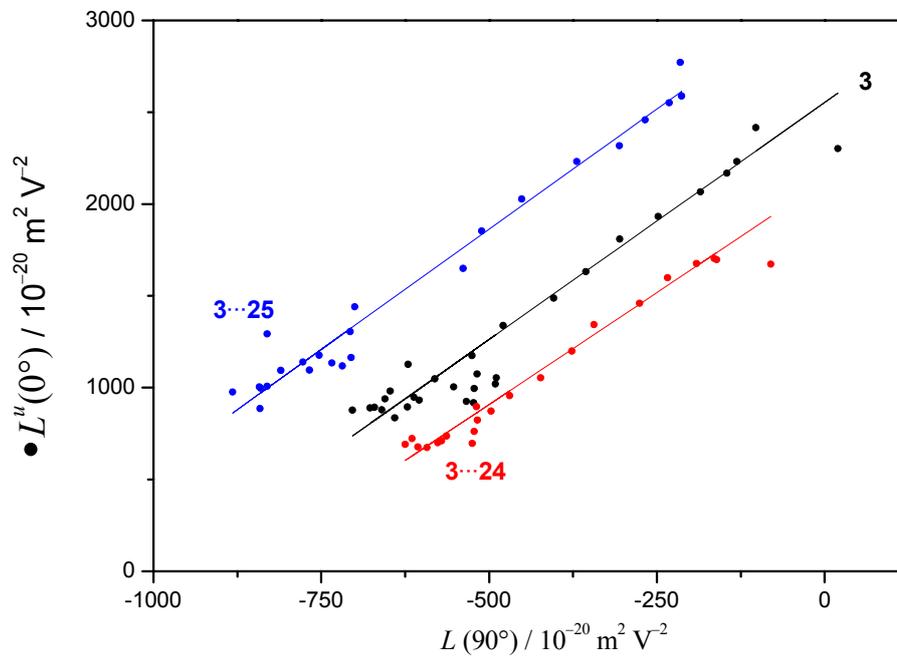


Abb. 7-229: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines **3** (●, —) und seiner Assoziante mit Rezeptor **24** (●, —) und **25** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-52: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat der Merocyanine **2** und **3** mit den Bismelaminrezeptoren **24** und **25**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2 ·· 24	2 ·· 25	3 ·· 24	3 ·· 25
X : Y	1:12	1:16	1:260	1:157
Bande	I	I	I	I
λ_{ag}	510.8	515.3	489.2	485.0
$\tilde{\nu}$	19577.1	19406.2	20441.5	20618.6
ε	10830.2	10949.0	10152.9	10759.5
μ_{ag}	30.0	31.1	25.9	26.7
<i>D</i>	1290 ± 49	2790 ± 140	66 ± 42	189 ± 56
<i>E</i>	48858 ± 292	61039 ± 837	14722 ± 251	21644 ± 333
<i>F</i>	-3451 ± 57	-3314 ± 181	756 ± 50	1096 ± 66
<i>G</i>	-3533 ± 57	-3452 ± 181	660 ± 50	1005 ± 66
<i>H</i>	853 ± 96	472 ± 252	-12 ± 64	-60 ± 85
<i>I</i>	716 ± 96	455 ± 252	-41 ± 64	38 ± 85
μ_g^{\parallel}	40.4 ± 0.2	42.0 ± 0.6	23.9 ± 0.3	28.5 ± 0.2
μ_a^{\parallel}	24.7 ± 0.3	28.1 ± 0.9	29.5 ± 0.4	35.5 ± 0.4
$\Delta\mu^{\parallel}$	-15.7 ± 0.2	-13.8 ± 0.6	5.7 ± 0.3	7.0 ± 0.3
c^2	0.626 ± 0.003	0.609 ± 0.004	0.446 ± 0.003	0.435 ± 0.003
$V^{F,G}$	3.12 ± 0.18	3.22 ± 0.61	2.44 ± 0.48	2.62 ± 0.49
$Q^{F,G}$	1.02 ± 0.07	1.04 ± 0.24	0.87 ± 0.20	0.92 ± 0.21
$V^{L0/L90}$	3.11 ± 0.01	3.23 ± 0.03	2.39 ± 0.03	2.41 ± 0.03
$Q^{L0/L90}$	1.02 ± 0.01	1.04 ± 0.01	0.86 ± 0.01	0.87 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	6962.9 ± 8.4	7620.2 ± 44.8	2119.9 ± 16.4	3065.2 ± 23.3
$\delta\alpha_0$	46.4 ± 0.01	50.0 ± 0.01	33.0 ± 0.01	34.7 ± 0.01
β_0	-56.1 ± 0.70	-53.8 ± 2.16	13.8 ± 0.70	17.7 ± 0.80
$\mu_g\beta_0$	-2268 ± 27.2	-2258 ± 41.5	330.2 ± 16.45	506.1 ± 22.77
FOM^{Kerr}	0.22 ± 0.01	0.28 ± 0.00	0.08 ± 0.01	0.13 ± 0.01

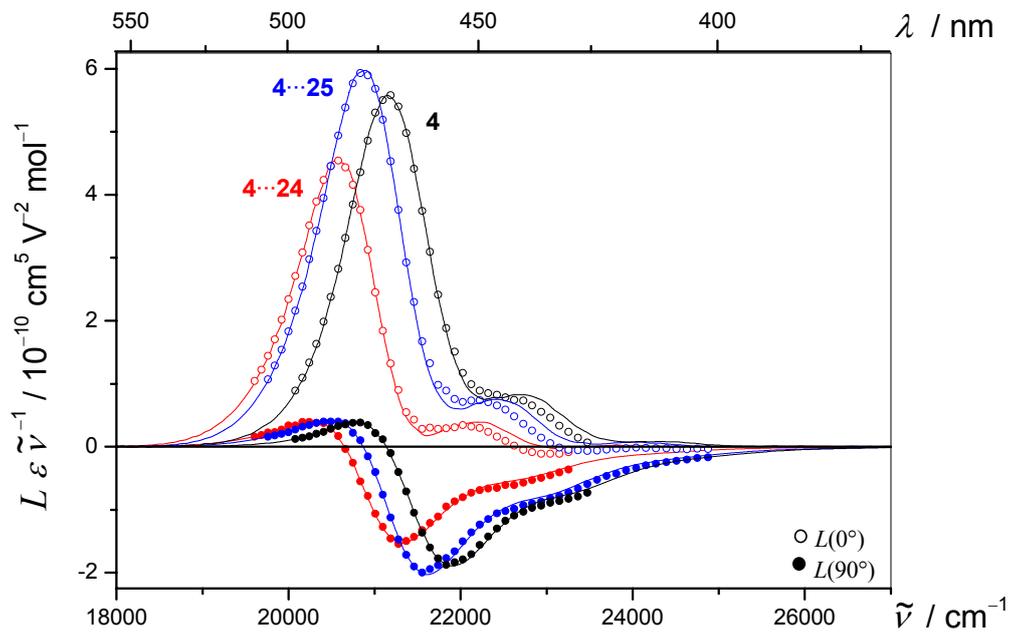


Abb. 7-230: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) und die multilineare Regressionen (—) der Bande I des Merocyanines **4** (\circ , \bullet , —) und seiner Assoziat mit Rezeptor **24** (\circ , \bullet , —) und **25** (\circ , \bullet , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

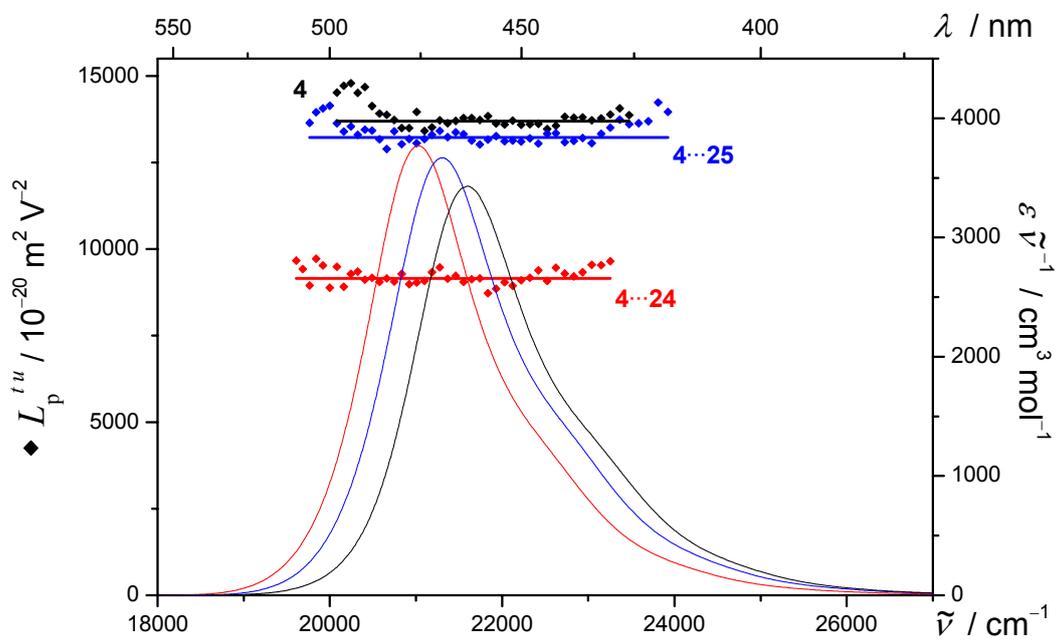


Abb. 7-231: $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **4** (\blacklozenge , —) und seiner Assoziat mit Rezeptor **24** (\blacklozenge , —) und **25** (\blacklozenge , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

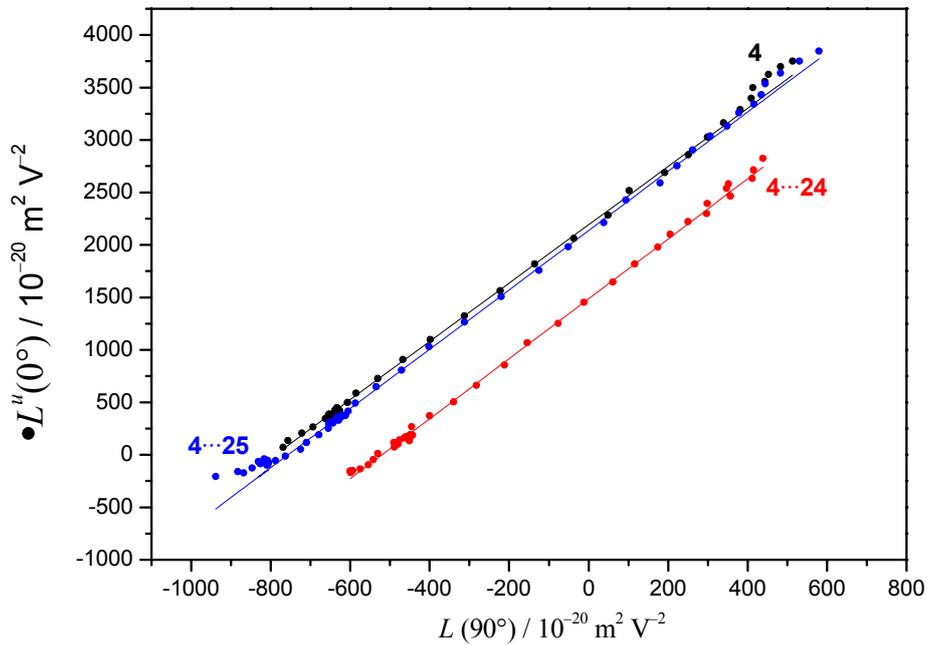


Abb. 7-232: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines 4 (●, —) und seiner Assoziante mit Rezeptor 24 (●, —) und 25 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

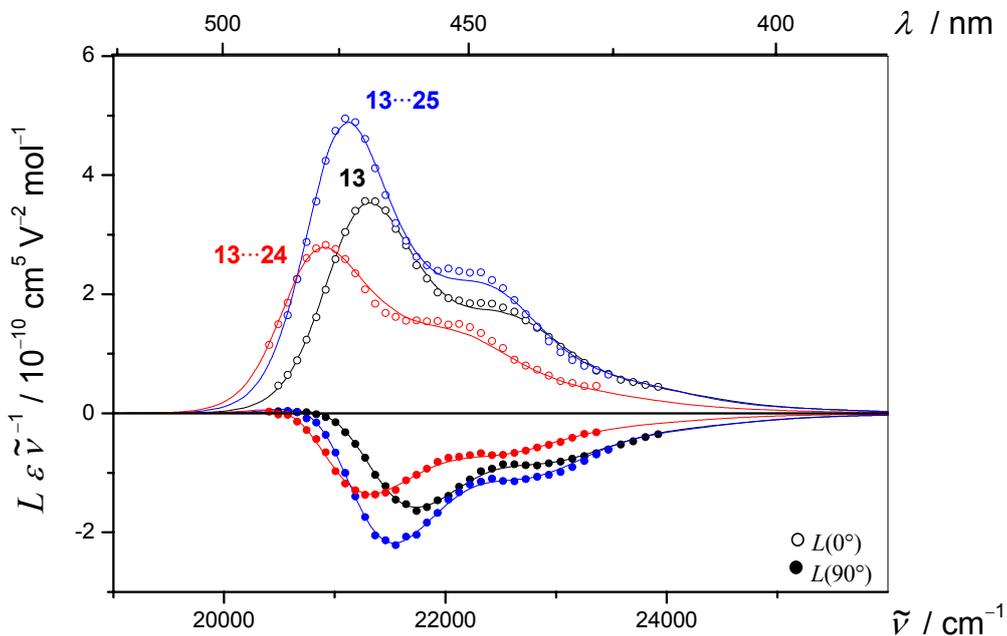


Abb. 7-233: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) und die multilineare Regressionen (—) der Bande I des Merocyanines 13 (○, ●, —) und seiner Assoziante mit Rezeptor 24 (○, ●, —) und 25 (○, ●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

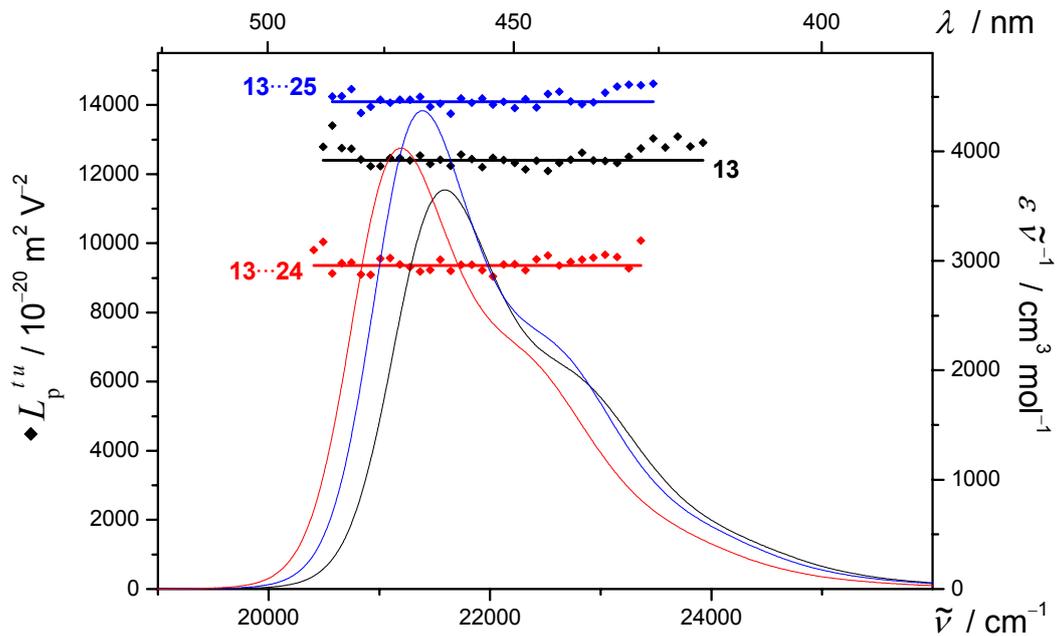


Abb. 7-234: $L_p^{t,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **13** (◆, —) und seiner Assoziats mit Rezeptor **24** (◆, —) und **25** (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

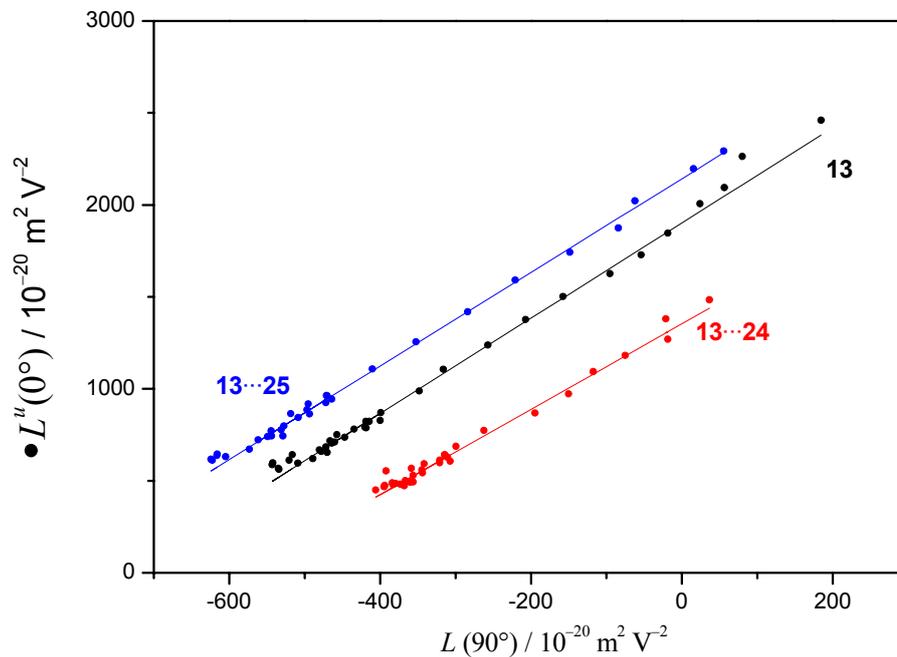


Abb. 7-235: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines **13** (●, —) und seiner Assoziats mit Rezeptor **24** (●, —) und **25** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-53: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat der Merocyanine **4** und **13** mit den Bismelaminrezeptoren **24** und **25** in Toluol bei 298 K.

Substanz	4 ·· 24	4 ·· 25	13 ·· 24	13 ·· 25
X : Y	1:30	1:30	1:86	1:51
Bande	I	I	I	I
λ_{ag}	475.4	469.1	471.3	467.2
$\tilde{\nu}$	21034.9	21317.4	21217.9	21404.1
ε	7931.0	7822.5	8547.4	9357.2
μ_{ag}	28.0	28.5	28.2	29.4
<i>D</i>	199 ± 34	248 ± 45	37 ± 32	77 ± 35
<i>E</i>	10344 ± 205	14717 ± 271	9576 ± 191	14553 ± 206
<i>F</i>	2390 ± 64	3169 ± 90	639 ± 52	1010 ± 56
<i>G</i>	2319 ± 64	3054 ± 90	539 ± 52	909 ± 56
<i>H</i>	465 ± 134	367 ± 195	179 ± 84	152 ± 88
<i>I</i>	485 ± 134	371 ± 195	213 ± 84	177 ± 88
μ_g^{\parallel}	19.1 ± 0.3	22.9 ± 0.3	19.3 ± 0.3	23.7 ± 0.2
μ_a^{\parallel}	41.9 ± 0.5	48.2 ± 0.5	25.1 ± 0.4	31.4 ± 0.4
$\Delta\mu^{\parallel}$	22.8 ± 0.5	25.3 ± 0.6	5.9 ± 0.4	7.7 ± 0.3
c^2	0.311 ± 0.004	0.297 ± 0.004	0.448 ± 0.003	0.435 ± 0.003
$V^{F,G}$	2.86 ± 0.25	2.83 ± 0.26	2.32 ± 0.56	2.55 ± 0.43
$Q^{F,G}$	0.97 ± 0.10	0.96 ± 0.11	0.84 ± 0.24	0.90 ± 0.18
$V^{L0/L90}$	2.84 ± 0.01	2.81 ± 0.01	2.27 ± 0.01	2.46 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	0.97 ± 0.01	0.96 ± 0.01	0.83 ± 0.01	0.88 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	1482.3 ± 1.6	2140.2 ± 1.9	1336.8 ± 4.74	2121.5 ± 5.2
$\delta\alpha_0$	37.7 ± 0.01	38.3 ± 0.01	37.9 ± 0.01	40.6 ± 0.01
β_0	61.8 ± 1.36	68.6 ± 1.56	15.8 ± 1.00	22.2 ± 0.93
$\mu_g\beta_0$	1177.7 ± 24.71	1572.6 ± 34.23	304.1 ± 19.18	524.6 ± 21.74
FOM^{Kerr}	0.06 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.11 ± 0.01

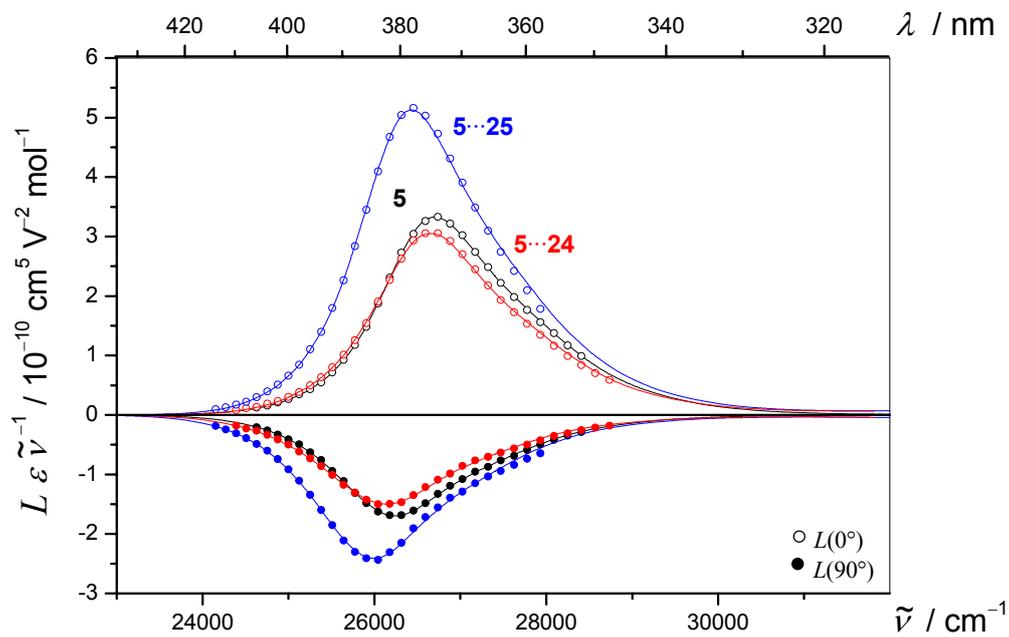


Abb. 7-236: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) und die multilineare Regressionen (—) der Bande I des Merocyanines **5** (\circ , \bullet , —) und seiner Assoziate mit Rezeptor **24** (\circ , \bullet , —) und **25** (\circ , \bullet , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

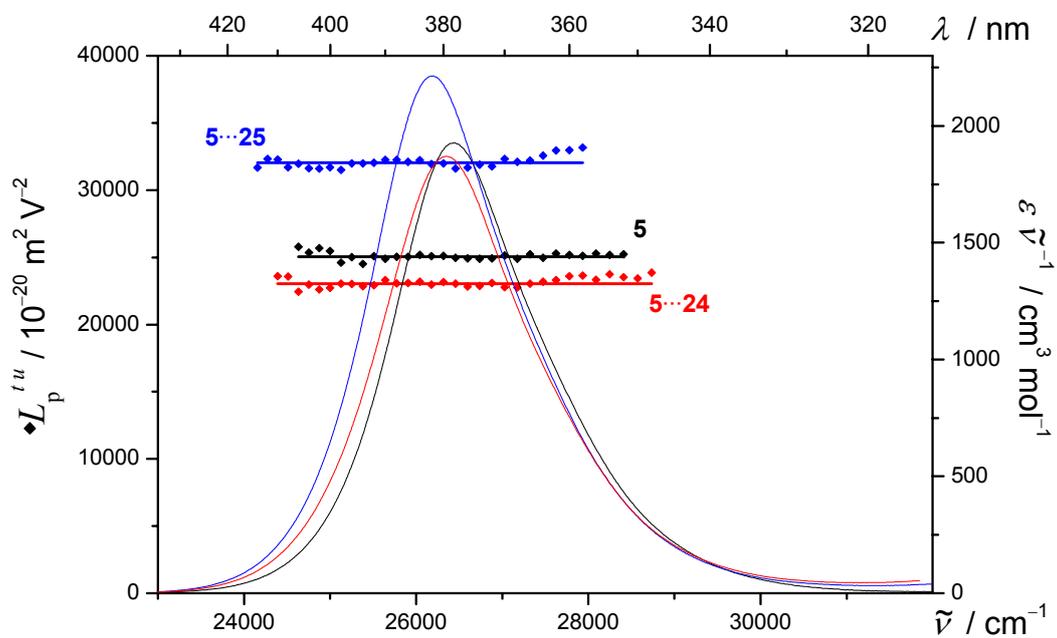


Abb. 7-237: L_p^{tu} (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **5** (\blacklozenge , —) und seiner Assoziate mit Rezeptor **24** (\blacklozenge , —) und **25** (\blacklozenge , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

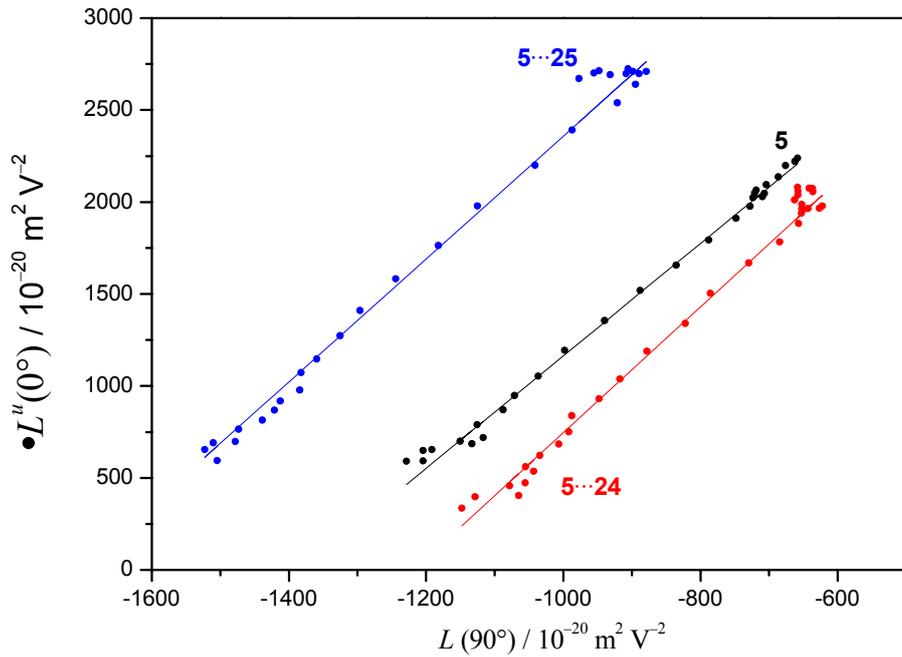


Abb. 7-238: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines

5 (●, —) und seiner Assoziante mit Rezeptor 24 (●, —) und 25 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

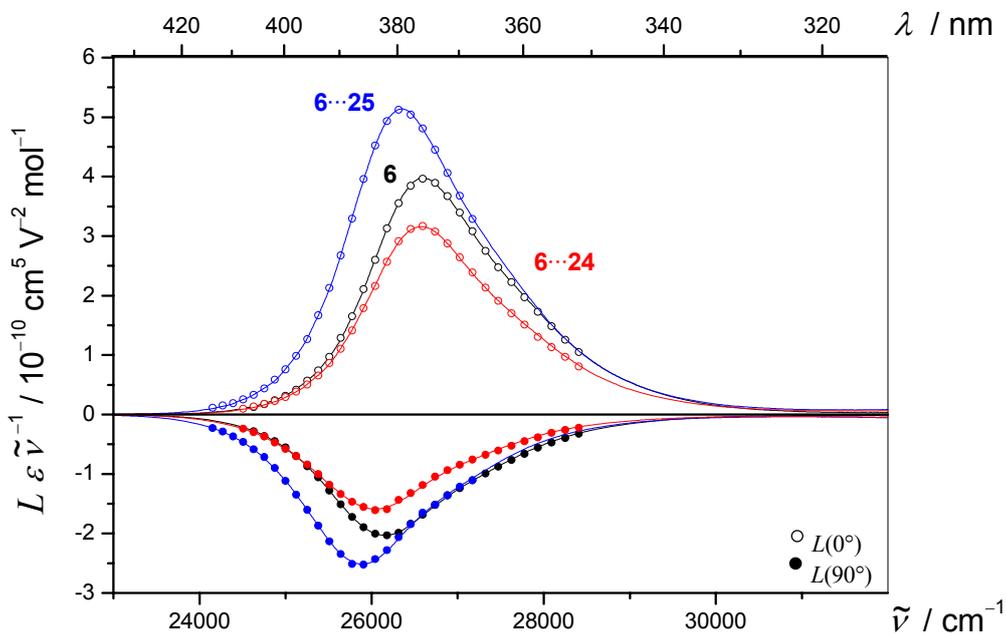


Abb. 7-239: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) und die multilineare Regressionen (—) der Bande I des

Merocyanines 6 (○, ●, —) und seiner Assoziante mit Rezeptor 24 (○, ●, —) und 25 (○, ●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

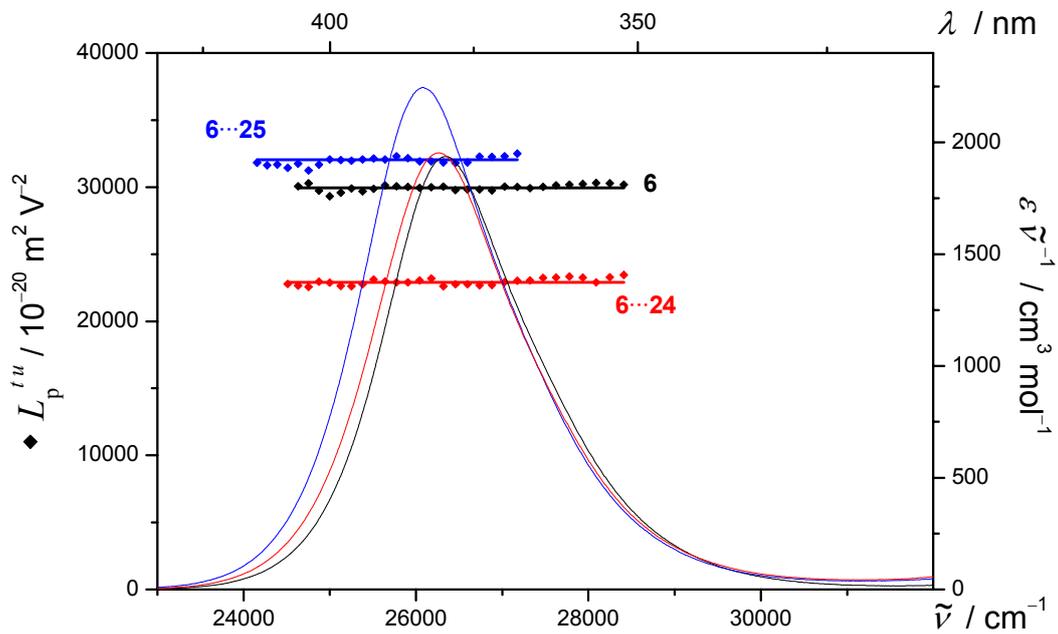


Abb. 7-240: $L_p^{t.u.}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines 6 (◆, —) und seiner Assoziat mit Rezeptor 24 (◆, —) und 25 (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

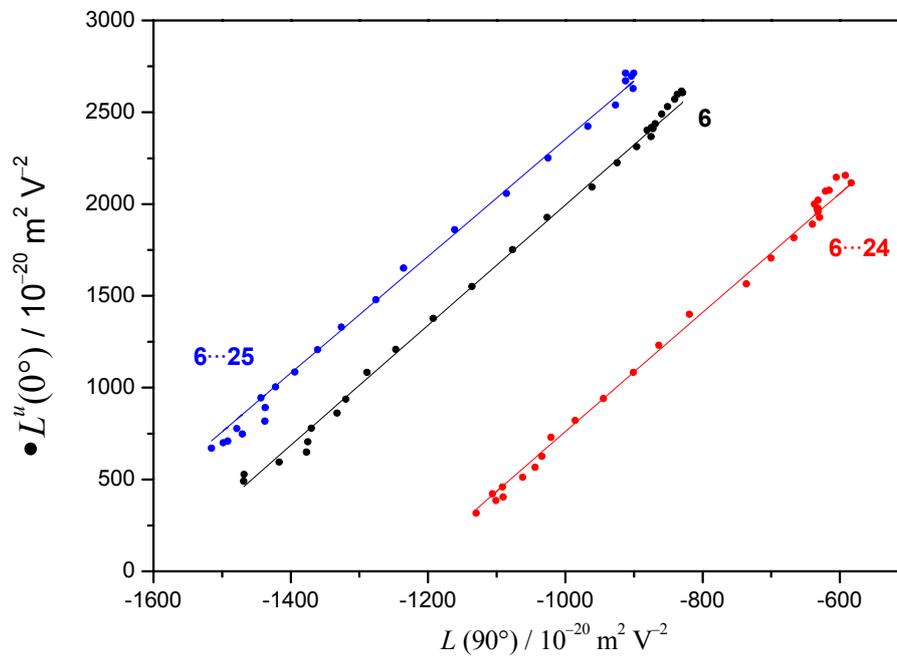


Abb. 7-241: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ der Bande I des Merocyanines 6 (●, —) und seiner Assoziat mit Rezeptor 24 (●, —) und 25 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-54: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat der Merocyanine **5** und **6** mit den Bismelaminrezeptoren **24** und **25**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	5 ·· 24	5 ·· 25	6 ·· 24	6 ·· 25
X : Y	1:35	1:23	1:30	1:27
Bande	I	I	I	I
λ_{ag}	379.4	381.7	380.5	383.3
$\tilde{\nu}$	26357.4	26198.6	26281.2	26089.2
ε	4927.8	5801.5	5132.7	5857.4
μ_{ag}	21.5	23.1	21.8	23.2
<i>D</i>	-27 ± 26	65 ± 49	-41 ± 18	26 ± 17
<i>E</i>	22882 ± 156	32427 ± 291	22653 ± 110	32197 ± 104
<i>F</i>	-1868 ± 60	-2278 ± 109	-1951 ± 42	-2384 ± 38
<i>G</i>	-2013 ± 60	-2423 ± 109	-2041 ± 42	-2468 ± 38
<i>H</i>	215 ± 170	124 ± 289	343 ± 116	369 ± 101
<i>I</i>	603 ± 170	449 ± 289	659 ± 116	531 ± 101
μ_g^{\parallel}	30.3 ± 0.1	35.7 ± 0.3	30.2 ± 0.1	35.7 ± 0.1
μ_a^{\parallel}	17.8 ± 0.3	23.0 ± 0.6	17.3 ± 0.2	22.6 ± 0.2
$\Delta\mu^{\parallel}$	-12.4 ± 0.3	-12.7 ± 0.6	-12.8 ± 0.2	-13.1 ± 0.2
c^2	0.639 ± 0.008	0.632 ± 0.008	0.641 ± 0.002	0.636 ± 0.008
$V^{F,G}$	3.42 ± 0.39	3.34 ± 0.56	3.24 ± 0.24	3.18 ± 0.18
$Q^{F,G}$	1.08 ± 0.15	1.06 ± 0.22	1.05 ± 0.09	1.04 ± 0.07
$V^{L0/L90}$	3.51 ± 0.01	3.44 ± 0.01	3.28 ± 0.01	3.22 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	1.09 ± 0.01	1.08 ± 0.01	1.05 ± 0.01	1.04 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	4252.8 ± 8.9	5815.1 ± 10.6	4041.0 ± 11.5	5575.4 ± 14.3
$\delta\alpha_0$	17.7 ± 0.01	20.4 ± 0.01	18.2 ± 0.01	20.8 ± 0.01
β_0	-12.6 ± 0.28	-14.9 ± 0.5	-13.4 ± 0.20	-15.8 ± 0.18
$\mu_g\beta_0$	-380.3 ± 8.40	-532.1 ± 17.6	-404.3 ± 6.01	-563.7 ± 6.34
FOM^{Kerr}	0.06 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.11 ± 0.01

7.5.17 Die Assoziante des Hexa-Cyclopeptids **K7**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.9.1, S. 610.

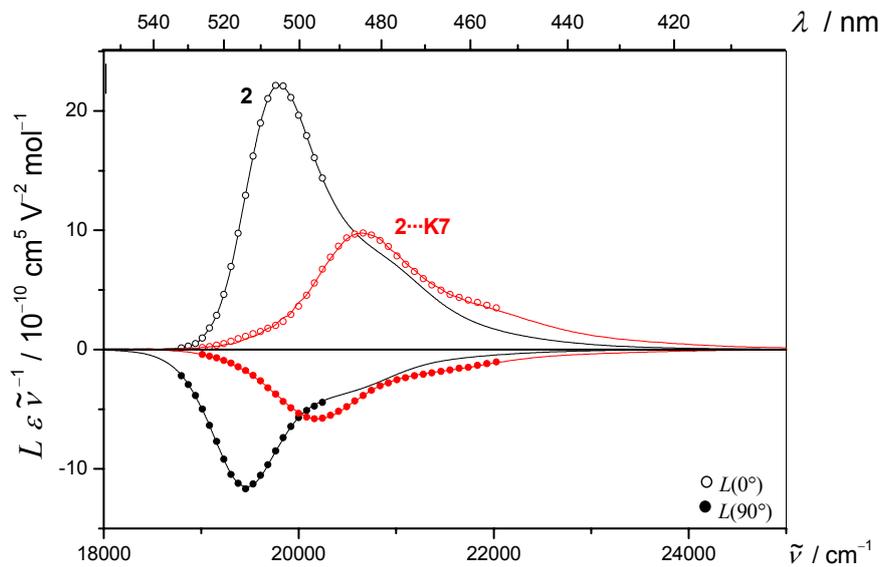


Abb. 7-242: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **2** (\circ , \bullet) und seines Assoziates **2···K7** (\circ , \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

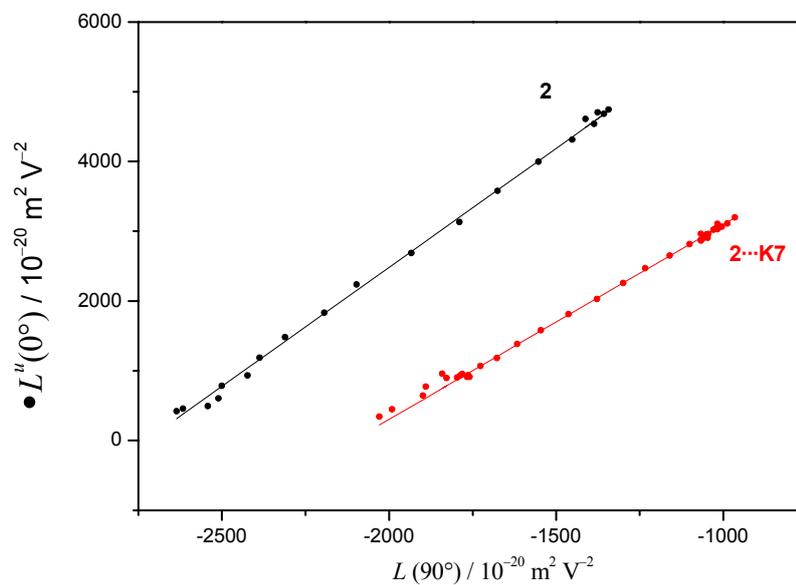


Abb. 7-243: Auftragung von $L''(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (\bullet) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines **2** (\bullet , —) und seines Assoziates **2···K7** (\bullet , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

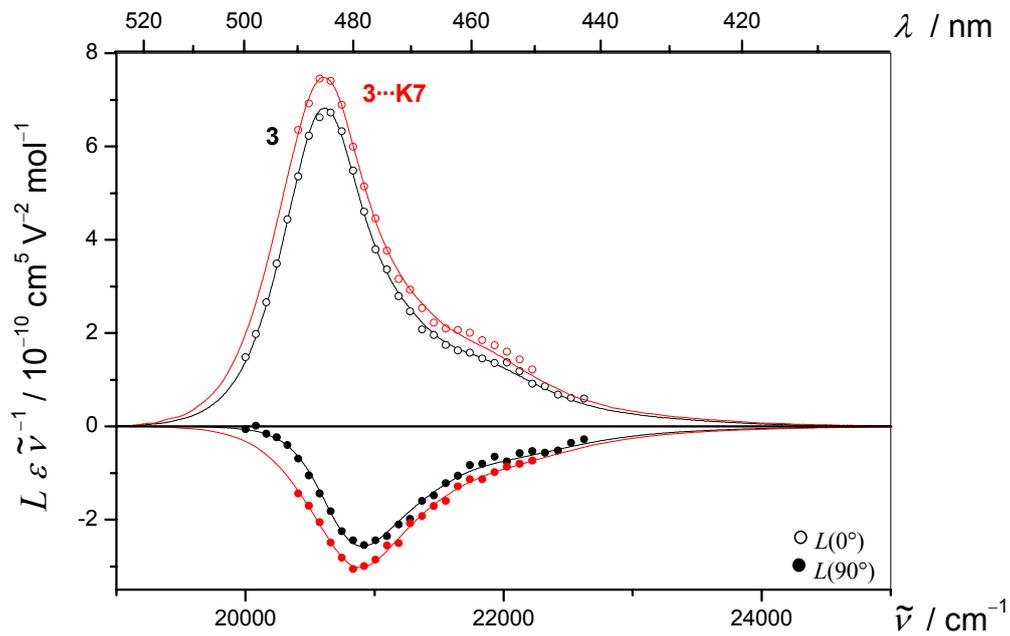


Abb. 7-244: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **3** (\circ , \bullet) und seines Assoziates **3...K7** (\circ , \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

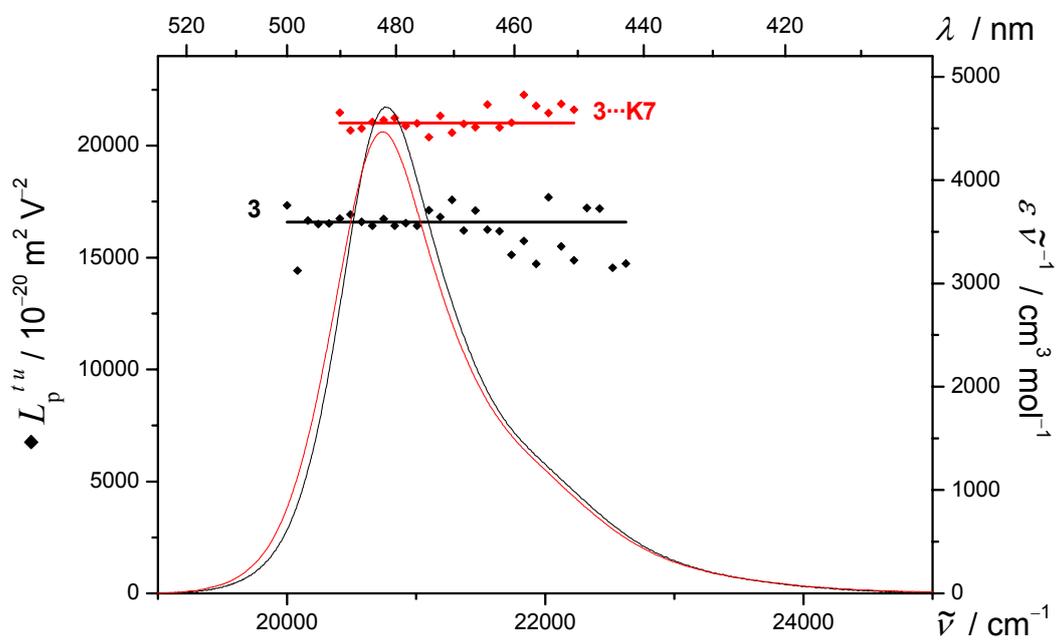


Abb. 7-245: $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **3** (\blacklozenge , —) und seines Assoziates **3...K7** (\blacklozenge , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

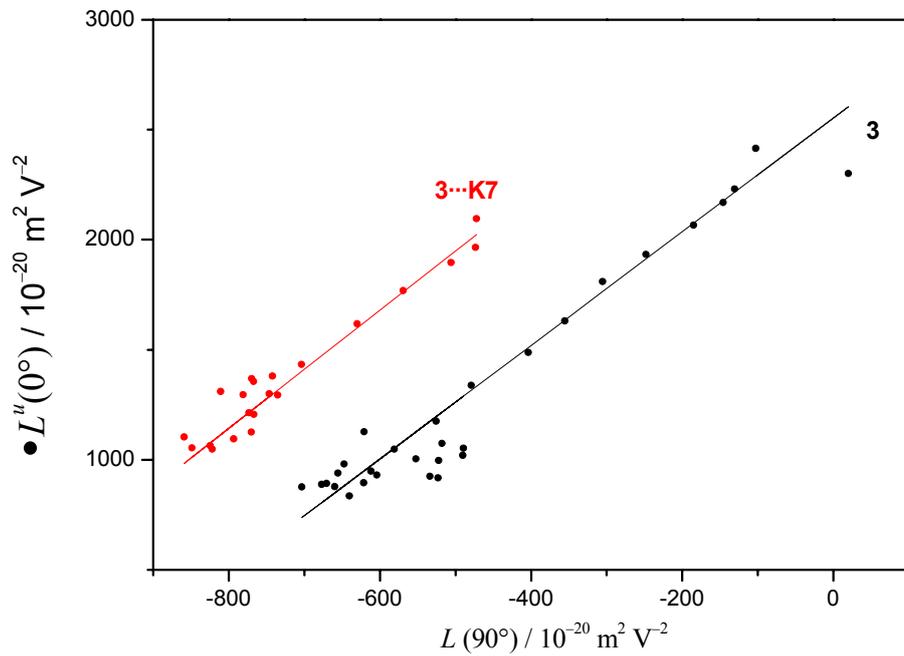


Abb. 7-246: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines 3 (●, —) und seines Assoziates 3...K7 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

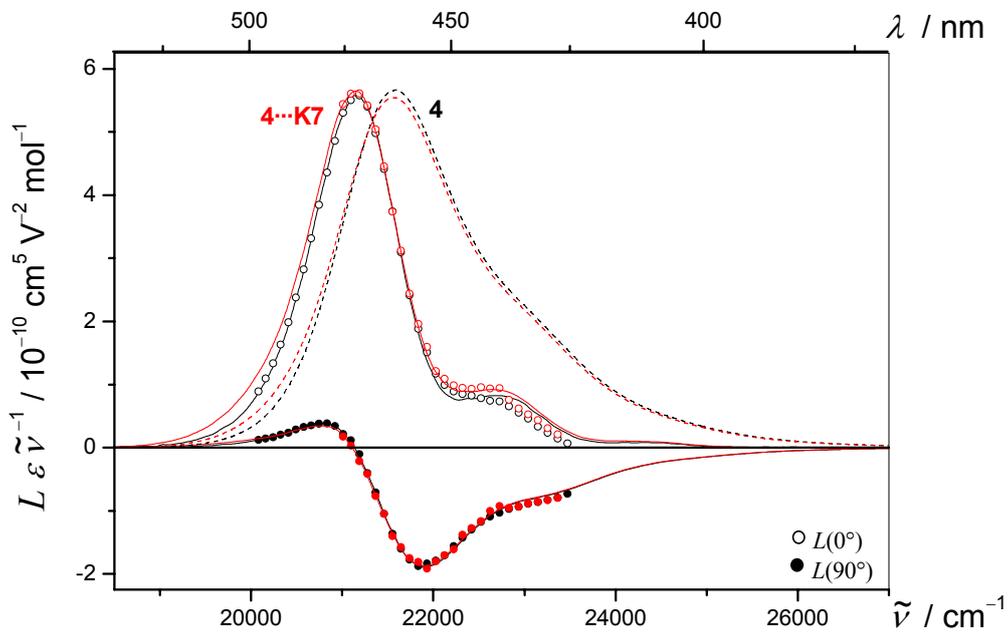


Abb. 7-247: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) des Merocyanines 4 (○, ●) und seines Assoziates 4...K7 (○, ●), gemessen in Toluol bei 298 K.

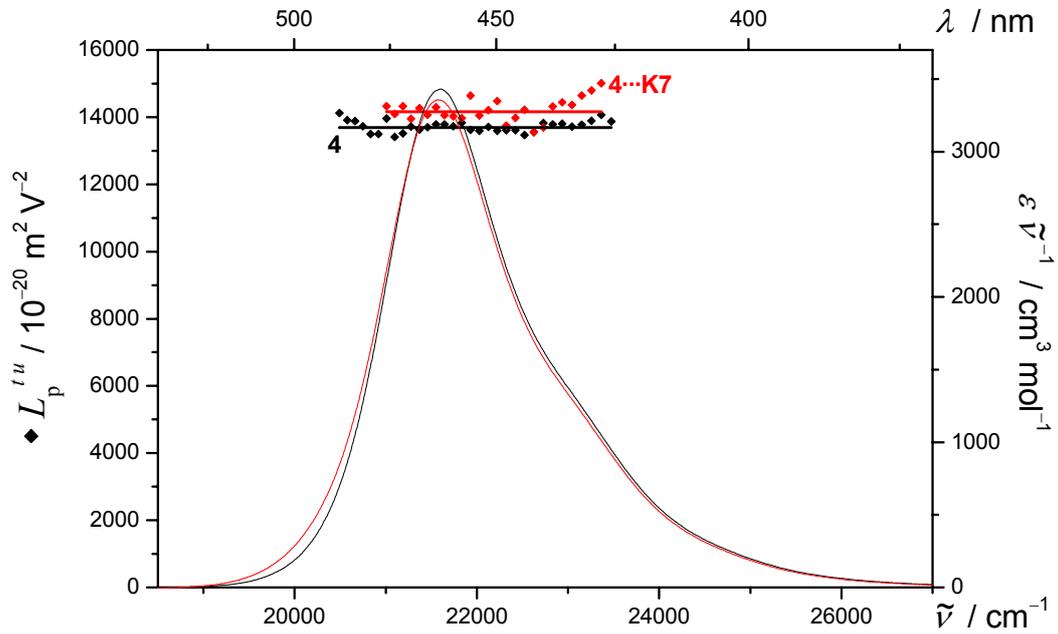


Abb. 7-248: $L_p^{I,u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines 4 (◆, —) und seines Assoziates 4...K7 (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

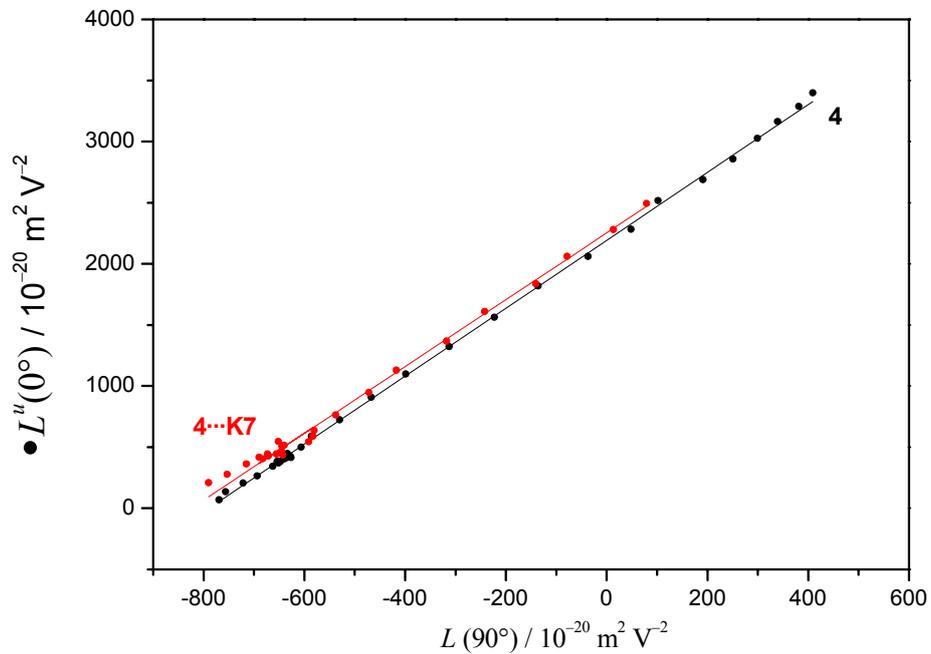


Abb. 7-249: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines 4 (●, —) und seines Assoziates 4...K7 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-55: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziat der Merocyanine **2**, **3** und **4** mit dem Hexa-Cyclopeptid **K7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	2 ··· K7	3 ··· K7	4 ··· K7
X : Y	1:37	1:94	1:36
Bande	I	I	I
λ_{ag}	491.1	482.1	462.9
$\tilde{\nu}$	20362.5	20742.6	21602.9
ε	8179.8	9268.4	7249.2
μ_{ag}	27.9	25.5	27.5
<i>D</i>	-223 ± 54	137 ± 68	342 ± 60
<i>E</i>	35582 ± 326	21841 ± 411	16216 ± 359
<i>F</i>	-2425 ± 92	902 ± 99	3150 ± 132
<i>G</i>	-2320 ± 92	842 ± 99	2972 ± 132
<i>H</i>	1213 ± 176	-199 ± 135	419 ± 296
<i>I</i>	1398 ± 176	-91 ± 135	451 ± 296
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	38.3 ± 0.2	28.9 ± 0.5	23.7 ± 0.5
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	26.2 ± 0.4	34.6 ± 0.7	47.5 ± 1.0
$\Delta\mu^{\parallel}$	-12.1 ± 0.3	5.7 ± 0.7	23.8 ± 1.0
c^2	0.606 ± 0.003	0.444 ± 0.008	0.302 ± 0.008
$V^{F,G}$	2.79 ± 0.34	2.69 ± 0.93	2.73 ± 0.36
$Q^{F,G}$	0.96 ± 0.14	0.93 ± 0.38	0.94 ± 0.15
$V^{L0/L90}$	2.78 ± 0.01	2.62 ± 0.05	2.71 ± 0.01
$Q^{L0/L90}$	0.95 ± 0.00	0.92 ± 0.02	0.94 ± 0.00
$W^{L0/L90}$	5867.1 ± 9.0	3237.8 ± 34.6	2246.1 ± 4.9
$\delta\alpha_0$	38.6 ± 0.01	31.5 ± 0.01	35.3 ± 0.01
β_0	-34.7 ± 0.97	13.2 ± 1.07	58.7 ± 1.92
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	-1327 ± 36.67	381.3 ± 30.74	1392.8 ± 44.38
FOM^{Kerr}	0.17 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.09 ± 0.01

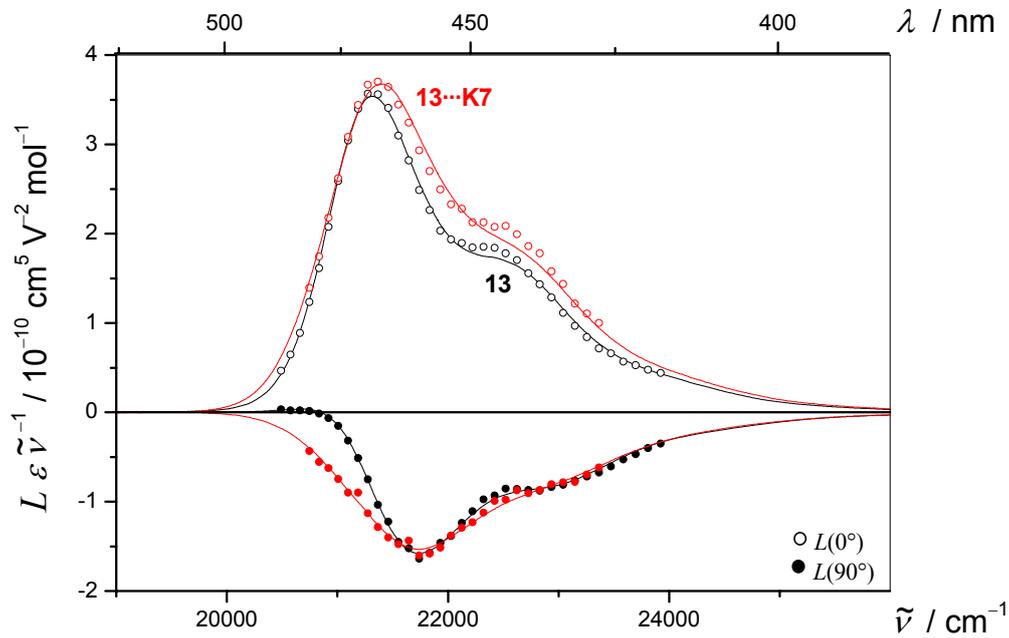


Abb. 7-250: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **13** (\circ , \bullet) und seines Assoziates **13...K7** (\circ , \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

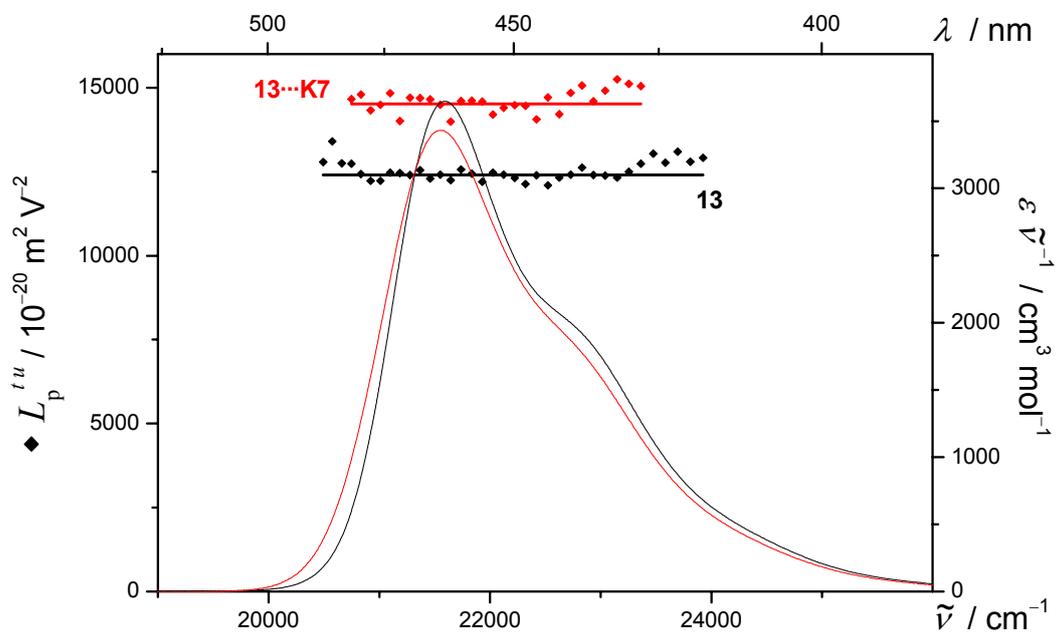


Abb. 7-251: $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **13** (\blacklozenge , —) und seines Assoziates **13...K7** (\blacklozenge , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

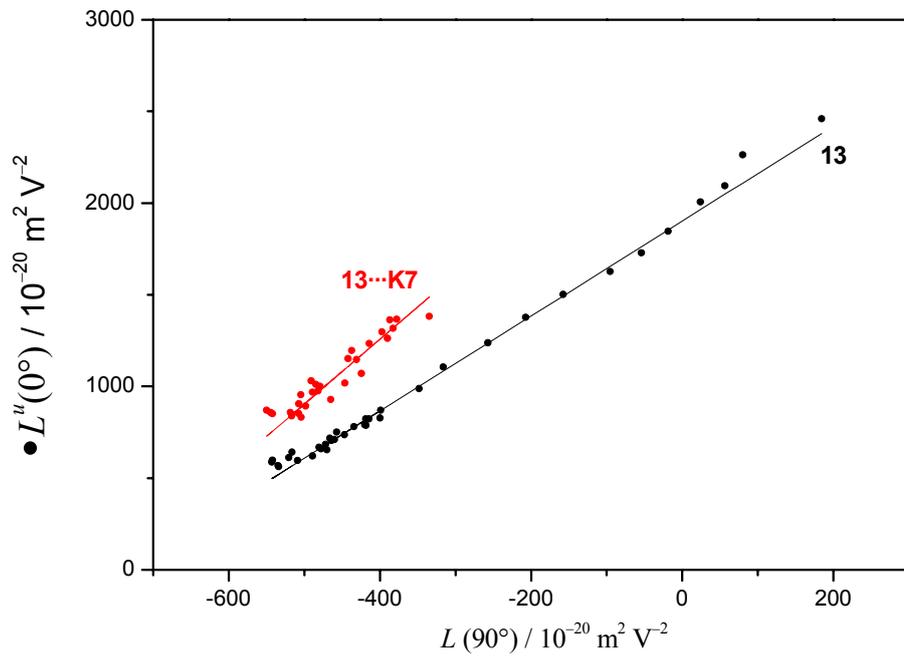


Abb. 7-252: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines 13 (●, —) und seines Assoziates 13...K7 (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

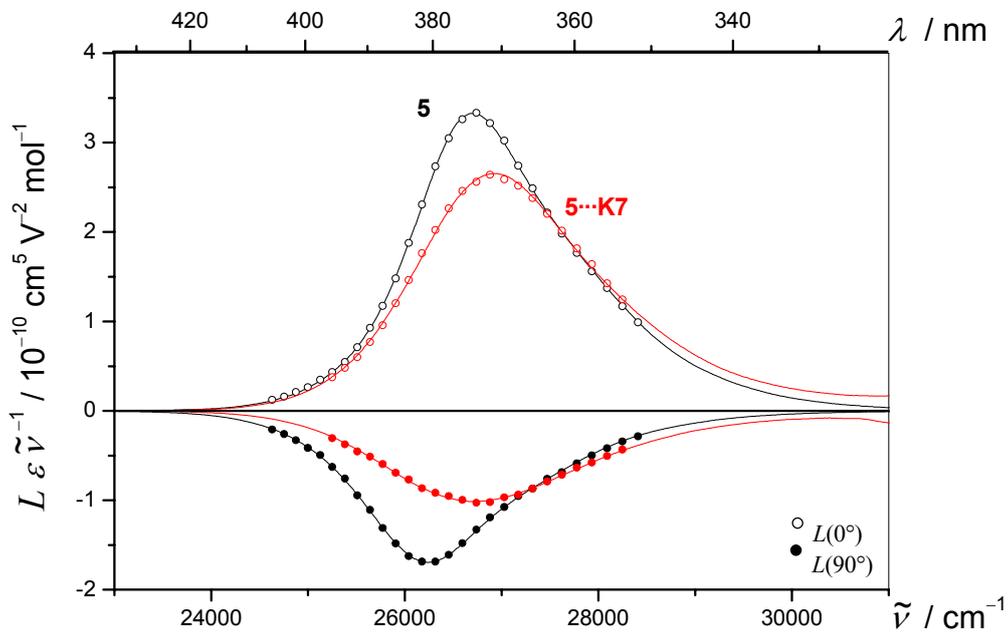


Abb. 7-253: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: ○; 90° : ●) des Merocyanines 5 (○, ●) und seines Assoziates 5...K7 (○, ●), gemessen in Toluol bei 298 K.

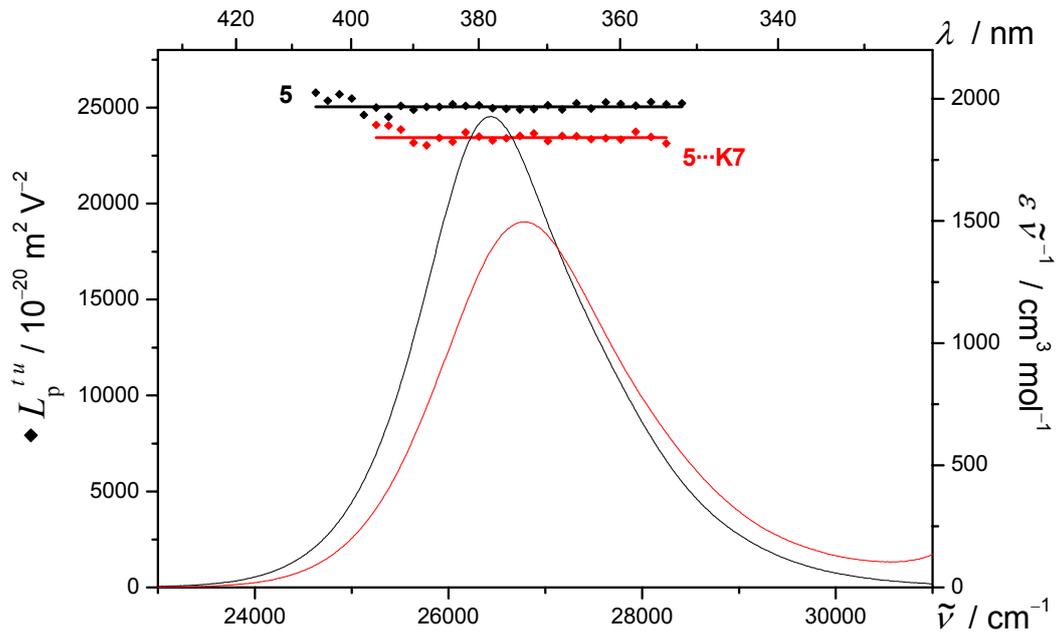


Abb. 7-254: $L_p^{I_u}$ (◆) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **5** (◆, —) und seines Assoziates **5·K7** (◆, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

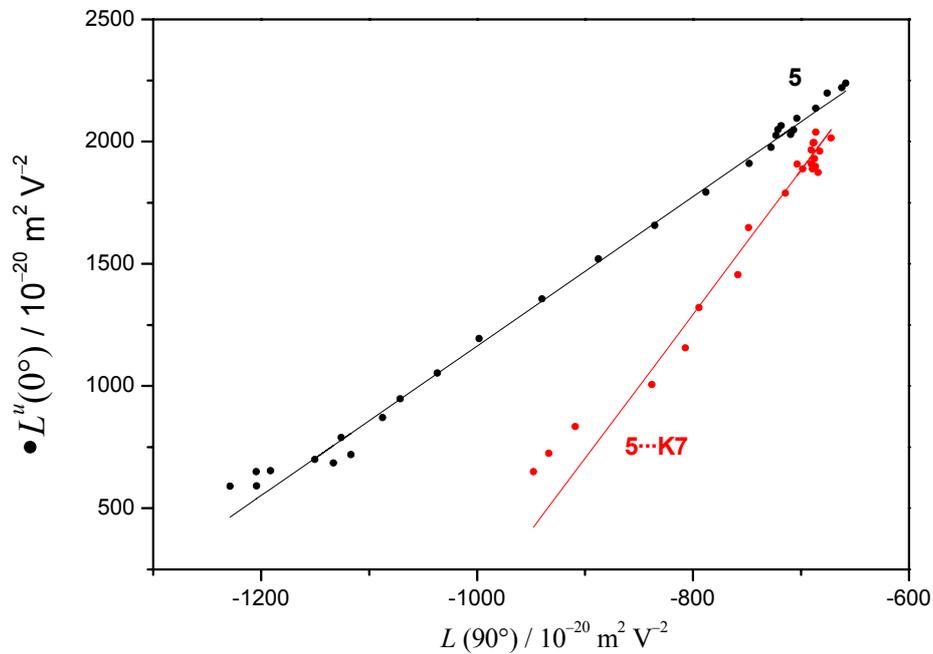


Abb. 7-255: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines **5** (●, —) und seines Assoziates **5·K7** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

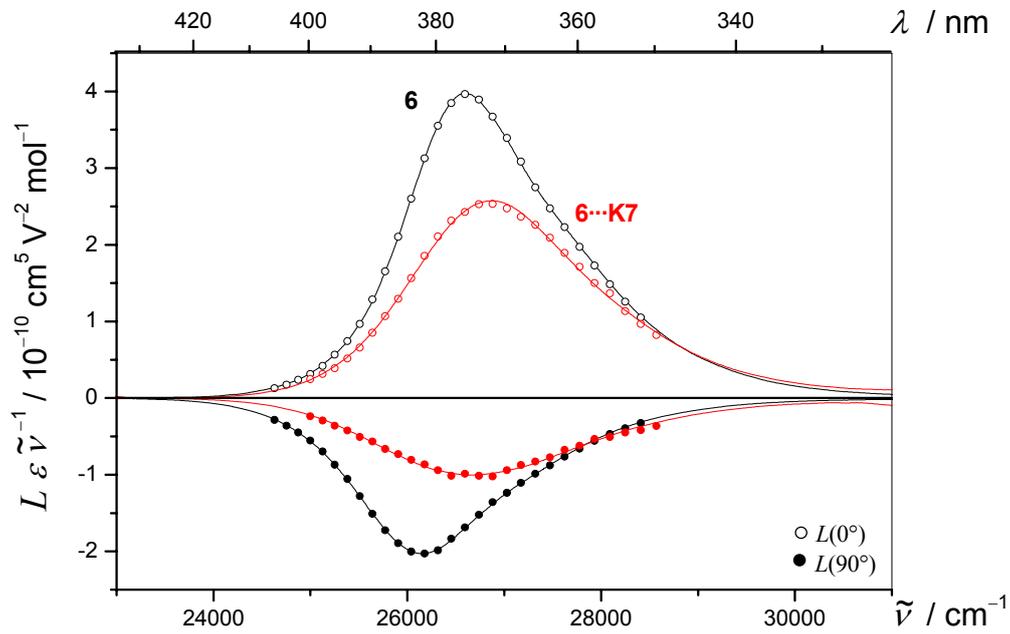


Abb. 7-256: EOA-Spektren ($\varphi = 0^\circ$: \circ ; 90° : \bullet) des Merocyanines **6** (\circ , \bullet) und seines Assoziates **6...K7** (\circ , \bullet), gemessen in Toluol bei 298 K.

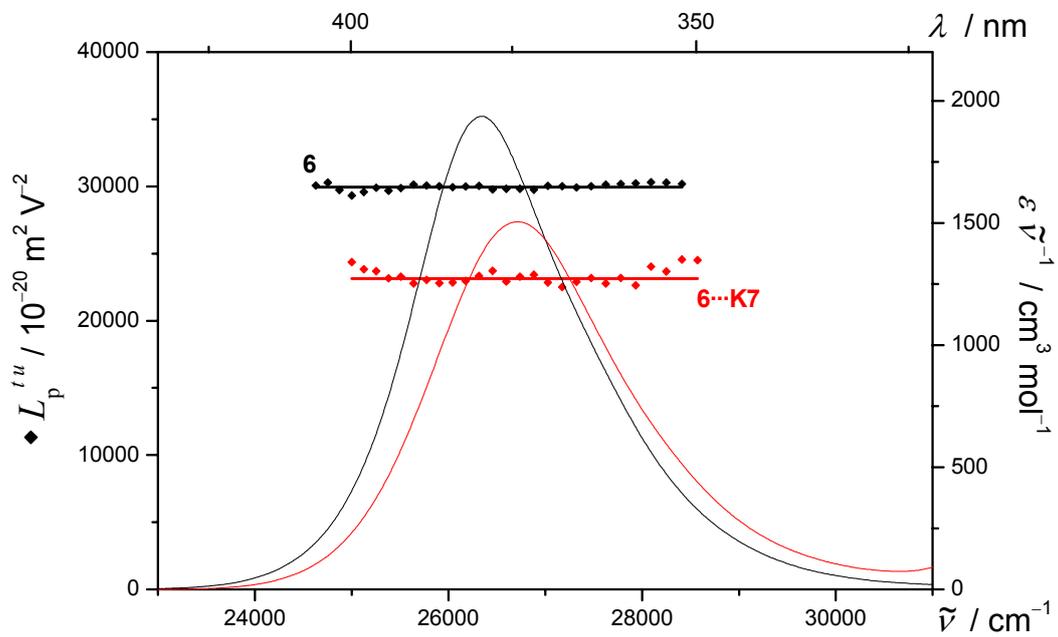


Abb. 7-257: $L_p^{t,u}$ (\blacklozenge) und UV/VIS-Spektren (—) der Bande I des Merocyanines **6** (\blacklozenge , —) und seines Assoziates **6...K7** (\blacklozenge , —), gemessen in Toluol bei 298 K.

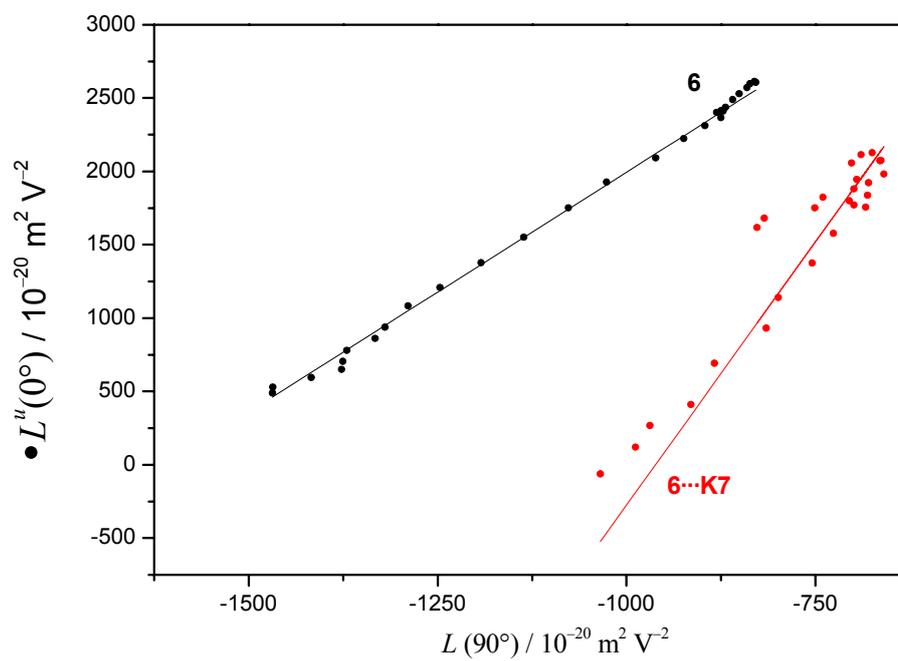


Abb. 7-258: Auftragung von $L^u(0^\circ)$ gegen $L(90^\circ)$ (●) zur Bestimmung von $V^{L0/L90}$ (—) der Bande I des Merocyanines **6** (●, —) und seines Assoziates **6···K7** (●, —), gemessen in Toluol bei 298 K.

Tabelle 7-56: Ergebnisse der optischen- und elektrooptischen Analyse der Assoziante der Merocyanine **13**, **5** und **6** mit dem Hexa-Cyclopeptid **K7**, gemessen in Toluol bei 298 K.

Substanz	13 ··· K7	5 ··· K7	6 ··· K7
X : Y	1:61	1:33	1:19
Bande	I	I	I
λ_{ag}	463.3	372.9	373.8
$\tilde{\nu}$	21584.3	26816.8	26752.3
ε	7406.6	4011.5	4024.0
μ_{ag}	27.2	19.9	19.9
<i>D</i>	68 ± 49	276 ± 32	206 ± 46
<i>E</i>	14927 ± 291	25101 ± 194	24367 ± 278
<i>F</i>	513 ± 90	-768 ± 77	-748 ± 110
<i>G</i>	563 ± 90	-1049 ± 77	-1088 ± 110
<i>H</i>	-269 ± 183	-702 ± 264	-893 ± 385
<i>I</i>	31 ± 183	97 ± 264	214 ± 385
$\mu_{\text{g}}^{\parallel}$	24.0 ± 0.3	30.5 ± 0.2	30.3 ± 0.3
$\mu_{\text{a}}^{\parallel}$	28.3 ± 0.6	24.9 ± 0.4	24.6 ± 0.7
$\Delta\mu^{\parallel}$	4.3 ± 0.5	-5.6 ± 0.3	-5.7 ± 0.7
c^2	0.461 ± 0.005	0.570 ± 0.004	0.571 ± 0.008
$V^{F,G}$	3.54 ± 2.26	5.90 ± 2.94	7.18 ± 6.09
$Q^{F,G}$	1.10 ± 0.86	1.37 ± 0.88	1.46 ± 1.63
$V^{L0/L90}$	3.13 ± 0.10	5.59 ± 0.07	5.80 ± 0.03
$Q^{L0/L90}$	1.02 ± 0.04	1.34 ± 0.02	1.36 ± 0.01
$W^{L0/L90}$	2500.0 ± 45.0	5800.6 ± 49.6	5980.9 ± 25.1
$\delta\alpha_0$	34.5 ± 0.01	14.8 ± 0.01	14.9 ± 0.01
β_0	10.3 ± 1.23	-4.7 ± 0.28	-4.8 ± 0.41
$\mu_{\text{g}}\beta_0$	248.3 ± 29.52	-143.3 ± 8.54	-146.7 ± 12.46
FOM^{Kerr}	0.08 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01

7.5.18 Veränderung der Bande I der Gast-Moleküle bei Komplexierung

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.10, S. 617.

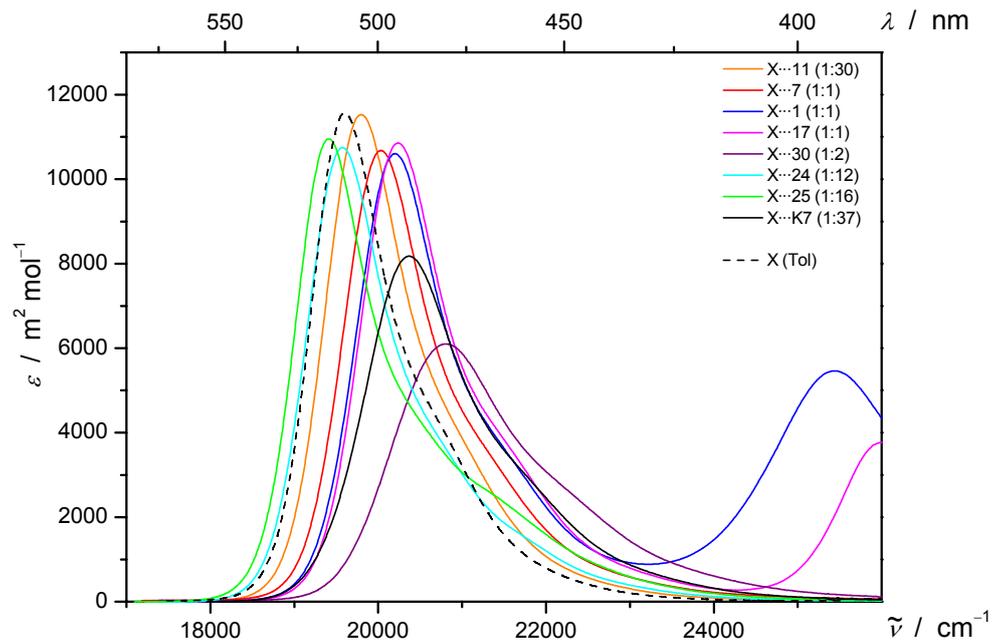


Abb. 7-259: UV/VIS-Spektren der Assoziante des Gast-Moleküles 2 (X) in Toluol (---) und im Komplex mit unterschiedlichen Rezeptoren 11 (—), 7 (—), 1 (—), 17 (—), 30 (—), 24 (—), 25 (—) und K7 (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

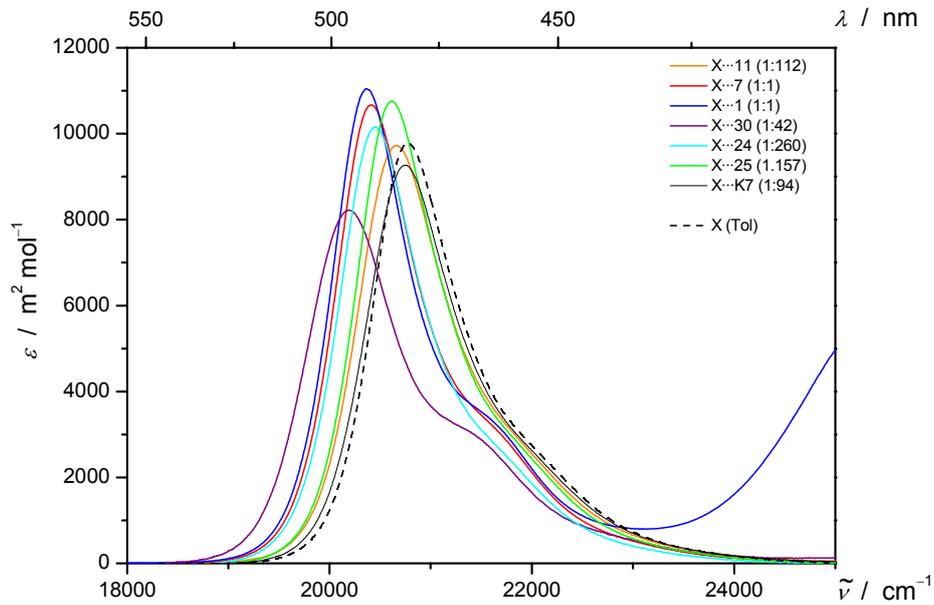


Abb. 7-260: UV/VIS-Spektren der Assoziat des Gast-Moleküles **3** (**X**) in Toluol (---) und im Komplex mit unterschiedlichen Rezeptoren **11** (—), **7** (—), **1** (—), **30** (—), **24** (—), **25** (—) und **K7** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

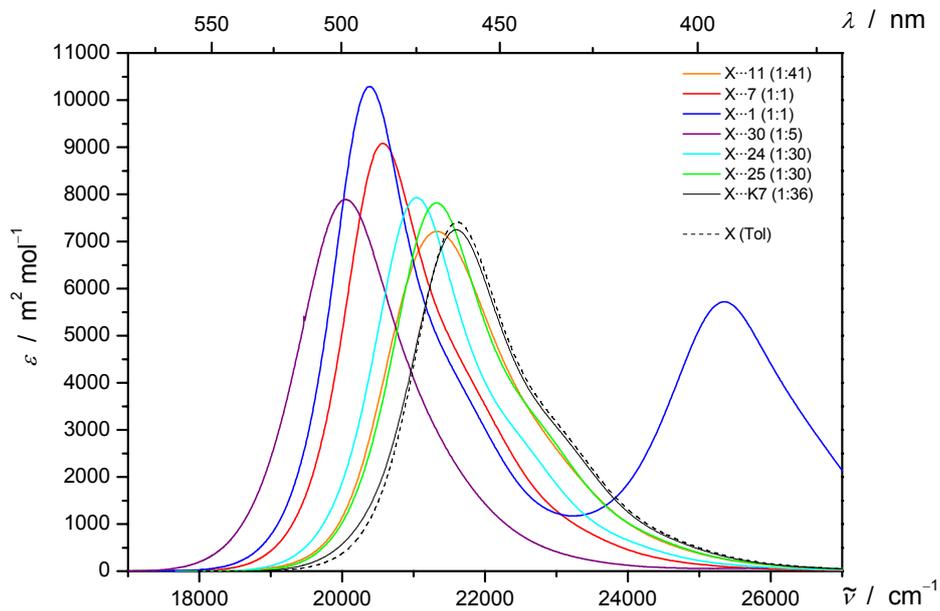


Abb. 7-261: UV/VIS-Spektren der Assoziat des Gast-Moleküles **4** in Toluol (---) und im Komplex mit unterschiedlichen Rezeptoren **11** (—), **7** (—), **1** (—), **30** (—), **24** (—), **25** (—) und **K7** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

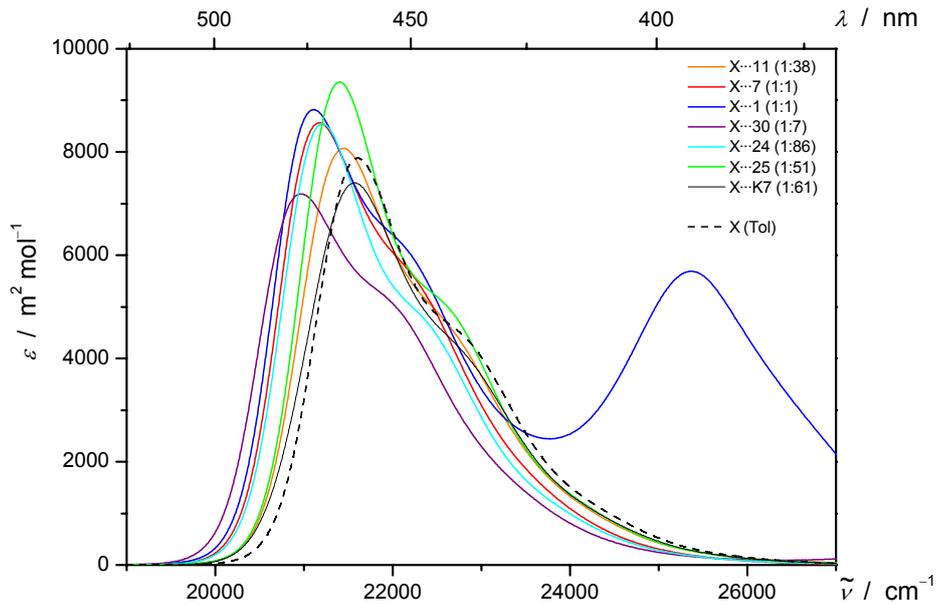


Abb. 7-262: UV/VIS-Spektren der Assoziat des Gast-Moleküles **13** (**X**) in Toluol (---) und im Komplex mit unterschiedlichen Rezeptoren **11** (—), **7** (—), **1** (—), **30** (—), **24** (—), **25** (—) und **K7** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

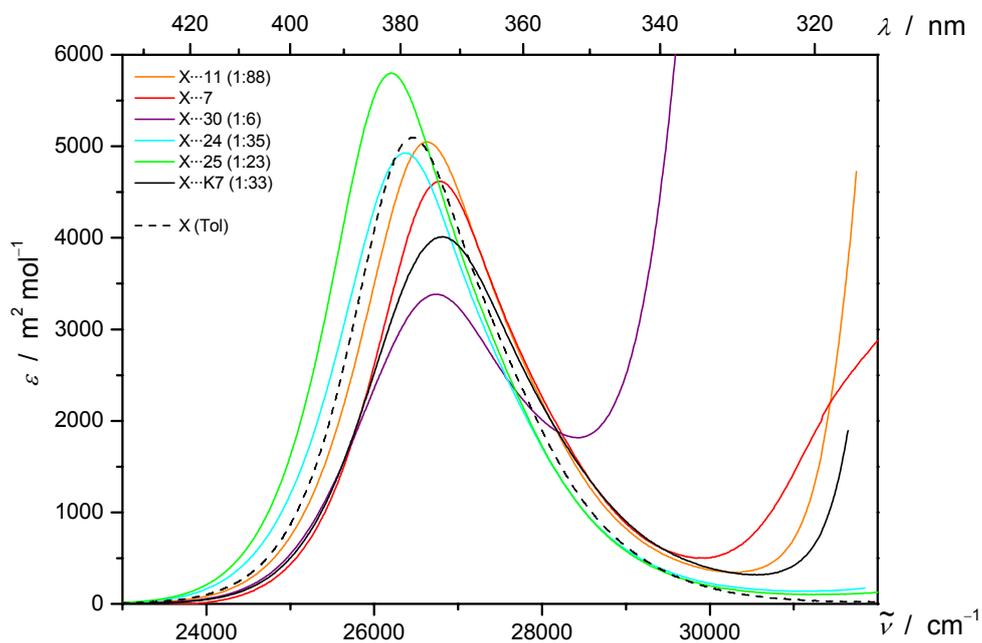


Abb. 7-263: UV/VIS-Spektren der Assoziat des Gast-Moleküles **5** (**X**) in Toluol (---) und im Komplex mit unterschiedlichen Rezeptoren **11** (—), **7** (—), **1** (—), **17** (—), **30** (—), **24** (—), **25** (—) und **K7** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

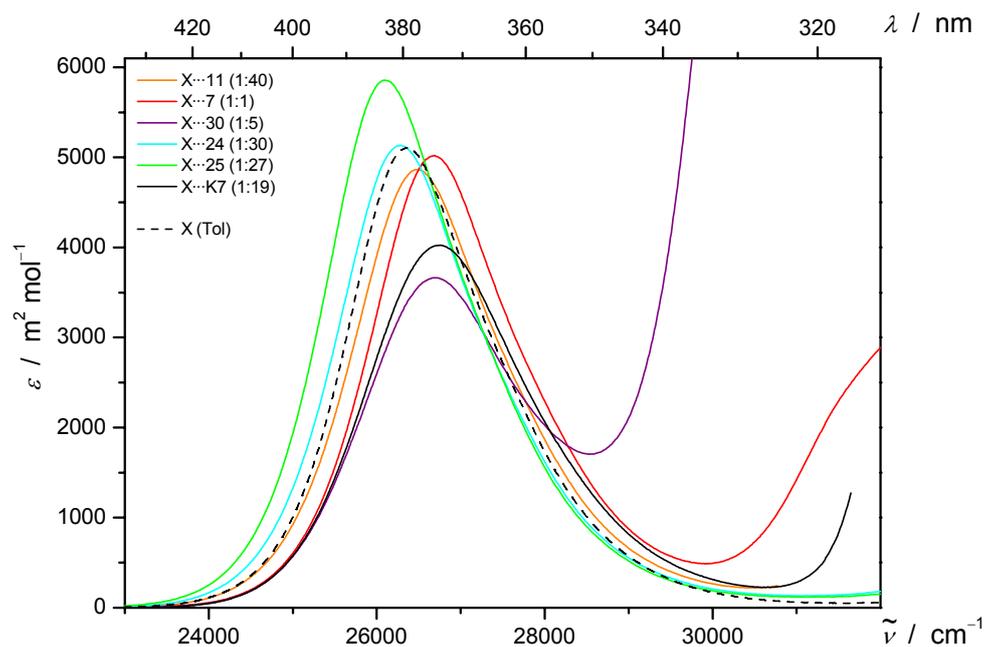


Abb. 7-264: UV/VIS-Spektren der Assoziat des Gast-Moleküles **6** (**X**) in Toluol (---) und im Komplex mit unterschiedlichen Rezeptoren **11** (—), **7** (—), **1** (—), **17** (—), **30** (—), **24** (—), **25** (—) und **K7** (—), gemessen in Toluol bei 298 K.

7.6 Geometrieoptimierte Strukturen der untersuchten Verbindungen

Vor jeder Geometrieoptimierung mittels AM1 bzw. DFT wurden alle Alkylgruppen eines Moleküles zur Verkürzung der Rechenzeit auf Grund ihrer hohen Beweglichkeit durch Methylgruppen ersetzt.

7.6.1 Phenothiazin-Derivate **M1** bis **M12**

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.4, S. 277.

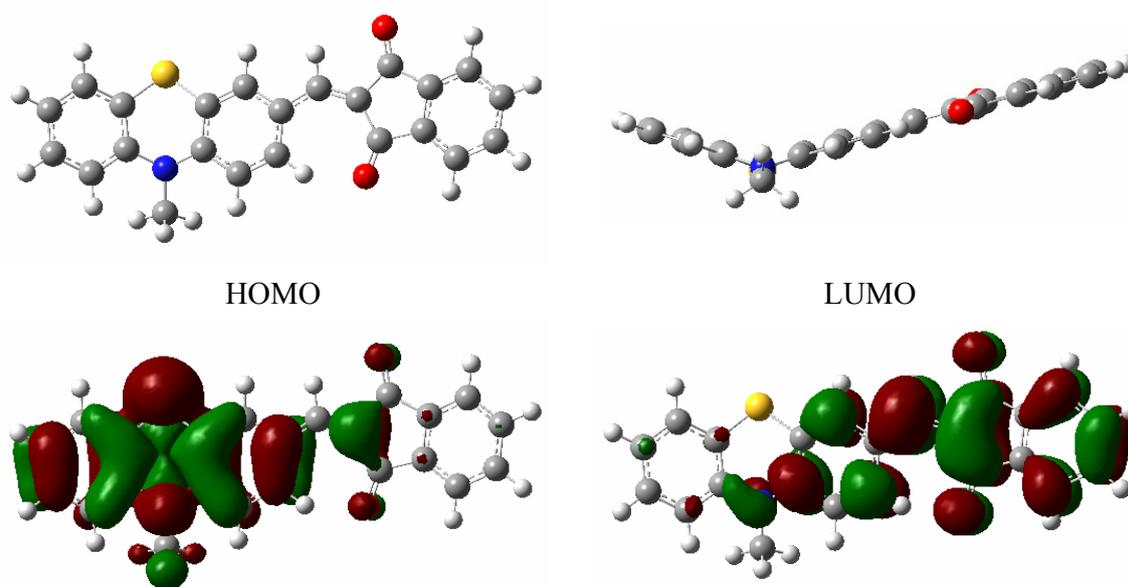


Abb. 7-265: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M1** nach DFT-Rechnungen.

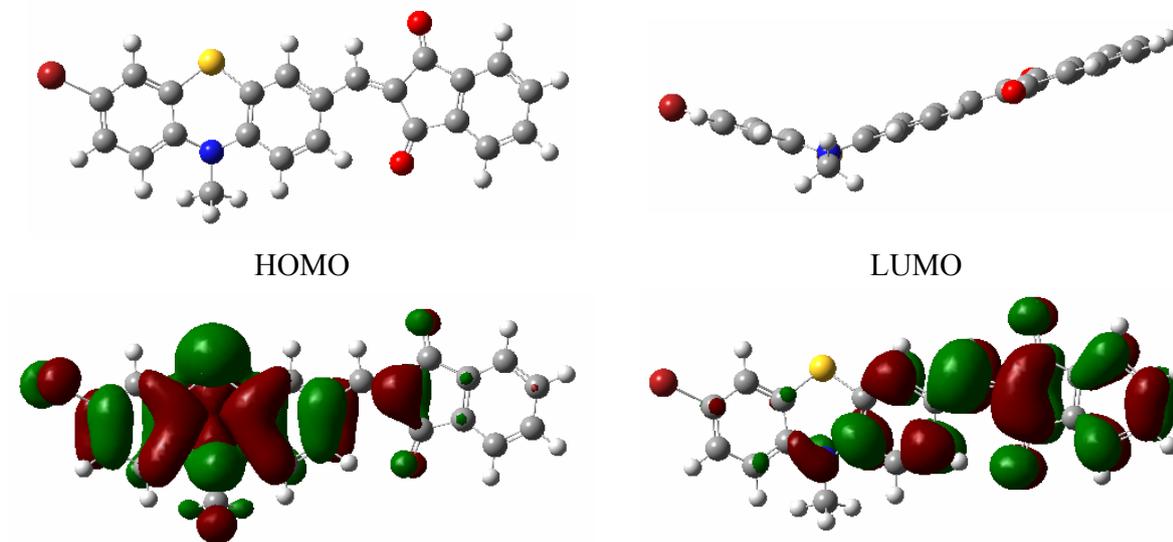


Abb. 7-266: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M2** nach DFT-Rechnungen.

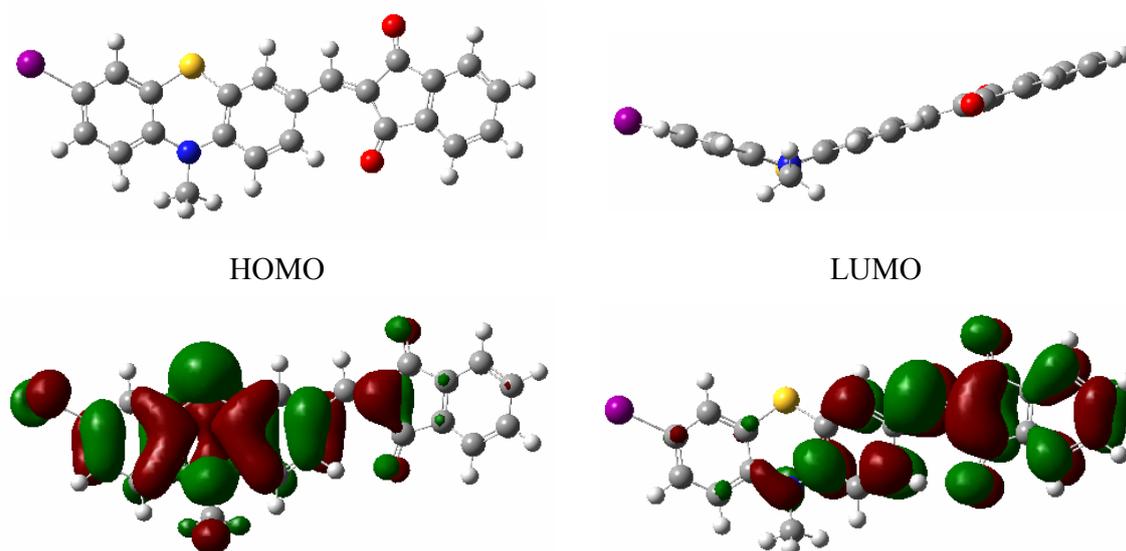


Abb. 7-267: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M3** nach DFT-Rechnungen.

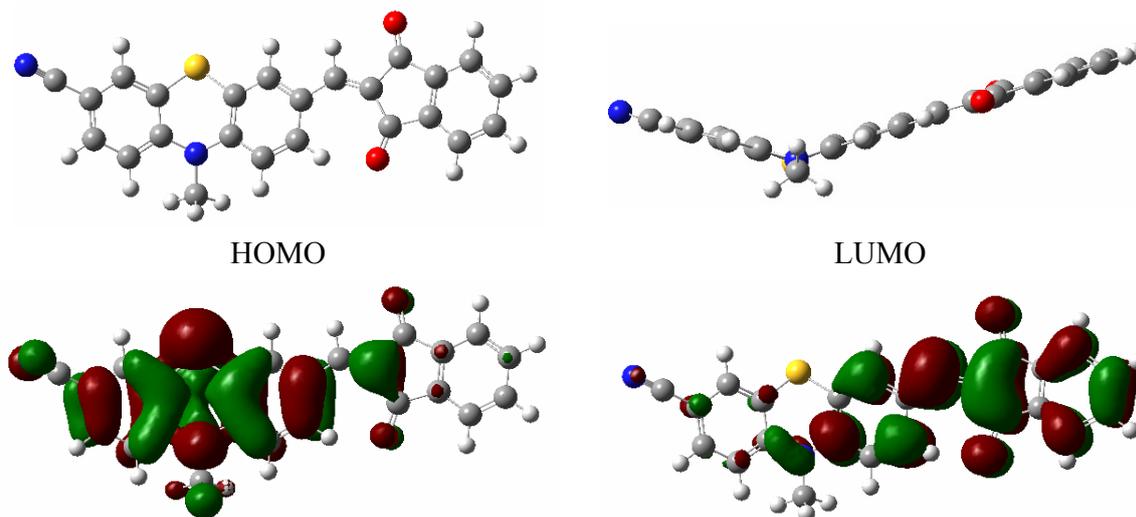


Abb. 7-268: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M4** nach DFT-Rechnungen.

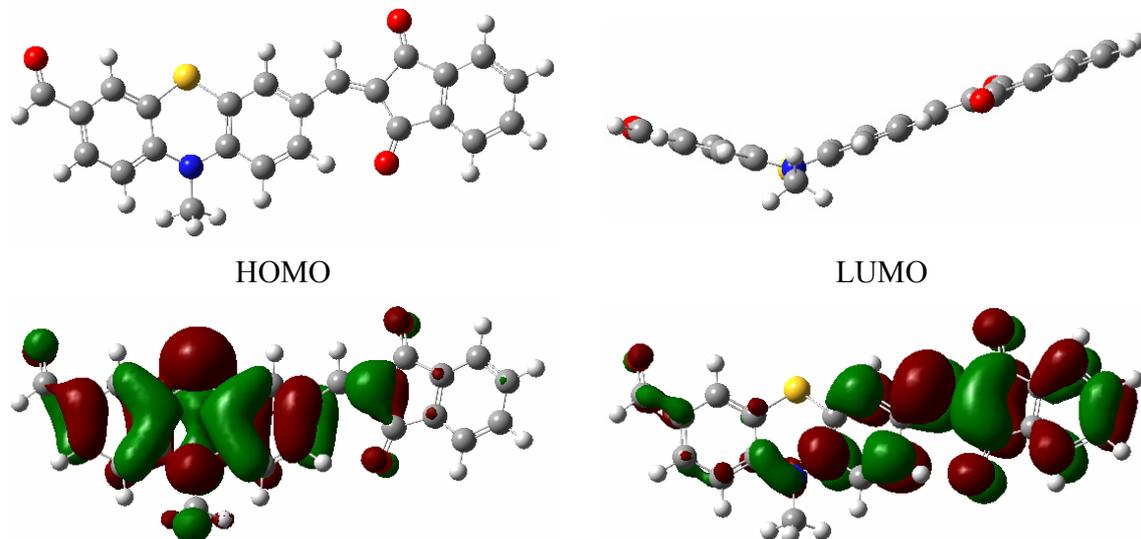


Abb. 7-269: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M10** nach DFT-Rechnungen.

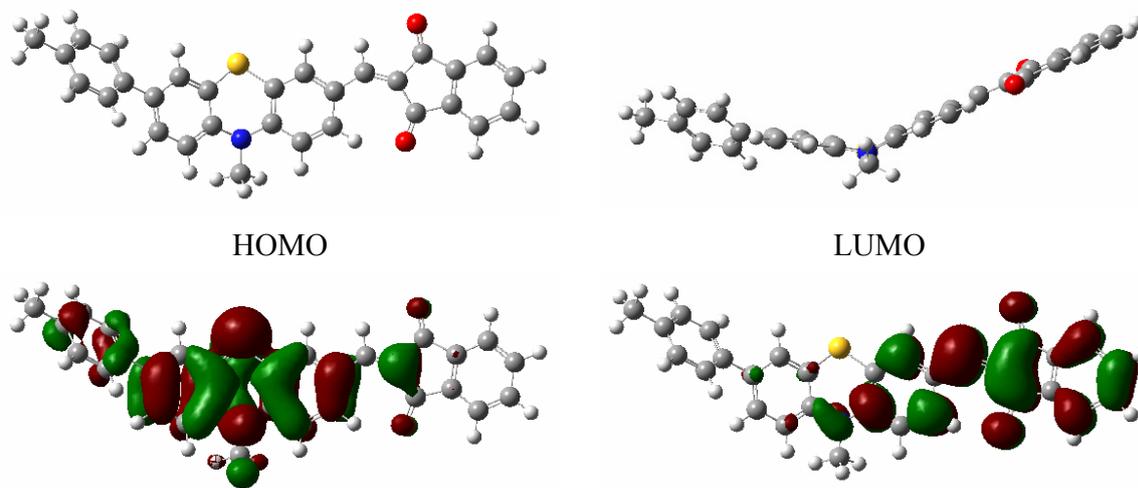


Abb. 7-270: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine M11 nach DFT-Rechnungen.

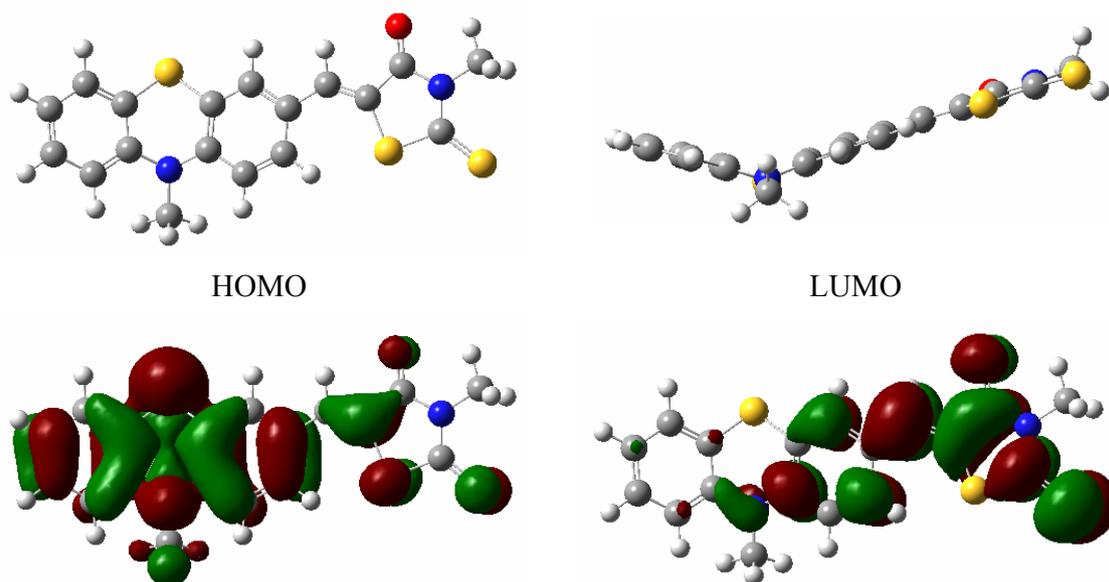


Abb. 7-271: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine M5 nach DFT-Rechnungen.

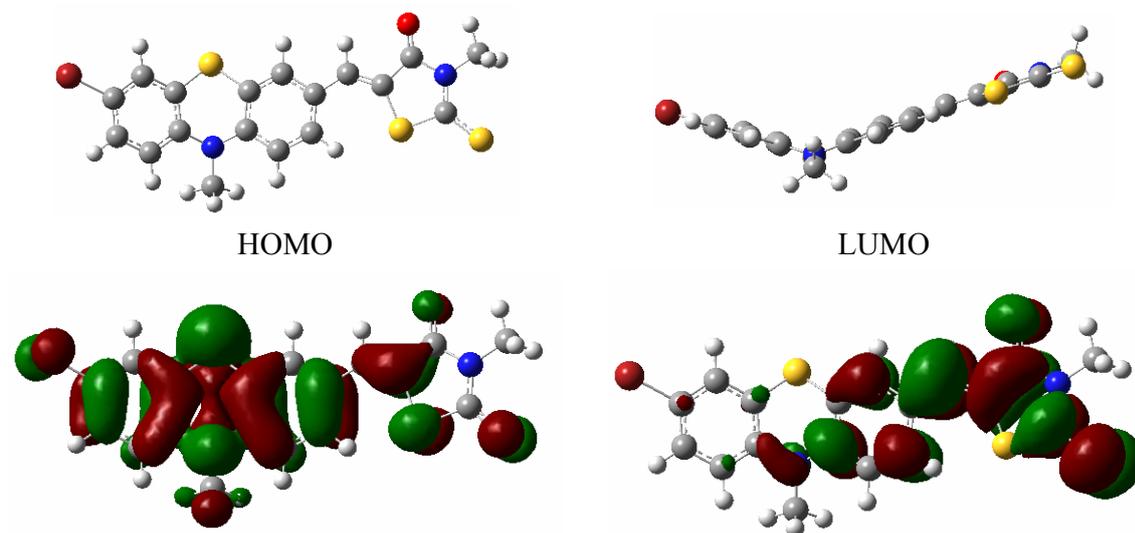


Abb. 7-272: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M6** nach DFT-Rechnungen.

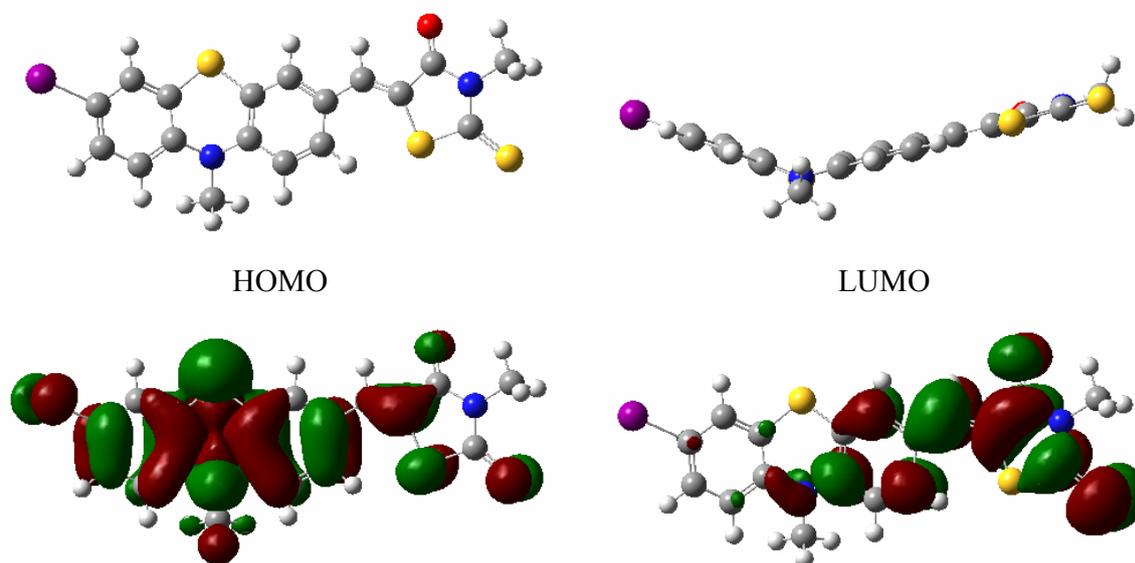


Abb. 7-273: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M7** nach DFT-Rechnungen.

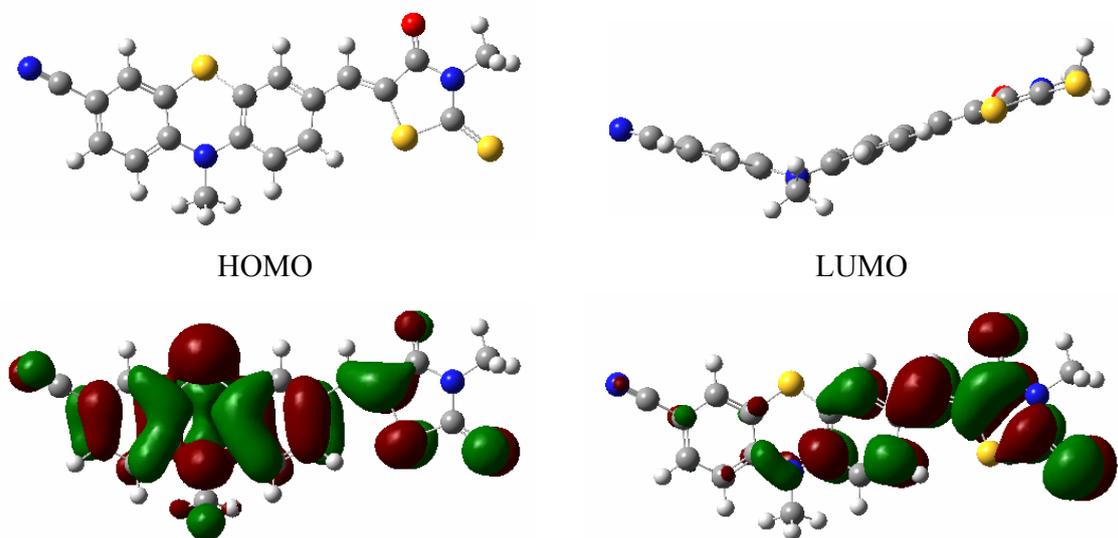


Abb. 7-274: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M8** nach DFT-Rechnungen.

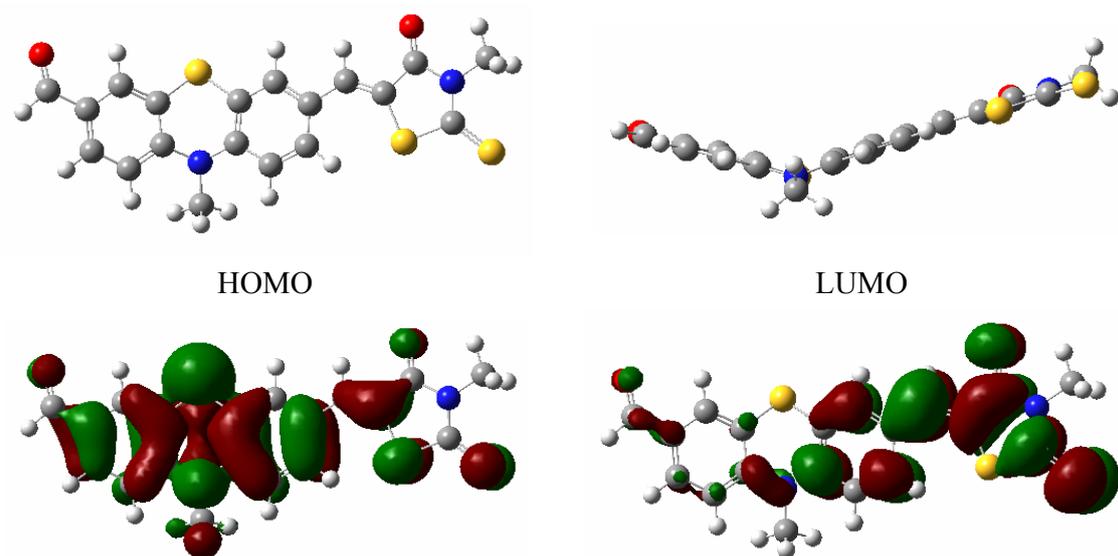


Abb. 7-275: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M9** nach DFT-Rechnungen.

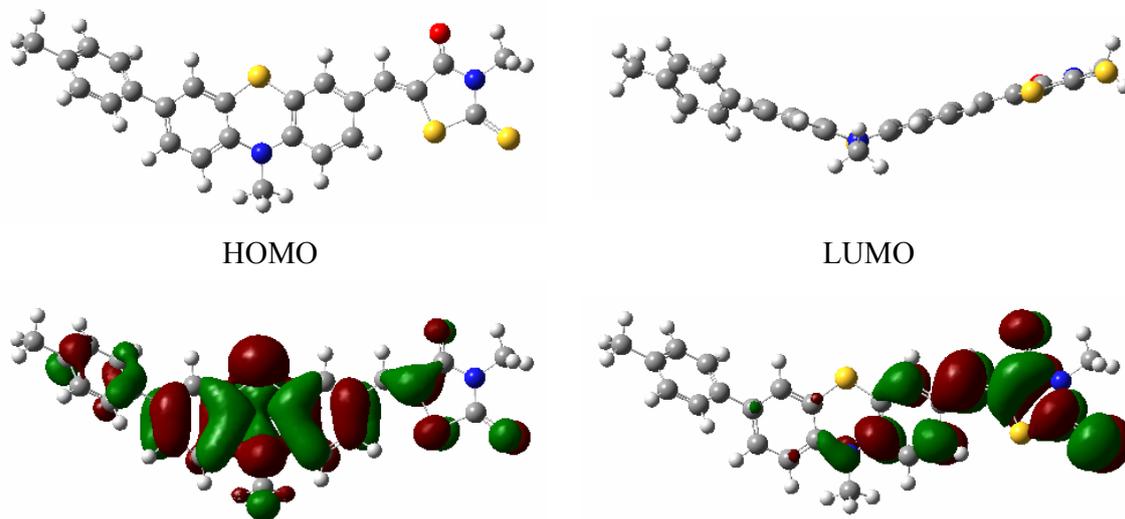


Abb. 7-276: Optimierte Geometrie sowie das HOMO und LUMO des Phenothiazine **M12** nach DFT-Rechnungen.

7.6.2 Wirt-Moleküle

7.6.2.1 Hamiltonrezeptor 7

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.4, S. 402.

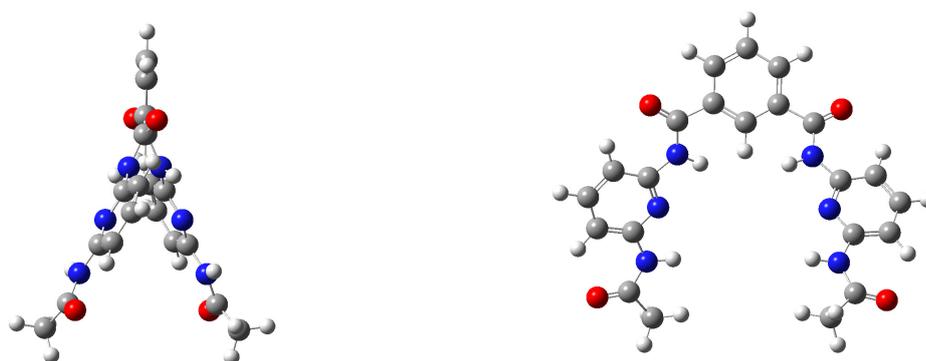


Abb. 7-277: Mit DFT geometrieoptimierte Strukturen des Mercocyanines 7 A-trans.

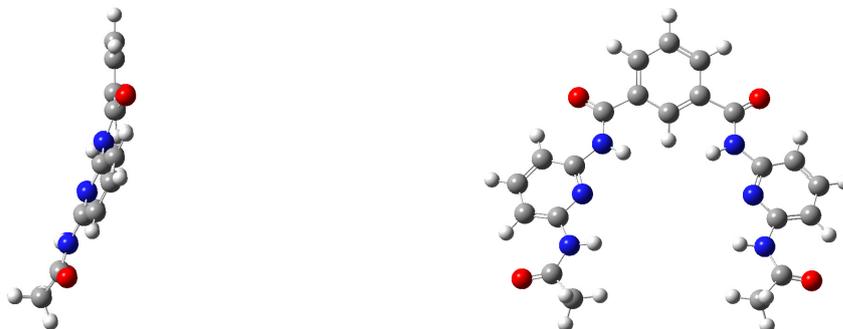


Abb. 7-278: Mit DFT geometrieoptimierte Strukturen des Mercocyanines 7 A-cis.

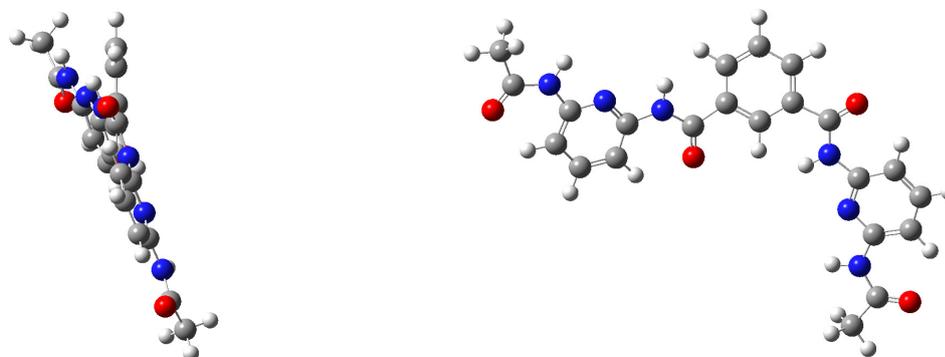


Abb. 7-279: Mit DFT geometrieoptimierte Strukturen des Mercocyanines 7 B-trans.

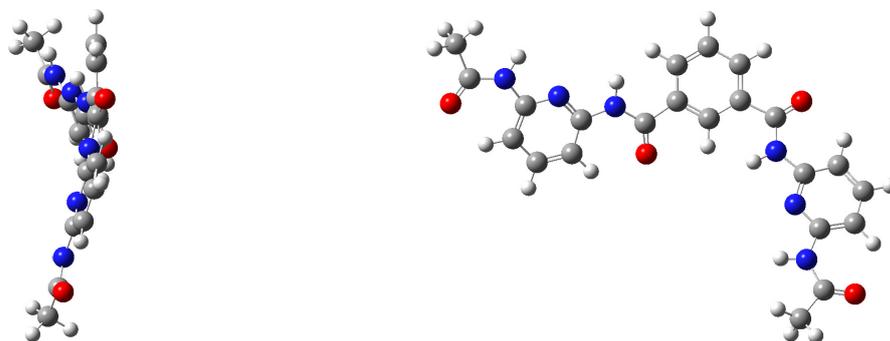


Abb. 7-280: Mit DFT geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines 7 B-cis.

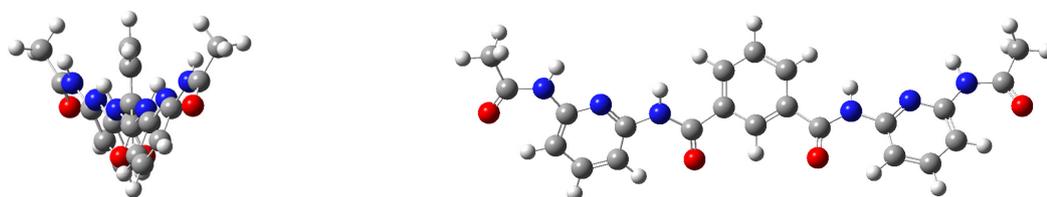


Abb. 7-281: Mit DFT geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines 7 C-trans.

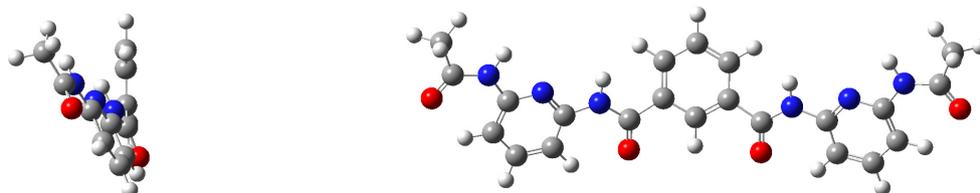


Abb. 7-282: Mit DFT geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines 7 C-cis.

7.6.2.2 Rezeptor 1

Die Diskussion der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse befindet sich im Kapitel 4.7.5, S. 4.7.5.

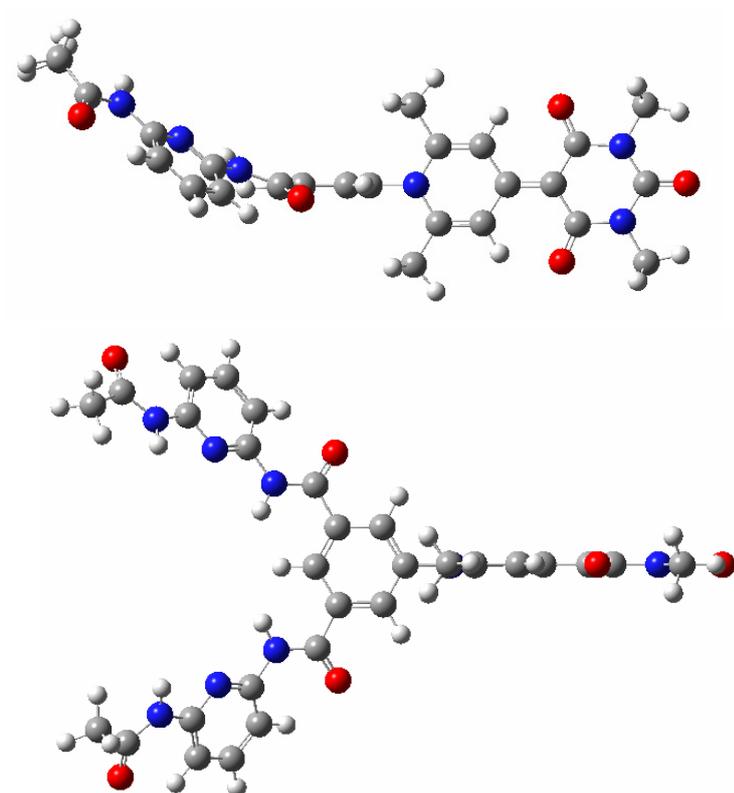


Abb. 7-283: Schematische Darstellung des Rezeptors 1 in Konformation A-cis.

7.6.3 Gast-Moleküle und ihre Assoziat

Die Dipolmomente des elektronischen Grundzustands der optimierten Strukturen von Rezeptoren, Merocyaninen und ihren Komplexen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 7-57: Dipolmomente des elektronischen Grundzustands nach Optimierung mittels AM1 von Gast-Molekülen und ihren Komplexen mit unterschiedlichen Rezeptoren.

μ_g / SI	2	3	4	5/6	13	19b
X	42.5	20.9	20.3	36.7	23.6	2.4
X...11(A)	57.7	41.2	37.5	48.7	40.0	18.1
X...11(B)	56.4	26.9	32.3	-	36.3	-
X...7	64.8	38.1	37.7	56.8	43.4	21.2
X...1	94.4	64.4	67.6	85.1	72.0	44.5
X...24	40.1	14.5	13.5	32.2	17.6	11.0
X...25	41.1	17.4	18.1	34.2	20.4	4.5

7.6.3.1 Gast-Molekül 2



Abb. 7-284: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines **2**.

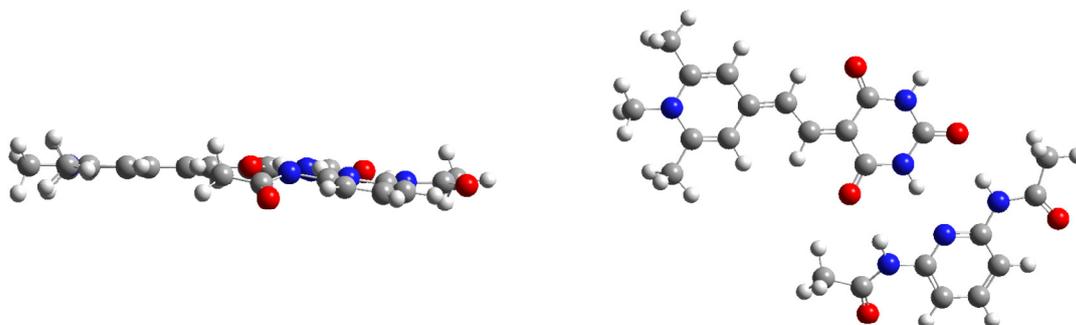


Abb. 7-285: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates **2...11(A)**.

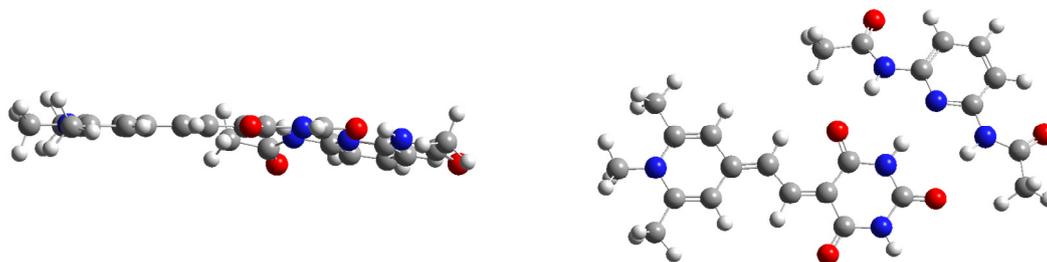


Abb. 7-286: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 2...11(B).

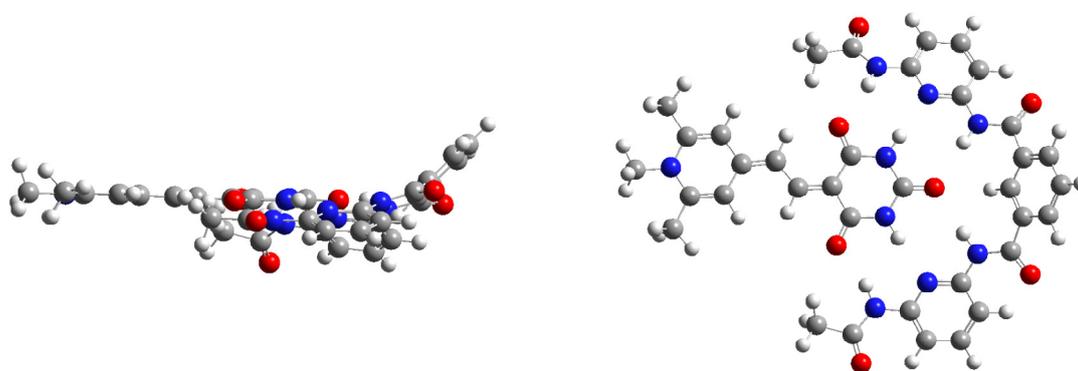


Abb. 7-287: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 2...7.

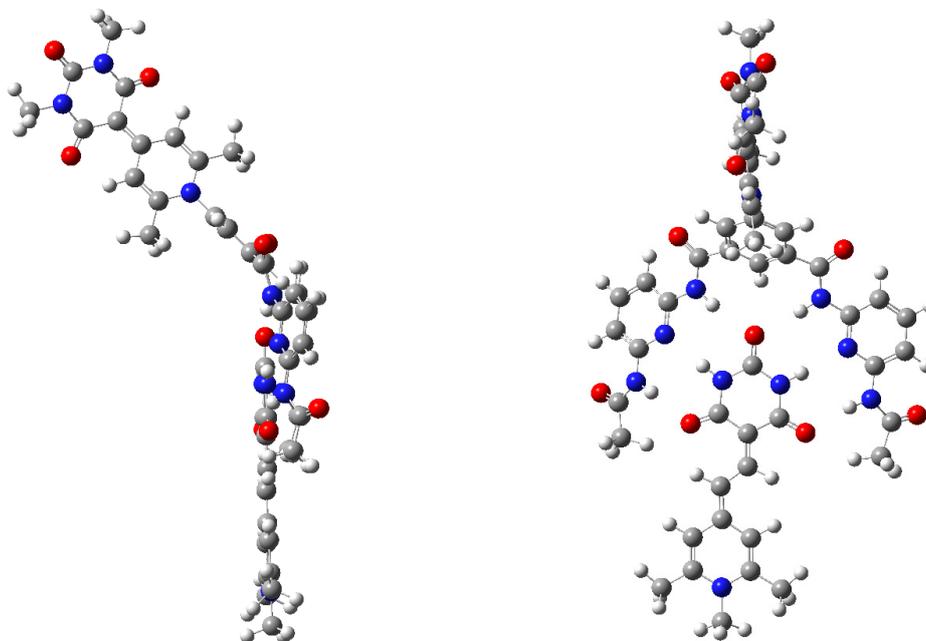


Abb. 7-288: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 2...1.

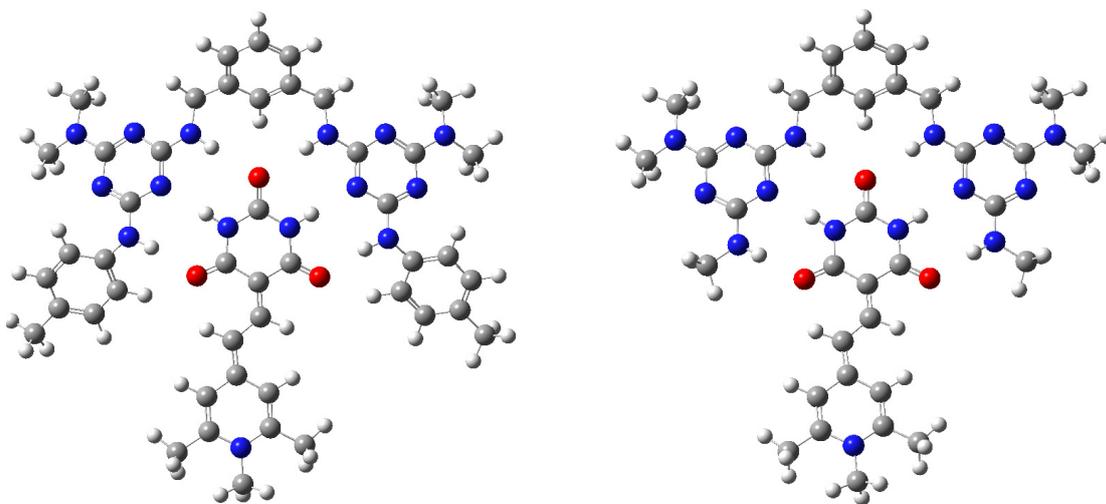


Abb. 7-289: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen der Assoziates 2...24 und 2...25.

7.6.3.2 Gast-Molekül 3

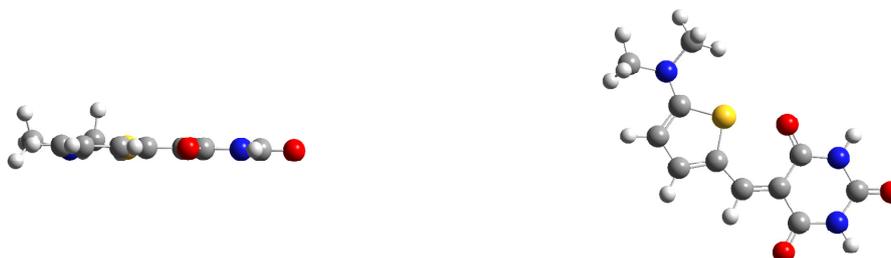


Abb. 7-290: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines 3.

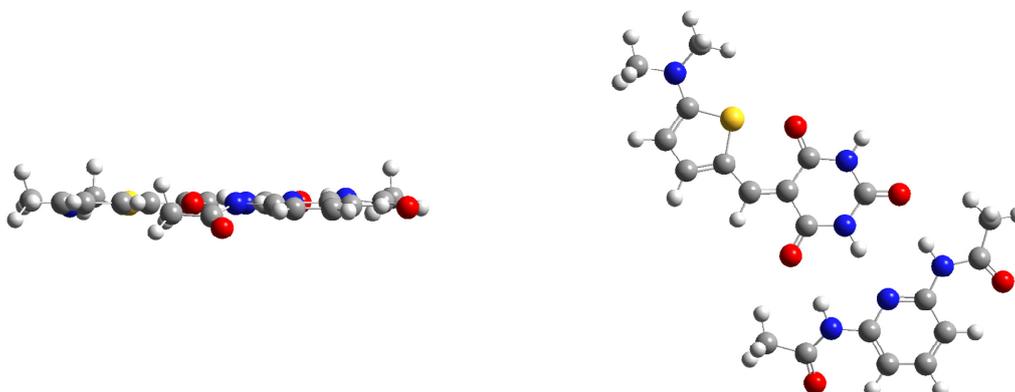


Abb. 7-291: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 3...11(A).

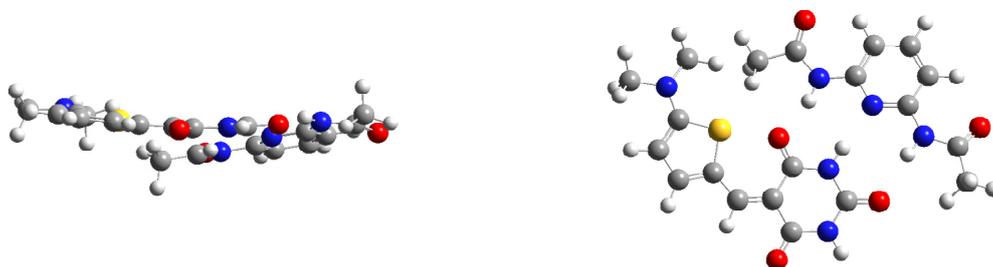


Abb. 7-292: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 3...11(B).

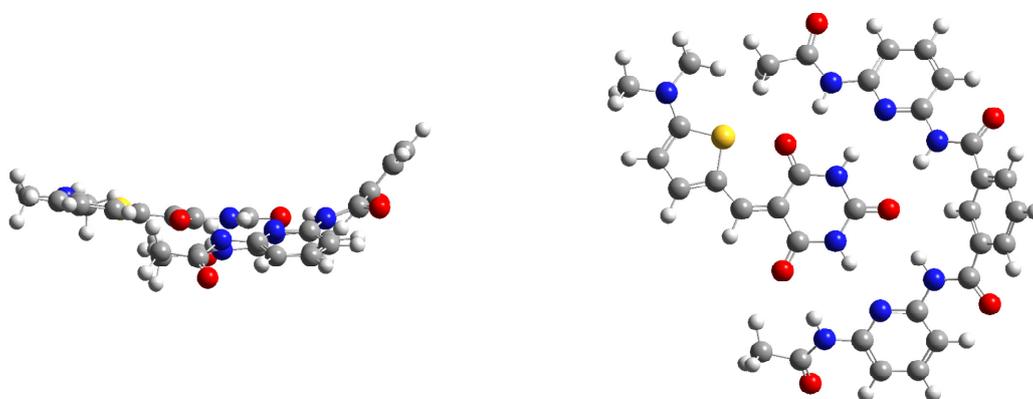


Abb. 7-293: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 3...7.

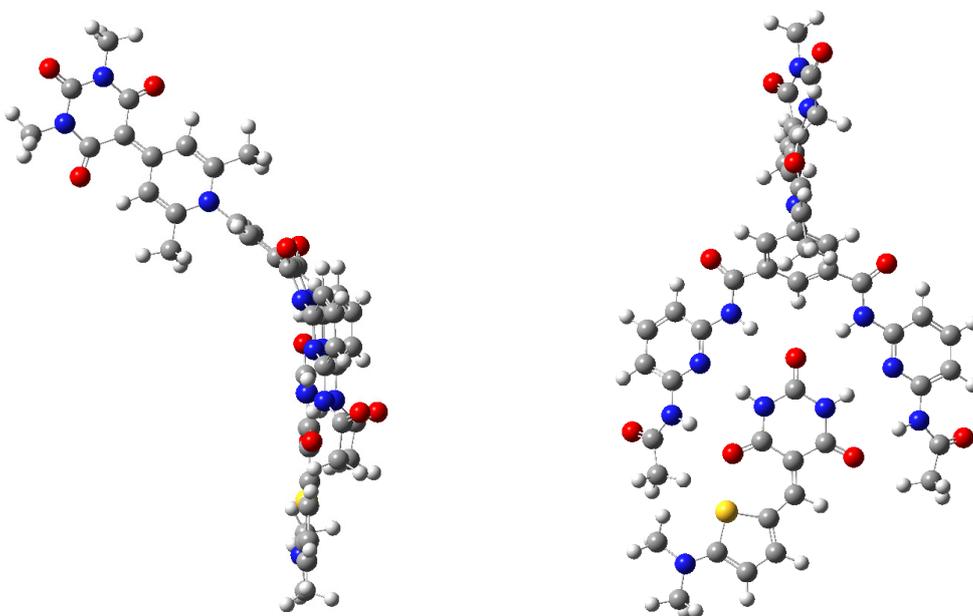


Abb. 7-294: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 3...1.

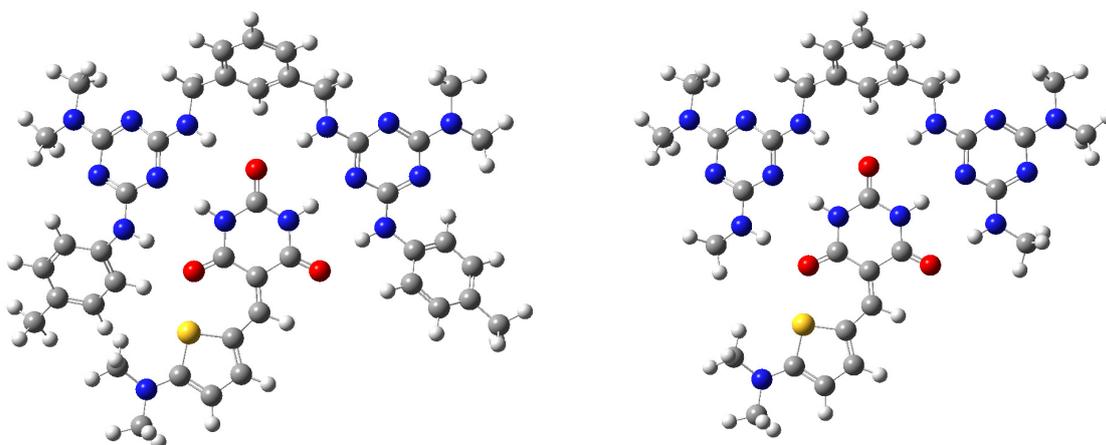


Abb. 7-295: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen der Assoziates 3...24 und 3...25.

7.6.3.3 Gast-Molekül 4



Abb. 7-296: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines 4.

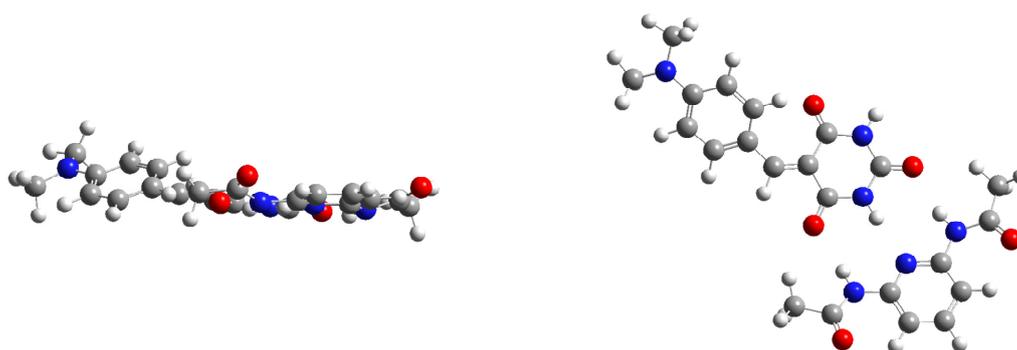


Abb. 7-297: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 4...11(A).

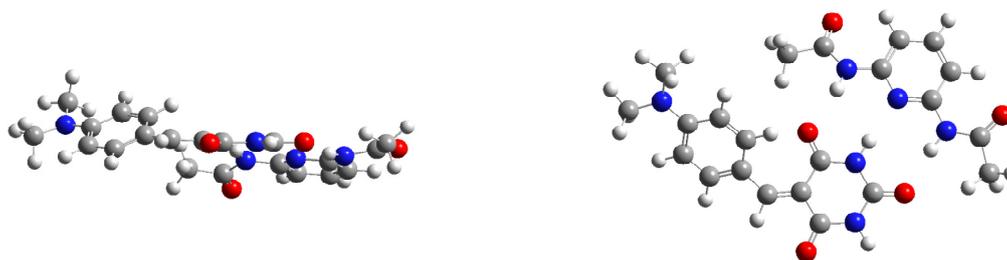


Abb. 7-298: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 4...11(B).

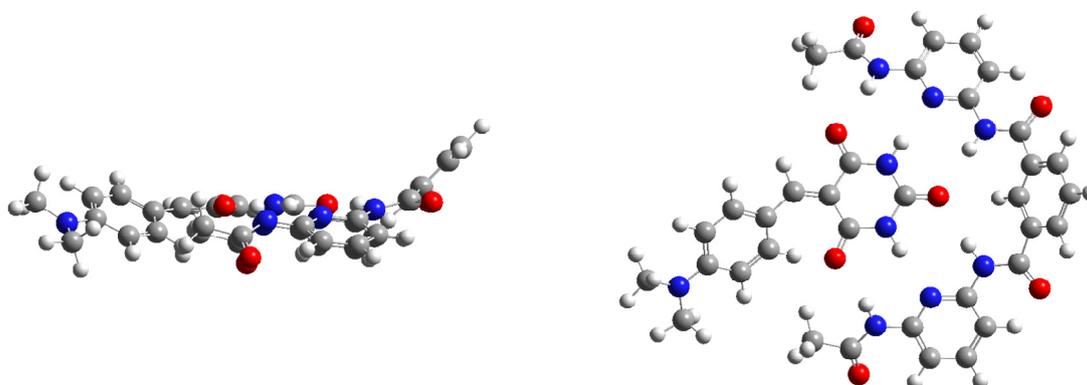


Abb. 7-299: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 4...7.

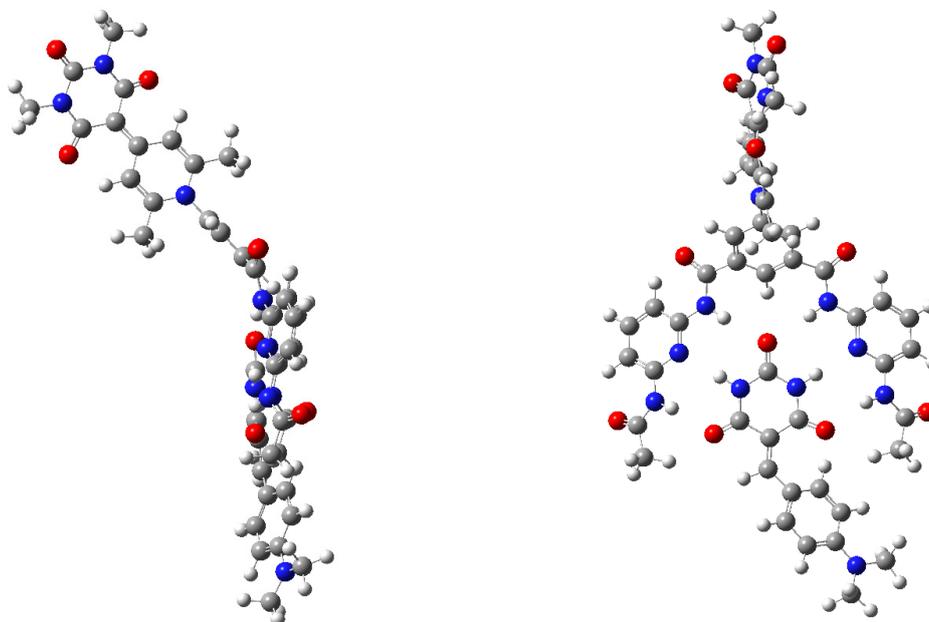


Abb. 7-300: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 4...1.

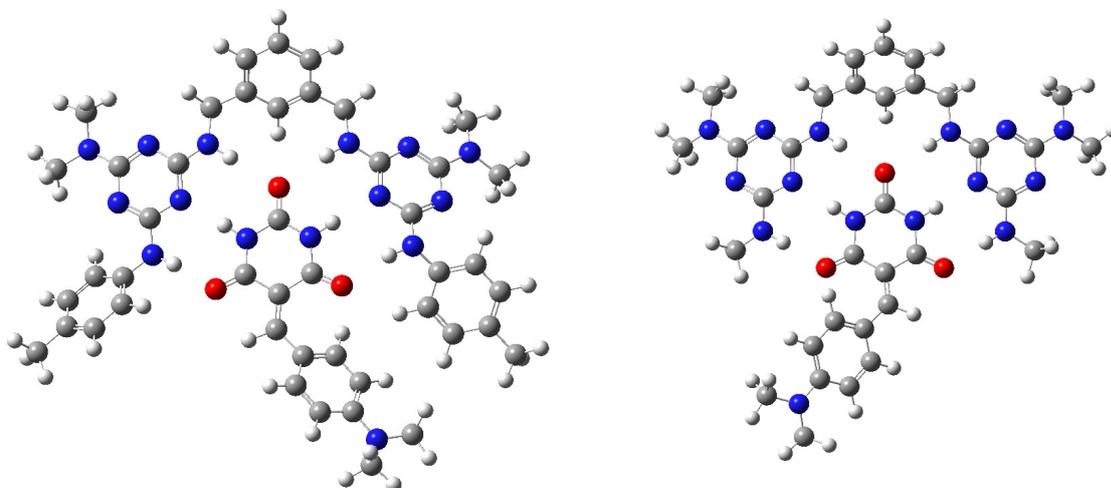


Abb. 7-301: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen der Assoziates 4...24 und 4...25.

7.6.3.4 Gast-Molekül 5 bzw. 6



Abb. 7-302: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines 5/6.

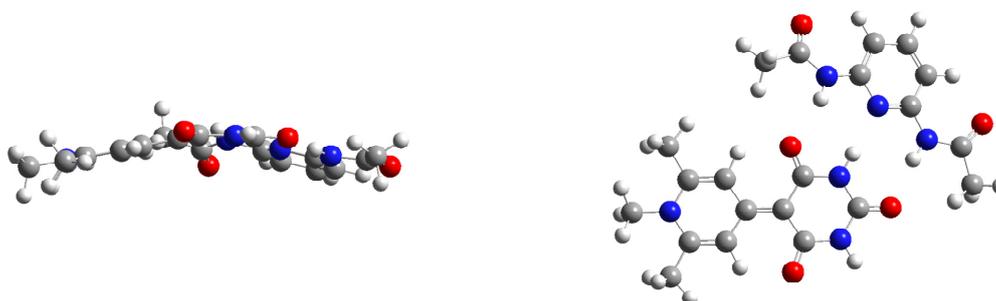


Abb. 7-303: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 5/6...11.

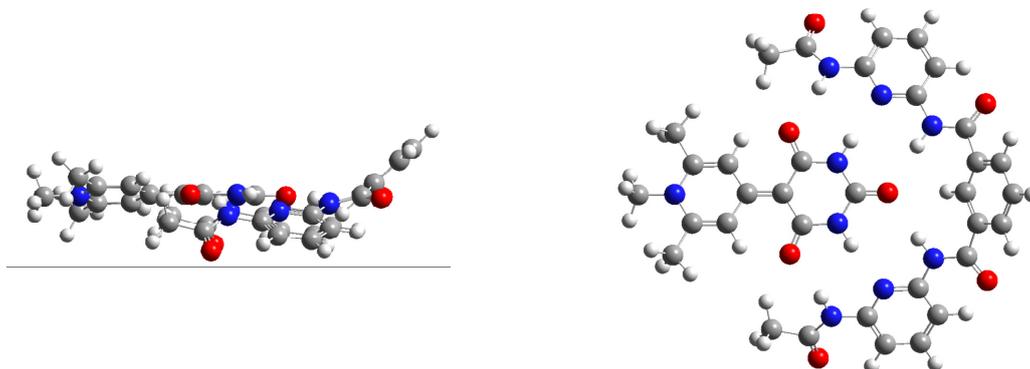


Abb. 7-304: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 5/6...7.

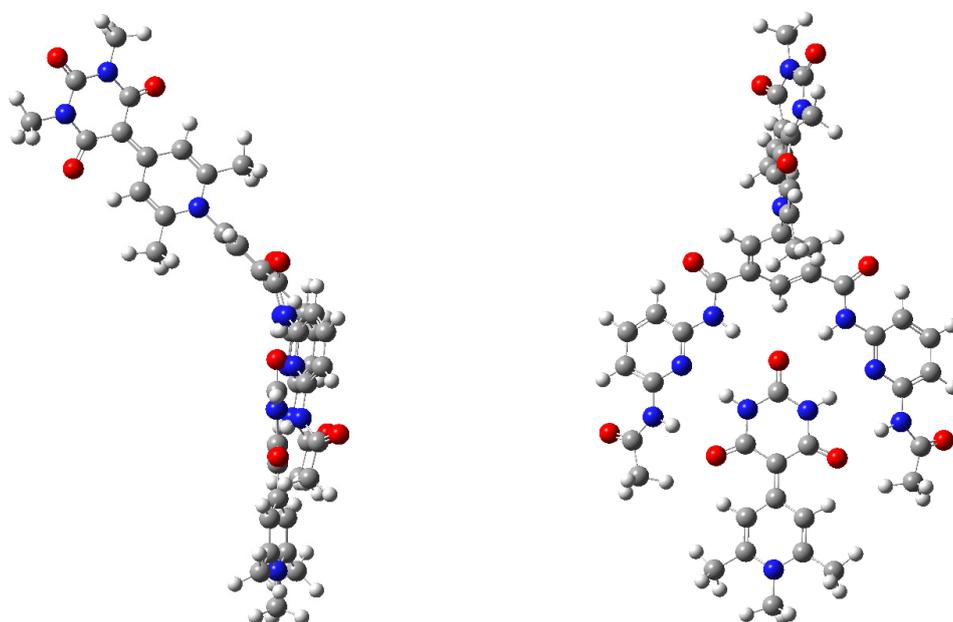


Abb. 7-305: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 5/6...1.

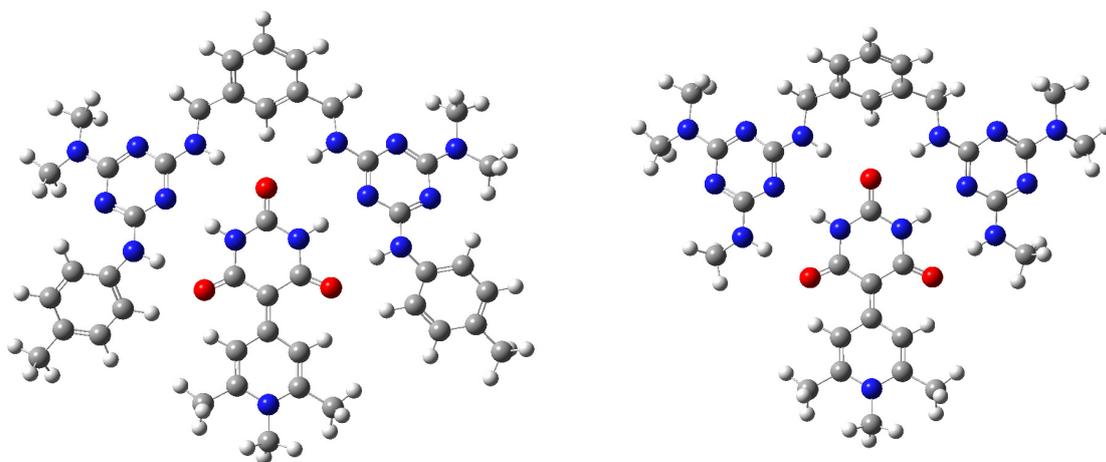


Abb. 7-306: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen der Assoziates 5/6...24 und 5/6...25.

7.6.3.5 Gast-Molekül 13



Abb. 7-307: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Merocyanines 13.

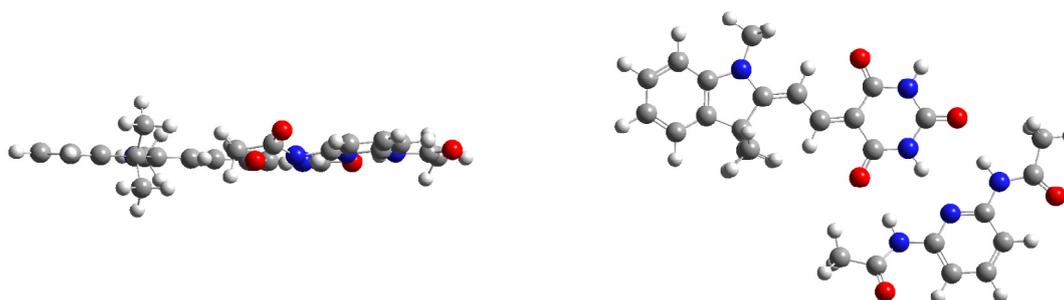


Abb. 7-308: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 13...11(A).

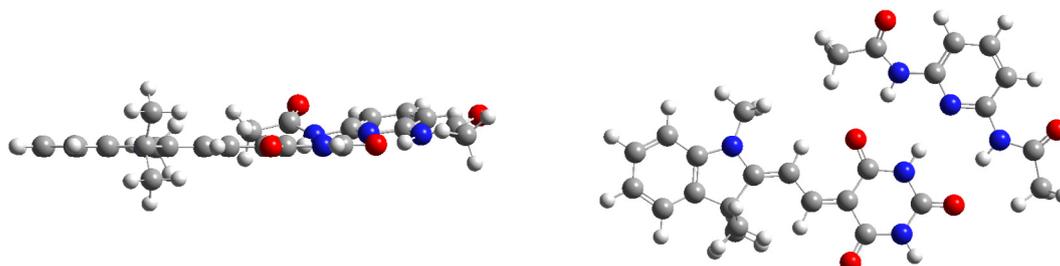


Abb. 7-309: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 13...11(B).

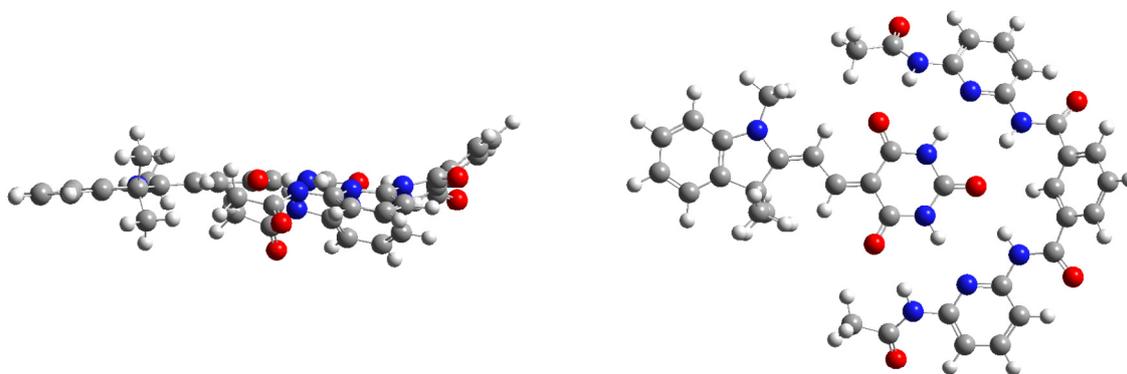


Abb. 7-310: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 13...7.

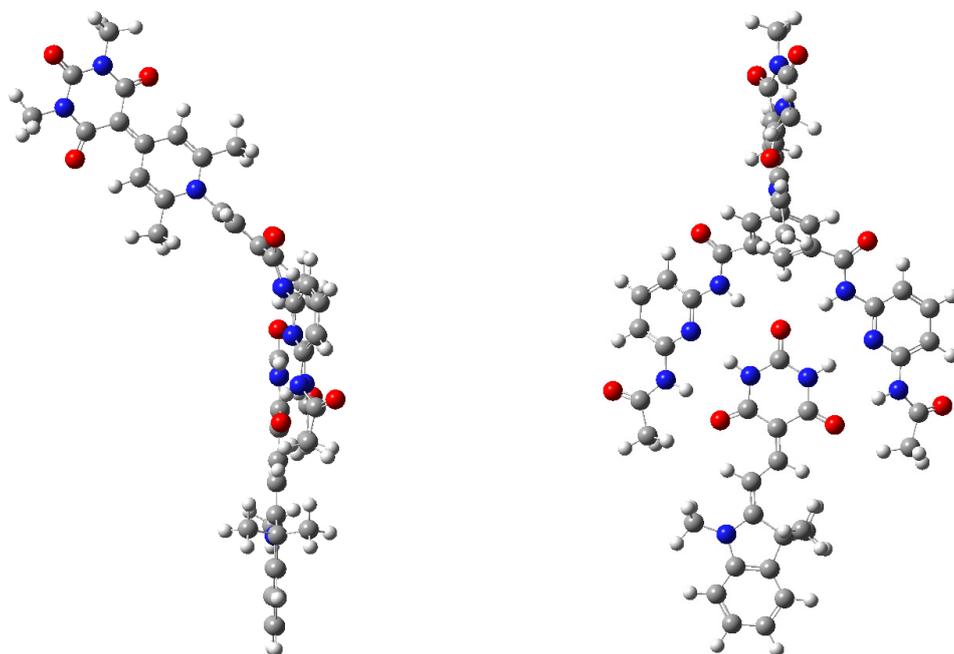


Abb. 7-311: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates 13...1.

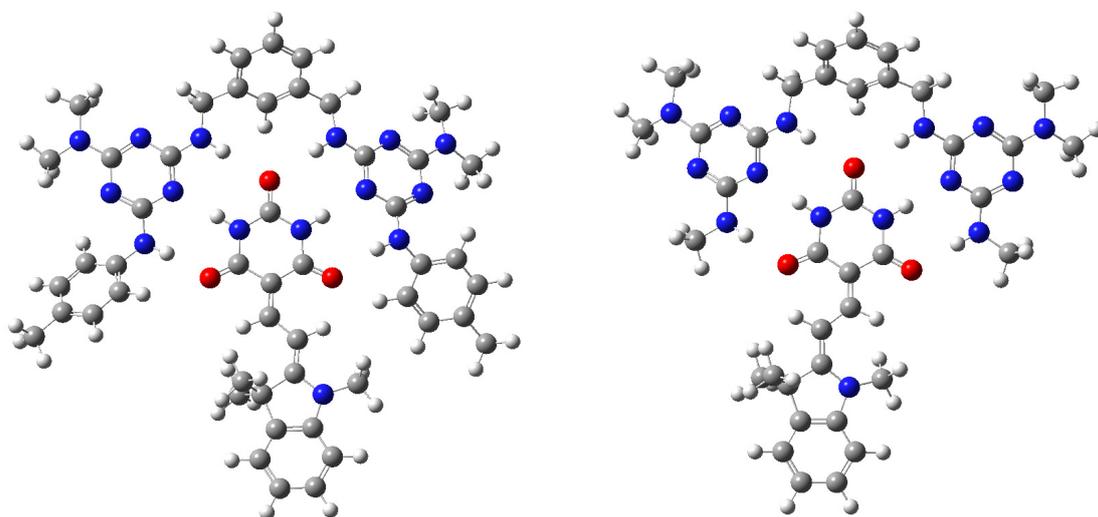
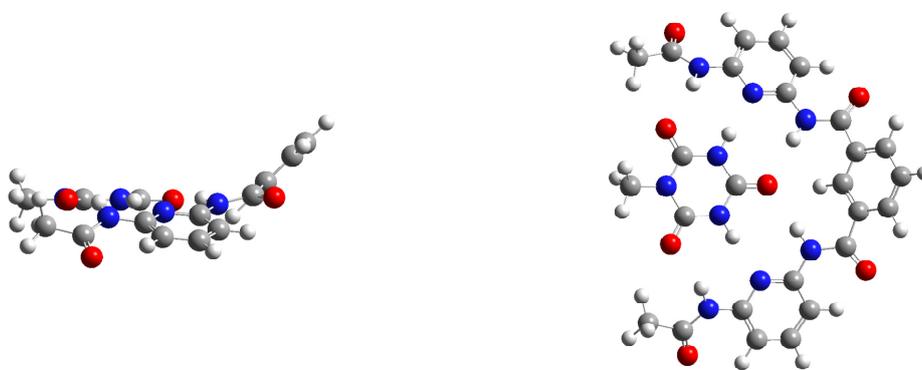
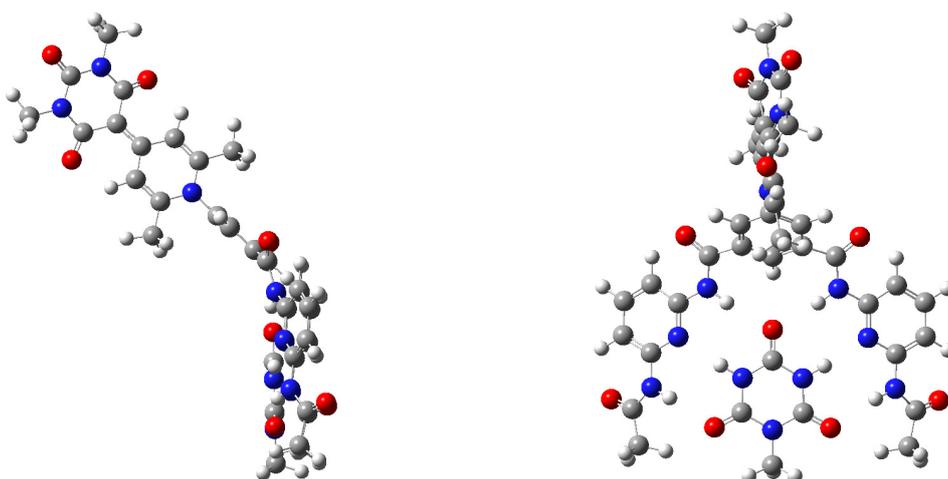


Abb. 7-312: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen der Assoziates 13...24 und 13...25.

7.6.3.6 Cyanurat **19b**Abb. 7-313: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates **19b**...11.Abb. 7-314: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates **19b**...7.Abb. 7-315: Mit AM1 geometrieoptimierte Strukturen des Assoziates **19b**...1.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich während meiner Promotion unterstützt haben:

- Herrn Prof. Dr. R. Wortmann bin ich zu tiefen Dank verpflichtet, weil er mich für die physikalische Chemie durch sein Vorbild begeistern konnte
- Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball danke ich für die Betreuung meiner Arbeit sowie für die stete Diskussionsbereitschaft. Außerdem bin ich ihm dankbar für den Versuch, mir die Fähigkeit zu vermitteln, jedes Problem als eine Herausforderung anzusehen, die mit voller Hingabe bewältigt werden muss, und dabei trotzdem die Faszination für die kleinen Details zu bewahren.
- Herrn Prof. Dr. Würthner danke ich, neben der Bereitstellung der untersuchten Verbindungen, dafür, dass er mich an zahlreichen Seminaren seine Arbeitsgruppe hat teilnehmen lassen, ohne dass ich mich wie ein Gast fühlen musste.
- Herr Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg danke ich für seinen steten Rat. Darüber hinaus möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats bedanken.
- Herrn Dr. H. Gross danke ich für die Beratung bei der Planung des Strahlengangs des neuen EOA-Spektrometers.
- Herrn Prof. Dr. W. Baumann danke ich für die bereitwillige Diskussion aller auftretender Probleme während des Baus der Apparatur.
- Gleichmaßen bin ich Herrn Dr. U. Rösch zu großen Dank verpflichtet, ohne dessen unermüdlichen Einsatz und Fachkenntnis das neue EOA-Spektrometer nicht computergestützt funktionieren würde.

- Besonderer Dank gilt Herrn M. Reich, der durch seine Geduld, Erfahrung und seinen Fleiß den Bau des Spektrometers überhaupt ermöglicht hat, wobei ich zusätzlich viel lernen konnte.

- Dank schulde ich auch allen Arbeitsgruppenleitern für die Überlassung der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen:
 - Herrn Prof. Dr. Würthner (Würzburg) – Merocyanine und Rezeptor-Systeme
 - Herrn Prof. Dr. Kubik (Kaiserslautern) – Cyclopeptide
 - Herrn Prof. Dr. Centore (Neapel) – s-Triazolo[3,4-b]-thiadiazol NLO-Phore
 - Herrn Prof. Dr. Müller (Düsseldorf) – Phenothiazine
 - Herrn Prof. Dr. Brouwer (Amsterdam) – Perylene, Naphthalimide
 - Herrn Prof. Dr. Waluk (Warschau) – Porphycen, Tetraazaannulen
 - Herrn Prof. Dr. Witulski (Mainz) – 9-Amino-10-cyano-anthracene
 - Frau Prof. Dr. Berova (Columbia) – Steroiddibenzoate
 - Herrn Prof. Dr. Lightner (Nevada) – Bilirubin, Dipyrinon

- Ihren fleißigen Mitarbeitern danke ich herzlich für die aufwendigen Synthesen und die sorgfältigen Aufreinigungen der Moleküle. Besonderer Dank gilt hierbei Johann, Ralf, Andreas, Manuela und Martina, die ständig den wahnsinnigen Wünschen eines Physikochemikers ausgesetzt waren.

- Frau Krull, Frau Heieck und Frau Bresse danke ich für die stete Bereitschaft bei den Problemen des Alltags, besonders im Zusammenhang mit dem Verwaltungsapparat der Universität, behilflich zu sein.

- Den Mitarbeitern der Elektronik- und Metall-Werkstätten, besonders Herrn Heintz, Herrn Dahlbring sowie Herrn Harter, danke ich für ihre schnelle und kompetente Hilfe beim Bau zahlreicher Komponenten des neuen EOA-Spektrometers

- Ich danke allen Ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Wortmann – Graziano, Uli, Mark, Manfred, Ruth, Andreas – für die kollegialen Gespräche, gut gemeinten Ratschläge und Aufmunterungen während meiner Promotion.

-
- Herzlich Dank schulde ich Thomas, Sabrina, Frank, Annette und besonders Jessika für die zeitraubende Korrektur dieser Arbeit, auch wenn ich nicht recht weiß, wie ich mich bei euch revanchieren kann.

 - Allen ehemaligen sowie aktiven Mitarbeitern der Physikalischen und Theoretischen Chemie – Anita, Bernd, Markus, Britta, Stephanie, Sawa, Lars, Hartmut, Christoph, Thomas, Heinrich, Fabian, Christine, Stefan – danke ich, dass ihr mich wie einen weiteren Kollegen eurer Arbeitsgruppe behandelt habt und immer hilfsbereit wart.

 - Mein aufrichtiger Dank gilt meinen Forschungspraktikanten und Vertiefungsstudenten – Christine, Stephanie, Yvonne, Frederik, Martin – für die sorgfältige Durchführung einiger Messungen dieser Arbeit.

 - Mein Dank gilt all denen, die mir während den vergangenen Jahren durch ihre Freundschaft bei der Arbeit, im Sport aber auch privat geholfen haben:
 - Zirkel-Stammtisch: Peter & Sapri, Jens, Vikki, Heinrich
 - „Hausfreunde“: Annika & Daddl
 - AK-Kochtruppe: Sepp & Natalie, Kört & Markus, Maader & Sara, Dani, Meli, Basti, Anne & Markus, Martin, Ole, Tanja...
 - FCK: Markus, Michi, Sven, Caro, Dave, Benni, Susanne, Wolfgang,...
 - LAZ: Herrn Werle und dem besten Hürdenkollege Jens
 - Landauer Kaffeerunde: Jürgen & Sabrina, Tobias, Dirk & Elena, Martin
 - AK-HSSP: Götz, Buddy und allen die noch dazu gehören...
 - 5-appeal: Philip, Paul, Daniel, Tobi

und noch so vielen anderen...

*Ich möchte mich bei euch, meiner Familie, dafür bedanken,
dass ihr mich auch während dieser Arbeit wieder
er – und getragen habt.*

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Stolte
Vornamen: Matthias
Geburtsdatum: 21. Februar 1980
Geburtsort: Landau in der Pfalz
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

1986-1990 Grundschule Wollmesheimer Höhe – Landau i. d. Pfalz
1990-1999 Max-Slevogt Gymnasium – Landau i. d. Pfalz
1999 Allgemeine Hochschulreife

Wissenschaftliche Ausbildung

1999-2001 Grundstudium Chemie - Technische Universität Kaiserslautern
2001 Diplom-Vorprüfung
2001-2004 Hauptstudium Chemie – Technische Universität Kaiserslautern
03/2004 Diplom-Hauptprüfung
11/2004 Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Wortmann
01/2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Physikalische Chemie
der Technische Universität Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.
R. Wortmann († 03/2005)
08/2005 Promotion als Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Technischen Universität
Kaiserslautern im Fachbereich Physikalische Chemie unter der Leitung von
Prof. Dr. H.-G. Kuball

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit bestätige ich, Matthias Stolte, dass ich die eingereichte Dissertation selbständig verfasst, die für die Arbeit benutzten Hilfsmittel genannt sowie die Ergebnisse der beteiligten Mitarbeiter bzw. anderer Autoren klar gekennzeichnet habe. Die Dissertation oder Teile der Dissertation wurden bisher nicht als Prüfungsarbeit bei einem anderen Fachbereich eingereicht. Außerdem habe ich bisher kein weiteres Promotionsverfahren bei einer anderen Hochschule beantragt.

Kaiserslautern, 15.09.2008