

**UV- und CD-Spektroskopie von Exzitonübergängen
bei Dotierstoffen zur chiralen Induktion**

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

D 386

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Elmar Dorr

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.11.99
Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H.-G. Kuball

Kaiserslautern 1999

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.11.99

Promotionskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. G. Himbert
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. H.-G. Kuball
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Ing. S. Ernst

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1994 bis November 1999
unter Betreuung von Prof. Dr. H.-G. Kuball
im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt

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

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	5
3. Theoretische Grundlagen	7
3.1. Flüssige Kristalle	7
3.1.1. Die nematische Phase	7
3.1.2. Beschreibung der Ordnung in der nematischen Phase	8
3.1.3. Die cholesterische Phase	11
3.1.4. Die induziert-cholesterische Phase	12
3.1.5. Einteilung der Dotierstoffe in drei Klassen	14
3.1.6. Der intra- und intermolekulare Chiralitätstransfer	15
3.1.7. Chirale Moleküle als Dotierstoff	18
3.1.7.1. Das Modell von Nordio et al.	19
3.1.7.2. Experimentelle Bestimmung eines Chiralitäts- wechselwirkungstensors für die HTP	21
3.2. Large Amplitude Motion	23
3.2.1. Die Arbeiten von Wortmann et al.	23
3.2.1.1. Die Ergebnisse für das 9,9'-Bianthryl (BA)	23
3.2.2. Die Arbeiten von Wild et al.	28
3.2.2.1. Ergebnisse für das 1,1'-Binaphthyl	28
3.2.2.3. Schlußfolgerung und Vergleich mit weiterer Literatur	32
3.2.3. Die Arbeiten von Fleischhauer et al.	33
3.2.3.1. Ergebnisse für 1,1'-Binaphthyl -Derivate	34
3.3. Spektroskopie an orientierten Systemen	37
3.3.1. UV-Spektroskopie an orientierten Systemen	37
3.3.2. Der Zirkulardichroismus orientierter Systeme (ACD)	41
3.4. Exziton-Theorie	44
3.4.1. Allgemeiner Formalismus	44
3.4.2. Anwendung der Exziton-Theorie auf inhärent dissymmetrische Moleküle am Beispiel des 1,1'-Binaphthyl	49
3.5. Bestimmung der Ordnung mittels ² H-NMR-Spektroskopie	53
4. Experimenteller Teil	55
5. Ergebnisse	60
5.1. Strukturdaten der unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthyle aus Röntgenstrukturdaten sowie der Vergleich mit semiempirischen Rechnungen (AM1)	60

5.2. CD- und UV-Spektroskopie	66
5.2.1. CD- und UV-Spektren in ZLI-1695	66
5.2.2. CD-Spektren in n-Heptan	71
5.2.3. Temperaturabhängigkeit der CD-Spektren in n-Heptan	73
5.2.4. Halbwertsbreiten der UV-Spektren in n-Heptan	76
5.2.5. UV-Spektren des Grundkörpers 2-Hydroxy-Naphthalin in ZLI-1695 und n-Heptan	77
5.2.6. Konformationsanalyse der 1,1'-Binaphthyle mit Hilfe der Exziton-Theorie in isotroper Lösung in ZLI-1695 bei T=80°C	79
5.2.7. Semiempirische Berechnungen der CD-Spektren mit Exziton-Theorie sowie der CNDO/S-CI-Methode	86
5.2.7.1. Berechnung der CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle mit der Exziton-Theorie	86
5.2.7.2. Berechnung der CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle mit CNDO/S-CI	98
5.2.7.3. Kramers-Kronig-Transformation der CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695	110
5.2. Polarisierte UV-Spektroskopie	115
5.3.1. Anisotropiegrade der Verbindung 1	115
5.3.2. Anisotropiegrade der Verbindung 2	116
5.3.3. Anisotropiegrade der Verbindung 3	117
5.3.4. Anisotropiegrade der Verbindung 4	118
5.3.5. Anisotropiegrade der Verbindung 5	120
5.3.6. Anisotropiegrade der Verbindung 6	122
5.3.7. Anisotropiegrade der Verbindung 7	124
4.3.8. Auftragung der Anisotropiegrade von 4 und 7 in der R1R2-Ebene	127
4.3.9. Anisotropiegrade des 2-Hydroxy-naphthalins	129
4.3.10. Anisotropiegrade des Naphthalins	130
5.4. Saupesche Ordnungsparameter und Lage Hauptachsensystems des Ordnungstensors der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695	131
5.5. Tensorkoordinaten der 1,1'-Binaphthyle aus der polarisierten UV-Spektroskopie	134
5.5.1. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 1	135
5.5.2. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 4	136
5.5.3. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 5	139
5.5.4. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 7	140
5.5.5. Die Tensorkoordinaten des 2-Hydroxy-naphthalin	141
5.5.6. Die Tensorkoordinaten des Naphthalins	144
5.5.7. Berechnung der Anisotropiegrade der verbrückten 1,1'-Binaphthyle mit Hilfe der Exziton-Theorie im Hauptachsensystem des Ordnungstensors x_i^*	145

5.6. Berechnung der unverbrückten Dipolmomente der 1,1'-Binaphthyle und Vergleich mit Dipolmomentmessungen in Dioxan	154
5.7. IR-Spektren von Verbindung 1 in ZLI-1695	157
5.8. Weiterführende Untersuchungen zum Chiralitätswechselwirkungstensor W_{ij}^* am Beispiel der verbrückten 1,1'-Binaphthyle R-4 und R-7	160
5.9. Allgemeine Betrachtungen zur polarisierten UV-Spektroskopie an orientierten Systemen	168
5.10. Aminoanthrachinone	173
5.10.1. Anisotropiegrade der Verbindungen R-52 und R-2⁺	173
5.10.2. Anisotropiegrade der Verbindung R-5	174
5.10.3. Berechnete CD-Spektren mit CNDO/S-CI der drei Konformere α , γ und δ von Verbindung R-1a	175
5.10.4. Berechnetes CD-Spektrum mit der Exziton-Theorie der Verbindung R-5	178
5.11. TADDOLe	181
5.10.1. Anwendung der Exziton-Theorie auf die TADDOLe 3 und 6	181
6. Diskussion der Ergebnisse	187
6.1. Der Winkel θ bei den verbrückten und unverbrückten 1,1'-Binaphtholen	188
6.2. Das Large Amplitude Verhalten (LAM)-Verhalten bei 1,1'-Binaphtholen	196
6.3. Diskussion der Ergebnisse aus der Konformationsanalyse der 1,1'-Binaphthole mit Hilfe der Exziton-Theorie in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$	192
6.4. Diskussion der Ergebnisse aus der polarisierten UV-Spektroskopie unter Beachtung der Lage des Orientierungstensors	204
6.4.1. Diskussion der elektronischen Übergänge im 1,1'-Binaphthol anhand bekannter Daten aus der Literatur	204
6.4.2. Diskussion der polarisierten UV-Spektroskopie der unverbrückten 1,1'-Binaphthole 1 bis 3	206
6.4.3. Diskussion der polarisierten UV-Spektroskopie der verbrückten 1,1'-Binaphthole 4 bis 7	223
6.5. Diskussion der Lage der elektrischen Dipolübergangsmomente in den Molekülfragmenten n und m	243
6.6. Vergleich der Ergebnisse der unverbrückten 1,1'-Binaphthole 1, 2 und 3 und der verbrückten 1,1'-Binaphthole 4, 5 und 7	250

6.6.1. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthole 1, 2 und 3	250
6.6.2. Die verbrückten 1,1'-Binaphthole 4, 5 und 7	251
7. Zusammenfassung	254
8. Literatur	259
9. Anhang	264

Liste häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole in dieser Arbeit

Lateinisches Alphabet

A	Couplet
a_{ij}	Transformationsmatrix
B	Spektroskopische Konstante
BA	Bianthryl
c	Lichtgeschwindigkeit
C_{ij}	Tensor der die Chiralität eines Moleküls beschreibt
$C_{i\alpha}$	Koeffizienten von Wellenfunktionen
$C_{i\beta}$	Koeffizienten von Wellenfunktionen
CD	Zirkulardichroismus
D	Debye
D^*	Saupe'scher Ordnungsparameter
D^{NnKk}	Dipolstärke des vibronischen Übergangs $ Nn\rangle \rightarrow Kk\rangle$
D^{NK}	Dipolstärke des elektronischen Übergangs $ N\rangle \rightarrow K\rangle$
D_{ij}^{NnKk}	Dipolübergangsmomenttensor eines vibronischen Übergangs $ Nn\rangle \rightarrow Kk\rangle$
D_{ij}^{NK}	Dipolübergangsmomenttensor eines elektronischen Übergangs $ N\rangle \rightarrow K\rangle$
$\Delta E_{NK}^{m,n}$	Exziton-(Davydov)-Aufspaltung
E^α	energetische Lage des α -Übergangs
E^β	energetische Lage des β -Übergangs
E_{NK}	energetische Lage des Grundkörpers
F	Korrekturparameter
F^{NnKk}	Spektralfunktion eines Übergangs in der Absorptionsbande
$f(\alpha, \beta, \gamma)$	Orientierungsverteilungsfunktion
f_i	Wichtungsfaktor
g_{ijkl}	Orientierungsverteilungskoeffizienten

g_{ii331}^*	Orientierungsverteilungskoeffizienten im Hauptachsensystem des Ordnungstensors
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HTP	Helical Twisting Power
$(HTP)_i$	Helical Twisting Power einer i-ten Komponente oder eines i-ten Konformers
IR	Infrarot-Spektroskopie
K	elektronisch angeregter Zustand
k	Boltzmann-Konstante
k_{22}	Verdrillungskonstante
L_{ij}	Tensor der die Wechselwirkung eines chiralen Moleküls mit der Wirtsphase beschreibt
LAM	Large Amplitude Motion
LD	Linear Dichroismus
[M]	molarer Drehwinkel
N	elektronischer Grundzustand
\underline{n}	nematischer Direktor
ORD	optische Rotationsdispersion
p	Ganghöhe (Pitch)
Q_{ij}	Helizitätstensor nach Nordio
Q	Chiralitätsordnungsparameter nach Nordio
q_{ii}^*	relativer Absorptionskoeffizient im Hauptachsensystem des Ordnungstensors
R,S,P,M	absolute Konfiguration nach Cahn, Ingold und Prelog
\underline{R}^{mn}	Abstandsvektor
R^{NnKk}	Rotationsstärke für einen vibronischen Übergang $ Nn\rangle \rightarrow Kk\rangle$
R^{NK}	Rotationsstärke für einen elektronischen Übergang $ N\rangle \rightarrow K\rangle$
R_{ij}^{NnKk}	Rotationsstärketensor für einen vibronischen Übergang $ Nn\rangle \rightarrow Kk\rangle$
R_{ij}^{NK}	Rotationsstärketensor für einen elektronischen Übergang $ N\rangle \rightarrow K\rangle$
R	Anisotropiegrad
\underline{s}	Oberflächennormale
S_0	Potential bezüglich einer Rotation um eine chemische Bindung

	im elektronischen Grundzustand
S_1	Potential bezüglich einer Rotation um eine chemische Bindung im elektronischen angeregten Zustand
S^*	Saupe'scher Ordnungsparameter
S_{ij}	Saupe'scher Ordnungstensor
S_h	Wirtsordnung
T	Temperatur
T^*	reduzierte Temperatur
T_{ij}	Oberflächentensor nach Nordio
U	Pseudopotential
UV	Ultraviolett-Spektroskopie
v_m	molares Volumen
V_I^L	Torsionspotential
V_{2nl}^L	Entwicklungskoeffizienten einer Fourier-Reihe eines Torsionspotential
W_{ii}^*	Tensorcoordinate des Chiralitätswechselwirkungstensors im Hauptachsensystem des Ordnungstensors
x	Molenbruch
x_i'	Achse im raumfesten Koordinatensystem
x_i	Achse im molekülfesten Koordinatensystem
x_i^*	Hauptachsen des Ordnungstensors
X_{ij}	molekulare Eigenschaft
Y_{kl}	makroskopische Meßgröße
ZLI-1695	nematische Flüssigkristallmischung der Fa. Merk, Darmstadt

griechisches Alphabet

α, β, γ	Eulersche Winkel
α	Winkel zwischen Dipolmoment und der C_{aryl} -O-Bindung in 1,1'-Binaphthylen
α	Winkel zwischen der Dipolübergangsmomentrichtung der 1Bb-Bande und der langen Naphthylachse
δ_{ij}	Kronecker-Symbol

$\Delta\varepsilon$	molarer dekadischer Zirkulardichroismus
$\Delta\Delta\varepsilon$	Amplitude des Zirkulardichroismus
$\Delta\varepsilon_{ij}$	Tensorkoordinate des Zirkulardichroismustensors
$\Delta\varepsilon^A$	anisotroper Zirkulardichroismus
$\bar{\Delta v}_s$	Wert für die Verschiebung des Grundkörpers
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient, Dielektrizitätskonstante
ε_{ij}	Tensorkoordinate des Absorptionstensors
ε_{ii}^*	Tensorkoordinate des Absorptionstensors im Hauptachsensystem des Ordnungstensors
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient für linear polarisiertes Licht, das parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse der uniaxialen Probe schwingt
ε^α	Exziton-Bande des A \rightarrow B-Übergangs
ε^β	Exziton-Bande des A \rightarrow A-Übergangs
ϕ_1 und ϕ_2	Diederwinkel in 1,1'-Binaphthylen
φ_1 und φ_2	Diederwinkel in 1,1'-Binaphthylen
$\underline{\mu}$	Dipolmoment
$\langle \underline{\mu} \rangle_{NnKk}$	elektrisches Dipolübergangsmoment eines vibronischen Übergangs $ Nn\rangle \rightarrow Kk\rangle$
$\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}$	elektrisches Dipolübergangsmoment eines elektronischen Übergangs $ N\rangle \rightarrow K\rangle$
\bar{v}	Wellenzahl
ψ_1, ψ_2	Winkel zwischen mittleren Sechsringebenen in 1,1'-Binaphthylen
θ	Winkel zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen der 1,1'-Binaphthylen
ϑ	Winkel zwischen den zwei elektrischen Dipolübergangsmomentrichtungen der Molekülgruppen n und m der 1,1'-Binaphthyle
Ω	Molekülorientierung im Raum ($\Omega = \alpha, \beta, \gamma$)

1. Einleitung

Im Jahre 1815 entdeckte der französische Physiker J.B. Biot daß die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht durch einige gelöste bzw. flüssige organische Stoffe gedreht wird [1]. Zu den Stoffen, die er untersuchte zählten Zucker, Campher, Weinsäure und Terpentin. Biot bemerkte bei seinen Experimenten einen wichtigen Unterschied zum optischen Drehvermögen des Quarzes, das er einer Beobachtung seines Kollegen F. Arago [2] folgend, bereits zwei Jahre früher beschrieben hatte. Quarz und einige andere kristalline Verbindungen zeigten nur als Kristall optisches Drehvermögen. Das optische Drehvermögen verschwand beim Lösen oder Schmelzen des betreffenden kristallinen Stoffes. Dagegen bleibt die optische Aktivität und damit die Fähigkeit zur Drehung der Schwingungsebene linear polarisierten Lichtes bei den angeführten Stoffen Zucker, Campher, Weinsäure und Terpentin, ganz gleich, ob man die Verbindung schmilzt, auflöst oder verdampft, erhalten.

Die Ursache der optischen Aktivität ist daher nach heutigem Wissen bei diesen Verbindungen nicht in einem bestimmten Aufbau des Kristallgitters zu suchen, sondern sie muß ihren Grund in der Struktur der einzelnen Moleküle haben. Der Biochemiker L. Pasteur erkannte 1860, daß die Beobachtung des bleibenden Drehvermögens in Lösung ihre Ursache in einer asymmetrischen Gruppierung der Atome im optisch aktiven Molekül hat [3]. Die Verknüpfung der Vorstellung Pasteurs mit der Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms gelang 1874 unabhängig voneinander den Chemikern J. H. van't Hoff und J. A. LeBel [3]. Sie erkannten, daß alle damals bekannten in gelösten oder flüssigen Zustand optisch aktiven Verbindungen mindestens ein Kohlenstoffatom besitzen, das mit vier verschiedenen Substituenten verknüpft ist. Nehmen die vier verschiedenen Substituenten die Ecken eines Tetraeders ein, so existieren im Falle eines solchen asymmetrisch substituierten Kohlenstoffs zwei räumliche Anordnungen, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten und daher nicht zur Deckung gebracht werden können. Im Laufe der Zeit zeigte sich jedoch, daß das Vorhandensein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatome als alleiniges Kriterium für das Auftreten optischer Aktivität nicht ausreicht. Eine notwendige und hinreichende Bedingung für das optische Drehvermögen einer Verbindung ist das Vorliegen von inkongruenten Spiegelbildisomeren. Solche Moleküle, die mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können, bezeichnet man nach einem Vorschlag von Lord Kelvin aus dem Jahre 1884 als „chirale Moleküle“ (griech. cheir=Hand) [4].

„I call any geometrical figure or group of points ‘chiral’, and say it has ‘chirality’, if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought into coincidence with itself.“

Zwei Moleküle, die diese Eigenschaft besitzen, werden als Enantiomere bezeichnet (Symbol R oder S). Moleküle, die deckungsgleiche Spiegelbilder besitzen sind achiral.

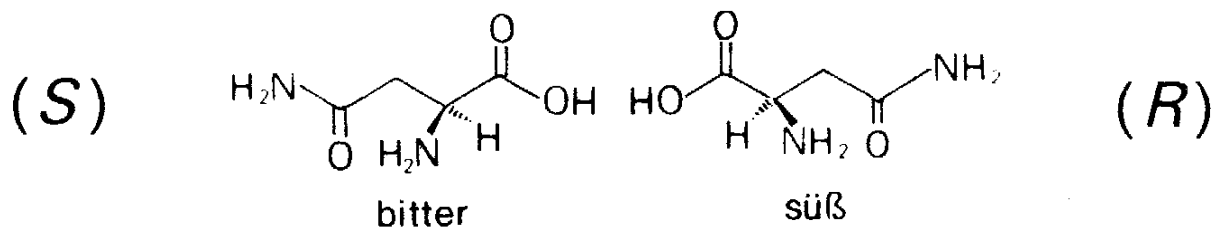


Abb. 1. S- und R-Enantiomer des Asparagin mit unterschiedlicher physiologischer Wirkung [6].

Mit Hilfe von Symmetrieoperationen (Identität I, n-zählige Drehachse C_n , n-zählige Drehspiegelachse S_n) kann man die Strukturen von Molekülen in drei Klassen zusammenfassen [5].

Tab. 1. Zusammenfassung der Strukturen von Molekülen in drei Klassen mit Hilfe von Symmetrieoperationen [5].

A	B	C
I	I, C_n	I, C_n , S_n I, S_n
chiral	chiral	achiral

Die geometrische Bedingung für das Vorliegen von Chiralität bei einem Molekül ist das Fehlen einer Drehspiegelachse S_n . Diese Bedingung impliziert die Tatsache, daß weder Spiegelebenen ($\equiv S_1$) noch Inversionszentren ($\equiv S_2$) vorliegen dürfen.

Aufgrund von Bild und Spiegelbild bei Molekülen folgen verschiedene Typen von molekularen Wechselwirkungen. Als erste wäre die Wechselwirkung zwischen R und R, bzw. S und S zu nennen, die gleich sind, da beide Gesamtsysteme sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Im weiteren wäre die Wechselwirkung zwischen S und R anzuführen, die sich von

den erstgenannten unterscheidet. Man bezeichnet diese Wechselwirkung als Diastereomerenwechselwirkung. Die Diastereomerenwechselwirkung ist nicht nur auf chirale Moleküle beschränkt, es kann z.B. auch zur einer Wechselwirkung mit Licht als chiralem Partner kommen. Aus dem Vergleich des Lichtes vor und nach der Wechselwirkung können dann Informationen über das chirale Molekül erhalten werden. Die Chiralität des Lichtes ist dabei durch seine Polarisationszustände (links oder rechts zirkularpolarisiertes bzw. links oder rechts elliptisch polarisiertes Licht) eindeutig beschrieben.

Typische Meßmethoden, die auf die Wechselwirkung chiraler Moleküle mit Licht zurückgehen sind der CD (Zirkulardichroismus) und der ORD (Optische Rotationsdispersion). Als eines der wichtigsten Ziele der Untersuchung der optischen Aktivität chiraler Moleküle durch CD und ORD kann die Untersuchung von absoluter Konfiguration und Konformation angesehen werden. Bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Moleküle unterscheidet man zwischen indirekten und direkten Methoden. Für die indirekte Bestimmung werden Referenzverbindungen mit bekannter absoluter Konfiguration benutzt. Ein direktes Verfahren stellt die röntgenographische Bijvoet-Methode dar [7]. Mit der Bijvoet-Methode konnte z.B. die von E. Fischer angenommene absolute Konfiguration von D(+)-Glycerinaldehyd bestätigt werden [8]. Zu den indirekten Methoden zählen auch CD und ORD. Die Meßkurven beider Methoden beinhalten die gleiche Information über das chirale Molekül und lassen sich mit Hilfe der Kramers-Kronig Beziehung ineinander umrechnen. Es sei darauf hingewiesen, daß CD und ORD pseudoskalare Größen sind, die bei einem Übergang von einem rechtshändigen System zu einem linkshändigen System ihr Vorzeichen umkehren. Dabei ist zur Bestimmung der absoluten Konfiguration einer Verbindung mit Hilfe von CD und ORD eine theoretische Berechnung der erwarteten Meßwerte oder ein Vergleich mit Spektren von Referenzverbindungen, deren absolute Konfiguration bekannt ist, erforderlich. Ein heute weitverbreitetes theoretisches Verfahren zur Berechnung von CD-Spektren stellt die Exziton-Theorie dar [9]. Mit ihrer Hilfe kann bei Kenntnis der Orientierung wechselwirkender Molekülgruppen im Raum das Vorzeichen der Cottoneneffekte berechnet werden. Dabei wird von einem Modell ausgegangen, das die Zerlegung des betrachteten Moleküls in isolierte Teilgruppen beschreibt. Diese Molekülgruppen weisen untereinander keinen Elektronenaustausch auf. Zahlreiche Anwendungen der Methode wurden von N. Harada und K. Nakanishi 1983 in ihrer Monographie über Exzitonkopplung aufgeführt [9]. Außer der Bestimmung der absoluten Konfiguration gelang den Autoren auch die experimentelle Bestätigung quantitativer Zusammenhänge der Exziton-Theorie. An verschiedenen substituierten

Steroiden mit Bis-p-dimethylaminobenzoaten wurde die Proportionalität zwischen gemessener Amplitude und dem räumlichen Abstand zweier Benzoatgruppen nachgewiesen [10]. Am Beispiel von zwei durch Brevetoxin verbrückten Porphyrin-Ringen konnte gezeigt werden, daß die Exziton-Kopplung eine weitreichende Wechselwirkung darstellt, die bis zu ca. 50 Å reichen kann [11].

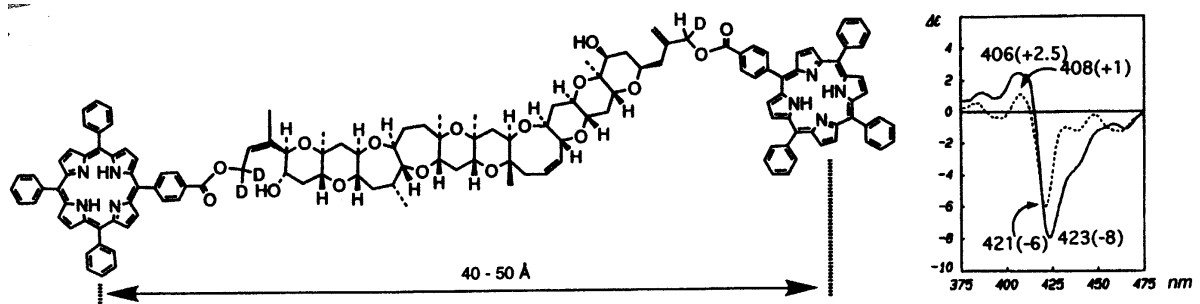


Abb. 2. Struktur und CD des Brevetoxins mit zwei endständigen Porphyrin-Körpern in MeOH/Wasser (4:1) in der Gegenwart (·····) und Abwesenheit von (—) von CsCl.

2. Problemstellung

Im Zentrum des Interesses der Untersuchungen zur Struktur-Wirkungsbeziehung für die chirale Induktion von 1,1'-Binaphthylen in unserem Arbeitskreis stand die Bestimmung und Interpretation der Chiralitätsbeobachtung HTP (Helical Twisting Power) an unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen. Es erhob sich die Frage, ob durch die Untersuchung weiterer Chiralitätsbeobachtungen wie Zirkulardichroismus (CD) und anisotroper Zirkulardichroismus (ACD) gemeinsam mit UV und polarisierter UV-Spektroskopie, die selber keine Chiralitätsbeobachtung darstellen, zusätzliche Informationen zur Auffindung einer Struktur-Wirkungsbeziehung für unverbrückte und verbrückte 1,1'-Binaphthyle erhalten werden können.

Für 1,1'-Binaphthyle wird in der Literatur diskutiert, daß der Diederwinkel θ zwischen den beiden Naphthylebenen der 1,1'-Binaphthyle Größe und Vorzeichen des CD's entscheidend beeinflusst. Hier konnte Mason et al. [70] mit Hilfe der Exziton-Theorie zeigen, daß das Couplet im Bereich der 1B_b -Bande bei einem definierten Winkel θ um 110° ein Vorzeichenwechsel zeigt. Es liegt hier aufgrund der Entartung des A- und B-Zustandes im 1,1'-Binaphthyl eine chirale Nullstelle vor. Von Gottarelli et al. [26] wurden für cisoide und transoide 1,1'-Binaphthyle HTP-Werte mit unterschiedlichem Vorzeichen gefunden. Die Autoren führen den Vorzeichenwechsel bei der HTP und dem CD auf eine Änderung der Helizität im 1,1'-Binaphthyl zurück. Dies macht keinen Sinn, da bei dem Übergang von der cisoiden in die transoide Form im 1,1-Binaphthyl nach Cahn, Ingold und Prelog [72] die Helizität sich nicht ändert. Es ist also die Frage zu stellen, auf welche Ursachen der Vorzeichenwechsel bei der HTP zurück zu führen ist.

Eine zusätzliche Problematik ergibt sich aus dem wesentlichen Unterschied zwischen unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle zeigen ein "Large-Amplitude-Motion"(LAM)-Verhalten, d.h. eine Torsionsschwingung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse, was anhand von Fluoreszenzspektren in Lösung und in der Gasphase gezeigt wurde [48,52]. Auch hier bleibt zu klären welchen Einfluß dieser LAM-Prozeß auf den CD und die HTP in der flüssigkristallinen Phase ausübt.

In früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises wurde gezeigt, daß die Orientierung der Orientierungsachse bezüglich des Molekülgerüsts einen Einfluß auf die HTP hat [23]. Daher sollte versucht werden, durch eine Variation der Substituenten, bei den unverbrückten 1,1'-

Binaphthylen an den Hydroxylgruppen und bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen am Dioxepinring, eine Umorientierung des Binaphthyl-Molekülgerüsts in der flüssigkristallinen Phase zu erreichen. Eine mögliche Änderung der Orientierung der Orientierungsachse, d.h. der am besten geordneten Achse im Molekül, sollte anisotrope Eigenschaften wie HTP, ACD und polarisierte UV-Spektroskopie wesentlich verändern.

In unserem Arbeitskreis gehen wir für die Quantifizierung der HTP [34] von einer Beschreibung aus, die sich aus einer molekularen Betrachtung analog zu der von Nordio et al. [27-32] ergibt. Die Struktur dieser Beschreibung ist einer früheren Beschreibung analog, die für den ACD verwandt wurde [62]. Hinsichtlich dieser Beschreibung war die Frage zu untersuchen, inwieweit eine temperaturabhängige Änderung der Wirtsphase in einer quantitativen Beschreibung der HTP zu berücksichtigen wäre, wenn man die Chiralität als Wechselwirkungstensor experimentell bestimmt.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Flüssige Kristalle

Der flüssigkristalline Zustand ist eine Sonderform des flüssigen Aggregatzustandes, in dem aufgrund der Molekülstruktur noch eine gewisse Fernordnung wie in Kristallen vorliegt. Die Moleküle sind hierbei jedoch schon weitgehend gegeneinander frei beweglich. Man bezeichnet diese durch anisotrope physikalische, insbesondere optische Eigenschaften gekennzeichnete Phase als Mesophase. Mesophasen treten fast nur bei organischen Verbindungen auf, deren Moleküle lang gestreckt, verhältnismäßig gerade oder leicht abgewinkelt sowie häufig von flacher Form sind und starke elektrische Dipolmomente sowie leicht polarisierbare chemische Gruppen besitzen. Aufgrund dieser strukturellen Eigenschaften können sich die Moleküle in der Schmelze oder in Lösung ausrichten und ordnen und dadurch die anisotropen Eigenschaften flüssiger Kristalle hervorrufen.

3.1.1 Die nematische Phase

In der nematischen Phase sind die lang gestreckten Moleküle innerhalb größerer Bereiche vorzugsweise mit ihren Längsachsen parallel zueinander ausgerichtet (Abb. 3.). Im Gegensatz zu Kristallen existiert in der nematischen Phase nur eine Positionsfernordnung, jedoch keine Orientierungsfernordnung mehr. Die Vorzugsrichtung, der sich orientierenden Moleküle und damit die Symmetrieachse des nematischen Flüssigkristalls nennt man Direktor \underline{n} . Als lokalen Direktor bezeichnet man den Vektor, der durch die Vorzugsrichtung sich orientierender Moleküle in Nachbarschaft zu einem beliebigen Punkt gegeben ist. Bereiche die sprunghafte Änderung bezüglich des lokalen Direktors aufweisen, nennt man Domänen.

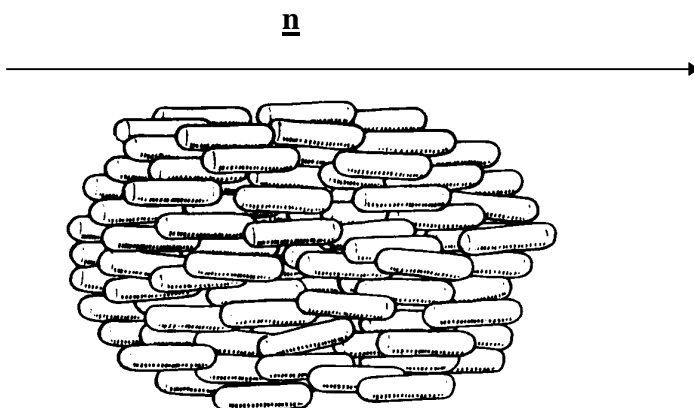


Abb. 3. Anordnung des Direktors in einer nematischen Domäne.

3.1.2. Beschreibung der Ordnung in der nematischen Phase

Die Ordnung von Molekülen in einer nematischen Phase kann mit Hilfe einer Orientierungsverteilungsfunktion $f(\Omega)$ eindeutig beschrieben werden. Ω symbolisiert dabei die drei Eulerschen Winkel α , β und γ . Der Ausdruck $(8\pi^2)^{-1}f(\Omega)d\Omega$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit einer Orientierung zwischen Ω und $\Omega+d\Omega$ in einer anisotropen Phase anzutreffen.

Mit Hilfe der Orientierungsverteilungsfunktion $f(\alpha, \beta, \gamma)$ können die experimentell zugänglichen Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} definiert werden:

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

a_{ik} und a_{jl} sind Elemente einer orthogonalen Transformationsmatrix (a_{ij}) , die mit Hilfe der Eulerschen Winkel definiert werden kann.

$$(a_{ij}) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (2)$$

Mit den Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} in Gl. (1) kann eine makroskopisch meßbare Größe Y_{kl} durch molekulare Eigenschaften X_{ij} ausgedrückt werden.

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

Untersucht man uniaxiale nematische Phasen und wählt das raumfeste Koordinatensystem so, daß die x_3 -Achse parallel zur optischen Achse der uniaxialen Probe verläuft, so kann man den Einfluß der Ordnung auf die Eigenschaften der Phase durch den Ordnungstensor g_{ij33} erfassen. Der Ordnungstensor g_{ij33} enthält letztendlich fünf unabhängige Elemente und kann durch geeignete Transformation des molekülfesten Koordinatensystems diagonalisiert werden.

$$\left(g_{ij33}^* \right) = \begin{pmatrix} g_{1133}^* & 0 & 0 \\ 0 & g_{2233}^* & 0 \\ 0 & 0 & g_{3333}^* \end{pmatrix} \quad (4)$$

Der (*) soll andeuten, daß man sich im Hauptachsensystem des Ordnungstensors befindet. Für die Hauptwerte g_{ij33}^* ist folgende Konvention üblich

$$g_{1133}^* \leq g_{2233}^* \leq g_{3333}^*. \quad (5)$$

Außerdem gilt für den Ordnungstensor mit $kk=11, 22, 33$

$$\sum_{i=1}^3 g_{iikk} = 1. \quad (6)$$

Die x_3^* -Achse wird als Orientierungsachse bezeichnet.

Mit Hilfe der Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl}^* können die Saupeschen Ordnungsparameter für das Hauptachsensystem des Ordnungstensors S^* und D^* definiert werden.

$$S^* = \frac{1}{2}(3g_{3333}^* - 1) = \left\langle \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1) \right\rangle \quad (7)$$

$$D^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(g_{2233}^* - g_{1133}^*) = \left\langle -\frac{\sqrt{3}}{2}(\sin^2\beta \cos 2\gamma) \right\rangle \quad (8)$$

Der Saupesche Ordnungsparameter S^* stellt ein Maß für die Ausrichtung der Orientierungsachse x_3^* relativ zum nematischen Direktor (raumfeste x_3' -Achse) dar.

Der Saupesche Ordnungsparameter D^* dagegen ist ein Maß für die Abweichung von einer rotationssymmetrischen Verteilung der Moleküle um ihre Orientierungsachse x_3^* .

Die S^* , D^* -Wertepaare können im sogenannten Ordnungsdreieck [11] dargestellt werden (Abb. 4).

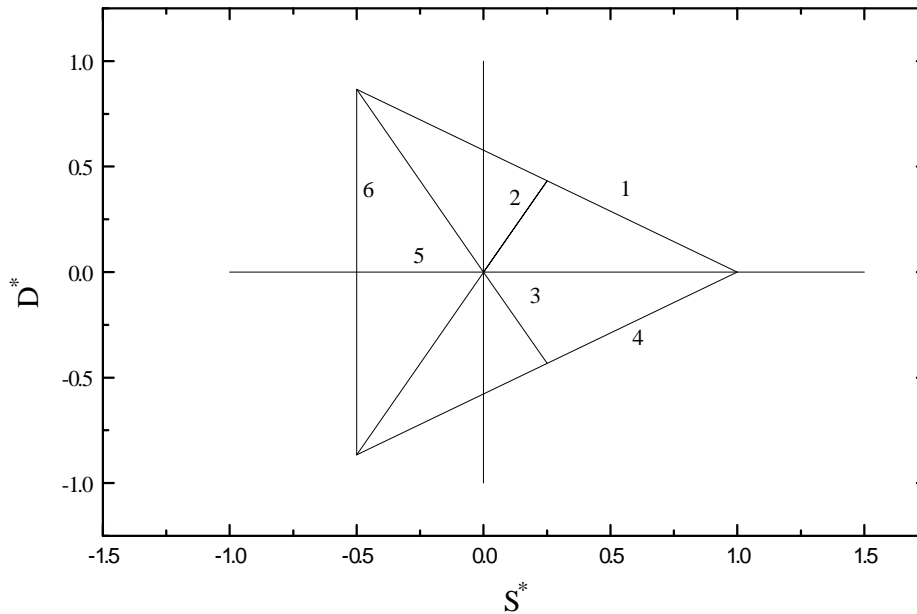


Abb. 4. Das Ordnungsdreieck [11]. $g_{1133}^* = 0$, $D^* = -\frac{1}{\sqrt{3}}S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}$ (Gerade 1);
 $g_{2233}^* = g_{3333}^*$, $D^* = \sqrt{3}S^*$, $D^* = \sqrt{3}S^*$ (Gerade 2); $g_{1133}^* = g_{3333}^*$, $D^* = -\sqrt{3}S^*$ (Gerade 3);
 $g_{2233}^* = 0$, $D^* = \frac{1}{\sqrt{3}}S^* - \frac{1}{\sqrt{3}}$ (Gerade 4); $g_{2233}^* = g_{1133}^*$; $D^* = 0$, $D^* = 0$ (Gerade 5),
 $g_{3333}^* = 0$, $S^* = 0$ und $D^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(2g_{2233}^* - 1)$ (Gerade 6).

Jeder Punkt im Ordnungsdreieck (Abb. 4.) repräsentiert einen Ordnungszustand. Das Ordnungsdreieck kann in sechs Teildreiecke zerlegt werden. Für jeden beliebigen Punkt in einem der Dreiecke läßt sich ein korrespondierender Punkt in jedem der übrigen Dreiecke finden. Die Punkte unterscheiden sich dann in der Nummerierung der molekülfesten x_i^* -Achsen, wodurch die Hierarchie der Hauptwerte des Ordnungstensors vertauscht wird. Die in Gl. (5) angegebene Konvention gilt für das durch die Geraden $D^* = -\frac{1}{\sqrt{3}}S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}$, $0,25 \leq S^* \leq 1$ (Gerade 1); $D^* = \sqrt{3}S^*$, $S^* \leq 0,25$; $D^* = 0$ definierte Teildreieck (Abb. 4.).

3.1.3. Die cholesterische Phase

Das von de Vries [12] entwickelte Modell (Abb. 5.) der cholesterischen Phase unterstreicht die Verwandtschaft zwischen nematischer und cholesterischer Phase. In diesem Modell wird die cholesterische Phase aus quasinematischen Schichten aufgebaut, die jeweils um einen konstanten Winkel gegeneinander verdreht sind. Der lokale Direktor, der sich entlang der quasinematischen Schichten erstreckt steht senkrecht zur optischen Achse. Betrachtet man den Verlauf der lokalen Direktoren innerhalb der zueinander verdrehten quasinematischen Schichten, so beschreiben die Pfeilspitzen der lokalen Direktoren eine Helix. Es sei jedoch hier darauf hingewiesen, daß die quasinematischen Schichten keine reale Existenz, sondern nur Modellcharakter besitzen. Man hat sich vielmehr den Grenzfall unendlich dünner Schichten vorzustellen, um die kontinuierliche Torsion des Flüssigkristalls entlang der optischen Achse richtig zu beschreiben. Helikale Strukturen lassen sich durch den Schraubungssinn und die Ganghöhe p charakterisieren. Die Ganghöhe p (engl. Pitch) ist gleich der Strecke, die entlang der optischen Achse zurückgelegt wird, wenn eine vollständige 360° -Drehung des lokalen Direktors einer quasinematischen Schicht erfolgt. Weiterhin ist p vorzeichenbehaftet. Es ist Konvention, daß man einer rechtsgängigen Helix ein positives Vorzeichen und einer linksgängigen Helix ein negatives Vorzeichen zuordnet. Die nematische Phase ist als Grenzfall der cholesterischen Phase mit unendlich großer Ganghöhe ($p \rightarrow \infty$) aufzufassen.

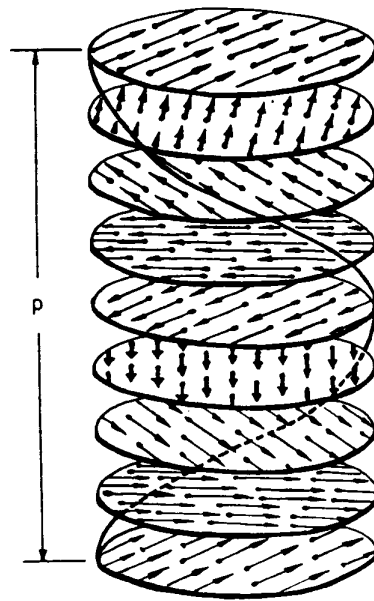


Abb. 5. Modell einer cholesterischen Phase nach de Vries [12]. Die cholesterische Phase besteht aus, im Rahmen des Modells gedachten, quasinematischen Schichten, die gegeneinander um einen Winkel gedreht sind. Die Pfeile kennzeichnen die Längsachse der Moleküle. p ist die Ganghöhe der cholesterischen Phase. Die Abbildung zeigt eine linksgängige Helix (M -Helix).

3.1.4. Die induziert-cholesterische Phase

Eine induziert-cholesterische Phase erhält man, indem man in einer nematischen Phase (Wirtsphase) eine chirale Verbindung (Gastsubstanzen/Dotierstoffe) löst [13]. Die Dotierstoffe übertragen hierbei ihre Chiralität auf die gesamte Phase und erzeugen somit eine helikale Überstruktur. Die Dotierstoffe müssen dabei keine flüssigkristalline Verbindungen sein. Phasen, die auf diese Weise erhalten werden, nennt man induziert-cholesterische Phasen. Sie weisen die gleichen optischen Eigenschaften wie eine cholesterische Phase auf. Der Kehrwert der Ganghöhe p^{-1} ist von der Konzentration des chiralen Dotierstoffes abhängig. Von Finkelmann und Stegemeyer [14] wurde zur Beschreibung des Verdrillungsvermögens eines Dotierstoffes die Helical Twisting Power (HTP) eingeführt.

$$\text{HTP} = \left(\frac{dp^{-1}}{dx} \right)_{x=0} \quad (9)$$

x ist hierbei der Molenbruch des Dotierstoffes. Die HTP stellt damit ein Maß dar, für die Fähigkeit eines chiralen Dotierstoffes, eine nematische Phase zu verfrillen. Bei kleinen Konzentrationen an Dotierstoff ($x < 0.1$) ist die reziproke Ganghöhe eine lineare Funktion des Molenbruchs x . Man kann dann in vereinfachter Weise für Gleichung (9) schreiben

$$\text{HTP} = \frac{1}{px}. \quad (10)$$

Die HTP kann verallgemeinert definiert werden für eine chirale Induktion in nematischen und kompensiert cholesterischen Phasen [26]. Die HTP eines Gastes e ist demnach

$$(\text{HTP})_e = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^+}} \right)_{x_{e^+}=0} \right\}. \quad (11)$$

e^+ ist das Enantiomer von e , x_{e^+} und x_e sind die Molenbrüche von e^+ und e .

Für achirale Wirtsphasen, z.B. der nematischen Phase läßt sich schreiben

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} = - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^+}} \right)_{x_{e^+}=0}. \quad (12)$$

Für eine cholesterische Phase bei der mehr als eine chirale Spezies vorliegt, wobei es sich hier um verschiedene Verbindungen bzw. um verschiedene Konformere einer Verbindung handeln kann, kann bei geringen Konzentrationen die HTP ausgedrückt werden als

$$\text{HTP} = \sum_i x_i (\text{HTP})_i \quad (13)$$

3.1.5. Einteilung der Dotierstoffe in drei Klassen

Für eine Diskussion der chiralen Induktion bei induziert cholesterischen Phasen erscheint es sinnvoll die Dotierstoffmoleküle in drei Molekülklassen aufzuteilen [15].

Klasse A: Moleküle, die ein, zwei oder mehr chirale Zentren bzw. Elemente aufweisen, die weit genug räumlich von einander entfernt sind, daß ihre Wirkungsweise unabhängig voneinander ist. Als Beispiel dafür, soll daß 1,4-Bis-(R-1-phenyläthylamino)-anthrachinon (Abb. 6.) angeführt werden [16].

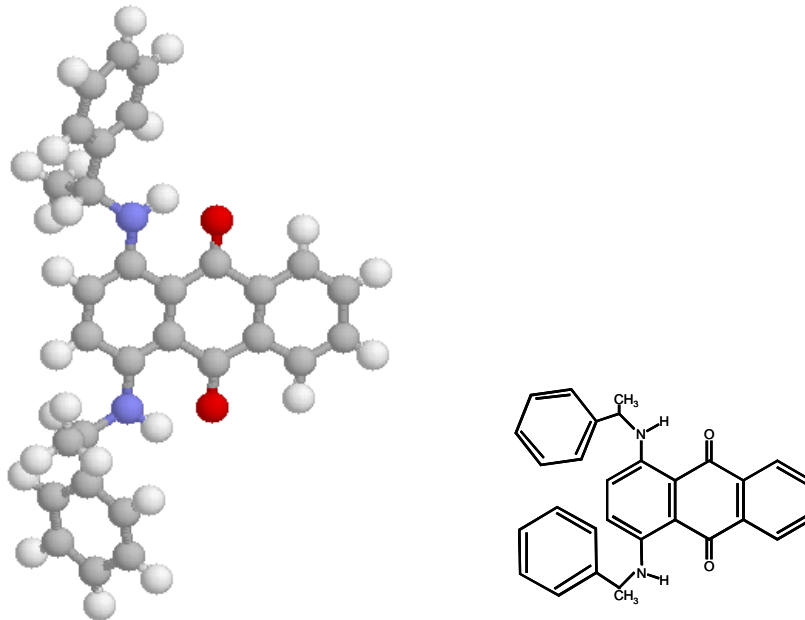


Abb. 6. Darstellung eines des energieärmsten Konformers der Verbindung 1,4-Bis-(R-1-phenyläthylamino)-anthrachinon [16], welches mit Hilfe des CHARMM-Kraftfeldes [17] für die Gasphase ermittelt wurde.

Klasse B: Moleküle mit zwei oder mehr chiralen Zentren bzw. Elementen, die in ihrer Wirkungsweise eine Einheit darstellen. Dies läßt sich z.B. beobachten, wenn der räumliche Abstand zwischen den chiralen Zentren klein ist. Ein Beispiel soll das (4R,5R)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (Abb. 7.) geben [18].

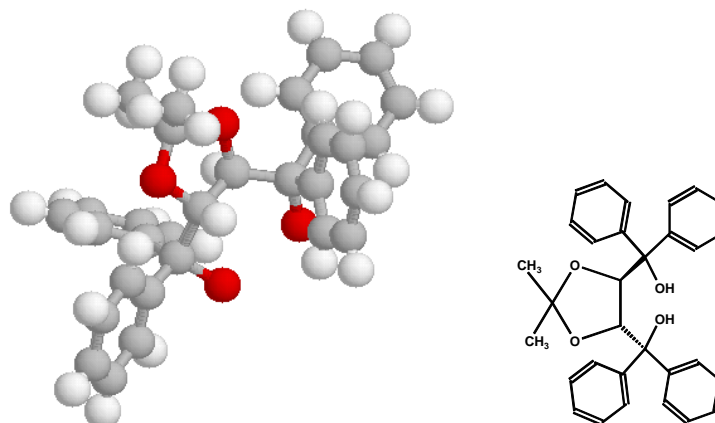


Abb. 7. Darstellung der Röntgenstruktur des (4R,5R)-2,2-Dimethyl- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol [18].

Klasse C: Inhärent dissymmetrische Moleküle, also Moleküle, die als Ganzes chiral sind. Zu dieser Gruppe gehören die Atropisomere, die axiale Chiralität aufweisen. Ein Beispiel für diese Klasse stellt das Dinaphto-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin (Abb. 8.) mit seiner 1,1'-Verbindungsachse als Chiralitätselement dar [19].

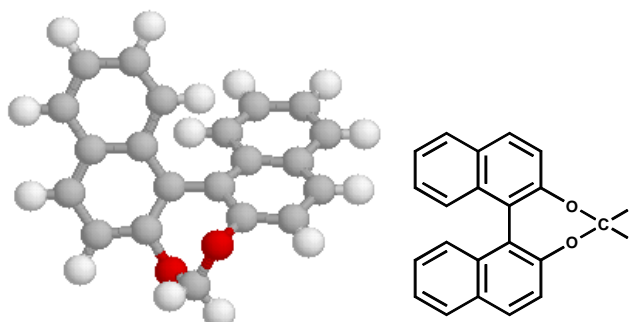


Abb. 8. Darstellung der Geometrie des gefundenen energetischen Minimums von Dinaphto-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin [19] mit Hilfe der semiempirischen AM1 Methode für die Gasphase [20].

3.1.6 Der intra- und intermolekulare Chiralitätstransfer

Die Übertragung von Chiralität von chiralen Zentren eines Moleküls auf achirale Molekülteile wurde erstmals an Aminoanthrachinonen des Typs $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}^{(i)}]_n\text{X}$ diskutiert [21]. $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}^{(i)}$ stellen hierbei die chiralen Zentren dar, während X den achiralen Molekülteil repräsentiert (Abb. 9.).

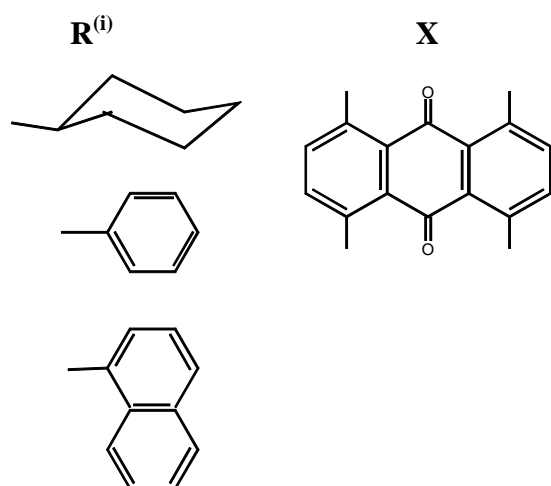


Abb. 9. Strukturelemente $R^{(i)}$ und X der verwendeten Aminoanthrachinone des Typs $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{R}^{(i)}]_n\text{X}$ [21].

Den Prozeß der chiralen Induktion kann man in zwei Teilprozesse unterteilt denken, den intramolekularen Chiralitätstransfer und den intermolekularen Chiralitätstransfer. Der intramolekulare Chiralitätstransfer ist die Übertragung der Chiralität von einem chiralen Zentrum (bei den Aminoanthrachinonen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom) auf den achiralen Rest des Moleküls.

Als Folge des intramolekularen Chiralitätstransfers kann es zu einer chiralen Verzerrung der Elektronenstruktur des Moleküls kommen und darüber hinaus kann eine Ausbildung chiraler Konformere bei nicht starren Verbindungen erfolgen.

Für verschiedene Gruppen $R^{(i)}$ und X kann die chirale Verzerrung der Elektronenstruktur, sowie die Ausbildung chiraler Konformere unterschiedlich sein. Als eine Folge des Vorliegens unterschiedlicher chiraler Konformere, was zu unterschiedlichen Exziton-Kopplungen führt, kann die Ausbildung eines Couplets im CD z.B bei 1,4-Bis-(*R*-1-(1-naphthyl)-äthylamino)-anthrachinon, was in Abbildung 10. dargestellt ist, [16] angesehen werden. Im Vergleich dazu ist das 1-(*R*-1-Cyclohexylethylamino)-4-((1-naphthyl)-methylamino)-9,10-anthrachinon in Abbildung 11. dargestellt, hier kommt es zu keinem intramolekularen Chiralitätstransfer [24].

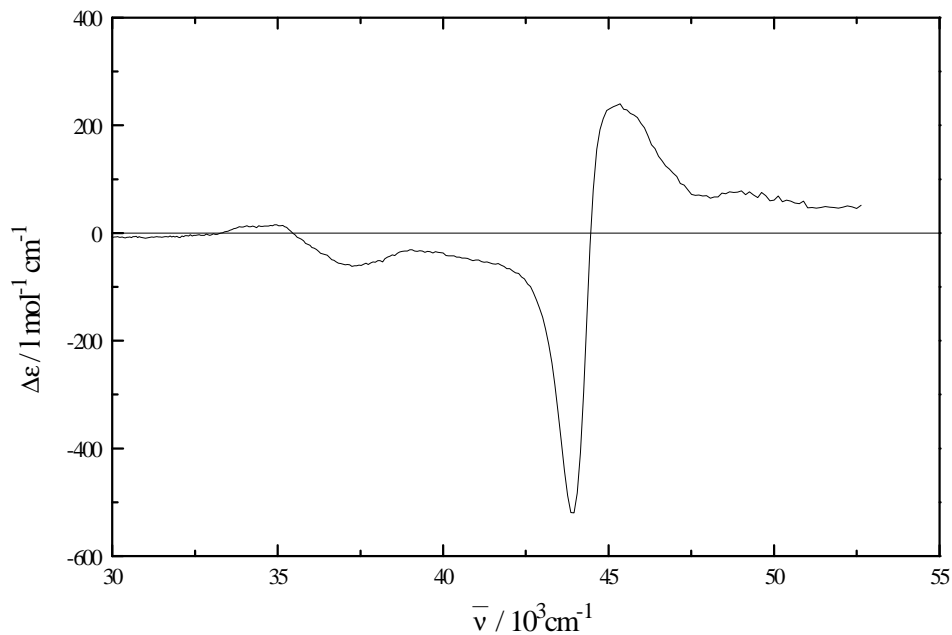


Abb. 10. Darstellung des Couplets im Bereich der 1B_b -Bande des 1,4-Bis-(R-1-(1-naphthyl)-äthylamino)-anthrachinon gemessen in ZLI-1695 bei $T=80\text{ }^\circ\text{C}$, aufgrund unterschiedlicher Exziton-Kopplungen bei verschiedenen Konformeren.

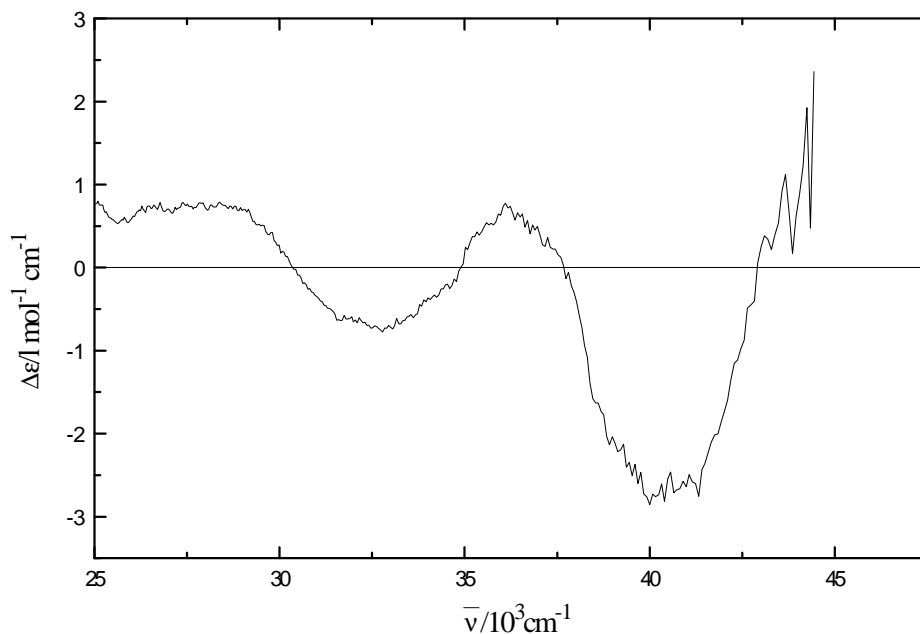


Abb. 11. Darstellung des CD-Spektrums im Bereich der 1B_b -Bande des 1-(R-1-Cyclohexylethylamino)-4-((1-naphthyl)-methylamino)-9,10-anthrachinon bei dem es zu keinem intramolekularen Chiralitätstransfer kommt in ZLI-1695 bei $T=80\text{ }^\circ\text{C}$.

Darüber hinaus kann das Vorhandensein von chiralen Konformeren bei der oben beschriebenen Substanzklasse der Aminoanthrachinone anhand von temperaturabhängigen CD Messungen im Bereich der 1B_b -Bande nachgewiesen werden [16,24].

Als intermolekularer Chiralitätstransfer bezeichnet man die Übertragung der Chiralität vom Gastmolekül (Dotierstoff), was z.B. die oben beschriebenen chiralen Konformere darstellen können, auf die flüssigkristalline Phase [21,23]. Der intermolekularen Chiralitätstransfers kann eine chirale Verdrillung in der Anordnung der Wirtsmoleküle verursachen, wobei sich die Orientierungsverteilung der Moleküle verändert. Beispielsweise kann eine nematische Phase zu einer cholesterischen Phase verdrillt werden. Es kann aber auch zu einem Enantiomerenüberschuß chiraler Konformere der Wirtsmoleküle kommen. Dies könnte dann in gleicher Weise, wie eine Erhöhung der Konzentration der chiralen Dotierstoffmoleküle, eine Verdrillung der induziert cholesterischen Phase verstärken. Gottarelli et al. postulieren diesen Mechanismus für die chirale Induktion [26].

3.1.7. Chirale Moleküle als Dotierstoff

3.1.7.1. Das Modell von Nordio et al.

Das Modell von Nordio et al. [27-32] geht davon aus, daß die äußere Form der Dotierstoffmoleküle eine wichtige Rolle bei der chiralen Induktion spielen, und damit maßgeblich die HTP beeinflussen. Dabei wird ein chirales Molekül in ein elastisches Medium eingebettet, und dieses Medium chiral verzerrt. Die Verdrillung des nematischen Lösungsmittels wird im Rahmen der Elastizitätstheorie eines Kontinuums nach Frank, Ericksen, Leslie betrachtet. Die Wechselwirkung des Dotierstoffmoleküls mit dem nematischen Lösungsmittel, d.h. dem elastischen Medium, wird durch eine Wechselwirkung zwischen dem Wirtsmolekül und der Oberfläche beschrieben. Spezifische Wechselwirkungen wie z.B. Assoziationen zwischen Wirt und Dotierstoff werden vernachlässigt.

Für jedes Molekül im Raum oberhalb der Oberfläche mit einer Orientierung zwischen Ω und $\Omega+d\Omega$ kann man ein Pseudopotential durch Integration über die Oberfläche S formulieren:

$$U(\Omega) = \varepsilon_{\text{an}} \int_{\text{s}} \frac{3(\underline{d} \cdot \underline{s})^2 - 1}{2} dS. \quad (14)$$

ε_{an} stellt die Verankerungsenergie dar und besitzt die Dimension Energie/Fläche. \underline{d} ist der lokale Direktor der quasinematischen Schicht der cholesterischen Phase. \underline{s} ist der Einheitsvektor senkrecht zum Oberflächenelement dS des Dotierstoffmoleküls. Die anisotrope Orientierungsverteilung der Dotierstoffmoleküle in Abhängigkeit von $U(\Omega)$ ist gegeben durch:

$$f(\Omega) = \frac{e^{-U(\Omega)/kT}}{\int e^{-U(\Omega)/kT} d\Omega}. \quad (15)$$

Mit $f(\Omega)$ kann der Ordnungstensor $\underline{\underline{S}}$ definiert werden

$$S_{ij} = \int \frac{(3a_{3i}a_{3j} - \delta_{ij})}{2} f(\Omega) d(\Omega). \quad (16)$$

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

$$a_{ij} = \underline{u}_i^L \underline{u}_j^M \quad (17)$$

Der spurlose Oberflächentensor $\underline{\underline{T}}$ im molekülfesten Koordinatensystem läßt sich schreiben als:

$$T_{ij} = \frac{-3 \int_{\text{s}} s_i s_j dS + S \delta_{ij}}{\sqrt{6}} \quad (18)$$

Mit dem Helizitätstensor $\underline{\underline{Q}}$, dargestellt im Hauptachsensystem des Ordnungstensors

$$Q_{ij} = -\sqrt{\frac{3}{8}} \sum_{kl} \int_S [r_k s_l (\epsilon_{ikl} s_j + \epsilon_{jkl} s_i)] dS \quad (19)$$

kann der Chiralitätsparameter Q (Abb. 12.) definiert werden:

$$Q = -\sqrt{\frac{2}{3}} (Q_{xx} S_{xx} + Q_{yy} S_{yy} + Q_{zz} S_{zz}) . \quad (20)$$

Die HTP ergibt sich damit letztendlich zu:

$$\text{HTP} = \frac{RT \epsilon_{an} Q}{2\pi k_{22} v_m} . \quad (21)$$

k_{22} ist hierbei die Verdrillungskonstante und v_m das Molvolumen des Gast-Wirt-Systems, daß durch das Molvolumen des nematischen Lösungsmittel angenähert werden kann.

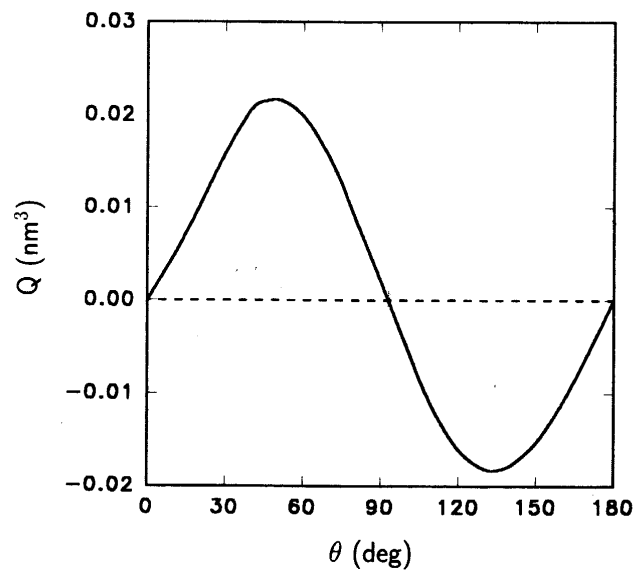


Abb. 12. Chiralitätsparameter Q von 1,1'-Binaphthyl als Funktion des Diederwinkels θ (Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen).

3.1.7.2. Experimentelle Bestimmung eines Chiralitätswechselwirkungstensors für die HTP

Experimentell kann man zeigen, daß der intermolekulare Chiralitätstransfer eine starke Anisotropie aufweist [33]. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die HTP eine tensorielle Größe sein muß. Kuball et al. gehen für eine Quantifizierung der HTP [34] von einer Beschreibung aus, die sich aus einer molekularen Betrachtung analog zu der von Nordio et al. [27-32] ergibt. Die Struktur dieser Beschreibung ist einer Beschreibung analog, die sie schon früher für die Beschreibung des ACD (Zirkulardichroismus anisotroper Systeme) verwendet wurde [62].

$$\text{HTP} = M_{33} = \sum_{ij} W_{ij} g_{ij33} \quad (22)$$

M_{33} ist die makroskopische Eigenschaft. W_{ij} ist der chirale Wechselwirkungstensor, der außer der anisotropen Moleküleigenschaft Chiralität auch die anisotrope Wechselwirkung des Dotierstoffes mit dem nematischen Lösungsmittel beschreibt. W_{ij} kann dargestellt werden als das Produkt zweier Tensoren.

$$W_{ij} = C_{ir} L_{rj} \quad (23)$$

Der Tensor C_{ir} beschreibt die Chiralität des Moleküls, während L_{rj} die Wechselwirkung des chiralen Moleküls mit der Phase beschreibt.

Nutzt man die Beziehung

$$g_{1133}^* = 1 - g_{2233}^* - g_{3333}^* , \quad (24)$$

so läßt sich für die HTP schreiben:

$$\text{HTP} = W_{11}^* + (W_{22}^* - W_{11}^*) g_{2233}^* + (W_{33}^* - W_{11}^*) g_{3333}^* . \quad (25)$$

Unter Verwendung der Ordnungsparameter S^* und D^* erhält man dann

$$\text{HTP} = \frac{1}{3}W + \frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)D^* + (W_{33}^* - \frac{1}{3}W)S^*. \quad (26)$$

Die Beschreibung von Nordio et al. [17-22] für die HTP ist gegeben durch:

$$\text{HTP} = \frac{RT\varepsilon_{\text{an}}}{2\pi k_{22}v_m} \sqrt{\frac{2}{3}}(Q_{xx}S_{xx} + Q_{yy}S_{yy} + Q_{zz}S_{zz}) \quad (27)$$

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Gl. (26) nach Kuball et al. und Gl. (27) nach Nordio et al. besteht darin, daß mit der Nordioschen Gleichung ein isotrop in der nematischen Phase verteilter Dotierstoff keine HTP besitzt, d.h. daß der Q_{ij} -Tensor spurlos ist. Experimentelle Arbeiten zeigen aber, daß man für isotrop verteilte Campher-Moleküle eine HTP finden kann. Außerdem sollte auch nach theoretischen Überlegungen von de Gennes ein solcher isotroper Anteil existieren [35].

3.2. Large Amplitude Motion

3.2.1. Die Arbeiten von Wortmann et al.

Optische Spektren flexibler Moleküle in kondensierten Phasen werden stark beeinflusst durch Large Amplitude Motion (LAM). Schon in den 60'er Jahren gab es theoretisches und experimentelles Interesse an Molekülen die interne Rotationsfreiheitsgrade aufwiesen. In diesen Arbeiten wurde versucht IR-Spektren bezüglich Torsionsschwingungen zu interpretieren [36-39]. Für die Interpretation solcher optischer Spektren ist es wichtig strukturelle Eigenschaften des Spektrums, die von Schwingungsprogressionen herrühren, von denjenigen zu separieren, die verschiedenen LAM-Freiheitsgraden innerhalb eines Moleküls zu zuschreiben sind. Im Falle des von Wortmann et al. untersuchten 9,9'-Bianthryl (BA) existiert nur ein LAM-Freiheitsgrad und ist gegeben durch die Aryl-Aryl-Verbindungsachse zwischen den Anthracengruppen [40]. Die Autoren beschreiben quantitativ das LAM-Potential des S_0 - und S_1 -Zustandes. Zu diesem Zweck wurden temperaturabhängig Fluoreszenzmessungen an BA in 2-Methylbutan (2MB) durchgeführt. Die Fluoreszenzmessungen konnten unter der Annahme des LAM-Prozesses quantitativ für alle Temperaturen beschrieben werden. In späteren Arbeiten wurden zusätzlich noch Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge untersucht [45].

3.2.1.1. Die Ergebnisse für das 9,9'-Bianthryl (BA)

Das 9,9'-Bianthryl besitzt einen LAM-Freiheitsgrad, der eine Torsionsbewegung um die Anthryl-Anthryl-Verbindungsachse durch den Winkel φ , beschreibt. $\varphi = 0^\circ$ (parallele Anordnung) oder $\varphi = 180^\circ$ (Antiparallele Anordnung) soll im folgenden die koplanare Konformation bezüglich der zwei Anthryl-Gruppen repräsentieren. $\varphi = 90^\circ$ repräsentiert entsprechend die Konformation, bei der die beiden Anthryl-Gruppen senkrecht zueinander stehen (siehe Tab. 2).

Tab. 2. Punktgruppensymmetrie des 9,9'-Binaphthyl in Abhängigkeit vom Diederwinkel φ (Winkel zwischen den Anthrylebenen).

Diederwinkel φ	Punktgruppen-Symmetrie
$\varphi = 0^\circ, 180^\circ$	D_{2h}
$0^\circ < \varphi < 90^\circ$	D_2
$90^\circ < \varphi < 180^\circ$	D_2
$\varphi = 90^\circ$	D_{2d}

Für die intramolekulare Torsionsbewegung (LAM) um den Winkel φ des 9,9'-Binaphthyl stellen die Autoren folgenden Hamilton-Operator mit I_{red} als Rotationskonstante auf:

$$H_I^L = -\frac{\hbar^2}{2I_{\text{red}}} \frac{d^2}{d\varphi^2} + V_I^L(\varphi) \quad (28)$$

V_N^L und V_K^L sind Torsionspotentiale in den elektronischen Zuständen $|N\rangle$ und $|K\rangle$ bzw. S_0 und S_1 , die sich durch eine Fourier-Reihe approximieren lassen. N steht für den elektronischen Grundzustand und K für den elektronisch angeregten Zustand.

$$V_I^L(\varphi) = \sum_n V_{2nl}^L [(-1)^n - \cos 2n\varphi] \quad (29)$$

$$0 \leq \varphi \leq \pi, n=1,2,3,\dots, I=N,K.$$

Die V_{2nl}^L stellen Entwicklungskoeffizienten der Fourier-Reihe in Gl. (29) dar. Es wird angenommen, daß das Torsionspotential $V_N^L(\varphi)$ für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ den Wert null annimmt.

Für Gl. (28) wird angenommen das I_{red} unabhängig vom Diederwinkel φ ist. Die Rotationskonstante mit $\frac{\hbar}{2I_{\text{red}}hc} = 0.030 \text{ cm}^{-1}$ ist aus der Literatur entnommen [41,42]. H_I^L

kann bei einer geeigneten Basis diagonalisiert werden nach einer Prozedur, die in der Literatur beschrieben ist [43]. Hierbei wird eine Technik zum Diagonalisieren von Matrizen benutzt, mit deren Hilfe Energieeigenwerte und die dazugehörigen Wellenfunktionen für periodische

Potentialfunktionen von der Form wie in Gleichung (29) angegeben, berechnet werden. Wortmann et al. gehen davon aus, daß zwei Entwicklungsparameter V_{2N}^L und V_{4N}^L sowie drei Parameter V_{2K}^L , V_{4K}^L und V_{6K}^L ausreichen, um das Torsionspotential im S_0 - und S_1 -Zustand zu beschreiben. Die Ergebnisse werden verglichen mit Resultaten die anhand von Supersonic-Jet-Experimenten erhalten wurden. Hierbei wird hochauflösende Fluoreszenzspektroskopie an 9,9'-Bianthryl durchgeführt, daß sich in einem Heliumstrahl befindet [42]. In einer späteren Arbeit führen Wortmann et al. noch zusätzlich den Vergleich mit AM1-Rechnungen für das Torsionspotential im S_0 -Zustand an (siehe Tab. 3).

Tab. 3 Vergleich der Entwicklungskoeffizienten V_{2n}^L aus Gl. (29) und den Winkeln φ der Potentialminima die nach der Methode von Wortmann et al. bzw. aus dem Supersonic-Jet-Experiment nach Rettig et al. gewonnen wurden. Zusätzlich sind V_{2n}^L -Werte angegeben, die von Wortmann et al. zu einem späteren Zeitpunkt mit der AM1-Methode erhalten wurden [44].

S_0				
	Wortmann et al. [40]	Supersonic- Jet-Experiment Rettig et al. [42]	AM1a* [44]	AM1b** [44]
$V_{2N}^L / \text{cm}^{-1}$	-5015	-5160	-40984	-2131
$V_{4N}^L / \text{cm}^{-1}$	-1045	-1100	18847	-813
$V_{6N}^L / \text{cm}^{-1}$	10	----	-4790	-113
$V_{8N}^L / \text{cm}^{-1}$	----	----	-452	-7
$\varphi_{\text{eq.}} / ^\circ$	90	90	90	90

* das Torsionspotential wurde mit der AM1-Methode berechnet unter der Annahme, daß die Anthracen-Gruppen planar sind. Die so erhaltene Potentialkurve wurde dann mit vier freien Parametern gemäß Gl. (29) angefitet.

** das Torsionspotential wurde mit der AM1-Methode berechnet, wobei eine Änderung aus der planaren Lage der Anthryl-Gruppen zugelassen wurde. Die so erhaltene Potentialkurve wurde dann ebenfalls mit vier freien Parametern gemäß Gl. (29) angefitet.

Tab. 4 Vergleich der Entwicklungskoeffizienten V_{2nl}^L aus Gl. (29) und den Winkeln φ der Potentialminima die nach der Methode von Wortmann et al. bzw. aus dem Supersonic-Jet-Experiment nach Rettig et al. gewonnen wurden.

S_1		
	Wortmann et al. [40]	Supersonic-Jet-Experiment Rettig et al. [42]
$V_{2K}^L / \text{cm}^{-1}$	-1760	-2980
$V_{4K}^L / \text{cm}^{-1}$	-790	-850
$V_{6K}^L / \text{cm}^{-1}$	-28	75
$\varphi_{\text{eq.}} / ^\circ$	62/118	71/109

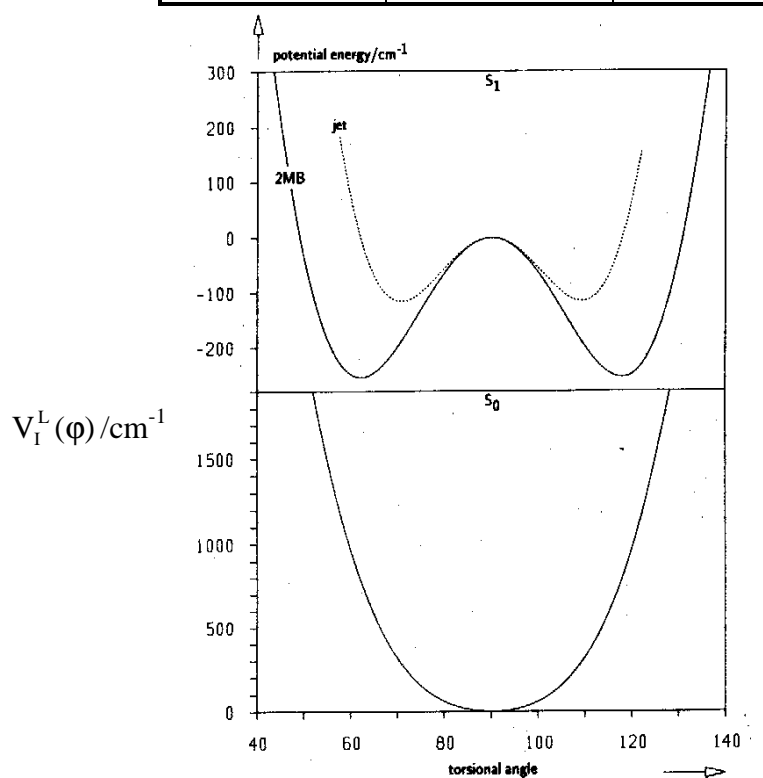


Abb. 13. Darstellung des S_0 - und S_1 -Torsionspotentials des 9,9-Bianthryls (BA) berechnet nach der Methode von Wortmann et al. [40]. Für das S_1 -Torsionspotential ist zusätzlich noch die Potentialkurve dargestellt, die mit Hilfe des Supersonic-Jet-Experimentes erhalten wurde.

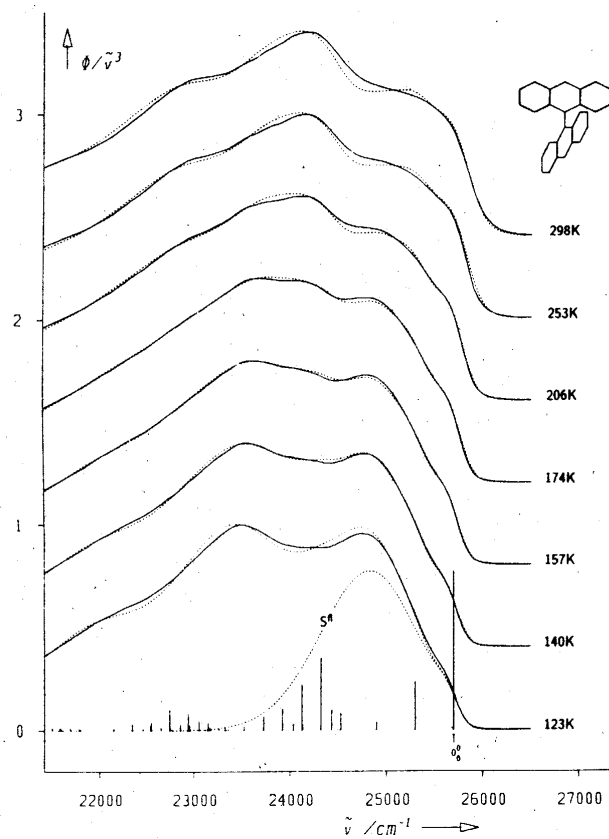


Abb. 14. Experimentelle (—) und simulierte (·····) Fluoreszenzspektren von 9,9-Bianthryl (BA) in 2-Methylbutan (2MB) bei verschiedenen Temperaturen. Für vibronische Struktur der Messung bei $T=123$ K ist ein Linienspektrum aufgetragen. Die Kurve, die mit S^0 (·····) gekennzeichnet ist, stellt die Funktion für die Bandenform für den 0-0-Übergang dar.

3.2.2. Die Arbeiten von Wild et al.

Wild et al. [48] wählten für ihre Arbeit das 1,1'-Binaphthyl, das ähnlich wie das 9,9'-Bianthryl auch ein Atropisomeres mit einem Freiheitsgrad für den Large-Amplitude-Motion-Prozeß darstellt. Dieser Freiheitsgrad für die Torsion wird durch die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse repräsentiert. Die Autoren führen für ihre Untersuchungen theoretische Berechnungen von Potentialkurven für S_0 sowie S_1 - S_4 durch, in Abhängigkeit des Diederwinkels θ , der den Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen darstellt. Die Naphthylebenen werden für die Rechnungen als planar angenommen. Die Autoren benutzten die QCFF/PI-Methode [46,47]. Es handelt sich hierbei um eine SCF (Self-Consistent-Field)-Methode, die Konfigurationswechselwirkungen (CI) zuläßt. Berücksichtigt werden in den Rechnungen nur π -Elektronen. Als experimentelle Methoden werden stationäre Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen in hochviskosem Lösungsmittel (Paraffin) bei $T=77$ K durchgeführt. Zusätzlich benutzen die Autoren die zeitauflösende Fluoreszenzspektroskopie, die ebenfalls in hochviskosem Medium (Paraffin) bei $T=77$ K durchgeführt wird [48].

3.2.2.1. Ergebnisse für das 1,1'-Binaphthyl

Die Potentialkurve in der Gasphase in Abhängigkeit des Winkels θ zwischen den beiden Naphthylebenen für den elektronischen Grundzustand S_0 zeigt einen flachen Verlauf im Bereich $\theta=60^\circ$ - 120° . Die Autoren finden zwei Minima bei $\theta=64^\circ$ und $\theta=118^\circ$. Wobei der erste Wert in Übereinstimmung ist mit einer früheren Rechnung unter Benutzung der gleichen Methode (QCFF/PI-Methode), die von Gustav et al. [46] ausgeführt wurde. Gustav et al. fanden für das erste Minimum $\theta=61^\circ$. Beide Minima trennt eine Potentialbarriere von 1.5 kJ/mol. Diese Potentialbarriere ist klein gegen RT bei $T=293$ K (293 K: $RT=2.5$ kJ/mol). Für $T=77$ K, der Temperatur bei der Wild et al. ihre Fluoreszenzspektren messen, gilt dies nicht mehr (77 K: $RT=0.64$ kJ/mol). Mit der Potentialkurve des elektronischen Grundzustandes rechnen Wild et al. zusätzlich noch Boltzmann-Verteilungen bezüglich des Winkels θ für die Temperaturen $T=77$ K und $T=293$ K aus. Nach ihrer Rechnung ist die Konformation mit $\theta=64^\circ$ am wahrscheinlichsten, was bedeutet, daß das 1,1'-Binaphthyl in der cis-Konformation vorliegt. Als mittleren Winkel zwischen den Naphthylebenen aufgrund der angenommenen Boltzmann-Verteilung geben die Autoren $\theta=84^\circ$ an (siehe Tab. 5., Abb. 15.).

Tab. 5. Relative Energien $E(S_0) - E_0(S_0)$ erhalten mit der QCFF/PI-Methode ($E_0(S_0)$ ist die Energie im absoluten Minimum der Potentialkurve) für verschiedene Winkel θ sowie die dazugehörigen Boltzmann-Faktoren bei $T=77$ K und $T=293$ K für 1,1'-Binaphthyl im elektronischen Grundzustand (S_0) in der Gasphase nach Wild et al. [48].

$\theta/^\circ$	$E(S_0) - E_0(S_0) /$ kJ/mol	$H(\theta)_{77\text{ K}}$	$H(\theta)_{293\text{ K}}$
33.0	22.65	0.0000	0.0000
46.0	6.37	0.0000	0.0020
60.0	0.38	0.0475	0.0238
64.0	0.00	0.0860	0.0279
75.0	1.02	0.0175	0.0183
90.0	2.99	0.0008	0.0082
105.0	2.32	0.0023	0.0108
118.0	1.54	0.0078	0.0148
120.0	1.77	0.0054	0.0135
134.0	7.09	0.0000	0.0015
148.0	22.96	0.0000	0.0000

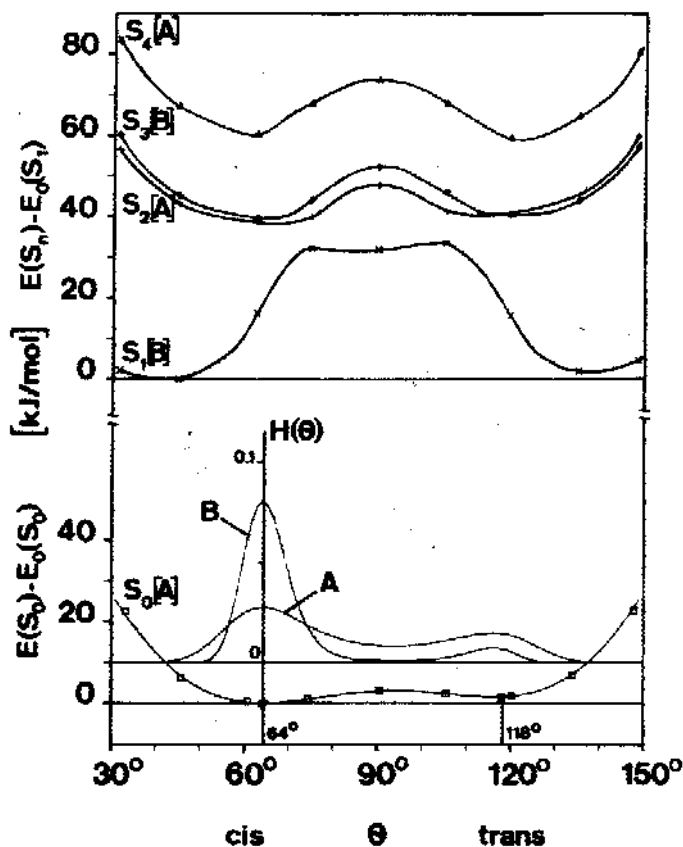


Abb. 15. Potentialkurven des Grund- und angeregten Zustandes für 1,1'-Binaphthyl in der Gasphase als Funktion des Winkels θ (Winkel zwischen den Naphthylebenen) erhalten mit der QCFF/PI-Methode nach Wild et al. [48]. Die Kurven A und B sind Boltzmann-Verteilungen des 1,1'-Binaphthyls bezüglich einer Variation des Winkels θ für die Temperaturen $T=77$ K und $T=293$ K. Die Buchstaben in den Klammern geben die Symmetrie der elektronischen Zustände an.

Die Autoren nehmen stationäre Fluoreszenzspektren von 1,1'-Binaphthyl in Paraffin auf bei einer Temperatur von $T=77^\circ\text{C}$ für vier verschiedene Anregungsenergien ((1) 31250 cm^{-1} , (2) 32260 cm^{-1} , (3) 33330 cm^{-1} , (4) 34480 cm^{-1}).

Die Fluoreszenzspektren zeigen eine starke Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die Intensität der ersten Bande bei $\bar{\nu}=31250\text{ cm}^{-1}$ nimmt mit fallender Anregungsenergie ab und scheint bei der niedrigsten Anregungsenergie ganz verschwunden. Dagegen scheint die breite

Bande mit einem Maximum bei $\bar{\nu}=28000 \text{ cm}^{-1}$ für alle Anregungsenergien sich kaum zu ändern.

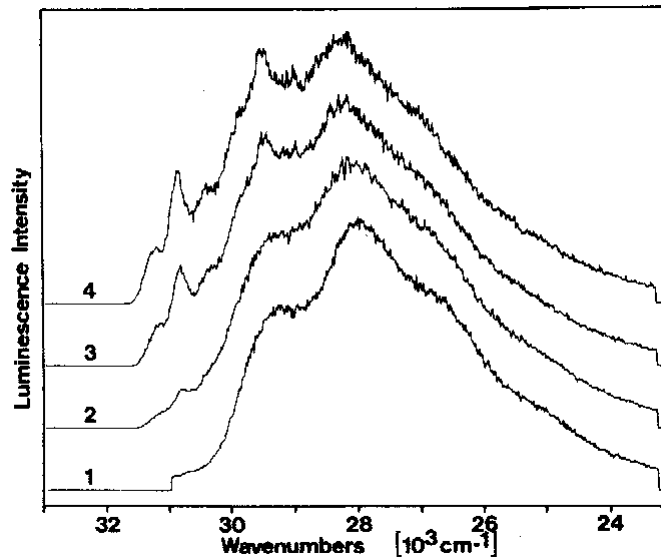


Abb. 16. Stationäre Fluoreszenzspektren des 1,1'-Binaphthyls in Parafin bei $T=77 \text{ K}$ für die Anregungsenergien: (1) 31250 cm^{-1} , (2) 32260 cm^{-1} , (3) 33330 cm^{-1} , (4) 34480 cm^{-1} .

Die Autoren beziehen sich bei ihrer Interpretation auf eine ältere Arbeit von Hochstrasser et al. [51]. Hochstrasser et al. zeigten, daß die Fluoreszenzspektren des 1,1'-Binaphthyls stark temperaturabhängig sind in Lösungsmitteln wie n-Heptan, Ethanol und Glycerol. Es wurden folgende Wellenzahlen für das 1,1'-Binaphthol und dessen 0-0-Übergang im Fluoreszenzspektrum gefunden: n-Heptan ($T=77 \text{ K}$), $\bar{\nu}_{0-0}=31230 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$; Ethanol ($T=77 \text{ K}$), $\bar{\nu}_{0-0}=31270 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ und Glycerol ($T=300 \text{ K}$), $\bar{\nu}_{0-0}=30200 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$. Durch eine Analyse der Spektren wurde die Hypothese aufgestellt, daß 1,1'-Binaphthyl im elektronisch angeregten Zustand in einer cis- und trans-Form vorliegt. Die Anregung erfolgt immer aus der cis-Form des elektronischen Grundzustandes (S_0). Für das Minimum der Potentialkurve des elektronischen Grundzustandes als Funktion des Winkel θ zwischen den Naphthylebenen wird ein Winkel von 72° angenommen. Die angeregte cis-Form kann, falls sie nicht durch das starre Lösungsmittel gehindert wird, in eine angeregte trans-Form relaxieren, was Hochstrasser et al. als eine Erklärung, für die Bandenverbreiterung bei höheren Temperaturen ansehen.

Falls diese Hypothese korrekt ist, schließen Wild et al. [48] sollte das Fluoreszenzspektrum unabhängig von der Anregungsenergie sein. Aus den obigen experimentellen Daten (Abb. 16) schließen die Autoren, daß das 1,1'-Binaphthyl in starren Lösungsmitteln wie Paraffin im elektronischen Grundzustand als zwei Spezies mit cis- und trans-Konformation vorliegt, was im Einklang mit den theoretischen Ergebnissen der Autoren steht.

Zusätzlich wurden von Wild et al. [48] auch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren aufgenommen sowie Messungen zur Bestimmung der Lebensdauer in Paraffin und n-Hexan in einem Temperaturbereich zwischen $T=77-300$ K durchgeführt.

3.2.2.3. Schlußfolgerung und Vergleich mit weiterer Literatur

Wild et al. [48] stellen folgendes Modell für die Dynamik des 1,1'-Binaphthyls in unpolaren Lösungsmitteln auf:

- 1.) Das 1,1'-Binaphthyl im elektronischen Grundzustand besitzt eine breite Verteilung bezüglich des Winkels θ zwischen den beiden Naphthylebenen.
- 2.) Das S_1 -Potential besitzt ein energetisch höherliegendes flaches Plateau in der Mitte ($75^\circ \leq \theta \leq 105^\circ$) und zwei energetisch tieferliegenden Plateaus an den Potentialrändern. 1,1'-Binaphthyle, die von dem mittleren Plateau in den elektronischen Grundzustand (S_0) relaxieren besitzen eine lange Fluoreszenz-Lebensdauer. Andere dagegen, die aus den flachen Plateaus an den Rändern in den elektronischen Grundzustand (S_0) relaxieren besitzen eine kürzere Fluoreszenz-Lebensdauer.
- 3.) 1,1'-Binaphthyle mit eingefrorener Konformation (starres Lösungsmittel), die in den S_1 -Zustand angeregt werden, erreichen das energetisch höhergelegene Plateau ($75^\circ \leq \theta \leq 105^\circ$) und besitzen eine lange Fluoreszenz-Lebensdauer.
- 4.) 1,1'-Binaphthyle mit freier Drehbarkeit um die Naphthyl-Naphthyl-Achse relaxieren im S_1 -Zustand in Richtung der äußeren Potentialwände und relaxieren von dort aus mit einer kürzeren Fluoreszenz-Lebensdauer in den elektronischen Grundzustand (S_0).

Aus Röntgenstrukturanalysen für das 1,1'-Binaphthyl ist bekannt, daß das Racemat mit einem anderen Winkel θ zwischen den beiden Naphthylgruppen kristallisiert als die enantiomere Form. Das Racemat besitzt einem Winkel $\theta=68.6^\circ$ [49] und die enantiomere Form einem Winkel $\theta=103.1^\circ$ [49,50]. Dieser Befund spricht für eine flache Potentialkurve im elektronischen Grundzustand und zeigt, daß die Umgebung, in diesem Fall die

Packungseffekte im Kristall einen großen Einfluß auf den Winkel θ hat. Jonkman and Wiersma [52] schließen aus ihren Fluoreszenzspektren im Heliumstrahl, daß der elektronische Grundzustand (S_0) nur ein Minimum nahe bei $\theta=90^\circ$ für 1,1'-Binaphthyl in der Gasphase aufweist, also eine Konformation bei der die beiden Naphthylringe senkrecht aufeinander stehen. Weiterhin argumentieren die Autoren, daß ein Potential für eine freie Torsionsbewegung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse sehr flach ausfallen muß. Bei Anwesenheit von Lösungsmittelmolekülen jedoch, die diese Torsionsbewegung einschränken, muß die Potentialform sich entsprechend ändern. Eine senkrechte Anordnung der Naphthylgruppen zueinander im elektronischen Grundzustand (S_0) wird auch von Lacey und Craven anhand von Ramanspektren in Kohlenstoffdisulfid-Lösung gefunden [53]. Riley et al. zeigten anhand hochaufgelöster Fluoreszenzspektren (Anregungswellenzahl $\bar{\nu}_{\text{ex}}^{-1} = 29412 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_{\text{ex}}^{-2} = 34483 \text{ cm}^{-1}$) in einer Spolski-Matrix aus n-Heptan bei $T=4 \text{ K}$ die Existenz von zwei Spezies in der cis- und trans-Konformation [54]. AM1-Rechnungen von Kranz und Clark für die Gasphase liefern nur ein Minimum mit $\theta \approx 110^\circ$ für die Potentialkurve im elektronischen Grundzustand [55], was durch eigene Rechnungen mit AM1 bestätigt werden konnte. Rechnungen mit der CS-INDO/CI-Methode von Baraldi, Ponterini und Momicchioli bestätigen dieses Ergebnis mit einem Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen von 110° - 120° [56].

3.2.3. Die Arbeiten von Fleischhauer et al.

Fleischhauer et al. versuchen mit theoretischen Methoden den CD von 1,1'-Binaphthyl-Derivaten in Lösung zu berechnen und somit die absolute Konfiguration der Verbindung zu bestimmen. Die Autoren gehen für ihre Rechnungen an 1,1'-Binaphthyl-Derivaten nicht von einer einzelnen Geometrie aus. Z.B. wird hierzu häufig in der Literatur die Röntgenstruktur oder eine optimierte Geometrie aus theoretischen Methoden benutzt [57], sondern sie beziehen in ihre Rechnungen alle Konformationen, die sich durch eine Änderung des Diederwinkels θ (Winkel zwischen den beiden Arylebenen) ergeben, in ihre Rechnung mit ein. Für die Berechnung der Geometrie in der Gasphase wird die semiempirische AM1-Methode benutzt. Die Berechnung der CD-Spektren erfolgt mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode, ebenfalls eine semiempirische Methode. Zu diesem Zweck benutzen die Autoren das Programm DZDO von J. Michel und J. Downing [58]. Die so berechneten CD-Spektren werden dann mit experimentellen CD-Spektren verglichen.

3.2.3.1. Ergebnisse für 1,1'-Binaphtyl-Derivate

Fleischhauer et al. untersuchten eine Reihe von Naphthylisochinolin-Alkaloiden, die in der Gruppe von Brinkmann et al. synthetisiert wurden [59]. Wichtige Vertreter dieser Biaryl-naturstoffe sind, das weiter unten dargestellte Ancistrocladein (5(S)-(4',5'-Dimethoxy-2'-methyl-1'-naphthyl)-8-methoxy-1,3-dimethylisochinolin-6-ol) und Dioncophyllein A (7(S)-(4',5'-Dimethoxy-2'-methyl-1'-naphthyl)-1,3-dimethylisochinolin-8-ol). Beide Verbindungen zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität um ihre Naphthyl-Isochinolin-Verbindungsachse aus, was wiederum zu einer flachen Potentialkurve in Abhängigkeit der Drehung um diese Achse führt. Um dem Rechnung zu tragen, berechnen Fleischhauer et al. für jede Konformation der Potentialkurve einen Boltzmann-Faktor mit dem das CD-Spektrum der jeweiligen Konformation gewichtet wird. Der Boltzmann-Faktor ist hierbei eine Funktion des Diederwinkels θ (Winkel zwischen der Naphthyl- und Isochinolinebene) und wird für $T=298$ K berechnet (siehe Abb. 17, 18, 19) [57,60].

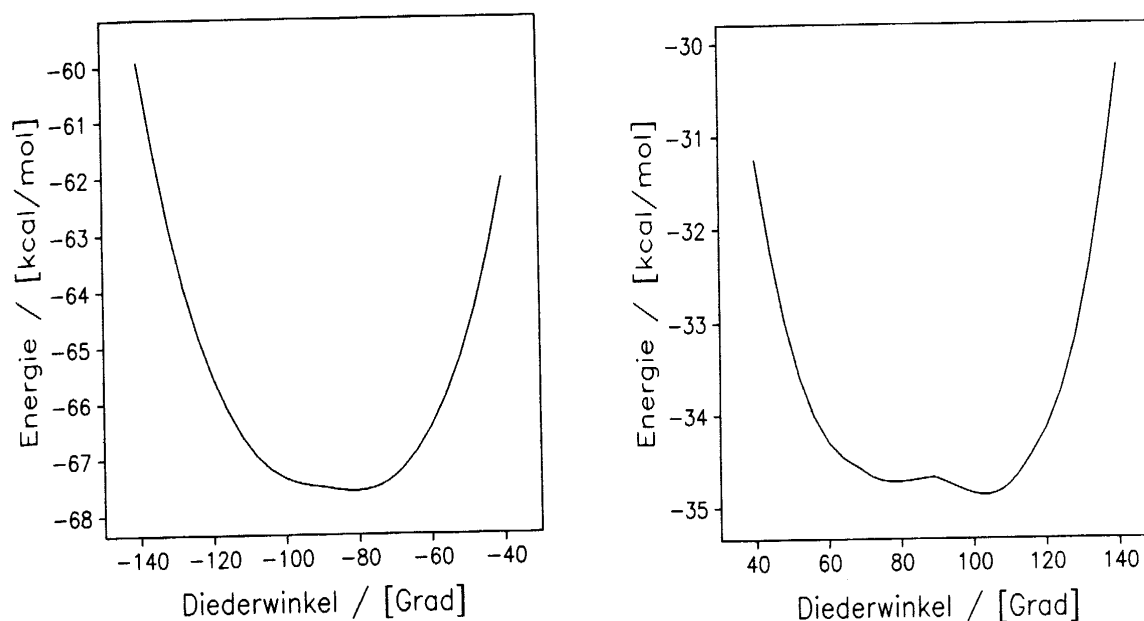


Abb. 17. Verlauf der berechneten Potentialkurve von Ancistrocladein und Dioncophyllein A in Abhängigkeit des Winkels θ zwischen der Naphthyl- und Isochinolinebene.

Die CD-Spektren der einzelnen Konformationen werden mittels der CNDO/S-CI berechnet. Bei dieser Rechnung wird aufgrund der Konfigurationswechselwirkung (CI) von 169 einfach angeregten Zuständen ausgegangen, die dadurch zustande kommen, daß ein Elektron der 13 am höchsten besetzten MO's in eins der 13 am niedrigsten unbesetzten MO's angeregt wird.

Die Rotationstärken der entsprechenden Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand in die elektronisch angeregten Zustände werden mit Hilfe des Dipol-Velocity-Formalismus berechnet und sind somit unabhängig von der Wahl des Koordinatenursprungs. Als Bandenform wird über jede Rotationstärke eine Gaußkurve gelegt. Das letztendlich resultierende CD-Spektrum wird berechnet über

$$\Delta\varepsilon = \sum_i f_i \Delta\varepsilon_i, \quad (30)$$

wobei f_i die Boltzmann-Faktoren darstellen und i der Laufindex über alle Konformationen. Für f_i gilt weiterhin:

$$f_i = \frac{l_i e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}}{\sum_j l_j e^{\left(\frac{-E_j}{RT}\right)}} \quad (31)$$

E_i sind die Energien aus der AM1-Rechnung. l_i ist der Winkelabstand zwischen dem Winkel θ_{i-1} und θ_{i+1} der $i-1$ 'ten und $i+1$ 'ten Konformation. Damit wird erreicht, daß ungleiche Winkelabstände innerhalb der Potentialkurve bei der Boltzmann-Wichtung Rechnung getragen wird [57,60].

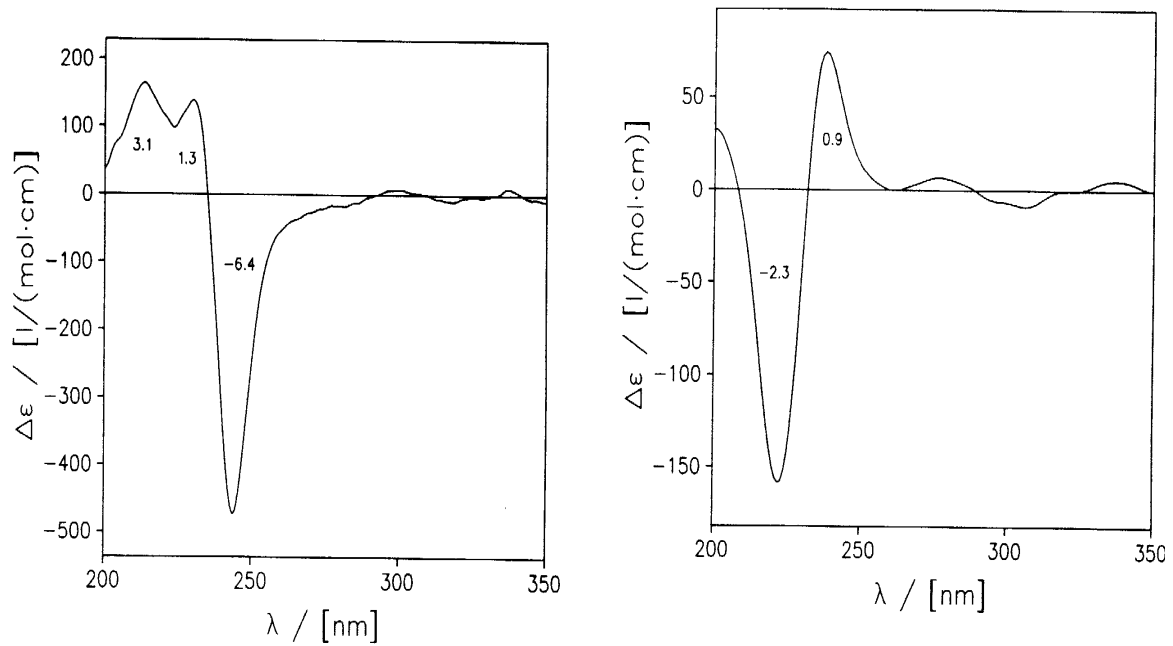


Abb. 18 Experimentelles CD-Spektrum Ancistrocladein und Dioncophyllein. Die Zahlen geben die Rotationsstärken in DBM an. Das Lösungsmittel wird in der Literaturstelle nicht genannt [57,60].

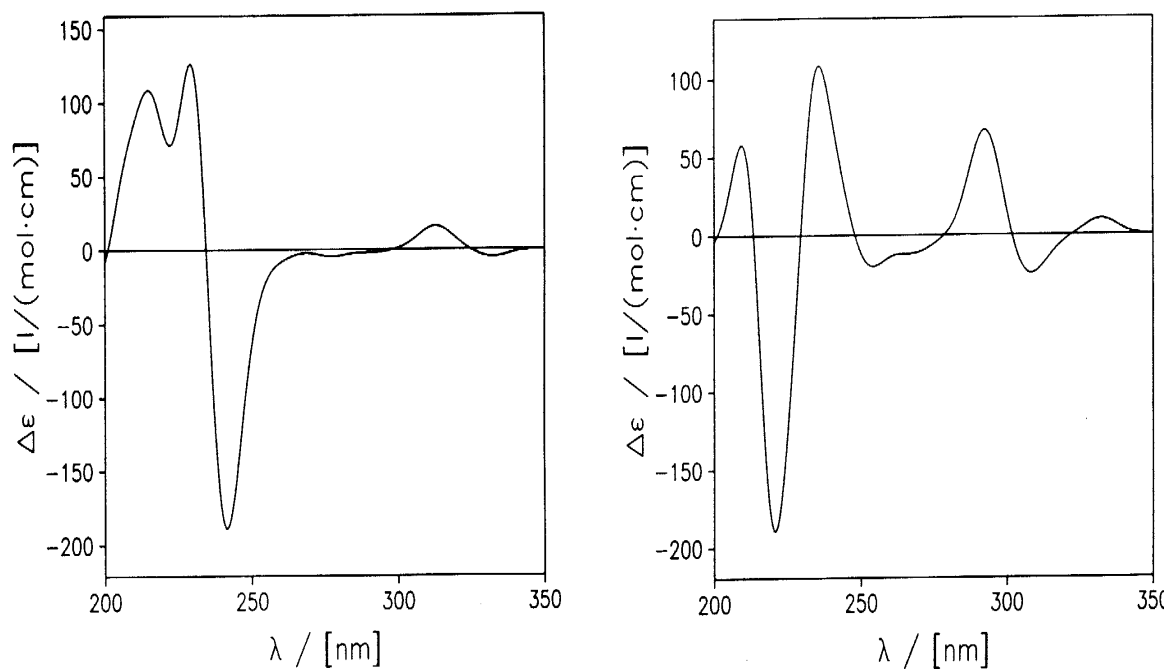


Abb. 19 Nach der obigen Prozedur mit CNDO/S-CI und Boltzmann-Wichtung berechnetes CD-Spektrum von Anistrocladein und Dioncophyllein [57,60].

3.3. Spektroskopie an orientierten Systemen

3.3.1. UV-Spektroskopie an orientierten Systemen

In Kapitel 3.1.2. ist davon ausgegangen worden, daß die raumfeste x'_3 -Achse parallel zur optischen Achse der nematischen Phase liegt. Damit erhält man für die makroskopisch meßbare Eigenschaft der UV-Absorption:

$$Y_{33} = \epsilon'_{33} = \sum_{i,j} g_{ij33} \epsilon_{ij} \quad (32)$$

$$Y_{22} = Y_{11} = \epsilon'_{22} = \epsilon'_{11} = \sum_{i,j} g_{ij22} \epsilon_{ij} = \sum_{i,j} g_{ij11} \epsilon_{ij} \quad (33)$$

Y_{33} erhält man mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Feldvektor parallel zur optischen Achse der nematischen Phase schwingt (x'_3 -Achse). Y_{11} und Y_{22} sind molare dekadische Absorptionskoeffizienten, die mit linear polarisiertem Licht gemessen werden, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur optischen Achse des Systems liegt und damit senkrecht zur (x'_3 -Achse). Die ϵ_{ij} sind die Elemente des molaren dekadischen Absorptionstensors (symmetrischer Tensor zweiter Stufe) für die Beschreibung der UV-Absorption auf molekularer Ebene.

Wählt man die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes parallel zur x'_3 -Achse und die Polarisationsrichtung für den Absorptionskoeffizienten Y_{33} parallel zur x'_1 -Achse, so entspricht dies einer Drehung der makroskopischen Probe um die x'_2 -Achse um einen Winkel von 90° . Man erreicht damit, daß die Orientierungsverteilungsfunktion f unabhängig vom Eulerschen Winkel α wird. Die optische Achse der uniaxialen nematischen Phase liegt dann entlang der raumfesten x'_1 -Achse. Die Beschreibung der makroskopischen Meßgröße erfolgt entsprechend mit neuen Orientierungsverteilungskoeffizienten \bar{g}_{ijkl} , die sich mit

$$\bar{g}_{ijkl} = a_{rk} a_{sl} g_{ijrs} \quad (34)$$

aus den alten Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} berechnen lassen. a_{rk} und a_{sl} sind die Elemente einer Transformationsmatrix, die Drehung um die Eulerschen Winkel $\alpha_0=0^\circ$, $\beta_0=90^\circ$ und $\gamma_0=0^\circ$ beschreibt [61].

Damit ergeben sich die meßbaren Größen zu:

$$\varepsilon_1 = Y_{33} = \sum_{i,j} \bar{g}_{ij11} \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} g_{ij33} \varepsilon_{ij} \quad (35)$$

und

$$\varepsilon_2 = Y_{22} = \sum_{i,j} \bar{g}_{ij22} \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} g_{ij22} \varepsilon_{ij} \quad (36)$$

Die Differenz

$$\Delta\varepsilon^{\text{LD}} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (37)$$

wird als Lineardichroismus bezeichnet. Mit Hilfe der Absorptionskoeffizienten ε_1 und ε_2 kann der molare dekadische Absorptionskoeffizient der isotropen Lösung ε berechnet werden, der wiederum $\frac{1}{3}$ der Spur des molaren dekadischen Absorptionstensors ε_{ij} ist.

$$\varepsilon = \frac{1}{3}(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) = \frac{1}{3} \sum_i \varepsilon_{ii} . \quad (38)$$

ε_1 und ε_2 können im Hauptachsensystem des molaren dekadischen Absorptionstensors bzw. im Hauptachsensystem des Ordnungstensors (x_i^+, x_i^*) beschrieben werden [62].

$$\varepsilon_1 = \sum_{i,j} g_{ij33} \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} a_{ij}^2 g_{jj33}^* \varepsilon_{ii}^+ \quad (39)$$

$$\varepsilon_2 = \sum_{i,j} g_{ij11} \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} a_{ij}^2 g_{jj11}^* \varepsilon_{ii}^+ = \sum_{i,j} a_{ij}^2 g_{jj22}^* \varepsilon_{ii}^+ \quad (40)$$

Die Größen a_{ij} sind Elemente einer orthogonalen Matrix zur Transformation der Tensorkoordinaten ε_{ij}^* in die Tensorkoordinaten ε_{ii}^+ [62].

Unter der Annahme, daß keine Temperaturabhängigkeit der Orientierung der x_i^+ -Achsen bezüglich der Molekülgeometrie vorliegt, kann der Lineardichroismus $\Delta\varepsilon^{LD} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ zur Beschreibung der anisotropen Absorption genutzt werden [62].

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{2}{3}(\varepsilon_{33}^* - \varepsilon)S^* + \frac{\sqrt{3}}{2}(\varepsilon_{22}^* - \varepsilon_{11}^*)D^* \quad (41)$$

Ebenfalls kann mit Hilfe des dekadischen Absorptionskoeffizienten ε der isotropen Lösung formuliert werden:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon = (\varepsilon_{33}^* - \varepsilon)S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon_{33}^* - \varepsilon_{11}^*)D^* \quad (42)$$

In unserem Arbeitskreis ist es üblich zur Beschreibung der anisotropen Absorption den Anisotropiegrad R zu benutzen.

$$R = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} = \frac{1}{2}(3q_{33}^* - 1)S^* + \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^* - q_{11}^*)D^* \quad (43)$$

Für den Wertebereich des Anisotropiegrades R gilt: $-0.5 \leq R \leq 1.0$.

Die q_{ii}^* stellen relative Absorptionskoeffizienten dar

$$q_{ii}^* = \frac{\varepsilon_{ii}^*}{3\varepsilon} \quad (44)$$

die die Bedingungen

$$0 \leq q_{ii}^* \leq 1 \quad (45)$$

und

$$\sum_i q_{ii}^*(\bar{\nu}) = 1, \quad (i=1,2,3). \quad (46)$$

erfüllen.

Zwischen den Elementen ε_{ij} des molaren dekadischen Absorptionstensor und dem elektrischen Dipolübergangsmomententensor D_{ij}^{NnKk} besteht der Zusammenhang

$$\varepsilon_{ij} = \frac{B}{4} \bar{\nu} \sum_n \sum_{Kk} D_{ij}^{NnKk} F^{NnKk}(\bar{\nu}); \quad B = \frac{32\pi^2 N_A}{10hc \ln 10} \quad (47)$$

für einen vibronischen Übergang $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$. N und K symbolisieren den elektronischen Grundzustand sowie elektronisch angeregten Zustand. n und k stehen für die Schwingungszustände in N und K [63,64].

Für ε der isotropen Lösung gilt entsprechend:

$$\varepsilon = \frac{B}{12} \bar{\nu} \sum_n \sum_{Kk} D^{NnKk} F^{NnKk}(\bar{\nu}) \quad (48)$$

mit

$$D^{NnKk} = \sum_i D_{ii}^{NnKk} \quad (49)$$

Die Elemente des Dipolübergangsmomententensors D_{ij}^{NnKk} sind dabei als folgende Produkte definiert

$$D_{ij}^{NnKk} = \langle Nn | \mu_i | Kk \rangle \langle Kk | \mu_j | Nn \rangle = \langle \mu_i \rangle_{NnKk} \langle \mu_j \rangle_{KkNn} \quad (50)$$

$F^{NnKk}(\bar{\nu})$ stellt die Spektralfunktion dar [63,64].

Mit der Annahme der adiabatischen Approximation sowie der Franck-Condon-Näherung gilt:

$$D_{ij}^{NnKk} = D_{ij}^{NK} |\langle n | k \rangle|^2 \quad (51)$$

D_{ij}^{NK} ist definiert für den elektronischen Übergang $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ [63,64].

Um die Absorption in anisotropen Medien unabhängig von der Bandenform beschreiben zu können führt man die anisotrope Dipolstärke D_k^A ein [65].

$$D_k^A = \frac{12}{B} \int_{N \rightarrow K} \frac{\varepsilon_k(\bar{v})}{\bar{v}} d\bar{v} = 3 \sum_{i,j} g_{ijkk} D_{ij}^{NK}, k = 1,2 \quad (52)$$

Für D_{ij}^{NK} läßt sich schreiben

$$D_{ij}^{NK} = \frac{4}{B} \int_{N \rightarrow K} \frac{\varepsilon_{ij}(\bar{v})}{\bar{v}} d\bar{v}. \quad (53)$$

Für isotrope Lösungen gilt $g_{ij33} = \frac{1}{3} \delta_{ij}$ und die anisotrope Dipolstärke D_k^A wird zu

$$D^{NK} = \sum_i D_{ii}^{NK} = \frac{12}{B} \int_{N \rightarrow K} \frac{\varepsilon(\bar{v})}{\bar{v}} d\bar{v} \quad (54)$$

3.3.2 Der Zirkulardichroismus orientierter Systeme (ACD)

Innerhalb von Absorptionsbanden werden links und rechts zirkular polarisierte Lichtstrahlen verschieden stark absorbiert und die Differenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$ für isotrope Lösungen nennt man Zirkulardichroismus [62].

Als anisotropen Zirkulardichroismus (ACD) bezeichnet man diejenige Größe, die man erhält, wenn sich ein Lichtstrahl parallel zur optischen Achse einer uniaxialen Probe ausbreitet. Es liegt dann eine Meßsituation für den Zirkulardichroismus von anisotropen Phasen vor, in dem Lineardichroismus und lineare Doppelbrechung aufgrund der Symmetrie der Phase nicht zur Meßgröße $\Delta\varepsilon_1^A = \Delta\varepsilon^A$ beitragen. Für den CD isotroper Lösungen gilt:

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{3}(\Delta\varepsilon^A + 2\Delta\varepsilon_2^A) \quad (55)$$

$\Delta\varepsilon_2^A$ ist eine Größe für die optische Aktivität orientierter Moleküle in einem uniaxialen System, bei dem die Ausbreitungsrichtung des Lichtes senkrecht zur optischen Achse orientiert ist. $\Delta\varepsilon_2^A$ ist aus meßtechnischen Gründen mit akzeptabler Meßgenauigkeit nicht erhaltbar. $\Delta\varepsilon_1^A$ wird analog Gleichung (39) und (40) durch die

Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ij33} und den Tensor des Zirkulardichroismus $\Delta\epsilon_{ij}$ beschrieben .

$$\Delta\epsilon_1^A = \Delta\epsilon^A = \sum_{i,j} g_{ij33} \Delta\epsilon_{ij} = \sum_{i,j} a_{ij}^2 g_{ii33}^* \Delta\epsilon_{ii}^0 \quad (56)$$

$\Delta\epsilon_{ii}^0$ sind die Hauptwerte und x_i^0 die Hauptachsen des Zirkulardichroismustensors. a_{ij} ist eine orthogonale Transformationsmatrix, die das Hauptachsensystem von $\Delta\epsilon_{ij}$ auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors transformiert.

$\Delta\epsilon^A$ wird analog der Gleichung für den Anisotropiegrad (43) in Abhängigkeit von den Saupeschen Ordnungsparametern definiert

$$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon = (\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon)S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*)D^* \quad (57)$$

Die $\Delta\epsilon_{ii}^*$ sind die Diagonalelemente des Zirkulardichroismustensors im Hauptachsensystem des Ordnungstensors. Sie sind dann temperaturabhängig, wenn die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors in Bezug auf die Molekülgeometrie temperaturabhängig sind.

Das CD Spektrum isotroper Lösungen $\Delta\epsilon$ kann aus der Spur des $\Delta\epsilon_{ij}^*$ Tensors berechnet werden

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{3} \sum_i \Delta\epsilon_{ii}^* \quad (58)$$

$$\Delta\epsilon_{ij} = B\bar{v} \sum_{NnKk} R_{ij}^{NnKk} G^{NnKk}(\bar{v}). \quad (59)$$

R_{ij}^{NnKk} ist der Rotationstensor, der die optische Aktivität orientierter Moleküle beschreibt

und $G^{NnKk}(\bar{v})$ die Spektralfunktion des vibronischen Übergangs $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$.

Der Rotationstensor R_{ij}^{NnKk} ist ein symmetrischer Pseudotensor zweiter Stufe, der sich auf einen bezüglich der ersten beiden Indizes i und j antisymmetrischen Tensor R_{ijk} zurückführen läßt [63].

$$R_{ij}^{NnKk} = R_{ji}^{NnKk} = \frac{1}{4}(\epsilon_{kli}R_{klj}^{NnKk} + \epsilon_{klj}R_{kli}^{NnKk}) \quad (60)$$

ϵ_{ijk} ist der Levi-Civita-Tensor für den gilt:

$\epsilon_{123} = \epsilon_{312} = \epsilon_{231} = 1; \epsilon_{132} = \epsilon_{213} = \epsilon_{321} = -1$; alle anderen Komponenten von ϵ_{ijk} sind null [66].

Um die Frequenzabhängigkeit des Spektrums zu eliminieren, kann man die anisotrope Rotationsstärke R^A einführen:

$$R^A = \frac{3}{B} \int_{N \rightarrow K} \frac{\Delta \epsilon^A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} = 3 \sum_{i,j} g_{ij33} R_{ij}^{NK}, \quad (61)$$

$$R_{ij}^{NK} = \frac{1}{B} \int_{N \rightarrow K} \frac{\Delta \epsilon_{ij}(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu}. \quad (62)$$

R_{ij}^{NK} ist der Rotationstensor für den elektronischen Übergang $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ in der adiabatischen Näherung und der Franck-Condon-Approximation analog zu Gleichung ().

$$R_{ij}^{NnKk} = R_{ij}^{NK} |\langle n|k\rangle|^2 \quad (63)$$

In einem isotropen System gilt $g_{ij33} = \frac{1}{3} \delta_{ij}$ und die anisotrope Rotationsstärke R^A wird zu

$$R^{NK} = \sum_i R_{ii}^{NK} = \frac{3}{B} \int_{N \rightarrow K} \frac{\Delta \epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu}. \quad (64)$$

3.4. Die Exziton-Theorie

3.4.1. Allgemeiner Formalismus

Die Exziton-Theorie wird im allgemeinen angewandt auf Moleküle, die eine hohe optische Aktivität aufweisen. Im folgenden soll die Exziton-Theorie am Beispiel von Molekülen vorgestellt werden, die aus zwei identischen Molekülfragmenten m und n bestehen. Beispiele solcher binärer Systeme sind: 1,1'-Binaphenyle, 9,9'-Bianthryle, 1,1'-Binaphthyle. Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie zur Gruppe der Atropisomere zählen und als inhärent dissymmetrische Moleküle zu betrachten sind.

Für ein Molekül aufgebaut aus zwei identischen Molekülfragmenten m und n, die elektrisch erlaubte Übergänge aufweisen, führt die Wechselwirkung der elektrischen Dipolübergangsmomente beider Molekülgruppen untereinander zu einer Aufspaltung des Energieniveaus der elektronisch angeregten Zustände dieser beiden Molekülgruppen. Man erhält als Resultat dieser Wechselwirkung einen Term niedriger und einen Term höherer Energie relativ zu einem ungestörten Zustand (Abb. 20.).

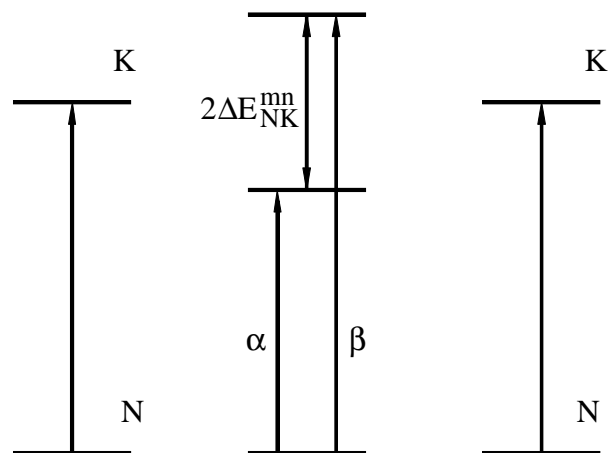


Abb.20. Aufspaltung entarteter Energiezustände bei Molekülen mit Exziton-Kopplung.

Liegt eine schwache Wechselwirkung vor, so lassen sich die Energien der angeregten Molekülzustände für den Fall einer Exziton-Kopplung der ungestörten lokalisierten Übergänge $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ in den beiden Molekülgruppen m und n im Rahmen der Störungstheorie [67] behandeln. Es genügt zur Behandlung von Molekülen mit identischen Molekülgruppen Linearkombinationen der Wellenfunktionen der einzelnen Gruppen im

angeregten Zustand also Wellenfunktionen 0'ter Ordnung zu verwenden, wie sie auch innerhalb der Theorie von Tinoco [68] Verwendung finden.

Die Koeffizienten der Wellenfunktion 0'ter Ordnung sowie die Energieeigenwerte der Zustände α und β ergeben sich für den Fall zweier identischer Molekülfragmente m und n aus folgender Säkulardeterminante:

$$\begin{vmatrix} E_{NK} - E^{\alpha,\beta} & \Delta E_{NK}^{m,n} \\ \Delta E_{NK}^{m,n} & E_{NK} - E^{\alpha,\beta} \end{vmatrix} = 0. \quad (65)$$

Man erhält:

$$E^{\alpha,\beta} = E_{NK} \mp \Delta E_{NK}^{m,n}, \quad (66)$$

wobei E_{NK} die Anregungsenergie der Molekülgruppen m bzw. n ist für den elektronischen Übergang $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$. $\Delta E_{NK}^{m,n}$ ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den beiden elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$. $2\Delta E_{NK}^{m,n}$ ist die Exziton-(Davydov)-Aufspaltung.

Für die Koeffizienten der Wellenfunktion 0'ter Ordnung findet man letztendlich :

$$C_{1\alpha} = -\frac{1}{\sqrt{2}}, C_{2\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ für den } \alpha\text{-Übergang} \quad (67)$$

und

$$C_{1\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_{2\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ für den } \beta\text{-Übergang.} \quad (68)$$

In der Punkt-Dipol-Näherung kann für zwei wechselwirkende elektrische Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}}$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}}$ eines elektronischen Übergangs $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{\text{NK}}^{\text{m,n}}$ geschrieben werden:

$$\Delta E_{\text{NK}}^{\text{m,n}} = \frac{\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}} \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}}}{|\underline{\mathbf{R}}^{\text{mn}}|^3} - \frac{3(\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}} \underline{\mathbf{R}}^{\text{mn}})(\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}} \underline{\mathbf{R}}^{\text{mn}})}{|\underline{\mathbf{R}}^{\text{mn}}|^5} \quad (69)$$

$\underline{\mathbf{R}}^{\text{mn}} = \underline{\mathbf{R}}^{\text{n}} - \underline{\mathbf{R}}^{\text{m}}$ ist der interchromophore Abstandsvektor, zwischen den Molekülgruppen m und n.

Für den Winkel ϑ zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten gilt dann:

$$\cos \vartheta = \frac{\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}} \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}}}{D^{\text{NK}}} \quad (70)$$

mit

$$D^{\text{NK}} = \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}} \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}} = \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}} \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}} \quad (71)$$

Die elektrischen Dipolübergangsmomente der α - und β -Übergänge ergeben sich durch Linearkombinationen der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}}$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}}$.

$$\langle \underline{\mu} \rangle^{\alpha,\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}} \mp \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}}) \quad (72)$$

Die Dipolstärken für die Exzitonbanden (α -Bande und β -Bande) können entsprechend formuliert werden:

$$D^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2} \left(\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{m}} \mp \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{\text{n}} \right)^2 \quad (73)$$

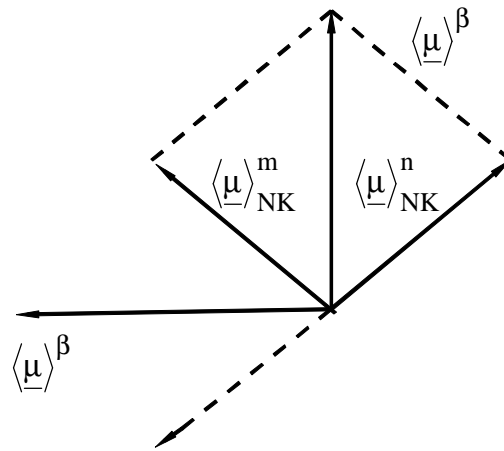


Abb. 21. Elektrische Dipolübergangsmomente der Exzitonbanden (α -Bande und β -Bande).

Die Rotationstärke ergibt sich in der Exziton-Theorie für zwei identische Molekülgruppen m und n zu:

$$\mathbf{R}^{\alpha,\beta} = \pm \frac{\pi}{2} \mathbf{E}_{NK} \mathbf{R}^{mn} \left(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \right) \quad (74)$$

bzw.

$$\mathbf{R}^{\alpha,\beta} = \pm \frac{\pi}{2} \mathbf{E}_{NK} \mathbf{R}^{mn} \left(\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha \times \langle \underline{\mu} \rangle^\beta \right) \quad (75)$$

Eine Anregung zu den α - und β -Niveaus führt im CD-Spektrum zu einem bisignoiden Signal, d.h. zu zwei Cottoneffekten unterschiedlichen Vorzeichens (Couplet). Die Differenz der beiden Extrema bezeichnet man als Amplitude A des Couplets.

$$A = \Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_2 \quad (76)$$

$\Delta\varepsilon_1$ ist das Extremum bei kleinerer Wellenzahl $\bar{\nu}_1$ Wellenzahl $\bar{\nu}_1$ und $\Delta\varepsilon_2$ das Extremum bei größerer Wellenzahl $\bar{\nu}_2$. Man spricht von einem negativen Couplet, wenn der erste Cottoneneffekt bei kleinerer Wellenzahl $\bar{\nu}_1$ negativ ist, während der zweite Cottoneneffekt bei größerer Wellenzahl $\bar{\nu}_2$ positiv ist. Bei umgekehrter Abfolge der Vorzeichen der Cottoneneffekte spricht man von einem positiven Couplet [69].

Das Vorzeichen der Cottoneneffekte und damit das Vorzeichen des Couplets sowie das Vorzeichen der Amplitude wird durch folgenden Term festgelegt

$$\underline{R}^{mn} \left(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \right) \Delta E_{NK}^{mn}. \quad (77)$$

Für ein positives Couplet ist dieser Ausdruck positiv, für ein negatives Couplet negativ (siehe Abb. 22).

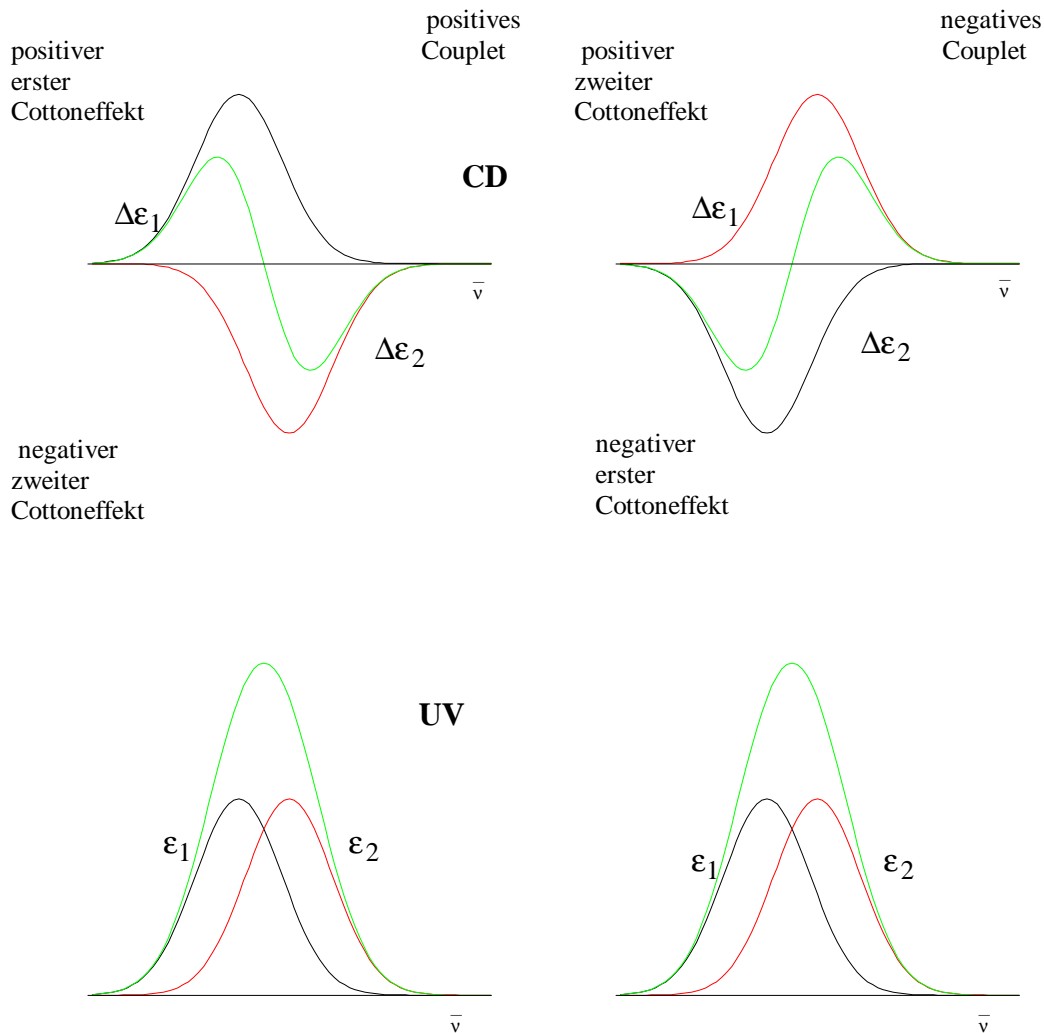


Abb. 22. CD- und UV-VIS-Spektren von Systemen mit Exziton-Kopplung, die ein positives bzw. negatives Couplet aufweisen.

3.4.2. Anwendung der Exziton-Theorie auf inhärent dissymmetrische Moleküle am Beispiel des 1,1'-Binaphthyl

Biaryle gehören zu den Atropisomeren und stellen inhärent dissymmetrische Moleküle dar. Beispiele für einfache Vertreter dieser Gruppe sind das 1,1'-Biphenyl, 1,1'-Binaphthyl und 1,1'-Bianthryl, wobei bei letzterem auch eine Verknüpfung in der 9,9'-Position denkbar ist. Im Sinne der Theorie von Tinoco [68] kann man sie sich aus zwei isolierten Molekülfragmenten aufgebaut denken, zwischen denen kein Elektronenaustausch stattfindet. In der Literatur findet man oft die Bezeichnung „Dimere“, während man bei ihren Molekülfragmenten von „Monomeren“ spricht. Die Anwendung der Exziton-Theorie auf die

inhärent dissymmetrischen Biaryle setzt die Kenntnis der Lage der elektrischen Dipolübergangsmomente in den Molekülfragmenten voraus [70,71].

Für die Exziton-Kopplung der elektrischen Dipolübergangsmomente eines 1,1'-Binaphthyls im 1B_b -Bereich ist deutlich ein Couplet auszumachen (Abb. 23).

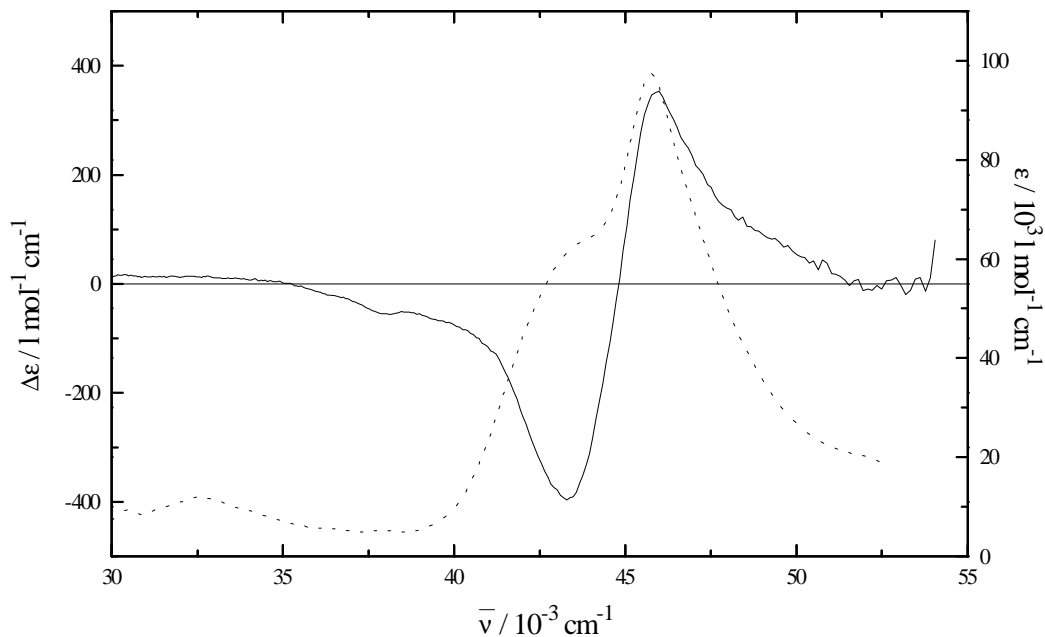


Abb. 23. CD- (—) und UV-Spektrum (-----) des Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin im 1B_b -Bereich in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$.

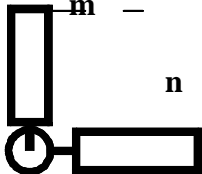
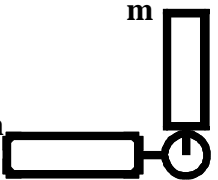
Im Fall des 1,1'-Binaphthyls liegt für den Fall, daß der Diederwinkel θ zwischen den beiden Naphthylebenen im Bereich $0^\circ < \theta < 180^\circ$ sich befindet C_2 -Symmetrie vor. Für $\theta=0^\circ$ liegt C_{2v} - und für $\theta=180^\circ$ liegt D_{2h} -Symmetrie vor. Im Fall der C_2 -Symmetrie ist ein Couplet im Bereich der 1B_b -Bande beobachtbar. Der α -Übergang entspricht hierbei einem $A \rightarrow B$ -Übergang (symmetrische Kopplung) und der β -Übergang einem $A \rightarrow A$ -Übergang (antisymmetrische Kopplung). Die Konformationen im Bereich von $(0^\circ < \theta < 90^\circ)$ nennt man cisoid, während man die Konformationen im Bereich $(90^\circ < \theta < 180^\circ)$ als transoid bezeichnet. Die Lage der elektrischen Dipolübergangsmomente zueinander ist abhängig von der Stellung der Molekülfragmente im Raum, was wiederum letztendlich die absolute Konfiguration der 1,1'-Binaphthyle festlegt [71].

Um die absolute Konfiguration der 1,1'-Binaphthyle, die axiale Chiralität aufweisen, zu charakterisieren benutzt man den Begriff der Helizität [72]. Bei M-Helizität gilt $\theta < 0^\circ$ und bei P-Helizität $\theta > 0^\circ$.

„Je nachdem, ob die identifizierte Helix links- oder rechtsschraubig ist, wird sie mit „minus“ bezeichnet und mit dem Symbol M versehen bzw. mit „plus“ bezeichnet und mit dem Symbol P versehen.“ [72]

Eine Helix ist durch eine Achse, ihren Schraubungssinn und ihren Gang charakterisiert. Für den Schraubungssinn gilt hierbei: Rechts- oder Linkshelizität verknüpft eine Drehung in bzw. gegen den Uhrzeigersinn mit axialer Translation vom Beobachter weg.

Tab. 6. Vorzeichen der Cottoneneffekte für 1,1'-Binaphthyle in Abhängigkeit von der Richtung der elektrischen Dipolübergangsmomente, die in Richtung der langen Achse der Naphthyl-Gruppe liegen. Die angegebene Helizität bezieht sich auf die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse.

Helizität	Vorzeichen des Couplets	Vorzeichen der Cottoneneffekte
 <p>P-Helizität</p>	$\underline{R}^{mn} \left(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \right) \Delta E_{NK}^{mn} > 0$	Cottoneneffekt zu niedrigeren Wellenzahlen $\bar{\nu}$ hin: $\Delta \epsilon > 0$ Cottoneneffekt zu höheren Wellenzahlen $\bar{\nu}$ hin: $\Delta \epsilon < 0$
 <p>M-Helizität</p>	$\underline{R}^{mn} \left(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m \times \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \right) \Delta E_{NK}^{mn} < 0$	Cottoneneffekt zu niedrigeren Wellenzahlen $\bar{\nu}$ hin: $\Delta \epsilon < 0$ Cottoneneffekt zu höheren Wellenzahlen $\bar{\nu}$ hin: $\Delta \epsilon > 0$

Die Verhältnisse in Tab. 6. sind für den Fall dargestellt, daß die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{NK}^{m,n}$ positiv ist. Man erreicht einen Vorzeichenwechsel in $\Delta E_{NK}^{m,n}$ durch Variation des Winkel ϑ zwischen den beiden elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$.

Für diesen Winkel gilt:

$$\cos(\vartheta) = 3\underline{R}_{ij}^{-2} (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m \cdot \underline{R}_{ij}) (\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \cdot \underline{R}_{ij}). \quad (78)$$

Mason et al. [70] untersuchten 1,1'-Binaphthyle unter der Annahme, daß die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ entlang der langen Naphthylachse liegen und \underline{R}^{mn} der Abstandsvektor zwischen den Schwerpunkten der Naphthylgruppen darstellt.

Bei $|\vartheta| \approx 110^\circ$ gilt für ein solches 1,1'-Binaphthyl nach Mason et al. [70]:

$$\Delta E_{NK}^{m,n} = 0 \quad (79)$$

und

$$\Delta E^{\alpha,\beta} = E_{NK} \quad (80)$$

Für den CD des α - und β -Übergangs läßt sich in diesem Fall schreiben:

$$\Delta \epsilon^\alpha = -\Delta \epsilon^\beta \neq 0 \quad (81)$$

und als eine Folge aus Gleichung (79)

$$A = \Delta \epsilon^\alpha + \Delta \epsilon^\beta = 0 \quad (82)$$

Man beobachtet völlige Auslöschung des Couplets, obwohl das 1,1'-Binaphthyl bei $\vartheta \approx 110^\circ$ chiral ist und eine Rotationsstärke ungleich null aufweist.

Für $\vartheta > 110^\circ$ findet man:

$$\Delta E_{NK}^{m,n} < 0 \quad (83)$$

und

$$\Delta \epsilon^{\alpha,\beta} = E_{NK} \pm \Delta E_{NK}^{mn}. \quad (84)$$

Das Couplet hat sich aufgrund des Vorzeichens der Dipol-Dipol-Wechselwirkung umgekehrt. Die absolute Konfiguration bleibt von diesem Vorgang selbstverständlich unberührt. Es sei noch angemerkt, daß bei 9,9'-Bianthrylen der Wechsel des Vorzeichens des Couplets bei $\vartheta = 90^\circ$ stattfindet. Hier liegt jedoch anders als beim 1,1'-Binaphthyl bei $\vartheta = 90^\circ$ keine chirale Nullstelle vor, sondern ein achirales Molekül mit einer Rotationsstärke von null.

3.5. Bestimmung der Ordnung mittels $^2\text{H-NMR-Spektroskopie}$

Für die Aufspaltung $\Delta\nu$ einer C-D-Bindung α , beschrieben in einem beliebigen Koordinatensystem (x_i) , gilt nach Veracini et al. [73] unter Verwendung der Orientierungsverteilungskoeffizienten:

$$\Delta\nu^\alpha = k \cdot \sum_{i,j=1}^3 g_{ij33} \zeta_{ij}^\alpha, \quad (\alpha=1,\dots,5). \quad (85)$$

mit $k = \frac{3}{2}$ für $\Delta\chi > 0$ und $k = -\frac{3}{4}$ für $\Delta\chi < 0$. $\Delta\chi$ ist die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ des zu untersuchenden Gast-Wirt-Systems. ζ_{ij} ist der der spurlose Quadrupoltensor für den angenommen wird, daß eine seiner Hauptachsen (x_3^+) entlang der C-D-Bindung liegt. Die ζ_{33}^+ -Werte sind abhängig von der Hybridisierung des C-Atoms und aus der Literatur bekannt [73].

Durch die Transformation des Quadrupoltensors im Koordinatensystem $(x_i^{\alpha+})$ in ein beliebiges molekülfestes Koordinatensystem (x_i) nach der Vorschrift

$$\zeta_{ij}^\alpha = a_{ki}^\alpha a_{lj}^\alpha \zeta_{kl}^{\alpha+} \quad (86)$$

erhält man

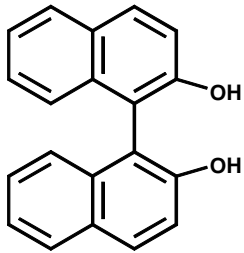
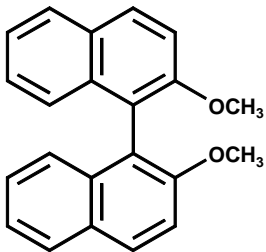
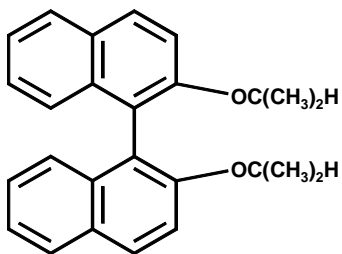
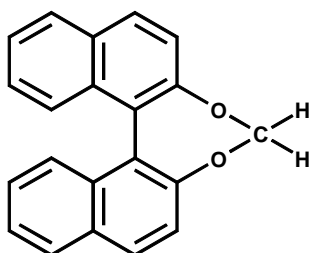
$$\Delta\nu^\alpha = k \cdot \sum_{i,j=1}^3 \sum_{k,l=1}^3 a_{ki}^\alpha a_{lj}^\alpha g_{ij33} \zeta_{kl}^{\alpha+} \quad (87)$$

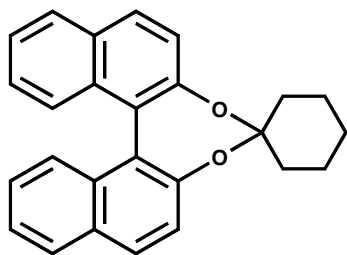
Zur Berechnung des Ordnungstensors in einer Phase mit einer der folgenden Symmetrien C_n , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} für $n > 2$; S_{2n} , D_{nd} für $n > 1$ und C_∞ , $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ , $D_{\infty h}$ sind je nach Symmetrie des Moleküls eine unabhängige Meßinformation (Molekülsymmetrie: C_n , C_{nh} , C_{nv} , D_n , D_{nh} für $n > 2$; S_{2n} , D_{nd} für $n > 1$ und C_∞ , $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ , $D_{\infty h}$), zwei unabhängige Meßinformationen (Molekülsymmetrie: C_{2v} , D_2 , D_{2h}), drei unabhängige Meßinformationen (Molekülsymmetrie: C_2 , C_s , C_{2h}) oder fünf unabhängige Meßinformationen (Molekülsymmetrie: C_1 , C_i) erforderlich (siehe Tab. 7).

Tab. 7. Bestimmung des Ordnungstensors mittels ^2H -NMR-Spektroskopie: Anzahl der benötigten Meßinformationen für eine Phase mit der Symmetrie D_∞ und der in der Tabelle angegebenen Molekülsymmetrien. Zusätzlich ist noch die Anzahl Hauptachsen des Ordnungstensors für die entsprechenden Molekülsymmetrien angegeben.

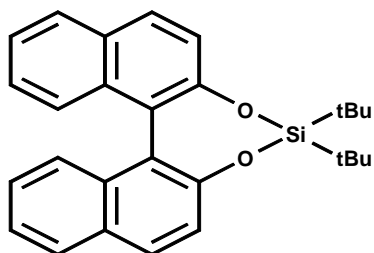
Punktgruppe	Ordnungsparameter	Zahl der benötigten Meßinformationen	Hauptachsen durch Symmetrie festgelegt
C_1, C_i	S^*, D^*	5	---
C_2, C_s, C_{2h}	S^*, D^*	3	eine Hauptachse festgelegt
C_{2v}, D_{2h}, D_2	S^*, D^*	2	alle Hauptachsen festgelegt
andere	S^*	1	alle Hauptachsen festgelegt

Gl. (87) stellt ein lineares Gleichungssystem dar, durch dessen Lösung man die Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ij33} im Koordinatensystem (x_i) erhält. Durch Diagonalisierung des Ordnungstensors erhält man dann die Elemente g_{ii33}^* des Ordnungstensors in seinem Hauptachsensystem (x_i^*) .

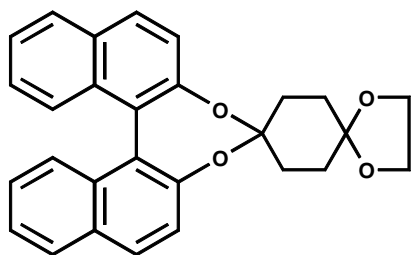
4. Experimenteller Teil**4.1. Verwendete Substanzen und Lösungsmittel****1** 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl**2** 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl**3** 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl**4** Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f][1,3]-dioxepin



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



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



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

2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl und (R)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl wurden von der Firma Fluka, Buchs Schweiz, bezogen. Alle weiteren verwendeten Dotierstoffe und Racemate der Dotierstoffe wurden von O. Türk [64] synthetisiert.

Als Lösungsmittel für die UV-, CD- und IR-Spektroskopie wurde die nematische Flüssigkristallmischung ZLI-1695 der Firma Merck (Darmstadt) eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine Mischung aus 4-Cyano-4'-n-alkyl-bicyclohexanen (R-(C₆H₁₀)₂-CN).

Tab. 8. Die Zusammensetzung der nematischen Flüssigkristallmischung ZLI-1695 von Merck (Darmstadt).

Komponente	R	Molenbruch
CCH-2	C ₂ H ₅	0.28
CCH-3	C ₃ H ₇	0.19
CCH-4	C ₄ H ₉	0.23
CCH-5	C ₇ H ₁₅	0.30

4.2. Meßmethoden

UV-Spektroskopie:

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

Als Meßzelle zur Bestimmung der polarisierten UV-Spektroskopie wurde die T-Zelle (Transversal-Zelle) eingesetzt. Alle Messungen wurden in ZLI-1695 durchgeführt. Durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes mit einer Frequenz von 300 Hz und einer Amplitude von $4 \cdot 10^6$ V/m wird die Probe orientiert. Die Molenbrüche der untersuchten 1,1'-Binaphthyle **1** bis **7** betragen $x \approx 2 \cdot 10^{-4}$ für den Bereich der ¹B_b-Bande und $x \approx 2 \cdot 10^{-3}$ für den Bereich der ¹L_a-Bande. Aufgrund des großen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten war es erforderlich mit einer Schichtdicke von $d \approx 10^{-2}$ cm zu messen. Da die Schichtdicke nur ungefähr bekannt ist, wurden isotrope Messungen in einer geeichten Küvette bei T=80°C durchgeführt. Durch den Vergleich der isotropen Messungen in der T-Zelle und in der geeichten Küvette erhält man Korrekturfaktoren mit denen die

gemessenen anisotropen Spektren multipliziert werden. Zu Beginn eines Meßzyklusses wurde ein isotropes Spektrum bei $T=80^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Anschließend wurden anisotrope Spektren mit Feld bei niedrigen Temperaturen gemessen. Für jede Temperatur wurden vier Winkelstellungen der Polarisatoren (0° , 90° , 180° und 270°) verwendet. Danach wurde ein zweites isotropes Spektrum aufgenommen, um zu kontrollieren ob eventuelle Zersetzungen, Auslaufen etc. Stattgefunden hat.

CD-Spektroskopie

Die CD-Messungen wurden mit einem Dichrograph Mark IV der Firma Jobin-Yvon (Frankreich) durchgeführt. Zusätzlich wurden einige der in dieser Arbeit verwandten CD-Spektren von O. Türk [64] mit einem J-715 der Firma Jasco (Japan) im Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften (Warschau, Polen) durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Messungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Serie 1600 von Perkin-Elmer (USA) durchgeführt. Die Probe wurde hierbei zwischen zwei KBr-Platten bei $T=25^{\circ}\text{C}$ mit ZLI-1695 als Lösungsmittel durchgeführt.

4.3. Verwendete Soft- und Hardware

Die Auswertung der UV-, CD- und IR-Spektren erfolgte mit Hilfe des Programmes IRAUSWERT von H. Schulze und E. Elbrächter (Universität Kaiserslautern) auf dem IBM-AIX-Cluster des RHRK.

Für die Geometrieoptimierungen wurde das Programm AM1 [10] (Austin Model 1) von J.J.P. Stewart (Frank J. Seiler Research Laboratory, United States Air Force Academy, CO 80840) eingesetzt und auf dem IBM-AIX-Cluster des RHRK unter UNIX kompiliert und installiert. AM1 ist Bestandteil des Software Paketes MOPAC (Molecular Orbital Package) Version 6.0, und ist als Shareware-Programm erhältlich.

Das Programm DZDO (Downing's Zero Differential Offerlab) mit dem die CNDO/S-CI-Rechnungen durchgeführt wurden, wurde von J. Downing und J. Michl (University of

Colorado at Boulder) geschrieben und von J. Fleischhauer, W. Schleker und B. Kramer (RWTH Aachen) weiterentwickelt. Diese Version wurde ebenfalls auf einem IBM-AIX-Cluster des RHRK unter UNIX kompiliert und instalirt.

Alle Exziton-Rechnungen, Anpassungen mittels Gaußkurven und Kramers-Kronig-Transformationen dieser Arbeit wurden selbst in Fortran 90 programmiert und mit der FORTRAN Power Station (Microsoft Corporation) sofern es sich um PC-Versionen handelte kompiliert. Teilweise fanden in diesen Programmen NAG (Numerical Algorithm Group) FORTRAN-Bibliotheksroutinen Verwendung (NAG Ltd, Wilkinson House, Jordan Hill Road, Oxford OX2 8DR, UK).

5. Ergebnisse

5.1. Strukturdaten der unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthyle aus Röntgenstrukturdaten sowie der Vergleich mit semiempirischen Rechnungen (AM1)

Für die Verbindungen **3** bis **7** liegen Röntgenstrukturanalysen vor, die im Rahmen des Binaphthyl-Projektes angefertigt wurden [74-78]. Die Lageparameter aller Atome sind im Anhang (Kapitel 9.2) der Dissertation von O. Türk zu entnehmen [79]. Die Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **1** und **2** sind der Literatur entnommen [80,81]. Für die Verbindungen **1** bis **7** wurde zusätzlich die Struktur mit Hilfe der semiempirischen AM1-Methode berechnet. AM1 (Austin Model 1) ist Bestandteil des Programmpaketes MOPAC Version 6.0 [20]. AM1 benutzt die NDDO-Näherung (neglect of diatomic-differential-overlap). Im Gegensatz zur ZDO-Näherung (zero-differential-overlap), was z.B. bei CNDO benutzt wird, kommen bei der NDDO-Näherung weniger Integralnäherungen vor. Gegenüber der ZDO-Näherung müssen bei der NDDO-Näherung daher bedeutend mehr Einzelintegrale berechnet werden. AM1 beruht auf der Hartree-Fock-Roothan-Methode, die durch Integralnäherungen vereinfacht wird (NDDO) [82]. Alle Rechnungen sind auf einem IBM-AIX-Cluster im Regionalem Hochschulrechenzentrum der Universität Kaiserslautern ausgeführt worden. Die Visualisierung der Ergebnisse erfolgte mit dem Programm Quanta [83] auf einer IRIS-Workstation bzw. mit dem Shareware Programm RasMol Version 2.4 der Firma Glaxo [84] auf einem Personal Computer.

Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf die in Abbildung 24. angegebene Nummerierung des Naphthylgerüsts.

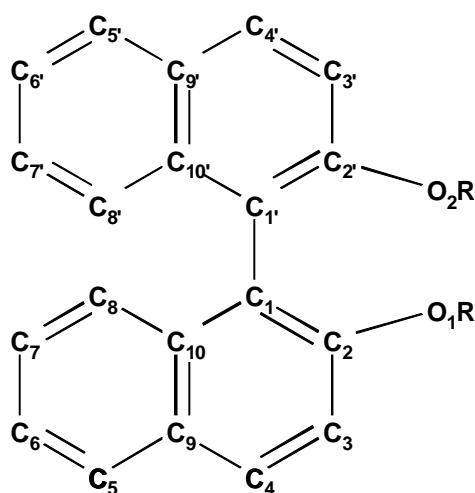


Abb. 24. Nummerierung der Atome im 1,1'-Binaphthyl-Gerüst.

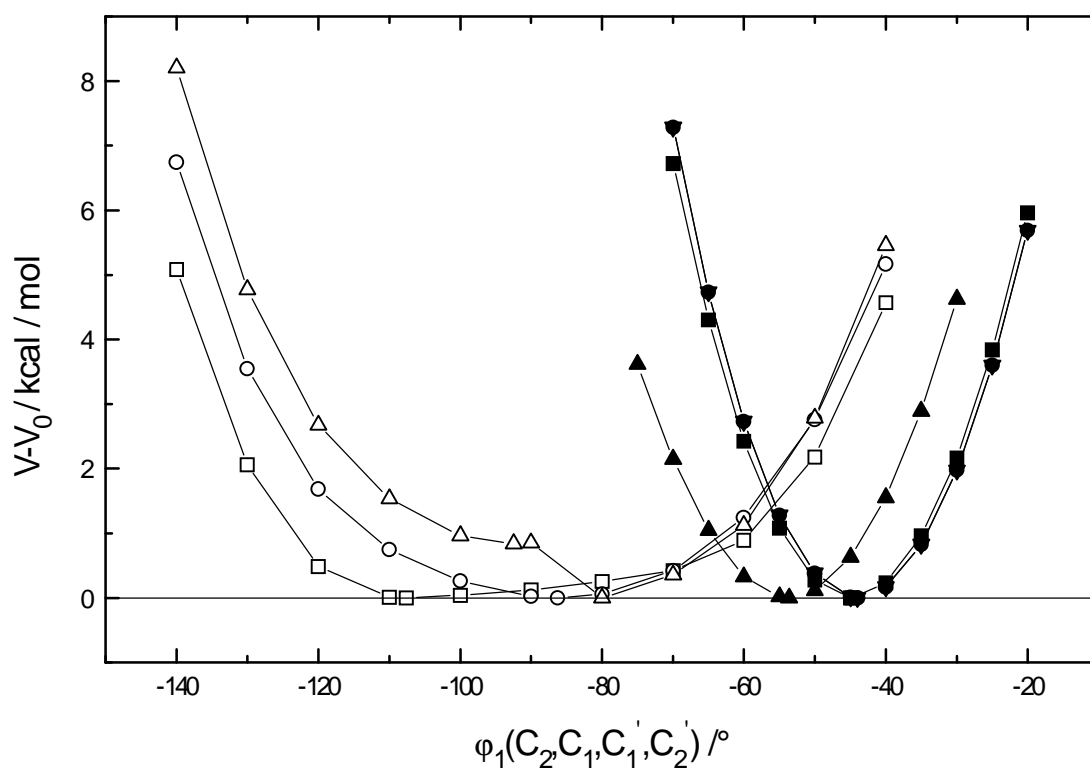


Abb. 25. Potentialkurven der 1,1'-Binaphthyle berechnet mit AM1: R-1 (\square), R-2 (O), R-3 (\triangle), R-4 (\blacksquare), R-5 (\blacktriangledown), R-6 (\blacktriangle) und R-7 (\bullet).

Die Winkel θ in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 9.) sind die Winkel zwischen den Normalenvektoren der beiden mittleren Naphthylebenen der 1,1'-Binaphthyle. Die Winkel θ sind mit dem Programm Quanta ermittelt [83] aus den Geometriedaten ermittelt worden.

Tab. 9. Winkel Θ zwischen den Normalenvektoren der beiden mittleren Naphthylebenen der 1,1'-Binaphthyle (Ebene 1: $C_1 - C_{10}$; Ebene 2: $C_1' - C_{10}'$) von Verbindung *R-1* bis *R-7* aus Röntgenstrukturanalysen [74-78,80,81] und der Konformation im Minimum der Potentialkurven aus Berechnungen mit AM1 (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

Verbindung	$\Theta_{(RSA)} / ^\circ$	$\Theta_{(AM1)} / ^\circ$
<i>R-1</i>	-78.6	-106.8
<i>R/S-1</i>	-89.5	-106.8
<i>R/S-2</i>	-110.0	-87.0
<i>R/S-3</i>	-70.6/-73.0*	-93.4
<i>R/S-4</i>	-59.8	-52.8
<i>R/S-5</i>	-59.9	-52.2
<i>R-6</i>	-64.4	-60.1
<i>R/S-7</i>	-53.0	-52.2

*Bemerkung: Es existieren hier zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

Tab. 10. Diederwinkel $\varphi_1(C_2, C_1, C_1', C_2')$ und Diederwinkel $\varphi_2(C_{10}, C_1, C_1', C_{10}')$ von *R-1* bis *R-7* aus Röntgenstrukturanalysen [74-78,80,81] und der Konformation im Minimum der Potentialkurven aus Berechnungen mit AM1 (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

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

Tab. 11. Winkel Ψ_1 zwischen den Normalenvektoren der mittleren Ebenen der beiden Sechsring-Einheiten (Ebene 3: $(C_1, C_2, C_3, C_4, C_9, C_{10})$ und Ebene 4: $(C_5, C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10})$) in der Naphthylebene 1 ($C_1 - C_{10}$) und Winkel Ψ_2 zwischen den Normalenvektoren der mittleren Ebenen der beiden Sechsring-Einheiten (Ebene 5: $(C_1', C_2', C_3', C_4', C_9', C_{10}')$ und Ebene 6: $(C_5', C_6', C_7', C_8', C_9', C_{10}')$) in der Naphthylebene 2 ($C_1' - C_{10}'$) aus Röntgenstrukturanalysen [74-78,80,84] und der Konformation im Minimum der Potentialkurven aus Berechnungen mit AM1 (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

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

Tab. 12. Bindungsabstand zwischen den Naphthylebenen ($C_1 - C_1'$) für Röntgenstrukturanalysen [74-78,80,81] und der Konformation im Minimum der Potentialkurven aus Berechnungen mit AM1 (*R/S*: Kristall des Racemats, *R*: Kristall des *R*-Enantiomeren).

Verbindung	$C_{1(RSA)} - C_{1'(RSA)} / \text{pm}$	$C_{1(AMI)} - C_{1'(AMI)} / \text{pm}$
<i>R-1</i>	149.4	146.6
<i>R/S-1</i>	150.0	146.6
<i>R/S-2</i>	148.7	146.7
<i>R/S-3</i>	150.0/148.5	146.8
<i>R/S-4</i>	148.7	146.6
<i>R/S-5</i>	149.4	146.5
<i>R-6</i>	148.6	146.6
<i>R/S-7</i>	149.8	146.5

Wie man aus Tab. 9. erkennt liegt für die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle ein größerer Winkel θ zwischen den mittleren Naphthylebenen vor als bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle besitzen aufgrund des fehlenden Brückenatoms eine bessere Möglichkeit zu einer Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse als die verbrückten 1,1'-Binaphthyle. Dies wird auch durch die wesentlich flachere Potentialkurve in Abbildung 24. für die unverbrückten 1,1'-Binaphthyle bestätigt. Die Abweichung zwischen dem Winkel θ und den Winkeln φ_1 und φ_2 (siehe Tab. 10.) zeigt, daß die Naphthylebenen nicht planar sind, was auch die Winkel Ψ_1 und Ψ_2 in Tab. 11. zwischen den Sechsring-Einheiten der einzelnen Naphthylebenen zeigen. Für die verbrückten 1,1'-Binaphthyle scheint die Abweichung der Naphthylebene von der Planarität stärker zu sein als bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, was darauf hinweist, daß das System versucht die Spannungen, die durch die Verbrückung entsteht, zu kompensieren. Bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen schließen die Sechsring-Einheiten einen Winkel bis zu ca. 3° ein, während bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen dieser Winkel mit ca. 6° doppelt so groß ist. Der Winkel zwischen den Sechsring-Einheiten in jedem Naphthylring der 1,1'-Binaphthyle ist immer so ausgerichtet, daß der "Knick" in den Naphthylebenen von der C_2 -Achse wegzeigt.

Tab. 13. Vergleich des (O···H—O)-Abstandes in Verbindung **1** zwischen Röntgenstrukturanalyse [80] und AM1-Strukturdaten.

	<i>R-1</i>	<i>R/S-1</i>	AM1
Abstand (O···H—O)/ pm	341.3	380.5	429.8

Röntgenstrukturdaten [80] sowie AM1-Strukturdaten [85] geben die Möglichkeit Rückschlüsse auf Wasserstoffbrückenbindungen zu ziehen (Tab. 13). Bei Verbindung *R-1* besteht aufgrund der beiden Hydroxylgruppen die Möglichkeit zu inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Intermolekulare Wasserstoffbrücken werden später in Kap. 5.7. diskutiert. Ein Hinweis für intramolekulare Wasserstoffbrücken ist der O···H—O -Abstand. Typische Abstände für intramolekulare Wasserstoffbindungen betragen um 270 pm [86]. Die O···H—O -Abstände aus Röntgenstrukturdaten sowie aus Rechnungen mit AM1 sprechen dafür, daß keine intramolekularen Wasserstoffbrücken bei Verbindung *R-1* vorliegen (siehe Tab. 13.).

5.2. CD- und UV-Spektroskopie

5.2.1. CD- und UV-Spektren in ZLI-1695

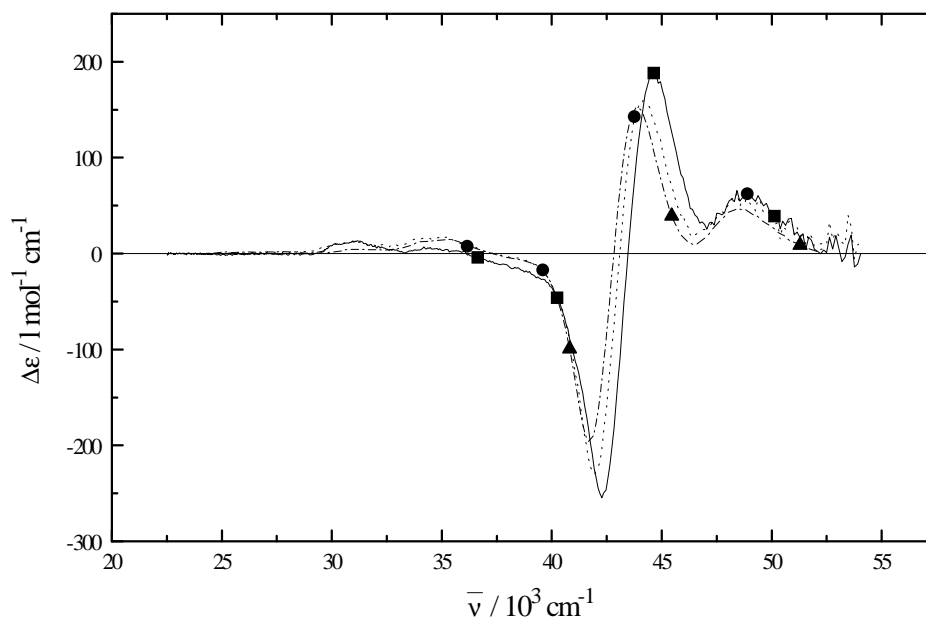


Abb. 26. CD-Spektrum der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-1* (—■—), *R-2* (---●---) und *R-3* (·-·-▲-·-·) in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$.

Tab. 14. Minima ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) des ersten und zweiten Cotton-effektes der ${}^1\text{B}_b$ sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) und die Amplitude des Cotton-effektes von *R-1* bis *R-3* bei $T=80^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695.

Verbindung	$\Delta\varepsilon_1$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_1$ / cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_2$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2$ / cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
<i>R-1</i>	-255	42283	188	44643	443
<i>R-2</i>	-230	41929	160	44150	390
<i>R-3</i>	-196	41754	153	43860	349

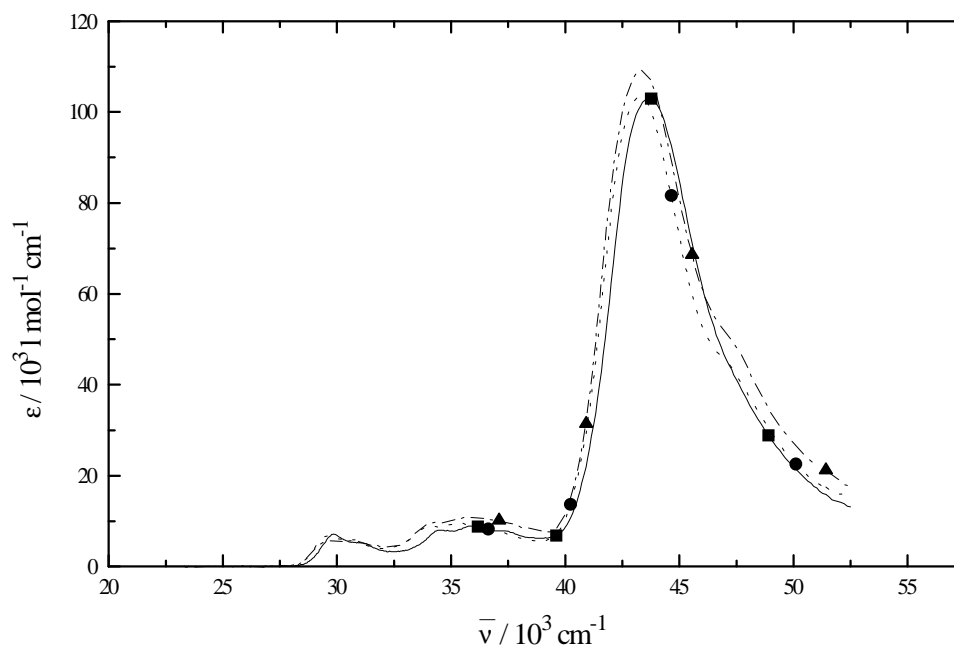


Abb. 27. UV-Spektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle **1** (—■—), **2** (---●---) und **3** (·-·-▲-·-·) in ZLI-1695 bei T=80°C.

Tab. 15. Molare dekadische Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum ϵ_{\max} und Wellenzahlen der Maxima $\bar{\nu}_{\max}$ der 1B_b -Bande der Verbindungen **1** bis **3** bei T=80°C in ZLI-1695.

Verbindung	ϵ_{\max} / $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\max}$ / 10^3 cm^{-1}
1	102.974	43764
2	103.321	43290
3	109.147	43384

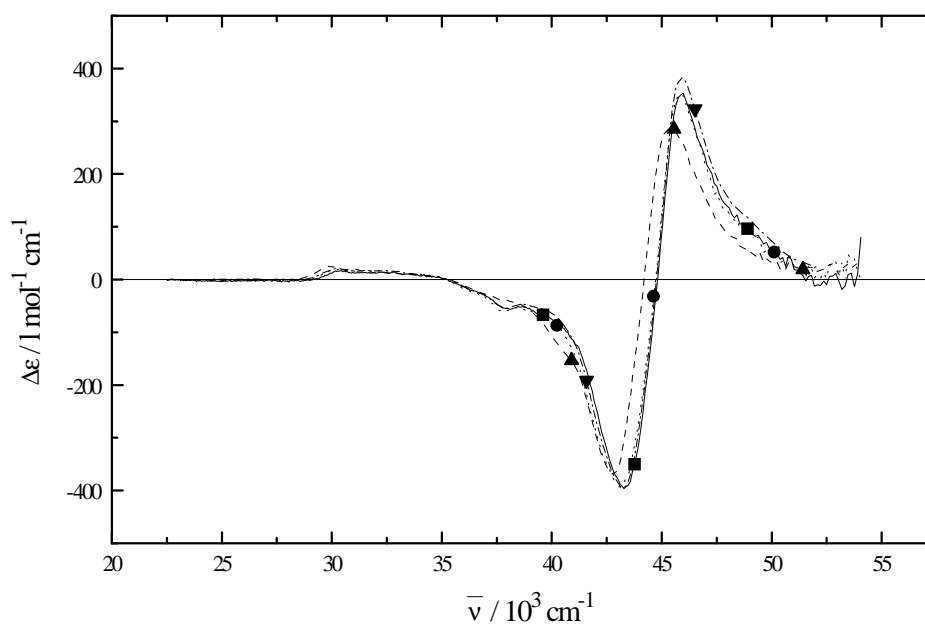


Abb. 28. CD-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-4* (—■—), *R-5* (---●---), *R-6* (—▲—) und *R-7* (·-·-▼-·-·) in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$.

Tab. 16. Minima ($\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$) des ersten und zweiten Cottoneffektes der ${}^1\text{B}_b$ sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) und die Amplitude des Cottoneffektes von *R-4* bis *R-7* bei $T=80^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695.

Verbindung	$\Delta\epsilon_1$ / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_1$ / cm^{-1}	$\Delta\epsilon_2$ / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2$ / cm^{-1}	$\Delta\Delta\epsilon$ / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
<i>R-4</i>	-396	43290	353	45977	750
<i>R-5</i>	-394	43103	350	45767	744
<i>R-6</i>	-372	42827	286	45249	658
<i>R-7</i>	-396	43197	383	45872	779

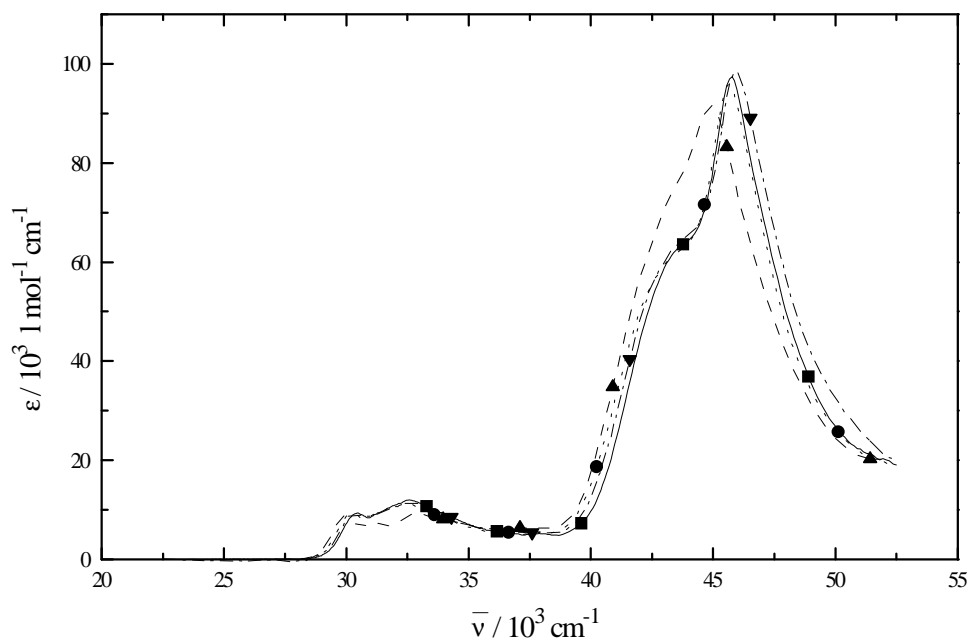


Abb. 29. UV-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthyle **4** (—■—), **5** (---●---), **6** (—▲—) und **7** (·-·-▼-·-·) in ZLI-1695 bei T=80°C.

Tab. 17. Molare dekadische Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum ϵ_{\max} und Wellenzahlen der Maxima $\bar{\nu}_{\max}$ der 1B_b -Bande der Verbindungen **4** bis **7** bei T=80°C in ZLI-1695.

Verbindung	ϵ_{\max} / $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\max}$ / $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
4	97373	45767
5	95931	45662
6	91551	44944
7	98.436	45977

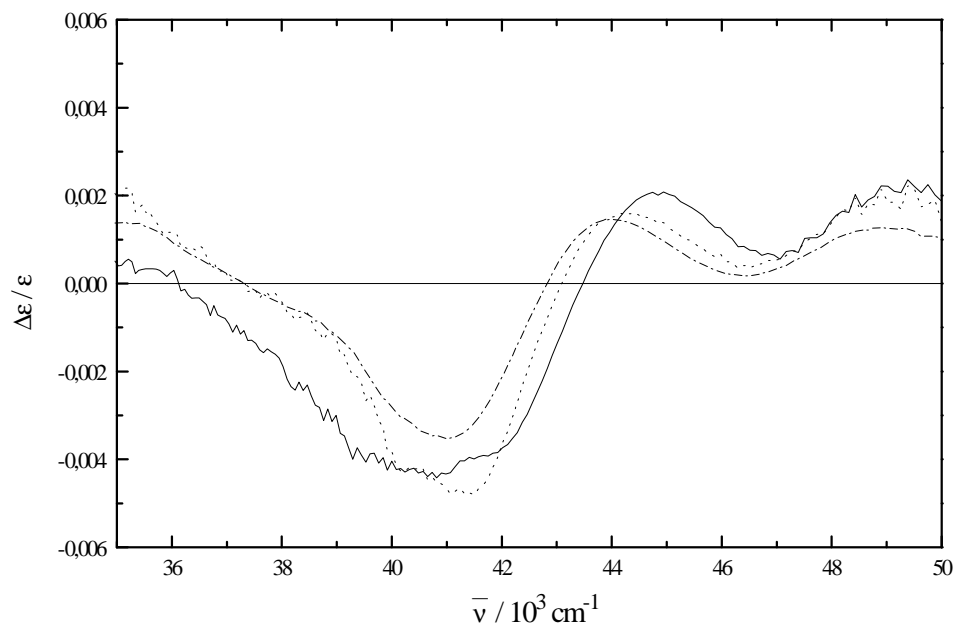


Abb. 30. g -Werte der Verbindungen $R-1$ (—), $R-2$ (-----) und $R-3$ (-·-·-·-) erhalten aus CD- und UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ für die ${}^1\text{B}_b$ -Bande.

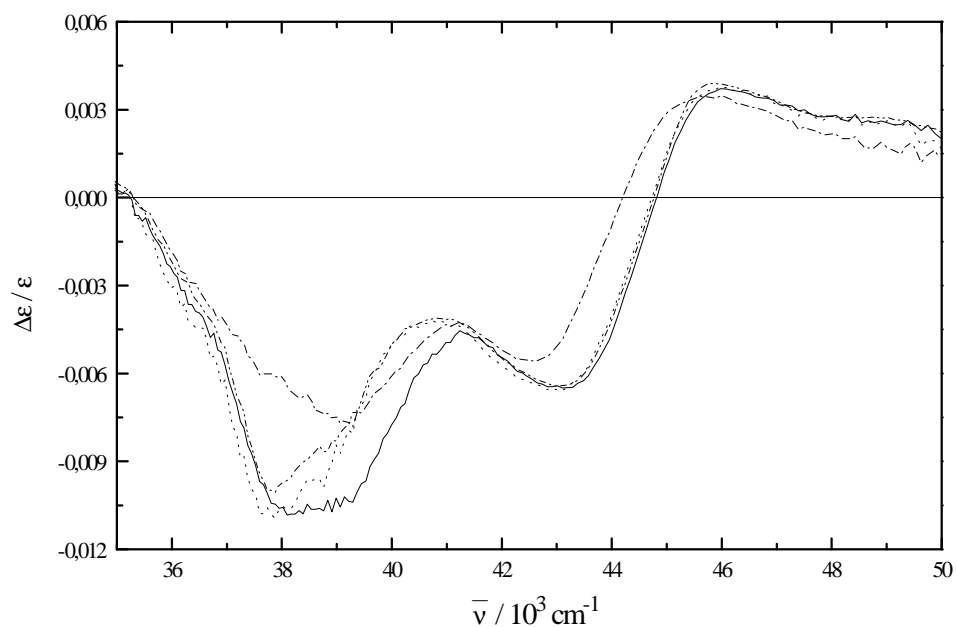


Abb. 31. g -Werte der Verbindungen $R-4$ (—), $R-5$ (-----), $R-6$ (-·-·-·-) und $R-7$ (-·-·-·-) erhalten aus CD- und UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ für die ${}^1\text{B}_b$ -Bande.

5.2.2 CD-Spektren in n-Heptan

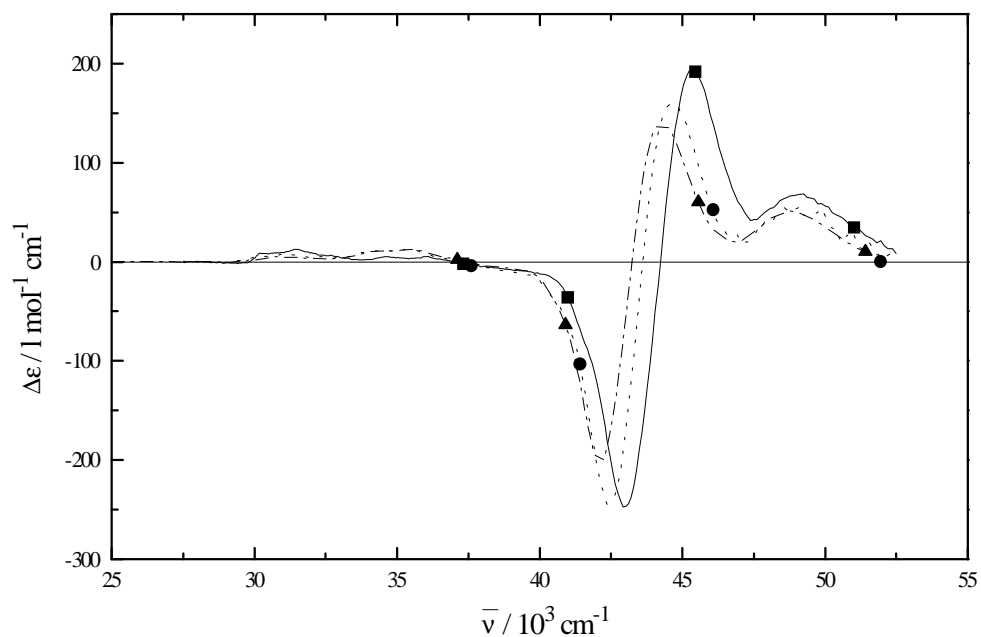


Abb. 32. CD-Spektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-1* (—■—), *R-2* (---●---) und *R-3* (·-·-▲-·-·) in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$.

Tab. 18. Minima ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) des ersten und zweiten Cottoneffektes der ${}^1\text{B}_b$ sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) und die Amplitude des Cottoneffektes von *R-1* bis *R-3* bei $T=25^{\circ}\text{C}$ in n-Heptan.

Verbindung	$\Delta\varepsilon_1$ / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_1$ / cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_2$ / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2$ / cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
<i>R-1</i>	-260	42918	205	45249	465
<i>R-2</i>	-263	42373	175	44543	438
<i>R-3</i>	-226	42105	156	44248	381

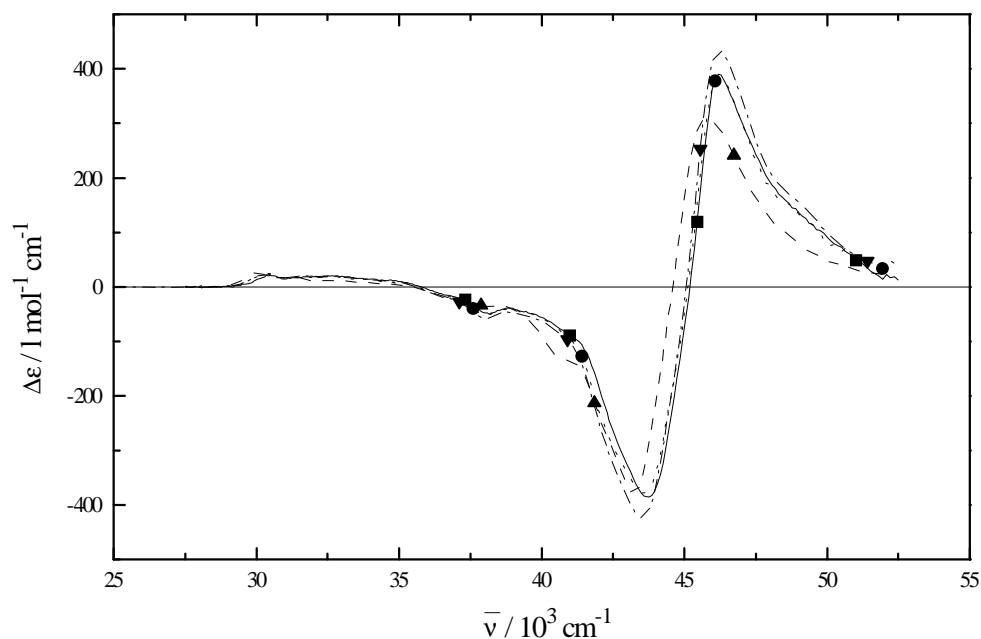


Abb. 33. CD-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-4* (—■—), *R-5* (---●---), *R-6* (—▲—) und *R-7* (·-·-▼-·-·) in n-Heptan bei T=25°C.

Tab. 19. Minima ($\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$) des ersten und zweiten Cottoneffektes der 1B_b sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) und die Amplitude des Cottoneffektes von *R-4* bis *R-7* bei T=25°C in n-Heptan.

Verbindung	$\Delta\epsilon_1$ / l mol ⁻¹ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_1$ /cm ⁻¹	$\Delta\epsilon_2$ / l mol ⁻¹ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_2$ /cm ⁻¹	$\Delta\Delta\epsilon$ / l mol ⁻¹ cm ⁻¹
<i>R-4</i>	-392	43764	385	46189	777
<i>R-5</i>	-380	43573	385	46189	765
<i>R-6</i>	-380	43197	309	45767	689
<i>R-7</i>	-424	43478	434	46189	857

5.2.3. Temperaturabhängigkeit der CD-Spektren in n-Heptan

Um die Frage zu klären ob Konformerengleichgewichte bei den 1,1'-Binaphthylen vorliegen wurden von O. Türk [79] die CD-Spektren im Bereich der 1B_b -Banden bei den Temperaturen $T=25^\circ\text{C}$, $T=45^\circ\text{C}$ und $T=65^\circ\text{C}$ in n-Heptan aufgenommen. Stellvertretend sind die temperaturabhängigen CD-Spektren in n-Heptan von *R-1* und *R-4* abgebildet.

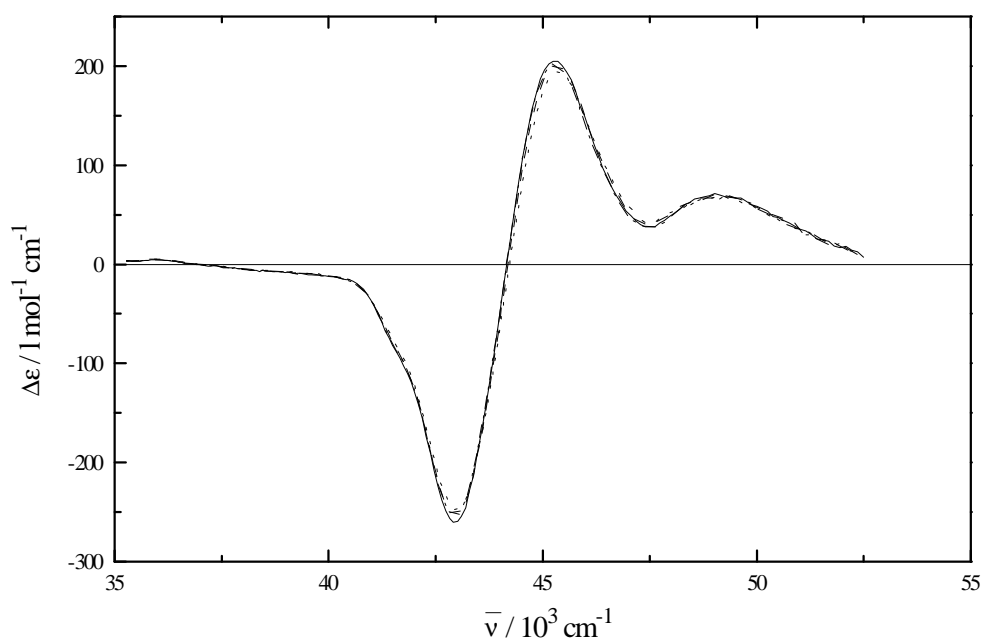


Abb. 34. Temperaturabhängige CD-Spektren von *R-1* in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ (—), $T=45^\circ\text{C}$ (-----), $T=65^\circ\text{C}$ (-·-·-·-·-·-·-), und $T=25^\circ\text{C}$ (-·-·-·-·-·-·-).

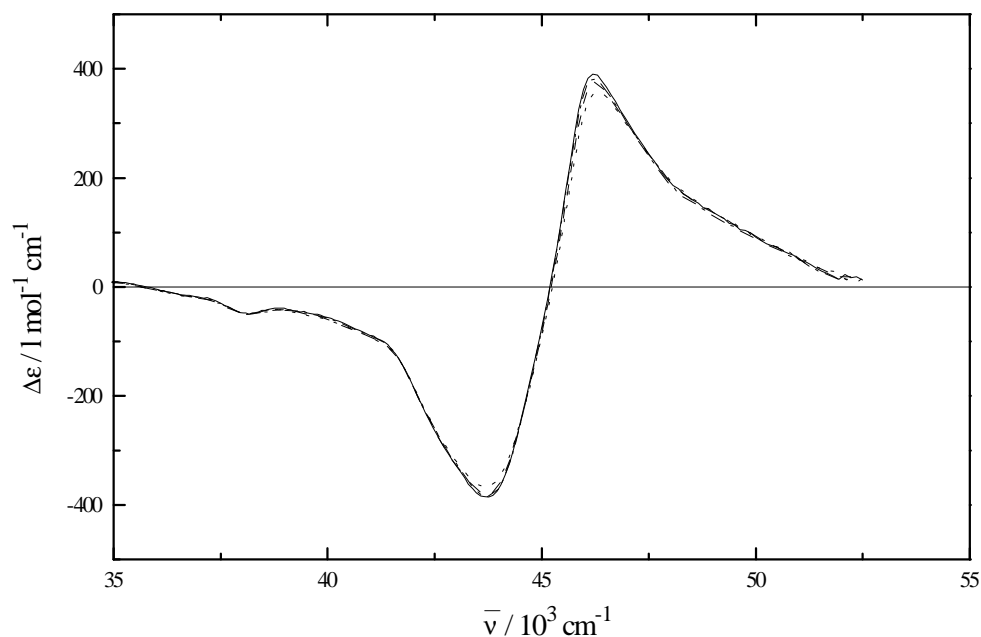


Abb. 35. Temperaturabhängige CD-Spektren von *R-4* in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$ (—), $T=45^{\circ}\text{C}$ (-----), $T=65^{\circ}\text{C}$ (-·-·-·-·-·-·-), und $T=25^{\circ}\text{C}$ (-·-·-·-·-·-·-).

Tab. 20. Amplitude $\Delta\Delta\epsilon$ im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande der Verbindungen *R-1* bis *R-7* in n-Heptan für die Temperaturen $T=25^{\circ}\text{C}$, $T=45^{\circ}\text{C}$ und $T=65^{\circ}\text{C}$. Die zweite Messung bei $T=25^{\circ}\text{C}$ wurde als Kontrollmessung durchgeführt.

Verbindung	$\Delta\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $T=25^{\circ}\text{C}$ (vor)	$\Delta\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $T=45^{\circ}\text{C}$	$\Delta\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $T=65^{\circ}\text{C}$	$\Delta\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $T=25^{\circ}\text{C}$ (nach)
<i>R-1</i>	465	455	441	457
<i>R-2</i>	438	420	406	446
<i>R-3</i>	382	368	344	384
<i>R-4</i>	777	755	726	766
<i>R-5</i>	765	741	717	763
<i>R-6</i>	689	670	648	688
<i>R-7</i>	857	824	776	861

Tabelle 20. zeigt, daß keine wesentlichen Abweichungen in den Amplituden $\Delta\Delta\epsilon$ bei den Temperaturen $T=25^\circ\text{C}$, $T=45^\circ\text{C}$ und $T=65^\circ\text{C}$ festzustellen sind. Die prozentuale Abweichung der Amplitude $\Delta\Delta\epsilon$ des Couplets im Bereich der $^1\text{B}_b$ -Bande der Messung bei $T=65^\circ\text{C}$ von der Messung bei $T=25^\circ\text{C}$ beträgt maximal 7.2% [79]. Um zu prüfen ob eine Verbreiterung der CD-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden kann, wurden die Halbwertsbreiten sowie die Rotationsstärken für den ersten und zweiten Cottoneneffekt bei den Temperaturen $T=25^\circ\text{C}$ und $T=65^\circ\text{C}$ bestimmt (siehe Tab. 21).

Tab. 21. Halbwertsbreiten $\tau_{\frac{1}{2}}$ sowie die Rotationsstärken des ersten und zweiten Cottoneneffektes der Verbindungen *R-1* bis *R-7* in n-Heptan bei den Temperaturen $T=25^\circ\text{C}$ und $T=65^\circ\text{C}$.

	$\tau_{\frac{1}{2}}/\text{cm}^{-1}$ 1. Cottoneneffekt	$\tau_{\frac{1}{2}}/\text{cm}^{-1}$ 2. Cottoneneffekt	$R/10^{-38}$ cgs 1. Cottoneneffekt	$R/10^{-38}$ cgs 2. Cottoneneffekt
<i>R-1</i> $T=25^\circ\text{C}$	1746.9	1752.9	-2.74	1.97
<i>R-1</i> $T=65^\circ\text{C}$	1746.9	1968.2	-2.67	1.88
<i>R-2</i> $T=25^\circ\text{C}$	1523.4	1794.4	-2.48	1.65
<i>R-2</i> $T=65^\circ\text{C}$	1702.8	1906.9	-2.41	1.57
<i>R-3</i> $T=25^\circ\text{C}$	1412.7	1873.2	-2.09	1.57
<i>R-3</i> $T=65^\circ\text{C}$	1589.4	1778.5	-1.94	1.43
<i>R-4</i> $T=25^\circ\text{C}$	2626.1	2403.5	-6.00	5.53
<i>R-4</i> $T=65^\circ\text{C}$	2725.9	2530.7	-6.00	5.30
<i>R-5</i> $T=25^\circ\text{C}$	2789.8	2288.8	-6.13	5.64
<i>R-5</i> $T=65^\circ\text{C}$	2889.2	2518.8	-6.11	5.48
<i>R-6</i> $T=25^\circ\text{C}$	2386.2	2675.2	-5.76	4.77
<i>R-6</i> $T=65^\circ\text{C}$	2570.1	2801.8	-5.59	4.74
<i>R-7</i> $T=25^\circ\text{C}$	2702.4	2507.1	-6.72	6.48
<i>R-7</i> $T=65^\circ\text{C}$	2789.8	2634.7	-6.35	6.00

5.2.4. Halbwertsbreiten der UV-Spektren in n-Heptan

Zusätzlich wurden auch die Halbwertsbreiten $\tau_{\frac{1}{2}}$ für die UV-Spektren der 1,1'-Binaphthyle im 1B_b -Bereich bei T=25°C bestimmt.

Tab. 22. Molare dekadische Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum ϵ_{\max} und Wellenzahlen der Maxima $\bar{\nu}_{\max}$ der 1B_b -Bande der Verbindungen **1** bis **7** bei T=25°C in n-Heptan.

Verbindungen	ϵ_{\max} /l mol ⁻¹ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{\max}$ /cm ⁻¹	$\tau_{\frac{1}{2}}$ / cm ⁻¹
1	106417	44743	5179.5
2	114218	43860	4604.0
3	114799	43764	4888.0
4	109460	46512	5981.3
5	105801	46296	6288.9
6	97327	45662	6497.5
7	106795	46296	6317.7

5.2.5. UV-Spektren des Grundkörpers 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 und n-Heptan

Die Spektren des 2-Hydroxy-naphthalin zeigen ähnlich wie das Naphthalin drei Maxima im UV-Spektrum. Im Plattschens Perimetermodell für das Naphthalin [87], bezeichnet man diese drei Banden in steigender Reihenfolge mit der Wellenzahl $\bar{\nu}$: 1L_b -, 1L_a -, und 1B_b -Bande. Die Polarisationsrichtung der 1L_b -Bande und 1B_b -Bande ist im Naphthalin entlang der langen Molekülachse und die 1L_a -Bande entlang der kurzen Molekülachse polarisiert.

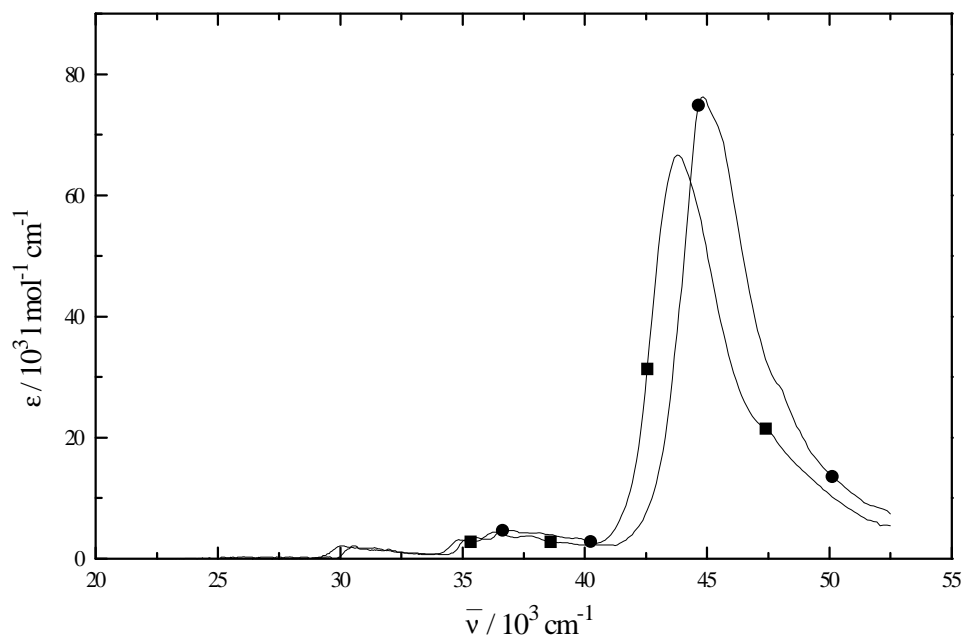


Abb. 36. UV-Spektren von 2-Hydroxy-naphthalin bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—■—) und $T=25^\circ\text{C}$ in n-Heptan (—●—).

Geht man davon aus, daß 1,1'-Binaphthyle aus zwei identischen Molekülgruppen n und m aufgebaut sind und man sie wie Dimere behandeln kann [71], sollte das 2-Hydroxy-naphthalin als Grundkörper angesehen werden können. Vergleicht man die Dipolstärken des 2-Hydroxy-naphthalin mit denen der 1,1'-Binaphthyle **1** bis **7** sollte idealer Weise gelten:

$$D_{1,1'\text{-Binaphthyl}}^{\text{NK}} = 2D_{n,m}^{\text{NK}} \quad (87)$$

Für die 1,1'-Binaphthyle **1** bis **7** ist dies experimentell überprüft und in Tabelle 23. dargestellt worden.

wobei $D_{n,m}^{NK}$ die Dipolstärke des 2-Hydroxy-naphthalin ist. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes wurde die Dipolstärke $D_{1,1'-\text{Binaphthyl}}^{NK}$ der Verbindungen **1** bis **7** sowie des 2-Hydroxy-naphthalins im Bereich der 1B_b -Bande durch Integration der UV-Spektren in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ bestimmt. Zwecks Erhalt definierter Integrationsgrenzen wurden die UV-Spektren im Bereich auf der 1B_b -Bande an beiden Enden auf $\varepsilon(\bar{\nu}) = 0$ verlängert wie in Abbildung 37. am Beispiel der Verbindungen **1** und 2-Hydroxy-naphthalin gezeigt wird.

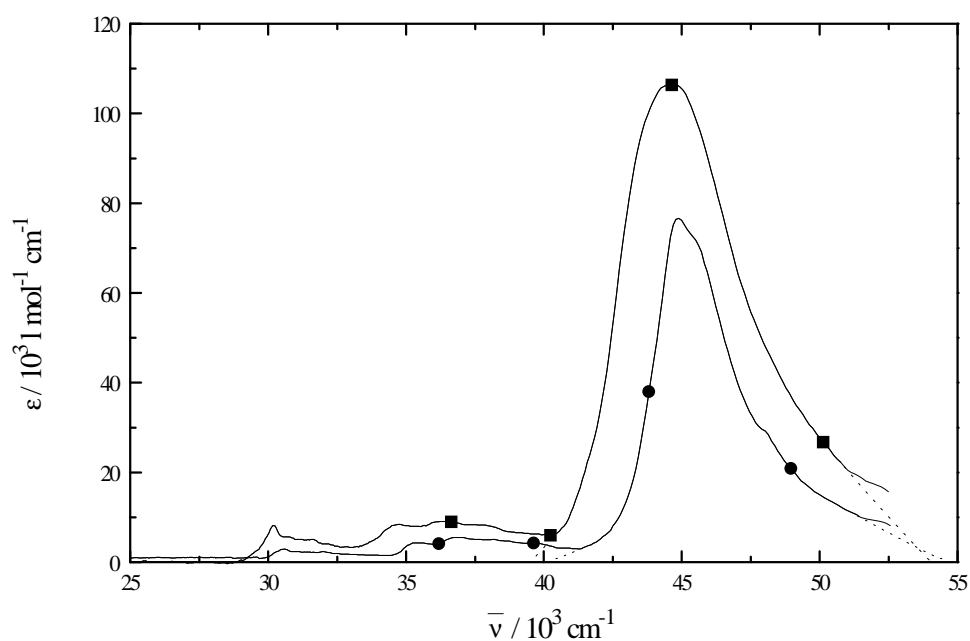


Abb. 37. UV-Spektren von Verbindung **1** (—■—) und 2-Hydroxy-naphthalin (—●—) in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$.

Tab. 23. Dipolstärken der 1,1'-Binaphthyle $D_{1,1'-\text{Binaphthyl}}^{NK}$ und der Quotient aus $D_{1,1'-\text{Binaphthyl}}^{NK}$ und D^{NK} , der Dipolstärke des 2-Naphthols für die 1B_b -Bande in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$.

Verbindung	$D_{1,1'-\text{Binaphthyl}}^{NK}$ / 10^{-36} cgs	$\frac{D_{1,1'-\text{Binaphthyl}}^{NK}}{D^{NK}}$
1	129.0	1.98
2	137.0	2.11
3	138.0	2.12
4	134.7	2.07
5	135.3	2.08
6	137.1	2.12
7	135.1	2.08

5.2.6. Konformationsanalyse der 1,1'-Binaphthyle mit Hilfe der Exziton-Theorie in isotroper Lösung in ZLI-1695 bei T=80°C

Durch eine Anpassung der experimentellen CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie [70] ist es möglich Aussagen über die Konformation der 1,1'-Binaphthyle *R-1* bis *R-7* in der flüssigkristallinen Matrix (ZLI-1695) zu treffen.

Die Variation der Amplitude von *R-1* bis *R-7* ist eine Folge der in wechselwirkenden Naphthylgruppen *n* und *m*, was wiederum eine Änderung des Winkels ϑ bewirkt. ϑ ist der Winkel zwischen den Normalenvektoren der beiden mittleren Naphthylebenen (siehe 4.1.). Das CD-Spektrum der 1,1'-Binaphthyle im Bereich der 1B_b -Bande kann mit folgender Gleichung angepasst werden:

$$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) = \frac{4R^\alpha}{D_{n,m}^{NK}} (\varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\alpha)(1 - \cos \vartheta) - \varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\beta)(1 + \cos \vartheta)). \quad (88)$$

Die UV-Spektren im Bereich der 1B_b -Bande der 1,1'-Binaphthyle *R-1* bis *R-7* lassen sich ebenfalls anpassen mit der Gleichung

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = f(\varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\alpha)(1 - \cos \vartheta) - \varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\beta)(1 + \cos \vartheta)). \quad (89)$$

ϑ ist der Winkel zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ der beiden Naphthylgruppen *m* und *n* der 1,1'-Binaphthyle.

Für die Spektralfunktion $\varepsilon_m(\bar{\nu}) = \varepsilon_n(\bar{\nu})$ wurde das UV-Spektrum von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei T=80°C benutzt. Man hat hierbei zusätzlich einen Bandenshift $\Delta\bar{\nu}_s$ bezüglich der spektralen Lage der Exziton-Übergänge α und β zu beachten. Für die Wellenlängenabhängigkeit der α - und β -Bande im CD und UV gilt für die Wellenlänge $\bar{\nu}^\alpha$ und $\bar{\nu}^\beta$

$$\bar{\nu}^\alpha = \bar{\nu} - \Delta E_{NK}^{m,n} + \Delta\bar{\nu}_s \quad (90)$$

und

$$\bar{\nu}^{\beta} = \bar{\nu} + \Delta E_{NK}^{m,n} + \Delta \bar{\nu}_s \quad (91)$$

$\Delta E_{NK}^{m,n}$ ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ der beiden Naphthylgruppen m und n. $2\Delta E_{NK}^{m,n}$ ist die Exziton (Davydov)-Aufspaltungsenergie. R^{α} und R^{β} sind die Rotationstärken der α - und β -Bande, wobei gilt: $R^{\alpha} = -R^{\beta}$. $\langle \underline{\mu} \rangle^{\alpha,\beta}$ sind die elektrischen Dipolübergangsmomente der Exziton-Übergänge α und β . Die besten Anpassungsparameter für die Amplituden des Couplets sind in Tabelle 24. zusammengefaßt.

Tab. 24. Ergebnis der besten Anpassungsparameter der CD-Couplets für die Exziton-Übergänge α und β der 1B_b -Bande mit Gl. (88). ϑ ist der Winkel zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten der zwei Naphthylfragmente m und n. $\Delta E_{NK}^{m,n}$ ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten der Naphthylfragmente m und n. $\Delta \bar{\nu}_s$ ist die Verschiebung des Spektralfunktion des Grundkörpers (UV-Spektrum des 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei T=80°C). R_f^{α} ist die Rotationsstärke der α -Bande und D_f^{NK} ist die Dipolstärke der Monomere m bzw. n aller 1,1'-Binaphthyle R-1 bis R-7.

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

Die Änderung der Intensität in der Absorption der 1,1'-Binaphthyle in Bezug auf das Monomer (2-Hydroxy-naphthalin) ist korrigiert durch die Gleichung

$$D_f^{\text{NK}} = D_{n,m}^{\text{NK}} \cdot F \quad (92)$$

F wird über die Anpassung der ${}^1\text{B}_b$ -Bande der UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gewonnen. Die Rotationsstärken R_f^α können dann mit Hilfe der korrigierten Dipolstärken D_f^α , die man für jedes Monomer der 1,1'-Binaphthyle *R-1* bis *R-7* erhält, berechnet werden. Die Ergebnisse für die Anpassung der UV-Spektren sind in Tabelle 25. aufgeführt.

Tab. 25. Ergebnis der besten Anpassungsparameter der UV-Spektren für die Exziton-Übergänge α und β der ${}^1\text{B}_b$ -Bande mit Gl. (89). ϑ ist der Winkel zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten der zwei Naphthylfragmente m und n. $\Delta E_{\text{NK}}^{m,n}$ ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten der Naphthylfragmente m und n. $\Delta \bar{\nu}_s$ ist die Verschiebung des Spektralfunktion des Grundkörpers (UV-Spektrum des 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$). F ist der Korrekturfaktor der Dipolstärke D^{NK} gemäß Gl. (92) für jedes 1,1'-Binaphthyl *R-1* bis *R-7*.

Verbindung	$\vartheta/^\circ$	$\Delta E_{\text{NK}}^{m,n} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	F
1	111.8	898.2	20.3	0.973
2	116.7	845.2	-302.6	0.950
3	113.7	910.5	-274.3	1.037
4	85.3	1457.8	551.7	0.958
5	85.7	1501.9	399.3	0.964
6	92.0	1248.1	86.2	0.959
7	85.8	1541.9	615.3	1.007

In Abbildung 38. bis 44. sind die angepassten CD- und UV-Kurven sowie die $\Delta \epsilon^\alpha$ - und $\Delta \epsilon^\beta$ -Banden abgebildet.

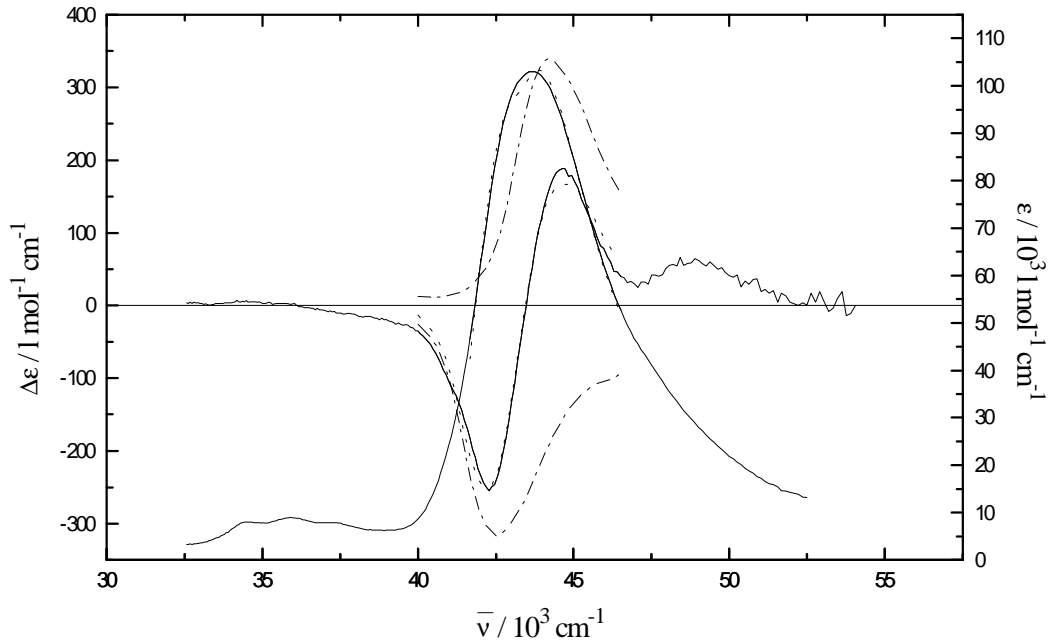


Abb. 38. CD- und UV-Spektrum der 1B_b -Bande von *R-1* bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—). Angepasste CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie (-----). α -Übergang zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und β -Übergang zu höheren Wellenzahlen hin verschoben (-·-·-·-·-).

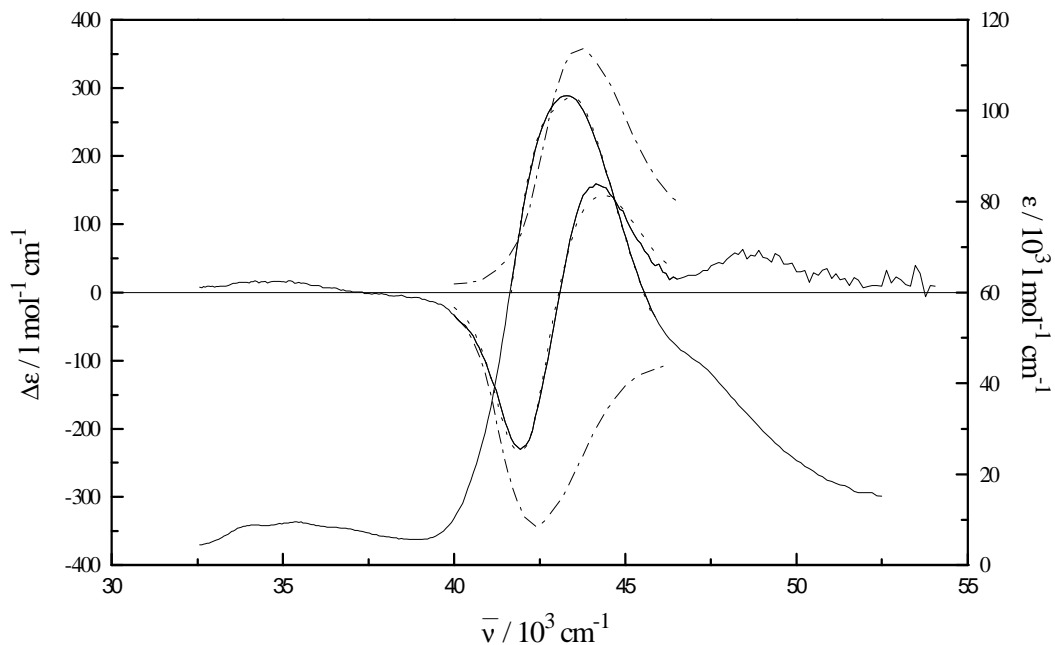


Abb. 39. CD- und UV-Spektrum der 1B_b -Bande von *R-2* bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—) Angepasste CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie (-----). α -Übergang zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und β -Übergang zu höheren Wellenzahlen hin verschoben (-·-·-·-·-).

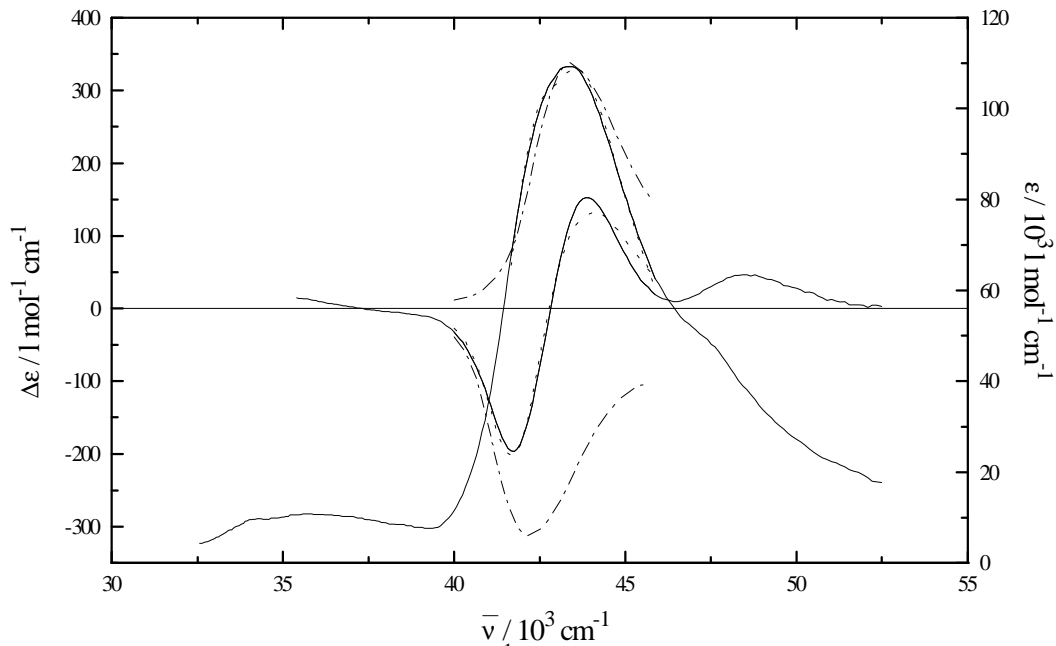


Abb. 40. CD- und UV-Spektrum der 1B_b -Bande von *R-3* bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—). Angepasste CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie (-----). α -Übergang zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und β -Übergang zu höheren Wellenzahlen hin verschoben (-·-·-·-·-).

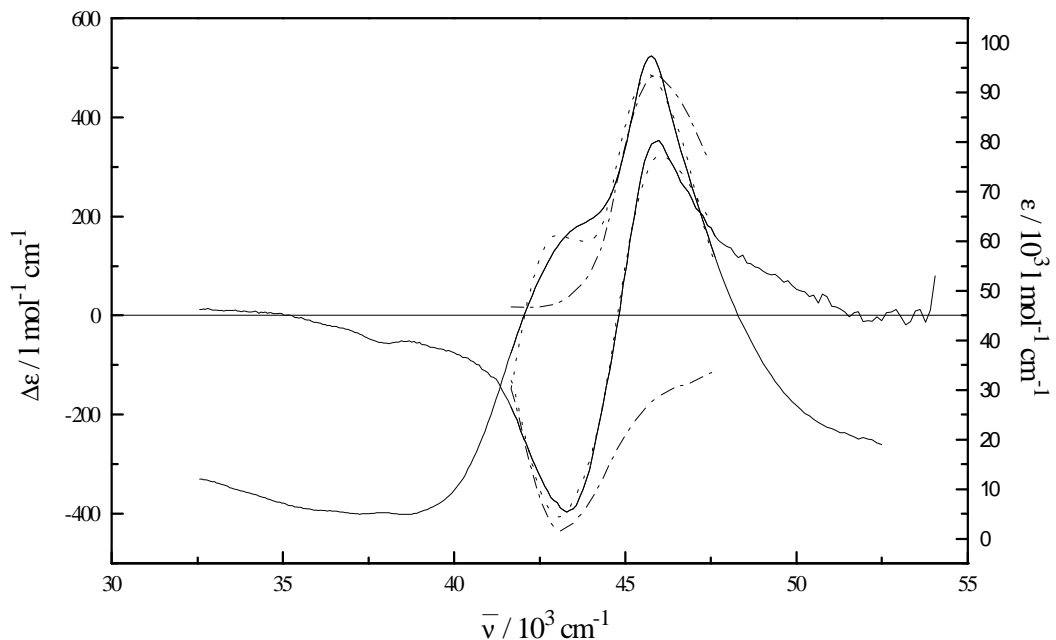


Abb. 41. CD- und UV-Spektrum der 1B_b -Bande von *R-4* bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—). Angepasste CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie (-----). α -Übergang zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und β -Übergang zu höheren Wellenzahlen hin verschoben (-·-·-·-·-).

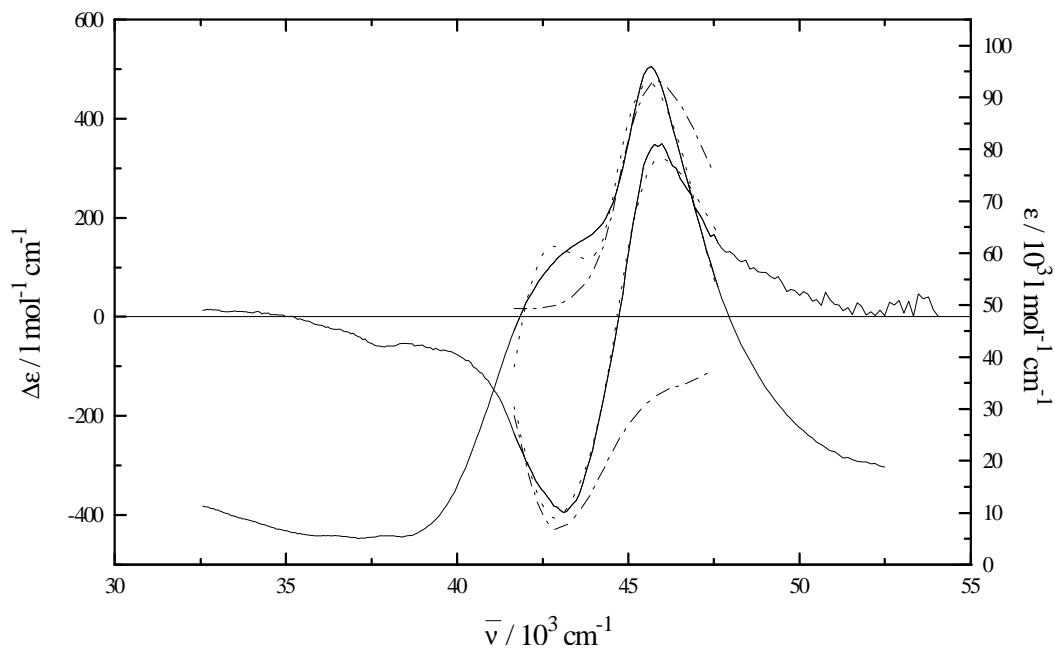


Abb. 42. CD- und UV-Spektrum der 1B_b -Bande von *R-5* bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—). Angepasste CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie (-----). α -Übergang zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und β -Übergang zu höheren Wellenzahlen hin verschoben (-·-·-·-·-·-).

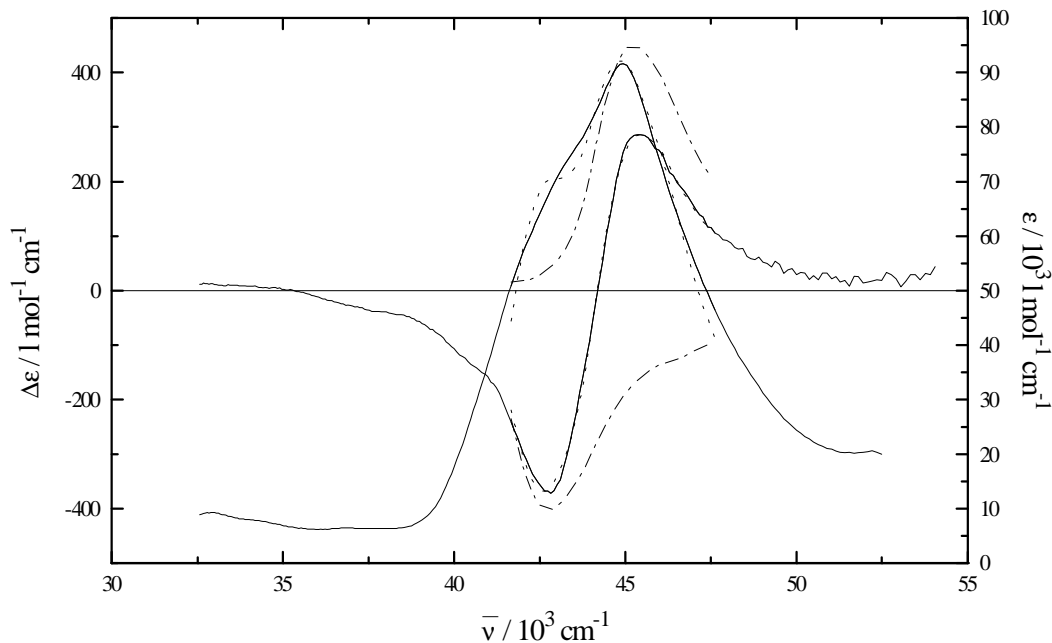


Abb. 43. CD- und UV-Spektrum der 1B_b -Bande von *R-6* bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—). Angepasste CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie (-----). α -Übergang zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und β -Übergang zu höheren Wellenzahlen hin verschoben (-·-·-·-·-·-).

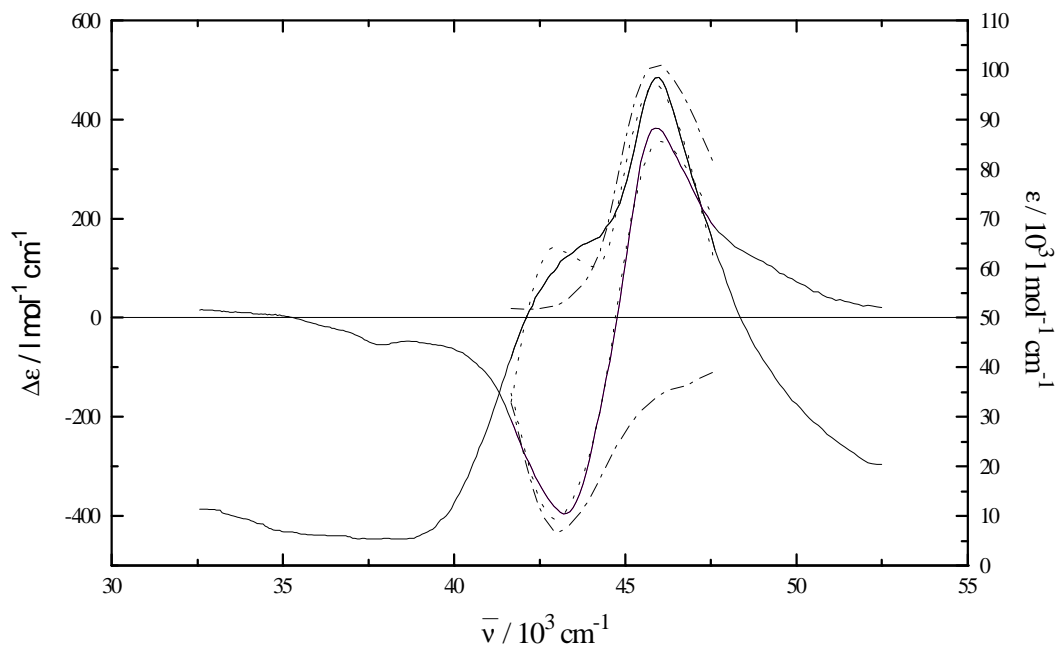


Abb. 44. CD- und UV-Spektrum der 1B_b -Bande von *R-7* bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 (—). Angepasste CD- und UV-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie (-----). α -Übergang zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und β -Übergang zu höheren Wellenzahlen hinverschoben (-·-·-·-·-).

5.2.7. Semiempirische Berechnungen der CD-Spektren mit der Exziton-Theorie sowie der CNDO/S-CI Methode

5.2.7.1. Berechnung der CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle mit der Exziton-Theorie

Die CD-Spektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-1*, *R-2* und *R-3* wurden mit Hilfe der Exziton-Theorie berechnet. Zu diesem Zweck wurden die CD-Spektren der einzelnen Konformationen der Potentialkurve, die mit der AM1-Methode erhalten wurde (siehe Kap. 4.1.), einzeln kalkuliert. Das resultierende CD-Spektrum wurde dann nach der Methode von Fleischhauer et al. [57] ermittelt (siehe Kap. 3.2.3.1.).

$$\Delta\varepsilon = \sum_i f_i \Delta\varepsilon_i \quad (93)$$

Die f_i stellen Boltzmann-Faktoren dar und i ist der Laufindex über alle Konformationen der Potentialkurve in Abhängigkeit des Diederwinkels $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$. In das Gesamtspektrum gehen also CD-Spektren mit negativem Couplet und CD-Spektren mit positivem Couplet ein. Der Vorzeichenwechsel der Amplitude $\Delta\varepsilon$ ist eine Folge des Vorzeichenwechsels der Wechselwirkungsenergie $E_{NK}^{n,m}$.

Für die Berechnung der CD-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-4* bis *R-7* wurde als Geometrie jeweils die des Konformers aus der AM1-Rechnung in Abhängigkeit des Diederwinkels $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$ genommen. Zusätzlich wurde auch die Geometrie aus der Röntgenstrukturanalyse zur Berechnung des CD-Spektrums herangezogen.

Zur Berechnung der CD-Spektren aller 1,1'-Binaphthyle *R-1* bis *R-7* wurde davon ausgegangen, daß die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ der Naphthylgruppen n und m entlang der langen Naphthylachse liegen. Für die Bandenform der einzelnen CD-Spektren der Konformationen wurde das UV-Spektrum von 2-Hydroxynaphthalin in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ als Summe von Gaußkurven angepaßt.

$$F(\bar{\nu}) = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha e^{(-y_\alpha^2)} \quad (94)$$

$$y_{\alpha} = 1.665(\bar{\nu}' - x'_{\alpha}) / \tau_{\alpha}. \quad (95)$$

Die Anpassung erfolgt mit der Bedingung:

$$\sum_{\alpha=1}^n [\varepsilon(\bar{\nu}) - F(\bar{\nu})]^2 = \text{Minimum} \quad (96)$$

N ist die Anzahl der Gaußkurven, n die Zahl der Meßpunkte, a_{α} der Wert im Maximum der α -ten Gauß-Funktion, x'_{α} die Lage des Maximums und τ_{α} die dazugehörige Halbwertsbreite. Bei der Variation von Gleichung (94) können die $3N$ freien Parameter a_{α} , x'_{α} und τ_{α} variiert werden. Im allgemeinen genügt es aber a_{α} zu variieren und x'_{α} sowie τ_{α} fest vorzugeben [88]. Abbildung 45. zeigt das Resultat einer solchen Anpassung des UV-Spektrums von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$.

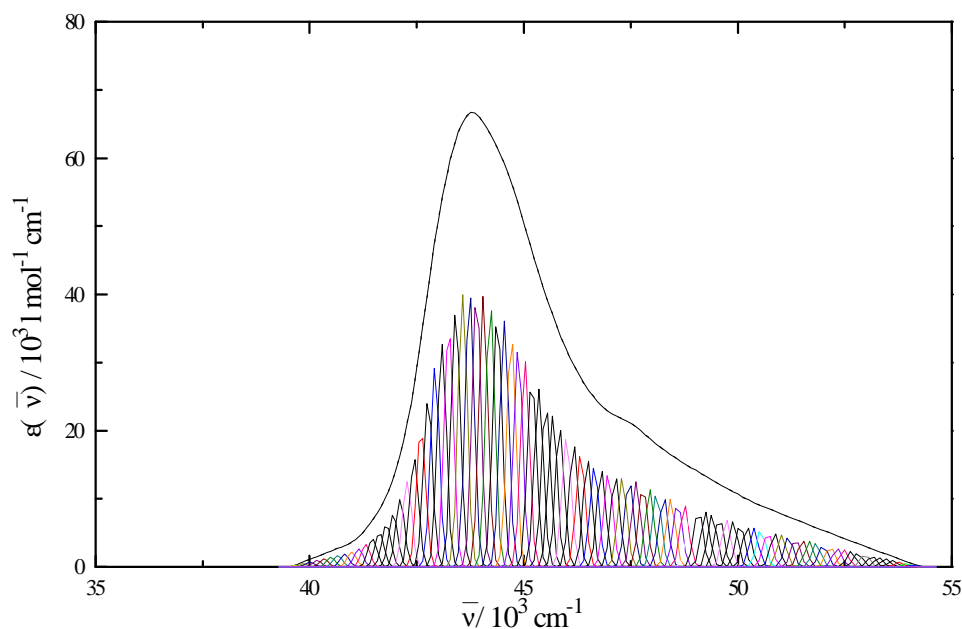


Abb. 45. Anpassung des UV-Spektrums von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$ mit 95 Gauß-Funktionen (-----) und UV-Spektrum von 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$ (——).

Tab. 27. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der 1B_b -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für **R-1** für das in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der Exziton-Theorie berechneten CD-Spektren.

	α -Übergang	β -Übergang
R-1		
CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$	$\bar{\nu}_1=42283\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=44643\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-255\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=188\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=42650\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=45150\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-115\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=59\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=42630\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=45320\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-360\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=224\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

Tab. 28. Winkel $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$, Energien aus der Rechnung mit AM1 und die daraus resultierenden Boltzmann-Faktoren der einzelnen Konformationen der Potentialkurve für Verbindung *R-2*. Alle Boltzmann-Faktoren beziehen sich auf $T=80^\circ\text{C}$.

$\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2') / ^\circ$	V/kcal mol ⁻¹	Boltzmann-Faktor
-40.0	24.72	0.0001
-50.0	22.32	0.0052
-60.0	20.80	0.0449
-70.0	19.98	0.1445
-80.0	19.62	0.1979
-86.3	19.56	0.1320
-90.0	19.58	0.1757
-100.0	19.81	0.1829
-110.0	20.30	0.0911
-120.0	21.24	0.0230
-130.0	23.11	0.0017
-140.0	26.30	0.0000

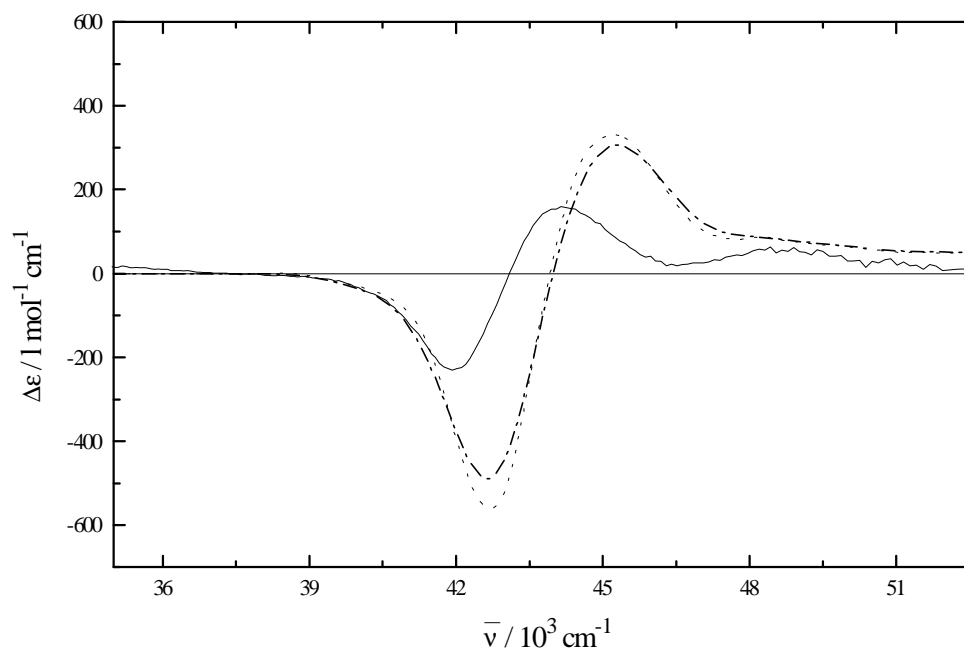


Abb. 47. CD-Spektrum von *R-2* in ZLI-1695 (—) bei $T=80^\circ\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-2* mit Hilfe der Exziton-Theorie, einmal für die Konformation im Minimum der Potentialkurve (-----), sowie unter Durchführung einer Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve (-·-·-·-·-·-·-).

Tab. 29. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der 1B_b -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-2* für das in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der Exziton-Theorie berechneten CD-Spektren.

<i>R-2</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$	$\bar{\nu}_1=41929\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=44150\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-230\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=160\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=42680\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=45220\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-560\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=330\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=42630\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=45300\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-489\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=306\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

Tab. 31. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der 1B_b -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für **R-3** für das in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der Exziton-Theorie berechneten CD-Spektren.

R-3	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$	$\bar{\nu}_1=41754 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=43860 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-194 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=151 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=42710 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=45210 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-447 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=246 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=42560 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=45370 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-565 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=377 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

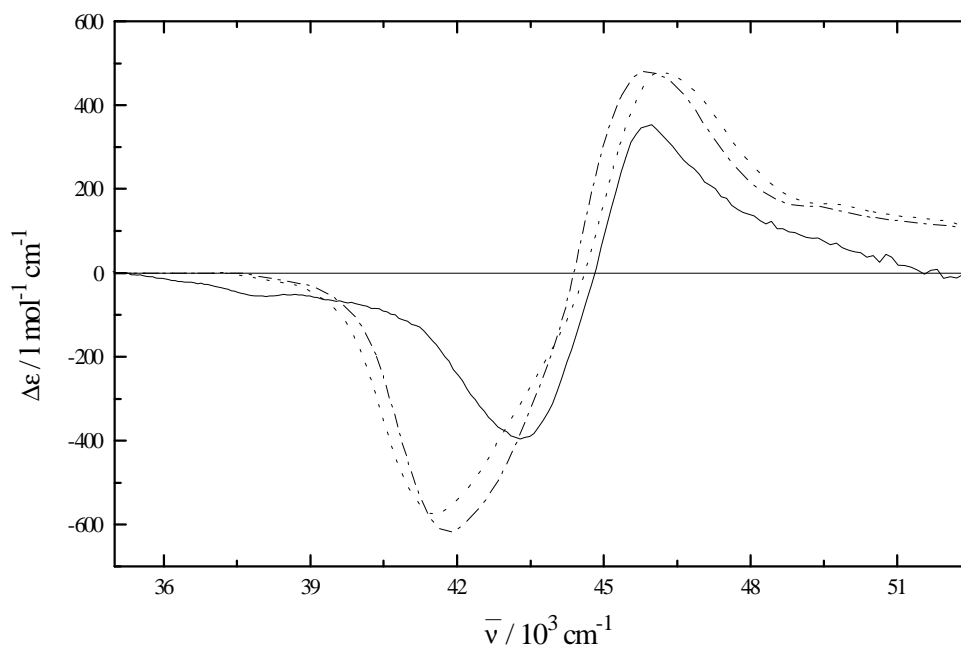


Abb. 49. CD-Spektrum von *R-4* in ZLI-1695 (—) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-4* mit Hilfe der Exziton-Theorie, einmal für das Konformer aus der AM1-Rechnung (-----), sowie für die RSA-Struktur (-·-·-·-·-).

Tab. 32. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-4* für das in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der Exziton-Theorie berechneten CD-Spektren.

<i>R-4</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 43290 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45977 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -396 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 353 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41530 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46170 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -574 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 479 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Geometrie aus RSA-Struktur	$\bar{\nu}_1 = 41810 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45850 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -619 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 481 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

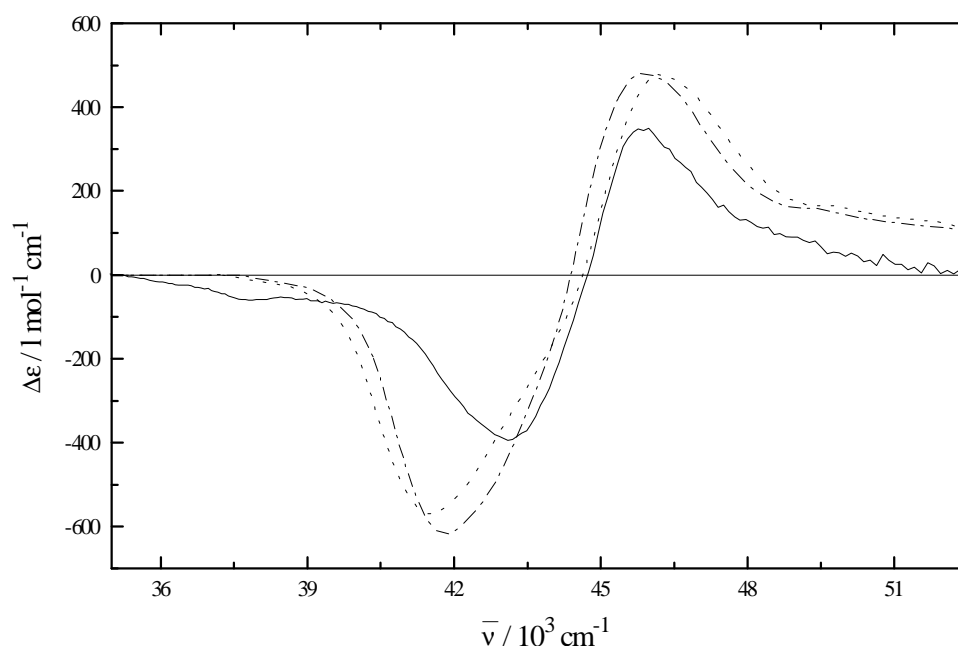


Abb. 50. CD-Spektrum von *R-5* in ZLI-1695 (—) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-5* mit Hilfe der Exziton-Theorie, einmal für das Konformer aus der AM1-Rechnung (-----), sowie für die RSA-Struktur (-·-·-·-·-·-).

Tab. 33. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_g$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-5* für das in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der Exziton-Theorie berechneten CD-Spektren.

<i>R-5</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 43103 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45977 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -394 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 350 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41500 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46190 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -569 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 477 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Geometrie aus RSA-Struktur	$\bar{\nu}_1 = 41810 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45850 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -619 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 481 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

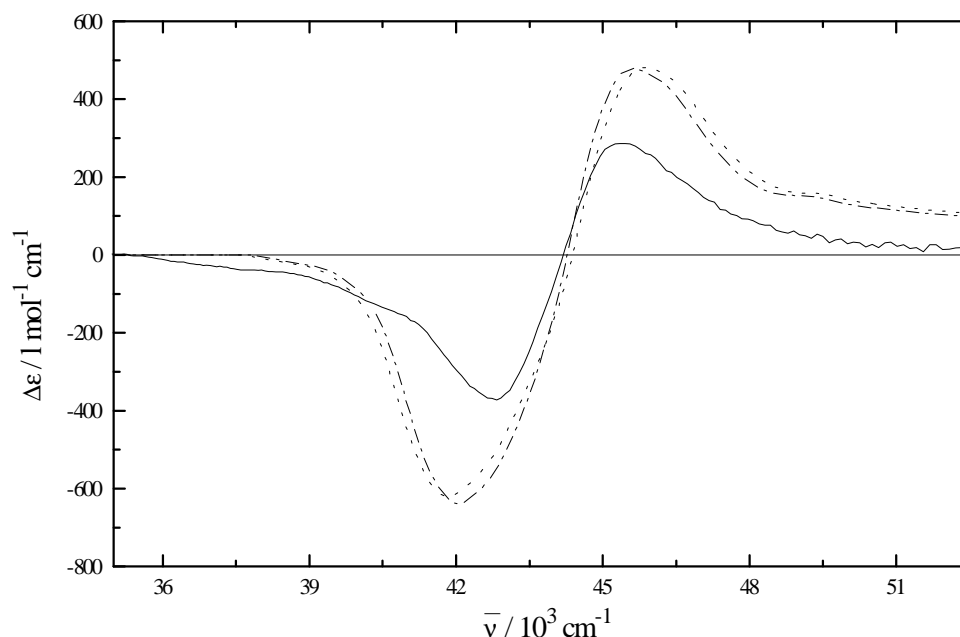


Abb. 51. CD-Spektrum von *R-6* in ZLI-1695 (—) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-6* mit Hilfe der Exziton-Theorie, einmal für das Konformer aus der AM1-Rechnung (-----), sowie für die RSA-Struktur (-·-·-·-·-·-).

Tab. 34. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-6* für das in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der Exziton-Theorie berechneten CD-Spektren

<i>R-6</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 42827 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45351 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -372 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 286 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41820 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45830 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -620 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 481 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Geometrie aus RSA-Struktur	$\bar{\nu}_1 = 42020 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45600 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -639 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 480 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

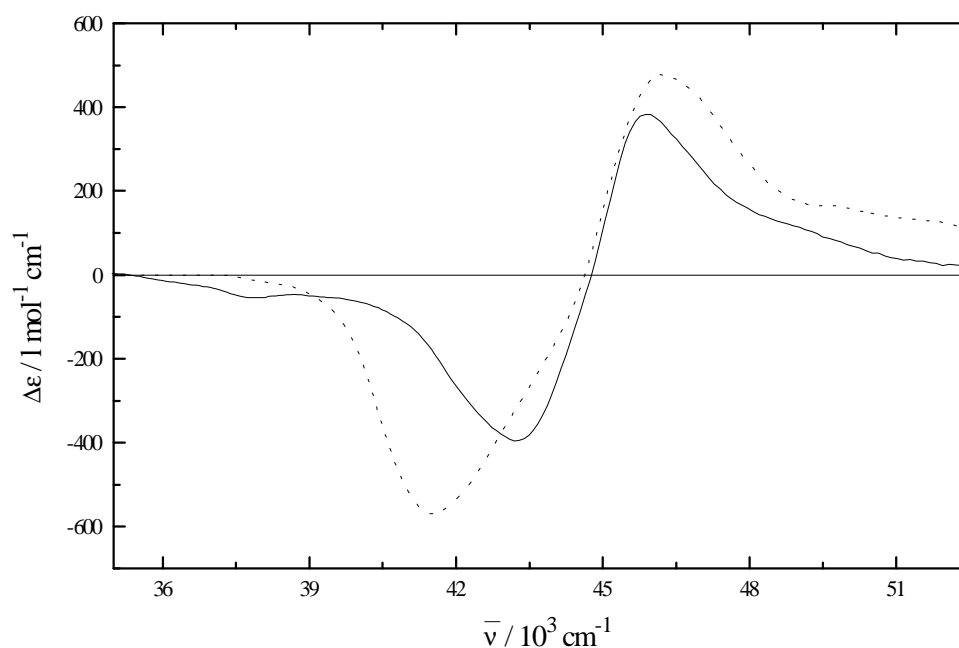


Abb. 52. CD-Spektrum von *R-7* in ZLI-1695 (—) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ und berechnetes CD-Spektrum von *R-7* mit Hilfe der Exziton-Theorie für das Konformer aus der AM1-Rechnung (-----).

Tab. 35. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-7* für das in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für das mit Hilfe der Exziton-Theorie berechnete CD-Spektrum.

<i>R-7</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 43197\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45872\text{cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -396\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 383\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41500\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46190\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -569\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 477\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Exziton-Theorie	-----	-----
Geometrie aus RSA-Struktur	-----	-----

5.2.7.2. Berechnung der CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle mit CNDO/S-CI

Die CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle *R-1* bis *R-7* wurden mit Hilfe der CNDO/S-CI (complete neglect of differential overlap) berechnet. CI steht für Konfigurationswechselwirkung. Bei den verbrückten 1,1'-Binaphthylen *R-4* bis *R-7* wurden die CD-Spektren der einzelnen Konformationen der Potentialkurve, die mit der AM1-Methode erhalten wurde (siehe Kap. 4.1.), einzeln kalkuliert. Das resultierende CD-Spektrum wurde dann nach der Methode von Fleischhauer et al. [57] in der selben Weise wie unter Verwendung der Exziton-Theorie ermittelt (siehe Kap. 3.2.3.1. bzw. Kap. 4.1.6.1.).

$$\Delta\varepsilon = \sum_i f_i \Delta\varepsilon_i \quad (97)$$

Die f_i stellen Boltzmann-Faktoren dar und i ist der Laufindex über alle Konformationen der Potentialkurve in Abhängigkeit des Diederwinkels $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$. Für die Berechnung der CD-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-4* bis *R-7* wurde als Geometrie jeweils die des Konformers aus der AM1-Rechnung in Abhängigkeit des Diederwinkels $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$ genommen. Zusätzlich wurde auch die Geometrie aus der Röntgenstrukturanalyse zur Berechnung des CD-Spektrums herangezogen. Zur Berechnung der Lage der elektronischen Übergänge und der Rotationsstärken der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle *R-1* bis *R-7* wurde das Programm J. Downing [58] benutzt. Bei der CNDO/S-CI-Rechnung wird aufgrund der Konfigurationswechselwirkung (CI) von 169 einfach angeregten Zuständen ausgegangen, die dadurch zustande kommen, daß ein Elektron der 13 am höchsten besetzten MO's angeregt wird. Die Rotationsstärken der entsprechenden Übergänge aus dem Grundzustand in die elektronisch angeregten Zustände werden mit Hilfe des Dipol-Velocity-Formalismus berechnet, und sind somit unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Als Bandenform wird über jede Rotationsstärke eine Gaußkurve gelegt. Die Halbwertsbreiten $\tau_{\frac{1}{2}}$ der Gaußkurven variieren mit dem Spektralbereich und sind in Tabelle 36. aufgeführt.

Tab. 36. Halbwertsbreiten $\tau_{\frac{1}{2}}$ der verschiedenen Spektralbereiche der Gaußkurven, die als Bandenform über die mit dem CNDO/S-CI-Verfahren erhaltenen Rotationstärken gelegt werden

Spektralbereich/ nm	$\tau_{\frac{1}{2}} / \text{nm}$
235-350	12.8
180-235	11.2
0-180	10.1

Tab. 38. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der 1B_b -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für **R-1** für das in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der CNDO/S- CI Methode berechneten CD-Spektren.

R-1	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$	$\bar{\nu}_1=42918\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=45351\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-260\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=205\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=43860\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=46232\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=221\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=-98\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1=41701\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2=44326\text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1=-159\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2=294\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

Tab. 39. Winkel $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$ Energien aus der Rechnung mit AM1 und die daraus resultierenden Boltzmann-Faktoren der einzelnen Konformationen der Potentialkurve für Verbindung *R-2*. Alle Boltzmann-Faktoren beziehen sich auf $T=25^\circ\text{C}$.

$\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2') / ^\circ$	V/kcal mol ⁻¹	Boltzmann-Faktor
-40.0	24.72	0.0000
-50.0	22.32	0.0027
-60.0	20.80	0.0349
-70.0	19.98	0.1394
-80.0	19.62	0.2100
-86.3	19.56	0.1423
-90.0	19.58	0.1884
-100.0	19.81	0.1842
-110.0	20.30	0.0807
-120.0	21.24	0.0166
-130.0	23.11	0.0007
-140.0	26.30	0.0000

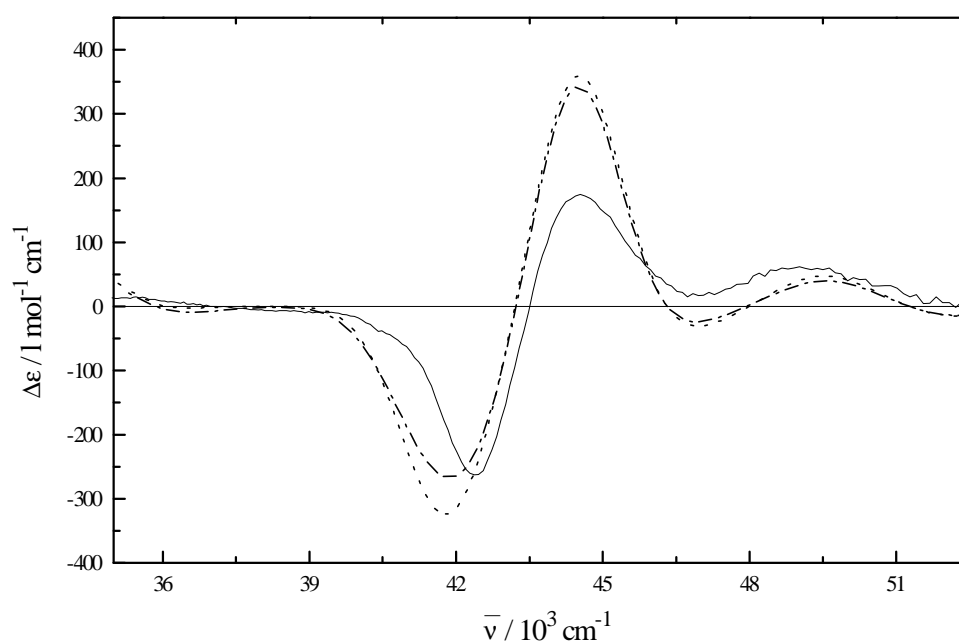


Abb. 54. CD-Spektrum von *R-2* in n-Heptan (—) bei $T=25^\circ\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-2* mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode, einmal für die Konformation im Minimum der Potentialkurve (-----), sowie über eine Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve (-·-·-·-·-).

Tab. 40. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$) im Bereich der 1B_b -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-2* für das in *n*-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der CNDO/S- CI Methode berechneten CD-Spektren.

<i>R-2</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in <i>n</i> -Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$	$\bar{\nu}_1=42373 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 44543 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1=-263 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 175 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41789 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 44524 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -324 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 359 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41859 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 44504 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -267 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 343 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Tab. 41. Winkel $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$ Energien aus der Rechnung mit AM1 und die daraus resultierenden Boltzmann-Faktoren der einzelnen Konformationen der Potentialkurve für Verbindung *R-3*. Alle Boltzmann-Faktoren beziehen sich auf $T=25^\circ\text{C}$.

$\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2') / ^\circ$	V/kcal mol ⁻¹	Boltzmann-Faktor
-40.0	6.41	0.0000
-50.0	3.74	0.0041
-60.0	2.08	0.0668
-70.0	1.31	0.2461
-80.0	0.96	0.4467
-90.0	1.81	0.0662
-92.4	1.79	0.0544
-100.0	1.92	0.0770
-110.0	2.49	0.0337
-120.0	3.63	0.0049
-130.0	5.73	0.0001
-140.0	9.16	0.0000

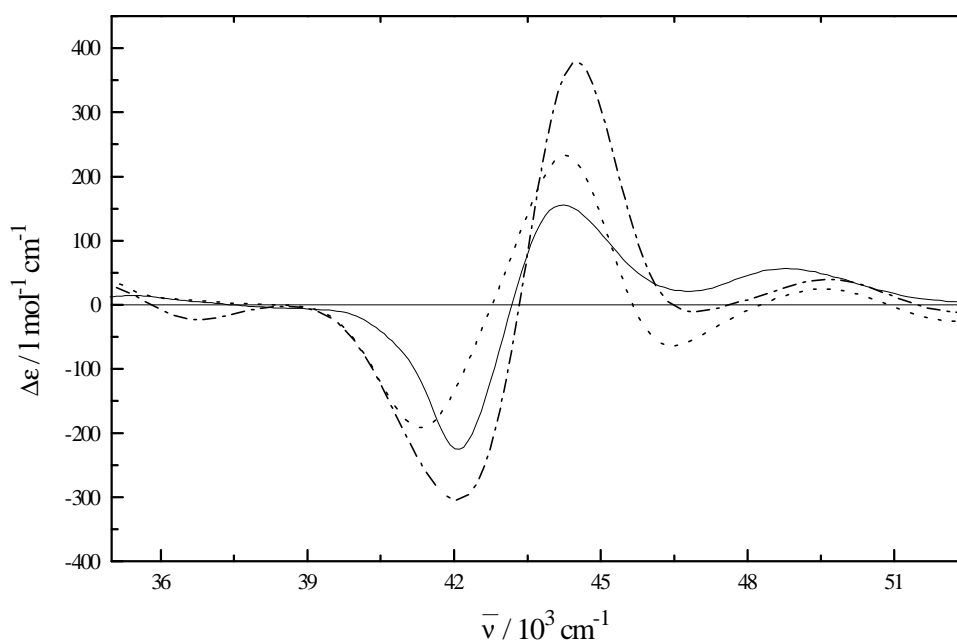


Abb. 55. CD-Spektrum von *R-3* in n-Heptan (—) bei $T=25^\circ\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-3* mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode, einmal für die Konformation im Minimum der Potentialkurve (-----), sowie über eine Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve (-·-·-·-·-).

Tab. 42. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$) im Bereich der 1B_b -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-3* für das in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der CNDO/S- CI-Methode berechneten CD-Spektren.

<i>R-3</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 42105 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 44248 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -226 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 156 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41322 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 44267 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -191 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 233 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 42070 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 44504 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -304 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 378 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

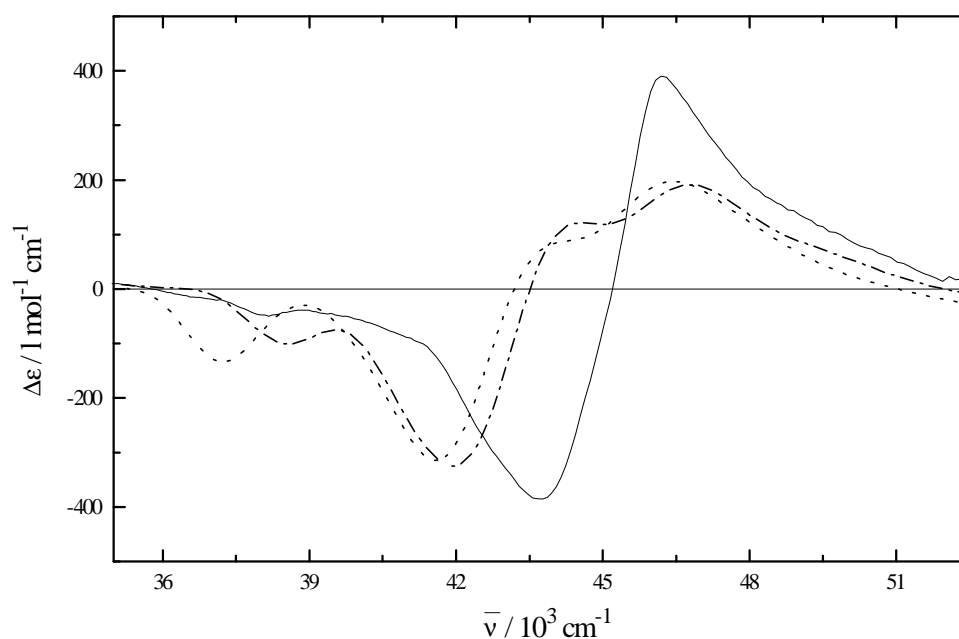


Abb. 56. CD-Spektrum von *R-4* in n-Heptan (—) bei $T=25^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-4* mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode, einmal für die Konformer aus einer AM1-Rechnung (-----), sowie für die RSA-Struktur (-·-·-·-).

Tab. 43. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-4* für das in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode berechneten CD-Spektren.

<i>R-4</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 43764 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46189 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -386 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 391 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41597 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46447 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -314 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 197 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Geometrie aus RSA-Struktur	$\bar{\nu}_1 = 41946 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46773 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -325 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 191 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

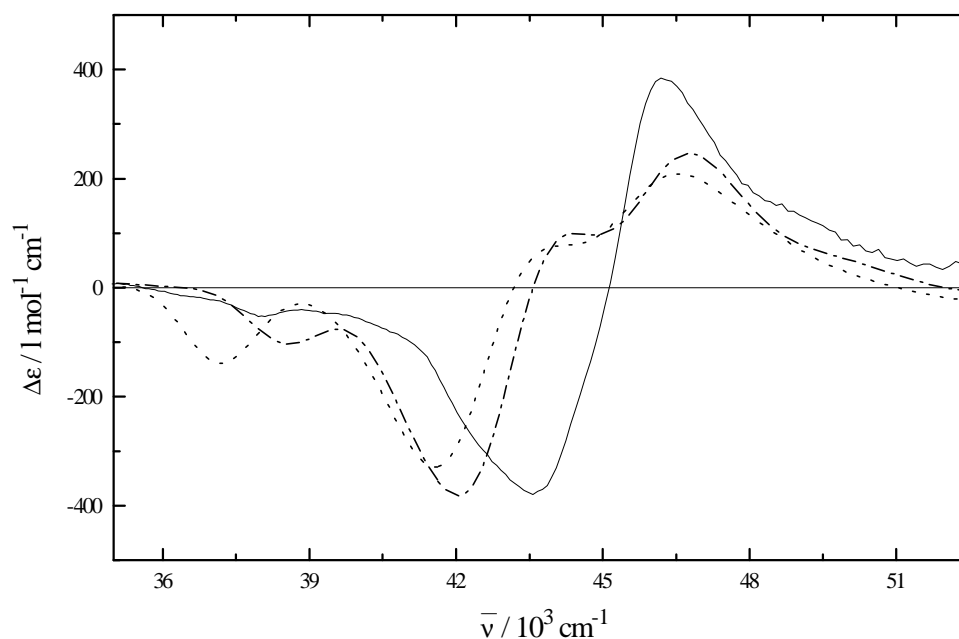


Abb. 57. CD-Spektrum von *R-5* in n-Heptan (—) bei $T=25^\circ\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-5* mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode, einmal für das Konformer mit Hilfe der AM1-Methode (-----), sowie für die RSA-Struktur (-·-·-·-).

Tab. 44. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-5* für das in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode berechneten CD-Spektren.

<i>R-5</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in n-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 43573 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46189 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -380 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 385 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41563 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46533 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -329 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 209 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Geometrie aus RSA-Struktur	$\bar{\nu}_1 = 42034 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46773 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -381 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 246 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

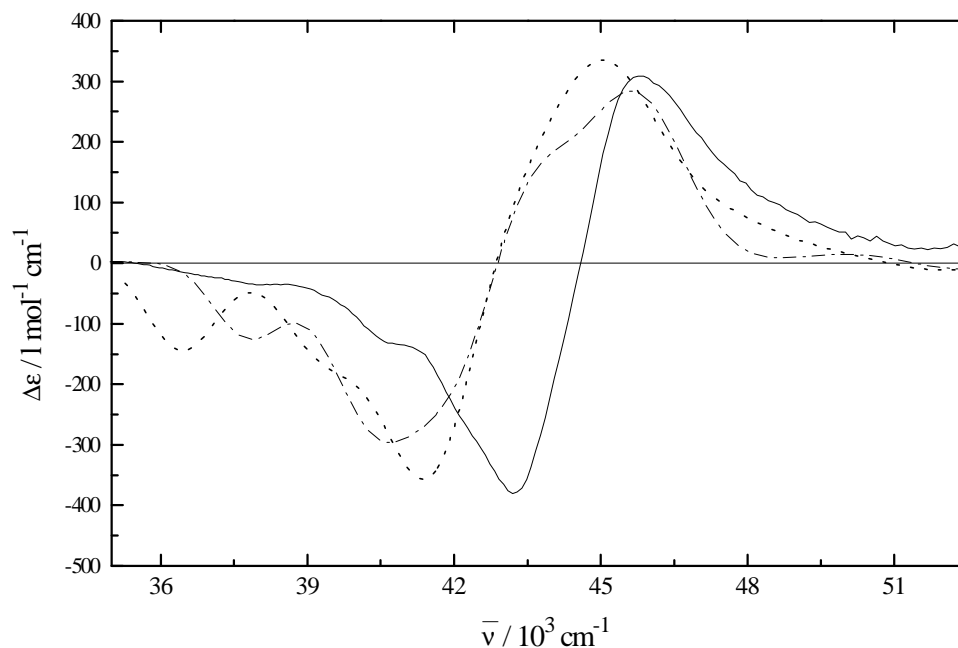


Abb. 58. CD-Spektrum von *R-6* in n-Heptan (—) bei $T=25^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-6* mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode, einmal für das Konformer mit Hilfe der AM1-Methode (-----), sowie für die RSA-Struktur (-·-·-·-·-).

Tab. 45. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\epsilon_1$ und $\Delta\epsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-6* für das in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode berechneten CD-Spektren.

<i>R-6</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 43197\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45767\text{cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -380\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 309\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41374\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45045\text{cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -357\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 335\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Geometrie aus RSA-Struktur	$\bar{\nu}_1 = 40700\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 45620\text{cm}^{-1}$
	$\Delta\epsilon_1 = -296\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_2 = 284\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

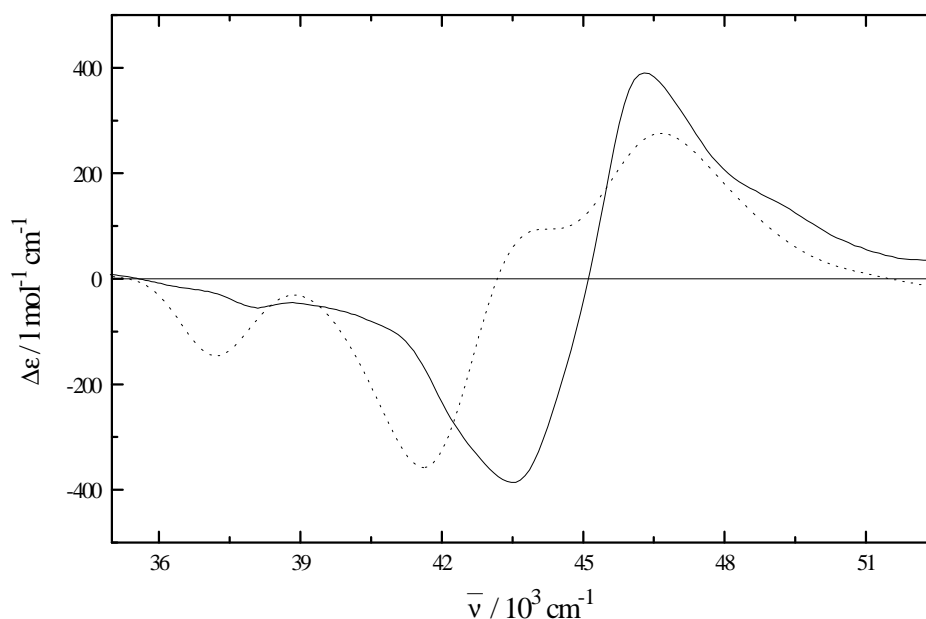


Abb. 59. CD-Spektrum von *R-7* in n-Heptan (—) bei $T=25^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-7* mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode, für das Konformer aus einer AM1-Rechnung (-----).

Tab. 46. Minima und Maxima des α - und β -Übergangs ($\Delta\varepsilon_1$ und $\Delta\varepsilon_2$) im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande sowie die dazugehörigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$) für *R-7* für das in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$ gemessene CD-Spektrum und für die mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode berechneten CD-Spektren.

<i>R-7</i>	α -Übergang	β -Übergang
CD-Spektren in n-Heptan bei $T=25^{\circ}\text{C}$	$\bar{\nu}_1 = 43478\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46296\text{cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -386 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 390 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI Konformation im Minimum der Potentialkurve	$\bar{\nu}_1 = 41615\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_2 = 46642\text{cm}^{-1}$
	$\Delta\varepsilon_1 = -358 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon_2 = 276 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
CNDO/S-CI	-----	-----
Geometrie aus RSA-Struktur	-----	-----

5.2.7.3. Kramers-Kronig-Transformation der CD-Spektren der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695

Zwischen dem molaren Drehwert [M] und $\Delta\varepsilon$ besteht eine Kramers-Kronig-Beziehung [89]. $\Delta\varepsilon$ ist für alle 1,1'-Binaphthyle im Bereich der 1B_b -Bande experimentell in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ bestimmt worden (siehe Kap. 5.2.1.). Daraus ist anschließend mit Kramers-Kronig-Transformation der molare Drehwert [M] berechnet worden.

Im ersten Schritt wird $\Delta\varepsilon(\bar{\nu})$ im Bereich der 1B_b -Bande als Summe von Gauß-Funktionen dargestellt.

$$F(\bar{\nu}) = \sum_{\alpha=1}^N a_{\alpha} e^{(-y_{\alpha}^2)} \quad (98)$$

$$y_{\alpha} = 1.665(\bar{\nu}' - x'_{\alpha}) / \tau_{\alpha} \quad (99)$$

Die Anpassung mit Hilfe von Gauß-Funktionen erfolgt mit der Bedingung

$$\sum_{\alpha=1}^n [\Delta\varepsilon(\bar{\nu}_{\alpha}) - F(\bar{\nu})]^2 = \text{Minimum} \quad (100)$$

N ist die Anzahl der Gaußkurven, n die Zahl der Meßpunkte, a_{α} der Wert im Maximum der α -ten Gauß-Funktion, x'_{α} die Lage des Maximums und τ_{α} die dazugehörige Halbwertsbreite. Bei der Variation von Gleichung (98) können die $3N$ freien Parameter a_{α} , x'_{α} und τ_{α} variiert werden. Im allgemeinen genügt es aber a_{α} zu variieren und x'_{α} sowie τ_{α} fest vorzugeben [88]. Die Lösung des Hauptwertintegral für $F(\bar{\nu}) = a_{\alpha} e^{(-y_{\alpha}^2)}$ ist [90]:

$$\begin{aligned} R_{\alpha}(\bar{\nu}) &= \oint_0^{\bar{\nu}} \frac{a_{\alpha} e^{(-y_{\alpha}^2)}}{\bar{\nu}' - \bar{\nu}} d\bar{\nu}' \\ &= \frac{a_{\alpha} \sqrt{\pi}}{\bar{\nu}} \left\{ e^{-c_1^2} \int_0^{c_1} e^{x^2} dx - \frac{\tau_{\alpha}}{3.33(x'_{\alpha} + \bar{\nu})} - \frac{\tau_{\alpha}}{1.665x'_{\alpha}} \right\} \quad (101) \end{aligned}$$

mit $c_1 = 1.665(x'_\alpha - \bar{\nu})/\tau_\alpha$. Setzt man $\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) - F(\bar{\nu}) = G(\bar{\nu})$, so kann für das Hauptwertintegral geschrieben werden:

$$H_1(\bar{\nu}) = \oint_0^{\bar{\nu}} \frac{\Delta\varepsilon(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}' - \bar{\nu}} d\bar{\nu}' = \sum_{\alpha=1}^N R_\alpha^{(1)}(\bar{\nu}) + \oint_0^{\bar{\nu}} \frac{G(\bar{\nu}')}{\bar{\nu}' - \bar{\nu}} d\bar{\nu}' \quad (102)$$

Der erste Term von Gleichung (102) ist durch Gleichung (101) explizit gelöst, und der zweite kleine Korrekturterm kann nach Emeis et al. [90] berechnet werden. Das Integral $\int_0^{c_1} e^{x^2} dx$ wurde numerisch nach Bürer und Katzin [91] berechnet.

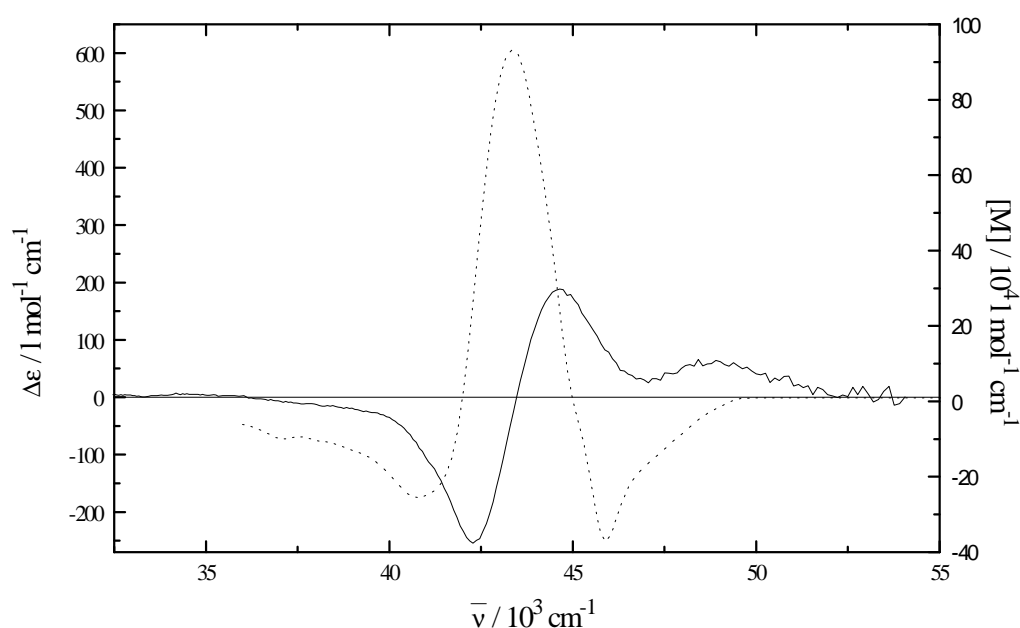


Abb. 60. ORD-Spektrum (-----) der Verbindung *R-1* berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus dem in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessenen CD-Spektrum (—) der Verbindung *R-1*.

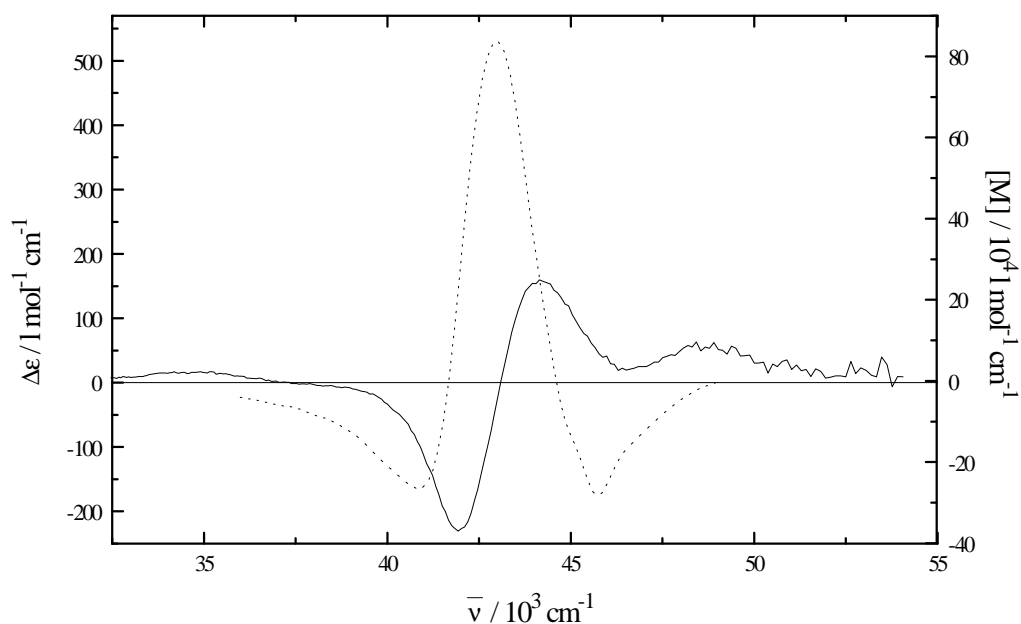


Abb. 61. ORD-Spektrum (-----) der Verbindung *R-2* berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus dem in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessenen CD-Spektrum (—) der Verbindung *R-2*.

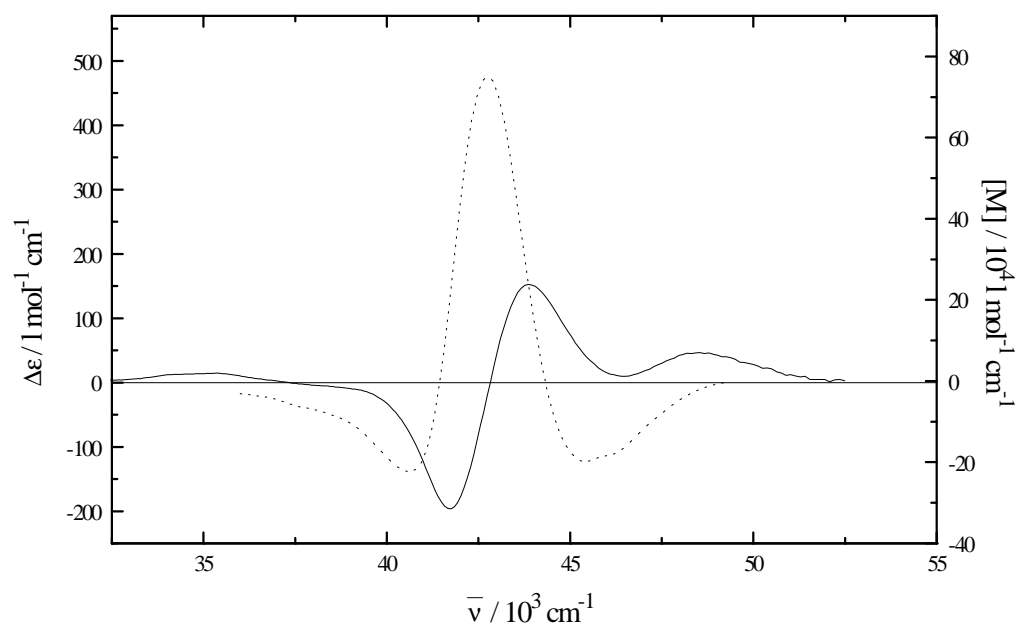


Abb. 62. ORD-Spektrum (-----) der Verbindung *R-3* berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus dem in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessenen CD-Spektrum (—) der Verbindung *R-3*.

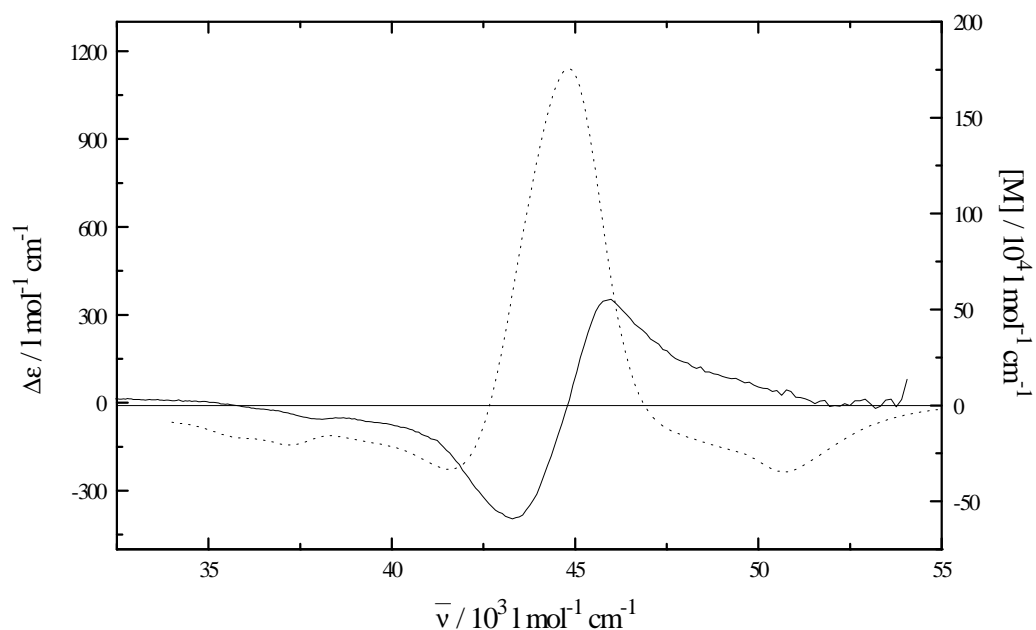


Abb. 63. ORD-Spektrum (-----) der Verbindung *R-4* berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus dem in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessenen CD-Spektrum (—) der Verbindung *R-4*.

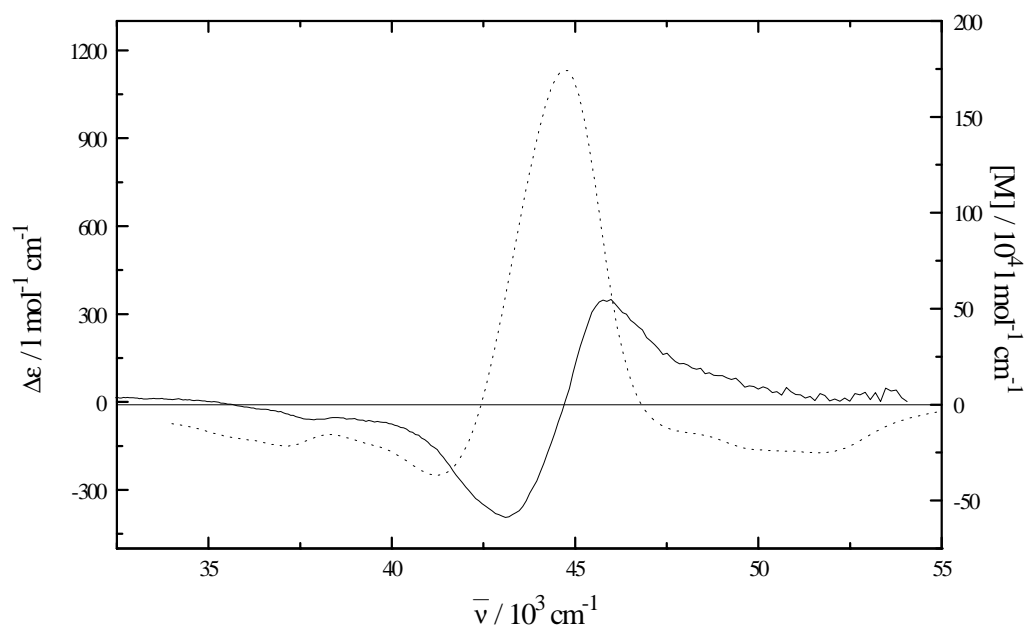


Abb. 64. ORD-Spektrum (-----) der Verbindung *R-5* berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus dem in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessenen CD-Spektrum (—) der Verbindung *R-5*.

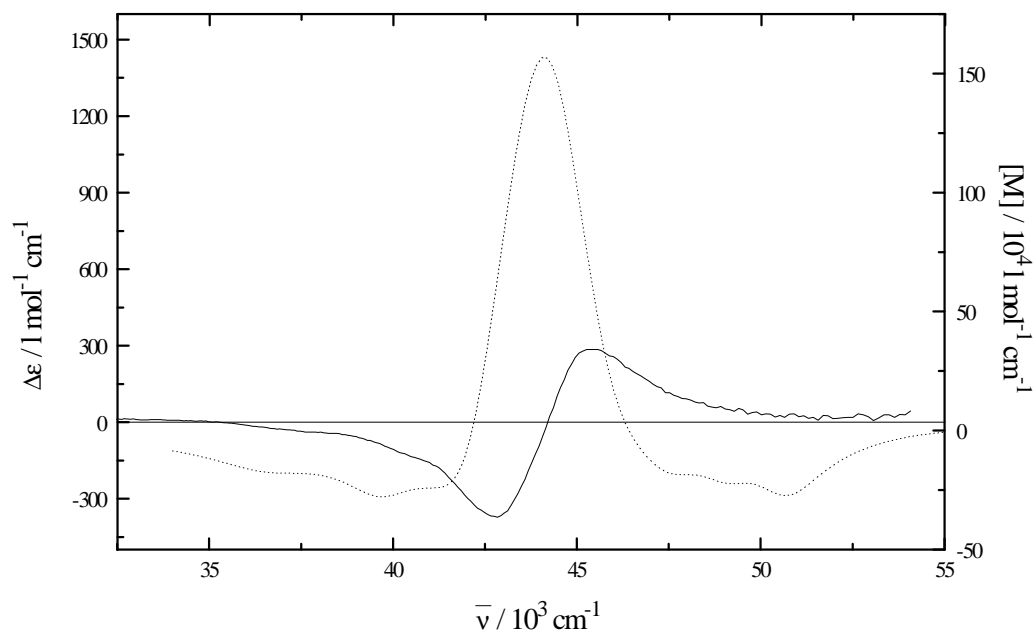


Abb. 65. ORD-Spektrum (-----) der Verbindung *R-6* berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus dem in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessenen CD-Spektrum (—) der Verbindung *R-6*.

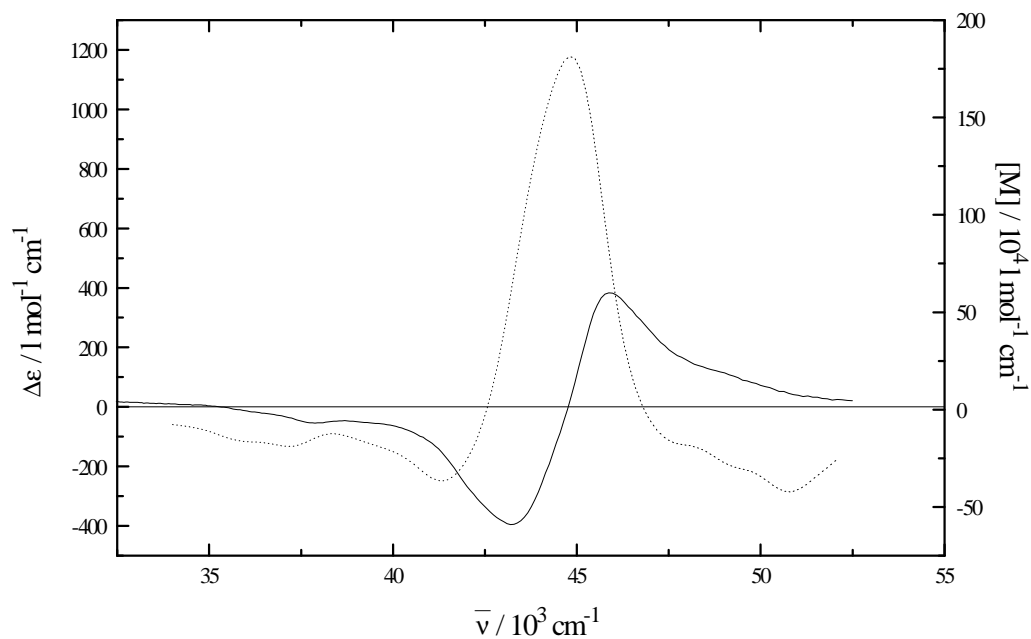


Abb. 66. ORD-Spektrum (-----) der Verbindung *R-7* berechnet mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus dem in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ gemessenen CD-Spektrum (—) der Verbindung *R-7*.

5.3. Polarisierte UV-Spektroskopie

5.3.1. Anisotropiegrade der Verbindung 1

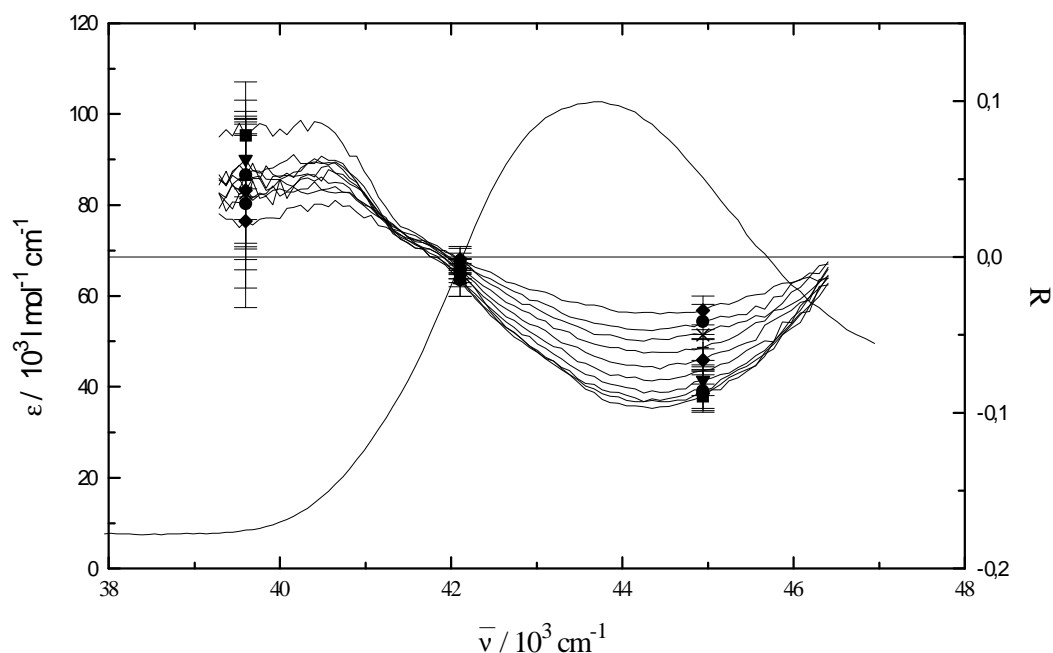


Abb. 67. Anisotropiegrade der Verbindung **1** im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1625
 $T=28.4^\circ\text{C}$ (■), $T=33.6^\circ\text{C}$ (●), $T=38.9^\circ\text{C}$ (▲), $T=44.2^\circ\text{C}$ (▼), $T=49.4^\circ\text{C}$ (◆),
 $T=54.7^\circ\text{C}$ (+), $T=59.9^\circ\text{C}$ (X), $T=64.1^\circ\text{C}$ (*), $T=67.3^\circ\text{C}$ (●) und $T=70.4^\circ\text{C}$
 (◆).

Tab. 47. Werte des Anisotropiegradminimums (R) und absolute Fehler (ΔR) von
 Verbindung **1** im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 44346 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695.
 (Klärpunkt $T=72.0^\circ\text{C}$, ermittelt bei einer Messung mit gleicher
 Konzentration).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 44346 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 44346 \text{ cm}^{-1})$
28.4	-0.097	0.007
33.6	-0.092	0.013
38.9	-0.091	0.013
44.2	-0.086	0.011
49.4	-0.079	0.002
54.7	-0.070	0.006
59.9	-0.061	0.008
64.1	-0.052	0.003
67.3	-0.047	0.009
70.4	-0.036	0.008

5.3.2. Anisotropiegrade der Verbindung 2

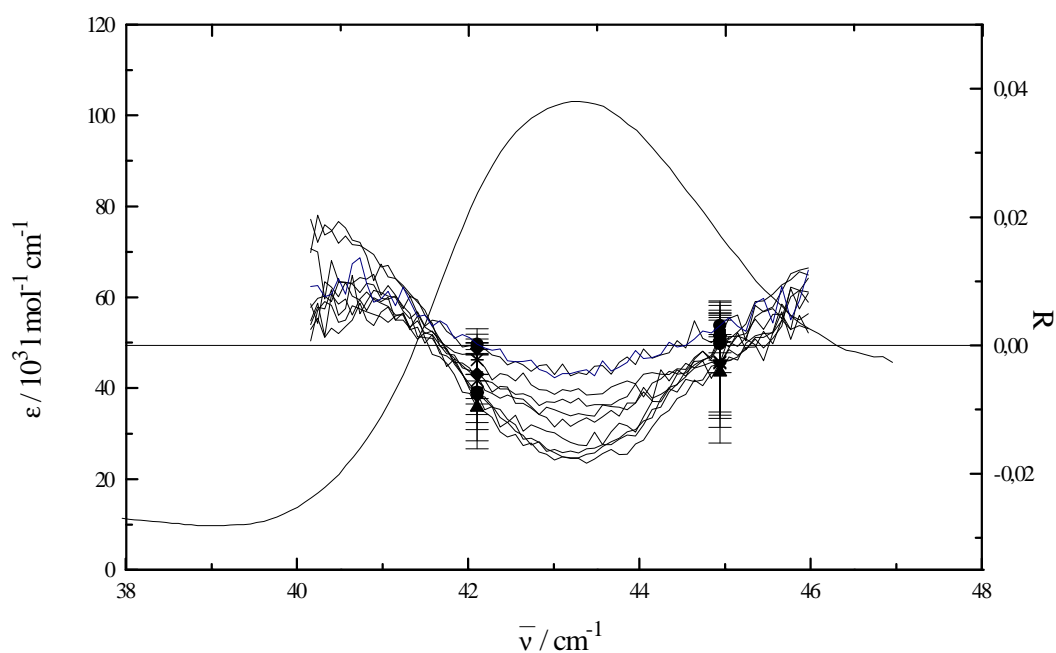


Abb. 68. Anisotropiegrade der Verbindung **2** im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1625
 $T=28^\circ\text{C}$ (■), $T=38^\circ\text{C}$ (●), $T=48^\circ\text{C}$ (▲), $T=58^\circ\text{C}$ (▼), $T=65^\circ\text{C}$ (◆), $T=68^\circ\text{C}$ (+),
 $T=70^\circ\text{C}$ (X), $T=71^\circ\text{C}$ (*), $T=71.5^\circ\text{C}$ (●) und $T=72^\circ\text{C}$ (◆).

Tab. 48. Werte des Anisotropiegradminimums (R) und absolute Fehler (ΔR) von
 Verbindung **2** im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695
 (Klärpunkt $T=72.5^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 43917 \text{ cm}^{-1})$
28.0	-0.018	± 0.0014
38.0	-0.016	± 0.0031
48.0	-0.018	± 0.0035
58.0	-0.015	± 0.0052
65.0	-0.013	± 0.0035
68.0	-0.011	± 0.0081
70.0	-0.009	± 0.0049
71.0	-0.007	± 0.0038
71.5	-0.004	± 0.0026
72.0	-0.005	± 0.0008

5.3.3. Anisotropiegrade der Verbindung 3

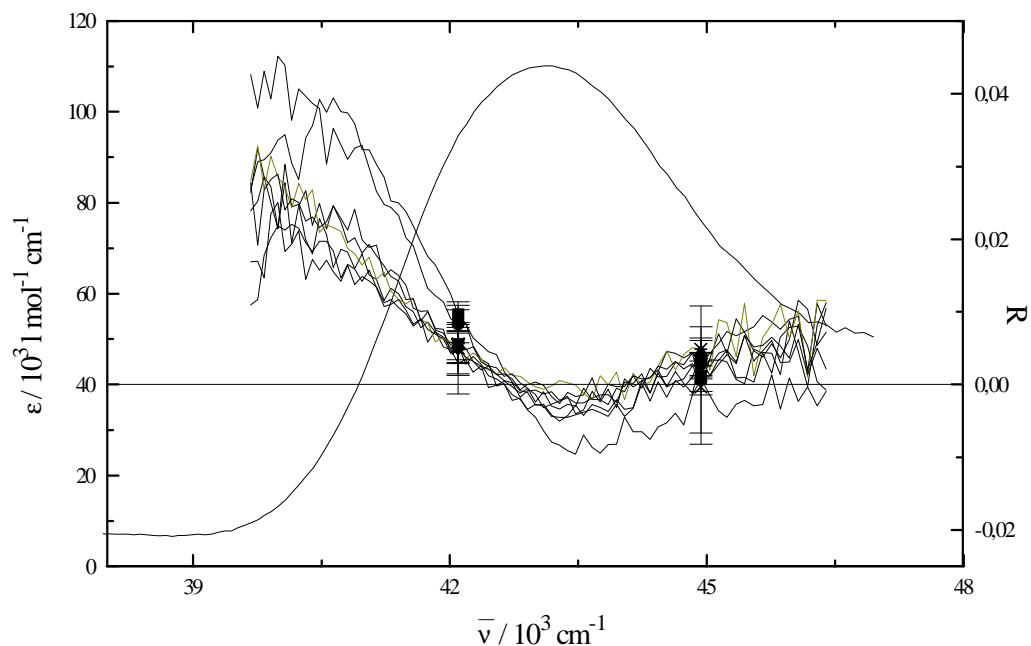


Abb. 69. Anisotropiegrade der Verbindung 3 im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1695
 $T=28^\circ\text{C}$ (■), $T=48^\circ\text{C}$ (●), $T=63^\circ\text{C}$ (▲), $T=69^\circ\text{C}$ (▼), $T=71^\circ\text{C}$ (◆), $T=71.5^\circ\text{C}$
 (+), $T=72^\circ\text{C}$ (X) und $T=72.5^\circ\text{C}$ (*).

Tab. 49. Werte des Anisotropiegradminimums (R) und absolute Fehler (ΔR) von
 Verbindung 3 im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695.
 (Klärpunkt $T=73.0^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1})$
28.0	-0.008	± 0.0018
48.0	-0.004	± 0.0026
63.0	-0.004	± 0.0020
69.0	-0.003	± 0.0065
71.0	-0.001	± 0.0035
71.5	-0.003	± 0.0043
72.0	-0.002	± 0.0011
72.5	-0.000	± 0.0026

5.3.4. Anisotropiegrade der Verbindung 4

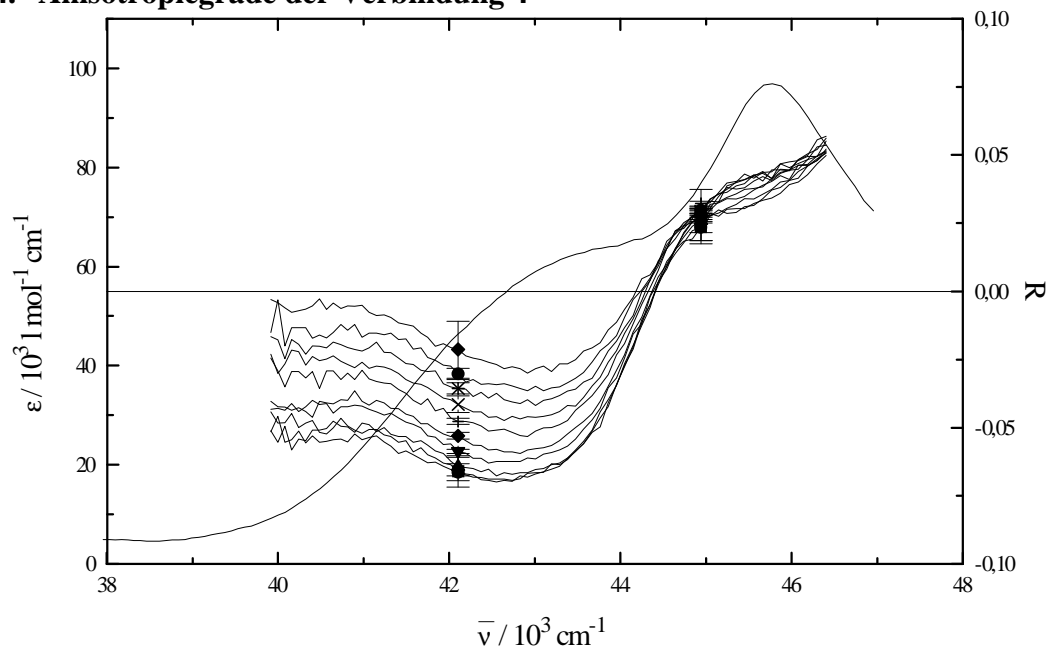


Abb. 70. Anisotropiegrade der Verbindung 4 im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1625
 $T=28.4^\circ\text{C}$ (■), $T=33.6^\circ\text{C}$ (●), $T=38.9^\circ\text{C}$ (▲), $T=44.2^\circ\text{C}$ (▼), $T=49.4^\circ\text{C}$ (◆),
 $T=54.7^\circ\text{C}$ (+), $T=59.9^\circ\text{C}$ (X), $T=64.1^\circ\text{C}$ (*), $T=67.3^\circ\text{C}$ (●) und $T=70.4^\circ\text{C}$
 (◆).

Tab. 50. Werte des Anisotropiegradminimums(R) und absolute Fehler (ΔR) von
 Verbindung 4 im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 42553\text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695
 (Klärpunkt $T=72.0^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 42553\text{ cm}^{-1})$	$\Delta R(\bar{\nu} = 42553\text{ cm}^{-1})$
28.4	-0.070	± 0.0060
33.6	-0.069	± 0.0051
38.9	-0.068	± 0.0054
44.2	-0.062	± 0.0018
49.4	-0.058	± 0.0007
54.7	-0.051	± 0.0019
59.9	-0.046	± 0.0020
64.1	-0.037	± 0.0011
67.3	-0.034	± 0.0021
70.4	-0.027	± 0.0084

Tab. 51. Werte des Anisotropiegradmaximums (R) und absolute Fehler (ΔR) von Verbindung **4** im Bereich der 1B_g -Bande bei $\bar{\nu} = 45767 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695 (Klärpunkt $T=72^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 45767 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 45767 \text{ cm}^{-1})$
28.4	0.034	± 0.0110
33.6	0.037	± 0.0081
38.9	0.037	± 0.0054
44.2	0.040	± 0.0018
49.4	0.041	± 0.0023
54.7	0.045	± 0.0011
59.9	0.041	± 0.0021
64.1	0.044	± 0.0001
67.3	0.041	± 0.0021
70.4	0.041	± 0.0084

5.3.5. Anisotropiegrade der Verbindung 5

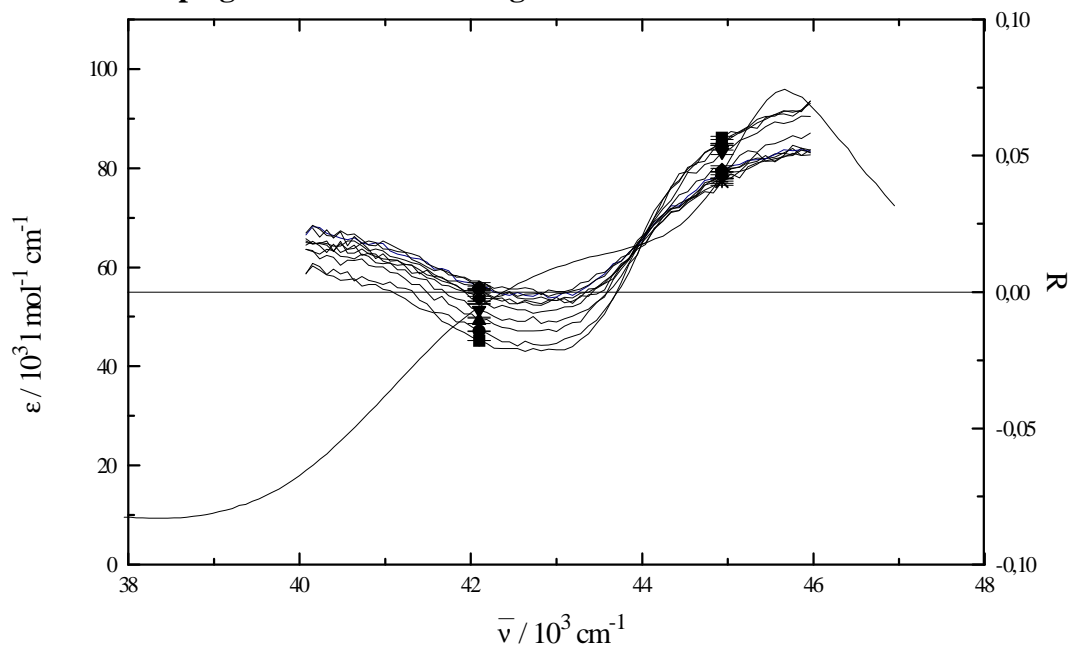


Abb. 71. Anisotropiegrade der Verbindung **5** im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1625
 $T=28^\circ\text{C}$ (■), $T=38^\circ\text{C}$ (●), $T=48^\circ\text{C}$ (▲), $T=58^\circ\text{C}$ (▼), $T=65^\circ\text{C}$ (◆), $T=68^\circ\text{C}$
 (+), $T=69^\circ\text{C}$ (X), $T=70^\circ\text{C}$ (*), $T=70.5^\circ\text{C}$ (●) und $T=71^\circ\text{C}$ (◆).

Tab. 52. Werte des Anisotropiegradminimums (R) und absolute Fehler (ΔR) von
 Verbindung **5** im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 42644 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695.
 (Klärpunkt $T=72.0^\circ\text{C}$, ermittelt bei einer anderen Messung mit gleicher
 Konzentration).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 42644 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 42644 \text{ cm}^{-1})$
28.0	-0.022	± 0.0014
38.0	-0.018	± 0.0008
48.0	-0.014	± 0.0009
58.0	-0.011	± 0.0019
65.0	-0.007	± 0.0004
68.0	-0.004	± 0.0009
69.0	-0.003	± 0.0020
70.0	-0.003	± 0.0004
70.5	-0.001	± 0.0007
71.0	-0.001	± 0.0018

Tab. 53. Werte des Anisotropiegradmaximums (R) und absolute Fehler (ΔR) von Verbindung **5** im Bereich der 1B_g -Bande bei $\bar{\nu} = 45662 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695. (Klärpunkt $T=72.0^\circ\text{C}$, ermittelt bei einer anderen Messung mit gleicher Konzentration).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 45662 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 45662 \text{ cm}^{-1})$
28.0	0.066	± 0.0041
38.0	0.065	± 0.0029
48.0	0.066	± 0.0019
58.0	0.062	± 0.0008
65.0	0.056	± 0.0010
68.0	0.051	± 0.0014
69.0	0.051	± 0.0019
70.0	0.049	± 0.0021
70.5	0.052	± 0.0046
71.0	0.050	± 0.0029

5.3.6. Anisotropiegrade der Verbindung 6

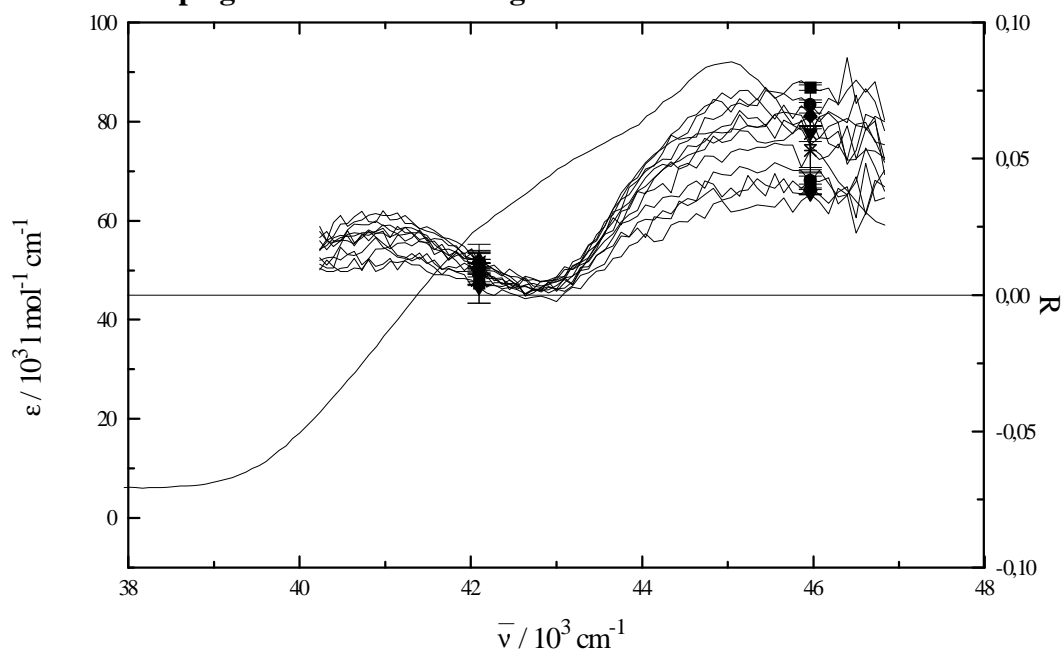


Abb. 72. Anisotropiegrade der Verbindung **6** im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1695
 $T=28^\circ\text{C}$ (■), $T=33^\circ\text{C}$ (●), $T=38^\circ\text{C}$ (▲), $T=43^\circ\text{C}$ (▼), $T=48^\circ\text{C}$ (◆), $T=53^\circ\text{C}$ (+),
 $T=58^\circ\text{C}$ (X), $T=65^\circ\text{C}$ (*), $T=68^\circ\text{C}$ (■), $T=70^\circ\text{C}$ (●), $T=71^\circ\text{C}$ (▲).

Tab. 54. Werte des Anisotropiegradminimums (R) und absolute Fehler (ΔR) von
 Verbindung **6** im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695.
 (Klärpunkt $T=72.75^\circ\text{C}$)

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1})$
28.0	0.005	± 0.002
33.0	0.005	± 0.002
38.0	0.003	± 0.001
43.0	0.002	± 0.006
48.0	0.002	± 0.002
53.0	0.003	± 0.002
58.0	0.005	± 0.001
65.0	0.003	± 0.004
68.0	0.002	± 0.007
70.0	0.001	± 0.003
71.0	0.002	± 0.003
72.0	0.000	± 0.005

Tab. 55. Werte des Anisotropiegradminimums (R) und absolute Fehler (ΔR) von Verbindung **6** im Bereich der 1B_g -Bande bei $\bar{\nu} = 45045 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695. (Klärpunkt $T=72.75^\circ\text{C}$)

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 45045 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 45045 \text{ cm}^{-1})$
28.0	0.072	± 0.001
33.0	0.067	± 0.003
38.0	0.069	± 0.000
43.0	0.063	± 0.004
48.0	0.060	± 0.007
53.0	0.061	± 0.003
58.0	0.057	± 0.003
65.0	0.052	± 0.001
68.0	0.044	± 0.004
70.0	0.039	± 0.006
71.0	0.036	± 0.002
72.0	0.031	± 0.001

5.3.7. Anisotropiegrade der Verbindung 7

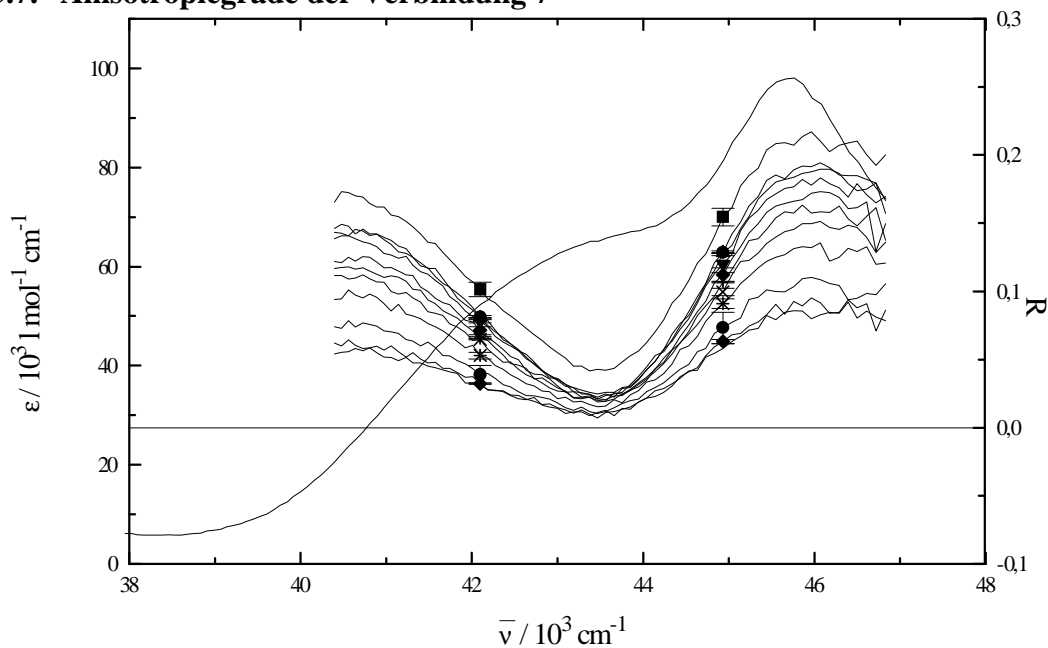


Abb. 73. Anisotropiegrade der Verbindung **7** im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1695
 $T=28^\circ\text{C}$ (■), $T=33^\circ\text{C}$ (●), $T=38^\circ\text{C}$ (▲), $T=43^\circ\text{C}$ (▼), $T=48^\circ\text{C}$ (◆), $T=53^\circ\text{C}$ (+),
 $T=58^\circ\text{C}$ (X), $T=63^\circ\text{C}$ (*), $T=68^\circ\text{C}$ (●) und $T=70^\circ\text{C}$ (◆).

Tab. 56. Werte des Anisotropiegradminimums (R) und absolute Fehler (ΔR) von
 Verbindung **7** im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 43478 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695.
 (Klärpunkt $T=72.0^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 43478 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 43478 \text{ cm}^{-1})$
28.0	0.043	± 0.007
33.0	0.021	± 0.000
38.0	0.025	± 0.002
43.0	0.022	± 0.002
48.0	0.020	± 0.002
53.0	0.021	± 0.001
58.0	0.019	± 0.001
65.0	0.015	± 0.006
68.0	0.010	± 0.011
70.0	0.011	± 0.005

Tab. 57. Werte des Anisotropiegradmaximums (R) und absolute Fehler (ΔR) von Verbindung **7** im Bereich der 1B_g -Bande bei $\bar{\nu} = 45767 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695. (Klärpunkt $T=72.0^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(\bar{\nu} = 45767 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (\bar{\nu} = 45767 \text{ cm}^{-1})$
28.0	0.207	± 0.001
33.0	0.189	± 0.003
38.0	0.184	± 0.005
43.0	0.177	± 0.006
48.0	0.166	± 0.005
53.0	0.158	± 0.005
58.0	0.146	± 0.002
65.0	0.131	± 0.002
68.0	0.103	± 0.001
70.0	0.092	± 0.004

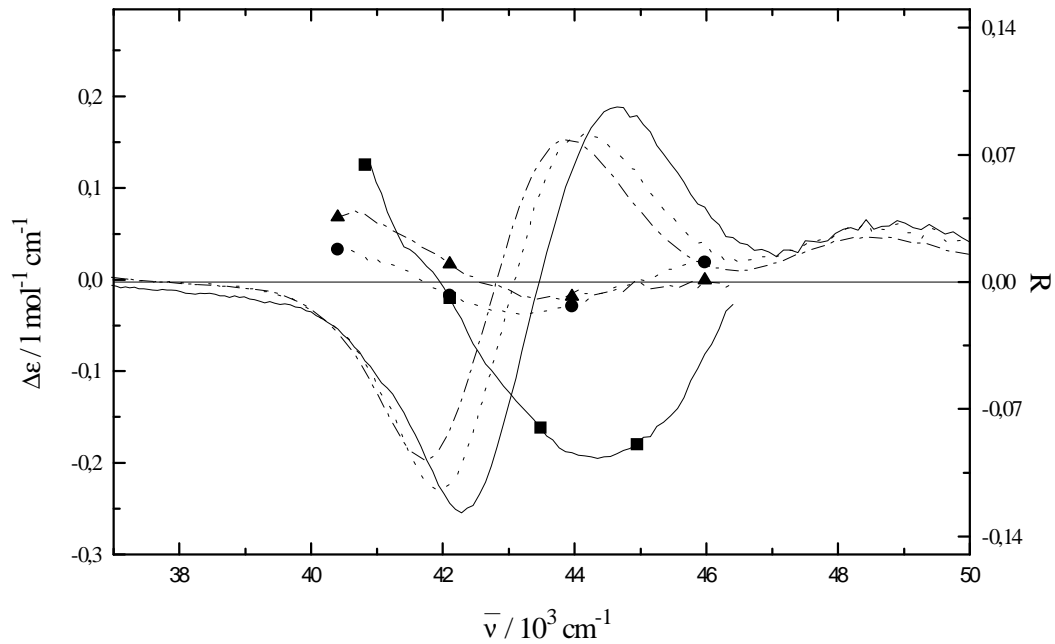


Abb. 74. Anisotropiegrade der offenen 1,1'-Binaphthyle *R-1* (—■—), *R-2* (---●---) und *R-3* (·-·-▲-·-·) bei $T=28^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695 sowie die CD-Spektren der offenen 1,1'-Binaphthyle *R-1* (——), *R-2* (-----) und *R-3* (·-·-·-·) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695.

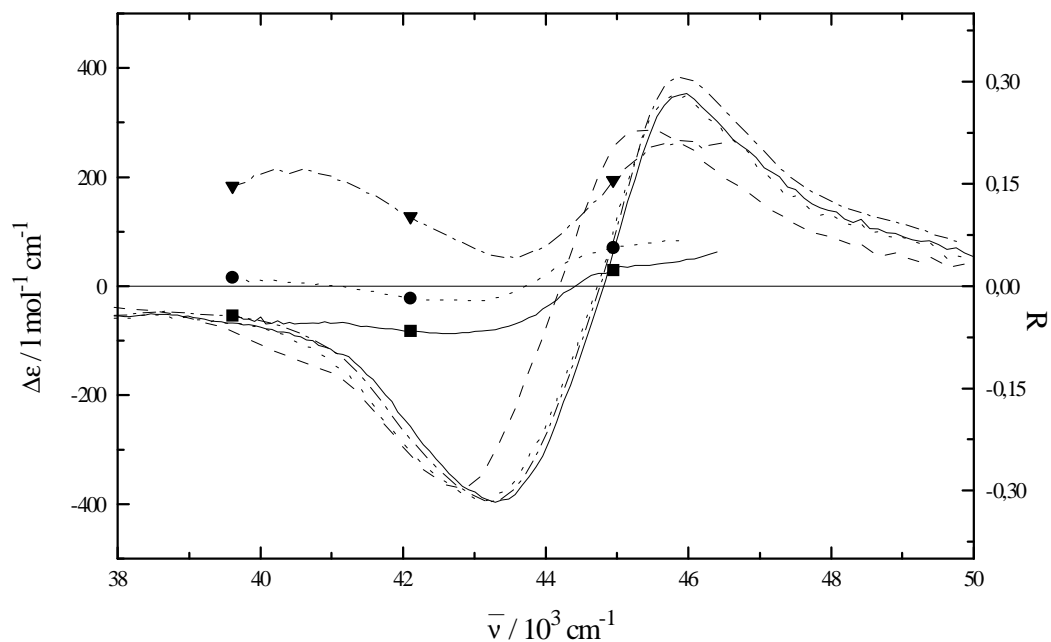


Abb. 75. Anisotropiegrade der geschlossenen 1,1'-Binaphthyle *R-4* (—■—), *R-5* (---●---), *R-6* (—▲—) und *R-7* (·-·-▼-·-·) bei $T=28^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695 sowie die CD-Spektren der geschlossenen 1,1'-Binaphthyle *R-4* (——), *R-5* (-----), *R-6* (——) und *R-7* (·-·-·-·) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695.

4.3.8. Auftragung der Anisotropiegradwerte von 4 und 7 in der R1R2-Ebene

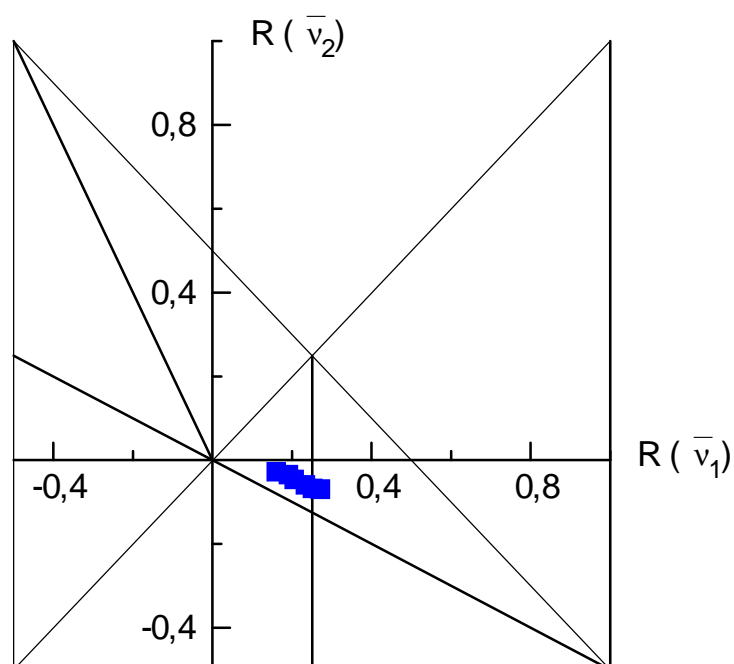


Abb. 76. Anisotropiegrade $R(\bar{\nu}_2)$ in Abhängigkeit von $R(\bar{\nu}_1)$ der Verbindung **4** für verschiedene Temperaturen zur Zuordnung der elektrischen Dipolübergangsmomentrichtungen bezüglich der x_i^* -Achsen einer reinpolarisierten (1L_a) und einer gemischt polarisierten (A-A) Bande bei $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$.

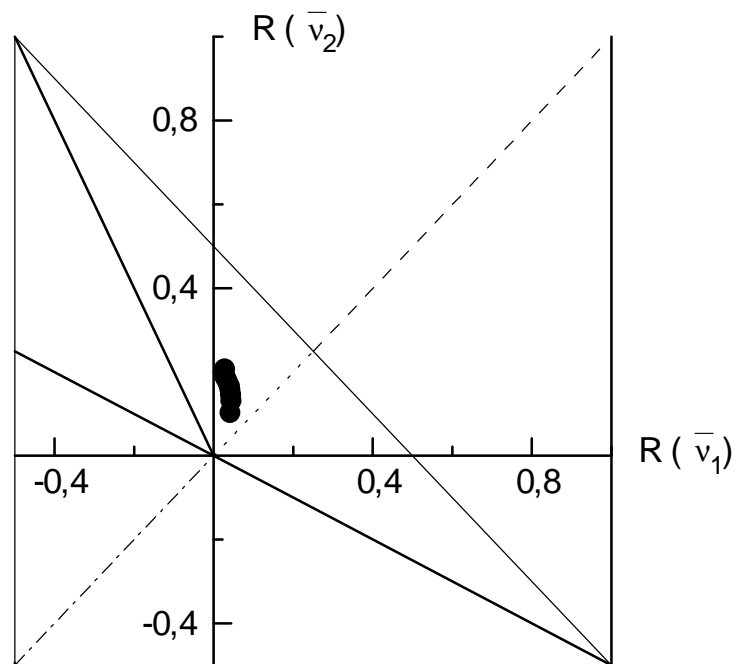


Abb. 77. Anisotropiegrade $R(\bar{\nu}_2)$ in Abhängigkeit von $R(\bar{\nu}_1)$ der Verbindung **7** für verschiedene Temperaturen zur Zuordnung der elektrischen Dipolübergangsmomentrichtungen bezüglich der x_i^* -Achsen einer reinpolarisierten (1L_a) und einer reinpolarisierten polarisierten (A-B) Bande bei $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$.

4.3.9. Anisotropiegrade des 2-Hydroxy-naphthalins

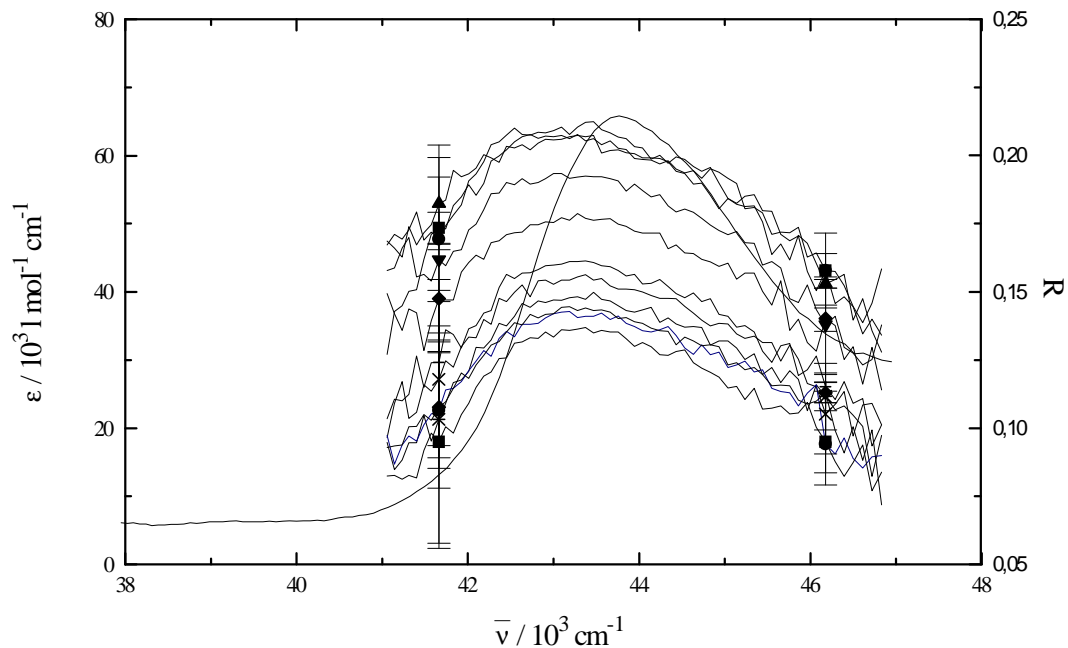


Abb. 78. Anisotropiegrade der Verbindung 2-Hydroxy-naphthalins im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1695 $T=33^\circ\text{C}$ (■), $T=38^\circ\text{C}$ (●), $T=48^\circ\text{C}$ (▲), $T=58^\circ\text{C}$ (▼), $T=65^\circ\text{C}$ (◆), $T=68^\circ\text{C}$ (+), $T=69^\circ\text{C}$ (X), $T=70^\circ\text{C}$ (*), $T=71^\circ\text{C}$ (●), $T=71.5^\circ\text{C}$ (◆) und $T=72^\circ\text{C}$ (■).

Tab. 58. Werte des Anisotropiegradmaximums (R) und absolute Fehler (ΔR) des 2-Hydroxy-naphthalins im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 43764 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695 (Klärpunkt $T=73.75^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(43764 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (43764 \text{ cm}^{-1})$
33.0	0.203	± 0.0288
38.0	0.207	± 0.0043
48.0	0.202	± 0.0104
58.0	0.191	± 0.0006
65.0	0.175	± 0.0020
68.0	0.158	± 0.0048
69.0	0.151	± 0.0024
70.0	0.145	± 0.0036
71.0	0.141	± 0.0071
71.5	0.140	± 0.0027
72.0	0.141	± 0.0077

4.3.10. Anisotropiegrade des Naphthalins

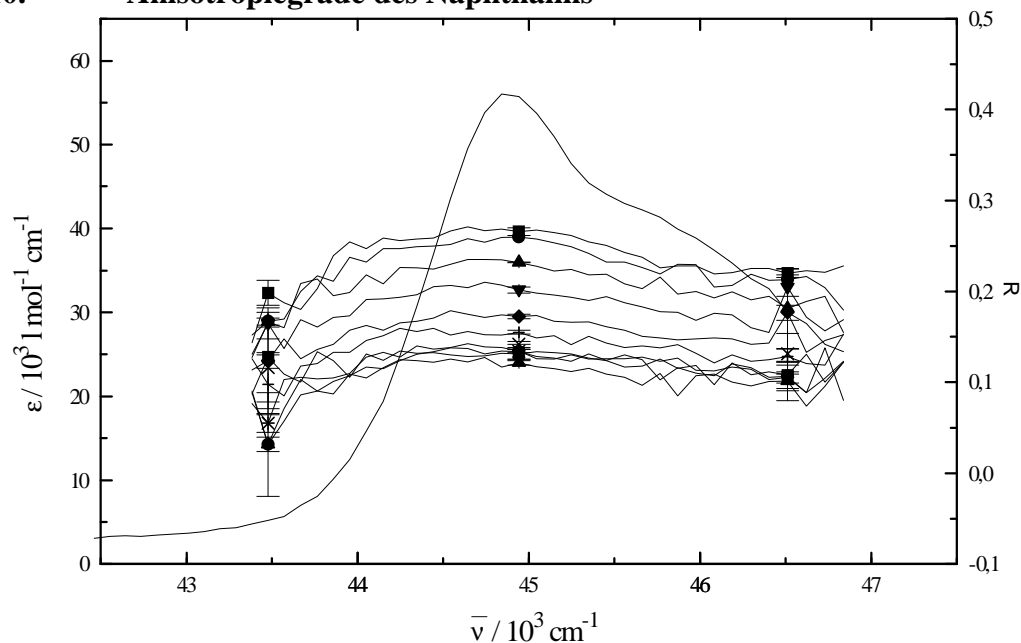


Abb. 79. Anisotropiegrade der Verbindung Naphthalin im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1695 $T=33^\circ\text{C}$ (■), $T=38^\circ\text{C}$ (●), $T=48^\circ\text{C}$ (▲), $T=58^\circ\text{C}$ (▼), $T=65^\circ\text{C}$ (◆), $T=68^\circ\text{C}$ (+), $T=69^\circ\text{C}$ (X), $T=70^\circ\text{C}$ (*), $T=71^\circ\text{C}$ (■), $T=72^\circ\text{C}$ (●), $T=72.5^\circ\text{C}$ (▲).

Tab. 59. Werte des Anisotropiegradmaximums (R) und absolute Fehler (ΔR) des Naphthalins im Bereich der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 44843 \text{ cm}^{-1}$ in ZLI-1695 (Klärpunkt $T=73^\circ\text{C}$).

$T/^\circ\text{C}$	$R(44843 \text{ cm}^{-1})$	$\Delta R (44843 \text{ cm}^{-1})$
33.0	0.269	± 0.0024
38.0	0.260	± 0.0016
48.0	0.234	± 0.0018
58.0	0.207	± 0.0057
65.0	0.174	± 0.0037
68.0	0.152	± 0.0053
69.0	0.143	± 0.0005
70.0	0.138	± 0.0021
71.0	0.132	± 0.0042
72.0	0.134	± 0.0058
72.5	0.116	± 0.0115

5.4. Saupsche Ordnungsparameter und Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors der 1,1'-Binaphthyle in ZLI-1695 [92]

Unter Annahme von C_2 -Symmetrie kann der Ordnungstensor g_{ii33}^* sowie die Lage des Hauptachsensystems x_i^* für die 1,1'-Binaphthyle **1** und **3** bis **7** bestimmt werden. Notwendig ist dafür die Kenntnis der Quadrupolaufspaltungen, die aus $^2\text{H-NMR}$ -Experimenten temperaturabhängig erhalten werden [92], sowie die Information über der Molekülgeometrie der 1,1'-Binaphthyle. Für letzteres sind Röntgenstrukturdaten [74-78,80,81] sowie AM1-Daten benutzt worden. Für eine ausführliche Darstellung der Auswertung und die Begründung für die Verwendung der jeweiligen Molekülgeometrie sei auf die Dissertation von I. Kiesewalter [92] verwiesen. Die Verbindung **2** konnte nicht mittels $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden, da die Löslichkeit in ZLI-1695 zu gering ist. Für eine Messung ist es üblich 2-3 Gewichtsprozent Dotierstoff einzuwiegen, was bei **2** nicht annähernd erreicht werden kann. Prinzipiell besteht bei diesem Verfahren die Möglichkeit, daß die Molekülgeometrie in Lösung abweicht von der im Festkörper oder für die Gasphase mit AM1 ermittelten Geometrie. Bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen kann es, bedingt durch die freie Drehbarkeit um die Naphthyl-Naphthyl-Bindung, zu starken Abweichungen in dem Winkel θ zwischen den mittleren Naphthylebenen kommen. Ein Hinweis hierfür ist der Unterschied in θ bei den unverbrückten 1,1'-Binaphthylen **1** und **3** bis **7** zwischen Röntgenstruktur und AM1-Rechnung in der Gasphase (siehe hierzu auch Kap. 5.1.). In Abbildung 80. sind die Ordnungsparameter S^* und D^* für die Verbindungen **1** und $\mathbf{3}$ bis $\mathbf{7}$ ZLI-1695 dargestellt. Die durchgezogenen Kurven stellen δ -Kurven $D^* = f(S^*; \delta)$ von Luckhurst et al. da: $\mathbf{1}(\delta=0.50)$, $\mathbf{3}(\delta=0.55)$, $\mathbf{4}(\delta=0.95)$, $\mathbf{5}(\delta=1.0)$, $\mathbf{6}(\delta=1.20)$, $\mathbf{7}(\delta=0.85)$. Abbildung 81. zeigt die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in Bezug auf das Molekülgerüst für die Verbindungen **1** und $\mathbf{3}$ bis $\mathbf{7}$. Für die Darstellung der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug zum Molekülgerüst wird für alle untersuchten 1,1'-Binaphthyle ein einheitliches molekülfestes Koordinatensystem eingeführt, das durch das Molekülgerüst folgendermaßen festgelegt ist: Die x_3 -Achse liegt entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindung. Die x_1 -Achse liegt entlang der C_2 -Symmetrieachse und ist so orientiert, daß sie aus der Zeichenebene heraus zeigt. Bei der Abbildung ist angegeben, um welchen Winkel die Orientierungsachse x_3^* bei **1** und $\mathbf{3}$ bis $\mathbf{6}$ bzw. die Achse x_2^* bei **7** in bezug auf die

molekülfeste x_3 -Achse in der Ebene senkrecht zur C_2 -Symmetrieachse, also um die x_1 -Achse, gedreht ist [92].

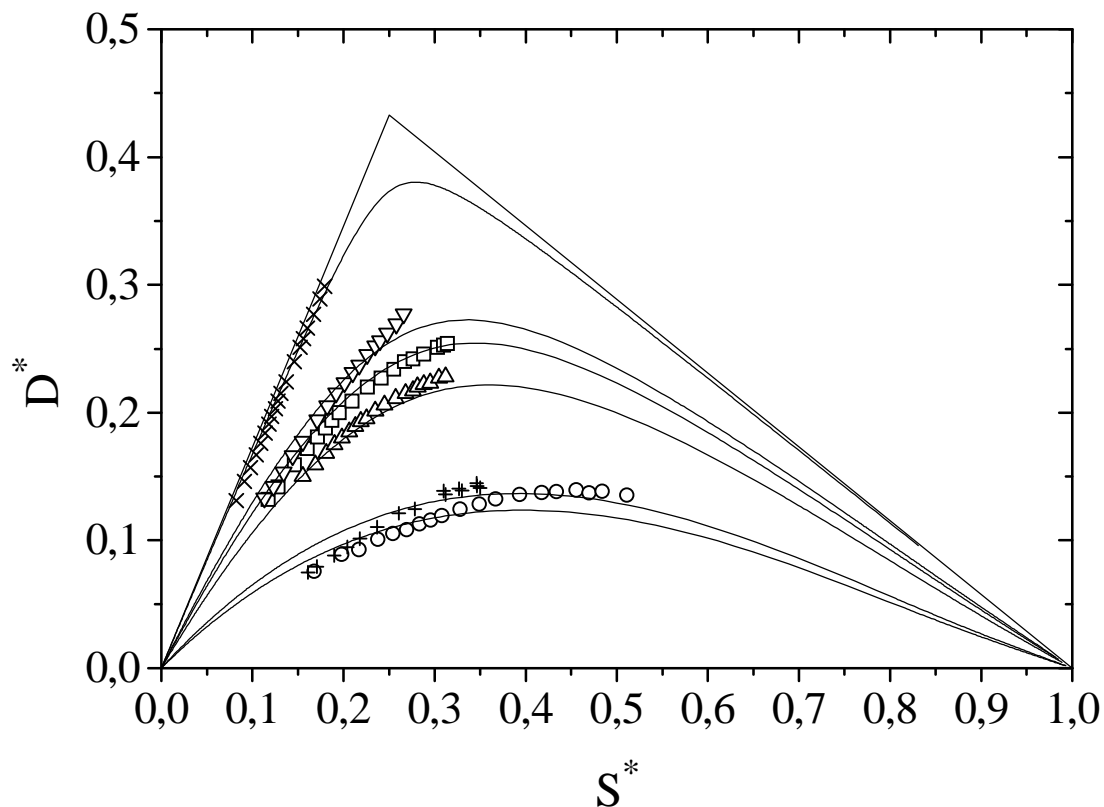


Abb. 80. Die Ordnungsparameter S^* und D^* für die Verbindungen **1**(o), **3**(+), **4**(□), **5**(∇), **6**(×) und **7**(Δ) in ZLI-1695 bestimmt mit Hilfe der ^2H -NMR-Spektroskopie. Die durchgezogenen Kurven stellen δ -Kurven ($D^* = f(S^*; \delta)$) von Luckhurst et al. da: **1**($\delta=0.50$), **3**($\delta=0.55$), **4**($\delta=0.95$), **5**($\delta=1.0$), **6**($\delta=1.20$), **7**($\delta=0.85$).

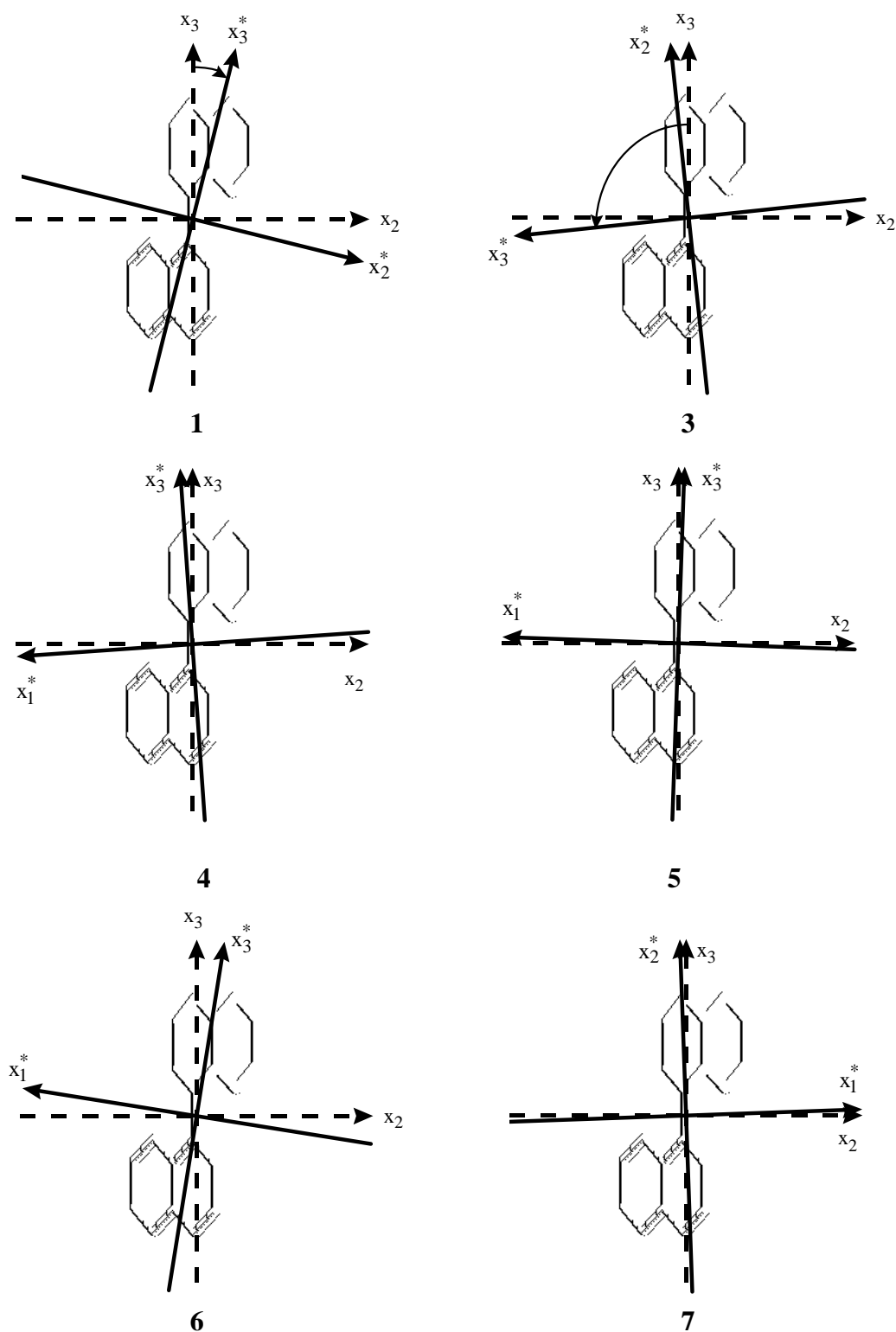


Abb.81. Darstellung der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug zum Molekülgerüst aus dem $^2\text{H-NMR}$ für die Verbindungen **1** und **3** bis **7** [92]. Drehung der x_3^* -Achse um die x_1 -Achse: -14° bei **1**, $+96^\circ$ bei **3**, $+4^\circ$ bei **4**, -1° bei **5**, -9° bei **6**. Drehung der x_2^* -Achse um die x_1 -Achse: $+1^\circ$ bei **7**. Die gezeigte Orientierung bei **3** ist fraglich, da sie im Widerspruch zu den Ergebnissen der anisotropen UV-Spektroskopie steht.

5.5. Tensorkoordinaten der 1,1'-Binaphthyle aus der polarisierten UV-Spektroskopie

Mit Gleichung (103) kann der Anisotropiegrad R als lineare Funktion der Ordnungsparameter S^* und D^* geschrieben werden:

$$R = \frac{1}{2}(3q_{33}^* - 1)S^* + \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^* - q_{11}^*)D^* \quad (103)$$

Mißt man den Anisotropiegrad R temperaturabhängig und liegen zusätzlich die Ordnungsparameter S^* und D^* ebenfalls temperaturabhängig vor, so kann man diese experimentellen Daten dazu verwenden die Tensorkoordinaten q_{ii}^* bzw. ϵ_{ii}^* bei Kenntnis von ϵ zu bestimmen. Das Verfahren der Tensorkoordinatenzerlegung mit Hilfe einer multiplen Regression ist in den Dissertationen von B. Schultheis [93] und J. Brechtel [94] beschrieben und wurde hier auf die 1,1'-Binaphthyle angewandt. Die Ordnungsparameter S^* und D^* wurden mit Hilfe der ^2H -NMR-Spektroskopie von I. Kiesevalter [92] ermittelt. Da die Messungen der polarisierten UV-Spektroskopie und die Messungen der ^2H -NMR-Spektroskopie leicht unterschiedliche Klärpunkte aufweisen und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden, werden die Ordnungsparameter S^* und D^* für die Temperaturen der polarisierten UV-Messungen mittels Interpolation aus denen der ^2H -NMR-Spektroskopie gewonnen.

5.5.1. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 1

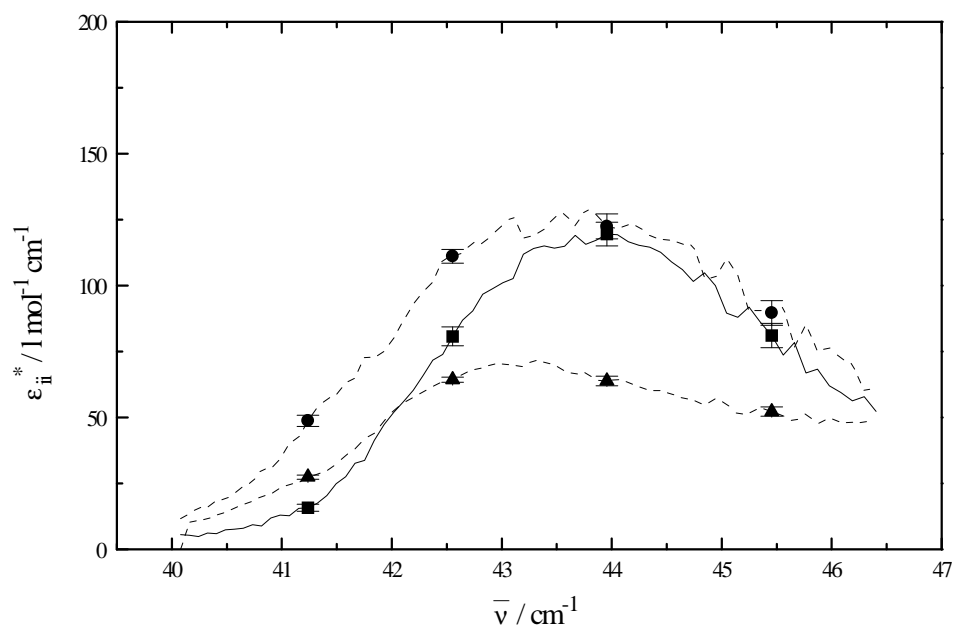


Abb. 82. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung 1. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (---●---) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Tab. 60. Ordnungsparameter der Verbindung 1 als Funktion der reduzierten Temperatur interpoliert anhand experimenteller Ordnungsparameter aus der ^2H -NMR-Spektroskopie (Klärpunkt: $T_{\text{NMR}}=66.35^\circ\text{C}$). Die Spalte 1 gibt die im UV-Spektrometer gemessenen absoluten Temperaturen der polarisierten UV-Spektren wieder. Die ^2H -NMR-Daten beziehen sich auf eine AM1-Geometrie (siehe Kap. 5.1.).

T/°C	T*	S*	D*
33.6	0.88875	0.505	0.136
38.9	0.90410	0.475	0.137
44.2	0.91946	0.444	0.138
49.4	0.93452	0.410	0.167
54.7	0.94988	0.372	0.133
59.9	0.96494	0.329	0.124
64.1	0.97711	0.289	0.114
67.3	0.98638	0.249	0.104
70.4	0.99536	0.196	0.088

5.5.2. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 4

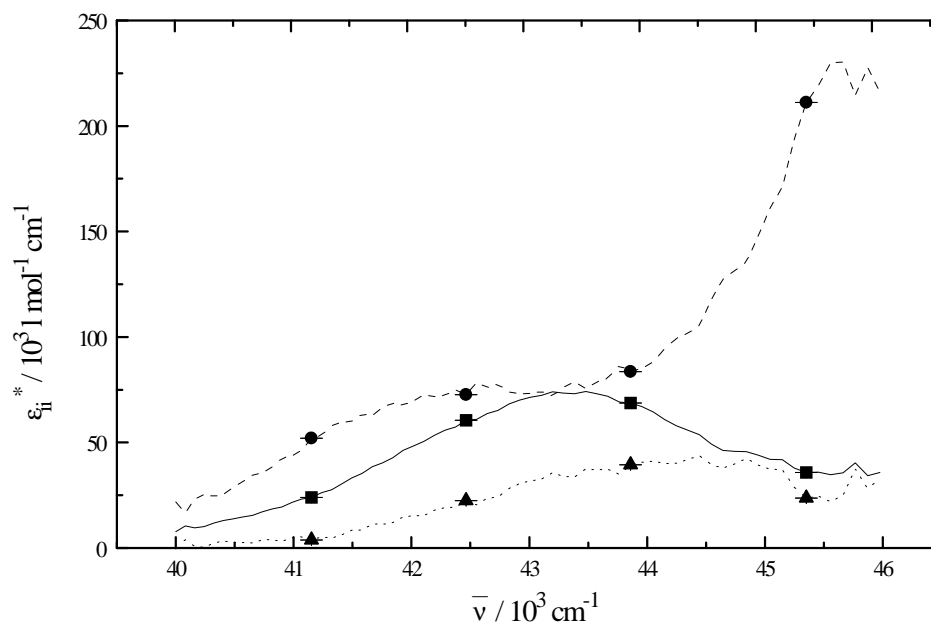


Abb. 83 a. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung 4. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (—●—) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Tab. 61 a. Ordnungsparameter der Verbindung 4 als Funktion der reduzierten Temperatur interpoliert anhand experimenteller Ordnungsparameter aus der ^2H -NMR-Spektroskopie (Klärpunkt: $T_{\text{NMR}}=68.9^\circ\text{C}$). Die Spalte 1 gibt die im UV-Spektrometer gemessenen absoluten Temperaturen der polarisierten UV-Spektren wieder. Die ^2H -NMR-Daten beziehen sich auf eine RSA-Struktur (siehe Kap. 5.1.).

$T/^\circ\text{C}$	T^*	S^*	D^*
33.6	0.88875	0.307	0.252
38.9	0.90410	0.291	0.248
44.2	0.91946	0.274	0.242
49.4	0.93452	0.256	0.235
54.7	0.94988	0.236	0.225
59.9	0.96494	0.212	0.211
64.1	0.97711	0.187	0.195
67.3	0.98638	0.162	0.175

Es existieren für Verbindung **4** zwei unabhängige Serien temperaturabhängiger ^2H -NMR-Messungen. Mit der zweiten Serie temperaturabhängiger ^2H -NMR-Daten wurden ebenfalls die Tensorkoordinaten ε_{ii}^* bestimmt, unter Verwendung der selben temperaturabhängigen polarisierten UV-Spektren wie in Tabelle 61 a. und Abbildung 83 a..

Tab. 61 b. Ordnungsparameter der Verbindung **4** als Funktion der reduzierten Temperatur interpoliert anhand experimenteller Ordnungsparameter aus der ^2H -NMR-Spektroskopie (Klärpunkt: $T_{\text{NMR}}=67.8^\circ\text{C}$). Die Spalte 1 gibt die im UV-Spektrometer gemessenen absoluten Temperaturen der polarisierten UV-Spektren wieder. Die ^2H -NMR-Daten beziehen sich auf eine RSA-Struktur.

T/ $^\circ\text{C}$	T^*	S^*	D^*
33.6	0.88875	0.310	0.253
38.9	0.90410	0.295	0.248
44.2	0.91946	0.278	0.243
49.4	0.93452	0.259	0.236
54.7	0.94988	0.239	0.226
59.9	0.96494	0.215	0.213
64.1	0.97711	0.190	0.196
67.3	0.98638	0.166	0.177

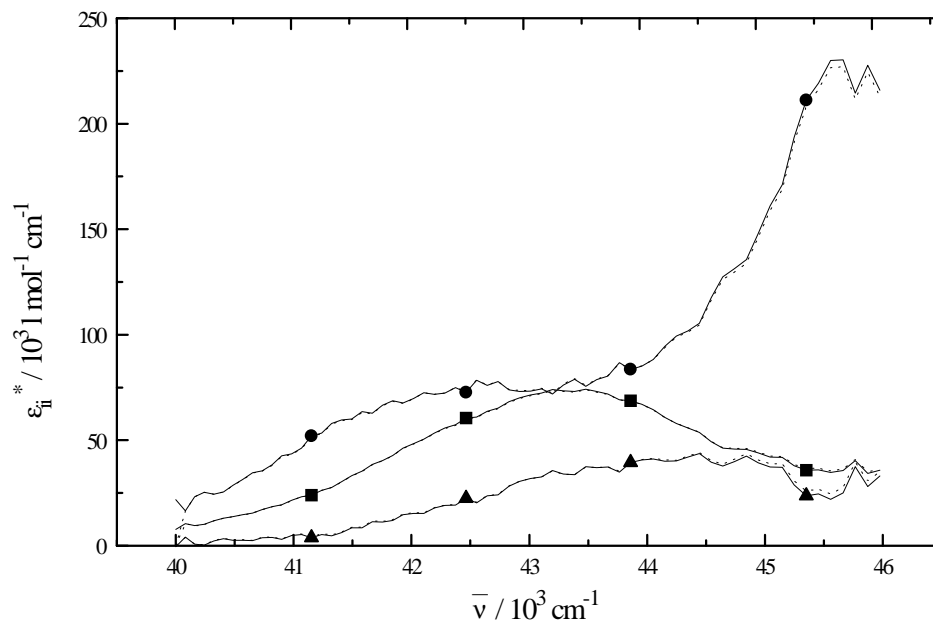


Abb. 83 b. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung **4** für zwei Serien unabhängiger ^2H -NMR-Messungen: ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (—●—) und ϵ_{33}^* (—▲—) beziehen sich auf die Daten aus Tabelle 81 a., ϵ_{11}^* (---■---), ϵ_{22}^* (---●---) und ϵ_{33}^* (---▲---) beziehen sich auf die Daten aus Tabelle 81 b..

5.5.3. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 5

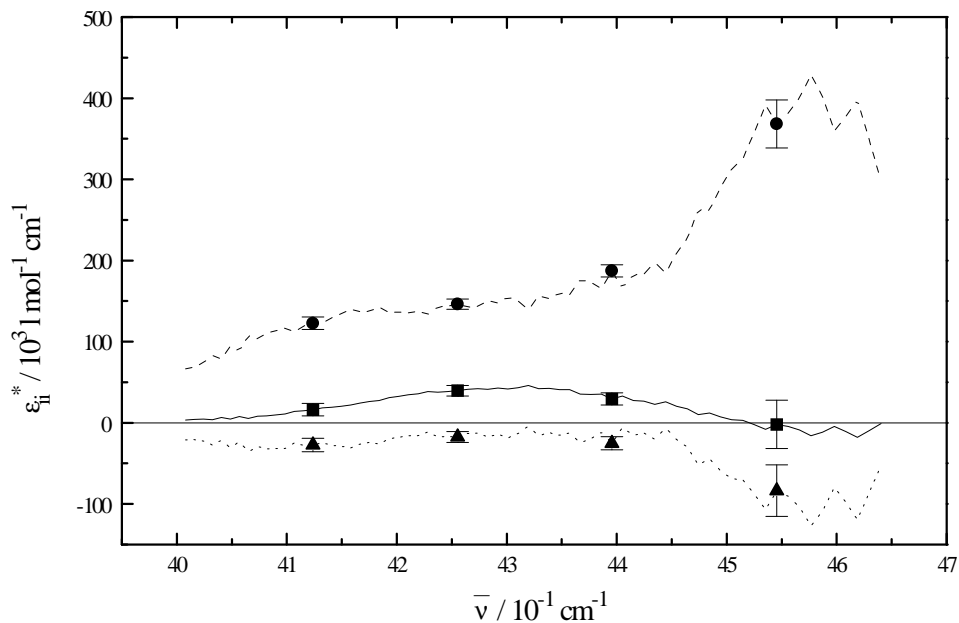


Abb. 84. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung **5**. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (---●---) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Tab. 62. Ordnungsparameter der Verbindung **5** als Funktion der reduzierten Temperatur interpoliert anhand experimenteller Ordnungsparameter aus der ^2H -NMR-Spektroskopie (Klärpunkt: $T_{\text{NMR}}=68.6^\circ\text{C}$). Die Spalte 1 gibt die im UV-Spektrometer gemessenen absoluten Temperaturen der polarisierten UV-Spektren wieder. Die ^2H -NMR-Daten beziehen sich auf eine RSA-Struktur (siehe Kap. 5.1.).

T/°C	T*	S*	D*
38.0	0.90149	0.253	0.265
48.0	0.93047	0.230	0.248
58.0	0.95944	0.201	0.223
65.0	0.97972	0.169	0.192
68.0	0.98841	0.145	0.167
69.0	0.99131	0.136	0.156
70.0	0.99421	0.126	0.145
70.5	0.99565	0.122	0.141
71.0	0.99710	0.117	0.137

Hier ist zu beachten, daß aufgrund einer linearen Abhängigkeit zwischen S^* und D^* die multiple Regression zu keinem physikalisch sinnvollen Ergebnis führt.

5.5.4. Die Tensorkoordinaten der Verbindung 7

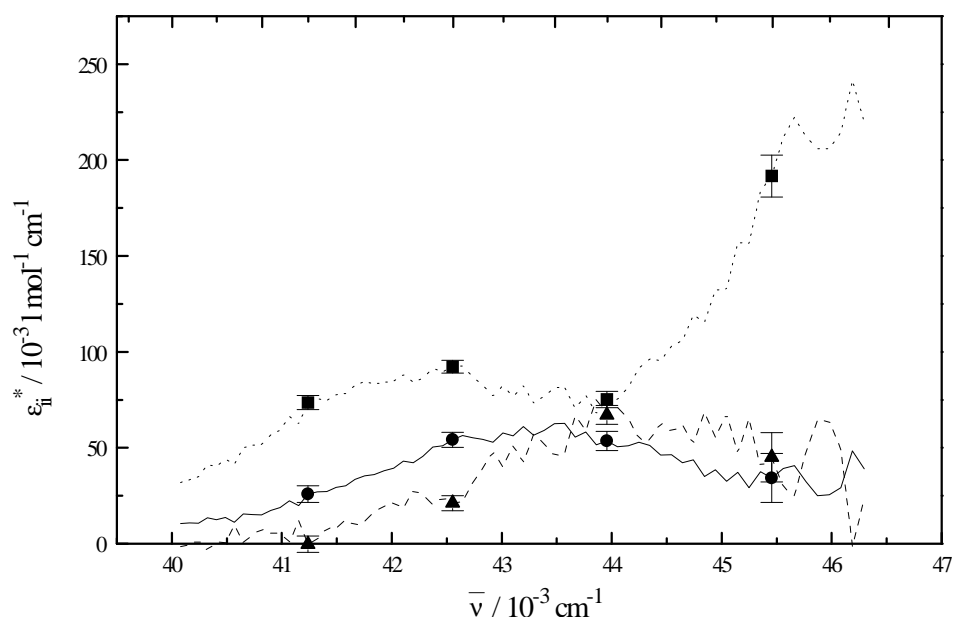


Abb. 85. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung **7**. ϵ_{11}^* (—●—), ϵ_{22}^* (---▲---) und ϵ_{33}^* (---■---).

Tab. 63. Ordnungsparameter der Verbindung **7** als Funktion der reduzierten Temperatur interpoliert anhand experimenteller Ordnungsparameter aus der ^2H -NMR-Spektroskopie (Klärpunkt: $T_{\text{NMR}}=68.6^\circ\text{C}$). Die Spalte 1 gibt die im UV-Spektrometer gemessenen absoluten Temperaturen der polarisierten UV-Spektren wieder. Die ^2H -NMR-Daten beziehen sich auf eine AM1-Struktur (siehe Kap. 5.1.).

$T/^\circ\text{C}$	T^*	S^*	D^*
38.0	0.90280	0.294	0.223
43.0	0.91731	0.282	0.220
48.0	0.93182	0.268	0.215
53.0	0.94632	0.252	0.209
58.0	0.96083	0.233	0.200
63.0	0.97534	0.206	0.185
68.0	0.98985	0.164	0.156

5.5.5. Die Tensorkoordinaten des 2-Hydroxy-naphthalins

2-Hydroxy-Naphtalin besitzt im Bereich der 1B_u -Bande nur einen elektronischen Übergang und ist reinpolarisiert wofür der experimentell gefundene konstante Anisotropiegrad in Abbildung 78. spricht. Der Übergang sollte in der Naphthylebene polarisiert sein und einen Winkel mit der langen Naphthylachse bilden. Demzufolge kann aus den Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* bzw. aus den q_{ii}^* sofort auf die Lage des elektrischen Dipolübergangsmomentes $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n,m}$ im 2-Hydroxy-Naphtalin geschlossen werden. Aus der 2H -NMR-Spektroskopie ist die Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors sowie die Ordnungsparameter S^* und D^* bekannt. Die x_3^* -Achse liegt entlang der langen Naphthylachse und die x_2^* -Achse entlang der kurzen Naphthyl-Achse. Die x_1^* -Achse steht senkrecht auf der Aromatenebene.

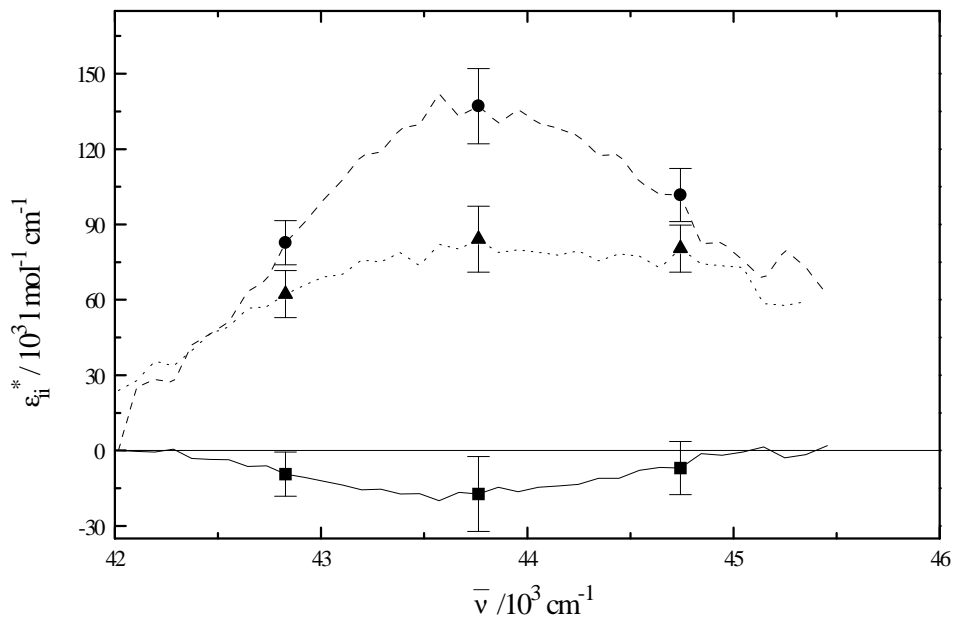


Abb. 86. Tensorkoordinaten des 2-Hydroxy-naphthalin: ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (—●—) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Tab. 64. Ordnungsparameter des 2-Hydroxy-naphthalins als Funktion der reduzierten Temperatur interpoliert anhand experimenteller Ordnungsparameter aus der ^2H -NMR-Spektroskopie (Klärpunkt: $T_{\text{NMR}}=71.8^\circ\text{C}$). Die Spalte 1 gibt die im UV-Spektrometer gemessenen absoluten Temperaturen der polarisierten UV-Spektren wieder. Die ^2H -NMR-Daten beziehen sich auf idealisierte Geometriedaten [92].

$T/^\circ\text{C}$	T^*	S^*	D^*
33.0	0.88241	0.328	0.261
48.0	0.92564	0.290	0.250
58.0	0.95446	0.260	0.236
65.0	0.97464	0.232	0.219
68.0	0.98328	0.214	0.206
69.0	0.98617	0.207	0.201
70.0	0.98905	0.198	0.194
71.0	0.99193	0.188	0.186

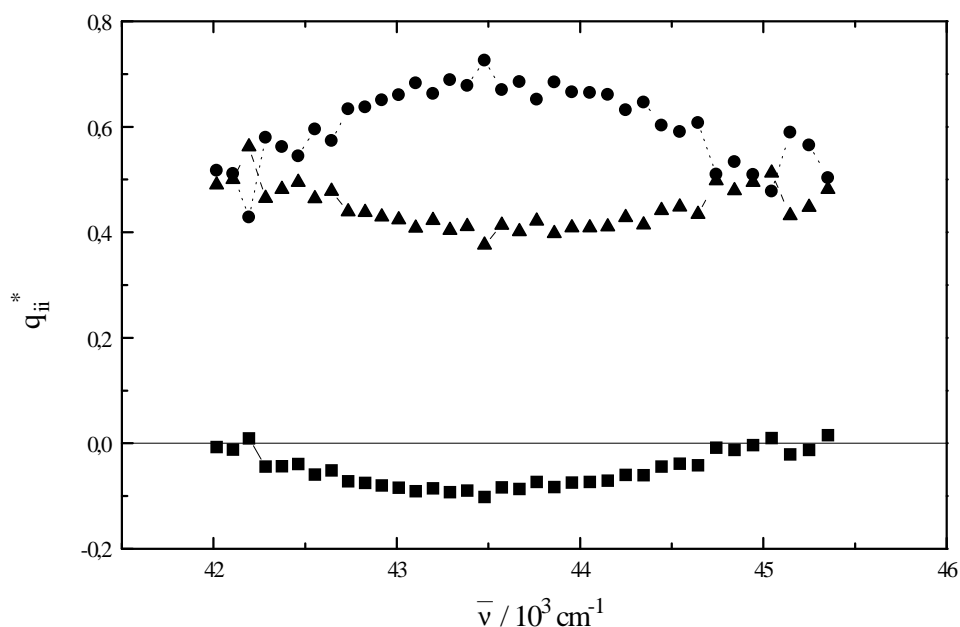


Abb. 87. q_{ii}^* des 2-Hydroxy-naphthalin: q_{11}^* (—■—), q_{22}^* (---●---) und q_{33}^* (---▲---).

Mit Hilfe der Beziehung $q_{33}^* = \cos^2(\beta)$ kann der Winkel β zwischen der x_3^* -Achse und dem elektrischen Dipolübergangsmoment $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^{n,m}$ ermittelt werden. Die Analyse ergibt für

$q_{33}^* = 0.413$ $\beta = 50^\circ$. Rechnungen von Fleischhauer et al. [102] am 2-Hydroxy-naphthalin ergeben, daß der Winkel zwischen der langen Naphthylachse und dem elektrisch erlaubten Dipolübergangsmoment in der 1B_b -Bande 15° beträgt.

5.5.6. Die Tensorkoordinaten des Naphthalins

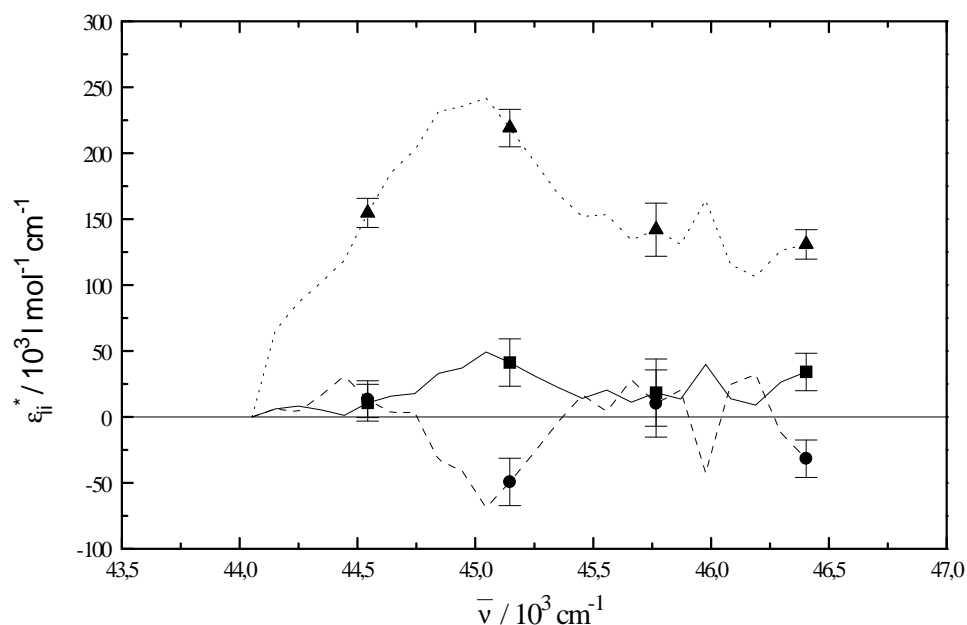


Abb. 88. Tensorkoordinaten des Naphthalin: ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (—●—) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Tab. 65. Ordnungsparameter des Naphthalins als Funktion der reduzierten Temperatur interpoliert anhand experimenteller Ordnungsparameter aus der ^2H -NMR-Spektroskopie (Klärpunkt: $T_{\text{NMR}}=66.4^\circ\text{C}$). Die Spalte 1 gibt die im UV-Spektrometer gemessenen absoluten Temperaturen der polarisierten UV-Spektren wieder. Die ^2H -NMR-Daten beziehen sich auf idealisierte Geometriedaten [92].

T/°C	T*	S*	D*
33.0	0.88989	0.315	0.215
48.0	0.92778	0.285	0.204
58.0	0.95667	0.248	0.187
68.0	0.98556	0.192	0.155
69.0	0.98844	0.184	0.149
70.0	0.99133	0.172	0.141

5.5.7. Berechnung der Anisotropiegrade der verbrückten 1,1'-Binaphthyle mit Hilfe der Exziton- Theorie im Hauptachsensystem des Absorptionstensors x_i^+

Die Hauptachsen der verbrückten 1,1'-Binaphthyle **1** bis **4**, sowie die Ordnungsparameter S^* und D^* sind mit Hilfe der $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt worden [92]. Aus den Anpassungen der CD- bzw. UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ sind die $\Delta\varepsilon^\alpha$ - und $\Delta\varepsilon^\beta$ -Kurven bzw. ε^α - und ε^β -Kurven sowie der Winkel ϑ zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^n$ der einzelnen Gruppen m und n bekannt. Außerdem ist noch der Winkel θ zwischen den mittleren Naphthylebenen aus Röntgenstrukturdaten bekannt. Zusätzlich wird angenommen, daß die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^n$ einen Winkel α mit der langen Naphthylachse einschließen. Die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^\alpha$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^\beta$ der verbrückten 1,1'-Binaphthyle können im Hauptachsensystem des Absorptionstensors x_i^+ formuliert werden. Für die Berechnung der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^\alpha$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^\beta$ im Hauptachsensystem von **4** wurde der Winkel, den die Naphthyl-Naphthyl-Achse mit der x_3^+ einschließt vernachlässigt. Bei **4** betrug dieser Winkel $+4^\circ$, bei **5** -1° und bei **7** $+1^\circ$ [92]. Der Winkel θ wurde so definiert, daß er eine positive Drehung um die x_3^+ -Achse und damit um die Naphthyl-Naphthyl-Achse beschreibt.

$$\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^\alpha = \sqrt{\frac{D_{n,m}^{\text{NK}}}{2}} \begin{pmatrix} -2 \sin(\theta/2) \cos(\alpha) \\ 0 \\ 2 \sin(\alpha) \end{pmatrix} \quad (104)$$

$$\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^\beta = \sqrt{\frac{D_{n,m}^{\text{NK}}}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -2 \cos(\theta/2) \cos(\alpha) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (105)$$

Daraus ergeben sich die Diagonalelemente D_{ii}^* des elektrischen Dipolübergangsmomententensors im Hauptachsensystem des Ordnungstensors.

$$D_{11}^{*\alpha} = D_{n,m}^{NK} 2 \sin^2(\theta/2) \cos^2(\alpha) \quad (106)$$

$$D_{22}^{*\beta} = D_{n,m}^{NK} 2 \cos^2(\theta/2) \cos^2(\alpha) \quad (107)$$

$$D_{33}^{*\alpha} = D_{n,m}^{NK} 2 \sin^2(\alpha) \quad (108)$$

Da die spektrale Lage der Exziton-Übergänge α und β bekannt ist und man für die Wellenlängenabhängigkeit der α - und β -Bande im UV schreiben kann:

$$\bar{\nu}^{\alpha,\beta} = \bar{\nu} \mp \Delta E_{NK}^{n,m} + \Delta \bar{\nu}_s, \quad (109)$$

können letztendlich unter Verwendung des UV-Spektrums des 2-Hydroxy-naphthalins in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ als Bandenform, damit die Tensorkoordinaten $q_{ii}^*(\bar{\nu})$ berechnet werden und somit der Anisotropiegrad R .

$$R(\bar{\nu}, T) = \frac{1}{2} (3q_{33}^*(\bar{\nu}) - 1) S^*(T) + \frac{\sqrt{3}}{2} (q_{22}^*(\bar{\nu}) - q_{11}^*(\bar{\nu})) D^*(T) \quad (110)$$

Da keine experimentellen Informationen aus Anisotropiegradmessungen und $^2\text{H-NMR}$ -Experimenten bezüglich des 2-Hydroxy-naphthalins über den Winkel α existieren, wurde versucht durch Vorgabe eines festen Winkel θ (aus der Röntgenstruktur von **4** entnommen) den Anisotropiegrad von **4** bei $T=33.6^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 den optimalen Winkel α zu ermitteln.

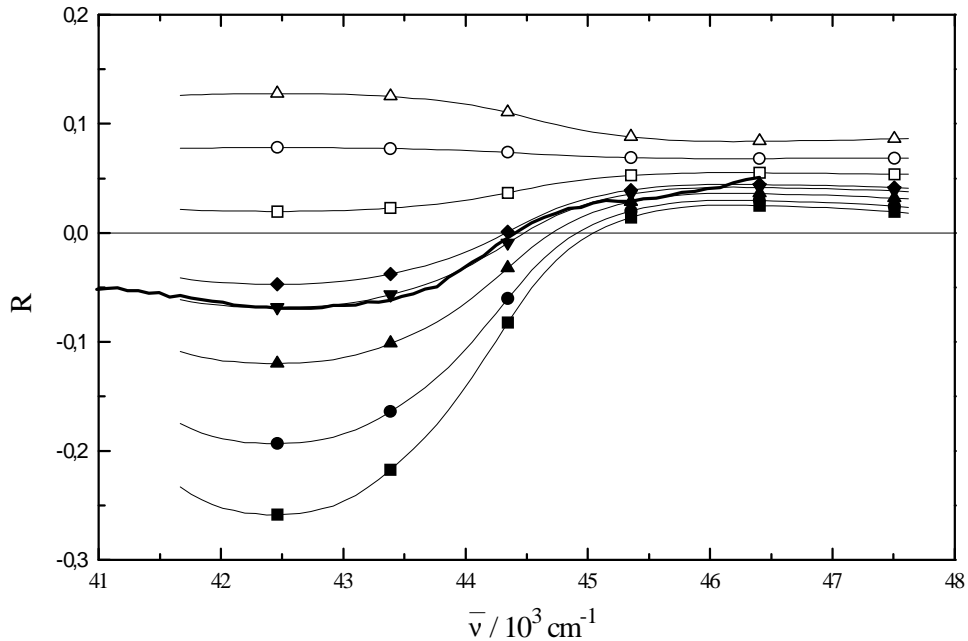


Abb. 89. Mit Hilfe der Exziton-Theorie berechnete Anisotropiegrade R von Verbindung **4** unter Benutzung der Ordnungsparameter S^* und D^* sowie der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors aus $^2\text{H-NMR}$. Die spektrale Lage der Exziton-Übergänge α und β sind aufgrund einer Anpassung des UV-Spektrums von Verbindung **4** bekannt. ($\alpha=10^\circ$ (■), $\alpha=15^\circ$ (●), $\alpha=20^\circ$ (▲), $\alpha=23.5^\circ$ (▼), $\alpha=25^\circ$ (◆), $\alpha=30^\circ$ (), $\alpha=35^\circ$ (O), $\alpha=40^\circ$ (Δ)). Im Vergleich dazu der experimentelle Anisotropiegrad von **4** (—) bei $T=33.6^\circ\text{C}$ in ZLI-1695.

Mann erkennt aus Abbildung 89., daß der Anisotropiegrad von **4** bei $T=33.6^\circ$ in ZLI 1695 unter Verwendung der α - und β -Bande aus der Anpassung des UV-Spektrums von Verbindung **4** bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI 1695 sowie der Ordnungsparameter S^* und D^* und der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors aus der $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit einem Winkel $\alpha=23.5^\circ$ am besten reproduziert werden kann. Für diese Rechnung wurde der Winkel $\theta=59.8^\circ$ aus der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **4** benutzt.

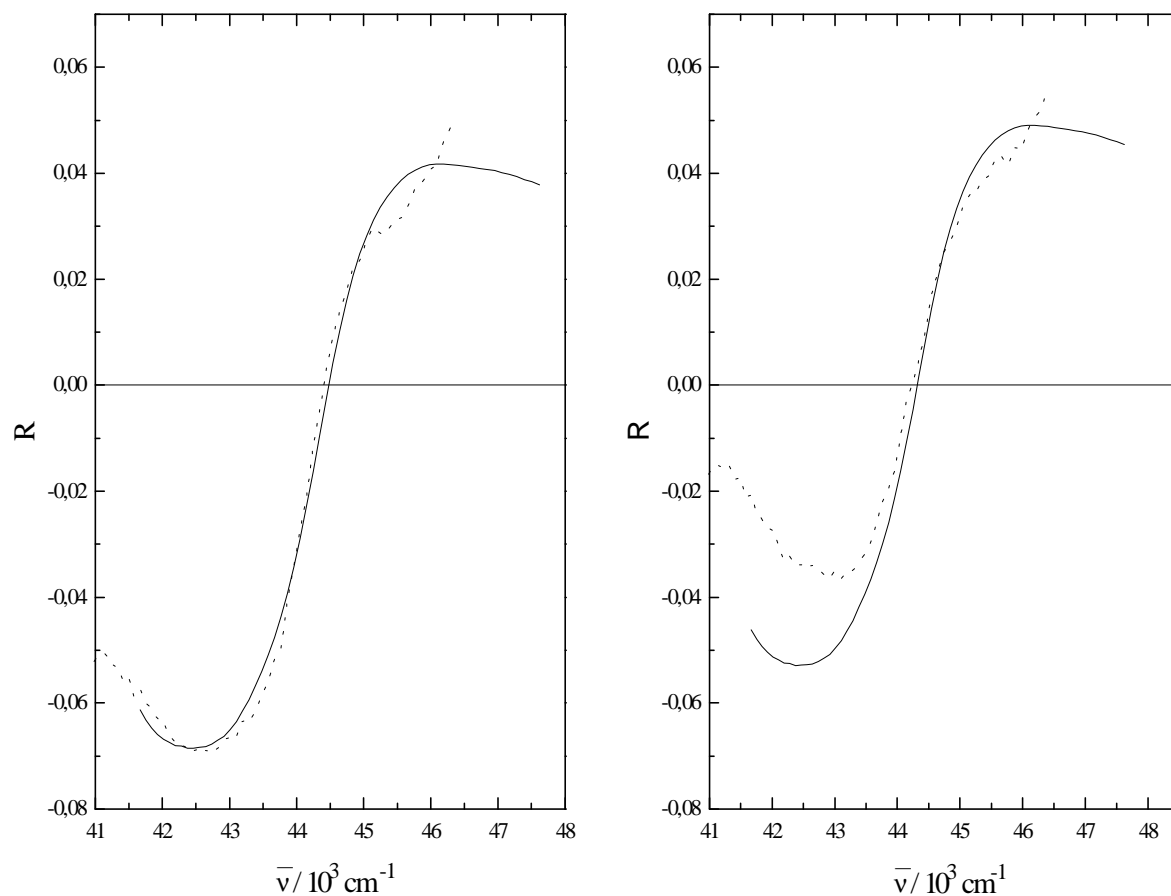


Abb. 90. Berechnete Anisotropiegrade von Verbindung **4** in ZLI-1695 bei $T=33.6^{\circ}\text{C}$ und $T=67.3^{\circ}\text{C}$ (—) mit Hilfe der Exziton-Theorie unter Verwendung der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensor und der Ordnungsparameter S^* und D^* ($\theta=59.8^{\circ}$, $\alpha=23.5^{\circ}$), sowie gemessene Anisotropiegrade von Verbindung **4** in ZLI-1695 bei $T=33.6^{\circ}\text{C}$ und $T=67.3^{\circ}\text{C}$ (-----).

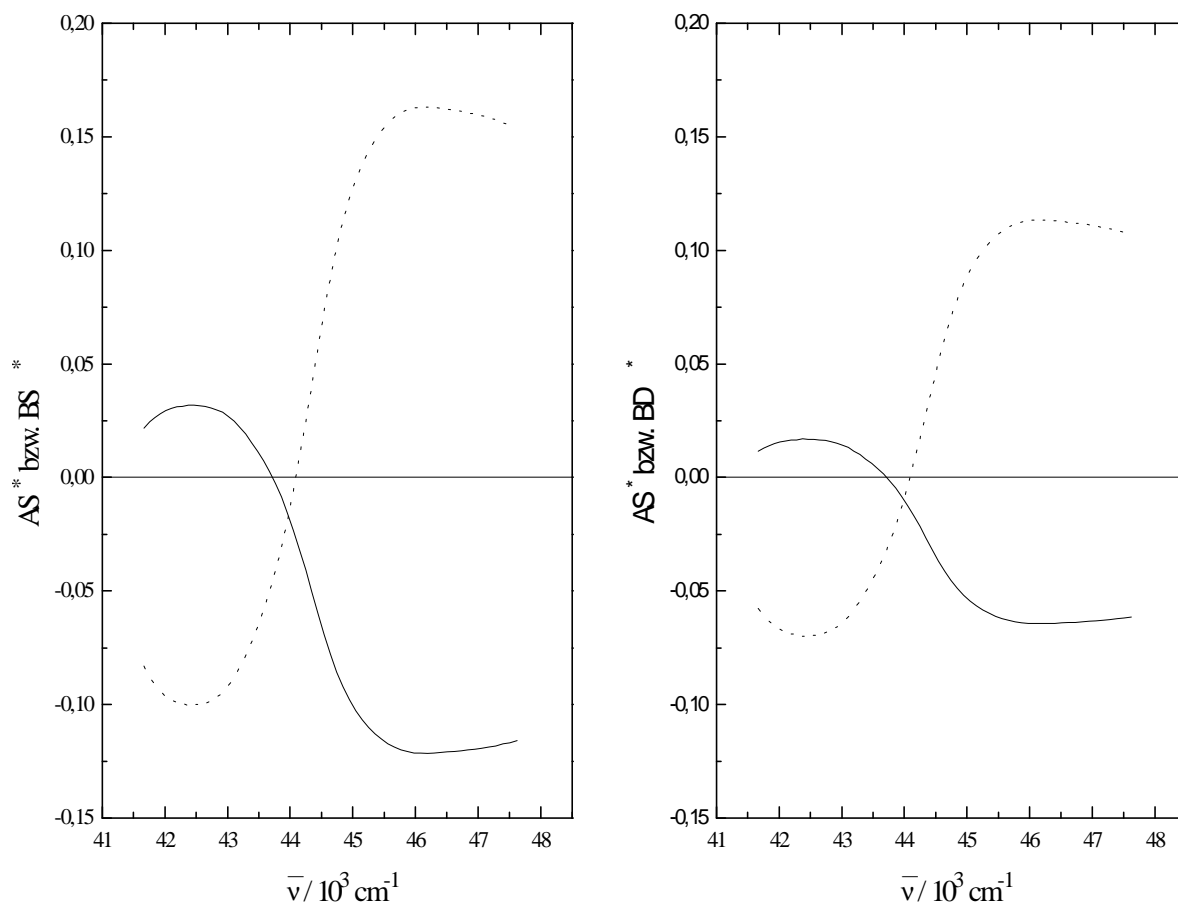


Abb. 91. Berechnete Terme $AS^* = \frac{1}{2}(q_{33}^* - 1)S^*$ (—) und $BD^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^* - q_{11}^*)D^*$ (-----) von Verbindung **4** in ZLI-1695 bei $T=33.6^\circ\text{C}$ und $T=67.3^\circ\text{C}$ mit Hilfe der Exziton-Theorie unter Verwendung der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensor und der Ordnungsparameter S^* und D^* ($\theta=59.8^\circ$, $\alpha=23.5^\circ$).

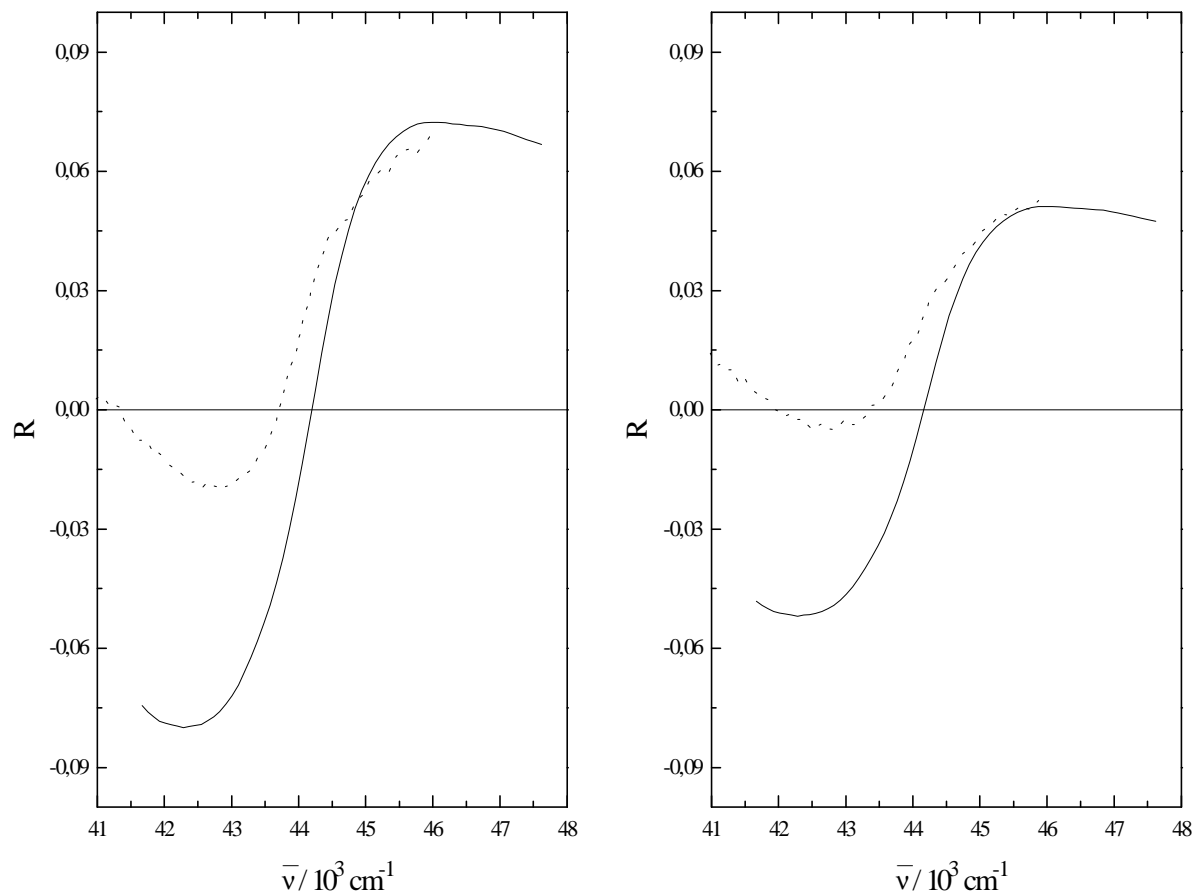


Abb. 92. Berechnete Anisotropiegrade von Verbindung **5** in ZLI-1695 bei $T=38^{\circ}\text{C}$ und $T=68^{\circ}\text{C}$ (—) mit Hilfe der Exziton-Theorie unter Verwendung der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensor und der Ordnungsparameter S^* und D^* ($\theta=59.9^{\circ}$, $\alpha=23.5^{\circ}$), sowie gemessene Anisotropiegrade von Verbindung **5** in ZLI-1695 bei $T=38^{\circ}\text{C}$ und $T=68^{\circ}\text{C}$ (-----).

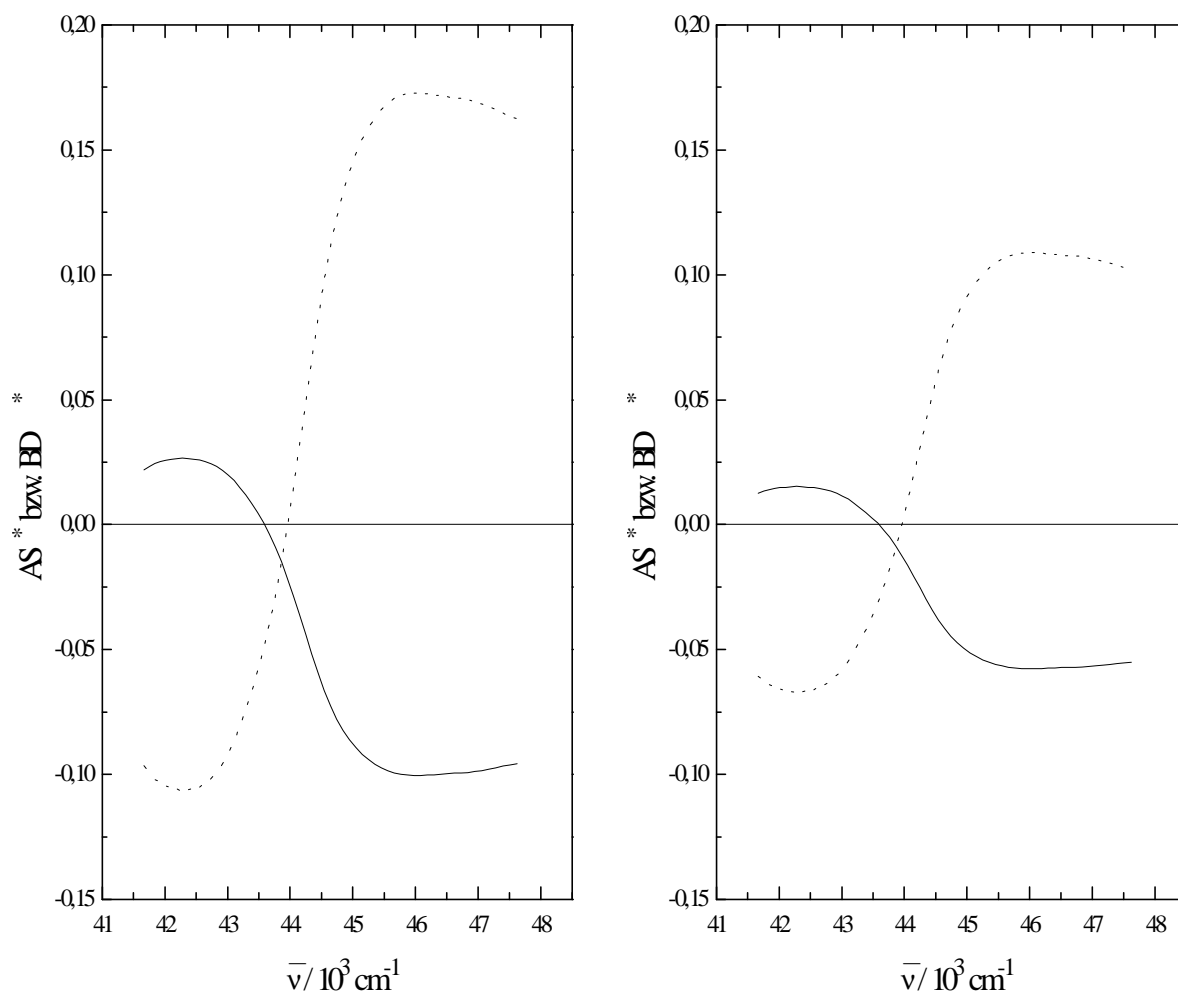


Abb. 93. Berechnete Terme $AS^* = \frac{1}{2}(q_{33}^* - 1)S^*$ (—) und $BD^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^* - q_{11}^*)D^*$ (-----) von Verbindung **5** in ZLI-1695 bei $T=38^\circ\text{C}$ und $T=68^\circ\text{C}$ mit Hilfe der Exziton-Theorie unter Verwendung der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensor und der Ordnungsparameter S^* und D^* ($\theta=59.9^\circ$, $\alpha=23.5^\circ$).

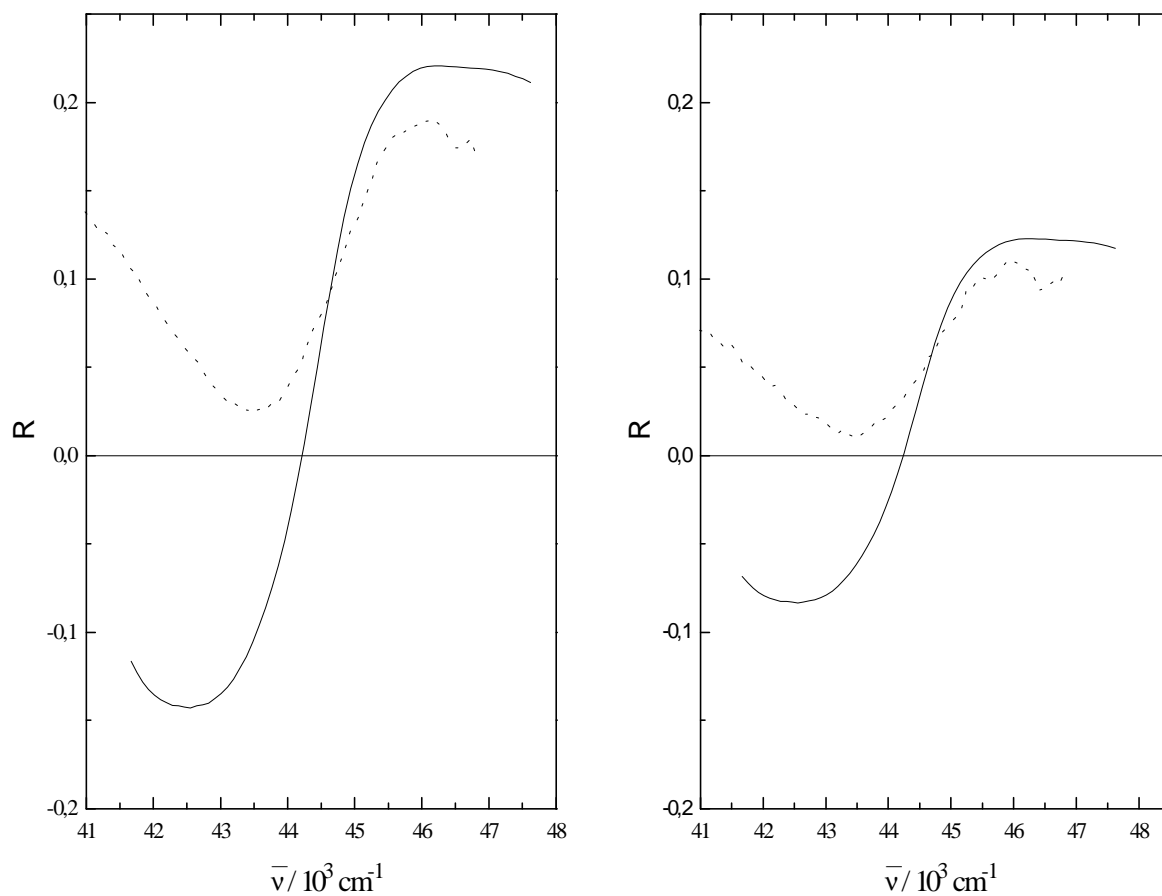


Abb. 94. Berechnete Anisotropiegrade von Verbindung **7** in ZLI-1695 bei $T=38^\circ\text{C}$ und $T=68^\circ\text{C}$ (—) mit Hilfe der Exziton-Theorie unter Verwendung der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensor und der Ordnungsparameter S^* und D^* ($\theta=59.8^\circ, \alpha=23.5^\circ$), sowie gemessene Anisotropiegrade von Verbindung **7** in ZLI-1695 bei $T=38^\circ\text{C}$ und $T=68^\circ\text{C}$ (-----).

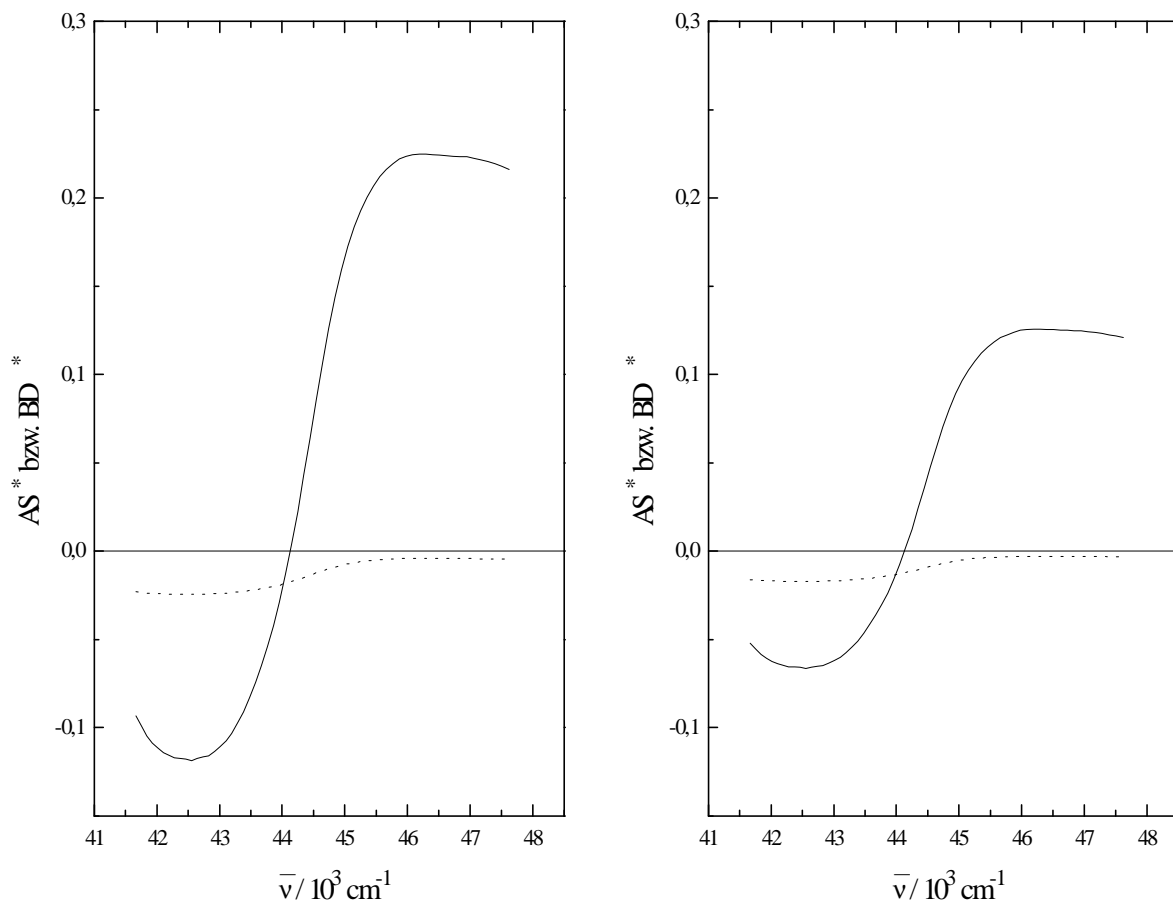


Abb. 95. Berechnete Terme $AS^* = \frac{1}{2}(q_{33}^* - 1)S^*$ (—) und $BD^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^* - q_{11}^*)D^*$ (-----) von Verbindung **7** in ZLI-1695 bei $T=38^\circ\text{C}$ und $T=68^\circ\text{C}$ mit Hilfe der Exziton-Theorie unter Verwendung der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensor und der Ordnungsparameter S^* und D^* ($\theta=59.8^\circ$, $\alpha=23.5^\circ$).

Da bei Verbindung **7** noch keine endgültige Röntgenstrukturanalyse vorliegt wurde mit dem Winkel θ von Verbindung **4** gerechnet.

6. Berechnung der unverbrückten Dipolmomente der 1,1'-Binaphthyle und Vergleich mit Dipolmomentmessungen in Dioxan [79]

Zur Konformationsanalyse der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle **1**, **2** und **3** wurden von O. Türk die Dipolmomente in Dioxan nach dem Hedestrand-Verfahren bestimmt [79].

Im Vergleich dazu wurden die Dipolmomente der unverbrückten 1,1'-Binaphthyle **1**, **2** und **3** wurden mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode berechnet. Zu diesem Zweck wurden die Dipolmomente der einzelnen Konformationen der Potentialkurve, die mit der AM1-Methode erhalten wurde (siehe Kap. 5.1.), einzeln kalkuliert. Das resultierende Dipolmoment wurde dann nach folgender Formel berechnet:

$$D = \sum_i f_i D_i \quad (111)$$

Die f_i stellen Boltzmann-Faktoren dar und i ist der Laufindex über alle Konformationen der Potentialkurve in Abhängigkeit des Diederwinkels $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$ der 1,1'-Binaphthyle.

Tab. 66. Winkel $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$, Boltzmann-Faktoren sowie mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode für die einzelnen Konformationen der Potentialkurve von Verbindung **R-1** berechnete Dipolmomente. Alle Boltzmann-Faktoren beziehen sich auf $T=25^\circ\text{C}$.

$\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')/^\circ$	Boltzmann-Faktor	Dipolmoment/ D
-40.0	0.0000	2.37
-50.0	0.0055	2.40
-60.0	0.0482	2.37
-70.0	0.1064	2.31
-80.0	0.1409	2.22
-90.0	0.1767	2.10
-100.0	0.1786	1.94
-107.6	0.1087	1.81
-110.0	0.1321	1.76
-120.0	0.0960	1.56
-130.0	0.0067	1.36
-140.0	0.0000	1.20

Tab. 67. Winkel $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$, Boltzmann-Faktoren sowie mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode für die einzelnen Konformationen der Potentialkurve von Verbindung **2** berechnete Dipolmomente. Alle Boltzmann-Faktoren beziehen sich auf $T=25^\circ\text{C}$.

$\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')/^\circ$	Boltzmann-Faktor	Dipolmoment/ D
-40.0	0.0000	1.38
-50.0	0.0027	1.30
-60.0	0.0349	1.22
-70.0	0.1394	1.12
-80.0	0.2100	1.02
-86.3	0.1423	0.95
-90.0	0.1884	0.93
-100.0	0.1842	0.94
-110.0	0.0807	1.11
-120.0	0.0166	1.31
-130.0	0.0007	1.42
-140.0	0.0000	1.45

Tab. 68. Winkel $\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')$, Boltzmann-Faktoren sowie mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode für die einzelnen Konformationen der Potentialkurve von Verbindung **3** berechnete Dipolmomente. Alle Boltzmann-Faktoren beziehen sich auf $T=25^\circ\text{C}$.

$\varphi(C_2, C_1, C_1', C_2')/^\circ$	Boltzmann-Faktor	Dipolmoment/ D
-40.0	0.0000	1.85
-50.0	0.0041	1.91
-60.0	0.0668	1.93
-70.0	0.2461	1.93
-80.0	0.4467	1.99
-90.0	0.0662	1.05
-92.4	0.0544	1.05
-100.0	0.0770	0.96
-110.0	0.0337	0.75
-120.0	0.0049	0.57
-130.0	0.0001	0.49
-140.0	0.0000	0.50

Tab. 69. Vergleich der experimentell gefundenen Dipolmomente in Dioxan bei $T=25^{\circ}\text{C}$ [79] mit dem Dipolmoment, daß mittels einer Boltzmann-Wichtung anhand von Dipolmomenten der einzelnen Konformationen der Potentialkurve aus einer AM1-Rechnung berechnet wurde. Die Dipolmomente der einzelnen Konformationen wurden mit CNDO/S-CI ermittelt.

Verbindung	Dipolmoment _(exp.) /D	Dipolmoment _(theo.) /D
1	1.9742±0.047	1.9943
2	1.6652±0.279	1.0109
3	2.1233±0.023	1.7301

5.7. IR-Spektren von Verbindung 1 in ZLI-1695

Bei Verbindung **1** sind aufgrund der Hydroxylgruppen intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken denkbar. Röntgenstrukturdaten [74-78,80,81] sowie Ergebnisse aus AM1-Rechnungen sprechen jedoch aufgrund zu großer H—O \cdots H -Abstände gegen eine intramolekulare Wasserstoffbrücke (siehe Kap. 5.1.). Um diesen Befund zu stützen sind IR-Spektren von Verbindung **1** und **4** sowie vom 2-Hydroxy-naphthalin in ZLI-1695 bei T=25°C aufgenommen worden. Untersuchungen an 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Tetrachlormethan von Mislow et al. [95] zeigen drei charakteristische Signale der Hydroxylgruppen.

- 1.) Eine Bande, die charakteristisch ist für das freie Phenol bei $\bar{\nu} = 3553 \text{ cm}^{-1}$.
- 2.) Eine zweite Bande, die aufgrund der Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und dem π -System der gegenüberliegenden Naphthylebene zustande kommt bei $\bar{\nu} = 3553 \text{ cm}^{-1}$.
- 3.) Eine breite Bande, die auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung H—O \cdots H zurück zuführen ist bei $\bar{\nu} = 3470 \text{ cm}^{-1}$.

Mislow et al. verglichen die Signale des 2,2'-Dihydroxybiphenyl mit 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Binaphthyl in Tetrachlorkohlenstoff und fanden dort nur die Signale 1.) und 2.), was sie als Beweis dafür werteten, daß das 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Binaphthyl in diesem Lösungsmittel keine Wasserstoffbrückenbindung besitzt.

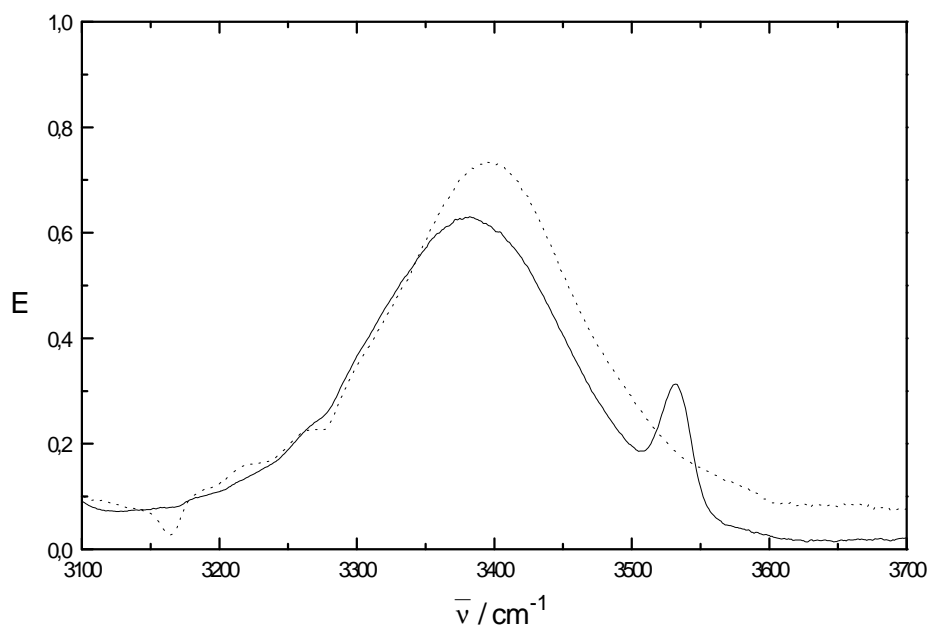


Abb. 96. IR-Spektren von Verbindung **1** (—) und 2-Hydroxy-naphthalin (-----) in ZLI-1695 bei T=25°C.

Tab. 70. Wellenzahlen für die Hydroxylgruppen in Verbindung **1** sowie in 2-Hydroxy-naphthalin relevanten IR-Signale.

	1	2-Hydroxyl-naphthalin
$\bar{\nu}_1/\text{cm}^{-1}$	3382	3396
$\bar{\nu}_2/\text{cm}^{-1}$	3532	-----

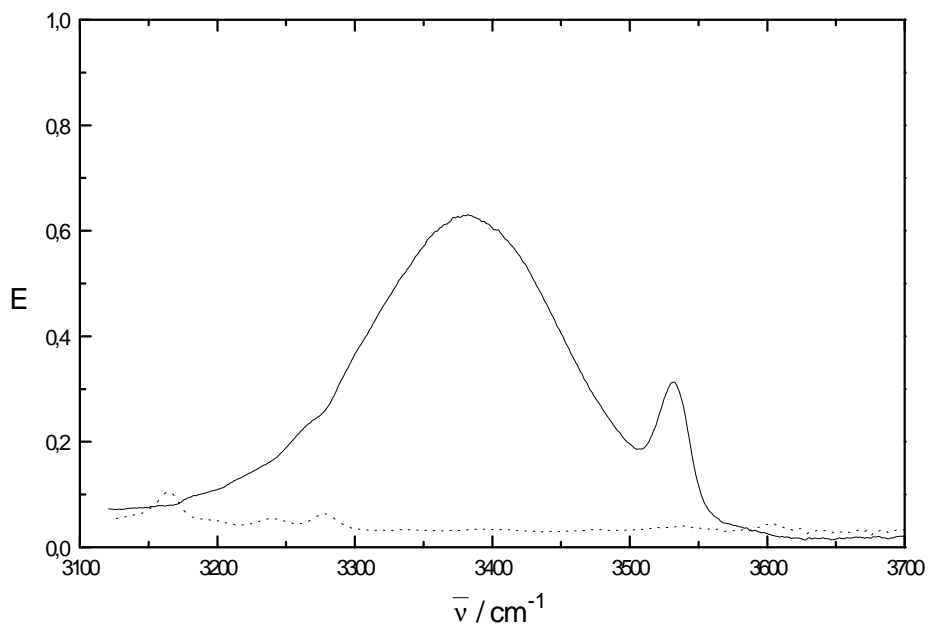


Abb. 97. IR-Spektren von Verbindung **1** (—) und **4** (-----) in ZLI-1695 bei $T=25^\circ\text{C}$.

Verbindung **1** zeigt wie bei den Messungen in Tetrachlorkohlenstoff von Mislow et al. [95] kein drittes breites Signal. Daher kann hier der selbe Schluß wie von Mislow et al. gezogen werden, daß keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{H-O} \cdots \text{H}$ vorliegt.

5.8. Weiterführende Untersuchungen zum Chiralitätswechselwirkungstensor W_{ij}^* am Beispiel der verbrückten 1,1'-Binaphthyle R-4 und R-7

In Kapitel 3.1.7.2. ist eine Beschreibung der HTP in Abhängigkeit der Ordnung des chiralen Gastes eingeführt worden.

$$\text{HTP} = \sum_{i,j} g_{ij33} W_{ij} = \{g_{1133}^* W_{11}^* + g_{2233}^* W_{22}^* + g_{3333}^* W_{33}^*\} \quad (112)$$

bzw.

$$\text{HTP} = \left\{ \frac{1}{3} W + (W_{33}^* - \frac{1}{3} W) S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{22}^* - W_{11}^*) D^* \right\} \quad (113)$$

Der Tensor W_{ij} beschreibt die Wechselwirkung eines chiralen Gastes mit einem Wirt in einer anisotropen Phase.

$$W_{ij} = \sum_k C_{ik} L_{kj} \quad (114)$$

Die Spur des W_{ij} -Tensors $\text{Tr}\{W_{ij}\}$ ist ungleich null und hängt im allgemeinen von der Ordnung des Wirtes ab.

$\text{Tr}\{W_{ij}\}$ beschreibt die Situation eines isotrop verteilten chiralen Gastes ($f(\alpha, \beta, \gamma) = 1$) in einer gegebenen Wirtsordnung. Die Größe $L_{ij}(T, n)$ in W_{ij} kann auf molekulare Eigenschaften von Gast und Wirt zurückgeführt werden und ist abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung der Gastphase n . C_{ij} hängt dagegen ausschließlich von Strukturparametern des Gastes ab und beschreibt dessen Chiralität.

Die Temperaturabhängigkeit der HTP, gegeben durch $L_{ij}(T, n)$ in der Größe W_{ij} und somit von der Ordnung der Wirtsmoleküle S_h ist schwer bestimmbar, so daß theoretische Überlegungen und experimentelle Hinweise für eine weitere Diskussion herangezogen werden müssen.

Ausgehend von der Elastizitätstheorie [98] kann die inverse Ganghöhe formuliert werden als:

$$p^{-1} = \frac{\lambda}{k_{22}} \quad (115)$$

λ ist hierbei ein Pseudoskalar, der die chirale Wechselwirkung zwischen den Gastmolekülen beinhaltet. k_{22} ist die Elastizitätskonstante für eine Verdrillung des elastischen flüssigkristallinen Mediums und wird näherungsweise durch die Ordnung des Wirtes bestimmt. λ und k_{22} hängen beide von der Gast- und Wirtsordnung im Gast/Wirt-System ab.

In den Gleichungen von Nordio et al. [27-32], die man mit der Näherung $W_{ij} \approx Q_{ij}$ und $\text{Tr}\{Q_{ij}\} = 0$ aus der Beziehung $\text{HTP} = \sum_{i,j} g_{ij33} W_{ij}$ erhält wird die Temperaturabhängigkeit der

HTP aufgrund des Wirtes mit dem Ausdruck $\frac{\epsilon_{ab}}{k_{22} V_m}$ beschrieben. ϵ_{ab} ist die Ankerenergie des

Gastes mit der Oberfläche des Wirtes und V_m das molare Volumen.

Der Tensor W_{ij} kann als Produkt eines temperaturunabhängigen Tensors $W_{ij}^{(0)}$ und eines temperaturabhängigen Skalars $F(S_h)$ aufgefaßt werden [34]. $F(S_h)$ ist eine Funktion in Abhängigkeit der Wirtsordnung S_h .

$$W_{ij} = \sum_k C_{ik} L_{kj} = W_{ij}^{(0)} F(S_h) \quad (116)$$

Damit ergibt sich für die HTP:

$$\text{HTP} = \left\{ \frac{1}{3} W^{(0)} + (W_{33}^{*(0)} - \frac{1}{3} W^{(0)}) S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{22}^{*(0)} - W_{11}^{*(0)}) D^* \right\} F(S_h) \quad (117)$$

Die Funktion $F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^n}$ kann um S_{0h} in einer Taylor-Reihe entwickelt werden, deren Abbruch nach dem Glied zweiter Ordnung erfolgt.

$$F(S_h) = F(S_{0h}) \left(1 + \frac{(F')_{S_h=S_{0h}}}{F(S_{0h})} \left(\frac{S_0 - S}{S_0^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{(F'')_{S_h=S_{0h}}}{F(S_{0h})} \left(\frac{S_0 - S}{S_0^2} \right)^2 \right) \quad (118)$$

Um S_h -Werte für die reduzierten Temperaturen aus dem HTP-Experiment [79] bezogen auf den Klärpunkt (T_{HTP}) zu erhalten, wurden zunächst die experimentell erhaltenen S_h -Werte aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment [92] mit Hilfe der Beziehung von Haller [99] angepaßt.

$$S_h = a \left(1 - \frac{T^*}{b} \right)^c \quad (119)$$

Mit Hilfe der so erhaltenen Parameter a,b und c wurden dann die S_h -Werte für die reduzierten Temperaturen aus dem HTP-Experiment im Bereich $T^* = 0.88$ bis $T^* = 0.98$ berechnet.

Tab. 71. S_h -Werte der Verbindungen *R-4* und *R-7* in ZLI-1695 für die reduzierten Temperaturen des HTP-Experimentes im Bereich $T^* = 0.88$ bis $T^* = 0.98$ mit Hilfe der Parameter a, b und c, die aus einer Anpassung nach Haller [99] der experimentellen S_h -Werte aus einem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment entstammen.

T^* aus HTP-Messungen	S_h (<i>R-4</i>)	S_h (<i>R-7</i>)
0.89241	0.67082	0.67655
0.90689	0.65235	0.65910
0.92137	0.63143	0.63949
0.93585	0.60717	0.61705
0.95033	0.57808	0.59062
0.96481	0.54126	0.55817
0.97929	0.48968	0.51534

Mit den Näherung $\text{Tr}\{W_{ii}^*\} = 0$, d.h. es wird der isotrope Anteil der HTP vernachlässigt ($W = 0$), kann man für die HTP schreiben:

$$\text{HTP} = \left\{ W_{33}^{*(0)} S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{22}^{*(0)} - W_{11}^{*(0)}) D^* \right\} F(S_h) \quad (120)$$

bzw.

$$\text{HTP} = \left\{ W_{33}^{*(0)} S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{22}^{*(0)} - W_{11}^{*(0)}) D^* \right\} \frac{1}{(S_h)^n} \quad (121)$$

mit

$$W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n} \quad (122)$$

Im folgenden sind die Anpassungen der experimentellen HTP-Werte für Verbindung *R-4* und *R-7* mit Hilfe einer linearen Regression für die Fälle $n = 0$, $n = 1$ und $n = 2$ in Gleichung (121) unter Verwendung der Ordnungsparameter S^* und D^* , der Gastmoleküle aus dem ^2H -NMR-Experiment dargestellt.

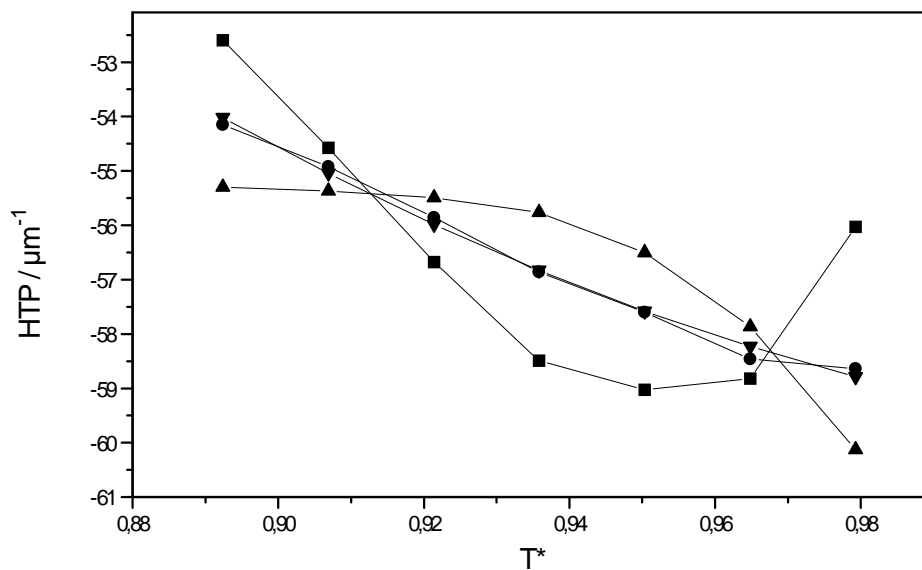


Abb. 98. Anpassung der experimentellen HTP-Werte von Verbindung *R-4* (—▼—) [79] unter Vernachlässigung des isotropen Anteils der HTP und damit $\text{Tr}\{W_{ii}^*\} = 0$, sowie unter Berücksichtigung der Ordnung S_h des Wirtes gemäß der Beziehung $W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n}$ ($n = 0$ (—■—); $n = 1$ (—●—); $n = 2$ (—▲—)).

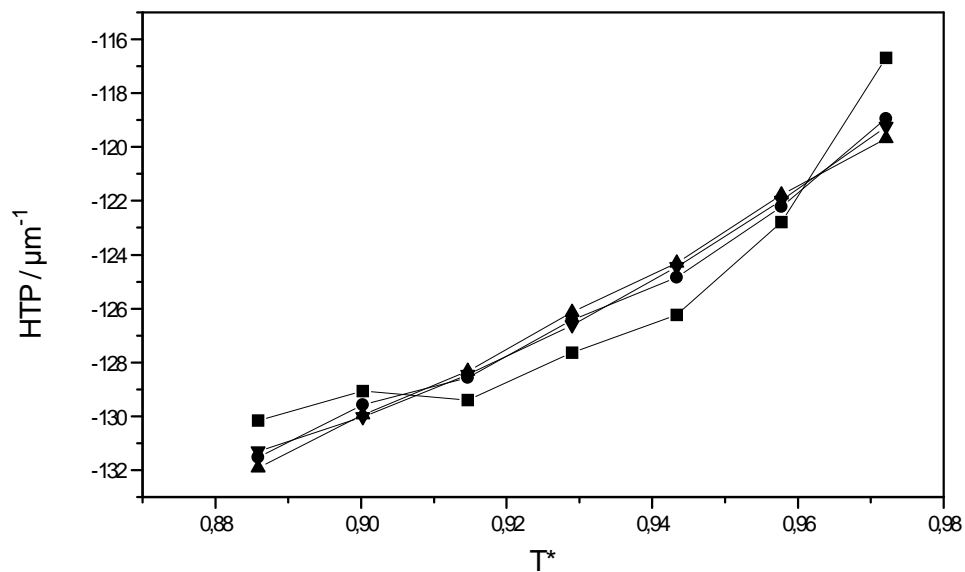


Abb. 99. Anpassung der experimentellen HTP-Werte von Verbindung *R-7* (—▼—) [79] unter Vernachlässigung des isotropen Anteils der HTP und damit $\text{Tr}\{W_{ii}^*\} = 0$, sowie unter Berücksichtigung der Gastordnung S_h des Wirtes gemäß der Beziehung $W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n}$ ($n = 0$ (—■—); $n = 1$ (—●—); $n = 2$ (—▲—)).

Die $W_{ii}^{*(0)}$ -Werte aus der Anpassung für Verbindung *R-4* und *R-7* sind im folgenden zusammen getragen.

Tab. 72. $W_{ii}^{*(0)}$ -Werte aus der Anpassung der experimentellen HTP-Werte von Verbindung *R-4* unter Vernachlässigung des isotropen Anteils der HTP und damit $\text{tr}\{W_{ii}^*\}=0$, sowie unter Berücksichtigung der Gastordnung S_h des Wirtes gemäß der Beziehung $W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n}$.

<i>R-4</i>	$W_{11}^{*(0)}$	$W_{22}^{*(0)}$	$W_{33}^{*(0)}$
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^0}$	361.97	-689.43	327.46
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^1}$	136.91	-158.74	21.83
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^2}$	34.33	58.16	-92.48

Tab. 73. $W_{ii}^{*(0)}$ -Werte aus der Anpassung der experimentellen HTP-Werte von Verbindung *R-7* unter Vernachlässigung des isotropen Anteils der HTP und damit $\text{tr}\{W_{ii}^*\}=0$, sowie unter Berücksichtigung der Gastordnung S_h des Wirtes gemäß der Beziehung $W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n}$.

<i>R-7</i>	$W_{11}^{*(0)}$	$W_{22}^{*(0)}$	$W_{33}^{*(0)}$
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^0}$	628.43	-825.92	197.49
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^1}$	139.28	-157.75	-297.03
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^2}$	-59.65	490.62	-430.97

Läßt man zu, daß die HTP einen isotropen Anteil besitzt und damit $\text{tr}\{W_{ii}^*\} \neq 0$, können ebenfalls die experimentellen HTP-Werte unter Berücksichtigung der Wirtsordnung S_h angepasst werden gemäß den Gleichungen:

$$\text{HTP} = \left\{ \frac{1}{3} W^{(0)} + (W_{33}^{*(0)} - \frac{1}{3} W^{(0)}) S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{22}^{*(0)} - W_{11}^{*(0)}) D^* \right\} F(S_k) \quad (123)$$

$$\text{HTP} = \left\{ \frac{1}{3} W^{(0)} + (W_{33}^{*(0)} - \frac{1}{3} W^{(0)}) S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{22}^{*(0)} - W_{11}^{*(0)}) D^* \right\} \frac{1}{(S_h)^n} \quad (124)$$

mit

$$W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n} \quad (125)$$

Die $W_{ii}^{*(0)}$ -Werte aus dieser Anpassung sind für Verbindung *R-4* und *R-7* im folgenden zusammen getragen.

Tab. 74. $W_{ii}^{*(0)}$ -Werte aus der Anpassung der experimentellen HTP-Werte von Verbindung *R-4* unter Berücksichtigung des isotropen Anteils der HTP und damit $\text{tr}\{W_{ii}^*\} \neq 0$, sowie unter Berücksichtigung der Gastordnung S_h des Wirtes gemäß der Beziehung $W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n}$.

<i>R-4</i>	$W^{*(0)}$	$W_{11}^{*(0)}$	$W_{22}^{*(0)}$	$W_{33}^{*(0)}$
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^0}$	-162.16	-1.07	-202.44	41.34
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^1}$	-1.53	133.47	-154.09	19.09
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^2}$	32.95	110.97	-49.93	-28.09

Tab. 75. $W_{ii}^{*(0)}$ -Werte aus der Anpassung der experimentellen HTP-Werte von Verbindung *R-7* unter Berücksichtigung des isotropen Anteils der HTP und damit $\text{tr}\{W_{ii}^*\} \neq 0$, sowie unter Berücksichtigung der Gastordnung S_h des

Wirtes gemäß der Beziehung $W_{ii}^* \approx W_{ii}^{*(0)} \frac{1}{(S_h)^n}$.

<i>R-7</i>	$W^{*(0)}$	$W_{11}^{*(0)}$	$W_{22}^{*(0)}$	$W_{33}^{*(0)}$
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^0}$	-288.96	-62.72	-19.48	-245.72
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^1}$	-16.69	99.02	207.51	-323.21
$F(S_h) = \frac{1}{(S_h)^2}$	20.54	-9.17	426.86	-397.15

5.9. Allgemeine Betrachtungen zur polarisierten UV-Spektroskopie an orientierten Systemen

Die Orientierungsverteilungsfunktion g_{ijkl} verknüpft die molekulare Eigenschaft X_{ij} mit der meßbaren Größe Y_{kl} für anisotrope Systeme [63]. Y_{kl} wird dargestellt durch einen Tensor zweiter Stufe

$$Y_{kl} = \sum_i \sum_j g_{ijkl} X_{ij}. \quad (126)$$

Für den Vorgang der Absorption (IR, VIS, UV) ist die molekulare Eigenschaft $X_{ij}^{(s)}$ gegeben durch [60]

$$X_{ij}^{(s)} = \varepsilon_{ij}^{NnKk}(\bar{\nu}) = \frac{B}{4} \bar{\nu} \sum_n \sum_{Kk} D_{ij}^{NnKk} F^{NnKk}(\bar{\nu}), \quad (127)$$

wobei s für die s 'te Absorptionsbande steht, die durch einen vibronischen Übergang $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$ gebildet wird..

Aufgrund der Symmetrie der flüssigkristallinen Phase reduziert sich die Anzahl der meßbaren Größen Y_{kl} . Z.B. besitzt eine uniaxiale nematische Phase (Symmetrie $D_{\infty h}$ bei achiralen Molekülen und D_{∞} bei chiralen Molekülen) nur eine unabhängige Meßinformation Y_{33} . Die Zahl der zu bestimmenden g_{ijkl} kann jedoch, je nachdem welche Symmetrie das eingelagerte absorbierende Molekül besitzt, unterschiedlich sein. Für ein Molekül der Punktgruppe C_1 oder C_i müssen fünf Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} bestimmt werden, für ein Molekül der Punktgruppe C_2 drei Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} und für ein Molekül der Punktgruppe D_2 nur noch zwei Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} .

Als messbare Information einer uniaxial nematischen Phase stehen zur Verfügung $Y_{33} = \varepsilon_1$ und $\text{Tr}\{Y_{kk}\} = 3\varepsilon$. Das experimentelle Problem, daß hier auftaucht ist, daß ε_1 und ε nicht bei der selben Temperatur gemessen werden können, daher ist es oft sinnvoller ε_1 und ε_2 zu messen und daraus ε mit der Beziehung $3\varepsilon = \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$ zu berechnen. Will man nun experimentell die g_{ijkl} bestimmen, müssen entsprechend der benötigten Informationen

genügend rein polarisierte Übergänge ($|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$) im polarisierten UV-Spektrum an der Stelle $\bar{\nu}_q, (\epsilon_1(\bar{\nu}_q))$ vorliegen.

Nach Gleichung (33) gilt für eine uniaxial nematische Phase:

$$Y_{22} = Y_{11} = \sum_{i,j} g_{ij22} \epsilon_{ij} = \sum_{i,j} g_{ij11} \epsilon_{ij} \quad (128)$$

und damit

$$g_{ij11} + g_{ij22} = 2g_{ij11} = \delta_{ij} - g_{ij33}. \quad (129)$$

Für den Lineardichroismus kann man dann schreiben

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (3g_{ij33} - \delta_{ij}) \epsilon_{ij} \quad (130)$$

und letztendlich für den Anisotropiegrad

$$\frac{1}{3} (2R(\bar{\nu}, T) + 1) = \sum_{i,j} g_{ij33} q_{ij} \quad (131)$$

$$R(\bar{\nu}, T) = \sum_{i,j} S_{ij} q_{ij} \quad (132)$$

mit
$$q_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}}, \quad (133)$$

wobei S_{ij} die Koordinaten des Saupe'schen Ordnungstensors [100] des Gastmoleküls sind.

b_i sei die i -te Koordinate des Einheitsvektors \underline{b} eines elektrischen Dipolübergangsmomentes

$\langle \underline{\mu} \rangle^{NnKk}$ mit

$$b_i = \frac{\langle \mu_i \rangle^{NnKk}}{\sqrt{\left(\langle \mu_1 \rangle^{NnKk}\right)^2 + \left(\langle \mu_2 \rangle^{NnKk}\right)^2 + \left(\langle \mu_3 \rangle^{NnKk}\right)^2}}. \quad (134)$$

Für den Anisotropiegrad ergibt sich dann die Beziehung

$$\frac{1}{3} \left(2R^{(s)}(\bar{v}_q, T) + 1 \right) = \tilde{\underline{b}}^{(s)} \underline{\underline{g}}(T) \underline{b}^{(s)} \quad (135)$$

und

$$R^{(s)}(\bar{v}_q, T) = \tilde{\underline{b}}^{(s)} \underline{\underline{S}}(T) \underline{b}^{(s)} \quad (136)$$

Liegen im Spektrum fünf rein polarisierte Banden vor d.h. $\underline{b}^{(s)}$ ($s = 1, \dots, 5$) so lassen sich mit Hilfe von Gleichung (135) und (136) unter Berücksichtigung der Koordinaten des Ordnungstensors $\underline{\underline{g}}(T)$ fünf lineare Gleichungen formulieren

$$\begin{aligned} Q^{(s)}(\bar{v}_q, T) &= \frac{1}{3} \left(2R^{(s)}(\bar{v}_q, T) + 1 \right) - b_3^{(s)^2} \\ &= \left(b_1^{(s)^2} - b_3^{(s)^2} \right) g_{1133} + \left(b_2^{(s)^2} - b_3^{(s)^2} \right) g_{2233} + 2b_1^{(s)} b_2^{(s)} g_{1233} + 2b_1^{(s)} b_3^{(s)} g_{1333} + 2b_2^{(s)} b_3^{(s)} g_{2333}. \end{aligned} \quad (137)$$

Zwischen dem Spaltenvektor $\underline{Q} = \{Q^{(1)}(\bar{v}_q, T), \dots, Q^{(5)}(\bar{v}_q, T)\}$ der fünf Koordinaten $Q^{(s)}(\bar{v}_q, T)$ mit ($s = q = 1, \dots, 5$) und den fünf Koordinaten des Ordnungstensors ebenfalls als Spaltenvektor $\underline{g} = \{g_{1133}, g_{2233}, g_{1233}, g_{1333}, g_{2333}\}$ geschrieben, besteht für eine Temperatur T die Beziehung

$$\underline{\underline{B}} \underline{g}(T) = \underline{Q}(T) \quad (138)$$

Das Gleichungssystem in Gleichung (138) ist lösbar, wenn die Determinante der Koeffizienten-Matrix $\underline{\underline{B}}$ ungleich null ist.

$$\begin{vmatrix} \mathbf{b}_1^{(1)2} - \mathbf{b}_3^{(1)2} & \mathbf{b}_2^{(1)2} - \mathbf{b}_3^{(1)2} & 2\mathbf{b}_1^{(1)}\mathbf{b}_2^{(1)} & 2\mathbf{b}_1^{(1)}\mathbf{b}_3^{(1)} & 2\mathbf{b}_2^{(1)}\mathbf{b}_3^{(1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathbf{b}_1^{(s)2} - \mathbf{b}_3^{(s)2} & \mathbf{b}_2^{(s)2} - \mathbf{b}_3^{(s)2} & 2\mathbf{b}_1^{(s)}\mathbf{b}_2^{(s)} & 2\mathbf{b}_1^{(s)}\mathbf{b}_3^{(s)} & 2\mathbf{b}_2^{(s)}\mathbf{b}_3^{(s)} \end{vmatrix} \neq 0 \quad (139)$$

Liegen fünf linear unabhängige Einheitsvektoren $\underline{\mathbf{b}}^{(s)}$ von fünf elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\boldsymbol{\mu}} \rangle^{\text{NnKk}}$ vor, so besitzt die Matrix $\underline{\mathbf{B}}$ den Rank fünf, und es können alle g_{ij33} mit Hilfe der Cramerschen Regel bestimmt werden. Liegt dagegen der Fall vor, daß linear abhängige $\underline{\mathbf{b}}^{(s)}$ -Vektoren existieren, ist der Rank der Matrix entsprechend niedriger.

In der UV-Spektroskopie kommt es oft vor, daß Überlappungen zwischen einzelnen Banden stattfinden. Es stellt sich hier die Frage ob eine solche Überlappung nicht als zusätzliche Information genutzt werden kann. Im folgenden wird das Überlappungsverhältnis $r^{(s)}$ definiert

$$r^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q)}{\boldsymbol{\varepsilon}(\bar{\mathbf{v}}_q)} \quad (140)$$

wobei $\boldsymbol{\varepsilon}^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q)$ die reine Bande für den elektrischen Übergang s darstellt und $\boldsymbol{\varepsilon}(\bar{\mathbf{v}}_q)$ die gesamte UV-Bande an der Stelle $\bar{\mathbf{v}}_q$ darstellt.

Für den Anisotropiegrad kann man dann schreiben

$$\frac{1}{3} \left(2R^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q, T) + 1 \right) = \sum_s r^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q) \tilde{\underline{\mathbf{b}}}^{(s)} \underline{\underline{\mathbf{g}}}(T) \underline{\mathbf{b}}^{(s)} \quad (141)$$

oder

$$R^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q, T) = \sum_s r^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q) \tilde{\underline{\mathbf{b}}}^{(s)} \underline{\underline{\mathbf{S}}}(T) \underline{\mathbf{b}}^{(s)} \quad (142)$$

Mit dem Überlappungsverhältnis $r^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q)$ erhält man eine Summe von Koeffizienten-Matrizen $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$ die alle mit dem Faktor $r^{(s)}(\bar{\mathbf{v}}_q)$ gewichtet sind. Falls für diese Summe von

Koeffizienten-Matrizen die Anzahl der linear unabhängigen $\underline{b}^{(s)}$ -Vektoren kleiner als fünf ist, können die fünf unbekannt Koordinaten g_{ij33} des Ordnungstensors nicht vollständig bestimmt werden, da der Rank der Koeffizienten-Matrizen kleiner als fünf ist. Dies zeigt aber, daß eine Überlappung von reinen Banden im UV, auch bei Kenntnis des Überlappungsverhältnisses $r^{(s)}(\bar{v}_q)$, keinen Einfluß auf die Anzahl der unabhängigen Informationen hat.

Gleichung (138) kann, wenn man die polarisierte UV-Spektroskopie nur bei einer Temperatur durchgeführt hat, wobei auch die g_{ij33} des Ordnungstensors nur bei einer Temperatur betrachtet werden, formuliert werden als:

$$\underline{\underline{B}} \begin{pmatrix} g_{1133}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ g_{2233}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ g_{1233}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ g_{1333}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ g_{3333}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q^{(1)}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ Q^{(2)}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ Q^{(3)}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ Q^{(4)}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ Q^{(5)}(T_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (143)$$

Liegen polarisierte UV-Spektren für n Temperaturen vor so kann das Problem erweitert werden zu

$$\underline{\underline{B}} \begin{pmatrix} g_{1133}(T_1) & \cdot & \cdot & \cdot & g_{1133}(T_n) \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ g_{2333}(T_1) & \cdot & \cdot & \cdot & g_{2333}(T_n) \end{pmatrix} = \underline{\underline{B}} \underline{\underline{G}} = \begin{pmatrix} Q^{(1)}(T_1) & \cdot & \cdot & \cdot & Q^{(1)}(T_n) \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ Q^{(5)}(T_1) & \cdot & \cdot & \cdot & Q^{(5)}(T_n) \end{pmatrix} = \underline{\underline{Q}} \quad (144)$$

Der Rank von $\underline{\underline{B}} \underline{\underline{G}}$ bestimmt den Rang von $\underline{\underline{Q}}$. Der Rang der experimentell bestimmbaren Matrix $\underline{\underline{Q}}$ bestimmt die Anzahl der unabhängigen Informationen im System, welche wiederum genutzt werden können, um die Tensorkoordinaten $g_{ij33}(T)$ zu bestimmen. Dies bedeutet, daß der Rank der Matrix $\underline{\underline{Q}}$ entscheidet ob die experimentell gefundenen Informationen ausreichen zur Bestimmung der $g_{ij33}(T)$. Einschränkungen bei einer solchen

Analyse experimenteller Daten sind durch die Konditionierung der Matrix $\underline{\underline{Q}}$ gegeben, für die auch die experimentellen Fehler in Betracht gezogen werden müssen.

Nimmt man $\underline{\underline{G}}$ und $\underline{\underline{Q}}$ als gegeben an und setzt damit alle $g_{ij33}(T)$ als bekannt voraus kann Gleichung (144) dazu dienen die Koordinaten der $\underline{b}^{(s)}$ -Vektoren zu bestimmen. Man kann folgende Umformung verwenden: $\underline{\underline{B}}\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{G}}\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{Q}}$ und somit erhält man $\underline{\underline{G}}\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{Q}}$. Hierbei gibt der Rank der $\underline{\underline{G}}$ -Matrix die Anzahl der unabhängigen Informationen im System an. Im allgemeinen sind dies 5.

5.10. Aminoanthrachinone

5.10.1. Anisotropiegrade der Verbindungen *R-52* und *R-2⁺*

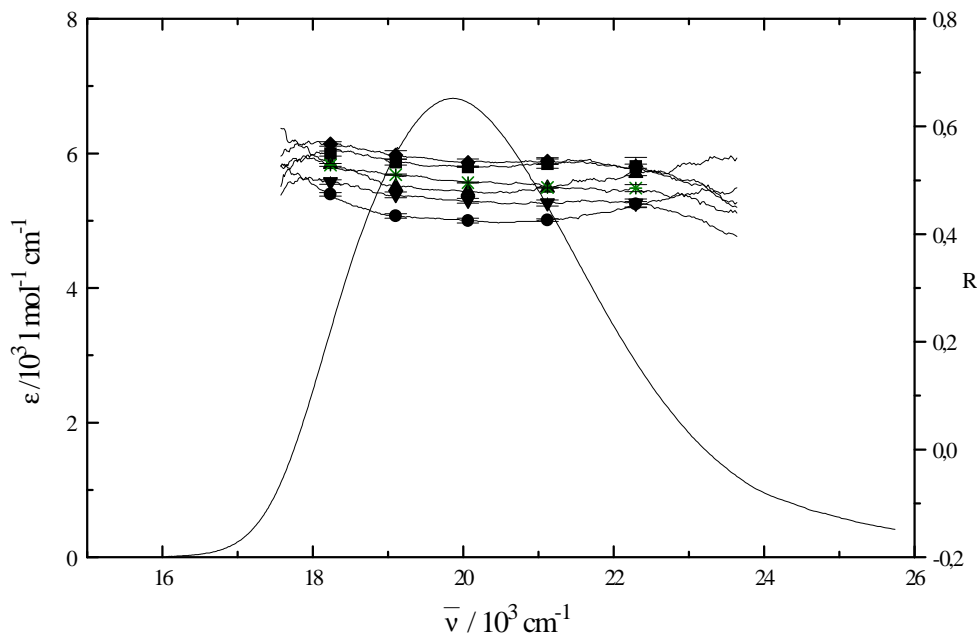


Abb. 100. Anisotropiegrade der Verbindung *R-52* im Bereich der Charge-Transfer-Bande in ZLI-1695 $T=28^{\circ}\text{C}$ (■), $T=35^{\circ}\text{C}$ (◆), $T=45^{\circ}\text{C}$ (*), $T=54^{\circ}\text{C}$ (▼), $T=58^{\circ}\text{C}$ (▲), $T=68^{\circ}\text{C}$ (●).

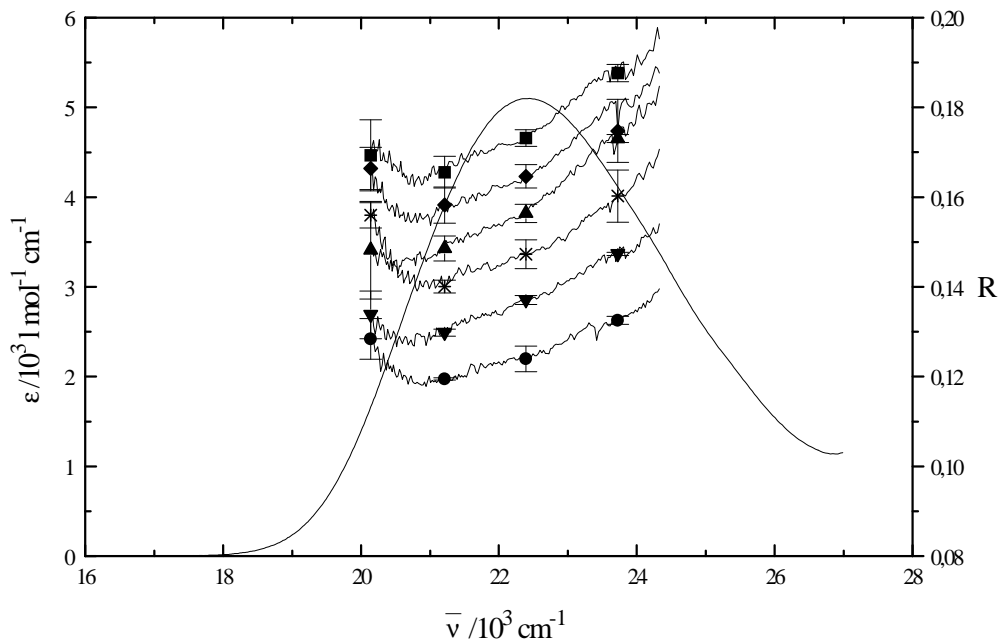


Abb. 101. Anisotropiegrade der Verbindung $R-2^+$ im Bereich der Charge-Transfer-Bande in ZLI-1695 $T=28^\circ\text{C}$ (■), $T=35^\circ\text{C}$ (◆), $T=45^\circ\text{C}$ (▲), $T=54^\circ\text{C}$ (*), $T=58^\circ\text{C}$ (▼), $T=68^\circ\text{C}$ (●).

5.10.2. Anisotropiegrade der Verbindung $R-5$

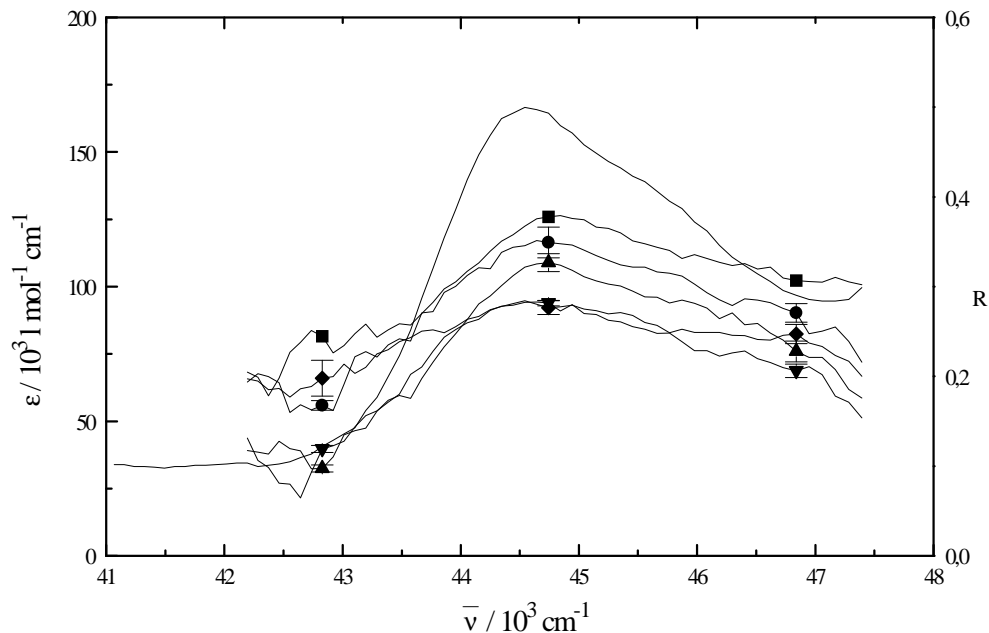


Abb. 102. Anisotropiegrade der Verbindung $R-5$ im Bereich der Charge-Transfer-Bande in ZLI-1695 $T=28^\circ\text{C}$ (■), $T=38^\circ\text{C}$ (●), $T=48^\circ\text{C}$ (▲), $T=58^\circ\text{C}$ (▼) und $T=65^\circ\text{C}$ (◆).

5.10.3. Berechnete CD-Spektren mit CNDO/S-CI der drei Konformere α , γ und δ von Verbindung *R-1a*

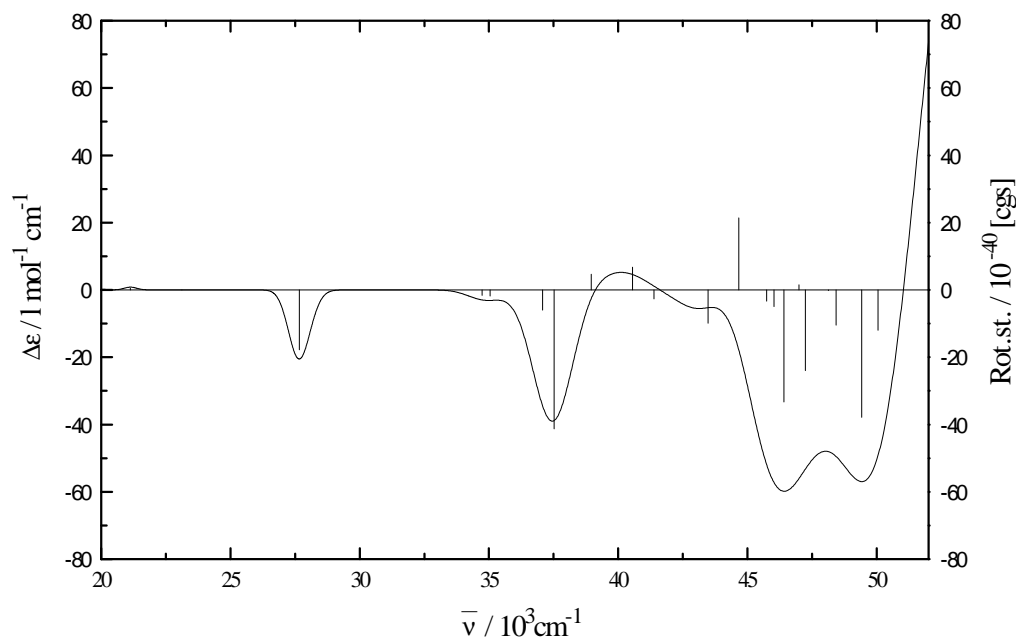


Abb. 103. Berechnetes CD-Spektrum des α -Konformers der Verbindung *R-1a* mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode. Die Geometrie wurde mit dem CHARMM-Kraftfeld ermittelt

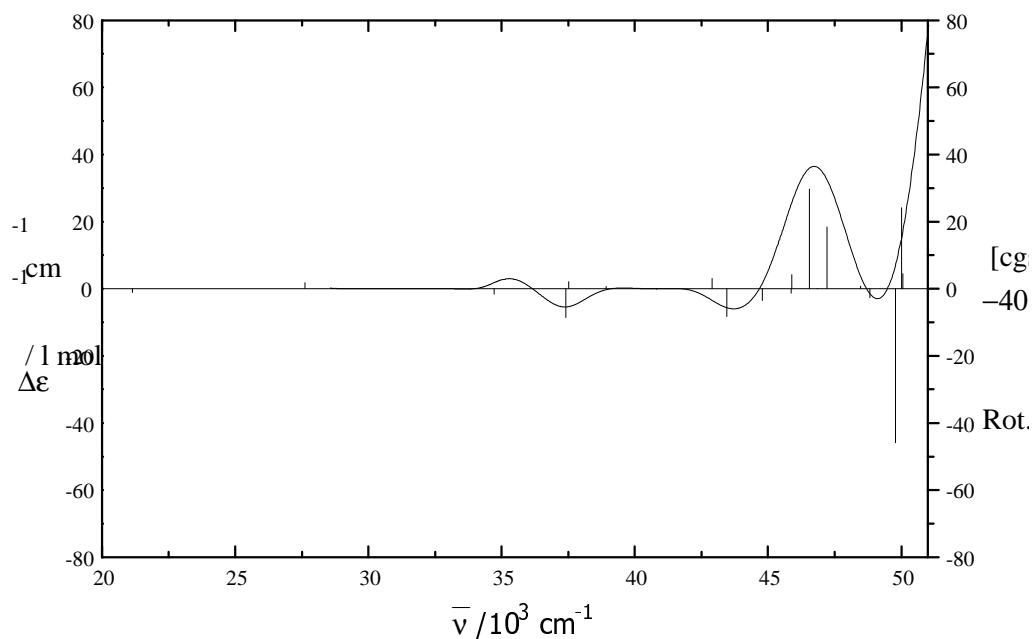


Abb. 104. Berechnetes CD-Spektrum des γ -Konformers der Verbindung *R-1a* mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode. Die Geometrie wurde mit dem CHARMM-Kraftfeld ermittelt.

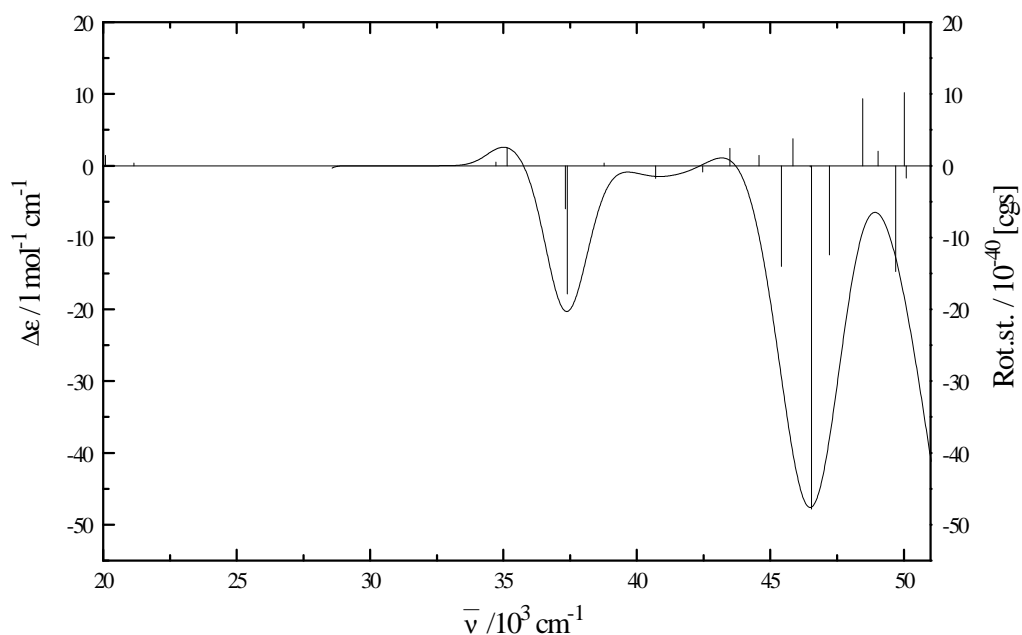


Abb. 105. Berechnetes CD-Spektrum des δ -Konformers der Verbindung *R-1a* mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode. Die Geometrie wurde mit dem CHARMM-Kraftfeld ermittelt.

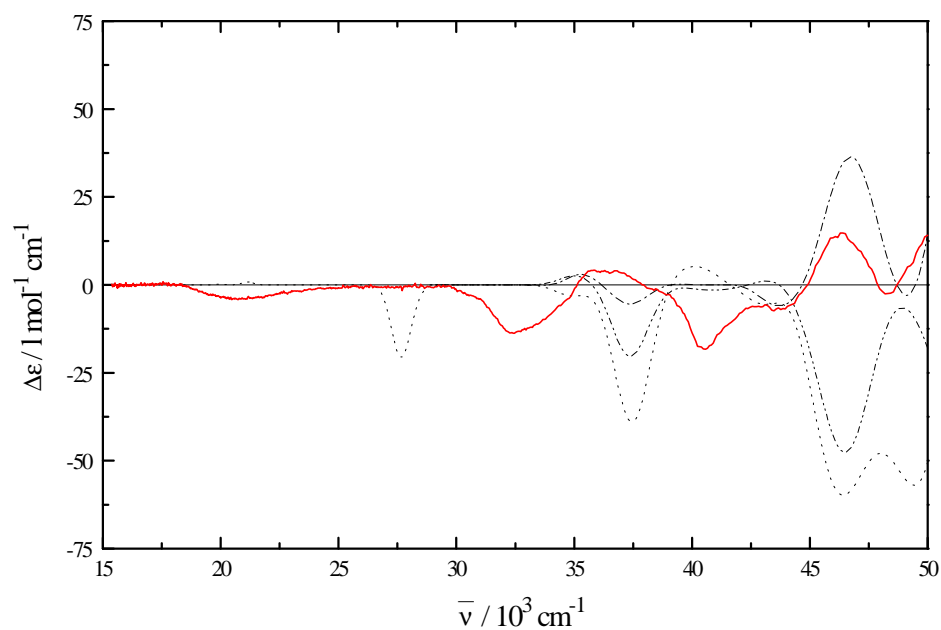


Abb. 106. Mit Hilfe von CNDO/S-CI berechnete CD-Spektren der α -, γ - und δ -Konformere von Verbindung *R-1a*. Als Vergleich ist das in *n*-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum abgebildet.

5.10.4. Berechnetes CD-Spektrum mit CNDO/S-CI des α -Konformers der Verbindung *R-3*

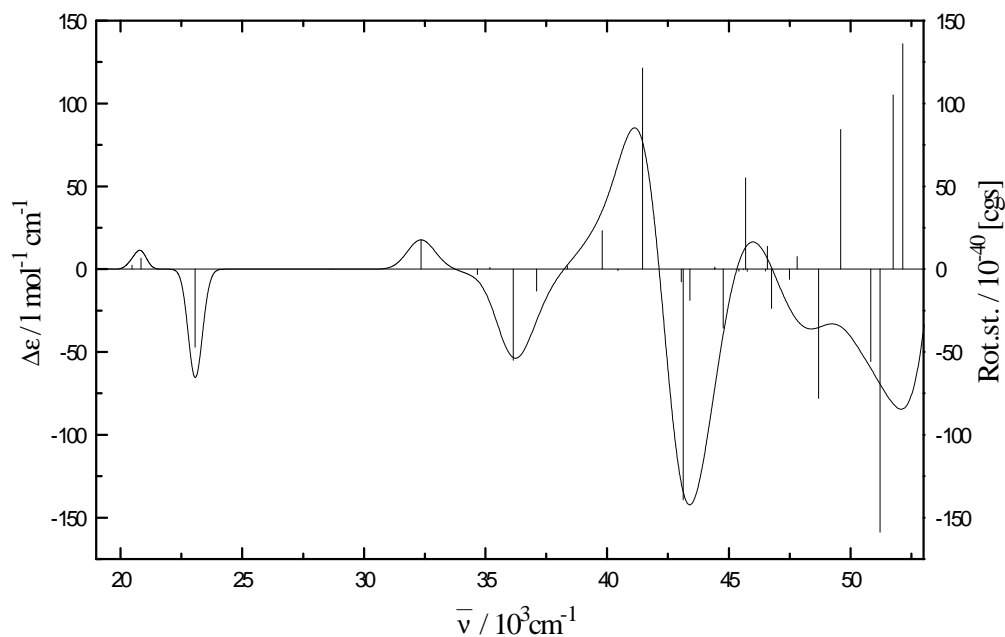


Abb. 107. Berechnetes CD-Spektrum des δ -Konformers der Verbindung *R-3* mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode. Die Geometrie wurde mit dem CHARMM-Kraftfeld ermittelt.

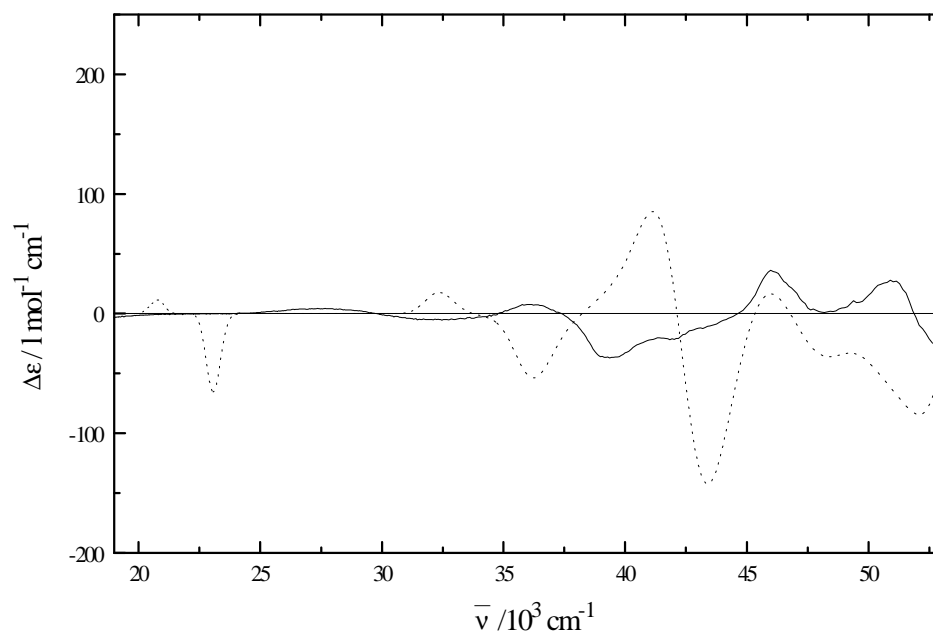


Abb. 108. Mit Hilfe von CNDO/S-CI berechnetes CD-Spektrum des α -Konformers von Verbindung *R-3* (-----). Als Vergleich ist das in *n*-Heptan bei $T=25^\circ\text{C}$ gemessene CD-Spektrum (—) abgebildet.

5.10.4. Berechnetes CD-Spektrum mit der Exziton-Theorie der Verbindung R-5

Verbindung R-5 zeigt ein Couplet im Bereich der 1B_b -Bande, was hauptsächlich auf eine Exziton-Wechselwirkung zwischen den beiden Naphthylgruppen, die in 1,5-Position stehen, zurückzuführen ist. Das Couplet im Bereich der 1B_b -Bande ist eine Folge des intramolekularen Chiralitätstransfers. Der intramolekulare Chiralitätstransfer in Verbindung R-5 führt zur Ausbildung von Konformeren. In jedem Konformer kommt es zu einer Exziton-Wechselwirkung. Die Summe aus den Beiträgen aller Konformere bestimmt dann letztendlich das gemessene Couplet. Mit Hilfe des CHARMM-Kraftfeldes [7] wurden drei Konformere α , β und γ gefunden. Für jedes dieser Konformere wurde mit Hilfe der Exziton-Theorie das CD-Spektrum berechnet, wobei nur eine Wechselwirkung zwischen den beiden Naphthyl-Gruppen berücksichtigt wurde. Die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ liegen entlang der langen Naphthylachse. Für die Bandenform der einzelnen CD-Spektren der Konformationen wurde das UV-Spektrum von 1-(1-Naphthyl)-ethylamin in n-Heptan bei $T=20^\circ\text{C}$ als Summe von Gaußkurven angepaßt.

Im Konformerengemisch ergibt sich das Gesamtspektrum gemäß

$$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) = x_\alpha \Delta\varepsilon_\alpha(\bar{\nu}) + x_\beta \Delta\varepsilon_\beta(\bar{\nu}) + x_\gamma \Delta\varepsilon_\gamma(\bar{\nu}) \quad (145)$$

aus den Beiträgen der Konformere α , β und γ wobei x_α , x_β und x_γ die Anteile der Konformere α , β und γ darstellen. Die Anteile x_α , x_β und x_γ der entsprechenden Konformere α , β und γ sind der Arbeit von T. Müller [16] entnommen: $x_\alpha = 0.745$, $x_\beta = 0.201$ und $x_\gamma = 0.054$.

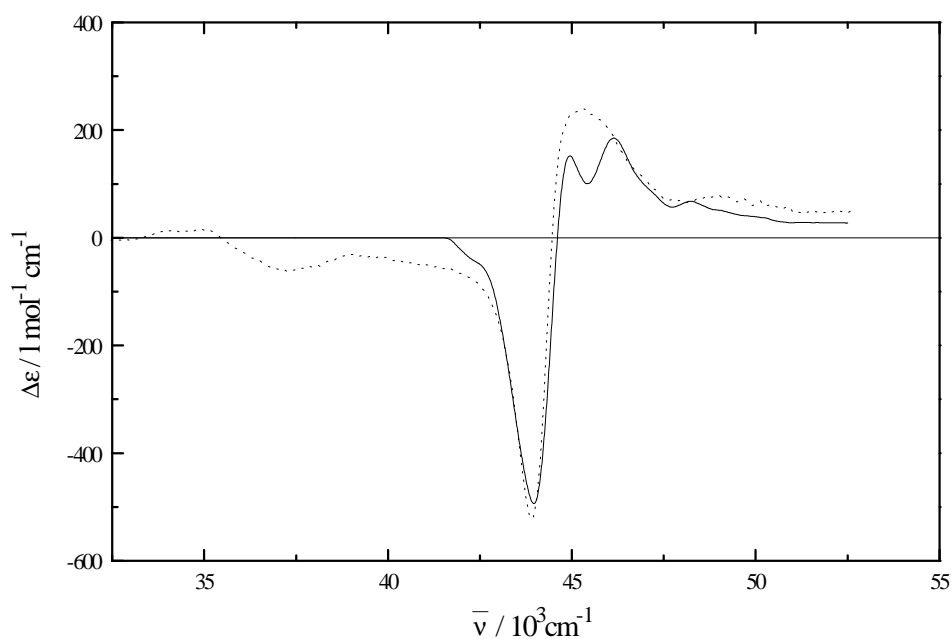


Abb.109. Mit der Exziton-Theorie berechnetes CD-Spektrum von Verbindung *R-5* (-----). In der Rechnung ist nur die Wechselwirkung der beiden Naphthyl-Gruppen berücksichtigt. Zum Vergleich ist das gemessene CD-Spektrum von *R-5* in n-Heptan bei $T=20^\circ\text{C}$ abgebildet (—).

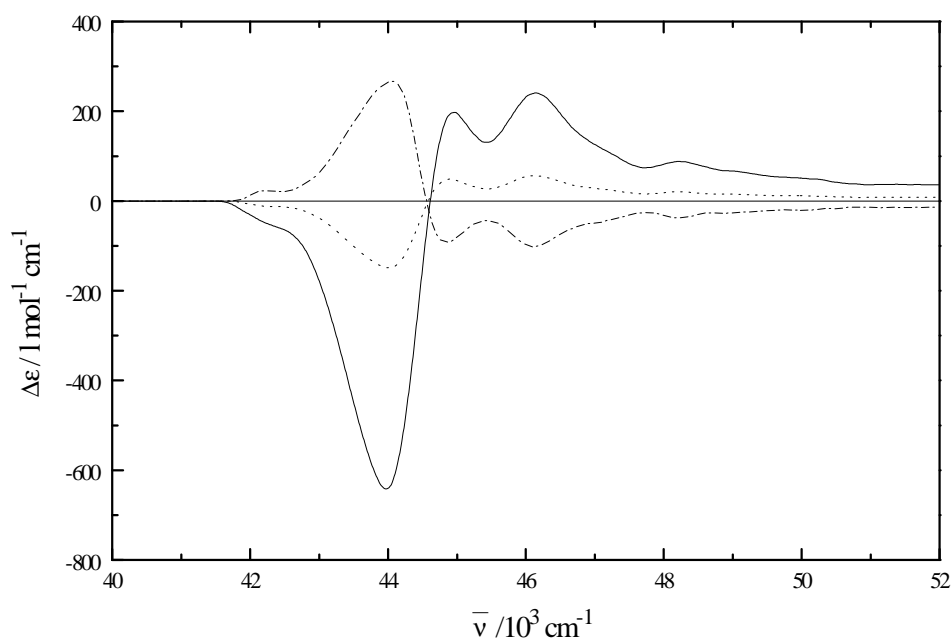


Abb. 110. Der mit Hilfe der Exziton-Theorie berechnete CD der drei Konformere α , β und γ . Die Geometrien der drei Konformere sind mit Hilfe des CHARMM-Kraftfeldes ermittelt worden [6].

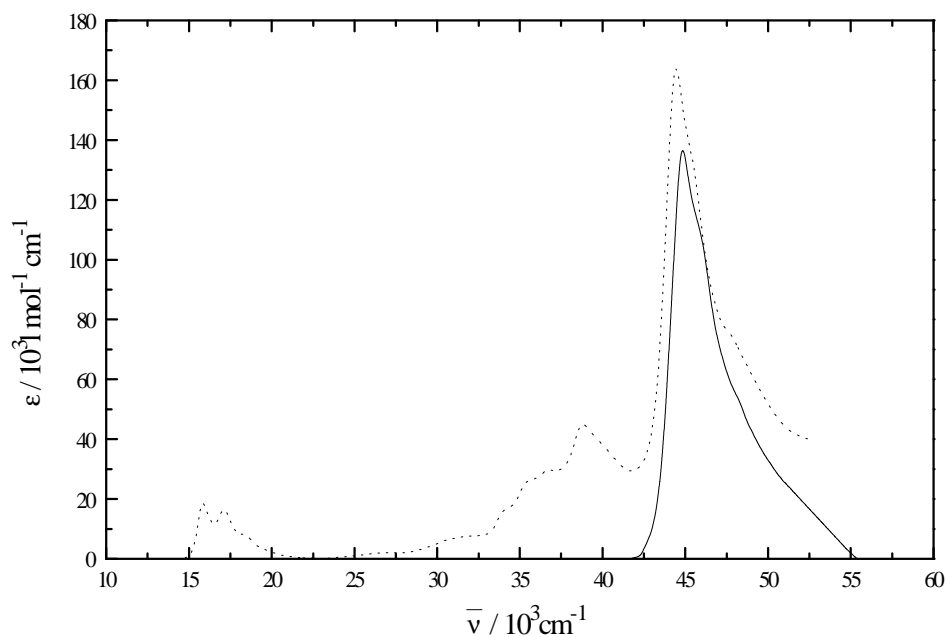


Abb. 111. Mit der Exziton-Theorie berechnetes UV-Spektrum von Verbindung *R-5* (-----). In der Rechnung ist nur die Wechselwirkung der beiden Naphthyl-Gruppen berücksichtigt. Zum Vergleich ist das gemessene UV-Spektrum von *R-5* in n-Heptan bei $T=20^\circ\text{C}$ abgebildet (—).

5.11. TADDOLe

5.11.1. Anwendung der Exziton-Theorie auf die TADDOLe 3 und 6

Die TADDOLe sind eine Substanzklasse, die vier Arylsubstituenten aufweisen. Geht man davon aus, daß alle vier Naphthylsubstituenten eine Exziton-Wechselwirkung ausüben, so ist das Zustandekommen des CD-Spektrums komplizierter zu beschreiben als im Fall zwei wechselwirkender Naphthylgruppen. Man hat hierbei von einer vierfachen Entartung auszugehen, was aufgrund der Exziton-Wechselwirkung zu vier neuen elektronischen Zuständen im TADDOL führt. Die vier Energieeigenwerte E^1 bis E^4 erhält man durch Lösen der Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} E_{\text{NK}} - E^k & V_{12} & V_{13} & V_{14} \\ V_{21} & E_{\text{NK}} - E^k & V_{23} & V_{24} \\ V_{31} & V_{32} & E_{\text{NK}} - E^k & V_{34} \\ V_{41} & V_{42} & V_{43} & E_{\text{NK}} - E^k \end{vmatrix} = 0 \quad (146)$$

Man erhält:

$$E^k = E_{\text{NK}} + E_k, \quad k=1,\dots,4, \quad (147)$$

wobei E_{NK} die Anregungsenergie der vier Molekülgruppen (Naphthylgruppen) ist, für den elektronischen Übergang $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$. V_{ij} ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen der i -ten und j -ten Molekülgruppe.

Die Rotationsstärken R^k und die Dipolstärken D^k der vier elektronischen Übergänge $k=1,\dots,4$ lauten:

$$R^k = -\pi E_{\text{NK}} \sum_{i=1}^4 \sum_{j>i}^4 C_{ik} C_{jk} \underline{R}_{ij} (\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^i \times \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^j) \quad (148)$$

und

$$D^k = \left(\sum_{i=1}^4 C_{ik} \langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^i \right)^2. \quad (149)$$

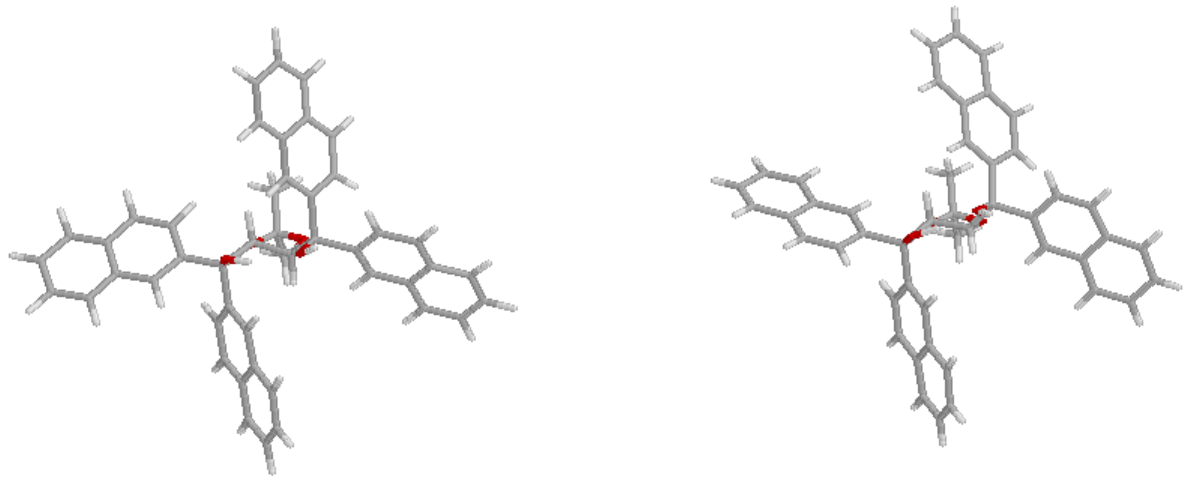


Abb. 112. Röntgenstruktur der Verbindung der TADDOL-Klasse **3**, [18] sowie das neunte der sechzehn mit Hilfe des MM2-Kraftfeldes [101] gefundenen Konformere.

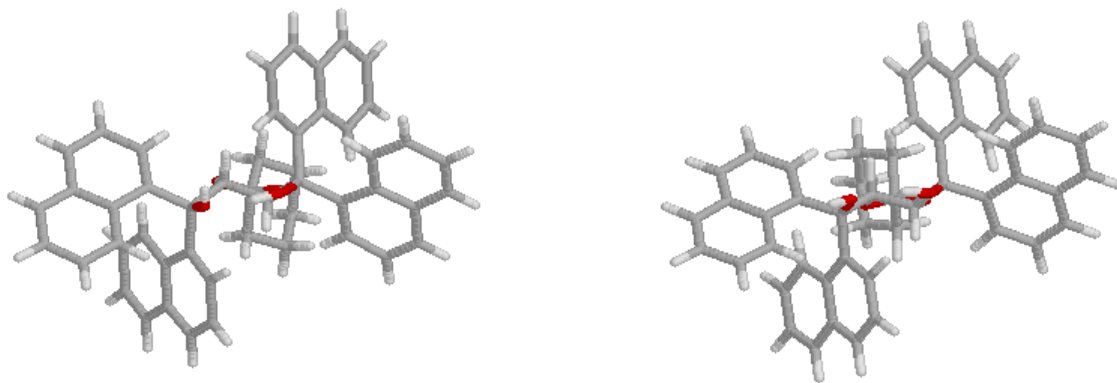


Abb. 113. Röntgenstruktur der Verbindung **6** der TADDOL-Klasse [18] sowie das erste von vier mit Hilfe des MM2-Kraftfeldes [101] gefundenen Konformere.

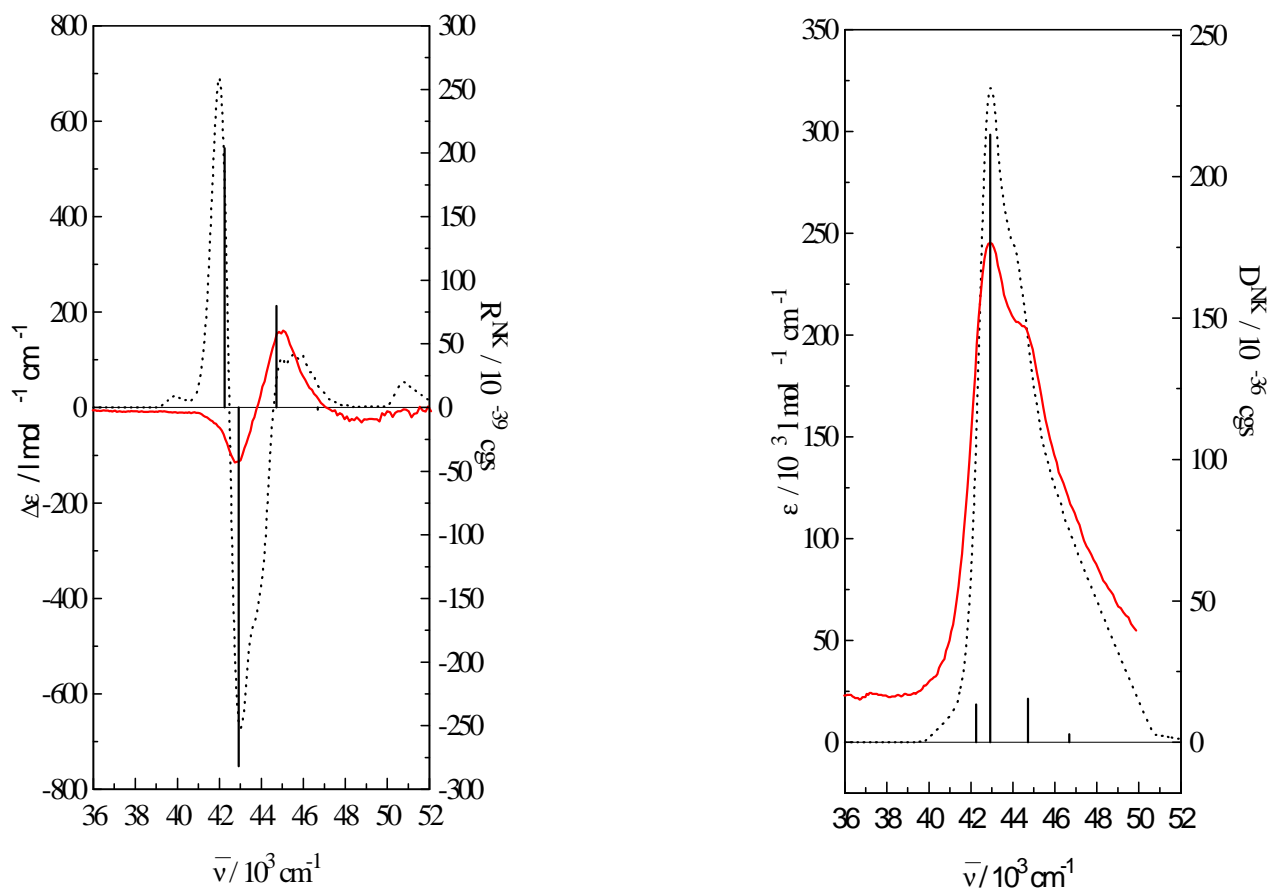


Abb. 114. Berechnetes CD- und UV-Spektrum (-----) für Verbindung **3** der TADDOL-Klasse und die dazugehörigen Rotationstärken und Dipolstärken der 4 Exziton-Übergänge. Die Geometrie entstammt einer RSA-Struktur [18].

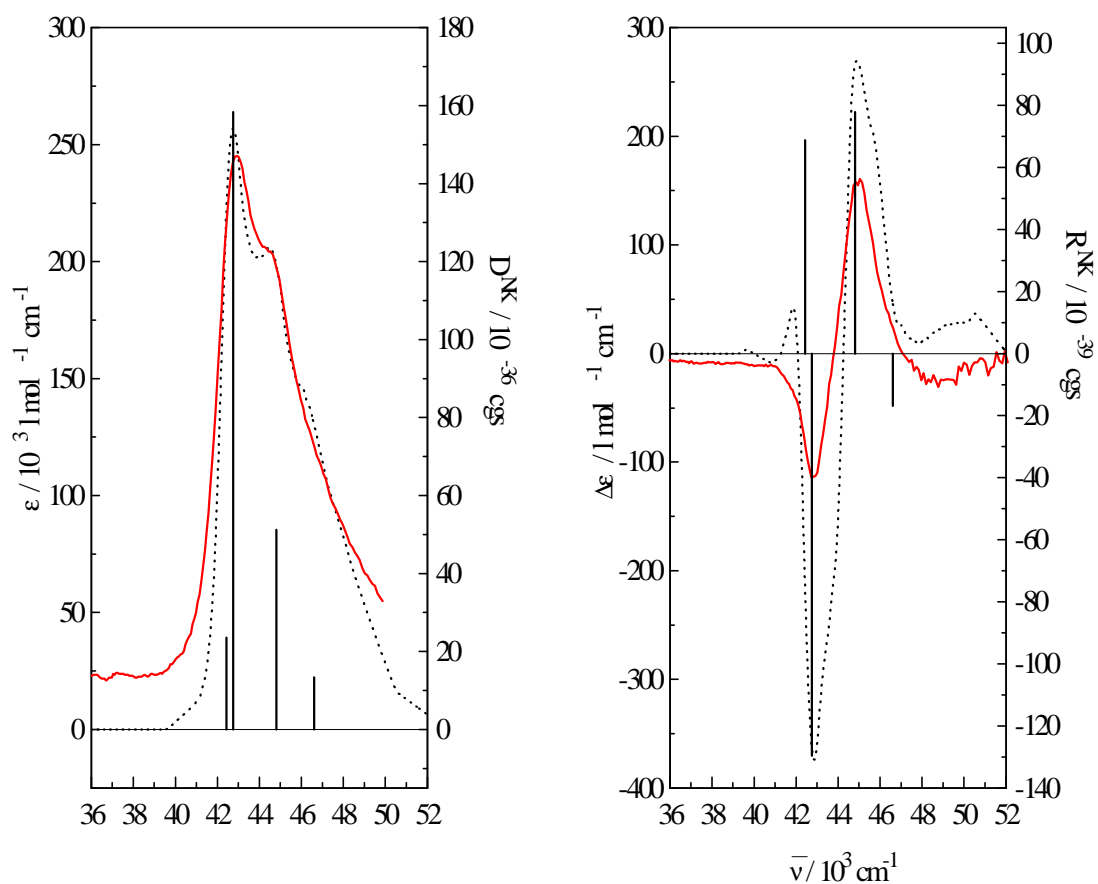


Abb. 115. Berechnetes CD- und UV-Spektrum (-----) für Verbindung **3** der TADDOL-Klasse und die dazugehörigen Rotationstärken und Dipolstärken der 4 Exziton-Übergänge. Die Geometrie entstammt einer MM2- Kraftfeldrechnung (neuntes Konformer von insgesamt sechzehn gefundenen Konformeren) [101].

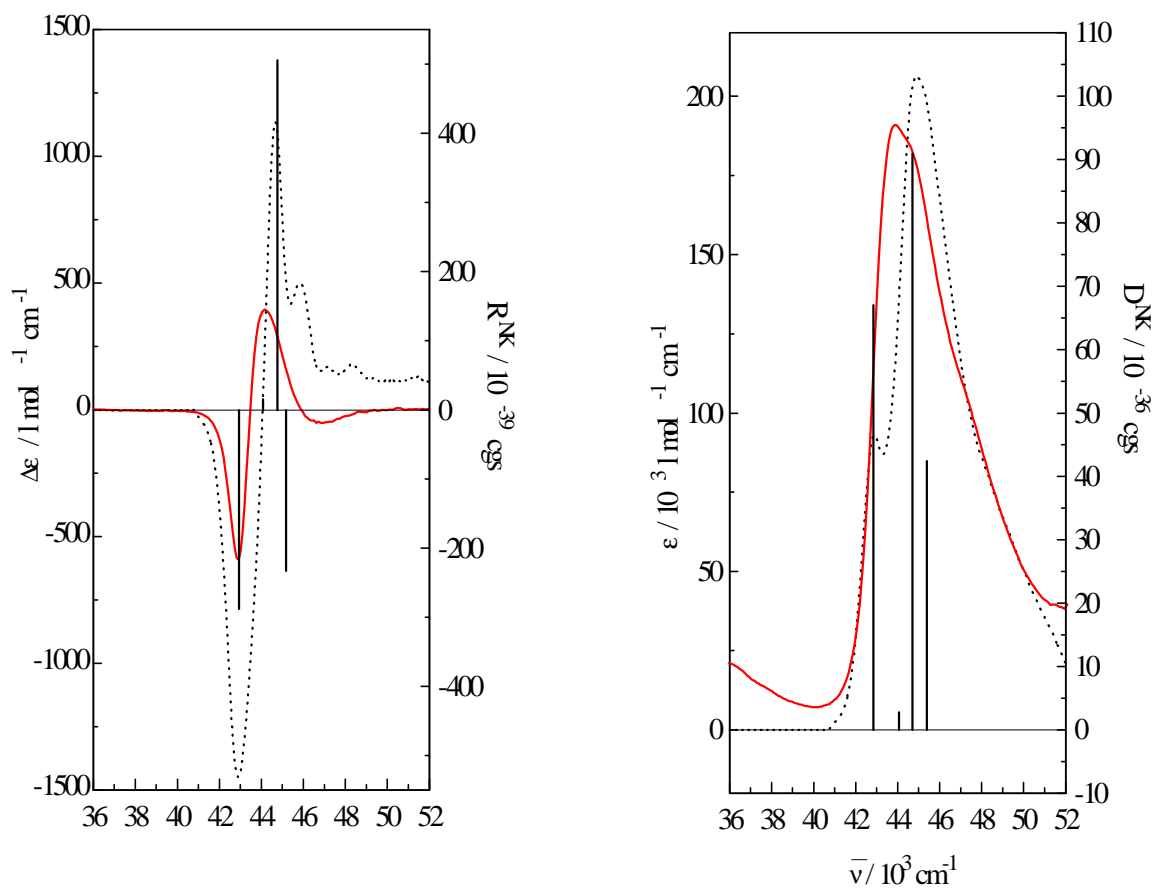


Abb. 116. Berechnetes CD- und UV-Spektrum (-----) für Verbindung **6** der TADDOL-Klasse und die dazugehörigen Rotationstärken und Dipolstärken der 4 Exziton-Übergänge. Die Geometrie entstammt einer RSA-Struktur [18].

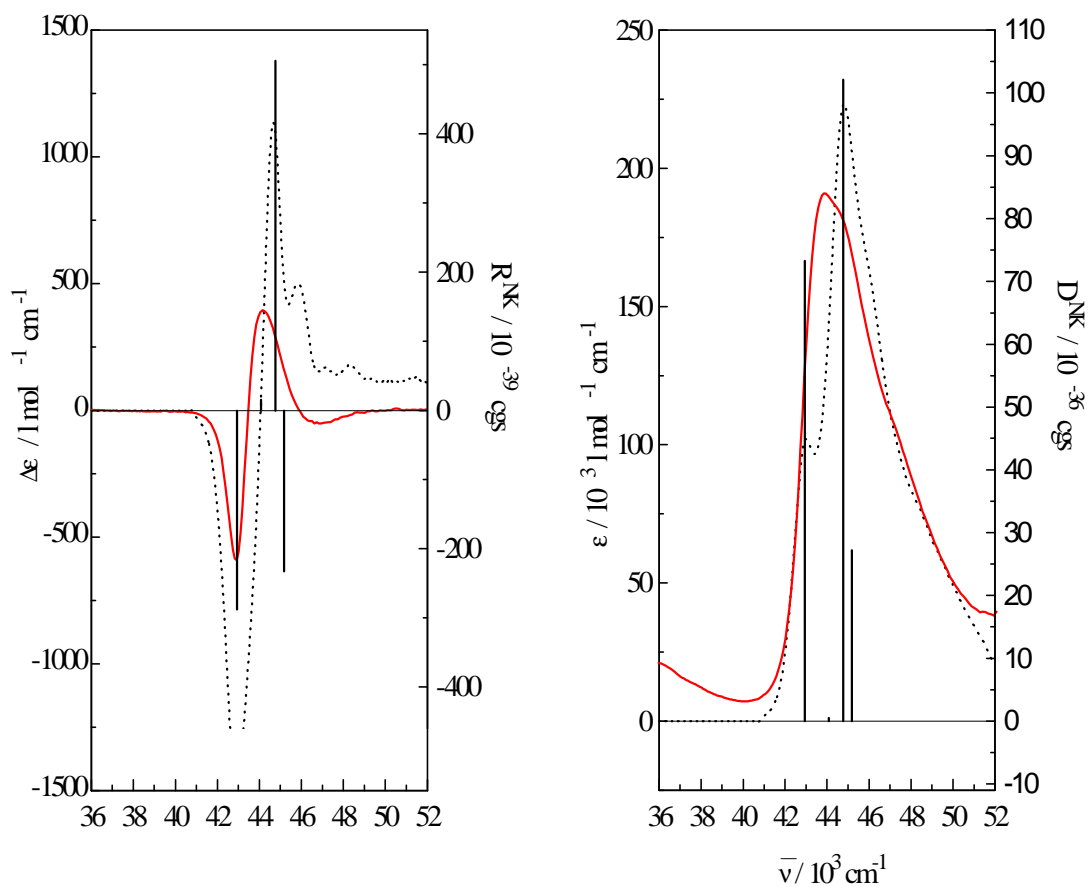


Abb. 117. Berechnetes CD- und UV-Spektrum (-----) für Verbindung **6** der TADDOL-Klasse und die dazugehörigen Rotationstärken und Dipolstärken der 4 Exziton-Übergänge. Die Geometrie entstammt einer MM2-Kraftfeldrechnung (neuntes Konformer von insgesamt sechzehn gefundenen Konformeren) [101].

6. Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden verbrückte und unverbrückte 1,1'-Binaphthole spektroskopisch untersucht, d.h. mit CD, UV und polarisierter UV-Spektroskopie als experimentelle Methoden. Interpretiert wurden die Messungen, die wesentlich im Bereich der 1B_b -Bande ausgeführt wurden, mit Hilfe der Exziton-Theorie. Geht man von den Verbindungen *R-1* bis *R-7* von einer C_2 -Symmetrie aus, was mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte [92], so können für die 1B_b -Bande mit Hilfe der Exziton-Theorie die Lage der elektronischen Übergänge im Spektrum, sowie Rotationsstärke und Dipolstärke für die elektrisch erlaubten Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ berechnet werden. Diese Untersuchungen wurden parallel zu Messungen und Untersuchungen zur HTP (Helical Twisting Power) von O. Türk [79] durchgeführt und sollten die dort gefundenen Ergebnisse stützen und zu ihrer Interpretierbarkeit beisteuern.

Der CD ist, wie die HTP auch, eine Chiralitätsbeobachtung [96], d.h. eine Messung, die die Frage ob ein Objekt oder eine Gruppe von Punkten chiral ist, mit "ja" oder "nein" beantworten kann. Man muß sich aber darüber hinaus noch die Frage stellen, ob es sich bei einem chiralen Objekt um Bild oder Spiegelbild handelt. Für chirale Moleküle stellt sich daher die Frage nach der Bestimmbarkeit ihrer absoluten Konfiguration [96].

Eine klassische Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration eines chiralen Verbindung im gasförmigen oder flüssigen Zustand ist der Zirkulardichroismus (CD) bzw. die optische Dispersionsrotation (ORD). Beide Methoden beinhalten identische Informationen und können mittels Kramers-Kronig-Transformation ineinander überführt werden [15].

Die absolute Konfiguration eines Moleküls kann mit dem Vorzeichen des Cotton-effektes korreliert werden. Eine direkte Methode für eine solche Bestimmung stellt die quantenmechanische Berechnung der Rotationsstärke dar, welche separat für jede Konformation oder für die Konformere der entsprechenden Verbindung berechnet werden kann [15]. Eine andere Möglichkeit für die Bestimmung der absoluten Konfiguration ist die "Exciton-Chirality-Method" [71], für den Fall, daß in einem Molekül zwei miteinander wechselwirkende Chromophore vorliegen. Sie kann jedoch nur in einer guten Näherung angenommen werden, wenn der Abstand zwischen den beiden Chromophoren groß ist im Vergleich zur Ausdehnung der Chromophore. Ein anderes Problem bei dieser Methode stellt die Wahl des Ursprungs der Multipolentwicklung dar. Die Wahl des Ursprungs der Multipolentwicklung hat einen direkten Einfluß auf die Rotationsstärken, die man mit Hilfe

der Exziton-Theorie für die elektronischen Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ für 1,1'-Binaphthole erhalten würde.

Für die 1,1'-Binaphthole wird in der Literatur diskutiert, daß der Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen einen entschiedenen Einfluß auf Größe und Vorzeichen der beiden Chiralitätsbeobachtungen CD und HTP hat [26,70]. Anstelle des Winkels θ , d.h. des Winkels zwischen den mittleren Naphthylebenen, kann auch, wie in der Literatur oft üblich der Diederwinkel φ benutzt werden. φ beschreibt einen Diederwinkel zwischen den Atomen C_2 , C_1 , C_1' und C_2' . Wenn die Naphthylebenen nicht vollständig planar sind gilt: $\theta \neq \varphi$. Unverbrückte 1,1'-Binaphthole können Torsionsschwingungen um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse ausüben, sogenannte "Large Amplitude Motions" [48], die den CD beeinflussen und die HTP beeinflussen könnten [34,97]. Bei verbrückten 1,1'-Binaphtholen ist zusätzlich noch zu den beiden Naphthylebenen eine dritte Ebene, die durch das Brückenatom und seine Substitution gebildet wird, zu diskutieren. Für den CD dürfte diese dritte Ebene keine Rolle spielen, da die Lage der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ in den Naphthylgruppen n und m davon nicht beeinflußt werden sollten. Eine weitere Größe die nicht CD und UV, jedoch aber ACD, polarisierte UV-Spektroskopie und HTP in anisotroper Lösung beeinflußt ist die Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in Bezug auf das Molekülgerüst. Ändert sich aufgrund einer Umorientierung des Moleküls in der Phase die Lage des Hauptachsensystems im Molekülgerüst, so kommt es zu einer entsprechenden Änderung der Diagonalelemente des Zirkulardichroismustensors $\Delta \epsilon_{ii}^*$, Chiralitätswechselwirkungstensor W_{ii}^* und des Absorptionstensors ϵ_{ii}^* . Der $(^*)$ deutet an, daß die Größen im Hauptachsensystem des Ordnungstensors g_{ijkl}^* angegeben werden.

6.1. Der Winkel θ bei den verbrückten und unverbrückten 1,1'-Binaphtholen

Aus der Literatur ist bekannt, daß der CD sowie die HTP abhängig sind von dem Winkel θ zwischen den mittleren Naphthylebenen der 1,1'-Binaphthole [26,70]. Legt man bei den 1,1'-Binaphtholen die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ der beiden Naphthylgruppen n und m entlang der Längsrichtung der Naphthylgruppe, so erhält man nach Mason et al. [70], wenn für die Wechselwirkung zwischen den beiden Naphthylgruppen n und m eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung angenommen wird den in Abbildung 118. gezeigten

Verlauf für ΔE_{NK}^{mn} . Der Winkel θ zwischen den mittleren Naphthylebenen ist hierbei gleich dem Winkel ϑ zwischen den beiden elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ der beiden Naphthylgruppen n und m. Für den Fall, daß gilt: $\left| \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \right| = \left| \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m \right|$ kann man mit der obigen Bedingung schreiben:

$$\cos \theta = \cos \vartheta = \left(\frac{\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m}{\left| \langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \right|^2} \right) \quad (150)$$

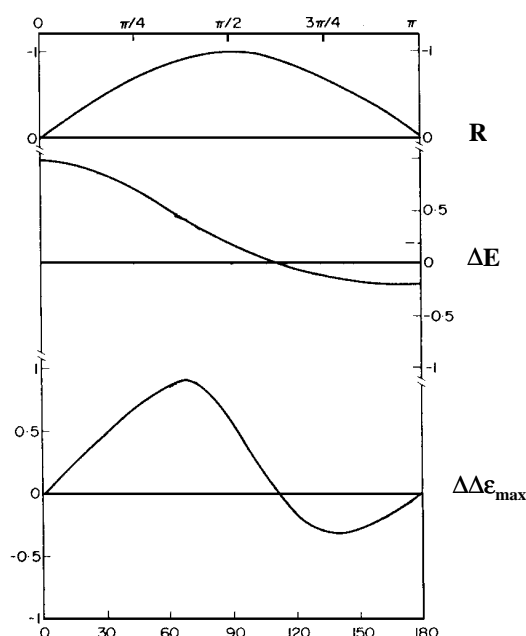


Abb. 118. Abhängigkeit der Rotationsstärke $R^{\alpha,\beta}$ der elektronischen Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ bzw. α und β , der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ΔE_{NK}^{mn} und der maximalen Amplitude des Couplets $\Delta\Delta\epsilon_{\max}$ vom Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen eines 1,1'-Binaphthols [70].

Bei einem Winkel $\theta \approx 110^\circ$, wobei $\vartheta = \theta$ ist, hat die Wechselwirkungsenergie ΔE_{NK}^{mn} ein Vorzeichenwechsel von positiv nach negativ.

An der Stelle $\Delta E_{NK}^{mn} = 0$ gilt für den Winkel ϑ zwischen den beiden elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$

$$\cos(\vartheta) = 3R_{ij}^{-2} \left(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m \cdot \underline{R}_{ij} \right) \left(\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n \cdot \underline{R}_{ij} \right) \quad (151)$$

Es kommt zu einer Entartung des angeregten A- und B-Zustandes, was im CD-Spektrum dazu führt, daß der $\alpha(A \rightarrow B)$ -Übergang und der $\beta(A \rightarrow A)$ -Übergang bei der gleichen Wellenzahl zu liegen kommen. Da $\Delta \epsilon^\alpha = -\Delta \epsilon^\beta$ ist, führt die Entartung der angeregten A- und B-Zustände zu $A = \Delta \epsilon^\alpha + \Delta \epsilon^\beta = 0$, und man beobachtet eine Auslöschung des Couplets. Bei diesem Vorzeichenwechsel in $\Delta \epsilon$ ändert sich die absolute Konfiguration des 1,1'-Binaphthols nicht [70], d.h. es liegt eine chirale Nullstelle vor. In Abbildung 119. sind die drei Fälle $\vartheta < 0$, $\vartheta > 0$ und $\vartheta = 0$ aufgeführt.

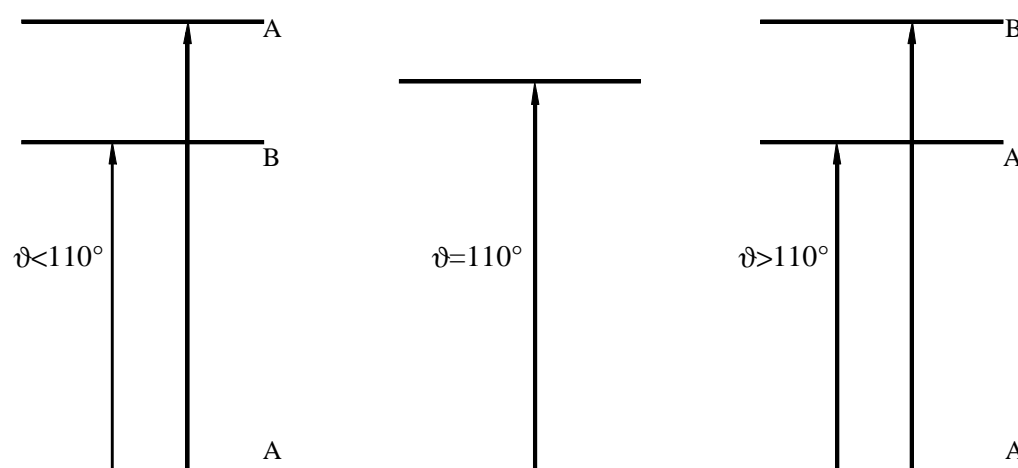


Abb. 119. Darstellung der Termschemata für die Fälle , $\vartheta < 0$, $\vartheta = 0$ und $\vartheta > 0$. ϑ ist hierbei der Winkel zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$. Für die hier dargestellten Verhältnisse gilt, daß die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ entlang der Längsrichtung der Naphthylgruppe liegen. Für diesen Fall gilt dann $\vartheta = \theta$, wobei θ der mittlere Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen sein soll.

Für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1** bis **3** sowie die verbrückten 1,1'-Binaphthole **4** bis **7**, wobei für die Verbindung **7** noch kein endgültiges Resultat an Röntgenstrukturdaten vorliegt, wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt bzw. Röntgenstrukturdaten der Literatur entnommen [74-78,80,81], sowie semiempirische Rechnungen mit Hilfe der AM1-Methode [20] durchgeführt. Diskutiert man den Einfluß des Winkels θ zwischen den mittleren Naphthylebenen für die beiden Chiralitätsbeobachtungen HTP und CD bei den verbrückten 1,1'-Binaphtholen, so kann davon ausgegangen werden, daß durch den Dioxepinring starre Verbindungen in Bezug auf eine Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse erhalten werden. Dies wird durch die schmalen Potentialkurven der verbrückten 1,1-Binaphthyle **4** bis **7**, im Gegensatz zu den wesentlich breiteren Potentialkurven der unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1** bis **3** unterstrichen, die mit Hilfe von AM1-Rechnungen erhalten wurden. Die Winkel θ_{AM1} der Geometrien in den Minima der Potentialkurven in Abhängigkeit von der Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse der verbrückten 1,1'-Binaphthole **4** bis **7** für die Gasphase unterscheiden sich von den mit Hilfe von Röntgenstrukturuntersuchungen gefundenen Winkel θ_{RSA} im Festkörper maximal um 7° (siehe Kap. 5.1.). Durch die starke Einschränkung der Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse aufgrund des Siebenrings unterscheiden sich θ_{RSA} im Festkörper für die Verbindungen **4** und **5** nicht signifikant. Eine analoge Beobachtung macht man für die Verbindungen **4** und **5**, wenn man die AM1-Rechnungen für die Gasphase in Betracht zieht. Die Diederwinkel θ_{RSA} sind für **4** und **5** praktisch gleich, gleiches gilt auch für θ_{AM1} (**4**: $\theta_{RSA} = 59.8^\circ$, $\theta_{AM1} = 52.8^\circ$; **5**: $\theta_{RSA} = 59.9^\circ$, $\theta_{AM1} = 52.2^\circ$). Bei Verbindung **R-6** findet man dann einen etwas größeren Winkel θ_{RSA} , was in der Verwendung von Silizium als Brückenatom begründet liegt (**R-6**: $\theta_{RSA} = 64.4^\circ$, $\theta_{AM1} = 60.1^\circ$). Für Verbindung **7** findet man im Festkörper einen Winkel θ_{RSA} der von den Werten der durch ein Kohlenstoffatom verbrückten Verbindungen **4** und **5** abweicht ($\theta_{RSA} = 52.2^\circ$). Es handelt sich allerdings bei den Röntgenstrukturdaten von Verbindung **7** um ein vorläufiges Ergebnis, bei dem der Winkel $\theta_{RSA} = 52.2^\circ$ nicht sicher ist. Da Verbindung **7** sich von Verbindung **5** nur durch eine zusätzliche Acetal-Gruppe am Cyclohexyl-Ring unterscheidet ist nicht einzusehen, daß der Unterschied im Winkel θ_{RSA} 8° betragen soll. Mit der AM1-Methode dagegen erhält man einen Diederwinkel θ_{AM1} für die Gasphase, der mit denen von Verbindung **R-4** und **R-5** weitgehend gleich ist ($\theta_{AM1} = 52.2^\circ$). Man sieht aus den vorliegenden Werten, daß die Diederwinkel für Festkörper und Gasphase θ_{RSA} und θ_{AM1} sich im wesentlichen gleichen. Die

verbrückten 1,1'-Binaphthole **4** und **5** im Diederwinkel θ_{RSA} im Festkörper sehr gut übereinstimmen. Mit dem Diederwinkel von **7** kann noch nicht verglichen werden, da die Röntgenstrukturdaten noch nicht entgültig sind. Dies läßt den Schluß zu, daß äußere Einflüsse, wie z.B. Packungseffekte im Kristall keinen so großen Einfluß auf den Diederwinkel θ bei den verbrückten 1,1'-Binaphtholen ausüben. Für die flüssigkristalline Phase oder Lösungsmittel allgemein sollte dann auch gelten, daß der Diederwinkel θ bei den verbrückten 1,1'-Binaphtholen weitgehend unbeeinflußt bleibt. Außerdem zeigen die AM1-Rechnungen für die Gasphase, daß die Verbindungen **4**, **5** und **7** bezüglich ihres Diederwinkels θ_{AM1} sehr gut übereinstimmen. In Abbildung 120. sind CNDO/S-CI-Rechnungen, die einmal mit den Geometrien aus den Röntgenstrukturanalysen durchgeführt wurden und zum anderen mit der Minimumsgeometrie der Potentialkurve aus den AM1-Rechnungen, abgebildet. Man sieht daß die Kurven mit Geometrien im Festkörper für die Verbindungen **4** und **7** mit denen aus der Gasphase für die Verbindungen **4**, **5** und **7** übereinstimmen.

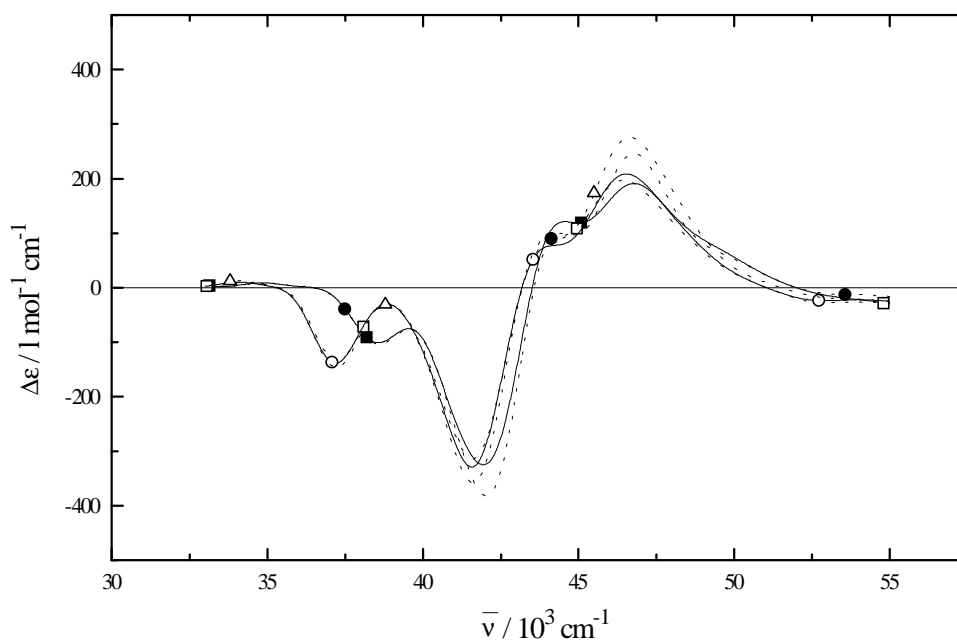


Abb. 120. CNDO/S-CI-Rechnungen durchgeführt mit Geometrien aus einer Röntgenstrukturanalyse und AM1-Geometrien des Minimums der Potentialkurve als Funktion einer Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse für die Verbindungen: *R-4* (RSA: (—■—), AM1: (---□---)); *R-5* (RSA: (—●—), AM1: (---○---)); *R-7* (AM1: (---△---)).

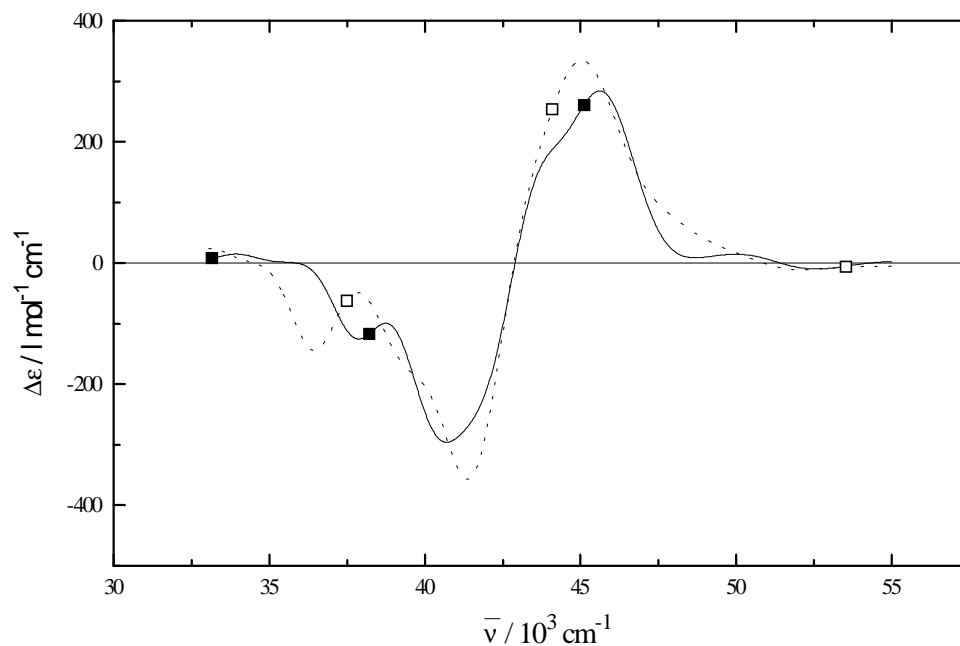


Abb. 121. CNDO/S-CI-Rechnungen durchgeführt mit der Geometrie aus einer Röntgenstrukturanalyse und AM1-Geometrie des Minimums der Potentialkurve als Funktion einer Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse für Verbindung: *R-6* (RSA: (—■—), AM1: (---□---)).

Zusätzlich wurde für Verbindung *R-4* und *R-6* ein Linienspektrum mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode in Abbildung 122. und Abbildung 123. dargestellt. Die dort abgebildeten Rotationsstärken wurden anhand der AM1-Geometrien von *R-4* und *R-6* berechnet.

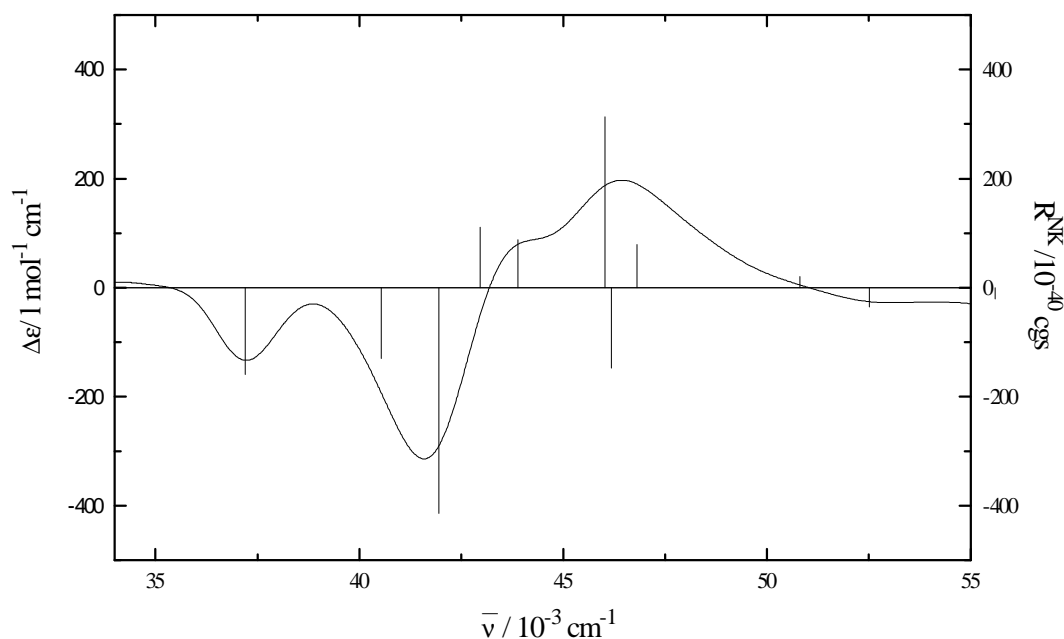


Abb. 122. Rotationsstärken R^{NK} der elektronischen Übergänge in *R-4* mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode für die AM1-Geometrie in der Gasphase.

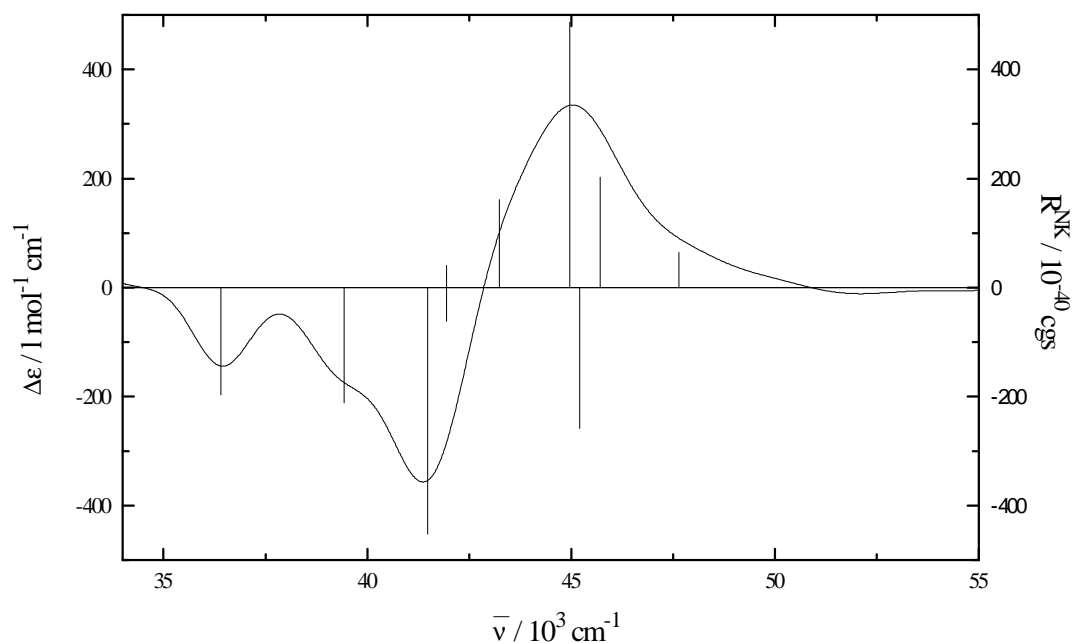


Abb. 123. Rotationsstärken R^{NK} der elektronischen Übergänge in *R-4* mit Hilfe der CNDO/S-CI-Methode für die AM1-Geometrie in der Gasphase.

Für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1** bis **3** finden sich größere Abweichungen zwischen Winkeln θ_{RSA} und θ_{AM1} als bei den verbrückten 1,1'-Binaphtholen. Man beobachtet hier Abweichungen bis zu 30° (siehe Kap. 5.1.). Für *R-1* findet man anhand einer

Röntgenstrukturanalyse aus der Literatur einen Winkel $\theta_{\text{RSA}} = 78.6^\circ$ bzw. für das Racemat $\theta_{\text{RSA}} = 88.3^\circ$ [80], d.h. das Molekül existiert im Festkörper in einer cisoiden Form. Die AM1-Rechnung liefert aber für die Gasphase eine transoide Form mit $\theta_{\text{AMI}} = 106.8^\circ$. Für Verbindung **2**, die sich von der Verbindung **1** nur dadurch unterscheidet, daß die Hydroxylgruppen durch Methoxy-Gruppen ersetzt wurden zeigt die Röntgenstrukturanalyse aus der Literatur im Festkörper eine transoide Form mit $\theta_{\text{RSA}} = 111.0^\circ$ [81]. Die AM1-Rechnung für die Gasphase liefert hier eine Geometrie mit $\theta_{\text{AMI}} = 87.0^\circ$, bei der die beiden Naphthylebenen also fast senkrecht aufeinander stehen. Die Verbindung **3**, die sterisch am aufwendigsten Reste besitzt, die Hydroxylgruppen der Verbindung **1** sind durch Isopropoxy-Gruppen ersetzt, besitzt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in einer Elementarzelle, wobei beide eine cisoiden Form aufweisen. Für die Winkel zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen ergibt sich $\theta_{\text{RSA}} = 70.6^\circ$ und $\theta_{\text{RSA}} = 73.0^\circ$. Rechnungen mit der AM1-Methode ergeben für den Winkel in der Gasphase $\theta_{\text{AMI}} = 93.4^\circ$. Geht man davon aus, daß die Potentialkurven aus den AM1-Rechnungen der unverbrückten 1,1'-Binaphthole im Bereich von $90^\circ \pm 30^\circ$ für die Gasphase sehr flach ausfallen (Änderung der Energie $< kT$), dann bedeutet dies, daß die kristalline Umgebung einen starken Einfluß auf die Größe des Winkels θ_{RSA} zwischen den mittleren Naphthylebenen ausübt. Hieraus ist zu ersehen, daß der Einfluß der flüssigkristallinen Phase ebenfalls eine Rolle in bezug auf den Winkel θ in Lösung spielen könnte. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen am 1,1'-Binaphthol finden Mason et al [50], daß im optisch aktiven kristallinen Zustand eine transoide Form mit $\theta_{\text{RSA}} = 103.0^\circ$ vorliegt. Curtin et al. [49] zeigten ebenfalls mit Hilfe von Röntgenstrukturuntersuchungen, daß man im racemischen Kristall eine cis-Form mit $\theta_{\text{RSA}} = 68.6^\circ$ für das 1,1'-Binaphthol findet, während im optisch aktiven Kristall eine trans-Form mit $\theta_{\text{RSA}} = 103.1^\circ$ existiert. Canonica und Wild zeigten mit Hilfe einer quantenmechanischen Rechnung (QCFF/PI), daß in der Gasphase im elektronischen Grundzustand zwei Minima für eine Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Achse bei $\theta_{\text{QCFF}} = 64^\circ$ und $\theta_{\text{QCFF}} = 118^\circ$ existiert. Die Potentialkurve ist im Bereich 60° - 120° sehr flach. Sie können zusätzlich mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie zeigen, daß zwei voneinander unabhängige Spezies im elektronischen Grundzustand angeregt werden können [48]. AM1-Rechnungen für die Gasphase von Kranz et al. führten zu einem Minimum bei $\theta_{\text{AMI}} \approx 110^\circ$ [55], was durch eigene AM1-Rechnungen bestätigt wird. Für den CD würde dies nach Abb. 118. bedeuten, daß er nahezu null wäre. Mason et al. [70] konnten aber zeigen, daß die Amplitude für die S-Form des 1,1'-Binaphthols innerhalb der 1B_b -Bande in Ethanol

einen Wert von $\Delta\Delta\varepsilon \approx 400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ annimmt. Rechnungen mit der CS-INDO/CI-Methode von Baraldi, Ponterini und Momiccioli bestätigen die AM1-Ergebnisse mit einem Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen im Bereich zwischen 110° - 120° [56]. Experimentelle Ergebnisse von Jonkman und Wiersma [52] liefern für das 1,1'-Binaphthol in der Gasphase eine cisoide Form, bei der die Naphthylebenen fast senkrecht aufeinander stehen. Ferner diskutieren die Autoren, daß ein Potential in Abhängigkeit von der Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Achse für die Gasphase immer sehr flach auszufallen hat. Liegt das 1,1'-Binaphthol jedoch in Lösung vor, so bilden sich Komplexe mit den Lösungsmittelmolekülen, was zur Folge hat, daß der Winkel zwischen den mittleren Naphthylebenen solcher Komplexe in Lösung stark von dem der Gasphase abweicht. Riley et al. zeigten anhand hochaufgelöster Fluoreszenzspektren bei 4 K in einer Spolski-Matrix aus n-Heptan, daß im elektronischen Grundzustand eine cisoide sowie eine transoide Form existieren. Weiterhin weisen die Autoren darauf hin, daß das Potential in Abhängigkeit von der Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Achse abhängig vom jeweiligen Lösungsmittel ist [54]. Lacey und Craven fanden anhand von Ramanspektren in Kohlenstoffdisulfid-Lösung eine senkrechte Anordnung der beiden Naphthylgruppen zueinander [53].

6.2. Das Large Amplitude Motion (LAM)-Verhalten bei unverbrückten 1,1'-Binaphtholen

Aus den Potentialkurven als Funktion einer Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse für die Verbindungen *R-1* bis *R-7*, die mit der AM1-Methode in dieser Arbeit erhalten wurden, sowie aus den in der Literatur bekannten Potentialkurven für das 1,1'-Binaphthol [48,56], läßt sich erkennen, daß in der Flachheit der Potentialkurve zwischen verbrückten und unverbrückten 1,1'-Binaphtholen ein prinzipieller Unterschied besteht. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthole zeigen eine wesentlich flachere Potentialkurve im Bereich $90^\circ \pm 30^\circ$ als die verbrückten 1,1'-Binaphthole. Es ist zu berücksichtigen, daß die Verbindungen *R-1* bis *R-3* in der Gasphase eine ungehinderte Torsionsschwingung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse ausführen, da keine Lösungsmittelmoleküle vorhanden sind, was in der Literatur als Large Amplitude Motion (LAM) bekannt ist [48]. In der Literatur ist weiterhin bekannt, daß 9,9'-Bianthryle in 2-Methylbutan eine solches Large Amplitude Motion ausüben [40,44,45]. Für Biphenyle und 1,1'-Binaphthol wurden Large Amplitude Motions in der Gasphase nachgewiesen [52].

Für eine intramolekulare Torsionsbewegung bzw. Large Amplitude Motion um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse bzw. C₁-C₁'-Achse kann ein Hamilton-Operator formuliert werden

$$H^L = -\frac{\hbar}{2I_{\text{red}}} \frac{d^2}{d\theta^2} + V^L(\theta), \quad (152)$$

wobei das LAM-Potential in einer Fourier-Reihe entwickelt werden kann

$$V^L(\theta) = \sum_n V_{2n}^L (1 - \cos(2n\theta)) \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad n=1,2,3,\dots \quad (153)$$

Den Einfluß des Large Amplitude Motion auf die Verbindungen *R-1* bis *R-3* auf die experimentellen CD-Spektren in ZLI-1695 und n-Heptan könnte darin bestehen, daß man versucht das CD-Spektrum der unverbrückten 1,1'-Binaphthole nicht nur mit Hilfe von Minimumstrukturen z.B. aus der AM1-Methode zu berechnen, sondern unter Einbeziehung der gesamten Potentialkurve in Abhängigkeit der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse.

Fleischhauer et al. berechnen den CD von unverbrückten 1,1'-Binaphthol-Derivaten, die aus einer Naphthyl- und einer Isochinolinebene bestehen und sich durch eine hohe Flexibilität um ihre Naphthyl-Isochinolin-Verbindungsachse auszeichnen, was wiederum zu einer flachen Potentialkurve in Abhängigkeit der Drehung um diese Achse führt. Um dem Rechnung zu tragen, berechnen Fleischhauer et al. für jede Konformation der Potentialkurve einen Boltzmann-Faktor mit dem das CD-Spektrum der jeweiligen Konformation, daß sie mittels CNDO/S-CI ermittelten, gewichtet wird [57].

$$\Delta\varepsilon = \sum_i f_i \Delta\varepsilon_i \quad (154)$$

Die f_i stellen die Boltzmann-Faktoren dar und i ist der Laufindex über alle Konformationen. Im folgenden sind in Abb. 124. und Abb. 125. die nach der Methode von Fleischhauer et. al. [57] erhaltenen berechneten CD-Spektren im Bereich der ¹B_b-Bande für Verbindung *R-1* abgebildet.

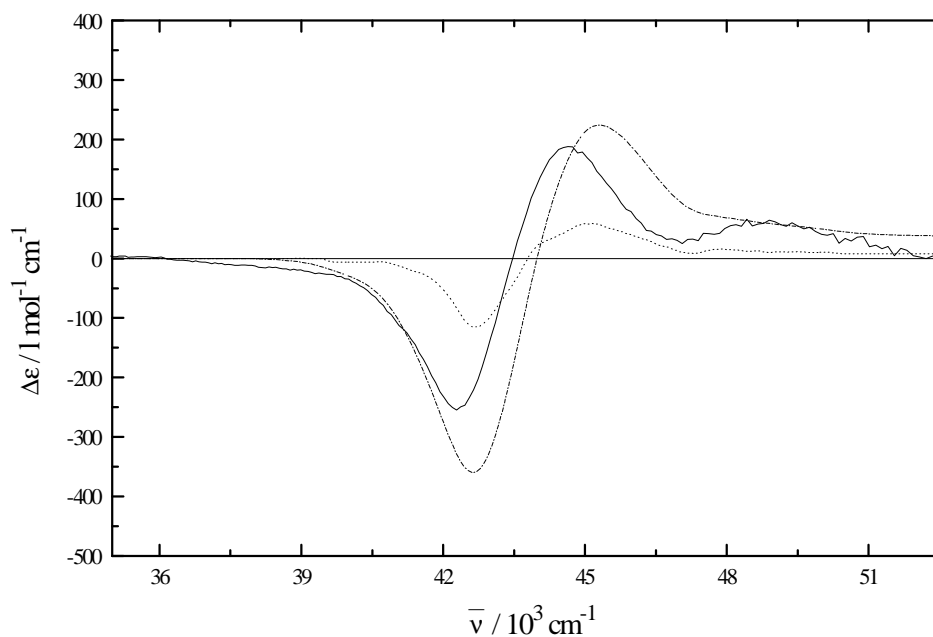


Abb. 124. CD-Spektrum von *R-1* in ZLI-1695 (—) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-1* mit Hilfe der Exziton-Theorie, einmal für die Konformation im Minimum der Potentialkurve (-----), sowie unter Durchführung einer Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve (-·-·-·-·-).

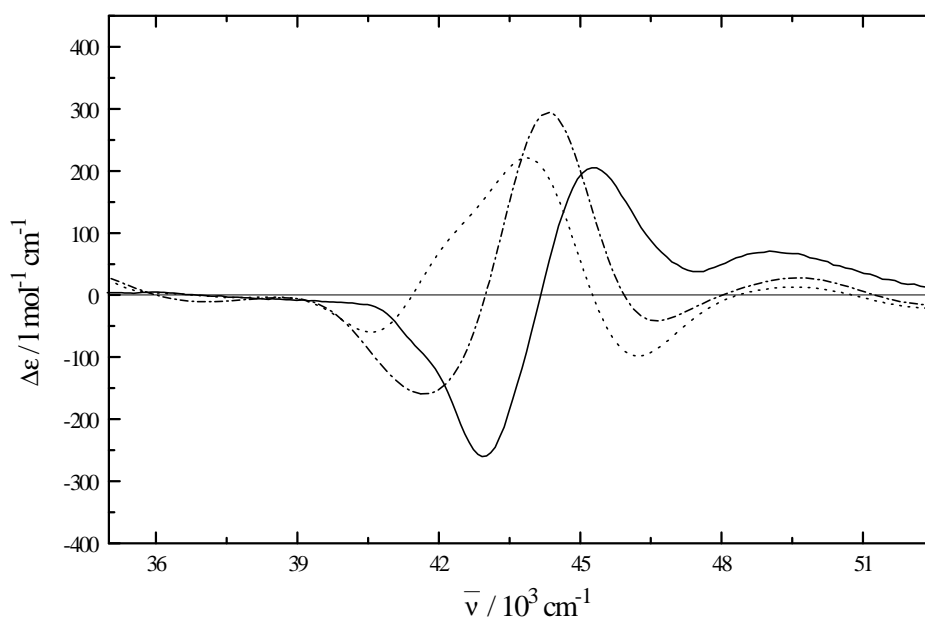


Abb. 125. CD-Spektrum von *R-1* in n-Heptan (—) bei $T=25^{\circ}\text{C}$ und berechnete CD-Spektren von *R-1* mit Hilfe der CNDO/S-CI Methode, einmal für die Konformation im Minimum der Potentialkurve (-----), sowie über eine Boltzmann-Wichtung über alle Konformationen der Potentialkurve (-·-·-·-·-).

Man erkennt, daß in beiden Fällen das CD-Spektrum von Verbindung *R-1* unter Berücksichtigung aller Konformationen der Potentialkurve in Abhängigkeit der Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse besser beschrieben wird, als nur unter Einbeziehung der AM1-Geometrie im energetischen Minimum der Potentialkurve. Es ist bei der hier vorliegenden zu beachten, daß in das resultierende CD-Spektrum für *R-1* letztendlich cisoide und transoide Formen und damit negative und positive Couplets eingehen.

Die in Gleichung 154. angegebene Mittelung gilt für den CD als Chiralitätsbeobachtung in einer isotropen Phase, d.h. es wird keine Orientierungsverteilung in Betracht gezogen. Die HTP ist jedoch eine Chiralitätsbeobachtung an einer anisotropen Phase und hier spielt auch die Orientierungsverteilung der 1,1'-Binaphthole eine Rolle. Wie in der isotropen flüssigkristallinen Matrix liegen auch in der anisotropen flüssigkristallinen Matrix cisoide und transoide Formen vor mit einer unterschiedlichen Orientierung der Orientierungsachse bzw. unterschiedlichen Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors, was zu einer positiven bzw. zu einer negativen HTP der einzelnen Spezies führen kann. Man kann hier für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole *R-1* bis *R-3* davon ausgehen, daß lösungsmittelstabilisierte Konformere vorliegen, wobei jedes Konformer eine schmale Potentialkurve besitzt. Aufgrund des unterschiedlichen Länge-Breite-Verhältnis der lösungsmittelstabilisierte Konformere der unverbrückten 1,1'-Binaphthole kommt es auch zu unterschiedlichen Ordnungsparametern $S^*(\theta)$ und $D^*(\theta)$ der lösungsmittelstabilisierten Konformere. Die HTP kann beschrieben werden durch die Gleichung:

$$\text{HTP} = \sum_{i=1}^3 g_{ii33}^* W_{ii}^* \quad (155)$$

Die Mittelung über die lösungsmittelstabilisierten Konformere kann hier nicht in der Art und Weise geschehen, wie die entsprechende Mittelung beim CD durchgeführt wurde. Für die HTP als Chiralitätsbeobachtung muß zusätzlich noch die Lage des Ordnungstensors in Bezug aufs Molekülgerüst für jedes lösungsmittelstabilisierte Konformer in Betracht gezogen werden. Ein mittlerer Chiralitätswechselwirkungstensor \overline{W}_{ii}^* kann dann für α lösungsmittelstabilisierende Konformere geschrieben werden:

$$\overline{W}_{ii}^* = \frac{\sum_{\alpha} g_{ii33}^*(\theta_{\alpha})}{g_{ii33}^*} W_{ii}^*(\theta_{\alpha}) \quad (156)$$

Nordio et al. beobachten in ihrem theoretischen Modell, daß die Orientierungsachse des 1,1'-Binaphthols aus der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse herausdreht, wenn der Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen einen Winkel von 100° annimmt. Dieser Vorgang hat einen Vorzeichenwechsel der HTP zur Folge [27-32].

Es muß noch speziell für Verbindung **R-1** angeführt werden, daß es prinzipiell möglich ist, das LAM-Verhalten aufgrund von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken einzuschränken. Röntgenstrukturdaten ergaben für den (O···H—O)-Abstand im **R-1** 341.3 pm, während im Racemat von Verbindung **1** der Abstand 380.5 pm beträgt [80]. AM1-Rechnungen ergaben für den (O···H—O)-Abstand in der Gasphase 429.8 pm. Typische Abstände für intramolekulare Wasserstoffbrücken betragen 270 pm [86]. Anhand von IR-Messungen und einem Literaturvergleich mit einer Arbeit von Mislow et al. [95] konnte ebenfalls für Verbindung **R-1** gezeigt werden, daß keine intramolekularen Wasserstoffbrücken in ZLI-1695 vorliegen. Intramolekulare Wasserstoffbrücken können ebenfalls aufgrund von konzentrationsabhängigen ¹H-NMR-Messungen ausgeschlossen werden [79].

6.3. Diskussion der Ergebnisse aus der Konformationsanalyse der 1,1'-Binaphthole mit Hilfe der Exziton-Theorie in ZLI-1695 bei T=80°

Mit Hilfe einer Anpassung der experimentellen CD- und UV-Spektren im Bereich der ¹B_b-Bande unter Benutzung der Exziton-Theorie [71] ist es möglich Aussagen zu machen über die Konformation der 1,1'-Binaphthole **R-1** bis **R-7** in ZLI-1695 bei T=80°. Geht man davon aus, daß die 1,1'-Binaphthole aus identischen Molekülgruppen aufgebaut sind und das 2-Hydroxy-naphthalin als Grundkörper angesehen werden kann, sollte für die Verbindungen **R-1** bis **R-7** in idealer Weise gelten:

$$D_{1,1'\text{-Binaphthyl}}^{\text{NK}} = 2D_{n,m}^{\text{NK}} \quad (157)$$

$D_{1,1'\text{-Binaphthyl}}^{\text{NK}}$ ist die Dipolstärke der 1,1'-Binaphthole und $D_{n,m}^{\text{NK}}$ die Dipolstärke des 2-Hydroxy-naphthalin. Für die Analyse sind Messungen der Verbindungen **R-1** bis **R-7** und des 2-Hydroxy-naphthalin in n-Heptan bei T=25° benutzt worden. Die unverbrückten 1,1'-

Binaphthole zeigen für den Quotienten $\frac{D_{1,1\text{-Binaphthyl}}}{D_{n,m}^{NK}}$ eine Abweichung vom Idealwert 2.0 von 5-6% (*R-1*, 1.98; *R-2*, 2.11; *R-3*, 2.12). Bei den verbrückten 1,1'-Binaphtholen zeigt die Verbindung *R-6* die größte Abweichung vom Idealwert mit 6%. Für die Verbindungen *R-4*, *R-5* und *R-7* ist die Abweichung kleiner 5% (*R-4*, 2.07; *R-5*, 2.08; *R-6*, 2.12; *R-7*, 2.08). Damit sollten die Voraussetzungen für die Anwendung des Exziton-Modells für die 1,1'-Binaphthole *R-1* und *R-7* gegeben sein. Für die Anpassung wurden folgende Gleichungen entwickelt und verwandt (siehe 5.2.6.):

$$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) = \frac{4R^\alpha}{D_{n,m}^{NK}} (\varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\alpha)(1 - \cos \vartheta) - \varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\beta)(1 + \cos \vartheta)) \quad (158)$$

und

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = f(\varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\alpha)(1 - \cos \vartheta) + \varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\beta)(1 + \cos \vartheta)). \quad (159)$$

Mit Hilfe der Anpassung der CD-Spektren erhält man für den Winkel ϑ zwischen den beiden elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ der Naphthylgruppen *n* und *m* der 1,1'-Binaphthole *R-1* bis *R-7* nahezu identische Werte. Die Werte für den Winkel ϑ schwanken dabei zwischen $\vartheta = 86.9^\circ$ für Verbindung *R-7* und $\vartheta = 89.5^\circ$ für Verbindung *R-2*. Im Mittel ergibt dies einen Wert von $\bar{\vartheta} = 88.6^\circ$ für alle 1,1'-Binaphthole von *R-1* bis *R-7*. Dies bedeutet, daß die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ in den verbrückten und unverbrückten 1,1'-Binaphtholen eine senkrechte Anordnung zueinander einnehmen. Vergleicht man nun diese für eine Anpassung experimenteller CD-Spektren gefundenen Ergebnisse mit denen, die man aus einer Anpassung von UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ$ erhält, so läßt sich feststellen, daß die Resultate für die verbrückten 1,1'-Binaphthole gut übereinstimmen. Man findet mit einer Anpassung für die UV-Spektren von Verbindung **4**, **5** und **7** $\vartheta = 85.3^\circ$, $\vartheta = 85.7^\circ$ und $\vartheta = 85.8^\circ$, also fast identische Werte und für **6** $\vartheta = 92^\circ$. Der Mittelwert beträgt für diese verbrückten 1,1'-Binaphthole $\bar{\vartheta} = 87.2^\circ$, was in gutem Einklang mit den Anpassungen der CD-Spektren steht. Hier ergibt sich für *R-4*, *R-5* und *R-7* $\vartheta = 88.6^\circ$, $\vartheta = 88.9^\circ$ und $\vartheta = 86.9^\circ$, sowie für *R-6* $\vartheta = 88.4^\circ$. Der Mittelwert beträgt für die

Anpassungen der CD-Spektren $\bar{\vartheta} = 88.2^\circ$. Für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole beobachtet man eine größere Abweichung zwischen den Winkeln ϑ aus den CD- und UV-Anpassungen. Man findet hier aus den Anpassungen der UV-Spektren für die Verbindungen **1**, **2** und **3** $\vartheta = 111.8^\circ$, $\vartheta = 116.7^\circ$ und $\vartheta = 113.7^\circ$. Der Mittelwert beträgt hier $\bar{\vartheta} = 114.1^\circ$, was eine deutliche Abweichung zu dem gefundenen Mittelwert $\bar{\vartheta}$ aus den CD-Anpassungen ausmacht. Im Vergleich dazu findet man aus den CD-Spektren für **R-1** bis **R-3**: $\vartheta = 89.1^\circ$, $\vartheta = 89.5^\circ$ und $\vartheta = 88.7^\circ$. Im Mittel macht dies einen Wert von $\bar{\vartheta} = 89.1^\circ$. Man muß jedoch hier erwähnen, daß eine Anpassung des CD's immer empfindlicher sein sollte, außerdem zeigen die UV-Spektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthole nur eine unstrukturierte Bande im 1B_b -Bereich, die an eine Gaußkurve erinnert, während die UV-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthole alle zusätzlich noch eine Schulter aufweisen, was für eine Anpassung vorteilhaft ist und zu einem eindeutigeren Ergebnis führt. Es stellt sich also hier die Frage wie realistisch solche ϑ -Werte aus der UV-Spektroskopie für die Verbindungen **R-1**, **R-2** und **R-3** sind.

Eine weitere wichtige Größe, die man aus der Anpassung der CD-Spektren erhält ist die Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{m,n}$. Auffallend ist hier, daß die Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{m,n}$ für die verbrückten 1,1'-Binaphthole **R-4** bis **R-7** ca. doppelt so groß ist, wie für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole **R-1** bis **R-3**. Für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole bewegen sich die Werte zwischen 603.2 cm^{-1} und 848.3 cm^{-1} . Die Aufspaltungsenergien der verbrückten 1,1'-Binaphthole dagegen bewegen sich im Bereich von 1232.4 cm^{-1} bis 1448.5 cm^{-1} . Dies bedeutet, daß die verbrückten 1,1'-Binaphthole eine um den Faktor zwei größere Wechselwirkung zwischen den Naphthylebenen aufweisen als die unverbrückten 1,1'-Binaphthole. Dies wird auch sichtbar an der Struktur der gemessenen UV-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthole, da hier eine zu kleineren Wellenzahlen hin verschobene Schulter zu erkennen ist. Im CD betragen die Amplituden der Couplets $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}_{1\text{Extr.}}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}_{2\text{Extr.}})$ der unverbrückten 1,1'-Binaphthole ca. 50 bis 60% von denen der verbrückten 1,1'-Binaphthole. Auch dieser Unterschied in den Amplituden der CD-Spektren beruht auf einer kleineren Aufspaltung der Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ der unverbrückten 1,1'-Binaphthole. Der CD, der aus der Anpassung erhaltenen Exzitonbanden $\Delta\varepsilon^\alpha$ und $\Delta\varepsilon^\beta$ für die Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$, ist für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole um ca. 30% kleiner als der, der verbrückten 1,1'-Binaphthole.

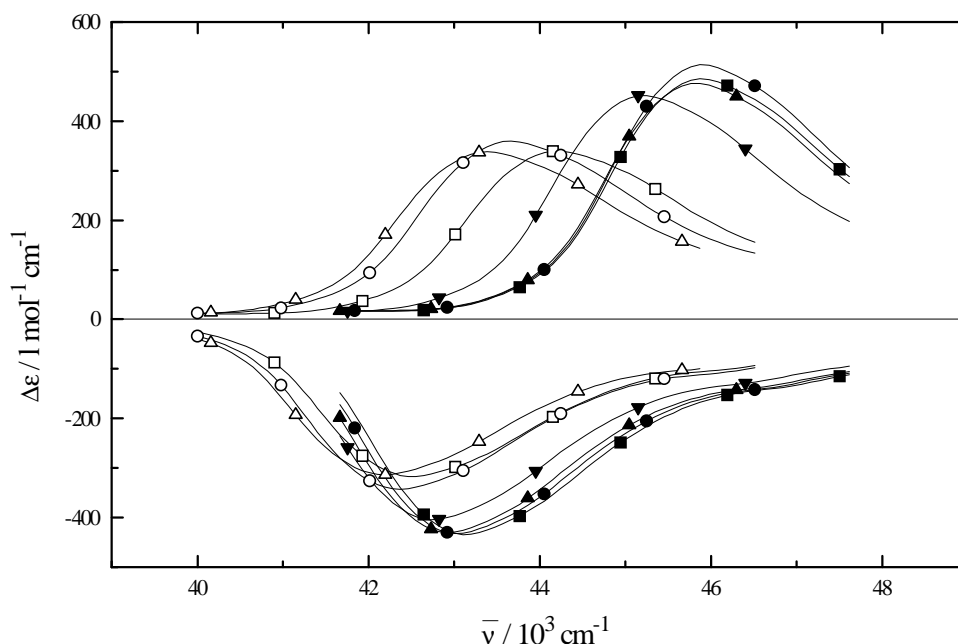


Abb. 126. Darstellung der $\Delta\epsilon^\alpha(A \rightarrow B)$ - und $\Delta\epsilon^\beta(A \rightarrow A)$ -Bande aus der Anpassung der CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$: R-1 (\square), R-2 (O), R-3 (\triangle), R-4 (\blacksquare), R-5 (\blacktriangledown), R-6 (\blacktriangle) und R-7 (\bullet). Die Cottoneffekte bei niedrigen Wellenzahlen sind dem $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang zu zuordnen, während die Cottoneffekte bei höheren Wellenzahlen dem $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ -Übergang zu zuordnen sind.

Zusätzlich gewinnt man aus der Anpassung der CD-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ auch die Rotationsstärke der α -Bande R_f^α , wobei gilt: $R_f^\alpha = -R_f^\beta$. Die Rotationsstärken der unverbrückten 1,1'-Binaphthole liegen im Bereich von $-7.37 \cdot 10^{-38}$ cgs bis $-7.90 \cdot 10^{-38}$ cgs. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthole zeigen größere Rotationsstärken von $-9.34 \cdot 10^{-38}$ cgs bis $-10.70 \cdot 10^{-38}$ cgs. Wie schon anfangs erwähnt ist das Couplet des CD's eine Funktion des Winkels θ . Aus der bisherigen Argumentation folgt, daß der Winkel θ für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole größer sein muß, als für die verbrückten 1,1'-Binaphthole. Andererseits legen die Ergebnisse aus den Anpassungen auch nahe, daß die Unterschied in den Winkeln nicht sehr groß sein kann. Man kann also hier davon sprechen, daß die Winkelsituation zwischen verbrückten und unverbrückten 1,1'-Binaphtholen eher als ähnlich zu bezeichnen ist. Betrachtet man nun die gefundenen experimentellen HTP-Werte, so lassen sich die gefundenen drastischen Änderungen zwischen verbrückten und unverbrückten 1,1'-Binaphtholen nicht allein auf den Winkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen zurückführen. Es fand sich hier bei $T=25^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 für die 1,1'-Binaphthole: R-1, $\text{HTP} = -9.60 \mu\text{m}^{-1}$; R-2, $\text{HTP} = -11.74 \mu\text{m}^{-1}$; R-3, $\text{HTP} = 2.01 \mu\text{m}^{-1}$; R-4,

HTP = $-51.66\mu\text{m}^{-1}$; R-5, HTP = $-67.24\mu\text{m}^{-1}$; R-6, HTP = $-100.88\mu\text{m}^{-1}$ und R-7, HTP = $-132.94\mu\text{m}^{-1}$ [79].

6.4. Diskussion der Ergebnisse aus der polarisierten UV-Spektroskopie unter Beachtung der Lage des Orientierungstensors

6.4.1. Diskussion der elektronischen Übergänge im 1,1'-Binaphthol anhand bekannter Daten aus der Literatur

Hicks et al. [103] berechneten die elektronischen Übergänge von **1** mit Hilfe der PPP-Methode (Pariser-Parr-Pople) wobei sie für den Winkel θ zwischen den Naphthylebenen 100° wählen.

Verbindung **1** besitzt hierbei C_2 -Symmetrie. Ihre Ergebnisse aus dieser Rechnung ist in Tabelle 76. aufgelistet und als Linienspektrum in Abbildung 127. abgebildet.

Tab. 76. errechnete elektronische Übergänge für **1** mit der PPP-Methode nach Hicks et al. [103]. Der Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen, der für diese Rechnung benutzt wurde beträgt $\theta=100^\circ$. Verbindung **1** besitzt hierbei C_2 -Symmetrie.

Angeregte Zustände	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$D^{\text{NK}}/10^{-36}$ cgs	Polarisationsrichtung
1 (B)	30732	5.33	$\perp C_2$
2 (A)	31861	0.73	$\parallel C_2$
3 (B)	35974	7.51	$\perp C_2$
4 (A)	36216	18.52	$\parallel C_2$
5 (A)	37184	0.29	$\parallel C_2$
6 (B)	37426	1.48	$\perp C_2$
7 (B)	44444	60.84	$\perp C_2$
8 (A)	44605	14.82	$\parallel C_2$

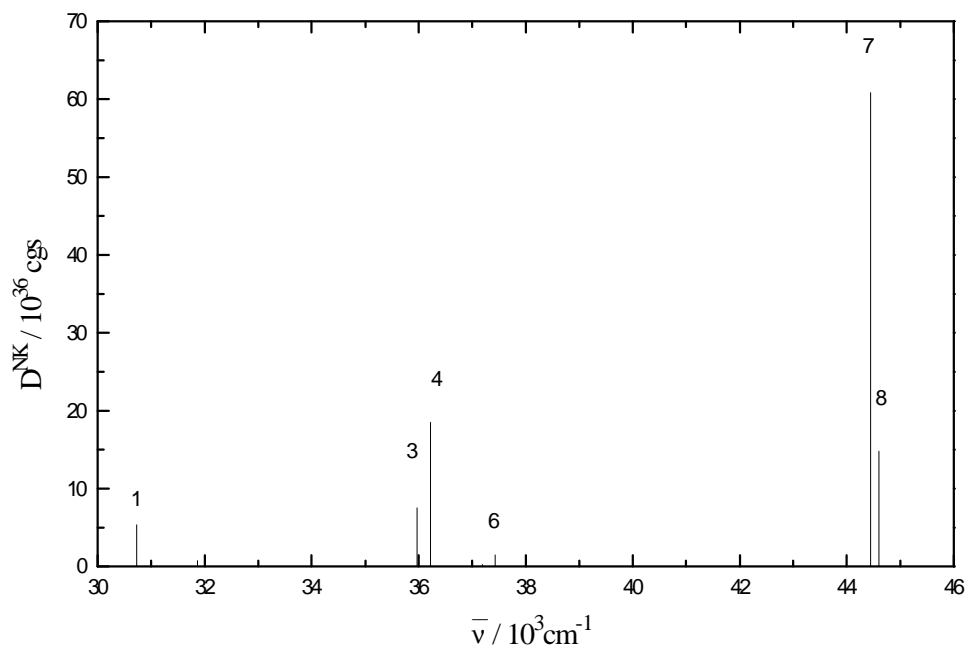


Abb. 127. Linenspektrum von **1** berechnet mit der PPP-Methode von Hicks et al. [103] unter Verwendung von $\theta=100^\circ$ für den Winkel zwischen den beiden Naphthylebenen. Verbindung **1** besitzt hierbei C_2 -Symmetrie.

Man findet hier 3 spektrale Bereiche, wie man es von dem Monomeren 2-Hydroxy-naphthalin her gewohnt ist. Im Plattschens Perimetermodell wären dies 1L_B -, 1L_A - und 1B_b -Bande [87]. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Naphthylgruppen kommt es dann zu entsprechenden Aufspaltungen in Verbindung **1**.

Es sei angemerkt, daß die elektronischen Übergänge im 2-Hydroxy-naphthalin, d.h. dem Monomer von **1** bei 30000 cm^{-1} ($\epsilon^{\text{max}}=2000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 36500 cm^{-1} ($\epsilon^{\text{max}}=4500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 44000 cm^{-1} liegen.

6.4.2. Diskussion der polarisierten UV-Spektroskopie der unverbrückten 1,1'-Binaphthole 1 bis 3

Die unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1** bis **3** verhalten sich im UV-Spektrum im Bereich der 1B_b -Bande praktisch gleich in ihren Anisotropiegraden im Bereich der 1B_b -Bande dagegen sehr unterschiedlich. Für Verbindung **1** erhält man in ZLI-1695 den größten Anisotropiegrad innerhalb der 1,1'-Binaphthol-Serie **1** bis **3** (siehe Kapitel 5.3.). In Abbildung 128 a. sind die Anisotropiegrade von Verbindung **1** bis **3** in ZLI-1695 bei $T=28^\circ\text{C}$ zusammen mit dem CD der Verbindungen *R-1* bis *R-3* in ZLI-1695 abgebildet. In Abbildung 128 b. findet man die UV-Spektren in der isotropen Phase und nochmals die Anisotropiegrade. Man sieht, daß die Minima der Anisotropiegrade $R(\bar{\nu})$ gegenüber den Extremwerten der Amplituden der CD-Spektren die Abstände $\bar{\nu}_{\text{CD,min}} - \bar{\nu}_{\text{R,min}}$ von -2063 cm^{-1} für **1** (■), -1268 cm^{-1} für **2** (●) und -1724 cm^{-1} für **3** (▲) bzw. die Abstände $\bar{\nu}_{\text{CD,max}} - \bar{\nu}_{\text{R,min}}$ von 297 cm^{-1} für **1** (■), 953 cm^{-1} für **2** (●) und 382 cm^{-1} für **3** (▲) haben. Bei den UV-Spektren betragen die Abstände der Extremwerte zu den Minima der Anisotropiegrade $\bar{\nu}_{\text{UV,max}} - \bar{\nu}_{\text{R,min}}$ für **1** (■) -582 cm^{-1} für **2** (●) 93 cm^{-1} und für **3** (▲) -94 cm^{-1} . Es sieht damit so aus als wäre das Maximum der Anisotropiegrade bei **1** mehr auf der kurzwelligen Seite, bei **2** und **3** aber in der Nähe des UV-Maximums oder auf der langwelligen Seite des UV-Maximums. Es erhebt sich daher die Frage, ob den gefundenen Extremwerten für die Verbindungen **1**, **2** und **3** in allen drei Fällen der gleiche elektronische Übergang zu zuordnen ist. Man könnte fast vermuten, daß das Minimum im Anisotropiegrad bei **2** und **3** dem langwelligen $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang und bei **1** dem kurzwelligen $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ zu zuordnen ist. In Tabellenform zusammengefaßt sehen die Daten folgendermaßen aus (Tab. 77.):

Tab. 77. $\bar{v}_{\text{CD,min}} - \bar{v}_{\text{R,min}}$ und $\bar{v}_{\text{CD,max}} - \bar{v}_{\text{R,min}}$, sowie die Differenz $\bar{v}_{\text{CD,max}} - \bar{v}_{\text{CD,min}}$ berechnet für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1** bis **3** anhand von polarisierter UV- und CD-Spektren bei $T=28^\circ$ in ZLI-1695. Vergleichend dazu wurden $\Delta\bar{v}_s$ -Werte für *R-1* bis *R-3* aus einer Anpassung experimenteller CD-Spektren mit einer Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert, abgebildet (Kap. 5.2.6.).

	$\bar{v}_{\text{CD,min}} - \bar{v}_{\text{R,min}} / \text{cm}^{-1}$	$\bar{v}_{\text{CD,max}} - \bar{v}_{\text{R,min}} / \text{cm}^{-1}$	$\bar{v}_{\text{CD,max}} - \bar{v}_{\text{CD,min}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{v}_s$
1	-2063	297	2360	-441.3
2	-1268	953	2221	-788.6
3	-1724	382	2106	-1015.2

Dem $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang ist nach Abbildung 128 a. immer eine negative CD-Bande zugeordnet, voraus sich eine negatives Couplet im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande ergibt, entsprechend einer cisoiden Konformation eines *R*-Binaphthols. Die unterschiedlichen Anisotropiegrade lassen auf eine unterschiedliche Orientierung der Verbindung **1** bis **3** in der flüssigkristallinen Phase schließen. Für **1** und **3** wurde eine sehr unterschiedliche Quadrupolaufspaltung in ${}^2\text{H}$ -NMR-Spektren gefunden (**2** war wegen der schlechten Löslichkeit in ZLI-1695 nicht meßbar) [92], was ebenfalls auf unterschiedliche Lagen der Hauptachsensysteme des Ordnungstensors g_{ij33}^* schließen läßt. Für Verbindung **2** sollte man analoge Ergebnisse wie für **3** erwarten. In Tabelle 78. sind für $T=34.7^\circ\text{C}$ Quadrupolaufspaltungen aus dem ${}^2\text{H}$ -NMR-Experiment in ZLI-1695 für Verbindung **1** und **3** jeweils gegenübergestellt.

Tab. 78. Gegenüberstellung der Quadrupolaufspaltungen bei $T=34.7^\circ\text{C}$ aus dem ^2H -NMR-Experiment für **1** und **3** in ZLI-1695. $\Delta\nu_{4,5,8}$ bedeutet Quadrupolaufspaltung der Deuteriumkerne in Position 4, 5 und 8, $\Delta\nu_{3,7}$ bedeutet Quadrupolaufspaltung der Deuteriumkerne in Position 3 und 7 und $\Delta\nu_6$ bedeutet Quadrupolaufspaltung des Deuteriumkerns in Position 6.

	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta\nu_{4,5,8}/\text{kHz}$	$\Delta\nu_{3,7}/\text{kHz}$	$\Delta\nu_6/\text{kHz}$
1	34.7	60.364	18.799	9.827
3	34.7	6.836	0.855	5.920

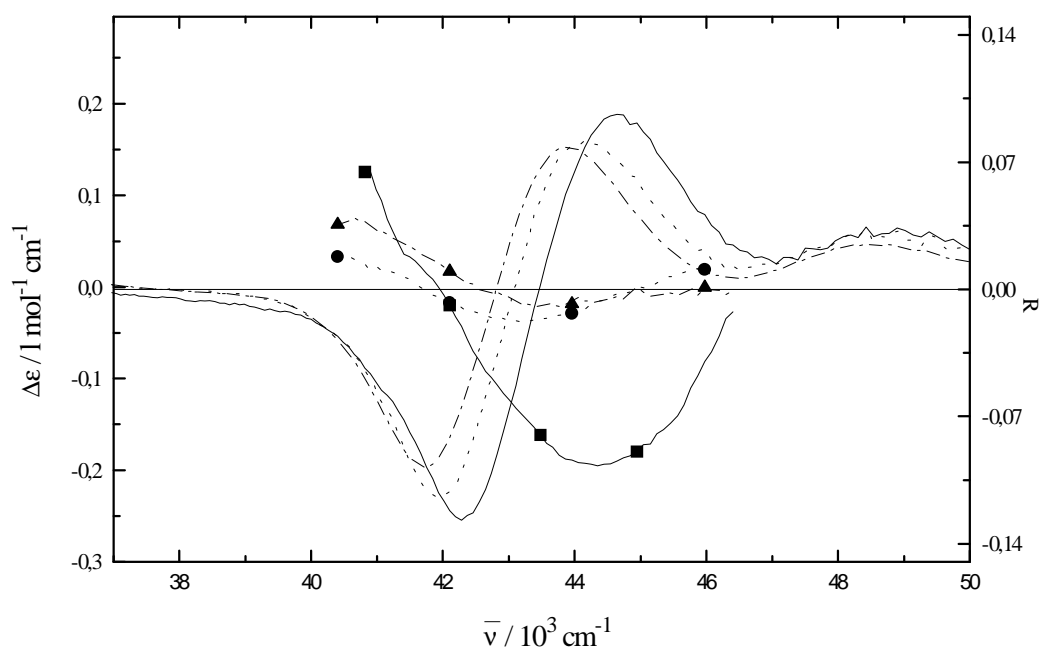


Abb. 128 a. Anisotropiegrade der unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1** (—■—), **2** (---●---) und **3** (·-·-▲-·-·) bei $T=28^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 sowie die CD-Spektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthole **R-1** (——), **R-2** (-----) und **R-3** (-·-·-·) bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695.

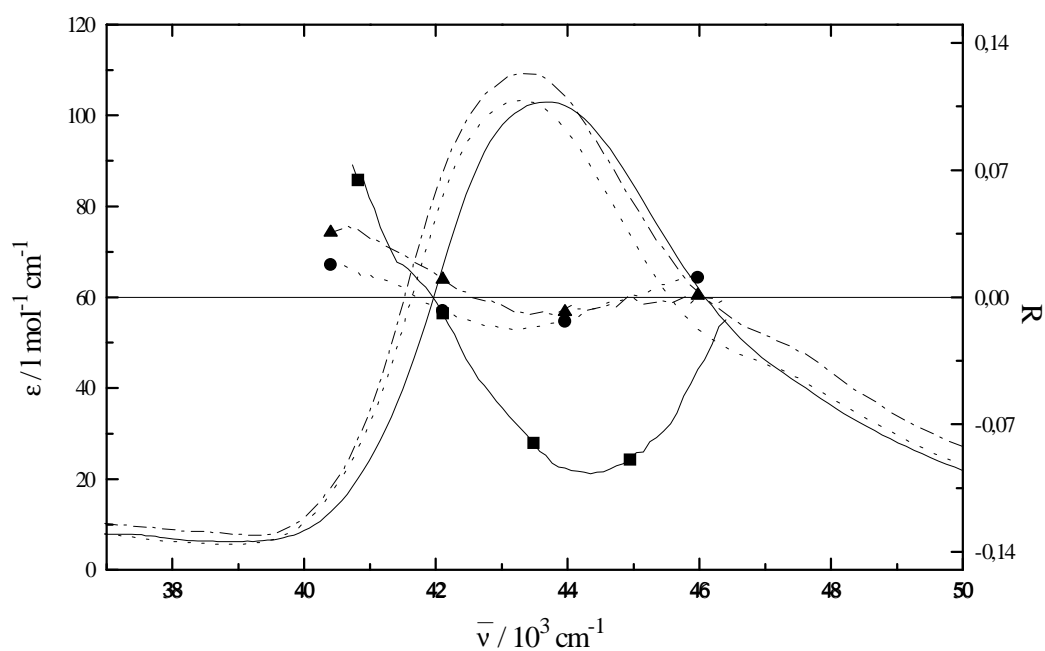


Abb. 128 b. Anisotropiegrade der unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1** (—■—), **2** (---●---) und **3** (·-·-▲-·-·) bei $T=28^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695 sowie die UV-Spektren der unverbrückten 1,1'-Binaphthole **R-1** (——), **R-2** (-----) und **R-3** (-·-·-·-) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695.

Mit Hilfe der Gleichungen (88) und (89) aus der Exziton-Theorie können UV- und CD-Spektren der 1,1'-Binaphthole in die beiden Beiträge (α - und β -Bande) der Exziton-Kopplung zerlegt werden. Abbildung 128 c. zeigt die α - und β -Bande sowohl für die UV- als auch die CD-Spektren. Man sieht, daß die so erhaltenen Banden in guter Übereinstimmung sind.

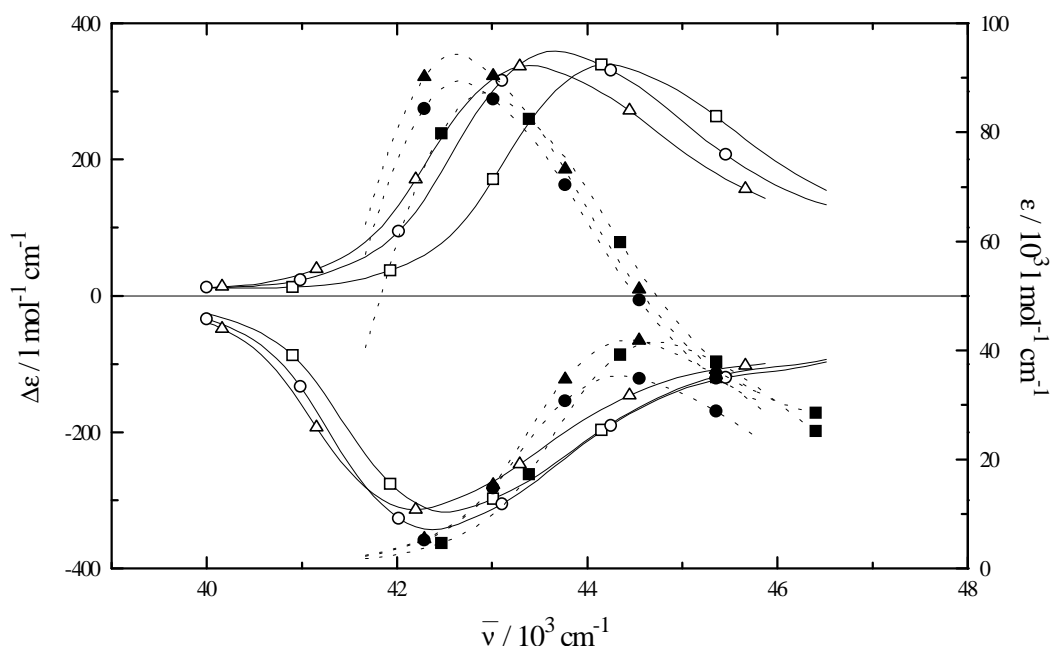


Abb. 128 c. Darstellung der $\Delta\varepsilon^\alpha(A \rightarrow B)$ -, $\Delta\varepsilon^\beta(A \rightarrow A)$ -, und $\varepsilon^\alpha(A \rightarrow B)$ - und $\varepsilon^\beta(A \rightarrow B)$ -Bande aus der Anpassung der CD- und UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$. CD: R-1 (\square), R-2 (O) und R-3 (\triangle). UV: **1** (\blacksquare), R-2 (\bullet) und R-3 (\blacktriangle). Die Cottoneffekte bei niedrigen Wellenzahlen sind dem $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang zuzuordnen, während die Cottoneffekte bei höheren Wellenzahlen dem $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ -Übergang zuzuordnen sind.

Aus ^2H -NMR-Experimenten sollten von Verbindung **1** die Hauptwerte g_{ii33}^* sowie die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst (siehe Kapitel 5.4.) bestimmbar sein [92]. Mit der Geometrie aus der AM1-Methode konnte der Ordnungstensor berechnet werden, allerdings muß man wegen der Beweglichkeit um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse einräumen, daß die Geometrie in der flüssigkristallinen Phase nicht unbedingt vergleichbar der Geometrie der Gas- oder der festen Phase sein muß. Die Kenntnis der Geometrie ist aber für die Beschreibung des Ordnungstensors von entscheidender Bedeutung. Für die Röntgenstruktur von **1** [80] konnte für die experimentellen ^2H -NMR-Spektren keine Zuordnung erhalten werden [92]. Hieraus kann man schließen, daß die Struktur, die in der flüssigkristallinen Matrix vorliegt nicht mit der im Festkörper identisch ist.

Unter Verwendung der Geometrie aus den AM1-Rechnungen fanden sich die folgenden Lagen der Hauptachsen des Orientierungstensors bezogen auf das Molekülgerüst:

Die x_1^* -Achse liegt aufgrund dieser Analyse parallel zur C_2 -Achse des Moleküls. Die x_3^* -Achse hingegen ist um 14° von der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse weggedreht. Die x_2^* -Achse liegt entsprechend senkrecht zur x_3^* - und x_1^* -Achse im Sinne eines rechtshändigen Koordinatensystem und damit senkrecht auf der Ebene, die C_2 -Achse und die Naphthyl-Naphthyl-Bindung enthält. Die Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ im Bereich der 1B_b -Bande sind senkrecht zueinander polarisiert und ihre Lage im Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist in Abbildung 129. wiedergegeben. Wobei hier jetzt von einer Interpretation ausgegangen wird, daß die Gleichgewichtsgeometrie des mit der AM1-Methode erhaltenen Potentials, im Mittel, die Geometrie in der flüssigkristallinen Phase beschreibt.

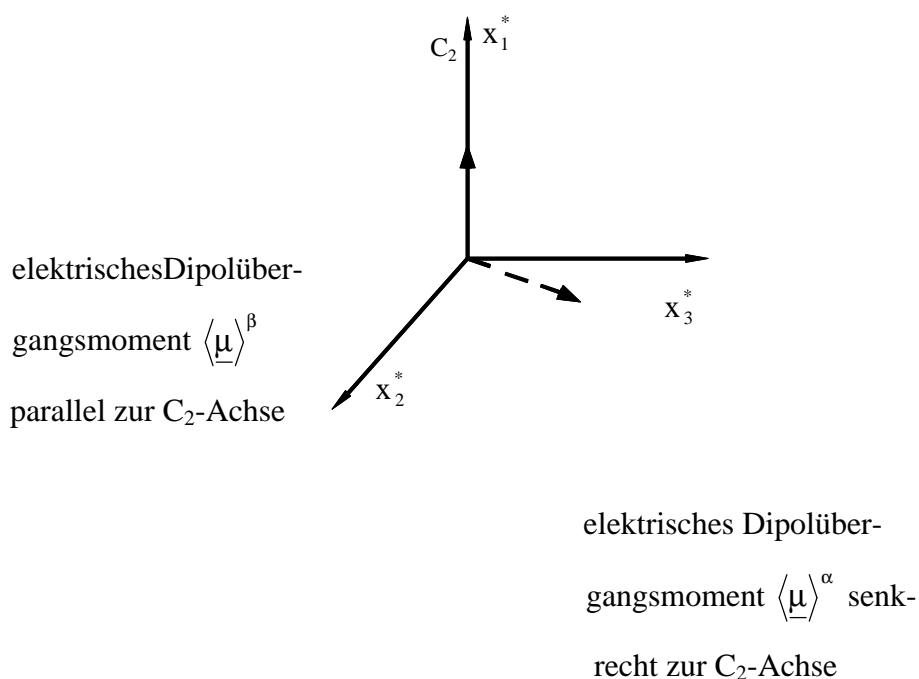


Abb. 129. Darstellung der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ ($\perp C_2$ -Achse) und $\langle \underline{\mu} \rangle^\beta$ ($\parallel C_2$ -Achse) im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von Verbindung **1**.

Führt man mit den experimentell gefundenen Anisotropiegraden (siehe Kapitel 5.3.) sowie den Ordnungsparametern S^* und D^* aus dem ${}^2\text{H}$ -NMR-Experiment [92] eine Tensorkoordinatenzerlegung durch, so erhält man die Diagonalelemente des molaren

dekadischen Absorptionstensors ϵ_{ii}^* im Hauptachsensystem des Ordnungstensors [93,94]. Im Fall von Verbindung **1** gilt für die Exzitonbanden $\epsilon^\alpha(\bar{\nu})$ und $\epsilon^\beta(\bar{\nu})$ im Bereich der 1B_b -Bande:

$$\epsilon^\alpha(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu}) \right) \quad (160)$$

$$\epsilon^\beta(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu}) \right) \quad (161).$$

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die α -Bande dem Übergang $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und die β -Bande dem Übergang $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ angehört. Die Tensorcoordinate $\epsilon_{33}^{*\alpha} \neq 0$ besitzt Intensität, weil die x_3^* -Achse mit der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse einen Winkel von -14° einschließt, was aus dem 2H -NMR-Experiment bekannt ist. Außerdem weisen Rechnungen mit der CNDO/S-CI-Methode von Fleischhauer et al. [102] darauf hin, daß in dem 2-Hydroxy-naphthalin das elektrische Dipolübergangsmoment der 1B_b -Bande mit der Längsachse des Naphthalins einen Winkel von ca. 15° einschließt. Dies bedeutet, daß bei den 1,1'-Binaphtholen ebenfalls ein Winkel α zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \mu \rangle_{NK}^n$ und $\langle \mu \rangle_{NK}^m$ sowie den Naphthylängsachsen der Gruppen n und m zu erwarten ist. Ein solcher Winkel α sorgt dafür, daß der A \rightarrow B-Übergang aus der Richtung senkrecht zur C_2 -Achse und senkrecht zur Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse heraus in Richtung Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse gedreht wird. Eine eingehendere Diskussion dieses Winkels α findet in Kapitel 6.5. statt.

Abbildung 130 a. und Abbildung 130 b. zeigen die erhaltenen Tensorcoordinates für Verbindung **1**.

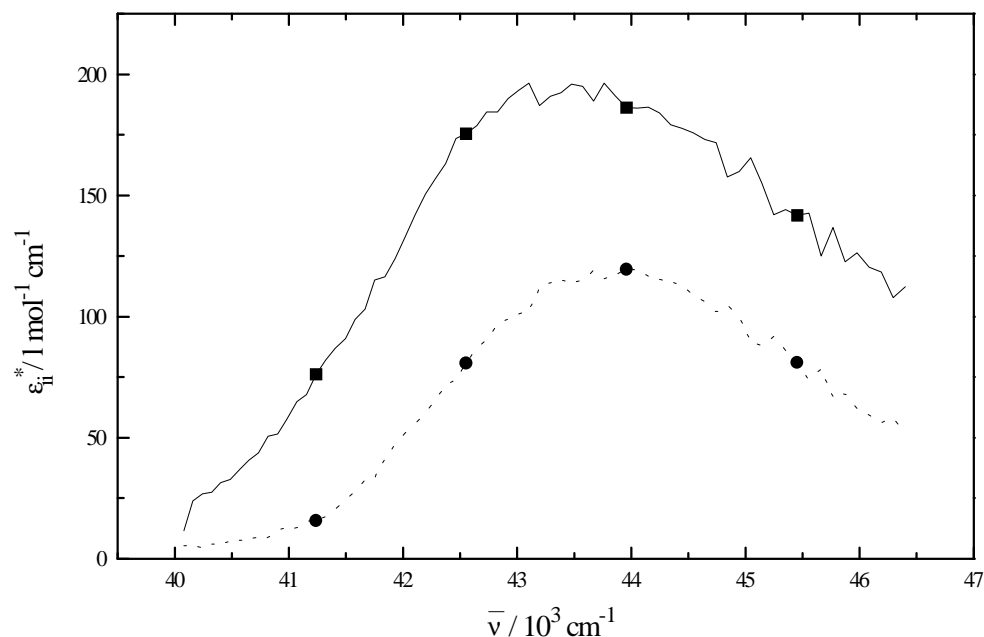


Abb. 130 a. Die Summe der Tensorkoordinaten $\epsilon_{22}^{*\alpha} + \epsilon_{33}^{*\alpha}$ (—■—) und die Tensorcoordinate $\epsilon_{11}^{*\beta}$ (----●----), die man aus einer Tensorkoordinatenzerlegung der Anisotropiegrade von Verbindung **1** im Bereich der ${}^1\text{B}_g$ -Bande, unter Verwendung der Ordnungsparameter aus dem ${}^2\text{H}$ -NMR-Experiment erhält.

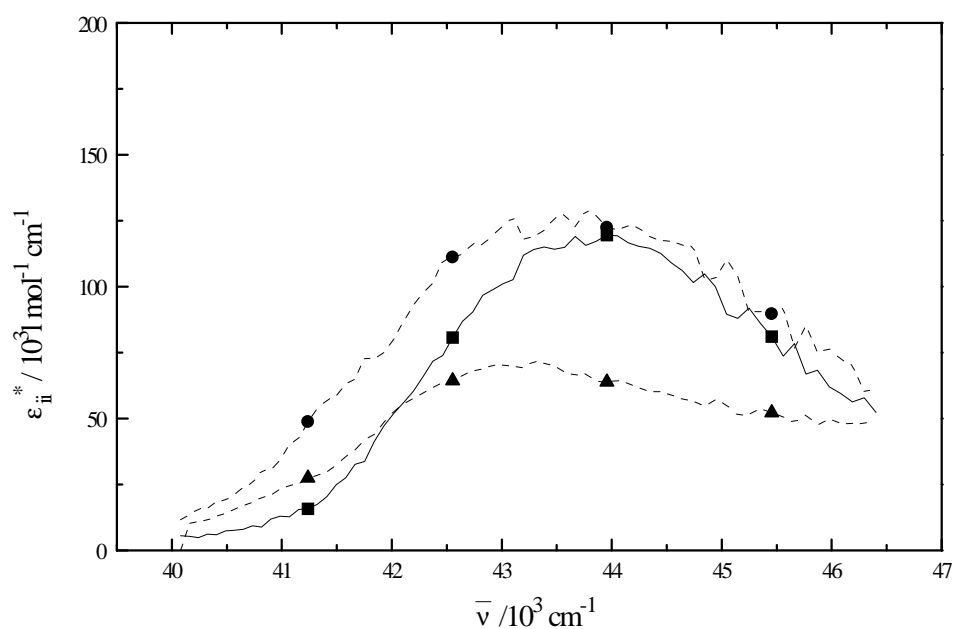


Abb. 130 b. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung **1**. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (---●---) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Man erkennt aus Abbildung 130 a., daß gilt:

$$\varepsilon^{\alpha}(\bar{\nu}) > \varepsilon^{\beta}(\bar{\nu}). \quad (162)$$

und damit $D^{\alpha} > D^{\beta}$, sowie $D_{22}^{*\alpha} + D_{33}^{*\alpha} > D_{11}^{*\beta}$. Legt man für die Dipolstärken $D^{\alpha,\beta}$ der Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ folgende Beziehung zugrunde

$$D^{\alpha,\beta} = D^{NK} (1 \mp \cos \vartheta), \quad (163)$$

so bedeutet dieses Ergebnis aus der Tensorkoordinatenzerlegung, daß $\vartheta > 90^{\circ}$ sein muß. Man findet aus den Maxima der Tensorkoordinaten $\varepsilon_{ii}^{*} \vartheta = 104.5^{\circ}$.

Aus den Maxima der Kurven $\varepsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \varepsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\varepsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu})$ lassen sich die Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{n,m}$ sowie die Verschiebung des spektroskopischen Schwerpunktes des Grundkörpers $\Delta \bar{\nu}_s$ berechnen. Als Grundkörper fand das 2-Hydroxy-naphthalin Verwendung mit einem Maximum der 1B_b -Bande bei 43763.7 cm^{-1} . In Tabelle 79. sind die Ergebnisse den Werten gegenübergestellt, die man bei der Anpassung der CD-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie in ZLI-1695 bei $T=80^{\circ}\text{C}$ erhält.

Tab. 79. Gegenüberstellung der Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta \bar{\nu}_s$ aus der Anpassung des experimentellen CD-Spektrums von Verbindung **R-1** durch eine Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert, und Werte, die aus der Tensorkoordinatenzerlegung unter Benutzung experimenteller S^* - und D^* -Werte aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment stammen, und sich aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu})$ ergeben.

	$\Delta E_{NK}^{n,m} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Analyse der Tensorkoordinaten $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})$	335.9	50.5
Analyse der CD-Spektren mit der aus der Exziton-Theorie herrührenden Anpassungs- gleichung (88)	848.3	-441.3

Für Verbindung **2**, für die alle Probleme der Auswertung analog **1** existieren, sind nicht, wie für die unverbrückten Verbindungen **1** und **3** die Hauptwerte g_{ii33}^* sowie die Lage der Hauptachsen (x_i^*) des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst, bekannt. Dies rührt daher, daß Verbindung **2** sich nicht in den Mengen in ZLI-1695 löst, wie es für $^2\text{H-NMR}$ -Messungen nötig wäre [92]. Um trotzdem an Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* von Verbindung **2** zu gelangen wurde eine Tensorkoordinatenzerlegung mittels linearer Regression anhand der experimentellen Anisotropiegrade $R(\bar{\nu}, T)$ von Verbindung **2** mit den Ordnungsparametern von **3** durchgeführt. Damit wird also der Absorptionstensor von **2** im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **3** dargestellt. Im Hauptachsensystem von **3** des Ordnungstensors beträgt der Winkel zwischen der Orientierungsachse x_3^* und der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse 96° . Die x_1^* -Achse liegt parallel zur C_2 -Achse und die x_2^* -Achse liegt senkrecht zur x_3^* - und x_1^* -Achse im Sinne eines rechtshändigen Koordinatensystems. Die Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ im Bereich der 1B_b -Bande sind senkrecht zueinander polarisiert und ihre Lage im Hauptachsensystem von **3** in dem die Verbindung **2** beschrieben wird ist in Abbildung 131. dargestellt.

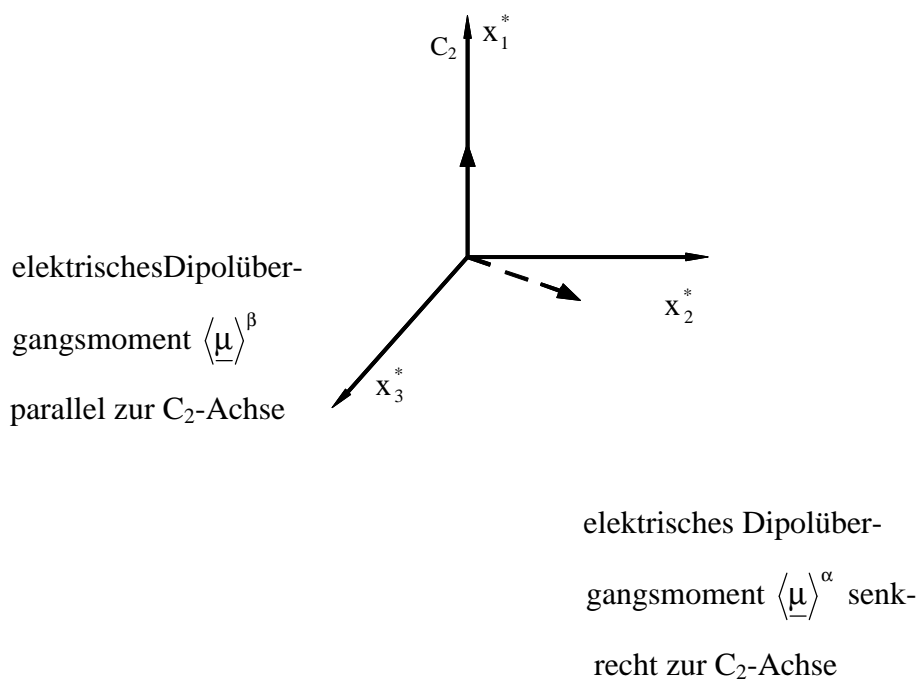


Abb. 131. Darstellung der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ ($\perp C_2$ -Achse) und $\langle \underline{\mu} \rangle^\beta$ ($\parallel C_2$ -Achse) von Verbindung **2** im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von Verbindung **3**.

Für die Exzitonbanden $\varepsilon^\alpha(\bar{\nu})$ und $\varepsilon^\beta(\bar{\nu})$ im Bereich der 1B_b -Band gilt:

$$\varepsilon^\alpha(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\varepsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \varepsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu}) \right) \quad (164)$$

und

$$\varepsilon^\beta(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\varepsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu}) \right) \quad (165)$$

Für die Tensorkoordinate $\varepsilon_{22}^{*\alpha}$ gilt dann analog zu der Diskussion bei Verbindung **1**, daß aufgrund des Winkels den die elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ in den Gruppen n und m mit der Längsachse des Naphthalins einschließen der $A \rightarrow B$ -Übergang aus

der Achse senkrecht zur C_2 -Achse und senkrecht zur Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse heraus in der Ebene senkrecht zur C_2 -Achse gedreht wird. Abbildung 132 a. und Abbildung 132 b. zeigen die erhaltenen Tensorkoordinaten für Verbindung **2**.

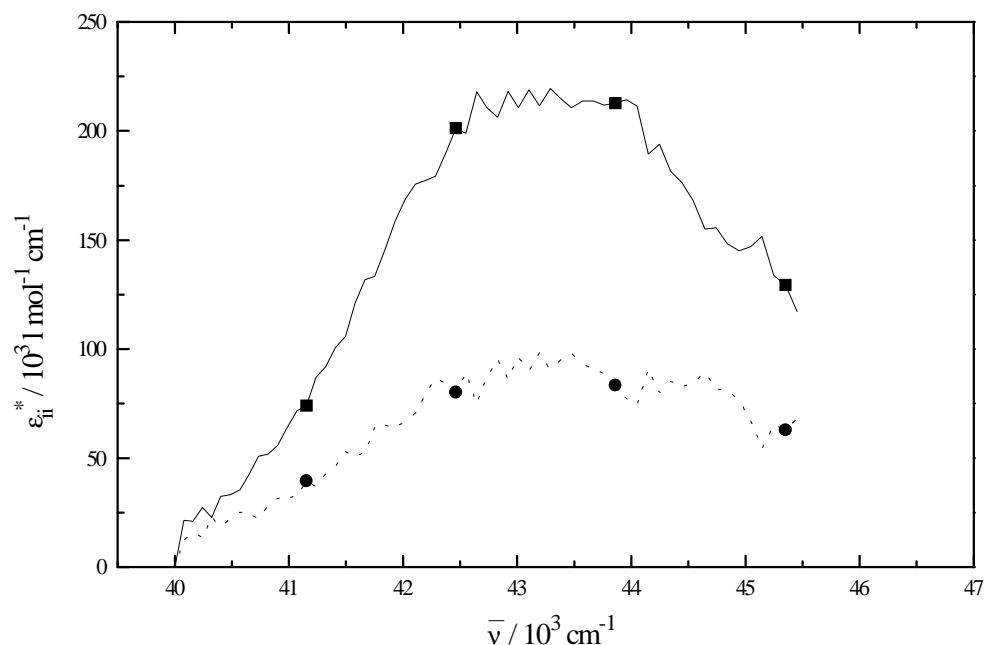


Abb. 132 a. Die Summe der Tensorkoordinaten $\epsilon_{22}^{*\alpha} + \epsilon_{33}^{*\alpha}$ (—■—) und die Tensorkoordinate $\epsilon_{11}^{*\beta}$ (----●----), die man aus einer Tensorkoordinatenzerlegung der Anisotropiegrade von Verbindung **2** im Bereich der 1B_g -Bande, unter Verwendung der Ordnungsparameter von Verbindung **3** aus dem ${}^2\text{H}$ -NMR-Experiment erhält.

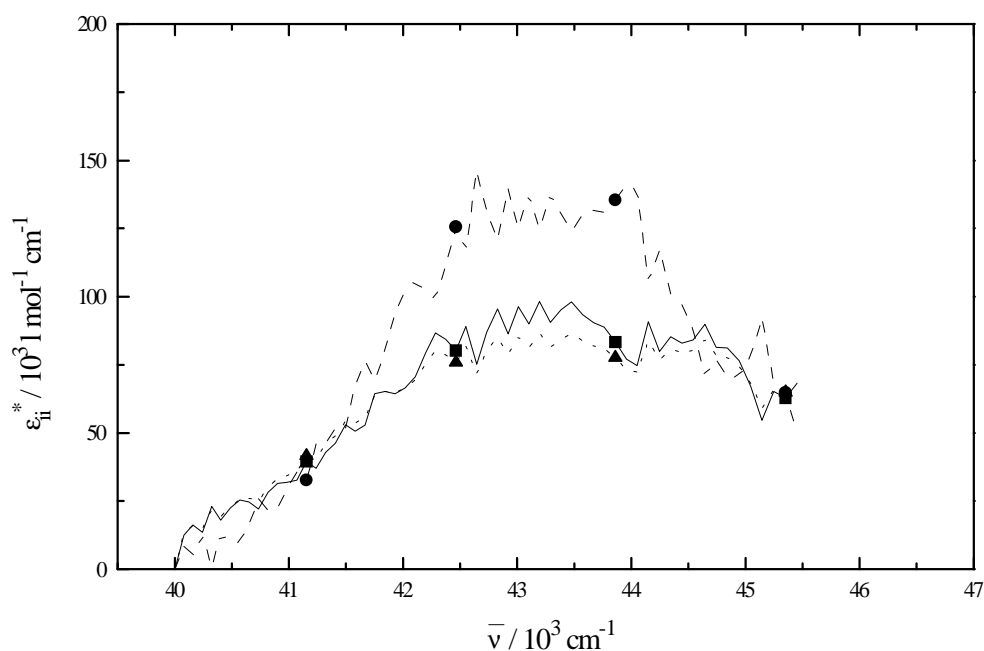


Abb. 132 b. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung **2**. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (—●—) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Man erkennt aus Abbildung 132 a., daß gilt:

$$\epsilon^{\alpha}(\bar{\nu}) > \epsilon^{\beta}(\bar{\nu}). \quad (166)$$

und damit $D^{\alpha} > D^{\beta}$, sowie $D_{22}^{*\alpha} + D_{33}^{*\alpha} > D_{11}^{*\beta}$. Legt man für die Dipolstärken $D^{\alpha,\beta}$ der Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ folgende Beziehung zugrunde

$$D^{\alpha,\beta} = D^{NK} (1 \mp \cos \vartheta), \quad (167)$$

so bedeutet dieses Ergebnis aus der Tensorkoordinatenzerlegung, daß $\vartheta < 90^{\circ}$ sein muß.

Man findet aus den Maxima der Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* $\vartheta = 109.5^{\circ}$.

Aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu})$ lassen sich die Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{n,m}$ sowie die Verschiebung des spektroskopischen Schwerpunktes des Grundkörpers $\Delta \bar{\nu}_s$ berechnen. Als Grundkörper fand ebenfalls wie schon bei Verbindung **1** das 2-Hydroxy-naphthalin Verwendung mit einem Maximum der 1B_b -Bande bei 43763.7

cm⁻¹. In Tabelle 80. sind die Ergebnisse den Werten gegenübergestellt, die man bei der Anpassung der CD-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie in ZLI-1695 bei T=80°C erhält.

Tab. 80. Gegenüberstellung der Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta \bar{v}_s$ aus der Anpassung des experimentellen CD-Spektrums von Verbindung **R-1** und **R-2** durch eine Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert, und Werte, die aus der Tensorkoordinatenzerlegung unter Benutzung experimenteller S* - und D* -Werte aus dem ²H-NMR-Experiment stammen, und sich aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{v}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{v})$ und $\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{v})$ ergeben. Die Tensorkoordinatenzerlegung von **2** ist unter Benutzung der Ordnungsparameter von Verbindung **3** durchgeführt worden.

	$\Delta E_{NK}^{n,m} / \text{cm}^{-1}$		$\Delta \bar{v}_s / \text{cm}^{-1}$	
	1	2	1	2
Analyse der Tensorkoordinaten $\epsilon_{ii}^{*}(\bar{v})$	335.9	94.0	50.5	-379.7
Analyse der CD-Spektren mit der aus der Exziton-Theorie herrührenden Anpassungsgleichung (88)	848.3	647.1	-441.3	-788.6

Für Verbindung **3** konnten, wie für Verbindung **1** die Hauptwerte g_{ii33}^{*} sowie die Hauptachsen des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst bestimmt werden [92]. Die Lage der x_i^{*} -Achsen in bezug auf das Molekülgerüst sowie die Lage der Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ wurden bei Verbindung **2** schon ausführlich diskutiert (siehe Abb. 131.), da diese mit den Ordnungsparametern von Verbindung **3** ausgewertet und im Hauptachsensystem von **3** beschrieben wurde.

Für die Exzitonbanden von **3** gilt analog zu **2** für $\epsilon^\alpha(\bar{\nu})$ und $\epsilon^\beta(\bar{\nu})$ im Bereich der 1B_b -Band:

$$\epsilon^\alpha(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu}) \right) \quad (168)$$

und

$$\epsilon^\beta(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu}) \right) \quad (169)$$

Abbildung 133 a. und 133 b. zeigen die erhaltenen Tensorkoordinaten für Verbindung **3**.

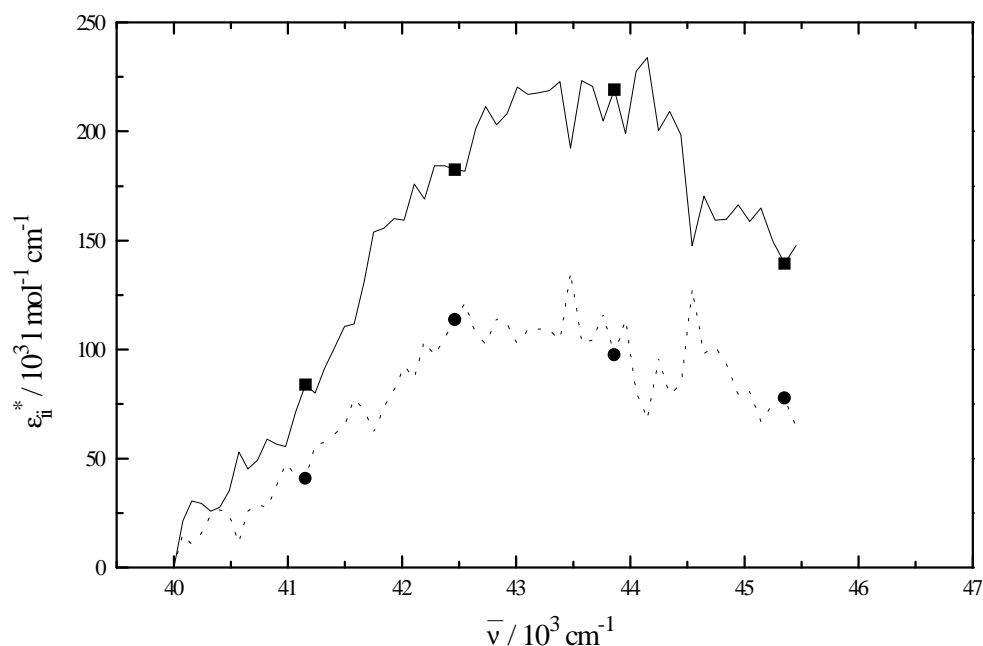


Abb. 133 a. Die Summe der Tensorkoordinaten $\epsilon_{22}^{*\alpha} + \epsilon_{33}^{*\alpha}$ (—■—) und die Tensorcoordinate $\epsilon_{11}^{*\beta}$ (---●---), die man aus einer Tensorkoordinatenzerlegung der Anisotropiegrade von Verbindung **3** im Bereich der 1B_b -Bande, unter Verwendung der Ordnungsparameter aus dem ${}^2\text{H}$ -NMR-Experiment erhält.

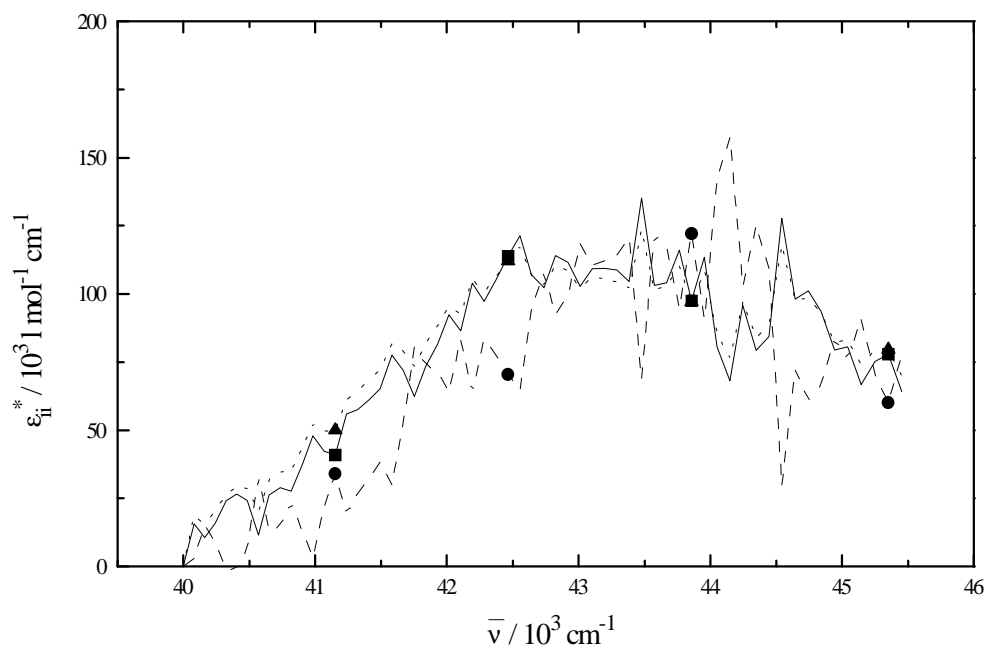


Abb. 133 b. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung **3**. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (—●—) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Man erkennt aus Abbildung 133 a., daß analog zu Verbindung **2** (siehe Abb. 132 a.) gilt:

$$\epsilon^{\alpha}(\bar{\nu}) > \epsilon^{\beta}(\bar{\nu}). \quad (170)$$

und damit $D^{\alpha} > D^{\beta}$, sowie $D_{22}^{*\alpha} + D_{33}^{*\alpha} > D_{11}^{*\beta}$. Legt man für die Dipolstärken $D^{\alpha,\beta}$ der Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ folgende Beziehung zugrunde

$$D^{\alpha,\beta} = D^{NK} (1 \mp \cos \vartheta), \quad (171)$$

so bedeutet dieses Ergebnis aus der Tensorkoordinatenzerlegung, daß $\vartheta > 90^{\circ}$ sein muß. Man findet anhand der Maxima der Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* $\vartheta = 110.0^{\circ}$.

Aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu})$ lassen sich die Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{n,m}$, sowie die Verschiebung des spektroskopischen Schwerpunktes des Grundkörpers $\Delta \bar{\nu}_s$ berechnen. Als Grundkörper fand ebenfalls wie schon bei Verbindung

2 das 2-Hydroxy-naphthalin Verwendung mit einem Maximum der 1B_b -Bande bei 43763.7 cm^{-1} . In Tabelle 81. sind die Ergebnisse den Werten gegenübergestellt, die man bei der Anpassung der CD-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ erhält.

Tab. 81. Gegenüberstellung der Aufspaltungsenergie $\Delta E_{\text{NK}}^{n,m}$ und $\Delta \bar{\nu}_s$ aus der Anpassung des experimentellen CD-Spektrums von Verbindung **R-1**, **R-2** und **R-3** durch eine Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert, und Werte, die aus der Tensorkoordinatenzerlegung unter Benutzung experimenteller S^* - und D^* -Werte aus dem ${}^2\text{H}$ -NMR-Experiment stammen, und sich aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu})$ ergeben. Die Tensorkoordinatenzerlegung von **2** ist unter Benutzung der Ordnungsparameter von Verbindung **3** durchgeführt worden.

	$\Delta E_{\text{NK}}^{n,m} / \text{cm}^{-1}$			$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$		
	1	2	3	1	2	3
Analyse der Tensorkoordinaten $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})$	335.9	94.0	0.0	50.5	-379.7	-285.4
Analyse der CD-Spektren mit der aus der Exziton-Theorie herrührenden Anpassungsgleichung (88)	848.3	647.1	603.2	-441.3	-788.6	-1015.2

6.4.3. Diskussion der polarisierten UV-Spektroskopie der verbrückten 1,1'-Binaphthole 4 bis 7

Für die verbrückten 1,1'-Binaphthole **4** bis **7** liegen ebenfalls die Ordnungsparameter S^* und D^* , sowie die Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors vor. In Abbildung 134 a. sind die Anisotropiegrade von Verbindung **4** bis **7** in ZLI-1695 zusammen mit dem CD der Verbindungen *R-4* bis *R-7* in ZLI-1695 abgebildet. Zusätzlich sind in Abbildung 134 b. die Anisotropiegrade ebenfalls von Verbindung **4** bis **7** in ZLI-1695 zusammen mit den UV-Spektren der Verbindungen **4** bis **7** in ZLI-1695 abgebildet.

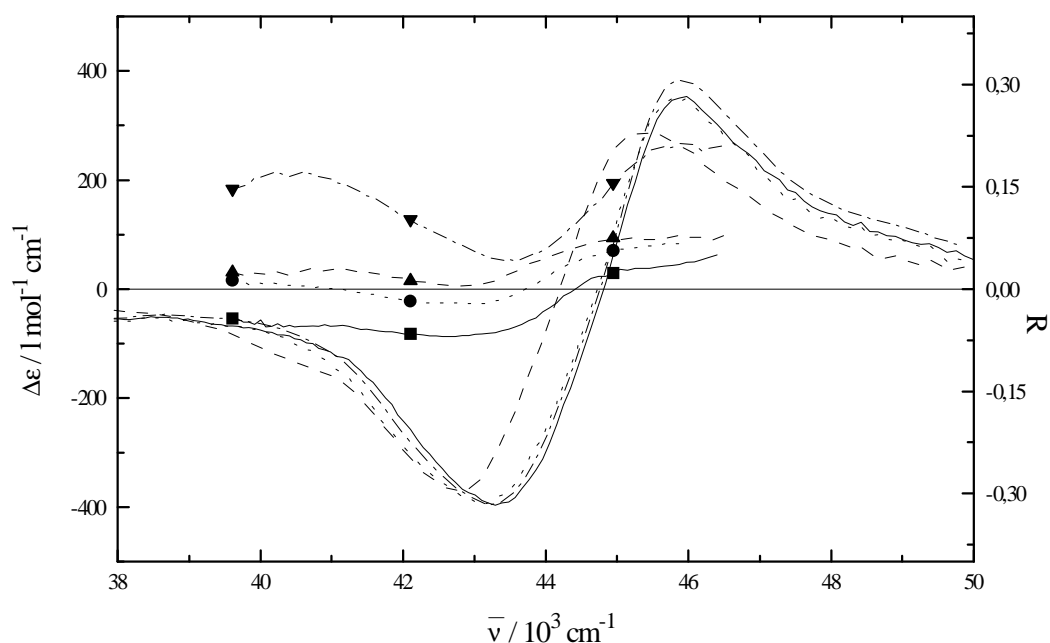


Abb. 134 a. Anisotropiegrade der verbrückten 1,1'-Binaphthyle **4** (—■—), **5** (---●---), **6** (—▲—) und **7** (·-·-▼-·-·) bei $T=28^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695 sowie die CD-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthole *R-4* (——), *R-5* (-----), *R-6* (——) und *R-7* (·-·-·-·-·) bei $T=80^{\circ}\text{C}$ in ZLI-1695.

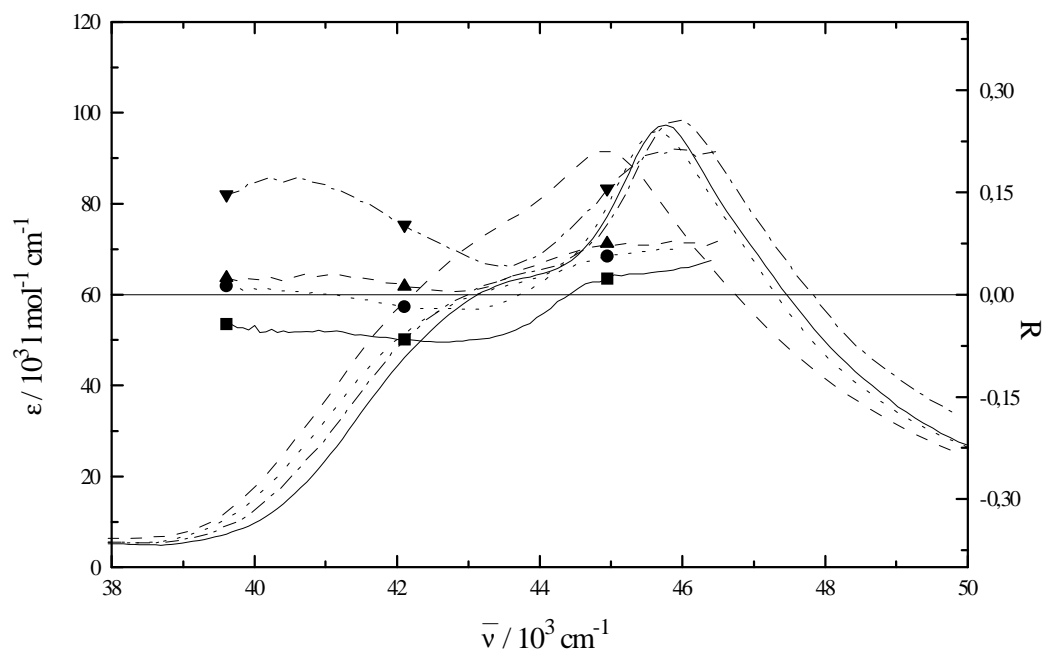


Abb. 134 b. Anisotropiegrade der verbrückten 1,1'-Binaphthyle **4** (—■—), **5** (---●---), **6** (—▲—) und **7** (·-·-▼-·-·) bei $T=28^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 sowie die UV-Spektren der verbrückten 1,1'-Binaphthole **R-4** (——), **R-5** (-----), **R-6** (——) und **R-7** (·-·-·-·) bei $T=80^\circ\text{C}$ in ZLI-1695.

Mit Hilfe der Gleichungen (88) und (89) aus der Exziton-Theorie können UV- und CD-Spektren der 1,1'-Binaphthole in die beiden Beiträge (α - und β -Bande) der Exziton-Kopplung zerlegt werden. Abbildung 134 c. zeigt die α - und β -Bande sowohl für die UV- als auch die CD-Spektren. Man sieht, daß die so erhaltenen Banden in guter Übereinstimmung sind.

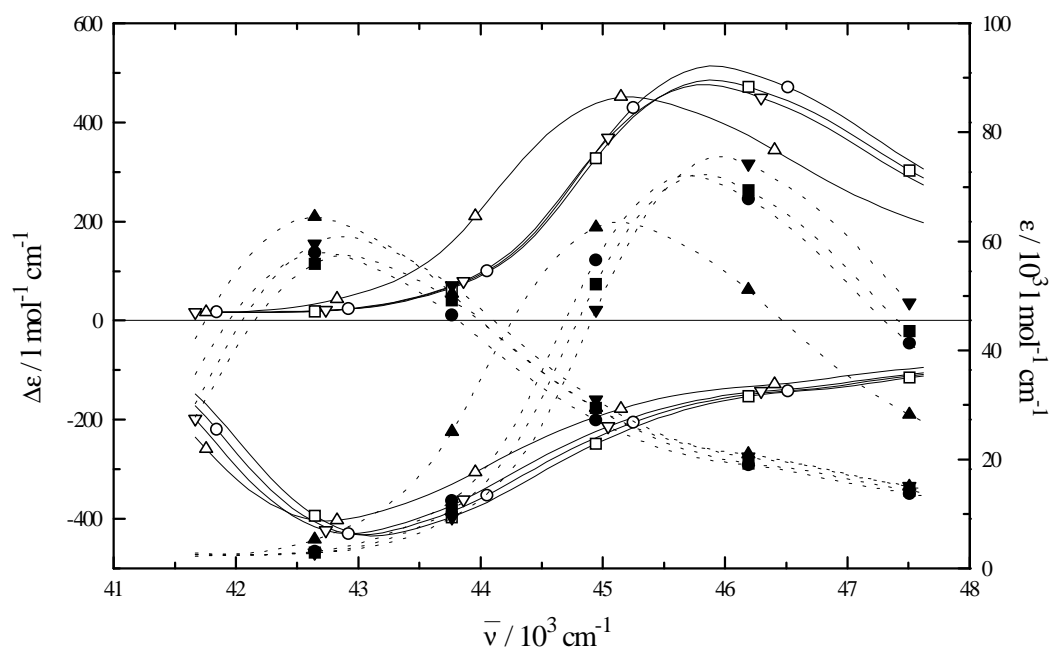


Abb. 134 c. Darstellung der $\Delta\epsilon^\alpha(A \rightarrow B)$ -, $\Delta\epsilon^\beta(A \rightarrow A)$ -, und $\epsilon^\alpha(A \rightarrow B)$ - und $\epsilon^\beta(A \rightarrow B)$ -Bande aus der Anpassung der CD- und UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$. CD: R-4 (\square), R-5 (O), R-6 (\triangle) und R-7 (∇) UV: 4 (\blacksquare), 5 (\bullet), 6 (\blacktriangle) und 7 (\blacktriangledown). Die Cottoneffekte bei niedrigen Wellenzahlen sind dem $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang zu zuordnen, während die Cottoneffekte bei höheren Wellenzahlen dem $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ -Übergang zu zuordnen sind.

Bei Verbindung **4** weist die Orientierungsachse x_3^* im wesentlichen entlang der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse und schließt in der Ebene senkrecht zur C_2 -Achse mit dieser einen Winkel von 4° ein. Die x_2^* -Achse liegt parallel zur C_2 -Achse. Die x_1^* -Achse liegt entsprechend senkrecht zur x_3^* - und x_2^* -Achse im Sinne eines rechtshändigen Koordinatensystems. Entsprechend ergibt sich für die Lage der Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ im Bereich der 1B_b -Bande, die in Abbildung 135. wiedergegebene Situation.

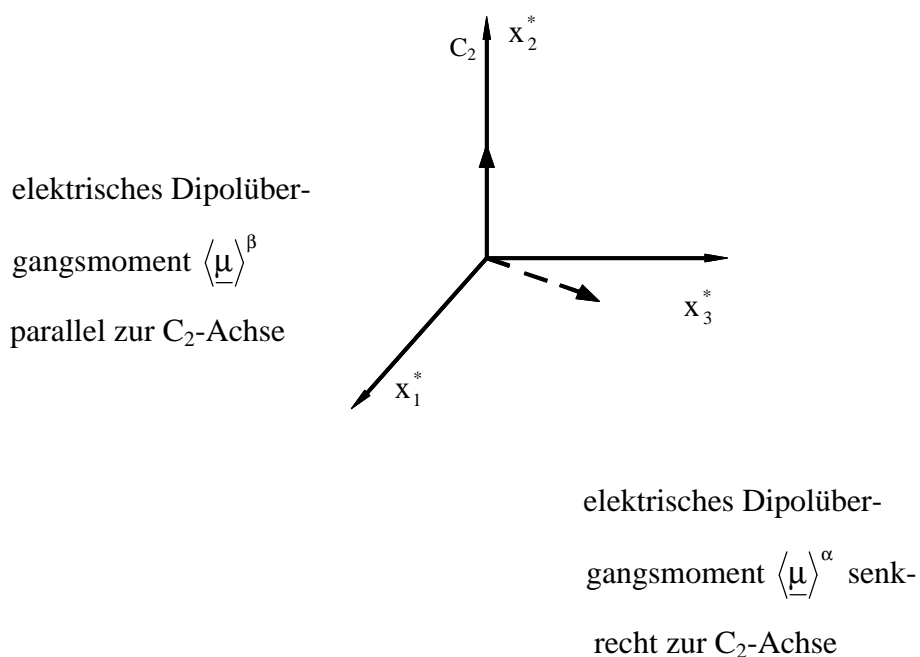


Abb. 135. Darstellung der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ ($\perp C_2$ -Achse) und $\langle \underline{\mu} \rangle^\beta$ ($\parallel C_2$ -Achse) im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von Verbindung **4**.

Führt man für Verbindung **4** analog zu Verbindung **1** eine Tensorkoordinatenzerlegung durch unter Benutzung der experimentellen Anisotropiegrade, sowie der Ordnungsparameter S^* und D^* aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment, so erhält man die in Abbildung 136 a. und Abbildung 136 b. dargestellten Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* für den Bereich der $^1\text{B}_g$ -Bande. Im Fall von Verbindung **4** gilt für die Exzitonbanden $\epsilon^\alpha(\bar{\nu})$ und $\epsilon^\beta(\bar{\nu})$ im Bereich der $^1\text{B}_g$ -Bande:

$$\epsilon^\alpha(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\beta}(\bar{\nu}) \right) \quad (172)$$

$$\epsilon^\beta(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu}) \right) \quad (173)$$

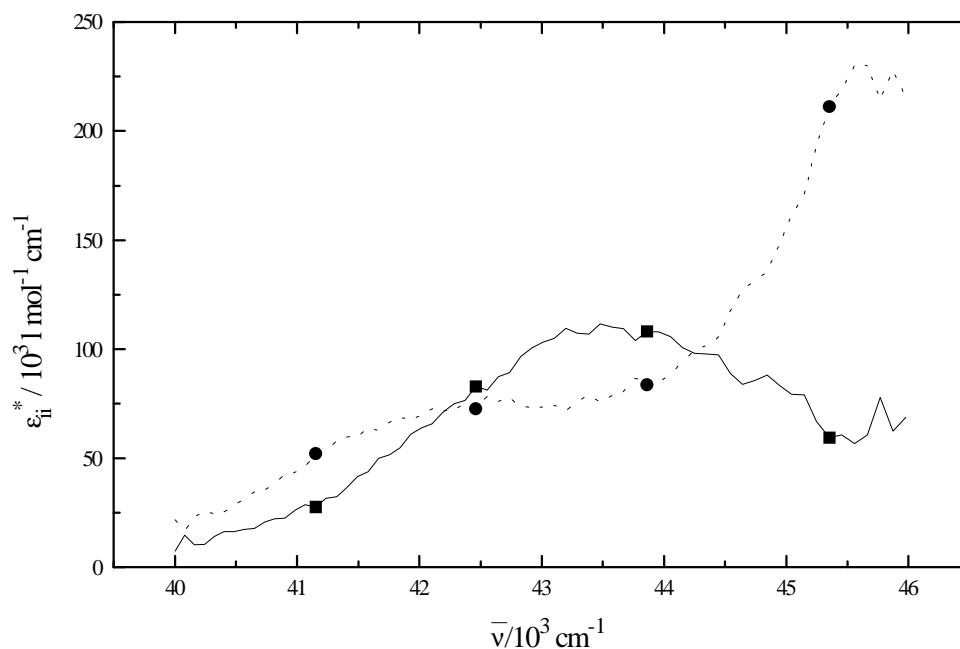


Abb. 136 a. Die Summe der Tensorkoordinaten $\epsilon_{11}^{*\alpha} + \epsilon_{33}^{*\alpha}$ (—■—) und die Tensorcoordinate $\epsilon_{22}^{*\beta}$ (---●---), die man aus einer Tensorkoordinatenzerlegung der Anisotropiegrade von Verbindung **4** im Bereich der $^1\text{B}_b$ -Bande, unter Verwendung der Ordnungsparameter aus dem ^2H -NMR-Experiment erhält.

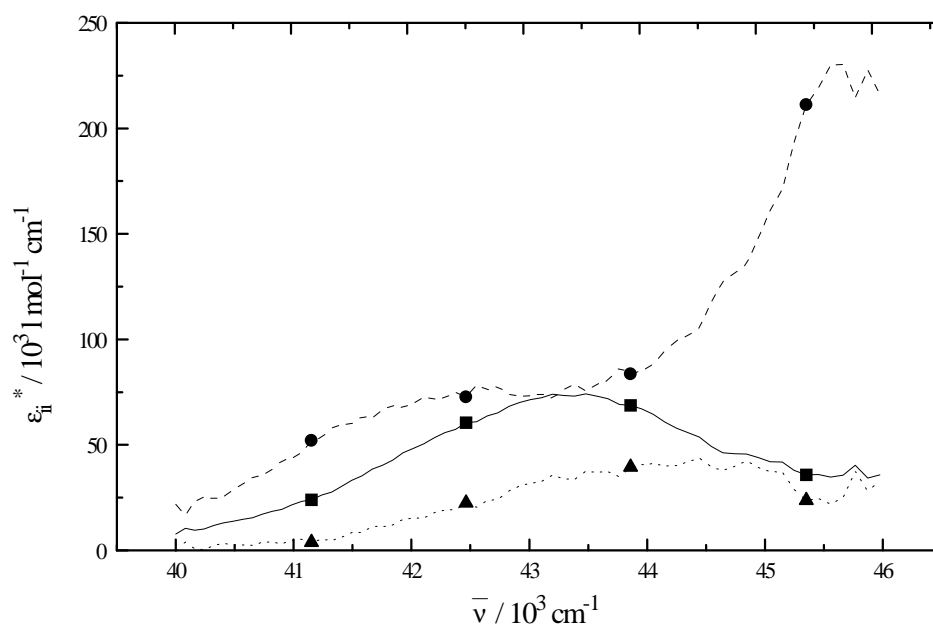


Abb. 136 b. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^{*} der Verbindung **4**. ϵ_{11}^{*} (—■—), ϵ_{22}^{*} (---●---) und ϵ_{33}^{*} (---▲---).

Aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ ergeben sich analog zu Verbindung **1** $E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta\bar{\nu}_s$, die den entsprechenden Werten aus der Anpassung des CD-Spektrums mit Hilfe der Exziton-Theorie in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ in Tabelle 82. gegenübergestellt sind.

Tab. 82. Gegenüberstellung der Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta\bar{\nu}_s$ aus der Anpassung des experimentellen CD-Spektrums von Verbindung **R-4** durch eine Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert, und Werte, die aus der Tensorkoordinatenzerlegung unter Benutzung experimenteller S^* - und D^* -Werte aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment stammen, und sich aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ ergeben.

	$\Delta E_{NK}^{n,m} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$
Analyse der Tensorkoordinaten $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})$	1091.9	806.5
Analyse der CD-Spektren mit der aus der Exziton-Theorie herrührenden Anpassungs- gleichung (88)	1376.8	709.7

Die Verbindungen **5** und **6** weisen eine sehr ähnliche Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors im Vergleich zu Verbindung **4** auf. Die x_2^* -Achse liegt jeweils parallel der C_2 -Achse, während die x_3^* -Achse bei Verbindung **5** um 1° und bei Verbindung **6** um 9° von der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse weggedreht ist. Die x_1^* -Achse liegt entsprechend senkrecht zur x_3^* - und x_2^* -Achse im Sinne eines rechtshändigen Koordinatensystems. Damit gelten für Verbindung **5** und **6** die Verhältnisse, wie sie in Abbildung 135. für Verbindung **4** dargestellt sind. Aus den Kurven $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ von Verbindung **5**, die aus der Tensorzerlegung mittels multipler Regression stammen, wurden nicht $\Delta E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta\bar{\nu}_s$ berechnet, da die $\epsilon_{33}^{*\alpha}$ -Kurve für alle Wellenzahlen negative Funktionswerte aufweist (siehe

Kap. 5.5.3.). Außerdem besitzt $\varepsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ im Maximum einen Extinktionskoeffizienten von größer als $400 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Damit müssen diese Werte als artifiziell angesehen werden. Geht man davon aus, daß die Tensorkoordinaten ε_{ii}^* denen von Verbindung **4** und der später diskutierten Verbindung **7** zu entsprechen haben, wirft dies ein kritisches Licht auf die Tensorkoordinatenzerlegung von Verbindung **5**. Man erkennt aus Abbildung 137., daß für die mit Hilfe der $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gefundenen S^* - und D^* -Werte eine lineare Abhängigkeit besteht, woraus sich Probleme bei der multiplen Regression ergeben, die nicht mehr zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen führen können

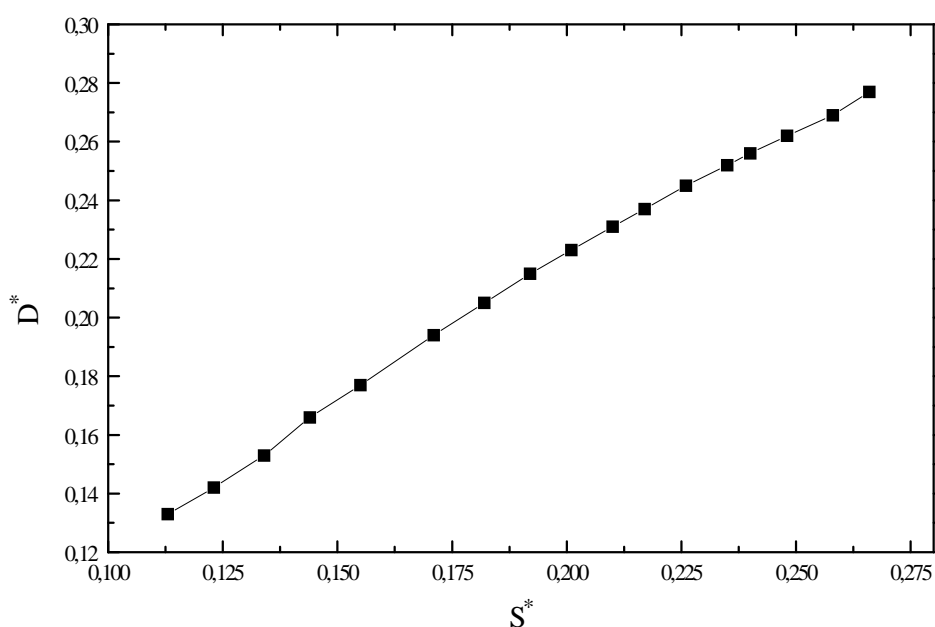


Abb. 137. Ordnungparameter S^* und D^* aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment für Verbindung **5**. Man erkennt deutlich den linearen Verlauf im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Möchte man zeigen, daß die lineare Abhängigkeit von S^* und D^* zu einer schlechten Tensorkoordinatenzerlegung bei Verbindung **5** führt, die Ordnungparameter S^* und D^* aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment aber ansonsten ein vernünftiges Ergebnis darstellen, kann man wie folgt vorgehen:

Die Verbindungen **4**, **5** und **7** verhalten sich spektroskopisch gleich und besitzen in ZLI-1695 praktisch auch das gleiche Hauptachsensystem des Ordnungstensors. Daraus läßt sich folgern, daß die Verbindungen **4**, **5** und **7** die gleichen Tensorkoordinaten ε_{ii}^* besitzen sollten. Damit hat man die Möglichkeit über die ε_{ii}^* aus **4** und **7** mit Hilfe der Ordnungsparameter aus der

^2H -NMR von Verbindung **5** die Anisotropiegrade von Verbindung **5** zurückzurechnen und mit Hilfe der experimentellen Anisotropiegrade von **5** zu überprüfen. Daher sind folgende Fakten zu klären. Für Verbindung **7** ist im Vergleich zu Verbindung **4** und **5** die Nummerierung der x_2^* - und x_3^* -Achse vertauscht. Zusätzlich wird als Näherung eingeführt, daß die x_1^* -Achsen für alle Verbindungen näherungsweise parallel liegen. Die Winkel zwischen der x_3^* -Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse bei Verbindung **4** und **5**, sowie der Winkel zwischen der x_2^* -Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse bei Verbindung **7** ist mit 1° bis 14° so klein, daß diese Abweichung vernachlässigt werden kann. Eine Mittelung der Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* von Verbindung **4** und **7** soll die Berechnung in ihrer Genauigkeit verbessern. Die mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ sind wie folgt berechnet worden:

$$\bar{\epsilon}_{11}^* = \frac{1}{2} (\epsilon_{11}^* (\text{Verb.4}) + \epsilon_{11}^* (\text{Verb.7})) \quad (174)$$

$$\bar{\epsilon}_{22}^* = \frac{1}{2} (\epsilon_{22}^* (\text{Verb.4}) + \epsilon_{33}^* (\text{Verb.7})) \quad (175)$$

$$\bar{\epsilon}_{33}^* = \frac{1}{2} (\epsilon_{33}^* (\text{Verb.4}) + \epsilon_{22}^* (\text{Verb.7})). \quad (176)$$

Die Mittelwerte befinden sich in Abbildung 139 a. und Abbildung 139 b.

Daraus ergeben sich die mittleren reduzierten Werte \bar{q}_{ii}^*

$$\bar{q}_{ii}^* = \frac{\bar{\epsilon}_{ii}^*}{\sum_i \bar{\epsilon}_{ii}^*}. \quad (177)$$

In Abbildung 138 a. und Abbildung 138 b. sind die mit Hilfe der mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ berechneten Anisotropiegrade von Verbindung **5** für die Temperaturen $T=38^\circ\text{C}$ und $T=71^\circ\text{C}$ dargestellt. Zusätzlich wurde noch der S^* - und D^* -Anteil der Anisotropiegrade bei $T=38^\circ\text{C}$ und $T=71^\circ\text{C}$ von Verbindung **5** abgebildet.

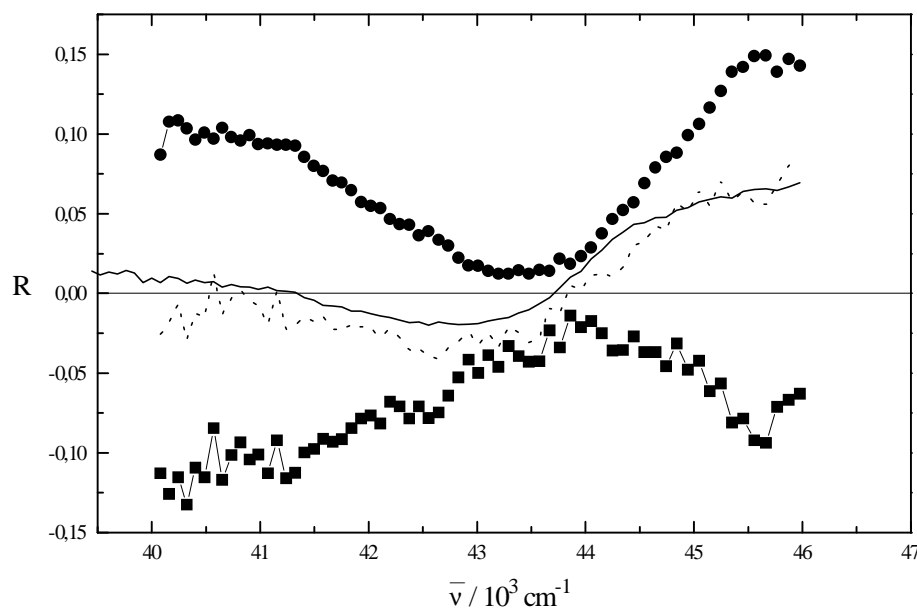


Abb. 138a. Berechneter Anisotropiegrad von Verbindung 5 mit Hilfe mittlerer Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ aus den Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* von Verbindung 4 und 7 unter Berücksichtigung des experimentellen S^* - und D^* -Wertes bei $T=38^\circ\text{C}$ aus der $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (-----). Im Vergleich dazu ist der experimentelle Anisotropiegrad von Verbindung (—) bei $T=38^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 abgebildet. Zusätzlich sind der S^* -Anteil (—■—) und der D^* -Anteil (—●—) abgebildet.

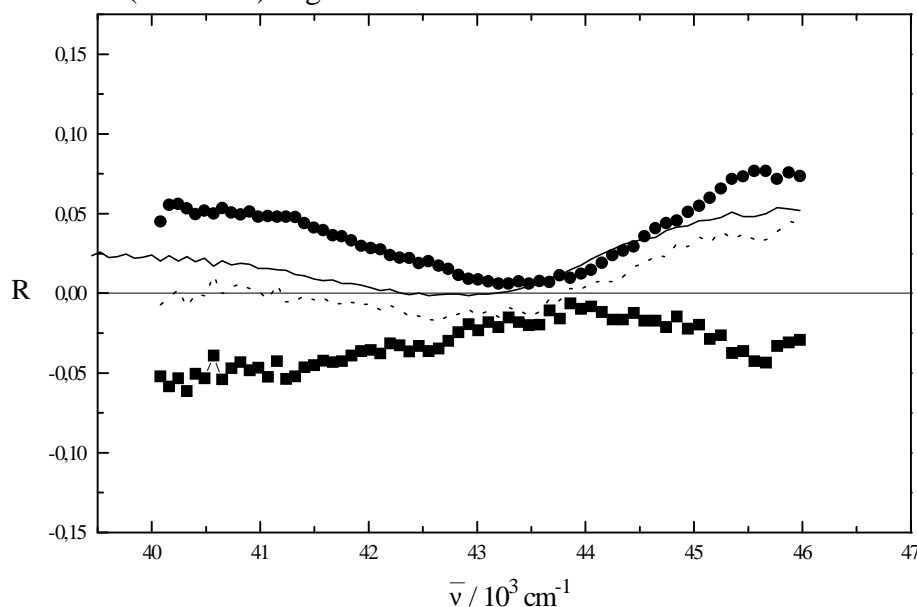


Abb. 138b. Berechneter Anisotropiegrad von Verbindung 5 mit Hilfe mittlerer Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ aus den Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* von Verbindung 4 und 7 unter Berücksichtigung des experimentellen S^* - und D^* -Wertes bei $T=71^\circ\text{C}$ aus der $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (-----). Im Vergleich dazu ist der experimentelle Anisotropiegrad von Verbindung (—) bei $T=71^\circ\text{C}$ in ZLI-1695 abgebildet. Zusätzlich sind der S^* -Anteil (—■—) und der D^* -Anteil (—●—) abgebildet.

Mit den oben angeführten Ergebnissen der Rechnungen bei $T=38^\circ\text{C}$ und $T=71^\circ\text{C}$ kann auch das Überschneiden der Anisotropiegrade bei niedriger und höherer Temperaturen in ZLI-1695 von Verbindung **5** wieder gegeben werden. D.h. die Tensorkoordinaten g_{ij33} sind für Verbindung **5** als richtig anzusehen.

Mit den mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ von Verbindung **5** können dann analog zu Verbindung **4** die Exzitonbanden $\epsilon^\alpha(\bar{\nu})$ und $\epsilon^\beta(\bar{\nu})$ im Bereich der ${}^1\text{B}_b$ -Bande berechnet werden (siehe Abb. 139 a. und Abb. 139 b.):

$$\epsilon^\alpha(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\bar{\epsilon}_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \bar{\epsilon}_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu}) \right) \quad (178)$$

$$\epsilon^\beta(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\bar{\epsilon}_{22}^{*\beta}(\bar{\nu}) \right) \quad (179)$$

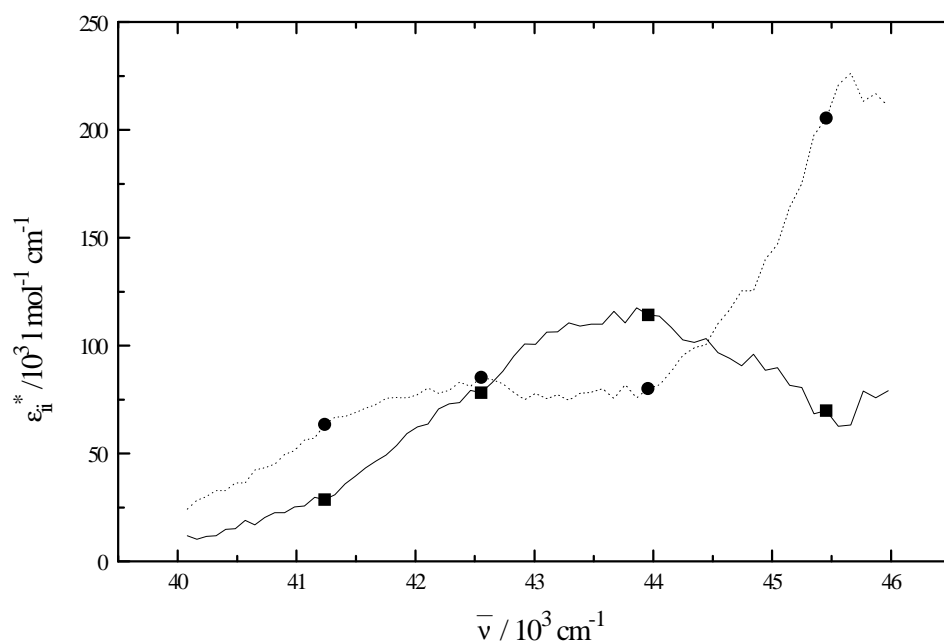


Abb. 139 a. Die Summe der mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{11}^{*\alpha} + \bar{\epsilon}_{33}^{*\alpha}$ (—■—) und die mittlere Tensorcoordinate $\bar{\epsilon}_{22}^{*\beta}$ (----●----) für Verbindung **5**, die man aus den Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* von Verbindung **4** und **7** erhält.

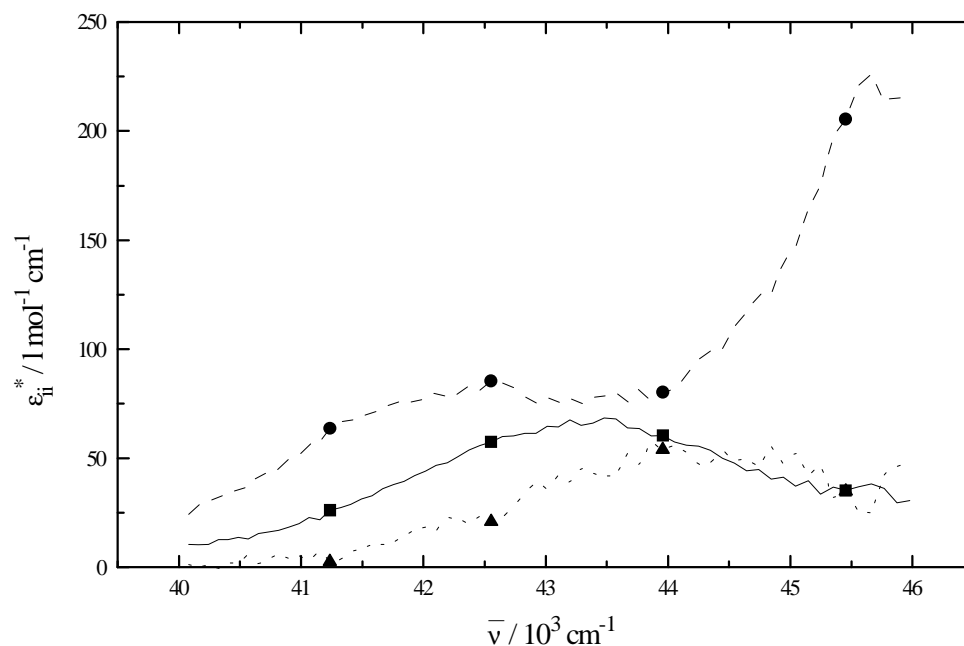


Abb. 139 b. Mittlere Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ der Verbindung **5** berechnet aus den Tensorkoordinaten von **4** und **7**. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (---●---) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Aus den Maxima der Kurven $\bar{\epsilon}_{11}^* \alpha \bar{\nu} + \bar{\epsilon}_{33}^* \alpha \bar{\nu}$ und $\bar{\epsilon}_{22}^* \beta \bar{\nu}$ ergeben sich analog zu Verbindung **4** $E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta \bar{\nu}_s$, die den entsprechenden Werten aus der Anpassung des CD-Spektrums mit Hilfe der Exziton-Theorie in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ in Tabelle 83. gegenübergestellt sind.

Tab. 83. Gegenüberstellung der Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta \bar{\nu}_s$ aus der Anpassung des experimentellen CD-Spektrums von Verbindung **R-4** und Verbindung **R-5** durch eine Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert, und Werte, die für Verbindung **4** aus der Tensorkoordinatenzerlegung unter Benutzung experimenteller S^* - und D^* -Werte aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment stammen, und sich aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ ergeben. Für Verbindung **5** stammen die Maxima aus mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \bar{\epsilon}_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\bar{\epsilon}_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ die aus den Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*(\bar{\nu})$ von Verbindung **5** und **7** berechnet wurden.

	$\Delta E_{NK}^{n,m} / \text{cm}^{-1}$		$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	
	4	5	4	5
Analyse der Tensorkoordinaten $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})$ bzw. $\bar{\epsilon}_{ii}^*(\bar{\nu})$	1091.9	1044.6	806.5	853.8
Analyse der CD-Spektren mit der aus der Exziton-Theorie herrührenden Anpassungs- gleichung (88)	1376.8	1448.5	709.7	576.1

Für die Verbindungen **4**, **5** und **7** sind die Richtungen der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ und $\langle \underline{\mu} \rangle^\beta$ der Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ jeweils gleich und zeigen auch die gleiche Intensität. In Abbildung 135. ist dies für Verbindung **4** verdeutlicht. Die Lage des α -Übergangs, der in der Ebene senkrecht zur C_2 -Achse polarisiert ist kann aus den vorliegenden mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ in Abbildung 139 b., die aus den Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* von **4** und **7** berechnet wurden angegeben werden.

Für die folgende Betrachtung soll die Nummerierung der Hauptachsen des Ordnungstensors von **4** und **5** gelten.

Der $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang ist dann für die mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ aus **4** und **7** in der x_1^*, x_3^* -Ebene polarisiert, wobei $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ mit der x_3^* -Achse einen Winkel γ bildet und mit der x_1^* -Achse einen Winkel $\gamma-90^\circ$.

$$\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha = \begin{pmatrix} \langle \mu_1 \rangle^{\text{NK}} \\ 0 \\ \langle \mu_3 \rangle^{\text{NK}} \end{pmatrix} \quad (180)$$

Mit

$$\tan \gamma = \frac{|\langle \mu_1 \rangle^{\text{NK}}|}{|\langle \mu_3 \rangle^{\text{NK}}|} = \sqrt{\frac{\epsilon_{11}^{*,\text{max}}}{\epsilon_{33}^{*,\text{max}}}}, \quad (181)$$

wobei gilt,

$$\left(\langle \mu_i \rangle^{\text{NK}} \right)^2 \propto \epsilon_{ii}^{*,\text{max}} \quad (182)$$

erhält man aus den Maxima der mittleren Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$, die aus den Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* von **4** und **7** erhalten wurden einen Winkel γ von ca. 49° zwischen $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ und der x_3^* -Achse und damit der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 140. wiedergegeben.

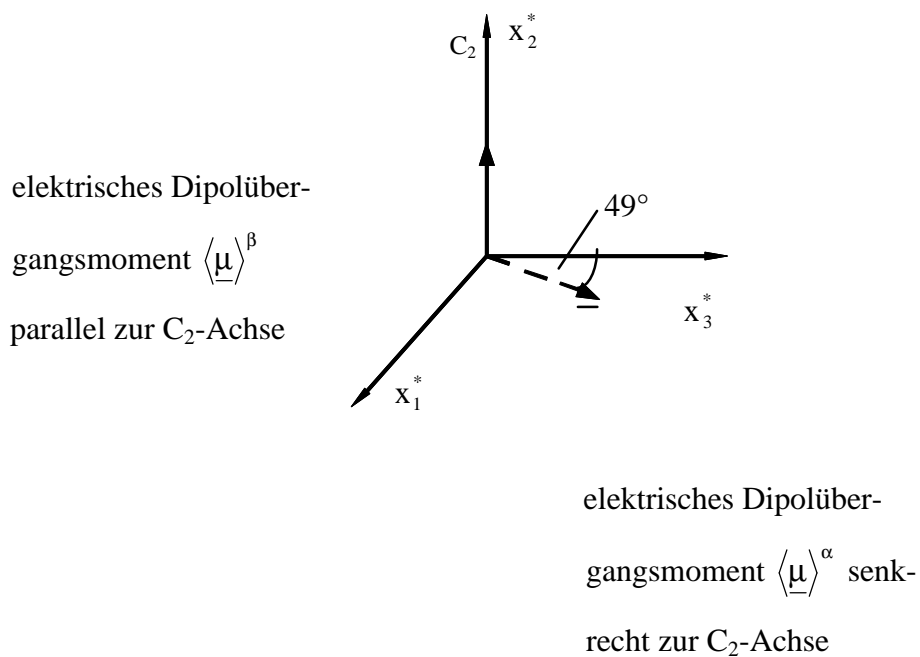


Abb. 140. Darstellung der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ ($\perp C_2$ -Achse) und $\langle \underline{\mu} \rangle^\beta$ ($\parallel C_2$ -Achse) im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von Verbindung **5**. Der Winkel zwischen dem elektrischen Dipolübergangsmoment $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ und der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse beträgt 49° .

Für Verbindung **6** zeigt die Tensorkoordinatenzerlegung kein zufriedenstellendes Ergebnis (Abb. 141 a. und Abb. 141 b.). Dies kann an der Qualität der Anisotropiegrade und/oder der Qualität der Ordnungsparameter S^* und D^* aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment liegen.

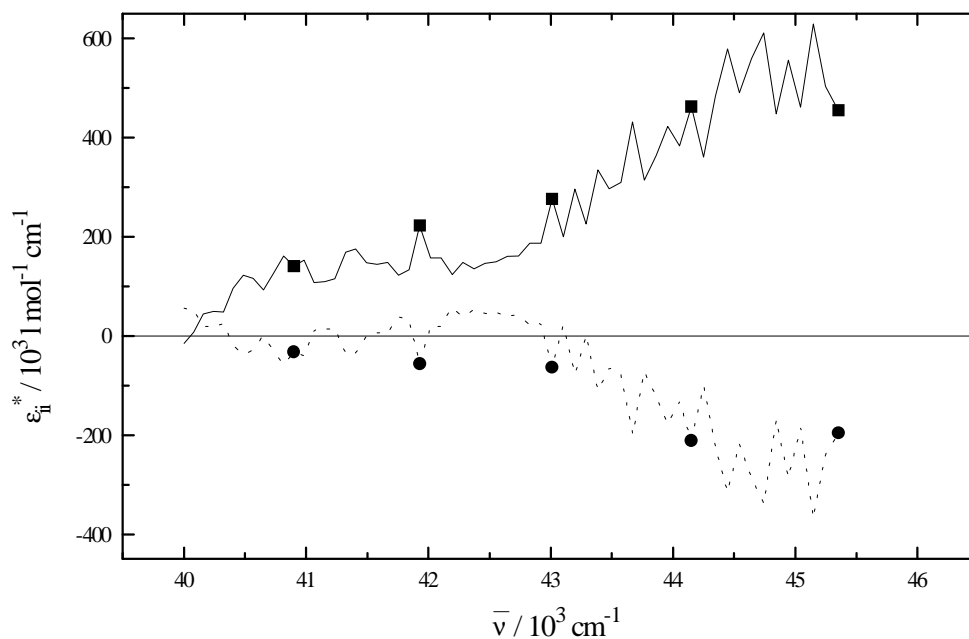


Abb. 141 a. Die Summe der Tensorkoordinaten $\epsilon_{11}^{*\alpha} + \epsilon_{22}^{*\alpha}$ (—■—) und die Tensorkoordinate $\epsilon_{22}^{*\beta}$ (---●---), die man aus einer Tensorkoordinatenzerlegung der Anisotropiegrade von Verbindung **6** im Bereich der 1Bb-Bande, unter Verwendung der Ordnungsparameter aus dem $^2\text{H-NMR}$ -Experiment erhält.

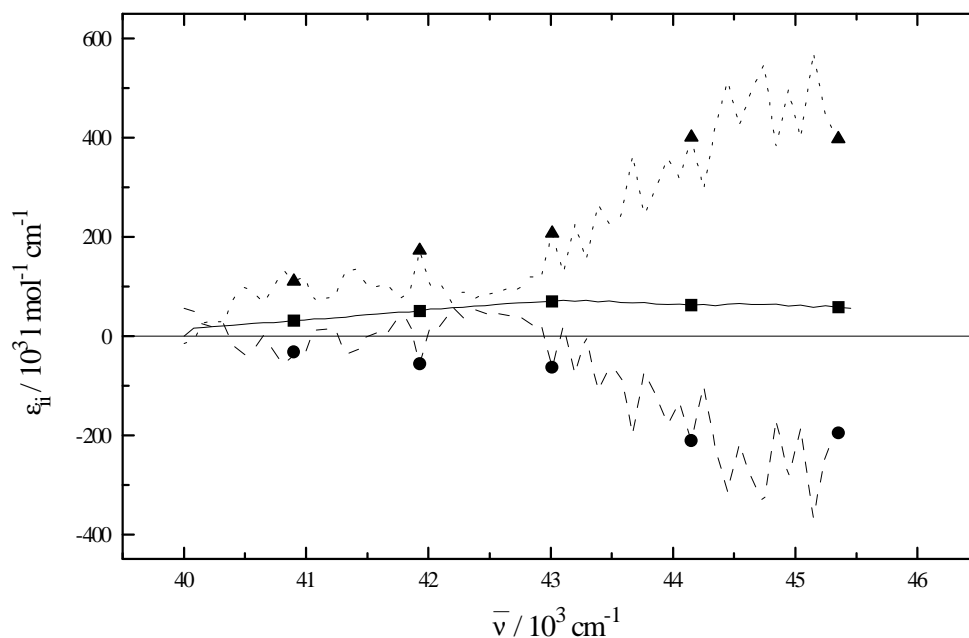


Abb. 141 b. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung **6**. ϵ_{11}^* (—■—), ϵ_{22}^* (---●---) und ϵ_{33}^* (---▲---).

Verbindung **7** zeigt ein sehr interessantes Ergebnis bezüglich der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors. Die x_3^* -Achse liegt bei Verbindung **7** parallel zur C_2 -Achse, während die x_2^* -Achse entlang der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse weist und mit dieser einen Winkel von 1° Grad eingeht. Die x_1^* -Achse liegt entsprechend senkrecht zur x_3^* - und x_2^* -Achse im Sinne eines rechtshändigen Koordinatensystems. Es liegt also hier der Fall vor, daß die Orientierungsachse (x_3^* -Achse) von Verbindung **7** im Vergleich zu Verbindung **4**, **5** und **6** gekippt ist, d.h., daß sich ihre Position aus der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse heraus, parallel zur C_2 -Achse hin geändert hat. Die Spektroskopie der Verbindung **7** im Bereich der 1B_b -Bande ist aber genau wie bei **4** und **5**.

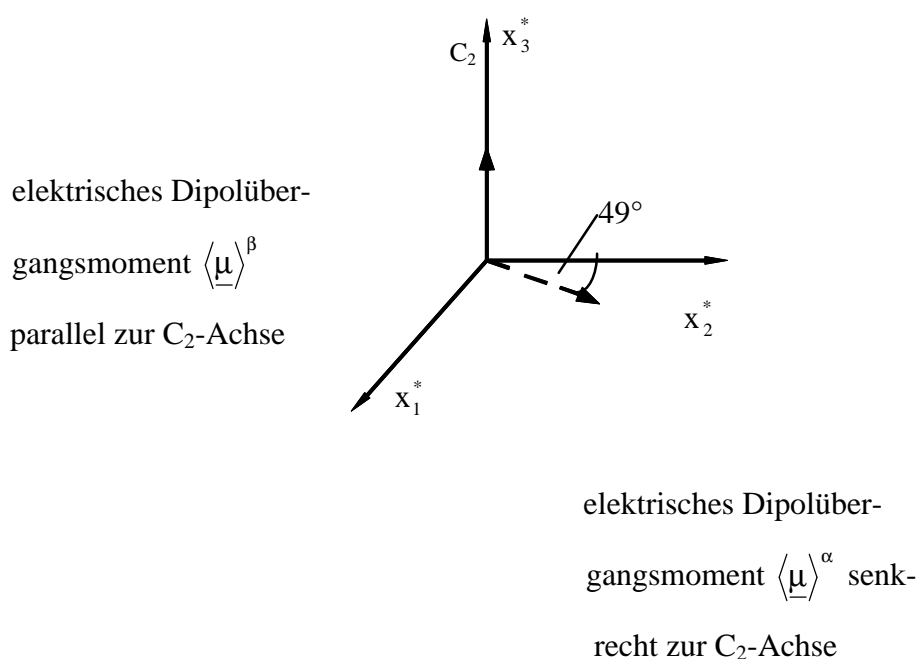


Abb. 142. Darstellung der elektrischen Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ ($\perp C_2$ -Achse) und $\langle \underline{\mu} \rangle^\beta$ ($\parallel C_2$ -Achse) im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von Verbindung **7**. Der Winkel von 49° zwischen $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$ und der x_2^* -Achse ergibt sich aus einer Betrachtung der Maxima mittlerer Tensorkoordinaten $\bar{\epsilon}_{ii}^*$ bei Verbindung **5** (Abb. 139 a. und Abb. 139 b.).

Man hat hier den Fall vorliegen, daß zwei Verbindungen (**4** und **7**), die beide ein identisches Hauptachsensystem x_i^+ bezüglich des elektrischen Dipolübergangsmomenttensors für die Exziton-Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ besitzen, unterschiedlich im Raum orientiert sind, d.h. unterschiedliche Hauptachsensysteme x_i^* bezüglich des Ordnungstensors besitzen. Prinzipiell besteht zwischen den ϵ_{ii}^* der Verbindungen **4** und **7** der Zusammenhang:

$$\epsilon_{ii}^*(\text{KOS 1}) = \sum_{k,j=1}^3 a_{ij}(\alpha, \beta, \gamma) a_{ik}(\alpha, \beta, \gamma) \epsilon_{jk}^*(\text{KOS 2}), \quad (183)$$

wobei die a_{ij} Elemente der Transformationsmatrix für die Transformation einer tensoriellen Größe vom Koordinatensystem 1 zum Koordinatensystem 2, und α , β und γ die entsprechenden Eulerschen Winkel darstellen. Man kann genau drei Gleichungen aufstellen für $\epsilon_{11}^*(\text{KOS 1})$, $\epsilon_{22}^*(\text{KOS 1})$ und $\epsilon_{33}^*(\text{KOS 1})$, die aus der Tensorkoordinatenzerlegung bekannt sind. Ebenfalls müssen auch die Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* bezüglich des KOS 2 bekannt sein. Als unbekannte Größen bleiben dann die Nichtdiagonalelemente bezüglich KOS 2 übrig $\epsilon_{12}^*(\text{KOS 2})$, $\epsilon_{13}^*(\text{KOS 2})$ und $\epsilon_{23}^*(\text{KOS 2})$. Für den Vergleich von **4** und **7** können die Nichtdiagonalelemente aber unberücksichtigt bleiben, da die Hauptachsensysteme im Prinzip nur in ihren Zuordnungen, d.h. im Vielfachen von $\pi/2$ gekippt sind.

Im Fall von Verbindung **7** gilt für $\epsilon^\alpha(\bar{\nu})$ und $\epsilon^\beta(\bar{\nu})$ im Bereich der 1B_g -Bande:

$$\epsilon^\alpha(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}) \right) \quad (184)$$

$$\epsilon^\beta(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \left(\epsilon_{33}^{*\beta}(\bar{\nu}) \right). \quad (185)$$

In Abbildung 143 a. und Abbildung 143 b. sind die Kurven $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{33}^{*\beta}(\bar{\nu})$ von Verbindung **7** dargestellt. Zusätzlich sind noch im Vergleich die Kurven $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ von Verbindung **4** dargestellt. Die gemittelten Spektren sind in Abbildung 139 b. wiedergegeben.

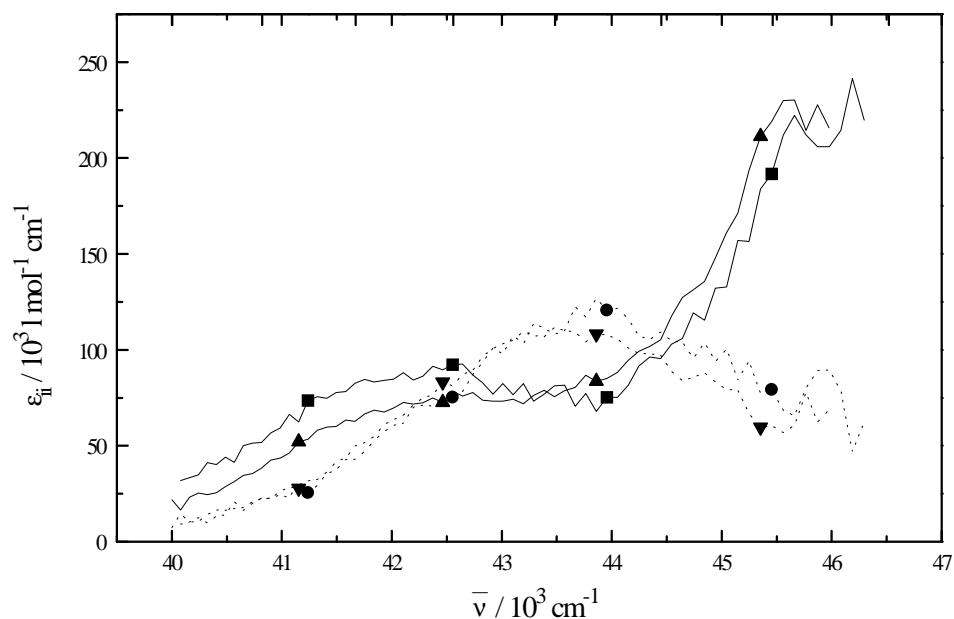


Abb. 143 a. Die Summe der Tensorkoordinaten $\epsilon_{11}^{*\alpha} + \epsilon_{22}^{*\alpha}$ (—■—) und die Tensorcoordinate $\epsilon_{33}^{*\beta}$ (----●----) von Verbindung 7, sowie die Summe der Tensorkoordinaten $\epsilon_{11}^{*\alpha} + \epsilon_{33}^{*\alpha}$ und die Tensorcoordinate $\epsilon_{22}^{*\beta}$ von Verbindung 4, die man aus einer Tensorkoordinatenzerlegung der Anisotropiegrade von Verbindung 7 und 4 im Bereich der $^1\text{B}_b$ -Bande, unter Verwendung der Ordnungsparameter S^* und D^* aus dem ^2H -NMR-Experiment erhält.

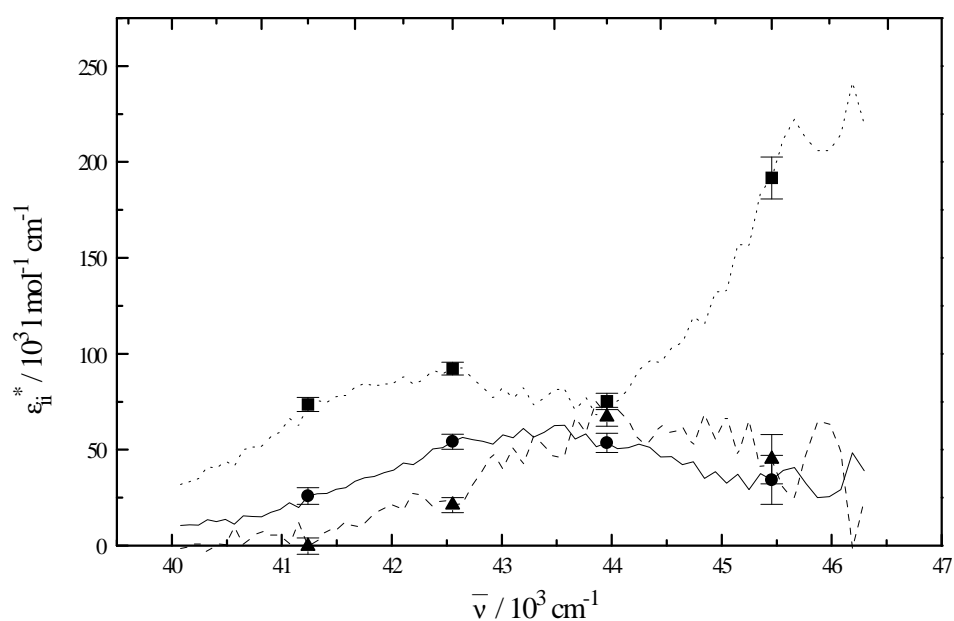


Abb. 143 b. Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* der Verbindung 7, ϵ_{11}^* (—●—), ϵ_{22}^* (---▲---) und ϵ_{33}^* (---■---).

Aus Abbildung 143 a. ergibt sich für Verbindung **4** und **7**:

$$\varepsilon^{\beta}(\bar{\nu}) > \varepsilon^{\alpha}(\bar{\nu}). \quad (186)$$

Hieraus ergibt sich unmittelbar: $D_{11}^{*\alpha} + D_{33}^{*\alpha} < D_{22}^{*\beta}$ für Verbindung **4** und $D_{11}^{*\alpha} + D_{22}^{*\alpha} < D_{33}^{*\beta}$ für Verbindung **7**. Dies bedeutet, daß der Winkel ϑ jeweils für **4** und **7** kleiner als 90° ist. Jedoch ist hier zu beachten, daß im Wellenzahlbereich des $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergangs die Tensorkoordinaten $\varepsilon_{22}^{*\beta}$ bei Verbindung **4** und $\varepsilon_{33}^{*\beta}$ bei Verbindung **7** eine Intensität ungleich null zeigen. Die hier gefundene neue Bande könnte artifiziell oder auch real sein. Gegen eine Annahme, daß der Befund auf einen Fehler zurückzuführen ist spricht, daß eine entsprechende Absorption bei **1** bis **3** nicht gefunden wird. Dieser Punkt ist noch zu diskutieren.

Aus den Maxima der Kurven $\varepsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \varepsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\varepsilon_{33}^{*\beta}(\bar{\nu})$ ergeben sich wiederum analog zu Verbindung **4** die Größen $E_{NK}^{n,m}$ und $\Delta\bar{\nu}_s$, die den entsprechenden Werten aus der Anpassung des CD-Spektrums mit Hilfe von Gleichung (88), die aus der Exziton-Theorie resultiert in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ in Tabelle 84. gegenübergestellt sind.

Tab. 84. Gegenüberstellung der Aufspaltungsenergie $\Delta E_{\text{NK}}^{n,m}$ und $\Delta \bar{\nu}_s$ aus der Anpassung des experimentellen CD-Spektrums von den Verbindung *R-4*, *R-5* und *R-7* durch eine Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert, und Werte, die für Verbindung **4** und **7** aus der Tensorkoordinatenzerlegung unter Benutzung experimenteller S^* - und D^* -Werte aus dem ^2H -NMR-Experimenten stammen und sich aus den Maxima der Kurven $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ ergeben. Für Verbindung **5** stammen die Maxima aus mittleren Tensorkoordinaten $\epsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{\nu}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu})$ und $\epsilon_{22}^{*\beta}(\bar{\nu})$ die aus den Tensorkoordinaten $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})$ von Verbindung **5** und **7** berechnet wurden.

	$\Delta E_{\text{NK}}^{n,m} / \text{cm}^{-1}$			$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$		
	4	5	7	4	5	7
Analyse der Tensorkoordinaten $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})$	1091.9	1044.6	1144.2	806.5	853.8	905.8
Analyse der CD-Spektren mit der aus der Exziton-Theorie herrührenden Anpassungsgleichung (88)	1376.8	1448.5	1435.7	709.7	576.1	666.8

6.5. Diskussion der Lage der elektrischen Dipolübergangsmomente in den Molekülfragmenten n und m

Um aus dem Winkel ϑ zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ den Winkel θ zwischen den mittleren Naphthylebenen zu bestimmen benötigt man die Information über die Lage der elektrischen Dipolübergangsmomente in den Molekülfragmenten n und m. ϑ und θ sind für ein 1,1'-Binaphthol verknüpft über die Beziehungen:

$$\cos \vartheta = \cos^2 \alpha \cos \theta - \sin^2 \alpha \quad (187)$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \frac{\vartheta}{2}}{\cos \frac{\theta}{2}} \quad (188)$$

Der Winkel α wird hierbei gebildet durch die lange Naphthylachse und dem elektrischen Dipolübergangsmoment $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^n$ bzw. $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^m$ in den Molekülfragmenten n und m (positive Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn). Eine Möglichkeit α für das Monomere, nämlich Naphthalin und 2-Hydroxy-naphthalin direkt zu bestimmen, ergibt sich aus den Tensorkoordinaten resp. den Größen q_{ii}^* . Nach den Auswertungen in Kapitel 5.5.5. findet man für den elektrisch erlaubten Dipolübergang im Bereich der 1B_b -Bande des 2-Hydroxy-naphthalins $q_{33}^* = 0.413$ (benutzt wurde hier das Maximum einer Auftragung von $q_{ii}^*(\bar{\nu})$ gegen $\bar{\nu}$ aus Abb. 87 in Kap. 5.5.5.), was mit $q_{33}^* = \cos^2 \beta$ zu einem Winkel β zwischen der x_3^* -Achse und dem elektrischen Dipolübergangsmoment $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n,m}$ von ca. 50° führt. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur spektroskopischen Erfahrung und auch zu Ergebnissen z.B. von Fleischhauer et al. [102] nach der man bei 2-Hydroxy-naphthalin einen Winkel von ca. $14-15^\circ$ zwischen dem elektrischen Dipolübergangsmoment und langer Naphthylachse mit Hilfe des CNDO/S-CI-Verfahrens berechnet. Das elektrische Dipolübergangsmoment ist dabei aus der langen Naphthylachse in Richtung auf die Hydroxyl-Gruppe gedreht, was der spektroskopischen Erfahrung entspricht. Der Widerspruch bedingt eine differenzierte

Diskussion der Berechnung dieses Winkels. Rechnet man mit dem als zweifelhaft anzusehenden Tensorkoordinaten den D^* -Anteil im Anisotropiegrad R , so ergibt sich, daß dieser Anteil größer ist als der S^* -Anteil, was ebenfalls verwundert. Das kann nicht mit der Orientierung der Orientierungsachse zusammenhängen, denn diese weist, wahrscheinlich wie beim Naphthalin im wesentlichen entlang der langen Naphthylachse. Nach den $^2\text{H-NMR}$ -Daten schließt die Orientierungsachse mit der langen Naphthylachse einen Winkel von ca. 3° ein, und ist in Richtung auf das C_3 -Kohlenstoffatom hin gedreht.

Zur Analyse der geschilderten Problematik muß man sich einige Details genauer ansehen. Bei der Vergleichbarkeit von Naphthalin und 2-Hydroxy-naphthalin verwundert es nicht, daß diese Kurven fast parallel verlaufen. Es verwundert dagegen schon etwas mehr, daß S^* und D^* für 2-Hydroxy-naphthalin größer als für Naphthalin ist, denn häufig verändert die freie OH-Gruppe die Wirtsordnung, was eine Veränderung der Gastordnung zur Folge hat. Diese Veränderung ist aber nach $^2\text{H-NMR}$ -Messungen [92] nicht wesentlich. Da sich $D^* = f(S^*, \delta)$

im unteren Bereich des Ordnungsdreiecks befindet, d.h. unterhalb der Geraden $D^* = \frac{1}{\sqrt{3}}S^*$

sind hier, für die angenommene Orientierungsachse alle Quadrupolaufspaltungen mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Zu dem bisher diskutierten Verfahren, den Winkel α zu bestimmen über die Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* des Naphthalins und des 2-Hydroxy-naphthalins mittels Multipler Regression muß noch kritisch angemerkt werden, daß $q_{11}^* = 0$ ist, für diese planaren Aromaten. Für die zu bestimmenden Größen A und B in der Anisotropiegradgleichung

$R(\bar{T}, \bar{\nu}) = AS^* + BD^*$ mit $A = \frac{1}{2}(q_{33}^* - 1)$ und $B = \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^* - q_{11}^*)$ im Falle des 2-Hydroxy-

naphthalins und des Naphthalins gilt: $q_{11}^* = 0$, damit sind A und B linear abhängig voneinander.

Dies rührt daher, daß ϵ_{11}^* keinen Beitrag zum Anisotropiegrad aufgrund der Planarität des aromatischen Systems liefert und damit $q_{11}^* = 0$ wird. Es gilt somit: $q_{22}^* = 1 - q_{33}^*$, womit für

den Anisotropiegrad folgt: $R(\bar{T}, \bar{\nu}) = \frac{1}{2}(3q_{33}^* - 1)S^* + \frac{\sqrt{3}}{2}(1 - q_{33}^*)D^*$, d.h. es existiert nur noch

eine unbekannte Größe q_{33}^* . Die Größe q_{33}^* läßt sich durch eine Ausgleichsgerade gemäß Gleichung (189)

$$R(T, \bar{\nu}) - \frac{1}{\sqrt{3}} D^*(T) = \frac{1}{2} \left(3q_{33}^*(\bar{\nu}) - 1 \right) \left(S^*(T) - \frac{1}{\sqrt{3}} D^*(T) \right) \quad (189)$$

aus der Steigung $\frac{1}{2} \left(3q_{33}^*(\bar{\nu}) \right)$ für jede Wellenzahl $\bar{\nu}$ bestimmen. Aus $q_{33}^*(\bar{\nu})$ kann dann bei einem erlaubten elektronischen Übergang der Winkel α berechnet werden. Aufgrund experimenteller Probleme bei Naphthalin und 2-Hydroxy-naphthalin kann eine Bestimmung des Winkels α für das hier beschriebene Verfahren zum jetzigen Zeitpunkt mit der benötigten Genauigkeit nicht ausgeführt werden.

Die Bestimmung der Übergangsmomentrichtung in den "Monomeren" in den 1,1'-Binaphtholen, die Exziton-Übergänge aufbauen, kann im Rahmen der Exziton-Theorie erfolgen, wenn man die Daten aus der experimentellen Spektrenanalyse zugrunde legt, d.h. die Richtung der elektrisch erlaubten Dipolübergangsmomente $\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n,m}$ der Monomere n und m im Bereich der 1B_b -Bande läßt sich außerdem aus der Analyse der reduzierten Spektren der 1,1'-Binaphthole [104] sowie aus der Bandenzerlegung der Spektren der isotropen Lösungen, erhalten. Hierzu müssen die Diagonalelemente des Absorptionstensors resp. des Dipolübergangsmomenttensors gemäß Gleichung (51) durch Integration der reduzierten Spektren $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})/\bar{\nu}$ oder aus den Maxima der reduzierten Spektren $\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu})$ mit der zusätzlichen Näherung $D^{NK} \sim \epsilon^{\max} \Delta \bar{\nu} \frac{1}{2}$ bestimmt werden, da sich daraus das Intensitätsverhältnis der β - zur α -Bande ergibt, durch einen Vergleich des Verhältnisses V [104] z. B. für die Verbindung **1**

$$V(1) = V(2) = V(3) = \frac{D_{11}^{*\beta}}{D_{22}^{*\alpha} + D_{33}^{*\alpha}} = \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \cong \frac{\epsilon_{11}^{*\beta}(\bar{\nu}_{\max})}{\epsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{\nu}_{\max}) + \epsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{\nu}_{\max})} = \frac{\epsilon^{\beta}(\bar{\nu}_{\max})}{\epsilon^{\alpha}(\bar{\nu}_{\max})} \quad (190)$$

mit dem über die Exziton-Theorie berechneten V_{ber} im Hauptachsensystem des Dipolübergangsmomenttensors

$$V_{\text{ber.}}(1) = \frac{D_{11}^{+\beta}(\alpha)}{D_{22}^{+\alpha}(\alpha) + D_{33}^{+\alpha}(\alpha)} \quad (191)$$

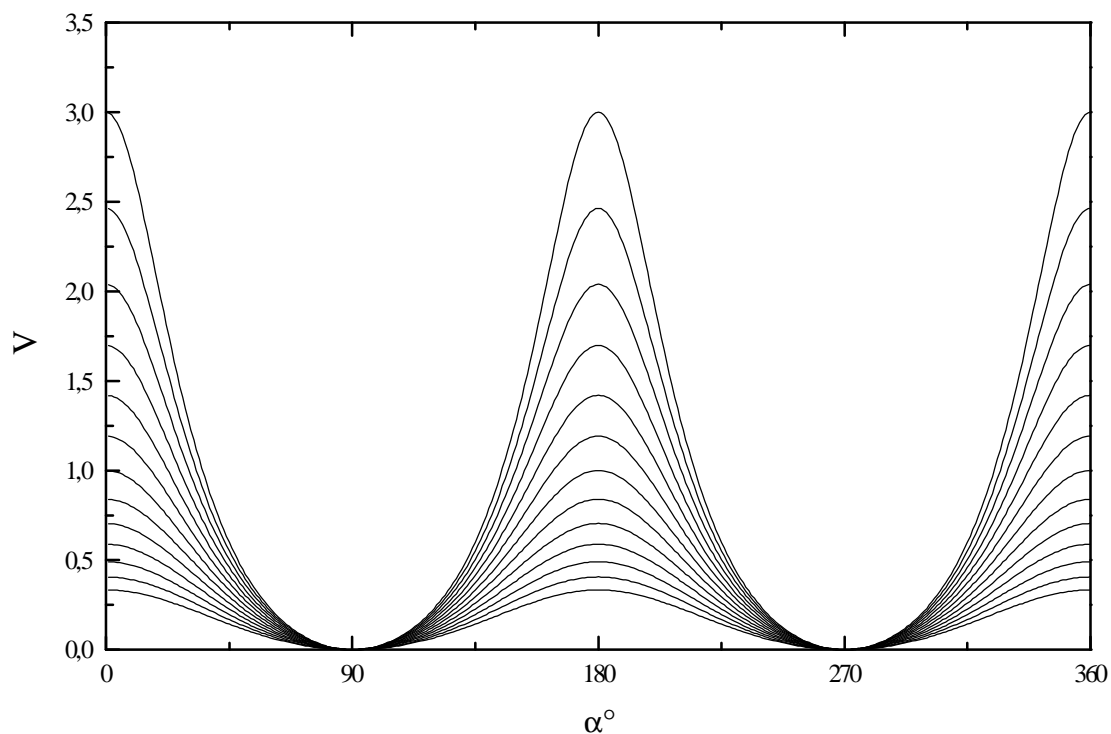


Abb. 144. $V_{\text{ber.}} = \frac{D_{11}^{+\beta}(\alpha)}{D_{22}^{+\alpha}(\alpha) + D_{33}^{+\alpha}(\alpha)}$ der Exzitonbanden der Übergänge $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ und $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ für Verbindung **1** bis **7** in Abhängigkeit des Winkels α zwischen der langen Naphthylachse und dem elektrischen Dipolübergangsmoment $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^n$ bzw. $\langle \underline{\mu} \rangle_{\text{NK}}^m$ in den Molekülfragmenten n und m im Bereich der 1B_b -Bande, für die Parameter $\theta=60^\circ$ bis $\theta=120^\circ$ in 5° -Schritten. Der Parameter θ nimmt von unten nach oben ab.

$V(\alpha)$ ergibt sich gemäß der Darstellung in Abbildung 144 als Funktion des Winkels α , wenn der Winkel θ zwischen den Ebenen der Aromaten bekannt ist. θ muß abgeschätzt werden und stammt in den vorliegenden Fällen aus der Röntgenstrukturanalyse oder einer AM1-Rechnung. Da die Beziehung für V davon abhängt wie die Exziton-Übergänge zum Hauptachsensystem des Ordnungstensors polarisiert sind, kann die Beziehung für die verschiedenen Verbindungen **1** bis **7** verschieden sein. Man erhält für die Verbindungen **4**, **5** und **7**:

$$V(4) = V(5) = \frac{D_{22}^{*\beta}}{D_{11}^{*\alpha} + D_{33}^{*\alpha}} = \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \cong \frac{\varepsilon_{22}^{*\beta}(\bar{v}_{\max})}{\varepsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{v}_{\max}) + \varepsilon_{33}^{*\alpha}(\bar{v}_{\max})} = \frac{\varepsilon^{\beta}(\bar{v}_{\max})}{\varepsilon^{\alpha}(\bar{v}_{\max})} \quad (192)$$

und für die Verbindung **7**:

$$V(7) = \frac{D_{33}^{*\beta}}{D_{11}^{*\alpha} + D_{22}^{*\alpha}} = \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \cong \frac{\varepsilon_{33}^{*\beta}(\bar{v}_{\max})}{\varepsilon_{11}^{*\alpha}(\bar{v}_{\max}) + \varepsilon_{22}^{*\alpha}(\bar{v}_{\max})} = \frac{\varepsilon^{\beta}(\bar{v}_{\max})}{\varepsilon^{\alpha}(\bar{v}_{\max})}. \quad (193)$$

Mit Hilfe der Größe $V_{\text{ber.}}(\alpha, i)$ für die Verbindungen $i=1$ bis **7** aus der Exziton-Theorie in Abbildung 144. und dem $V(i)$ für das Experiment kann der Winkel α aus der Schnittgeraden $V(i) = \text{const.}$ und der Funktion $V(\alpha, i)$, die sich für einen fest vorgegebenen Wert θ berechnen läßt, erhalten werden. Findet man keine Schnittgerade mit $V_{\text{ber.}}(\alpha, i)$ bei vorgegebenem $V(i) = \text{const.}$, so bedeutet dies, daß für den vorgegebenen Winkel θ , das vorgegebene Modell keine physikalisch sinnvolle Lösung liefern kann. In Tabelle 85. sind die Werte für $V(i)$ für alle Verbindungen **1** bis **7** zusammengestellt. Tabelle 86. zeigt die $\varepsilon^{\alpha, \beta}(\bar{v}_{\max})$ -Werte aus denen sich dann die in Tabelle 85. angeführten $V(\varepsilon^{\alpha, \beta}(\bar{v}_{\max}))$ -Werte ergeben.

Tab. 86. Die $V(i)$ -Werte für die Verbindungen **1** bis **7**, ermittelt über verschiedene Verfahren: $V(D_{ii}^{NK})$: Integration der reduzierten Spektren $\epsilon_{ii}^*/\bar{\nu}$, $V(\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu}_{max}))$: Maxima der reduzierten Spektren mit der Näherung $D^{NK} \sim \epsilon^{max} \Delta\bar{\nu}_{1/2}$, $V(\epsilon^{\alpha,\beta}(\bar{\nu}_{max}))$: aus den Maxima der ϵ^α - und ϵ^β -Banden der UV- Spektren.

	1	2	3	4	5	6	7
$V(D_{ii}^{NK})$	0.51	0.45	0.47	1.36 ⁺ (1.25)	1.39 ⁺ (1.26)	---	1.40 ⁺ (1.28)
$V(\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu}_{max}))$	0.60	0.44	0.53	2.06 ⁺⁺	2.03 ⁺⁺	---	1.99 ⁺⁺
$V(\epsilon^{\alpha,\beta}(\bar{\nu}_{max}))$	0.48	0.40	0.44	1.26	1.24	0.99	1.24

+ Die Tensorkoordinate, die der α -Bande zugeordnet ist, ist an der kurzwelligen Seite abgeschnitten.

Als Folge davon erhält man durch Integrieren einen zu niedrigen Wert, was sich in dem Wert für V niederschlägt. Alternativ dazu wurde eine Abschätzung von V mit Hilfe der Halbwertsbreite und dem Maximum der

Tensorkoordinate vorgenommen: $\Delta\bar{\nu}_{1/2}\epsilon_{ii}^*(\bar{\nu}_{max})$.

++Aufgrund der unterschiedlichen Bandbreiten der α - und β -Bande mit $\Delta\bar{\nu}_{1/2}(A \rightarrow B) \sim 2\Delta\bar{\nu}_{1/2}(A \rightarrow A)$ kann das Ergebnis nicht weiter verwendet werden.

Tab. 87. Zusammenstellung der $\epsilon^{\alpha,\beta}(\bar{\nu}_{max})$ -Werte der Maxima der ϵ^α - und ϵ^β -Banden, die man aus einer Anpassung der UV-Spektren mittels einer Gleichung, die aus der Exziton-Theorie abgeleitet ist, erhält.

	1	2	3	4	5	6	7
$\epsilon^\alpha(\bar{\nu}_{max}) /$ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	87261.4	89387.5	94310.4	57413.7	57932.5	64439.5	60887.0
$\epsilon^\beta(\bar{\nu}_{max}) /$ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	41587.7	35359.9	41935.4	72295.7	72088.8	63571.7	75515.3

Für die Verbindungen **1**, **2** und **3** ergibt sich mit den Werten aus Tabelle 86. ein mittleres $\bar{V}=0.53$, $\bar{V}=0.43$. Trägt man für diese Werte eine Schnittgerade in Abbildung 144. ein, so finden sich Schnittpunkte mit den Kurven $V_{\text{ber.}}(\alpha, i)$ für $i=1$ bis **3**, die von dem Parameter θ , d. h. dem Winkel zwischen den mittleren Naphthylebenen abhängig sind. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ergibt sich für **1** ein Winkel $\theta_{\text{RSA}}=78.6^\circ$ und $\theta_{\text{RSA}}=89.5^\circ$ [80] (siehe hierzu Tab. 9. und 10. in Kap. 5.1.). Man findet mit dem aus Tabelle 86. berechneten Mittelwert $\bar{V}=0.53$ $\alpha=40.5^\circ$ und $\alpha=34.0^\circ$. Aus AM1-Rechnungen findet man einen Winkel $\theta_{\text{AM1}}=106.8^\circ$. Mit einem mittleren $\bar{V}=0.53$ resultiert ein $\alpha=9.2^\circ$. Für ein Winkel $\alpha=15^\circ$, der von Fleischhauer et al. [102] mit der CNDO/S-CI-Methode errechnet wurde, würde man einen Winkel $\theta=105^\circ$ erhalten. Für Verbindung **2** existiert ein Winkel $\theta_{\text{RSA}}=111.0^\circ$ zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen [81]. Für $\bar{V}=0.43$, was sich aus den Werten in Tabelle 86. ergibt, findet sich ein Wert $\alpha=14.6^\circ$, was wiederum mit dem Ergebnis von Fleischhauer et al. [102] übereinstimmt. Mit Hilfe der AM1-Methode wurde ein Winkel $\theta_{\text{AM1}}=87.0^\circ$ errechnet, was zu einem Wert $\alpha=40.9^\circ$ führt. Für Verbindung **3** liefert die Röntgenstrukturanalyse [74] $\theta_{\text{RSA}}=70.6^\circ$. Mit $\bar{V}=0.48$ ergibt sich somit $\alpha=45.7^\circ$. Für $\theta_{\text{AM1}}=93.4^\circ$ aus der AM1-Methode errechnet sich ein $\alpha=33.9^\circ$. Für $\alpha=15^\circ$ nach Fleischhauer et al. [102] würde sich hier ein θ von ca. 115° ergeben. Verbindung **4** und **5** liefern fast identische Winkel θ_{RSA} . Man findet $\theta_{\text{RSA}}=59.8^\circ$ für **4** [75] und $\theta_{\text{RSA}}=59.9^\circ$ für **5** [76], gleichwohl finden sich auch identische Werte $\bar{V}=1.25$ für **4** und **5** aus Tabelle 86. α berechnet sich, legt man $\theta_{\text{RSA}}=59.9^\circ$ zugrunde, damit zu 30.7° . Für Verbindung **7** wird kein α angegeben, da die Röntgenstrukturanalyse zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht fertiggestellt ist [78]. Aus AM1-Rechnungen erhält man für Verbindung **4** $\theta_{\text{AM1}}=52.8^\circ$, für Verbindung **5** $\theta_{\text{AM1}}=52.2^\circ$ und für Verbindung **7** $\theta_{\text{AM1}}=52.2^\circ$. Mit $\bar{V}=1.25$ ergibt für $\bar{\theta}_{\text{AM1}}=52.4^\circ$ der Winkel α zu 33.8° .

6.6. Vergleich der Ergebnisse der unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1**, **2** und **3** und der verbrückten 1,1'-Binaphthole **4**, **5** und **7**

6.6.1. Die unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1**, **2** und **3**

Am Anfang der Gegenüberstellung sollen die experimentellen Fakten verglichen werden. Die UV-Absorption im Bereich der 1B_b -Bande in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ von Verbindung **2** und **3** sind praktisch gleich und gegenüber der UV-Bande von **1** etwas langwellig verschoben. Das Spektrum von Verbindung **1** hat im Vergleich zu den Banden der verbrückten Verbindungen **4** bis **7** die kleinste bathochrome Verschiebung. Die Intensität der 1B_b -Bande in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ nimmt von **1** über **2** nach **3** zu. Die Zunahme von **1** nach **3** beträgt ca. 6%.

Die CD-Spektren verhalten sich in Bezug auf ihre Intensität im Prinzip "entgegengesetzt". Die Amplituden des Couplets nehmen von Verbindung **1** nach **2** nach **3** in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$ ab. Die Verschiebung des Couplets der unverbrückten 1,1'-Binaphthole **1**, **2** und **3** ist analog zu der Verschiebung der UV-Banden in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$. Im Verhältnis zu den Couplets der verbrückten 1,1'-Binaphthole **4** bis **7** hat die unverbrückte Verbindung **1** wieder die kleinste Verschiebung des Couplets.

Eine Konformerenvielfalt, die aufgrund der flachen Potentialkurve bei den unverbrückten 1,1'-Binaphtholen vorliegen könnte, ist in der Temperaturabhängigkeit des CD-Spektren, die in n-Heptan gemessen wurden bei $T=25^\circ\text{C}$, $T=45^\circ\text{C}$ und $T=65^\circ\text{C}$ nicht zu sehen, denn die CD-Kurven der Verbindungen **1** bis **3** in n-Heptan zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Viele Konformere gleicher Energie sind natürlich aufgrund des Ergebnisses aus den temperaturabhängigen CD-Messungen in n-Heptan denkbar. Für diese Annahme würde auch die flache Potentialkurve als Funktion der Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse, die man mit der AM1-Methode für die Verbindungen **1** bis **3** im Bereich $90^\circ\pm 30^\circ$ erhält, sprechen. Es stellt sich hier die Frage ob in der flüssigkristallinen Phase viele lösungsmittelstabilisierte Konformere gleicher Energie existieren. Hier könnte man die Arbeit von Jonkman und Wiersma [52] diskutieren, nach der ein Potential in Abhängigkeit von der Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Achse für die Gasphase immer sehr flach auszufallen hat. Liegt das 1,1'-Binaphthyl jedoch in Lösung vor, so bilden sich Komplexe mit den

Lösungsmittelmolekülen, was zur Folge hat, daß der Winkel zwischen den mittleren Naphthylebenen solcher Komplexe in Lösung stark von dem der Gasphase abweicht.

Man kann hier zusätzlich noch Experimente aus der Literatur anführen, die das Vorliegen unabhängiger Spezies bzw. Konformere in cis- und trans-Form bei 1,1'-Binaphthylen in viskosen Lösungsmitteln wie Paraffin bei $T=77$ K [48] bzw. in einer Spolski-Matrix aus n-Heptan bei $T=4^\circ$ [54] zeigen.

Die ^2H -NMR-Spektren von der unverbrückten Verbindung **1** zeigen im Verhältnis zur unverbrückten Verbindung **3** eine extrem große Quadrupolaufspaltung, so daß sie mit der von **3** nicht mehr vergleichbar sind. Für das unverbrückte 1,1'-Binaphthol **2** konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit in ZLI-1695 keine Ordnungsparameter ermittelt werden.

Die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu$ für die Deuteriumkerne in 4, 5 und 8 Position ist für **1** und **3** jeweils am größten, wobei die Aufspaltung von **1** kleiner ist als die von **3**. Die Quadrupolaufspaltung für die Deuteriumkerne in 3 und 7 Position zeigt für Verbindung **3** die kleinste Aufspaltung im ^2H -NMR-Spektrum und für Verbindung **1** die zweitgrößte Aufspaltung. Diese experimentellen Befunde weisen schon auf ein unterschiedliches Orientierungsverhalten zwischen **1** und **3** hin. Außerdem sind die ^2H -NMR-Signale für die Positionen 3 und 7 gegenüber der Position 6 für Verbindung **1** und **3** in der Frequenzlage vertauscht.

Die Richtung der C-D-Bindungen für die Positionen 4, 5 und 8 sind bei Verbindung **1** im wesentlichen parallel zur Orientierungsachse, während sie bei Verbindung **3** senkrecht zur Orientierungsachse liegen.

6.6.2. Die verbrückten 1,1'-Binaphthole **4**, **5** und **7**

Für die verbrückten 1,1'-Binaphthole *R-4*, *R-5* und *R-7* gilt, daß der Winkel θ vergleichbar ist und bedingt durch die Verbrückung durch den Dioxepinring sich in Lösungen nicht ändern sollte. Diesen Schluß kann man aus den Amplituden der CD-Spektren bestätigen. Man beobachtet in ZLI-1695 bei $T=80^\circ$ für *R-4* $\Delta\Delta\epsilon = 777 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, für *R-5* $\Delta\Delta\epsilon = 765 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und für *R-7* $\Delta\Delta\epsilon = 857 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die CD-Spektren sind in allen Fällen praktisch innerhalb einer "vergrößerten" Fehlerbreite gleich. Das gleiche gilt für die $^1\text{B}_b$ -Bande der UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$.. Nicht vergleichbar sind dagegen die Anisotropiegrade. Während die verbrückten Verbindungen **4** und **5** im vorderen Spektralbereich, d.h. im Bereich

des $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergangs negative Anisotropiegrade besitzen, sind bei Verbindung **7** auch im vorderen Spektralbereich der 1B_b -Bande die Anisotropiegrade positiv. Insbesondere zeigt sich bei Verbindung **7**, daß der Anisotropiegrad auf der langwelligen Seite der Exzitonbanden fast den gleichen Wert aufzeigen, wie im kurzwelligen Bereich. Die Größe der Anisotropiegrade von Verbindung **7** sind außerdem um nahezu den Faktor 4 größer als bei **4** und **5**, was darauf hinweist, daß die Lage der Orientierungsachse bei **7** deutlich verschieden zu der von **4** und **5** sein muß. Für die Verbindung **5** läßt sich aufgrund einer nahezu linearen Abhängigkeit zwischen D^* und S^* eine sinnvolle Bestimmung der Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* des Absorptionstensors nicht durchführen. Legt man aber die Mittelwerte der wellenlängenabhängigen Diagonalelemente des Absorptionstensors ϵ_{ii}^* aus **4** und **7** zur Auswertung zugrunde, dann kann gezeigt werden, daß sich auch die Anisotropiegrade von **5** mit den erhaltenen reduzierten Spektren ϵ_{ii}^* aus **4** und **7** sehr gut beschreiben lassen. Insbesondere kommt hier heraus, daß die Größe des Anisotropiegrad als Funktion der Temperatur sich im Bereich des Maximums in der Temperaturabhängigkeit umkehrt, d.h. die niedrigsten Anisotropiegrade im positiven Bereich entsprechen den höchsten Anisotropiegraden im negativen Bereich, was für die anderen Verbindungen **5** und **7** nicht gefunden wird. Aus den spektroskopischen Daten muß ganz klar geschlossen werden, daß die Verbindung **7** sich in der flüssigkristallinen Phase anders orientiert als die Verbindung **5** und **4**.

Die Tensorkoordinaten ϵ_{22}^* bei **4** und ϵ_{33}^* bei Verbindung **7** können nach dem Exziton-Bild nur einen $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang beinhalten, der parallel zur C_2 -Achse polarisiert ist. Im Spektralbereich der α -Bande, d.h. des $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergangs, der senkrecht zur C_2 -Achse polarisiert ist, wird jedoch eine weitere Bande beobachtet, die nicht aus der Exziton-Kopplung der 1B_b -Banden stammen kann, da bei einer Störung aus zwei entarteten elektronischen Übergängen ($\langle \underline{\mu} \rangle_{NK}^{n,m}$ der Molekülfragmente m und n) nur zwei neue nicht entartete Übergänge entstehen können. Bei C_2 -Symmetrie sind dies nämlich der $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ -Übergang und der $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang. Eine Verkrümmung der Naphthylebene bei den Verbindungen **4**, **5** und **7**, aufgrund der Verbrückung durch den Dioxepinring, die im Kristall deutlich bemerkbar ist und in der Gasphase bei den AM1-Rechnungen wesentlich schwächer hervortritt, kann zur Intensivierung von elektronischen Übergängen führen, die im planaren π -System des Grundkörpers eine Dipolstärke D^{NK} nahe null besitzen. Bei den unverbrückten 1,1'-

Binaphtholen **1** bis **3** wird dieser Übergang in den Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* nicht beobachtet, woraus man schließen kann, daß es sich bei diesem Befund um einen reellen Befund und nicht um einen Artefakt handelt. In den Röntgenstrukturdaten der unverbrückten 1,1'-Binaphthole von **1** bis **3** kann man erkennen, daß die Verkrümmung der Naphthylebenen schwächer ist als bei den verbrückten 1,1'-Binaphtholen. Man findet für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole für den Winkel zwischen den Normalenvektoren der mittleren Ebenen der beiden Sechsring-Einheiten in den Naphthyl-Einheiten maximal 2.8° , während man bei den verbrückten 1,1'-Binaphtholen einen maximalen Wert von 6.5° beobachtet. Das bei planaren Naphthylebenen in 1,1'-Binaphtholen solche Banden nicht auftauchen, zeigen auch die PPP-Rechnungen von Hicks et al. [103] für Verbindung **1** im spektralen Bereich der 1B_g -Bande. Sie finden nur zwei elektronische Übergänge $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ bei 44444 cm^{-1} und $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ bei 44605 cm^{-1} , wobei sie für ihre Rechnung von einem Winkel $\theta=100^\circ$ und zusätzlich von ebenen Naphthylringen ausgehen.

7. Zusammenfassung

Das zentrale Thema der vorliegenden Arbeit war die spektroskopische Untersuchung der Chiralität mittels von CD-, UV- und polarisierter UV-Spektroskopie an unverbrückten (*R-1* bis *R-3*) und verbrückten 1,1'-Binaphtholen (*R-4* bis *R-7*). Diese spektroskopischen Untersuchungen sind für die Interpretation der HTP (helical twisting power) erforderlich, um insbesondere auch einen Vergleich der Ergebnisse der Chiralitätsbeobachtungen CD und HTP zu ermöglichen.

Um die Spektren der 1,1'-Binaphthole mit der Struktur zu korrelieren und insbesondere die Ordnungszustände in der flüssigkristallinen Phase über die ²H-NMR-Spektren zu erhalten, mußte die Geometrie der Verbindungen, gelöst in der flüssigkristallinen Phase, bekannt sein. Da die Struktur in dieser Phase zum Teil verändert sein kann wurde die Geometrie der 1,1'-Binaphthole *R-1* bis *R-7* und damit der Winkel θ , sowie der Potentialkurvenverlauf als Funktion der Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse mit der AM1-Methode für die Gasphase berechnet, und mit Ergebnissen aus Röntgenstrukturdaten aus Arbeiten von Reiß und Frank [74-78] verglichen. Für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole wurden im Bereich $90^\circ \pm 30^\circ$ breite flache Potentialkurven (Änderung der Energie $< kT$) erhalten, während die Potentialkurven der verbrückten 1,1'-Binaphthole schmaler und steiler im Verlauf ausfallen, da die Verbrückung durch den Dioxepinring eine Rotation um die Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse nicht zuläßt. Als Konsequenz der flachen Potentialkurve muß für die Gasphase für diese Moleküle eine "Large Amplitude Motion (LAM)" beachtet werden, die für die Beschreibung unserer Effekte in der flüssigkristallinen Matrix in Form von lösungsmittelstabilisierten Konformere zu berücksichtigen ist, für die eine Simulation nicht durchgeführt wurde. Die Winkel zwischen den mittleren Naphthylebenen aus der AM1-Methode θ_{AM1} und der Röntgenstrukturanalyse θ_{RSA} weichen für die verbrückten 1,1'-Binaphthole **4**, **5** und **6** maximal 7° voneinander ab. Für **7** ergab sich eine große Abweichung, die aber möglicherweise artifiziell ist, da die Röntgenstruktur zum jetzigen Zeitpunkt, wegen einer Zwillingsbildung im Kristall noch nicht vollständig analysiert wurde. Bei den unverbrückten 1,1'-Binaphtholen führt die flache Potentialkurve dazu, daß die äußere Umgebung d.h. die Packungseffekte einen wesentlichen Einfluß auf den Winkel θ_{RSA} zwischen den mittleren Naphthylebenen ausübt. Hieraus ist zu ersehen, daß der Flüssigkristall ebenfalls eine Auswirkung auf den Winkel θ haben wird. Es zeigt sich, daß der CD von Verbindung *R-1* wesentlich besser reproduziert werden kann, wenn man zur Beschreibung

eine Boltzmann-Wichtung über alle mit der Exziton-Theorie berechneten CD-Spektren der einzelnen Konformationen der Potentialkurve durchführt, als wenn nur die Geometrie des Minimums benutzt wird.

Um die Anisotropie der 1,1'-Binaphthole im Flüssigkristall zu analysieren ist es notwendig die Ordnung der Moleküle in der Phase, d.h. die Hauptachsen und Hauptwerte des Ordnungstensors zu kennen, die im Rahmen der Arbeit von I. Kiesevalter [92] gemessen wurde. Die Orientierung der Hauptachsen im Molekül sind abhängig von der Geometrie des Moleküls und muß, da die Moleküle C_2 -Symmetrie besitzen, experimentell bestimmt werden. Hierbei besteht zusätzlich das Problem, daß zwar die Größe der Quadrupolaufspaltungen experimentell ermittelbar sind, nicht aber ihr Vorzeichen. Ein Verfahren diese Informationslücke der Vorzeichen zu beheben bestand darin, alle Zuordnungen zu denkbaren Orientierungszuständen durch eine Permutation zu erhalten. Durch weitere Kriterien werden dann Zuordnungen aufgrund der erhaltenen Ergebnisse aussortiert. Für die so gefundenen Sätze von Hauptwerten g_{ii33}^* ist zu prüfen ob sie innerhalb des Ordnungsdreiecks liegen. Erfüllen die g_{ii33}^* dieses in der Hierarchie oberste Kriterium folgen weitere, wie z.B. die Übereinstimmung mit den Hauptwerten aus der ^{13}C -Spektroskopie, um die optimalste Lösung zu ermitteln. Für **2** existieren keine Ordnungsparameter S^* und D^* aufgrund der schlechten Löslichkeit in ZLI-1695.

Aus Tensorkoordinaten ϵ_{ii}^* , die mit Hilfe der experimentellen Ordnungsparameter S^* und D^* aus den Anisotropiegraden, ermittelt wurden, können im Rahmen des Exziton-Modells interpretiert werden. Für die unverbrückten 1,1-Binaphthole **1** bis **3** zeigt sich, daß die Aufspaltungsenergie $\Delta E_{NK}^{m,n}$ und damit die Wechselwirkung zwischen den Naphthylebenen, die im Exziton-Modell als Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben wird, im Vergleich zu den verbrückten 1,1-Binaphtholen **4**, **5** und **7** sehr gering ist. **1** zeigt eine Aufspaltungsenergie von $\Delta E_{NK}^{m,n} = 335.9 \text{ cm}^{-1}$, **2** und **3** zeigen eine von 94.0 cm^{-1} und 0 cm^{-1} . Der Mittelwert der Aufspaltungsenergien aus den Tensorkoordinaten von **4**, **5** und **7** beträgt dagegen $\overline{\Delta E_{NK}^{m,n}} = 1093.6 \text{ cm}^{-1}$. Aus den Tensorkoordinaten der unverbrückten 1,1'-Binaphthole ergibt sich weiterhin, daß die α -Bande eine höhere Intensität besitzt als die β -Bande. Für die verbrückten 1,1'-Binaphthole ist das Verhältnis α - zu β -Bande genau umgekehrt. Aus Anpassungen experimenteller CD- und UV-Spektren, mit Gleichungen, die aus der Exziton-Theorie abgeleitet wurden, findet man die gleiche Tendenz, wie aus den Ergebnissen der Tensorkoordinatenzerlegung. Die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{NK}^{m,n}$ ist für die verbrückten 1,1'-

Binaphthole **1** bis **3** ca. doppelt so groß, wie für die unverbrückten 1,1'-Binaphthole **4** bis **7**. Speziell aus der Anpassung der UV-Spektren ergibt sich, daß für die verbrückten 1,1'-Binaphthole **1** bis **3**, daß die α -Bande größer als die β -Bande ist, während die verbrückten 1,1'-Binaphthole ein umgekehrtes Verhältnis von α - zu β -Bande zeigen

Weiterhin konnte mit den Tensorkoordinaten die Lage des elektrischen Dipolübergangsmomentes der $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang) für **4**, **5** und **7** bestimmt werden. Man findet, daß das elektrische Dipolübergangsmoment $\langle \underline{\mu} \rangle^\alpha$, das in der Ebene senkrecht zur C_2 -Achse polarisiert ist, einen Winkel von 49° mit der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse einschließt.

Speziell für die Verbindungen **4** und **7** zeigt sich aus den Tensorkoordinaten, daß der β - bzw. $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergang einmal entlang der x_2^* -Achse für **4** bzw. entlang der x_3^* -Achse für **7** liegt. Dies zeigt, daß die Orientierungsachse aus der Naphthyl-Naphthyl-Achse bei Verbindung **4** in Richtung der C_2 -Achse bei Verbindung **7** gekippt ist.

In den Tensorkoordinaten ϵ_{22}^* bei Verbindung **4** und ϵ_{33}^* bei Verbindung **7**, die nach dem Exziton-Modell nur den $|A\rangle \rightarrow |A\rangle$ -Übergang zeigen sollten, kann eine zusätzliche Bande im Spektralbereich des $|A\rangle \rightarrow |B\rangle$ -Übergangs beobachtet werden. Bei den unverbrückten 1,1'-Binaphtholen tritt diese zusätzliche Bande bei der Tensorkoordinatenzerlegung nicht zum Vorschein. Die Ursache für diese zusätzliche Bande könnte eine Intensivierung eines Übergangs sein aufgrund der Verkrümmung des Naphthylrings und der damit verbundenen Erniedrigung der Symmetrie. Für die Dipolstärke würde dann im Grundkörper, d.h. im 2-Hydroxy-naphthalin mit einem planaren π -System $D_{NK} = 0$ gelten.

Tabelle 78. zeigt alle Ergebnisse für die unverbrückten (**1** bis **3**) und verbrückten (**4** bis **7**) 1,1'-Binaphthole, die aus AM1-Rechnungen, Röntgenstrukturanalyse und anisotroper UV-Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Die Daten aus der anisotropen UV-Spektroskopie werden verglichen mit Daten, die man aus einer Anpassung experimenteller CD- und UV-Spektren in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$, mit Hilfe von Gleichungen, die aus der Exziton-Theorie abgeleitet sind, erhält.

Tab. 88. Zusammenfassung aller Daten, die aus AM1-Rechnungen, Röntgenstrukturanalysen, anisotroper UV-, UV- und CD-Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit benutzt bzw. ermittelt wurden.

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
$\Delta\epsilon_{\min} /$ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in ZLI-1695, $T=80^\circ\text{C}$	-255	-230	-196	-396	-394	-372	-396
$\bar{\nu}_{\max} /$ cm^{-1} in ZLI-1695, $T=80^\circ\text{C}$	42283	41929	41754	43290	43103	42827	43197
$\Delta\epsilon_{\max}$ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in ZLI-1695, $T=80^\circ\text{C}$	188	160	153	353	350	286	383
$\bar{\nu}_{\min} /$ cm^{-1} in ZLI-1695, $T=80^\circ\text{C}$	44643	44150	43860	45977	45767	45249	45872
$\epsilon_{\min} / 10^3$ $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in ZLI-1695, $T=80^\circ\text{C}$	102.974	103.321	109.147	97.373	95.931	91.551	98.436
$\bar{\nu}_{\min} /$ cm^{-1} in ZLI-1695, $T=80^\circ\text{C}$	43764	43290	43384	45767	45662	44944	45977
$\theta_{\text{RSA}} / ^\circ$	-78.6 ¹⁾ / - 89.5 ²⁾	-111.0 ³⁾	-70.6 / -73.0 ⁴⁾	-59.8 ⁵⁾	-59.9 ⁶⁾	-64.4 ⁷⁾	-53.0 ⁸⁾
$\theta_{\text{AMI}} / ^\circ$	-106.8 ⁹⁾	-87.0 ⁹⁾	-93.4 ⁹⁾	-52.8 ⁹⁾	-52.2 ⁹⁾	-60.1 ⁹⁾	-52.2 ⁹⁾
$\Delta E_{\text{NK}}^{\text{m,n}} / \text{cm}^{-1}$	335.9 ¹⁰⁾	94.0 ¹⁰⁾	0.0 ¹⁰⁾	1091.9 ¹⁰⁾	1044.6 ¹⁰⁾	---	1144.2 ¹⁰⁾
$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	50.5 ¹⁰⁾	-379.7 ¹⁰⁾	-285.4 ¹⁰⁾	806.5 ¹⁰⁾	853.8 ¹⁰⁾	---	905.8 ¹⁰⁾
$\Delta E_{\text{NK}}^{\text{m,n}} / \text{cm}^{-1}$	848.3 ¹¹⁾	647.1 ¹¹⁾	603.2 ¹¹⁾	1376.8 ¹¹⁾	1448.5 ¹¹⁾	1232.4 ¹¹⁾	1435.7 ¹¹⁾
$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	-441.3 ¹¹⁾	-788.6 ¹¹⁾	-1015.2 ¹¹⁾	709.7 ¹¹⁾	576.1 ¹¹⁾	180.8 ¹¹⁾	666.8 ¹¹⁾
$R_f^\alpha / 10^{-38}$ cgs	-7.37 ¹¹⁾	-7.76 ¹¹⁾	-7.90 ¹¹⁾	-9.90 ¹¹⁾	-9.85 ¹¹⁾	-9.34 ¹¹⁾	-10.70 ¹¹⁾
$\vartheta / ^\circ$ aus CD in ZLI-1695	89.1 ¹¹⁾	89.5 ¹¹⁾	88.7 ¹¹⁾	88.6 ¹¹⁾	88.9 ¹¹⁾	88.4 ¹¹⁾	86.9 ¹¹⁾
$\vartheta / ^\circ$ aus UV in ZLI-1695	111.8 ¹²⁾	116.7 ¹²⁾	113.7 ¹²⁾	85.3 ¹²⁾	85.7 ¹²⁾	92.0 ¹²⁾	85.8 ¹²⁾
$\frac{D_{1,1'}^{\text{NK}}}{D^{\text{NK}}}$ Binaphthol	1.98 ¹³⁾	2.11 ¹³⁾	2.12 ¹³⁾	2.07 ¹³⁾	2.08 ¹³⁾	2.12 ¹³⁾	2.08 ¹³⁾

- 1) enantiomorphe Form (*R*-1) [80]
- 2) racemische Form (*R/S*-1) [80]
- 3) racemische Form (*R/S*-2) [81]
- 4) racemische Form (*R/S*-3), es existieren hier zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle [74]
- 5) racemische Form (*R/S*-4) [75]
- 6) racemische Form (*R/S*-5) [76]
- 7) enantiomorphe Form (*R*-6) [77]
- 8) racemische Form (*R/S*-7) [78]
- 9) alle Ergebnisse mit der AM1-Methode erhalten [20]
- 10) Tensorkoordinatenzerlegung anhand experimenteller Anisotropiegrade mit Hilfe der Ordnungsparameter S^* und D^* aus der ^2H -NMR-Spektroskopie
- 11) Anpassung experimenteller CD-Spektren mittels einer Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$
- 12) Anpassung experimenteller UV-Spektren mittels einer Gleichung, die aus der Exziton-Theorie resultiert in ZLI-1695 bei $T=80^\circ\text{C}$
- 13) Quotient aus der Dipolstärke der 1,1'-Binaphthole **1** bis **7** $D_{1,1'\text{-Binaphthol}}^{\text{NK}}$ und der Dipolstärke D^{NK} des 2-Hydroxy-naphthalin

8. Literatur

- [1] J.B. Biot, *Mem. Inst. (de Fr.)*, **1812**, L, 1.
- [2] M. Arago, *Mem. Classe Sci. Math. Phys. Inst. Imper. France*, **1811**, 121, 93.
- [3] C. Reichardt, *Chem. Unserer Zeit*, **1978**, 12, 123.
- [4] Lord Kelvin, „The Baltimore Lectures on molecular dynamic and the wave theory of Light“, C.J. Clay and Sons, London, **1904**.
- [5] H.-G. Kuball, R. Memmer, O. Türk, in: *Ferroelectrics*, S. Lagerwall, L. Komitov (Hrsg.), im Druck.
- [6] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1988**.
- [7] J.M. Bivoet, A.F. Peerdeman, A.J. VanBommel, *Nature*, **1951**, 168, 271.
- [8] W. Kuhn, *Z. Elektrochemie*, **1952**, 56, 506.
- [9] N. Harada, S.-M. L. Chen, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5345.
- [10] S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, J. Fleischhauer, R.W: Woody, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5204.
- [11] H. G. Kuball, A. Strauss, M. Kappus, E. Fechter-Rink, A. Schönhofer, G. Schwerowsky, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1266.
- [12] Hl. de Vries, *Acta Cryst.*, **1951**, 4, 219.
- [13] G. Friedel, *Ann. Phys.*, **1922**, 18, 273.
- [14] H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1302.
- [15] H.-G. Kuball, R. Memmer, O. Türk, *Ferroelectrics*, S. Lagerwall, L. Komitov (Hrsg.), im Druck.
- [16] Th. Müller, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1994.
- [17] CHARMM (Version 2.3, Polygen, Waltham, MA 02154, U.S.A.).
- [18] D. Seebach, R. Dahinten, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, J. *Org. Chem.*, **1978**, 60, 1788.
- [19] O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball, Tagungsband der 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 1997.
- [20] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902.
- [21] H.-G. Kuball, Th. Müller, H.-G. Weyland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1992**, 215, 271.
- [22] A. Moscowitz, K. Wellman, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3515.

- [23] H.-G. Kuball, H. Brünning, Th. Müller, O. Türk, A. Schönhofer, *J. Matter. Chem.*, **1995**, *5*(12), 2167.
- [24] H.-G. Kuball, H. Brünning, *Chirality*, **1995**, *9*, 407.
- [25] R. Memmer, H.-G. Kuball, A. Schönhofer, *Liq. Cryst.*, **1995**, *19*(6), 101.
- [26] G. Gottarelli, M. Hilbert, B. Samori, G. Solladie, G. P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*(25), 7318.
- [27] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, *Liq. Cryst.*, **1995**, *19*, 397.
- [28] A. Ferrarini, G. J. Moro, P.L. Nordio, *Phys. Rev. E*, **1996**, *53*, 681.
- [29] L. Feltre, A. Ferrarini, F. Pacchiele, P.L. Nordio, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *290*, 109.
- [30] A. Ferrarini, G.J. Moro, P. L. Nordio, *Mol. Phys.*, **1996**, *87*, 485.
- [31] A. Ferrarini, P. L. Nordio, P.V. Shibaev, V.P. Shibaev, *Liq. Cryst.* , **1998**, *24*, 219.
- [32] A. Ferrarini, P.L. Nordio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 455.
- [33] H. Brünning, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1997**.
- [34] H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiewewalter, E. Dorr, *Liq. Cryst.*, im Druck.
- [35] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1974**.
- [36] B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *37*, 2516.
- [37] C. A. Quade, *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 2512.
- [38] P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.*, **1967**, *47*, 718.
- [39] R. Meyer, Hs. H. Günthard, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *50*, 353.
- [40] R. Wortmann, K. Karsten, E. Elich, S. Lebus, W. Liptay, *J. Chem. Phys.* **1991**, *9*, 6371.
- [41] L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 1302.
- [42] A. Subaric-Leitis, C. Monte, A. Roggan, W. Rettig, P. Zimmermann, J. Heinze, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4543.
- [43] J. D. Lewis, T. B. Malloy, T. H. Chao, J. Laane, *J. Mol. Struct.*, **1972**, *12*, 427.
- [44] R. Wortmann, Sonja Lebus, Karsten Elich, Samy Assar, N. Detzer, W. Liptay, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 220.
- [45] K. Elich, R. Wortmann, F. Petzke, W. Liptay, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* ,**1994**, *98*, 1263.
- [46] K.,Gustav, J. Suhnel, U. P. Wild, *Chem. Phys.* **1978**, *59*, 31.
- [47] A. Warshel, M. Levitt, QCPE Programm No. 247 QCFF/PI .
- [48] S. Canonica, U. P. Wild, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6535.

- [49] R. B. Kress, E. N. Duesler, M. C. Etter, I. C. Paul, Y. D. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7709.
- [50] R. Kuroda, S. F. Mason, *J. C. S. Perkin II.* **1981**, 167.
- [51] R. M. Hochstrasser, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 459.
- [52] H. T. Jonkman, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1573.
- [53] A. R. Lacey, F. J. Craven, *J. Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *126*, 588.
- [54] M. J. Riley, A. R. Lacey, M. G. Sceats, R. G. Gilbert, *Chem. Phys.*, **1982**, *72*, 83.
- [55] M. Kranz, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3317.
- [56] I. Baraldi, G. Ponterini, F. Momicchioli, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1987**, *83*, 2139.
- [57] J. Fleischhauer, A. Koslowski, B. Kramer, E. Zobel, G. Bringmann, K. P. Gulden, T. Ortmann, B. Peter, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 140.
- [58] J. Downing, J. Michel, (CNDO/S-CI, University of Colorado at Boulder).
- [59] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *1006*, 102.
- [60] G. Bringmann, K.-P. Gulden, H. Busse, J. Fleischhauer, B. Kramer, E. Zobel, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3305.
- [61] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 67.
- [62] H.-G. Kuball, A. Schönhofer, in: *Circular Dichroism*, K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody (Hrsg.), VCH Publishers, New York, **1994**.
- [63] H.-G. Kuball, T. Karstens, A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 1.
- [64] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 247.
- [65] H.-G. Kuball, G. Sieber, S. Neubrech, B. Schuldheis, *Chem. Phys.* **1993**, *169*, 335.
- [66] A. Duschek, A. Hochrainer, *Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung*, Springer-Verlag, Wien, **1968**.
- [67] H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1967**.
- [68] I. Tinoco, Jr., *Adv. Chem. Phys.*, **1962**, *4*, 113.
- [69] G. Snatzke, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 380.
- [70] S. F. Mason, *Molecular optical activity and chiral discriminations*, Cambridge University Press, **1982**.
- [71] N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Oxford University Press, **1983**.
- [72] R. S. Cahn, Sir C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.*, **1966**, *8*, 413.

- [73] C. A. Veracini, in: *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, J. W. Emsly (Hrsg.), D. Reidel Publ. Comp., **1985**.
- [74] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **3**, G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [75] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **4**, W. Frank, Universität Kaiserslautern, **1997**.
- [76] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **5**, G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1997**.
- [77] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **6**, G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [78] Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **7**, G. Reiß, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [79] O. Türk, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [80] K. Mori, Y. Masuda, S. Kashino, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 1225.
- [81] G. V. Gridunova, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, B.A. Chayanov, *Kristallografiya*, **1983**, 28.
- [82] H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [83] Quanta, Release 97, Molecular Simulations Inc., San Diego, California, USA.
- [84] RasMol V2.4, Glaxo Research and Development, Greenford, Middlessex, U.K.
- [85] R. J. Woods, W. A. Szarek, V. H. Smith, *JACS*, **1990**, 112, 4732.
- [86] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, **1990**.
- [87] M. Orchin, H. H. Jaffe, *Symmetry, Orbitals and Spectra*, John Wiley & Sons, Inc, New York, **1971**.
- [88] H.-G. Kuball, W. Galler, R. Göb, D. Singer, *Z. Naturforsch.*, **1969**, 24a, 1391.
- [89] W. Kuhn, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1958**, 9, 417.
- [90] C. A. Emeis, L. J. Oosterhoff, O. De Vries, *Proc. Roy. Chem. Soc. London*, **1967**, 54, 279.
- [91] T. H. Bürer, L. I. Katzin, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 70, 2663.
- [92] I. Kiesewalter, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**.
- [93] B. Schultheis, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.
- [94] J. Brechtel, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1998**.
- [95] W. F. Baitinger, P. von R. Schleyer, K. Mislow, *JACS*, **1965**, 87, 3168.
- [96] H.-G. Kuball, O. Türk, *Polish J. Chem.*, **1999**, 73, 209.
- [97] H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiesewalter, E. Dorr., *MCLC*, im Druck

- [98] M. Osipov, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, V. P. Shibaev, L. Lam (Hrsg.).
- [99] I. Haller, *JPSSC*, **1975**, *10*, 103.
- [100] Saupe, A., *Z. Naturforsch.*, **1964**, *19a*, 161.
- [101] A. Beck, M. Dobler, A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 2073.
- [102] J. Fleischhauer, Persönliche Mitteilung.
- [103] J. D. Byers, J. M. Hicks, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *231*, 216.
- [104] D. Bauman, C. Killet, S. E. Boiadjev, D. A. Lightner, A. Schönhofer, H. G. Kuball, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 11546.

9. Anhang**9.1. Weitere Überlegungen zur W_{ij} -Problematik**

In der in Kap. 5.8. vorgenommenen Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ij} aus der HTP als Funktion der Ordnungsparameter wurde angenommen, daß sich die Ordnung der Gast-Phase nur wenig ändert und so die W_{ij} in einfacher Weise bestimmt werden können. Wie man aus der Temperaturabhängigkeit der Gast-Ordnung sieht [92] ist diese Annahme nicht sehr gut. Aus diesem Grund wurde hier versuchsweise eine Auswertung unter der Annahme, daß alle Verbindungen das gleiche chirale Element besitzen, das für die HTP verantwortlich ist für zwei Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse werden in den folgenden Tabellen dargestellt. Sie zeigen, daß der eingeschlagene Weg unbedingt weiter zu verfolgen ist. Allerdings muß dazu erst das gesamte Material analysiert werden. Aus diesem Grund wird auf eine detaillierte Analyse hier verzichtet.

S^* -, D^* - und HTP-Werte wurden für die reduzierte Temperatur $T^*=0.90689$ und $T^*=0.96481$ mittels Interpolation für die Verbindungen *R-4*, *R-5*, *R-6* und *R-7* aus experimentellen Werten bestimmt.

Tab. 89. S^* -, D^* - und HTP-Werte für die reduzierte Temperatur $T^*=0.90689$ für die Verbindungen *R-4*, *R-5*, *R-6* und *R-7*

$T^*=0.96481$	S^*	D^*	HTP
<i>R-4</i>	0.292	0.247	-55.1
<i>R-5</i>	0.249	0.262	-68.1
<i>R-6</i>	0.165	0.275	-99.7
<i>R-7</i>	0.290	0.222	-129.3

Tab. 90. S^* -, D^* - und HTP-Werte für die reduzierte Temperatur $T^*=0.96481$ für die Verbindungen *R-4*, *R-5*, *R-6* und *R-7*

$T^*=0.96481$	S^*	D^*	HTP
<i>R-4</i>	0.215	0.213	-58.2
<i>R-5</i>	0.193	0.216	-66.7
<i>R-6</i>	0.127	0.208	-90.4
<i>R-7</i>	0.225	0.196	-120.7

Für *R-4*, *R-5* und *R-6* soll für die folgende Analyse von gleicher Lage der Hauptachsensysteme bezüglich des Orientierungstensors ausgegangen werden. Die Orientierungsachse x_3^* liegt entlang der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse und die x_2^* -Achse entlang der C_2 -Achse. Bei Verbindung *R-7* wird davon ausgegangen, daß die x_2^* -Achse entlang der Naphthyl-Naphthyl-Verbindungsachse liegt und die Orientierungsachse x_3^* entlang der C_2 -Achse. In der folgenden Analyse soll jedoch für alle vier Verbindungen *R-4*, *R-5*, *R-6* und *R-7* die selben molekülfesten Koordinatensystem benutzt werden. Deshalb wird die Ordnung von *R-7* im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *R-4*, *R-5* und *R-6* beschrieben.

Für *R-7* mit der Ordnung $S^*=0.290$ und $D^*=0.222$ bei $T^*=0.90689$ bzw. $S^*=0.225$ und $D^*=0.196$ bei $T^*=0.96481$ ergeben sich für die, auf die Hauptachsen bezogenen Ordnungstensoren von:

$$\underset{\parallel}{\sigma} = \begin{pmatrix} 0.108 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.365 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.527 \end{pmatrix} \quad (194)$$

bzw.

$$\underset{\parallel}{\sigma} = \begin{pmatrix} 0.145 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.483 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.371 \end{pmatrix}. \quad (195)$$

Beschreibt man die Ordnung von *R-7* im Hauptachsensystem der Verbindungen *R-4*, *R-5* und *R-6* ergibt sich für $T^*=0.90689$ ein Ordnungstensor von

$$\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} 0.108 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.527 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.365 \end{pmatrix} \quad (196)$$

und für $T^*=0.96481$ erhält man den Ordnungstensor

$$\underline{\underline{g}} = \begin{pmatrix} 0.145 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.371 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.483 \end{pmatrix} \quad (197)$$

mit $S^*=0.047$ und $D^*=0.363$ bzw. $S^*=0.057$ und $D^*=0.293$. In Abbildung 145. sind die experimentellen HTP-Werte sowie die S^* -Werte aller vier 1,1'-Binaphthyle *R-4*, *R-5*, *R-6* und *R-7* bezogen auf das Hauptachsensystem der Ordnungstensoren der Verbindungen *R-4*, *R-5* und *R-6* aufgetragen.

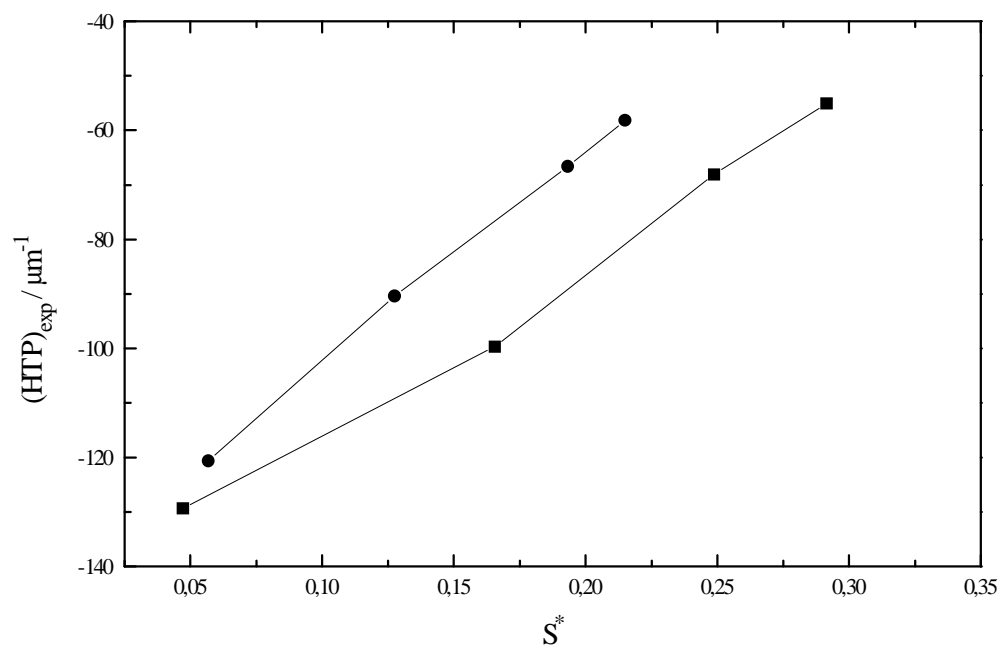


Abb. 145. Auftragung der experimentellen HTP-Wert von Verbindung *R-4* (HTP=-55.1), *R-5* (HTP=-68.1), *R-6* (HTP=-99.7) und *R-7* (HTP=-129.3). $T^* = 0.90689$ (—■—) und $T^* = 0.96481$ (—●—).

Führt man für diese in Abbildung 145. angegebenen HTP-Werte der Verbindungen *R-4*, *R-5*, *R-6* und *R-7* unter Verwendung der interpolierten S^* - und D^* -Werte aus dem ²H-NMR-Experiment (siehe Tab. 89. und Tab. 90.) eine multiple Regression unter Verwendung von Gleichung (198) durch

$$\text{HTP} = \frac{1}{3}W + (W_{33}^* - \frac{1}{3}W)S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)D^*, \quad (198)$$

so erhält man für die Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* und dessen isotropen Anteil W die in Tabelle 91. aufgeführten Werte.

Tab. 91. W_{ii}^* - und W -Werte aus einer multiplen Regression nach Gleichung (198) bei zwei Temperaturen $T^*=0.90689$ und $T^*=0.96481$ unter Verwendung der experimentellen HTP -, S^* - und D^* -Werte der Verbindungen *R-4*, *R-5*, *R-6* und *R-7*.

T^*	W	W_{11}^*	W_{22}^*	W_{33}^*
0.90689	-670.14	-604.50	-245.54	179.90
0.96481	-381.03	-268.23	-354.58	241.79

In Abbildung 146. sind die rückgerechneten HTP -Werte für die Multiple Regression nach Gleichung (198) gegen die experimentellen HTP -Werte für die Temperaturen $T^*=0.90689$ und $T^*=0.96481$ aufgetragen.

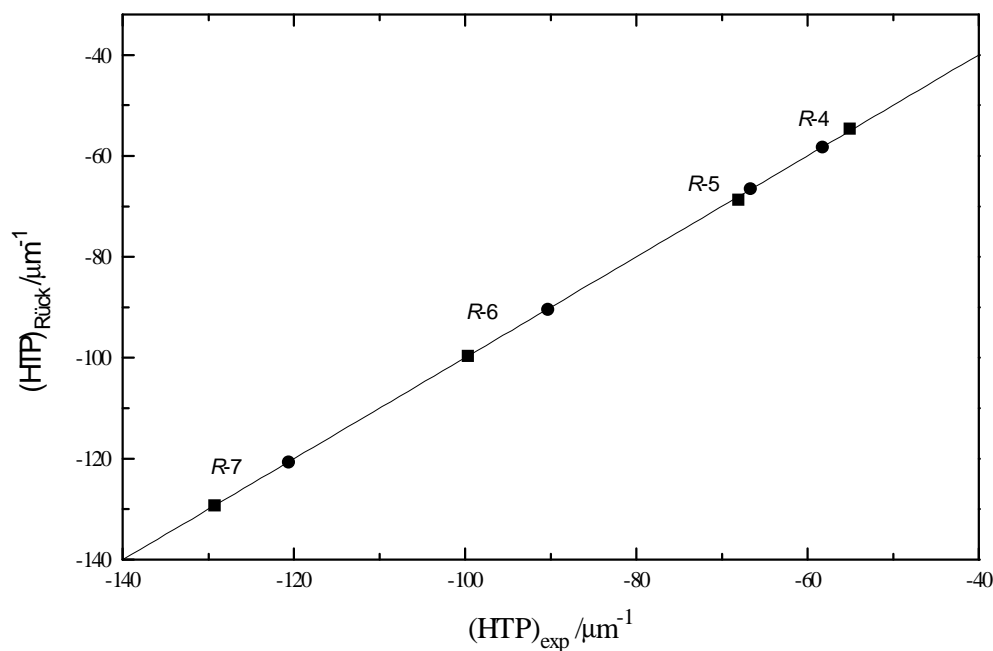


Abb. 146. Auftragung der rückgerechneten HTP -Werte aus der multiplen Regression anhand experimenteller S^* - und D^* -Werte aus dem 2H -NMR-Experiment und experimenteller HTP -Werte (Gl. (198)) gegen die experimentellen HTP -Werte. Die multiple Regression wurde für zwei Temperaturen durchgeführt: $T^*=0.90689$ (—■—) und $T^*=0.96481$ (—●—).

Publikationen und Tagungsbandbeiträge

- ◆ Chiral properties of nematics
H.-G. Kuball, E. Dorr
in: *Physical Properties of Liquid Crystals*, D. A. Dunmur, A. Fukuda, G. R. Luckhurst
im Druck.
- ◆ A non-traceless molecular pseudotensor for a description of the HTP
H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiese-walter, E. Dorr
Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck, **1999**.
- ◆ A non-traceless molecular pseudotensor for a description of the HTP
H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiese-walter, E. Dorr
Proceedings of the European Conference of Liquid Crystals in Hersonissos/ Crete,
Greece, **1999**.
- ◆ A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power
A non-traceless pseudotensor of second rank for a quantitative description of the HTP
H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiese-walter, E. Dorr
Liq. Cryst., im Druck, **1999**.
- ◆ Structure/response-relationship in chiral induction of cholesteric phases- Configuration
of 1,1'-Binaphthyls and the connection to size and sign of the pitch
O.Türk, E. Dorr, I. Kiese-walter, H.-G. Kuball
Proceedings of the Polish-German workshop on stereoselective transformation of
carbohydrates and other natural products & selected problems of NMR and CD
spectroscopy, **1998**.
- ◆ Helical Twisting Power, CD-, and CD of oriented molecules of TAADOLs
B. Weiß, E. Dorr, H.-G. Kuball
Proceedings of the Polish-German workshop on stereoselective transformation of
carbohydrates and other natural products & selected problems of NMR and CD
spectroscopy, **1998**.
- ◆ A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power
The determination of the second rank tensor for binaphthyl derivatives
O.Türk, E. Dorr, I. Kiese-walter, H.-G. Kuball
Tagungsband der 28. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1999**.
- ◆ Intermolecular Chirality Transfer with 1,1'-binaphthyls
O.Türk, E. Dorr, I. Kiese-walter, H.-G. Kuball
Tagungsband der 27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1998**.
- ◆ Struktur/Wirkungsbeziehungen zur chiralen Induktion-Intermolekularer
Chiralitätstransfer bei 1,1'-Binaphthylen
O.Türk, E. Dorr, I. Kiese-walter, H.-G. Kuball
Tagungsband der 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1997**.

- ◆ Chirale Induktion und CD-Spektroskopie bei unverbrückten und verbrückten 1,1'-Binaphthylen
O. Türk, E. Dorr
Tagungsband des 4. Doktorandenkolloquiums „Anisotrope Fluide“,
Technische Universität Berlin, **1996**.

- ◆ Chiral induction of micellar cholesterics from lamellar phases
M. Acimis, E. Dorr, H.-G. Kuball
Liq. Crys., **1994**, 299, 17.

Dank

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Frau I. Kiesewalter für die gute Zusammenarbeit und die Bestimmung der Ordnungsparameter der 1,1'-Binaphthole.

Herrn O. Türk für viele fruchtbaren Diskussionen und die stets gute Zusammenarbeit beim "Aufbau und Durchziehen des Binaphthol-Projektes".

Herrn M. Reich für viele, mit Sorgfalt durchgeführte Messungen

Herrn Dr. H. Schultze für sein "offenes Ohr" bei programmtechnischen Fragen.

Allen Arbeitskreismitgliedern für ihre Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. G.J. Reiß und Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen

Herrn Prof. J. Fleischhauer und den Mitgliedern seines Arbeitskreises in Aachen für die stetige Diskussionsbereitschaft und Hilfe, sowie die Bereitstellung einiger quantenmechanischer Rechnungen zum 2-Hydroxy-naphthalin, die im Rahmen dieser Arbeiten diskutiert wurden.

Meiner Frau Ute, sowie meinen Eltern für ihre immerwährende Unterstützung während dieser Arbeit.

Lebenslauf

zur Person:

Name:	Elmar Dorr
Geburtsdatum:	09.02.68
Geburtsort:	Simmern/ Hunsrück
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung:

74-79	Grundschule Simmern
79-84	Hauptschule Simmern
84-85	Freiwilliges 10. Schuljahr in Simmern
85-88	Staatliches Peter-Altmeier Gymnasium (Aufbaugymnasium mit Internat) in Montabaur/Westerwald

Studium:

10/88-03/94	Studium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
10/90	Diplom-Vorprüfung
03/94	Diplom-Hauptprüfung
04/94	Beginn der Promotion im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern. Fachrichtung: Physikalische Chemie
10/96-03/98	Doktorandenstipendium im Rahmen des Graduiertenkolleg „Biotechnologie“
Seit 05/98	Hochschulassistent im Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Kaiserslautern
Seit 06/98	Sicherheitsbeauftragter im Bereich Physikalische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität Kaiserslautern