

Circulardichroismus und Helical Twisting Power als Chiralitätsmessungen an anisotropen Systemen

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

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Tatiana Höfer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10.07.2000

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

Kaiserslautern 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis Juni 2000 unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern angefertigt.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10.07.2000

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Himbert

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-G. Kuball

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Wortmann

Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball danke ich für die Anregungen und die unermüdliche Diskussionsbereitschaft während aller Phasen dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	4
3. Chiralität molekularer Systeme	7
3.1 Die vier Ebenen der Chiralität	7
3.2 Begriffe zur Beschreibung der Chiralität	8
3.2.1 Chiralitätsbeobachtung	8
3.2.2 Chiralitätsmessung	9
3.2.3 Chiralitätsfunktionen und -parameter	9
3.2.4 Chiralitätsmaß	10
3.3 Chiralitätsmessungen an anisotropen Systemen	11
3.3.1 Charakterisierung von Meßgrößen	11
3.3.2 Definition von Chiralitätsmessungen an anisotropen Systemen	11
3.3.3 Der Circular dichroismus anisotroper Phasen (ACD)	14
3.3.3.1 Die molekulare Beschreibung	14
3.3.3.2 Der CD in isotropen Systemen	15
3.3.3.3 Die Bestimmung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors	16
3.3.3.4 Die Bestimmung der absoluten Konfiguration	18
3.3.4 Die Helical Twisting Power (HTP)	19
3.3.4.1 Definition	19
3.3.4.2 Tensorielle Beschreibung der HTP	20
3.4 Chiralitätstransfer	22
4. Experimentelles	24
4.1 Die untersuchten Verbindungen	24
4.1.1 TADDOLe	24
4.1.2 Binaphthyle	26
4.2 Die Meßtechnik	28
5. Der ACD als Chiralitätsmessung an anisotropen TADDOL-Gast/Wirtssystemen	29
5.1 Die ACD-Spektren der TADDOLe	29
5.1.1 TR,R-3	30
5.1.2 TR,R-4	32
5.1.3 TR,R-5	35
5.1.4 TR,R-6	36
5.1.5 TR,R-7	37

5.1.6 TR,R-8	38
5.1.7 TR,R-56	40
5.1.8 TR,R-58	41
5.1.9 TR,R-60	42
5.1.10 TR,R-61	44
5.1.11 TR,R-63	46
5.1.12 Der CD der TADDOLe TR,R-3 - TR,R-8, TR,R-56, TR,R-58, TR,R-60, TR,R-61 und TR,R-63	47
5.2 Phänomenologische Diskussion der Chiralitätsmessungen CD und ACD der TADDOLe	48
6. Der ACD und die HTP als Chiralitätsmessungen an anisotropen Binaphthyl- Gast/Wirtssystemen	55
6.1 Die ACD-Spektren der Binaphthyle	55
6.1.1 BR-1	59
6.1.2 BR-3	63
6.1.3 BR-5	69
6.1.4 BR-6	73
6.1.5 BR-7	79
6.1.6 BR-11	83
6.1.7 Der CD der Binaphthyle BR-1 - BR-7 und BR-11	87
6.2 Die UV- und Anisotropiegradspektren der Binaphthyle	88
6.2.1 BR-11	88
6.3 Anpassung der UV- und CD-Spektren der Binaphthyle mit Hilfe der Exziton-Theorie	91
6.3.1 BR-11	92
6.4 Die Helical Twisting Power der Binaphthyle	95
6.4.1 HTP in ZLI-1695	95
6.4.2 HTP in K-15	97
6.5 Die Ordnungsparameter und Lage der Hauptachsen der Ordnungstensoren der Binaphthyle	103
6.5.1 BR-1	113
6.5.2 BR-3	115
6.5.3 BR-4	117
6.5.4 BR-5	118

6.5.5 BR-6	120
6.5.6 BR-7	122
6.5.7 Übersicht über die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors der Binaphthyle	123
6.6 Phänomenologische Diskussion der Chiralitätsmessungen CD, ACD und HTP der Binaphthyle	125
6.6.1 Diskussion des CD's und ACD's	125
6.6.2 Diskussion der HTP	130
6.7 Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors und des Chiralitätswechselwirkungstensors der Binaphthyle	133
6.7.1 Die Gleichungen für den Circular dichroismustensor	133
6.7.2 Die Gleichungen für den Chiralitätswechselwirkungstensor	137
6.7.3 Die Analyse der Auswertung	140
6.7.4 Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors der Binaphthyle	147
6.7.4.1 BR-1	147
6.7.4.2 BR-3	150
6.7.4.3 BR-5	153
6.7.4.4 BR-6	157
6.7.4.5 BR-7	159
6.7.4.6 BR-5 und BR-7 in einem gemeinsamen Koordinatensystem	164
6.7.4.7 Vergleich der Tensorkoordinaten von BR-1, BR-3 und BR-5 - BR-7	175
6.7.4.8 Spektroskopische Analyse	179
6.7.5 Die Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors der Binaphthyle	186
6.7.5.1 Die Näherungen	186
6.7.5.2 Temperaturunabhängige Chiralitätswechselwirkungstensoren	190
6.7.5.3 Temperaturabhängige Chiralitätswechselwirkungstensoren	193
6.7.5.4 Vergleich der Methoden der Auswertung nach 6.7.5.2 und 6.7.5.3 - temperaturunabhängige und temperaturabhängige Chiralitätswechselwirkungstensoren	195
7. Zusammenfassung	199
8. Literaturverzeichnis	204

1. Einleitung

Eine niedermolekulare chemische Verbindung wird durch ihre Summenformel, ihre Konstitution, sowie durch ihre Konfiguration und Konformation charakterisiert. Während die Summenformel nur Auskunft über die Art und Anzahl der Atome gibt, aus denen die Verbindung sich zusammensetzt, beschreibt die Konstitution die Verknüpfung der Atome und die Konfiguration deren räumliche Anordnung im Molekül. Verschiedene Konformationen werden bei gegebener Konstitution und Konfiguration durch Rotation um Einfachbindungen erzeugt. Die räumliche Anordnung, eine geometrische Eigenschaft, war auch die Grundlage, auf der Lord Kelvin 1884 den Begriff „Chiralität“ definierte [1]:

„I call any geometrical figure or group of points chiral, and say it has ‚chirality‘, if its mirror image, ideally realized, cannot be brought (by rotation and translation of the geometrical figure or the group of points) into coincidence with itself.“

Jedes chirale Objekt kommt daher in zwei Formen, d.h. Konfigurationsisomeren, vor, die sich durch die absolute Konfiguration unterscheiden. Nach Cahn, Ingold und Prelog [2] kann die absolute Konfiguration von chiralen Verbindungen mit *R* oder *S* bzw. *M* oder *P* festgelegt werden.

Vom Objekt selbst aus betrachtet ergibt sich die zu der Definition von Kelvin äquivalente Aussage, daß ein Objekt nur dann chiral ist, wenn es keine Symmetrieelemente zweiter Art, d.h. Drehspiegelachsen (S_n), besitzt. Anhand ihrer Symmetrieelemente können Objekte in drei Klassen eingeteilt werden:

asymmetrisch	symmetrisch	
I	I, C_n	I, C_n , S_n I, S_n
chiral		achiral

Bei geordneten Systemen oder anisotropen Objekten wird die Klassifikation mit Hilfe der Definition von Lord Kelvin als chiral oder achiral problematisch. Selbst bei einem achiralen anisotropen Objekt, das eine Spiegelebene besitzt und nicht parallel zu dieser gespiegelt wird, genügt „der erste Blick“ nicht mehr, um in Kelvin’s Sinn zu bestimmen, ob das Objekt chiral ist. Diese Entscheidung ist schwieriger zu treffen, da das Objekt nicht nur translatiert, sondern auch rotiert werden muß, um Kelvin’s Definition zu nutzen. Das Problem kann am Beispiel einer menschlichen Hand, einem offensichtlich chiralen anisotropen Objekt, veranschaulicht

werden. Wenn man zwei parallel orientierte Hände, eine linke und eine rechte Hand, und deren Spiegelbilder betrachtet (Abb. 1(a) und (b)), kann man durch Vergleichen feststellen, daß die Hände sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Für diese Entscheidung wurde aber bereits mehr als eine Information benutzt, nämlich die Ansichten der Vorder- und der Rückseite, die durch die Spiegel zur Verfügung stehen. Wenn eine der Hände um 90° gegenüber der anderen gedreht wird (Abb. 1(c) und (d)), sind sie nicht mehr Bild und Spiegelbild bezüglich der Spiegelebene in der Mitte. Ob sich die linke und rechte Hand wie Bild und Spiegelbild verhalten, ist selbst mit Hilfe der Spiegelbilder, die im Fall Abb. 1(a) und (b) die Entscheidung ermöglicht haben, nicht mehr zu entscheiden.

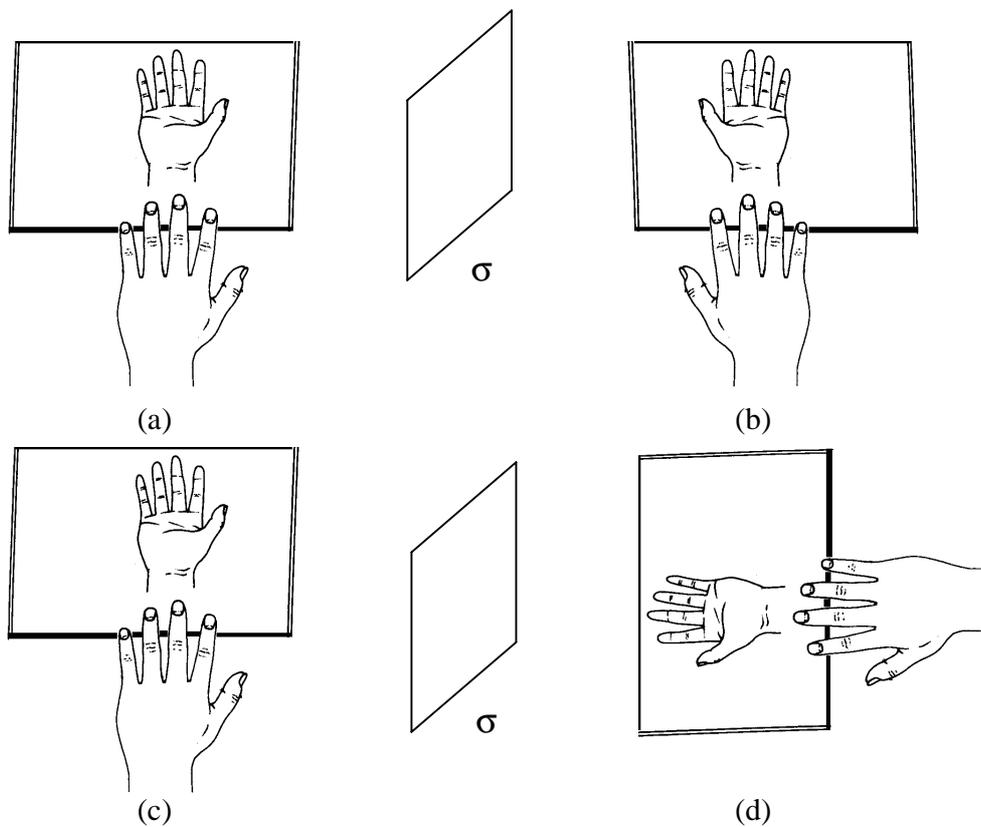


Abb. 1. Visualisierung des Problems zu bestimmen, ob ein anisotropes Objekt chiral ist. [3]

Auch der Versuch, Objekte in eine Klasse von „rechts“- oder „links“-Objekten einzuteilen, ist bei anisotropen Objekten nicht zweifelsfrei. Bei einem Objekt wie einer Kartoffel, die ohne Zweifel chiral ist, wurde das Problem von Ruch [4] aufgezeigt. Es ist unmöglich, einen Standard für „links“ und einen Standard für „rechts“ zu definieren. Auch der Versuch von Nordio et.al. [5], die Chiralität eines Objekts über seine Oberfläche zu quantifizieren, kann nur begrenzt einen Standard einführen, der es erlaubt, Kartoffeln in „links“- und „rechts“-Objekte einzuteilen.

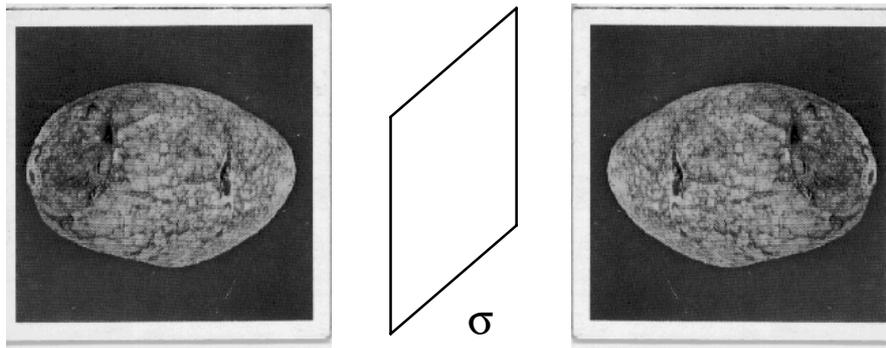


Abb. 2. Eine Kartoffel und ihr Spiegelbild.

Aber auch diese Einteilung, die die äußere Form der Kartoffel als chiral erkennen läßt (Abb. 2), löst das Problem nicht. Denn der Hauptbestandteil der Kartoffel, die Stärke, ein Polysaccharid, besitzt sowohl chirale monomere Einheiten, Glucose, als auch eine chirale Überstruktur. Die eine Komponente der Stärke, die Amylose, bildet schraubenförmige, verschlungene Ketten, die andere Komponente, Amylopektin, besteht aus Doppelhelices der Glucoseketten (Abb. 3). Jede einzelne Komponente, die äußere Form, die Überstruktur und die monomere Einheit, kann unabhängig ihre „Chiralität“ verändern. Die Chiralität der Kartoffel ist aus Chiralitäten verschiedener geometrischer Größenordnungen, d.h. verschiedener „Längenfenster“ aufgebaut.

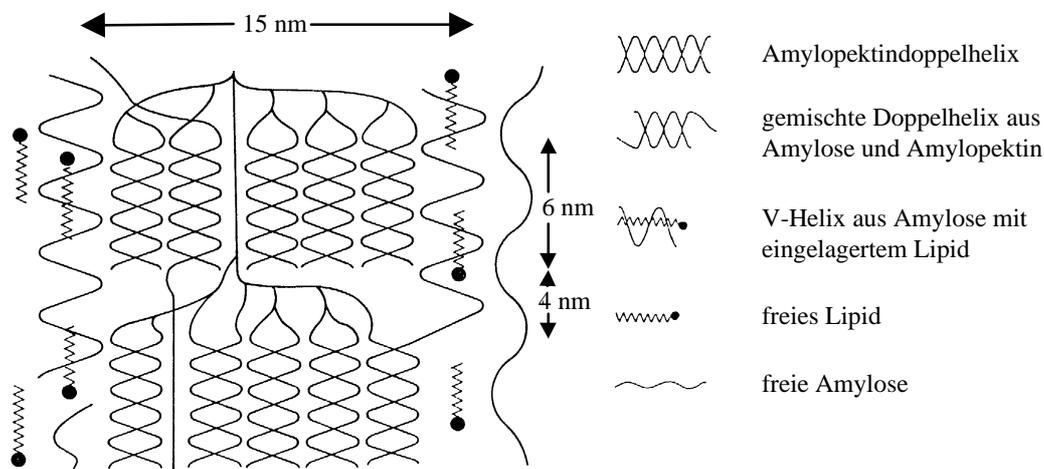
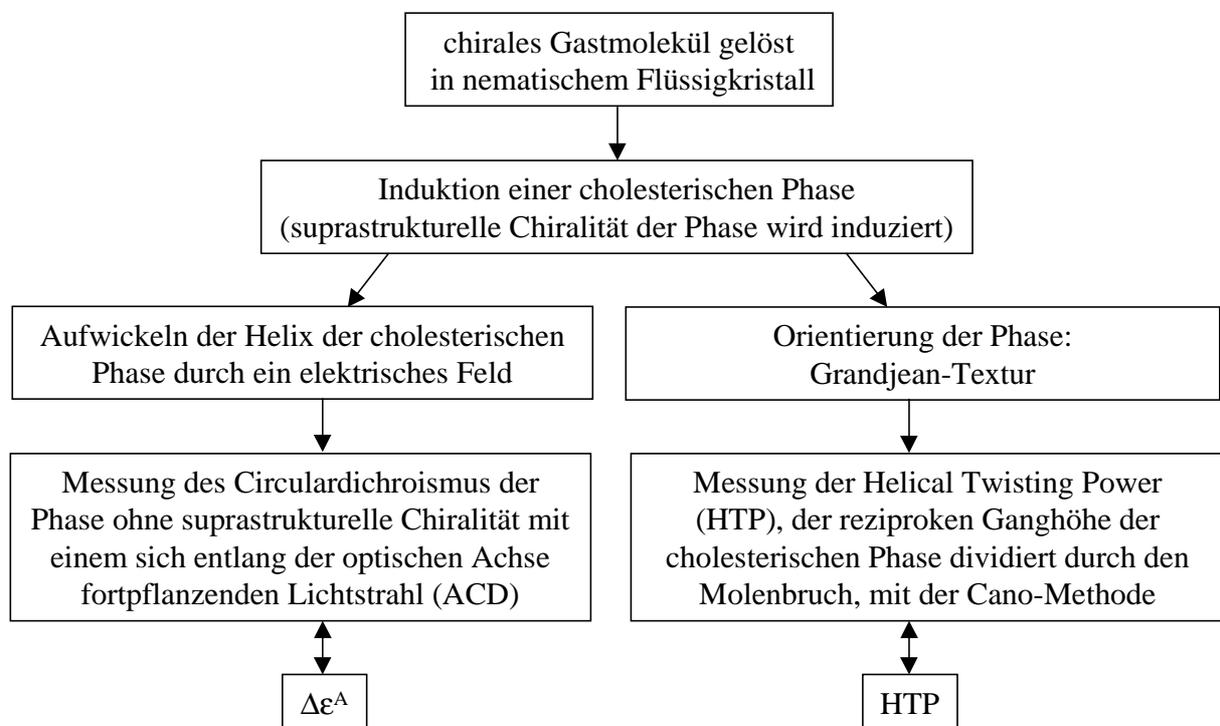


Abb. 3. Modell eines kristallinen Bereichs in einem Stärkekorn nach [6].

Die Chiralität ist also ein Phänomen, das auf verschiedenen Ebenen der Struktur eines Objekts diskutiert werden muß. Sowohl die äußere Form eines Objekts kann chiral sein als auch die Moleküle, aus denen das Objekt besteht, und diese Moleküle können wiederum chirale Überstrukturen ausbilden. Für die Diskussion der Chiralität muß auf jeder Ebene ein Standard für die Klassifikation vorhanden sein.

2. Problemstellung

Chiralitätsmessungen an chiralen Molekülen oder chiralen makroskopischen Phasen zeigen ein stark anisotropes Verhalten. D.h. Meßwerte, die man erhält, wenn man ein chirales anisotropes Objekt mit verschiedenen Methoden aus verschiedenen Richtungen betrachtet, sind unterschiedlich, sogar das Vorzeichen des Meßwerts kann wechseln. Die hier angedeutete „Anisotropie der Chiralität“ wird in unserem Arbeitskreis v.a. mit den Methoden der Messungen des Circular dichroismus anisotroper Phasen und der Bestimmung der Helical Twisting Power untersucht. Das folgende Schema beschreibt die Vorgehensweise bei der Bestimmung dieser Meßgrößen:



Aus den ACD-Spektren und den HTP-Messungen können mit Hilfe der Kenntnis des Ordnungstensors der Moleküle quantitative Aussagen über den Circular dichroismustensor bzw. den Chiralitätswechselwirkungstensor erhalten werden. Diese Größen sind geeignet, molekulare Effekte quantitativ zu beschreiben, um Struktur-Wirkungsbeziehungen zu diskutieren.

Im allgemeinen sind die Ergebnisse optischer oder auch anderer Messungen an anisotropen chiralen Systemen nicht nur durch die Chiralität bestimmt, d.h. z.B. bei optischen Messungen erhält man eine Elliptizität aus einer elliptischen Doppelbrechung und einem elliptischen

Dichroismus, die nicht den Anforderungen an eine Chiralitätsmessung genügt. Deshalb ist zuerst die Frage zu beantworten, unter welchen Umständen das Ergebnis einer Messung an einem anisotropen System nur der Chiralität des Systems zuzuordnen ist, d.h. eine Chiralitätsmessung ist. Für isotrope Systeme ist der Begriff Chiralitätsmessung von Ruch und Schönhofer definiert worden [7]. Ob und wie sich diese Definition auf ein anisotropes System erweitern läßt, soll im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden. Mit diesen Definitionen ist dann zu diskutieren, ob die Meßgrößen, die unter denen im obigen Schema gegebenen Meßbedingungen erhalten werden, Chiralitätsmessungen sind.

Darauf aufbauend sollen die Messungen ACD und HTP an Binaphthyl-Gast/Wirtssystemen sowie die daraus zugänglichen molekularen Tensoren, der Circular dichroismustensor und der Chiralitätswechselwirkungstensor, systematisch analysiert und diskutiert werden. Die Binaphthyle sind für diese Untersuchungen besonders geeignet, da sie als Modellverbindungen zur Entwicklung einer Struktur-Wirkungsbeziehung bei der chiralen Induktion intensiv untersucht wurden [8 - 22, 5]. Zudem sind aus der Analyse der Exziton-Kopplung einiger Binaphthyle mit Hilfe der polarisierten UV- [23] und CD-Spektroskopie [23 - 26] weitere Strukturdaten bekannt. Aus der Bestimmung der Ordnungstensoren einiger 1,1'-Binaphthyle mit unterschiedlichen Substituenten in 2,2'-Position [27] folgt, daß der Binaphthyl-Grundkörper in der flüssigkristallinen Wirtphase bedingt durch unterschiedliche Substituenten unterschiedlich zum Direktor der flüssigkristallinen Phase orientiert sein kann. Damit bietet sich hier die Möglichkeit, mit der Meßgröße $\Delta\epsilon^A$ Aussagen über den Circular dichroismus entlang verschiedener Richtungen in einem Molekül zu erhalten, und dieses Verhalten in quantitative Aussagen über den Circular dichroismustensor dieser Verbindungen umzusetzen. Auch für die Diskussion der Struktur-Wirkungsbeziehungen bei der chiralen Induktion sollte in Binaphthyl-Gast/Wirtssystemen eine quantitative Beschreibung durch den molekularen Chiralitätswechselwirkungstensor möglich sein, wie Voruntersuchungen gezeigt haben [8]. Aber bei der Bestimmung dieser Tensoren gibt es immer noch ungeklärte Punkte, da sie keine reinen molekularen Tensoren sind, sondern die Wechselwirkung mit der Phase enthalten. So stellt sich die Frage, wie die physikalischen Eigenschaften der Wirtphase, insbesondere die Torsionselastizität, Einfluß auf die quantitative Beschreibung der chiralen Induktion haben. Untersuchungen der Binaphthyl-Modellsubstanzen in einer anderen Wirtphase sollen hier Aufschluß geben.

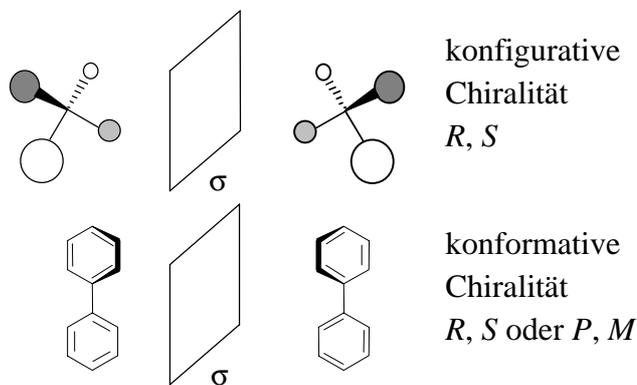
Im Rahmen einer parallel laufenden Arbeit [28] wurden TADDOLe ($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole) untersucht. Die ersten Untersuchungen einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse mit der ACD-Spektroskopie lieferten z.T. außergewöhnlichen Ergebnisse [28]. Bei einer Verbindung wechselt das Exziton-Couplet im anisotropen im Vergleich zum isotropen sein Vorzeichen, obwohl Verbindungen ähnlicher Struktur diesen Effekt nicht zeigen. Dieses Verhalten soll im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden und im Zusammenhang mit den Ergebnissen der ACD-spektroskopischen Untersuchung weiterer TADDOLe diskutiert werden.

3. Chiralität molekularer Systeme

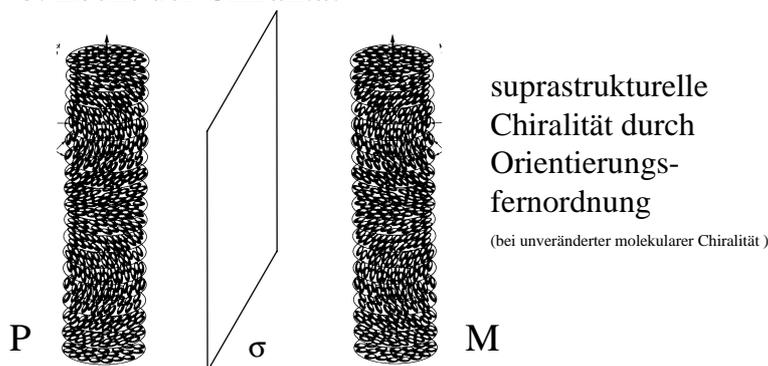
3.1 Die vier Ebenen der Chiralität

Chiralität kann für verschiedene Objekte wie Atome, Moleküle, Ensembles von Molekülen, oder komplexere Strukturen diskutiert werden. Deshalb macht es Sinn, 4 Ebenen der Chiralität einzuführen [3, 29]. Die erste Ebene der Chiralität, die in der Chemie oft nicht beachtet wird, ist die Chiralität der Atome, die auf die schwachen Wechselwirkungen zurückzuführen ist [30, 31]. Die aus den Atomen aufgebauten Moleküle stellen die zweite Ebene der Chiralität dar. Hier wird oft zwischen konfigurativer und konformativer Chiralität unterschieden (Abb. 4).

2. Ebene der Chiralität



3. Ebene der Chiralität



4. Ebene der Chiralität

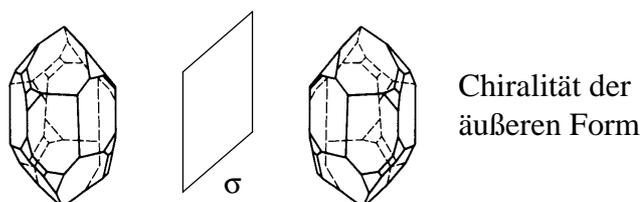


Abb. 4. Die 2., 3. und 4. Ebene der Chiralität.

Die Chiralität der dritten Ebene, die suprastrukturelle Chiralität, beruht auf Nahordnung in isotropen Phasen sowie Positions- und/oder Orientierungsfernordnung der Atome oder Moleküle in anisotropen Phasen. Die äußere Form eines makroskopischen Objekts stellt die Chiralität der vierten Ebene dar.

3.2 Begriffe zur Beschreibung der Chiralität

Sieht man ab von der 1. Ebene der Chiralität, der Chiralität der Atome, so kann die Definition von Kelvin auf jeder Ebene angewendet werden, um zu bestimmen, ob ein Objekt chiral ist oder nicht. Da die Chiralität der verschiedenen Ebenen unterschiedlichen Ursprungs ist, stellt sich die Frage, ob und wie die Chiralität der verschiedenen Ebenen verglichen werden kann. Hierfür scheint es sinnvoll, die Begriffe Chiralitätsbeobachtung, Chiralitätsmessung, Chiralitätsfunktionen und -parameter sowie Chiralitätsmaß einzuführen. [3, 29]

3.2.1 Chiralitätsbeobachtung

Eine Chiralitätsbeobachtung beantwortet die Frage, ob ein System oder Objekt chiral ist, mit ja oder nein. Typische Beispiele hierfür sind die Messung der optischen Rotationsdispersion (ORD) oder des Circular dichroismus (CD). Diese Messungen erfüllen die Anforderungen als Chiralitätsbeobachtung, nämlich daß sie nur dann den Meßwert null ergeben, wenn das System achiral ist, ausgenommen wenige Fälle, d.h. einige Wellenlängenbereiche, wo die ORD oder der CD null sein kann. Faßt man ORD und CD als eine - weil Kamers-Kronig transformierte - Chiralitätsbeobachtung / -messung auf, dann kann sie nur null sein, nur verschwinden, wenn das System achiral ist. An dieser Stelle muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß im allgemeinen für eine eindeutige Aussage, ob ein anisotropes System chiral ist, mehr als eine Messung erforderlich ist. Die Anzahl der Messungen ist vom Wissen über das System abhängig. Für eine isotrope, dissymmetrische Lösung ist eine Messung ausreichend, für anisotrope Phasen ist mehr als eine Messung notwendig. So kann für achiral geordnete, achirale Moleküle ein CD verschieden von null gemessen werden [32]. Der CD ist hier keine Chiralitätsbeobachtung mehr.

3.2.2 Chiralitätsmessung

Eine Chiralitätsmessung liefert einen pseudoskalaren Meßwert, d.h. einen Meßwert der durch eine Inversion des Systems sein Vorzeichen ändern muß. Enantiomere ergeben Meßgrößen gleichen Betrags aber unterschiedlichen Vorzeichens. Bei anisotropen Systemen können mehrere Chiralitätsmessungen durchgeführt werden, die zu unterschiedlichen Meßwerten führen (siehe 3.3). Beispiele für Chiralitätsmessungen in isotropen Systemen sind der CD und die ORD, in anisotropen Systemen der Circular dichroismus anisotroper Phasen (ACD) oder die Helical Twisting Power (HTP), ein Maß für die chirale Induktion, das Verdrillungsvermögen eines chiralen Dotierstoffs in einer cholesterischen flüssigkristallinen Phase (siehe 3.3).

3.2.3 Chiralitätsfunktionen und -parameter

Es ist möglich, das Ergebnis einer Chiralitätsmessung als Funktion phänomenologischer molekularer Parameter, sogenannter Chiralitätsfunktionen, zu beschreiben. Im Zusammenhang mit der optischen Aktivität haben Ruch und Schönhofer [7] Chiralitätsfunktionen für Moleküle, die formal in ein achirales Gerüst und achirale Liganden zerlegt werden (Abb. 5), entwickelt. Durch die Symmetrie des Gerüsts sowie Permutation der achiralen Liganden werden Chiralitätsfunktionen erhalten, die erlauben, das Vorzeichen der Chiralitätsmessung mit der absoluten Konfiguration des Moleküls zu korrelieren. Das Beispiel eines Allens wird auch in [33] diskutiert.

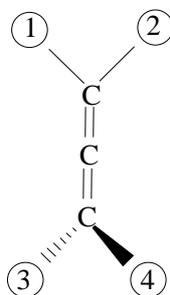


Abb. 5. Achirales Gerüst eines Allens mit D_{2d} -Symmetrie, 1 - 4 deuten die Substitutionspositionen der achiralen Liganden an. [33]

Neben den Chiralitätsfunktionen wurden Chiralitätsparameter, die Pseudoskalare und Pseudotensoren (siehe 3.3.1) sein können, eingeführt, um molekulare Eigenschaften mit dem

Ergebnis einer Chiralitätsmessung zu verknüpfen. Im Bereich der chiralen Induktion haben hier u.a. Osipov [34] und Nordio [5, 16 - 18, 20, 35] entsprechende Beschreibungen entwickelt. Ein Chiralitätsparameter c wird auch bei der Beschreibung des Wechselwirkungspotentials im Zusammenhang mit der Monte-Carlo-Simulation chiraler flüssigkristalliner Phasen eingeführt (Gl. (1)). [36 - 38]

$$U = aU_{\text{ach}} + cU_{\text{ch}} \quad (1)$$

Das Wechselwirkungspotential U wird in einen achiralen Anteil U_{ach} und einen chiralen, d.h. pseudoskalaren, Anteil U_{ch} zerlegt, wobei sich c als pseudoskalar ergibt.

3.2.4 Chiralitätsmaß

Nach der Definition der Chiralität nach Lord Kelvin ist die Chiralität eine Qualität des Systems. Offensichtlich besteht in der Literatur aber auch der Wunsch, eine quantitative Größe „Chiralität“ einzuführen, da man oft Aussagen liest wie „Moleküle mit großer Chiralität (large chirality) induzieren blaue Phasen“ oder „hoch chirale (highly chiral) Katalysatoren führen zu einem großen Enantiomerenüberschuß“. Im ersten Fall meint große Chiralität eine große inverse Ganghöhe oder HTP einer chiralen Verbindung, die eine blaue Phase ausbildet. Im zweiten Fall sind Katalysatoren gemeint, die bei der Synthese einen großen Enantiomeren- (ee) oder Diastereomerenüberschuß (de) induzieren. Aber weder die HTP noch der ee oder de „mißt“ Chiralität. Durch die Helixinversion [39] kann die HTP null werden, obwohl die Moleküle chiral sind. Chiralitätsmessungen eignen sich nicht als Chiralitätsmaß.

Die Anforderungen an ein sinnvolles Chiralitätsmaß können, basierend auf Mislow et al. [40, 41] folgendermaßen zusammengefaßt werden [3]:

„Ein Chiralitätsmaß $f(Q)$ ist eine reale, stetige und unter Ähnlichkeitstransformationen invariante Funktion einer Variablen Q , die das Objekt charakterisiert, die dann und nur dann null ist, wenn das Objekt achiral ist.“

Es sind einige Chiralitätsmaße bekannt, die die Chiralität eines Objekts in Abhängigkeit von der geometrischen Form quantifizieren. Hier sind die Chiralitätsmaße von Mislow [40, 41], Kuz'min [42 - 44], Mezey [45 - 47], Hausdorff [40] und anderen [48] zu nennen.

3.3 Chiralitätsmessungen an anisotropen Systemen

3.3.1 Charakterisierung von Meßgrößen

Als Ergebnis von Messungen erhält man Skalare oder Koordinaten von Vektoren oder Tensoren beliebiger Stufe, die dann entsprechend ihrer Verwendung als Skalare, Vektoren, oder Tensoren - allgemein Tensoren n-ter Stufe ($n = 0,1,2,\dots$) - dargestellt werden. Da physikalische Systeme durch ihre Symmetrie charakterisiert sind, wird sich diese auch in der Darstellung der Meßergebnisse einbringen lassen. D.h. man erhält symmetrieangepaßte Darstellungen. In dieser Arbeit werden die Eigenschaften chiraler Systeme betrachtet, deren Eigenschaften durch das Nichtvorhandensein von S_n -Operationen charakterisiert sind. Die Meßgrößen werden durch die S_n -Symmetrieoperationen in zwei Klassen eingeteilt, nämlich in die, die bei der Anwendung einer Symmetrieoperation S_n auf das System unverändert bleiben, und jene, die bei der Anwendung der Operation S_n auf das System zu einem entsprechenden Tensor n-ter Stufe mit Koordinaten gleichen Betrags aber entgegengesetzten Vorzeichen werden. Diese Größen sollen hier als Pseudo-Größen eingeführt werden. Die niedrigste Stufe eines Tensors, der zu Pseudo-Größen Anlaß geben kann, ist offensichtlich - nach bisheriger Kenntnis - ein Tensor 3. Stufe X_{ijk} , der antisymmetrisch bezüglich - hier der ersten beiden - Indizes ist.

$$X_{ijk} = -X_{jik} \quad (2)$$

Dieser Tensor läßt sich für bestimmte Phänomene, wie z.B. den Circular dichroismus, als Pseudotensor 2. Stufe und für isotrope Systeme auch als Zahl, d.h. als Pseudoskalar, darstellen.

3.3.2 Definition von Chiralitätsmessungen an anisotropen Systemen

Die Diskussion in 3.2 zeigt, daß die Bedeutung von Chiralitätsmessungen an anisotropen Systemen bisher nicht eindeutig beschrieben ist. Um diese zu erhalten, kann man von der Definition einer Chiralitätsmessung für isotrope Systeme von Ruch und Schönhofer ausgehen [7]:

„Eine Chiralitätsmessung einer Eigenschaft ist eine Messung mit einem Ensemble nicht orientierter Moleküle, die für Enantiomere ein Ergebnis mit gleichem Absolutwert aber entgegengesetztem Vorzeichen ergibt. In wenigen unwahrscheinlichen Situationen können die gemessenen Werte null sein, wobei das Ergebnis einer Chiralitätsmessung einer achiralen Phase immer null sein muß.“

Messungen mit chiralen anisotropen Phasen ergeben Observable, die nicht von vorne herein bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Symmetrieoperationen erster und zweiter Art bestimmt sind. Mit einer Messung entlang einer Richtung eines orientierten anisotropen Objekts kann i.a. nicht entschieden werden, ob das Objekt chiral ist oder nicht. I.a. sind mehrere Messungen notwendig. Eine Chiralitätsmessung in chiralen anisotropen Phasen kann wie folgt definiert werden [3, 49, 50]:

„Eine Chiralitätsmessung einer Eigenschaft eines Ensembles von Molekülen mit Positions- und Orientierungsordnung, d.h. einer chiralen anisotropen Phase, ist eine Messung einer Eigenschaft eines Ensembles nicht orientierter ‚anisotroper Phasen‘, die für das Enantiomer der ‚chiralen anisotropen Phase‘ ein Ergebnis mit gleichem Absolutwert aber entgegengesetztem Vorzeichen ergibt.“

Eine Aussage über die Chiralität einer anisotropen Phase kann prinzipiell durch eine optische Messung einer isotropen Verteilung solcher chiraler anisotroper Phasen, die als „Supermoleküle“ betrachtet werden können, gemacht werden. Analog zu einer Messung dieser Art ist die optische Messung an einem „Supermolekül“, in der der Lichtstrahl das Objekt aus vielen Richtungen durchdringt. Der Mittelwert ausreichend vieler dieser Messungen ist gleich dem Ergebnis der Messung mit einem Ensemble von „Supermolekülen“, d.h. chiralen anisotropen Phasen, die isotrop verteilt sind. Wie viele Messungen notwendig sind, hängt von der Symmetrie des Systems ab. Im Fall einer isotropen dissymmetrischen Phase ist eine Messung ausreichend, bei einem uniaxialen System muß mehr als eine Messung durchgeführt werden.

Um Aussagen über die Anisotropie einer chiralen anisotropen Phase zu erhalten, ist folgendes zu beachten [50]:

„Eine Chiralitätsmessung einer Eigenschaft eines Ensembles von Molekülen mit Positions- und Orientierungsordnung, d.h. einer orientierten chiralen anisotropen Phase, ist eine Messung einer Eigenschaft eines Ensembles rotationssymmetrisch um die Richtung der Messung verteilter ‚anisotroper Phasen‘, die für das Enantiomere der ‚chiralen anisotropen Phase‘ ein Ergebnis mit gleichem Absolutwert aber entgegengesetztem Vorzeichen ergibt.“

Anstatt einer Messung eines Ensembles solcher „Supermoleküle“, die rotationssymmetrisch um eine Achse verteilt sind, kann auch die Messung an einem „Supermolekül“, einer chiralen anisotropen Phase, gemacht werden, wenn bei einer optischen Messung diese in Richtung der Achse, um die das System Rotationssymmetrie besitzt, durchgeführt wird. Das ist auch die experimentelle Situation, mit der die Messungen des CD's anisotroper Phasen (ACD) durchgeführt werden.

Allgemein kann in dieser experimentellen Situation eine makroskopische Meßgröße M_{kl} des anisotropen Systems, das nur Orientierungsfernordnung besitzt, durch eine Summe von Produkten

$$M_{kl} = \sum_{i,j} g_{ijkl} X_{ij} \quad (3)$$

des Terms g_{ijkl} und des Terms X_{ij} dargestellt werden. X_{ij} ist ein Tensor der Stufe 2, der eine molekulare Eigenschaft beschreibt. Durch die Orientierungsverteilungsfunktion der Moleküle in der anisotropen Phase $f(\alpha, \beta, \gamma)$, α, β, γ bezeichnen die Euler'schen Winkel, definieren die Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} (Gl. (4)) einen Satz von 2 verschiedenen Tensoren vom Rang 2 bezüglich der Transformation des molekülfesten (g_{ijkl} : Indizes ij für jedes Paar von kl) wie auch des raumfesten (g_{ijkl} : Indizes kl für jedes Paar von ij) Koordinatensystems:

$$g_{ijkl} = \frac{1}{8\pi^2} \int f(\alpha, \beta, \gamma) a_{ik} a_{jl} \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma . \quad (4)$$

a_{ij} ist ein Element der Transformationmatrix vom raumfesten x'_i zum molekülfesten x_i Koordinatensystem. Für uniaxiale Systeme können die Ordnungsparameter S^* und D^* anstatt der g_{ij33} eingeführt werden

$$S^* = \frac{1}{2} (3g_{3333}^* - 1), \quad (5)$$

$$D^* = \frac{\sqrt{3}}{2} (g_{2233}^* - g_{1133}^*). \quad (6)$$

Der Stern (*) besagt, daß der Ordnungstensor in seinem Hauptachsensystem gegeben ist.

3.3.3 Der Circular dichroismus anisotroper Phasen (ACD)

3.3.3.1 Die molekulare Beschreibung

Aus der Quantenfeldtheorie oder aus semiklassischer Betrachtung kann die Rotationsstärke R_{ij}^{NnKk} , ein Pseudotensor zweiter Stufe, für einen Übergang vom elektronischen Grundzustand N mit dem Schwingungszustand n in den elektronisch angeregten Zustand K mit dem Schwingungszustand k, d.h. für $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$, geschrieben werden als [51]

$$R_{ij}^{NnKk} = \frac{1}{4} \sum_{r,s} \langle \mu_r \rangle_{NnKk} \left(\epsilon_{rsi} \langle C_{sj} \rangle_{KkNn} + \epsilon_{rsj} \langle C_{si} \rangle_{KkNn} \right), \quad (7)$$

was im Überblick in [33] dargestellt ist. Der Tensor $\langle C_{sj} \rangle_{KkNn}$ kann in einen symmetrischen und antisymmetrischen Teil zerlegt werden, ein magnetisches Dipolübergangsmoment und ein elektrisches Quadrupolübergangsmoment

$$\langle C_{sj} \rangle_{KkNn} = -i \sum_r \epsilon_{sjr} \langle m_r \rangle_{KkNn} - \frac{\omega_{KkNn}}{c} \langle Q_{sj} \rangle_{KkNn}, \quad (8)$$

$$\mu_i = -e \sum_v x_{iv}; \quad Q_{ij} = -\frac{1}{2} e \sum_v x_{iv} x_{jv}; \quad m_r = -\frac{e}{2mc} \sum_v \sum_{i,j} \epsilon_{rij} x_{iv} p_{jv}. \quad (9)$$

$\langle \mu_r \rangle_{KkNn}$ und $\langle m_r \rangle_{KkNn}$ stellen das elektrische und magnetische Dipolübergangsmoment dar, $\langle Q_{sj} \rangle_{KkNn}$ ist das elektrische Quadrupolübergangsmoment. $-e$ ist die Ladung, m die Masse des Elektrons. \sum_v summiert über alle Elektronen. Operatoren, die von den dynamischen Variablen der Kerne abhängen, tragen in der benutzten Näherung nicht zum Effekt bei. ϵ_{ijk} ist der Levi-Civita-Tensor. $\epsilon_{123} = \epsilon_{312} = \epsilon_{231} = 1$, $\epsilon_{132} = \epsilon_{213} = \epsilon_{321} = -1$; alle anderen Tensorkoordinaten ϵ_{ijk} sind gleich null.

Der Circular dichroismustensor $\Delta \epsilon_{ij}$ für ein orientiertes Molekül kann mit Hilfe des Rotationsstärketensors R_{ij}^{NnKk} (Gl. (7)) und der Spektralfunktion $G^{NnKk}(\bar{\nu})$ des vibronischen Übergangs $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$ ausgedrückt werden als

$$\Delta\epsilon_{ij} = B\bar{v} \sum_n \sum_{Kk} R_{ij}^{NnKk} G^{NnKk}(\bar{v}), \quad (10)$$

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

N_A ist die Avogadrozahl und c die Lichtgeschwindigkeit.

Die Zerlegung des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ij}$ in einen elektrischen Dipol / magnetischen Dipol- und elektrischen Dipol / elektrischen Quadrupolbeitrag wird u.a. in [49] beschrieben.

Der Absorptionstensor ϵ_{ij} eines orientierten Moleküls kann mit Hilfe des elektrischen Dipolübergangsmomententensors (Gl. (12)) mit einer Gleichung gleicher Struktur wie Gl. (10) beschrieben werden.

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{4} B\bar{v} \sum_n \sum_{Kk} D_{ij}^{NnKk} F^{NnKk}(\bar{v}) \quad (11)$$

$$D_{ij}^{NnKk} = \langle \mu_i \rangle_{NnKk} \langle \mu_j \rangle_{KkNn} \quad (12)$$

$F^{NnKk}(\bar{v})$ ist die Spektralfunktion des vibronischen Übergangs $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$, die in der hier verwendeten Näherung gleich $G^{NnKk}(\bar{v})$ ist.

Die Beiträge zum Rotationsstärkentensor R_{ij}^{NnKk} durch Schwingungskopplung werden in [52 und 49] diskutiert.

3.3.3.2 Der CD in isotropen Systemen

In isotropen Systemen sind der CD $\Delta\epsilon(\bar{v})$ und der molare dekadische Absorptionskoeffizient $\epsilon(\bar{v})$ ein Drittel der Spur des entsprechenden Pseudotensors oder Tensors (Gl. (13) und (14)).

$$\Delta\epsilon(\bar{v}) = \frac{1}{3} \sum_i \Delta\epsilon_{ii} = \frac{B\bar{v}}{3} \sum_n \sum_{Kk} R^{NnKk} F^{NnKk}(\bar{v}) \quad (13)$$

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} \sum_i \epsilon_{ii} = \frac{B\bar{\nu}}{12} \sum_n \sum_{Kk} D^{NnKk} F^{NnKk}(\bar{\nu}) \quad (14)$$

Die Rotationsstärke für den Übergang $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$ wird in isotroper Lösung zu

$$R^{NnKk} = \sum_i R_{ii}^{NnKk} = \sum_i \text{Im} \left\{ \langle \mu_i \rangle_{NnKk} \langle m_i \rangle_{KkNn} \right\} = \text{Im} \left\{ \langle \bar{\mu} \rangle_{NnKk} \cdot \langle \bar{m} \rangle_{KkNn} \right\}, \quad (15)$$

da die Beiträge des elektrischen Quadrupolübergangsmoments sich in diesem Fall aufheben. Die Rotationsstärke ist dann der Imaginärteil des Skalarprodukts des elektrischen und magnetischen Übergangsmoments (Gl. (15)).

Die Dipolstärke für den Übergang $|Nn\rangle \rightarrow |Kk\rangle$ wird in isotroper Lösung zu

$$D^{NnKk} = \sum_i D_{ii}^{NnKk} = \sum_i \langle \mu_i \rangle_{NnKk} \langle \mu_i \rangle_{NnKk} = \langle \bar{\mu} \rangle_{NnKk}^2, \quad (16)$$

dem Quadrat des elektrischen Dipolübergangsmoments.

Faßt man die Schwingungsstruktur einer Elektronenanregung zusammen, läßt sich sowohl das CD- als auch das UV-Spektrum als Summe von Elektronenanregungen auffassen:

$$\Delta\epsilon(\bar{\nu}) = \sum_K \Delta\epsilon^{NK}(\bar{\nu}), \quad (17)$$

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \sum_K \epsilon^{NK}(\bar{\nu}). \quad (18)$$

3.3.3.3 Die Bestimmung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors

Die Messung des Circular dichroismus in einer anisotropen uniaxialen Phase entlang der optischen Achse $\Delta\epsilon^A$ kann analog zu Gl. (3) wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta\epsilon^A = \sum_{i,j} g_{ij33} \Delta\epsilon_{ij}. \quad (19)$$

Wenn die Orientierung der Hauptachsen des Ordnungstensors g_{ij33} relativ zum Molekülgerüst temperaturabhängig ist, was für Moleküle ohne Symmetrie der Fall sein kann, kann Gl. (19) in der Form

$$\Delta\epsilon^A = \sum_{i,j} a_{ij}^2 g_{jj33}^* \Delta\epsilon_{ii}^\circ \quad (20)$$

geschrieben werden. Die Eigenwerte $\Delta\epsilon_{ii}^\circ$ beschreiben die molekulare Eigenschaft $\Delta\epsilon_{ij}$ in ihrem Hauptachsensystem und daher in einer temperaturunabhängigen Form. a_{ij} sind die Elemente der Matrix, die die g_{jj33}^* -Koordinaten in das Hauptachsensystem des Circular dichroismustensors transformieren. Sowohl g_{jj33}^* als auch a_{ij} sind temperaturabhängig. Wenn der CD-Tensor temperaturunabhängig ist, die untersuchte Verbindung kein temperaturabhängiges Konformerengleichgewicht bildet, und zudem die Orientierung der Hauptachsen des Ordnungstensors x_i^* zum Molekülgerüst temperaturunabhängig ist, kann der ACD $\Delta\epsilon^A$ durch die Gl. (21) und (22) beschrieben werden:

$$\Delta\epsilon^A = \sum_i g_{ii33}^* \Delta\epsilon_{ii}^* = g_{1133}^* \Delta\epsilon_{11}^* + g_{2233}^* \Delta\epsilon_{22}^* + g_{3333}^* \Delta\epsilon_{33}^* \quad (21)$$

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

In Gl. (21) wird der ACD als eine durch die Koordinaten des Ordnungstensors gewichtete Summe dreier Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ dargestellt. In Gl. (22) wird der Beitrag des CD's des isotropen Systems $\Delta\epsilon$ subtrahiert. Wenn man die Messungen in flüssigkristallinen Systemen durchführt, sind $\Delta\epsilon$ und $\Delta\epsilon^A$ immer bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Daher muß die Temperaturunabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ vorausgesetzt werden.

Aus der Temperaturabhängigkeit von $\Delta\epsilon^A$ und derer der Ordnungsparameter S^* , D^* oder der Temperaturabhängigkeit der g_{ii33}^* können die Koordinaten des CD-Tensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ berechnet werden.

Der Versuch einer anschaulichen Beschreibung der Tensorkoordinaten des CD-Tensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ist in [50] gemacht.

Aus der Messung der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten mit parallel (ϵ_1) und senkrecht (ϵ_2) zur optischen Achse einer anisotropen uniaxialen Phase polarisiertem Licht können u.a. mit Hilfe des Anisotropiegrads R

$$R = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{3\epsilon} \quad (23)$$

anhand ähnlicher Formalismen die Tensorkoordinaten des Absorptionstensors berechnet werden [49, 50].

3.3.3.4 Die Bestimmung der absoluten Konfiguration

Die Hauptanwendung der Circular dichroismusspektroskopie ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration [53]. Um das Vorzeichen des Cotton-Effekts (CE; CD und ORD) mit der absoluten Konfiguration des Moleküls zu verknüpfen, sind verschiedene Methoden bekannt, über die in [33] ein Überblick gegeben wird. Neben den Sektoren- und Helizitätsregeln [54 - 60] und den Chiralitätsfunktionen (siehe 3.2.3), sind die Exciton-Chirality-Method [61 - 63], sowie die mit gestiegenen Rechenkapazitäten immer häufiger angewandte quantitative Berechnung der Rotationsstärke zu nennen (Überblick in [33 und 54]). Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors stellen neue Informationen zur Verfügung, die es erlauben, Sektoren- und Helizitätsregeln zu überprüfen und zu erweitern [64]. Die Messung des Circular dichroismus anisotroper Phasen, die eine suprastrukturelle Chiralität besitzen, sind zwar nicht einfach zu behandeln, bieten aber die Möglichkeit neue Informationen über die suprastrukturelle Chiralität des Systems, z.B. einer flüssigkristallinen Phase oder eines dünnen Films eines Polymers, zu erhalten [49, 50].

3.3.4 Die Helical Twisting Power (HTP)

3.3.4.1 Definition

Die Helical Twisting Power (HTP) muß in einer allgemeinen Form folgendermaßen definiert werden [65 - 67]:

$$(\text{HTP})_e = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0} \right\}. \quad (24)$$

e^\dagger bezeichnet das Enantiomer von e und x_e , x_{e^\dagger} sind die Molenbrüche von e und e^\dagger . Der Differentialquotient der reziproken Ganghöhe p^{-1} in Bezug auf den Molenbruch x_e ist für chirale Gastmoleküle in einer chiralen flüssigkristallinen Wirtsphase keine symmetrieangepaßte Funktion. Durch Linearkombination der beiden Ableitungen (Gl. (24) und (25)) werden zwei symmetrieangepaßte Größen, eine skalare und eine pseudoskalare, erhalten. Die achirale HTP ergibt sich zu

$$(\text{AHTP})_e = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} + \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0} \right\}. \quad (25)$$

Nicht nur für eine chirale, sondern auch für eine achirale Verbindung ist die AHTP gelöst in einer chiralen oder kompensiert nematischen Phase ungleich null. Wenn die Konzentration einer chiralen Verbindung gelöst in einer durch sie selbst induzierten chiralen Phase erhöht wird, kann sich die HTP durch das nicht ideale Verhalten der Mischphase verändern. Die AHTP ist in diesem Fall immer null, und eine Ableitung der reziproken Ganghöhe (Gl. (24) und (25)) erfüllt alleine die Bedingungen, eine Chiralitätsbeobachtung zu sein (Gl. (26)). Für chirale Gastmoleküle in einer achiralen Wirtsphase ist daher zu schreiben:

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} = - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^\dagger}} \right)_{x_{e^\dagger}=0}. \quad (26)$$

Die HTP ist in diesem Fall durch

$$(\text{HTP})_e = \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} = - (\text{HTP})_e^\dagger \quad (27)$$

definiert. Für verdünnte Lösungen ist der Effekt eine lineare Funktion der Konzentration des Gastes. Wenn mehrere chirale Verbindungen zur chiralen Induktion beitragen, kann die HTP für sehr verdünnte Lösungen in einer guten Näherung wie folgt dargestellt werden:

$$\text{HTP} = \sum_i x_i (\text{HTP})_i. \quad (28)$$

x_i ist der Molenbruch und $(\text{HTP})_i$ die Helical Twisting Power der Verbindung i .

3.3.4.2 Tensorielle Beschreibung der HTP

Die experimentelle Untersuchung der chiralen Induktion an verschiedenen Substanzklassen hat gezeigt, daß sie Eigenschaften besitzt, die Merkmale einer tensoriellen Größe aufweisen [39]. Daher sind tensorielle Beschreibungen der HTP entwickelt worden.

Nordio et. al nahmen an, daß die Chiralität eines Moleküls durch seine Oberfläche beschreibbar ist, wenn das Molekül „sehr chiral“ ist und entwickelten so für die HTP folgende Beschreibung [5, 20]:

$$\text{HTP} = - \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{R T \epsilon_{\text{an}}}{2 \pi k_{22} v_m} \sum_{i,j} Q_{ij} S_{ij}. \quad (29)$$

$S_{ij} = \frac{1}{2} (3g_{ij33}^* - \delta_{ij})$ und Q_{ij} sind die Koordinaten eines spurlosen Ordnungs- und Helizitätstensors. Für die Berechnung des Ordnungstensors des Gastmoleküls wurde angenommen, daß die Wirtsmoleküle mit einer Ankerenergie ϵ_{an} an die Oberfläche des Gastmoleküls gebunden sind [35]. Die Elastizitätskonstante k_{22} und das molare Volumen des Gast/Wirtsystems v_m werden experimentell bestimmt und durch einen Faktor für die

Ankerenergie ε_{an} korrigiert. Die HTP verschiedener Moleküle wurde in unterschiedlichen Näherungen für den Helizitätstensor nach Gl. (29) über eine „angepaßte Oberfläche“ des Gastmoleküls berechnet.

Eine Einschränkung der Theorie ist die Tatsache, daß die HTP für isotrop verteilte chirale Moleküle in einer geordneten achiralen Wirtsphase null ist, obwohl in diesem Fall die Chiralität erhalten bleiben muß. Das ist eine Konsequenz daraus, daß der Helizitätstensor Q_{ij} spurlos ist und deshalb die Temperaturabhängigkeit der HTP insbesondere im Bereich kleiner Ordnungen des Wirtes nicht korrekt erfassen kann.

Wenn die chirale Wechselwirkung einer fluiden Phase mit einem Dotierstoffmolekül durch einen antisymmetrischen Tensor dritter Stufe beschrieben wird, der zu einem Pseudotensor zweiter Stufe reduziert werden kann, kann eine Beschreibung der HTP erhalten werden, die analog zu der des ACD's (Gl. (21)) ist [39]:

$$\text{HTP} = \sum_{i,j} g_{ij33} W_{ij} = \{ g_{1133}^* W_{11}^* + g_{2233}^* W_{22}^* + g_{3333}^* W_{33}^* \}. \quad (30)$$

Der Chiralitätswechselwirkungstensor W_{ij} ist verantwortlich für die Wechselwirkung eines chiralen Gastmoleküls, dessen Chiralität durch einen Chiralitätstensor C_{ij} beschrieben wird, mit der anisotropen Wirtsphase, deren Eigenschaften durch L_{ij} beschrieben werden:

$$W_{ij} = \sum_k C_{ik} L_{kj}. \quad (31)$$

Die Spur $W = \text{Tr} \{ W_{ij} \}$ des Chiralitätswechselwirkungstensors ist verschieden von null.

Gl. (30) wird im Hauptachsensystem des Ordnungstensors dargestellt, um Nichtdiagonalelemente zu vermeiden. Wenn man die Saupe'schen Ordnungsparameter benutzt, kann man Gl. (30) als Summe dreier Terme schreiben:

$$\text{HTP} = \left\{ \frac{1}{3} W + \left(W_{33}^* - \frac{1}{3} W \right) S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{22}^* - W_{11}^*) D^* \right\}. \quad (32)$$

$W/3$ ist der Beitrag des chiralen Gastmoleküls zur HTP im Falle seiner isotropen Orientierungsverteilung. Mit $W = 0$ in Gl. (32) kann die Gleichung von Nordio et al. (Gl.

(29)) erhalten werden. Mit $W_{33}^* - \frac{1}{3}W = 0$ und $\frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*) = 0$ kann die Näherung von de

Gennes erhalten werden [68], die aus der Elastizitätstheorie folgt. Hier genügt ein pseudoskalarer Parameter, um eine cholesterische Phase zu induzieren.

Der Chiralitätswechselwirkungstensor kann nach Gl. (30) oder (32) mit Hilfe der experimentell in Abhängigkeit der Temperatur bestimmten HTP-Werte $HTP(T)$ und den Koordinaten des Ordnungstensors $g_{ij33}^*(T)$ durch Anwendung einer multiplen Regressionsprozedur bestimmt werden.

3.4 Chiralitätstransfer

Mit der Einführung des Konzepts der vier Ebenen der Chiralität stellt sich die Frage, wie Chiralität von einer Ebene zu einer anderen übertragen werden kann. Von besonderem Interesse ist der intramolekulare Chiralitätstransfer, der die Chiralität der Moleküle (2. Ebene) auf die Chiralität einer flüssigkristallinen Phase (3. Ebene) abbildet, oder umgekehrt. Die Begriffsbildung inter- und intramolekularer Chiralitätstransfer [66, 67] ist in [39] erläutert. Die Frage, wieviel Chiralität ein Molekül besitzt oder übertragen werden kann, ist im Sinne einer extensiven Größe, eines Transports von einer „Menge Chiralität“ von einer Ebene zur anderen, nicht erlaubt. Chiralität ist eine Information, die von der einen Ebene zur anderen übertragen werden kann, ohne daß sie in der ursprünglichen Ebene verlorengeht. Somit sind zwei Aussagen möglich [29, 39]:

1. Die Information „absolute Konfiguration“ einer Ebene wird in eine angrenzende Ebene übertragen und in der „absoluten Konfiguration“ dieser Ebene gespeichert.
2. Die Ergebnisse von Chiralitätsmessungen einer Ebene werden mit den Ergebnissen von Chiralitätsmessungen einer angrenzenden Ebene korreliert. Die Chiralitätsmessungen, die korreliert werden, müssen nicht vom gleichen Typ sein, aber es können nicht alle Chiralitätsmessungen korreliert werden.

Voraussetzung für Aussagen vom Typ 1 ist, daß für jede betrachtete Ebene eine Konvention für die absolute Konfiguration besteht. Das ist für Moleküle und manche flüssigkristalline Phasen gegeben, aber bei weitem nicht für alle Systeme. Prinzipiell können die absolute Konfiguration eines Moleküls und die Helizität einer durch das Molekül induzierten cholesterischen Phase korreliert werden [39].

In Sinne der Aussage 2 können der Cotton-Effekt (CE) des Moleküls (Ebene 2) und der CE der durch das Molekül induzierten cholesterischen Phase (Ebene 3), der i.a. um Größenordnungen größer ist, diskutiert werden. Der CE des Moleküls der verschiedenen Absorptionsbanden hängt vom Typ des Übergangs und der Umgebung des Chromophors ab. Der CE der cholesterischen Phase (LCICD; Liquid Crystal Induced CD) wird durch die suprastrukturelle Chiralität in der Umgebung des Moleküls bestimmt. Daher können die CE's der verschiedenen Ebenen nur in speziellen Fällen verglichen und korreliert werden. Der LCICD [69, 70] ist ein Beispiel für den Chiralitätstransfer von der 3. zur 2. Ebene.

4. Experimentelles

4.1 Die untersuchten Verbindungen

Die TADDOLe *TR,R-3*, *TS,S-4*, *TR,R-5* - *TR,R-8*, *TR,R-56*, *TR,R-58*, *TR,R-60*, *TR,R-61* und *TR,R-63* (Abb. 7 und 8) und die Binaphthyle *BR-1* - *BR-11* (Abb. 9) wurden im Rahmen dieser und anderer Arbeiten [28, 8, 9, 23] als Dotierstoffe bei der chiralen Induktion und mit Hilfe der CD- und ACD-, sowie der UV- und polarisierten UV-Spektroskopie untersucht. Als flüssigkristalline Wirtsphasen fungierten die Flüssigkristalle ZLI-1695 und K-15 (Abb. 6) bei den Messungen der HTP und ZLI-1695 bei der Spektroskopie.

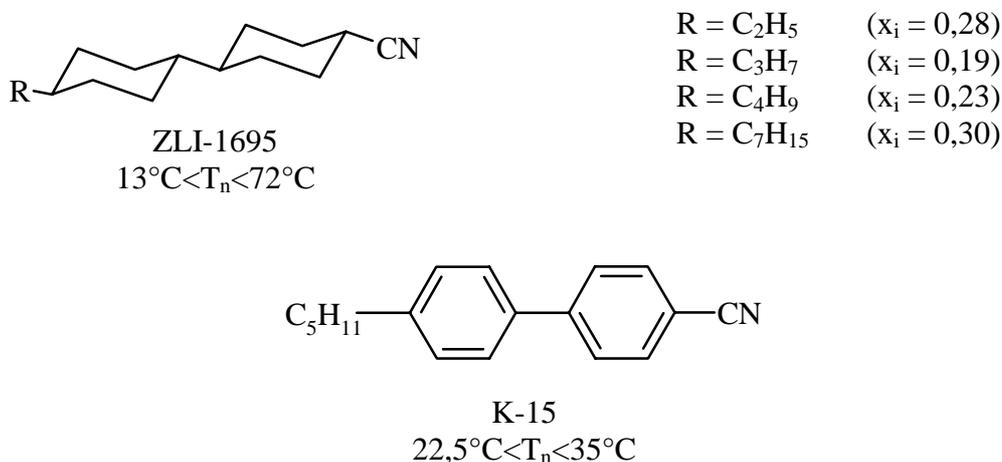


Abb. 6. Die Strukturformeln der Flüssigkristalle ZLI-1695 und K-15, deren nematischer Bereich T_n , sowie die Zusammensetzung der Flüssigkristallmischung ZLI-1695.

ZLI-1695 ist von Merck, Darmstadt, erworben. Für spektroskopische Messungen unter 250 nm wurden die Bestandteile der Flüssigkristallmischung gereinigt und gemischt [71]. K-15 wurde von BDH, Poole, England gekauft.

4.1.1 TADDOLe

Die Messungen der HTP aller TADDOLe in verschiedenen flüssigkristallinen Wirtsphasen, wie auch die Messung der CD-Spektren und UV-Spektren in Acetonitril vieler TADDOLe und die Messung der CD-Spektren und UV- und polarisierten UV-Spektren in ZLI-1695 von einigen TADDOLen wurden im Rahmen der Dissertation von B. Weiß [28] durchgeführt. Die ACD-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen *TR,R-5* - *TR,R-7*, *TR,R-56*,

TR,R-58, und *TR,R-63* in ZLI-1695 geschahen im Rahmen dieser Arbeit. Die ACD-Messung von *TS,S-4* wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Enantiomer *TR,R-4* wiederholt, da sich ein sehr ungewöhnlicher Effekt ergab, die Verbindungen *TR,R-3*, *TR,R-8*, *TR,R-60* und *TR,R-61*, deren ACD-Spektren auch von B. Weiß [28] gemessen wurden, werden hier neu ausgewertet aufgeführt, da sie im Vergleich zu den anderen Verbindungen benötigt werden. Die Verbindung *TR,R-3* ist von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz, gekauft, die Verbindung *TS,S-4* wurden von B. Weiß synthetisiert [28]. Die anderen hier diskutierten TADDOLe wurden freundlicherweise von Prof. D. Seebach und A. Beck, ETH Zürich, Schweiz, zur Verfügung gestellt.

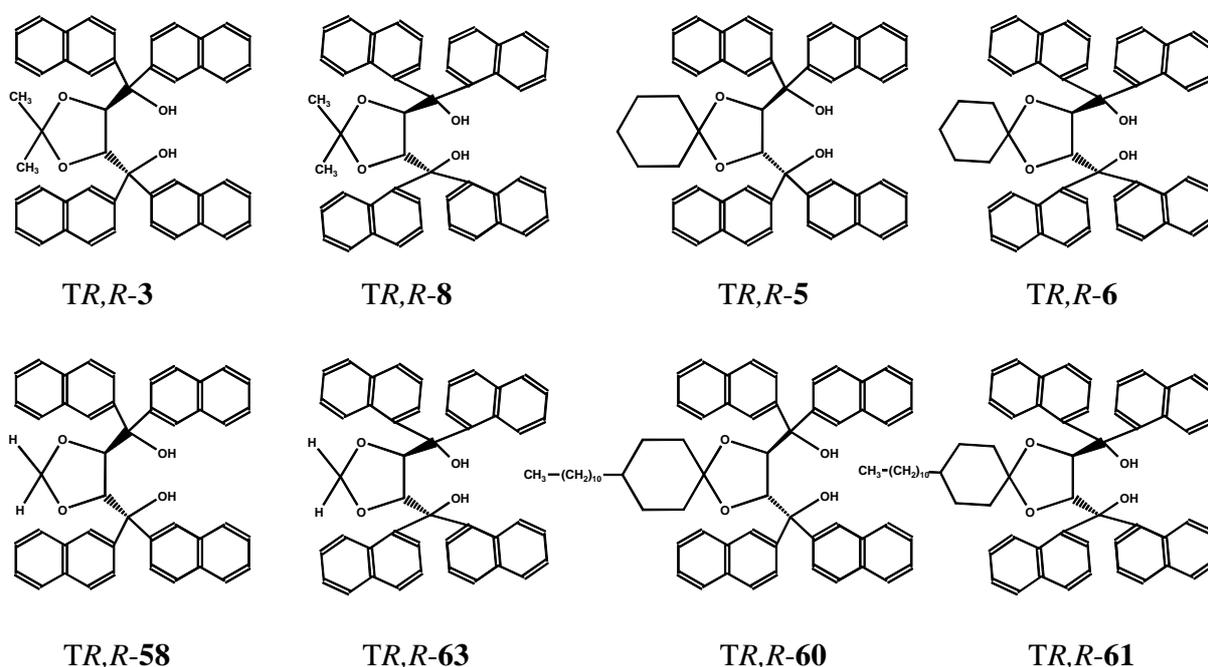


Abb. 7. Die Strukturformeln der untersuchten 1-Naphthyl- und 2-Naphthyl-TADDOLe mit verschiedenen Substituenten im Acetalbereich.

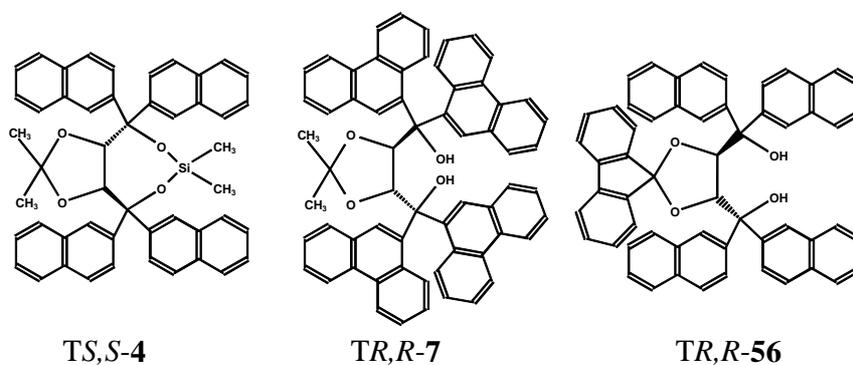


Abb. 8. Die Strukturformeln der untersuchten TADDOLe *TS,S-4*, *TR,R-7* und *TR,R-56*.

Die Molenbrüche, mit denen die Messungen durchgeführt wurden, sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Schichtdicke bei den spektroskopischen Messungen betrug immer ca. 100 μm . Durch Vergleich des CD-Spektrums gemessen in der Meßzelle für die ACD-Messungen mit dem CD-Spektrum in einer Küvette mit bekannter Schichtdicke kann die Schichtdicke in der Meßzelle für die ACD-Messungen exakt berechnet werden.

Tab. 1. Molenbrüche x_i der TADDOLe **TS,S-4**, **TR,R-5** - **TR,R-7**, **TR,R-56**, **TR,R-58**, und **TR,R-63**, mit denen die CD- und ACD-Messungen in ZLI-1695 durchgeführt wurden.

	x_i CD / ACD
TS,S-4	0,0001
TR,R-5	0,0001
TR,R-6	0,0001
TR,R-7	0,0002
TR,R-56	0,0001
TR,R-58	0,0002
TR,R-63	0,0002

4.1.2 Binaphthyle

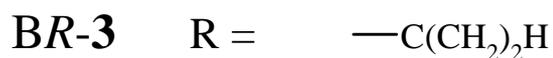
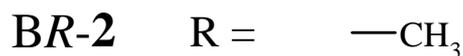
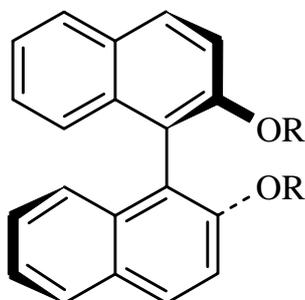
Die Messungen der HTP der Binaphthyle **BR-1** - **BR-7**, wie auch die Messung der CD-Spektren und UV- und polarisierten UV-Spektren in ZLI-1695 wurden im Rahmen der Dissertation von O. Türk [8] durchgeführt. Die HTP-Messungen der Verbindungen **BR-1**, **BR-3** - **BR-11** in K-15 und von **BR-11** in ZLI-1695, wie auch die ACD-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **BR-1**, **BR-3**, **BR-5** - **BR-7** und **BR-11** in ZLI-1695 geschahen im Rahmen dieser Arbeit.

Die Verbindung **BR-1** ist von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz, gekauft, die Verbindungen **BR-2** - **BR-7** wurden von O. Türk synthetisiert [8]. **BR-8** - **BR-10** wurden freundlicherweise von K. Seifert, Universität Bayreuth, **BR-11** von K. Chong, Seoul, Korea, zur Verfügung gestellt. ZLI-1695 ist von Merck, Darmstadt, erworben. Für spektroskopische Messungen unter 250 nm wurden die Bestandteile der Flüssigkristallmischung gereinigt und gemischt [71]. K-15 wurde von BDH, Poole, England gekauft.

Die Molenbrüche, mit denen die Messungen durchgeführt wurden sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Schichtdicke bei den spektroskopischen Messungen betrug immer ca. 100 μm . Durch Vergleich des CD-Spektrums gemessen in der Meßzelle für die ACD-Messungen mit dem CD-Spektrum in einer Küvette mit bekannter Schichtdicke kann die Schichtdicke in der

Meßzelle für die ACD-Messungen exakt berechnet werden. Der Krümmungsradius der bei den HTP-Messungen verwendeten Linsen ist bei den Messungen angegeben.

Unverbrückte Binaphthole



Verbrückte Binaphthyle

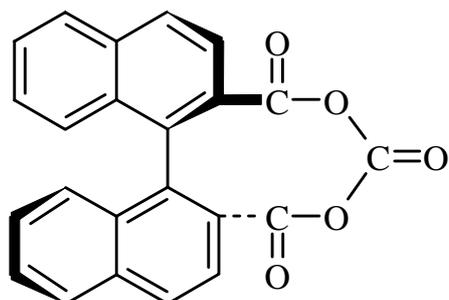
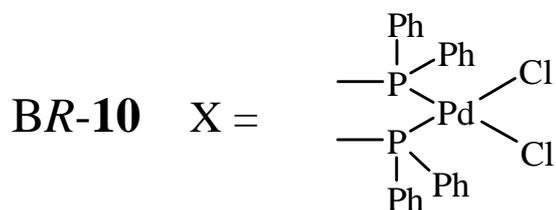
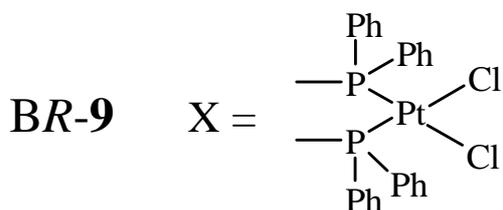
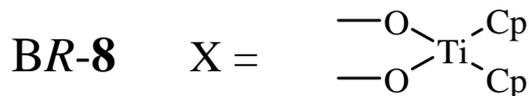
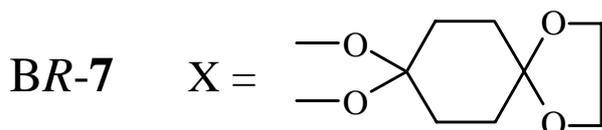
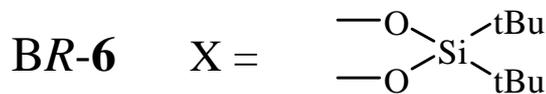
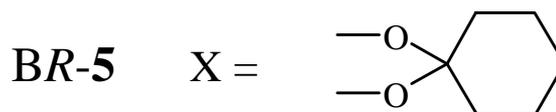
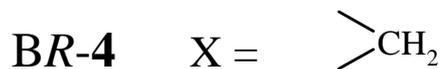
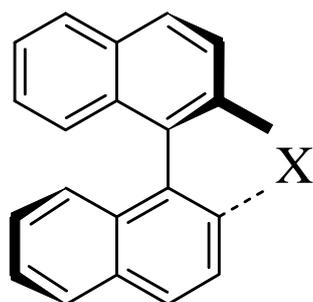


Abb. 9. Die Strukturformeln der untersuchten Binaphthyle BR-1 - BR-11.

Tab. 2. Molenbrüche x_i der Binaphthyle BR-1 - BR-11, mit denen die CD-, ACD-, UV- und polarisierten UV-Messungen in ZLI-1695 und die HTP-Messungen in ZLI-1695 und K-15 durchgeführt wurden.

	x_i CD / ACD (1B_b -Bande)	x_i HTP in ZLI-1695	x_i HTP in K-15
BR-1	0,0003	0,004 - 0,009	0,005
BR-2	--	0,002	0,004
BR-3	0,0002	0,013	0,007 - 0,004
BR-4	--	0,002 - 0,003	0,0009
BR-5	0,0003	0,001 - 0,003	0,0007
BR-6	0,0003	0,001 - 0,002	0,0005
BR-7	0,0003	0,001 - 0,002	0,0006
BR-8	--	--	0,001
BR-9	--	--	0,002
BR-10	--	--	0,003 - 0,007
BR-11	0,0003*	0,0006	0,0006 - 0,0007

* Die UV- und polarisierten UV-Spektren wurden mit einem Molenbruch $x_i = 0,002$ gemessen.

4.2 Die Meßtechnik

Die Probenpräparation, die Meßzellen, die Durchführung der Meßserien und die Datenerfassung und -auswertung bei der CD-, ACD-, UV- und polarisierten UV-Spektroskopie sind ausführlich bei J. Brechtel [72] beschrieben. Einen Überblick liefert auch [50]. In [72] werden auch die Fehler bei den Messungen diskutiert.

Die Probenpräparation, die Meßzelle, die Durchführung der Meßserien und die Datenerfassung und -auswertung bei den HTP-Messungen sind bei H. Brüning [73] beschrieben.

5. Der ACD als Chiralitätsmessung an anisotropen TADDOL-Gast/Wirtssystemen

5.1 Die ACD-Spektren der TADDOLe

Für die TADDOLe *TR,R-4*, *TR,R-5* - *TR,R-7*, *TR,R-56*, *TR,R-58*, und *TR,R-63* wurden im Rahmen dieser Arbeit je eine ACD-Messungen in ZLI-1695 durchgeführt. Die ACD-Messungen der TADDOLe *TR,R-3*, *TS,S-4*, *TR,R-8*, *TR,R-60* und *TR,R-61* wurden von B. Weiß [28] durchgeführt und hier neu ausgewertet. Die ACD-Messung der Verbindung *TS,S-4* wurde im Rahmen dieser Arbeit mit den Enantiomer *TR,R-4* wiederholt, da sich ein sehr ungewöhnlicher Effekt ergab.

Der Klärpunkt wurde nur für die Gast/Wirtssysteme von *TR,R-4* und *TR,R-7* dadurch bestimmt, daß zusätzlich zu den Meßtemperaturen, die zwischen 28 und 68°C liegen, bei 70,5 und 71°C, bzw. bei 70, 71 und 72°C Spektren gemessen wurden. Als Klärpunkt wird die Temperatur angenommen, die zwischen der letzten anisotropen und der ersten isotropen Meßtemperatur liegt. Bei dem Gast/Wirtssystem von *TR,R-4* liegt der Klärpunkt bei 70,75°C und von *TR,R-7* bei 71,5°C.

Von den ACD-Spektren der Gast/Wirtssysteme der TADDOLe wurden die Baselines der anisotropen Wirtsphase, die bei entsprechenden Winkelstellungen und Temperaturen gemessen wurden, abgezogen.

Der Meßfehler müßte aus der Abweichung unabhängiger Messungen bei einer Temperatur, die ihrerseits aus der Differenz des Mittelwertes von 6 Winkelstellungen des Gast/Wirtsystems und 6 Winkelstellungen der reinen Wirtsphase bestehen, berechnet werden, was hier nicht möglich ist, da nur je eine Messung vorliegt. Die Abweichungen der Differenzen der 6 Winkelstellungen bei einer Temperatur geben jedoch ein Maß für die Güte der Probenpräparation an, d.h. für die Größe des linearen Dichroismus (LD) und der linearen Doppelbrechung (LB), die durch Fehler bei der Probenpräparation entstehen.

5.1.1 TR,R-3

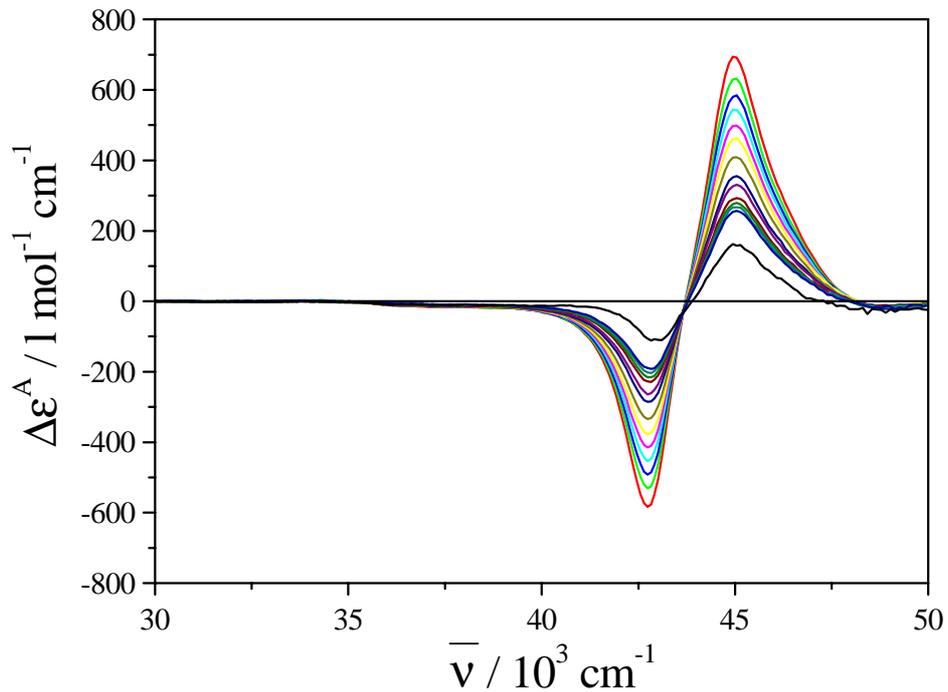


Abb. 10. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 33 (—), 38 (—), 48 (—), 53 (—), 58 (—), 63 (—), 65 (—), 68 (—), 69 (—), 69,5 (—), 70 (—); 1. Messung.

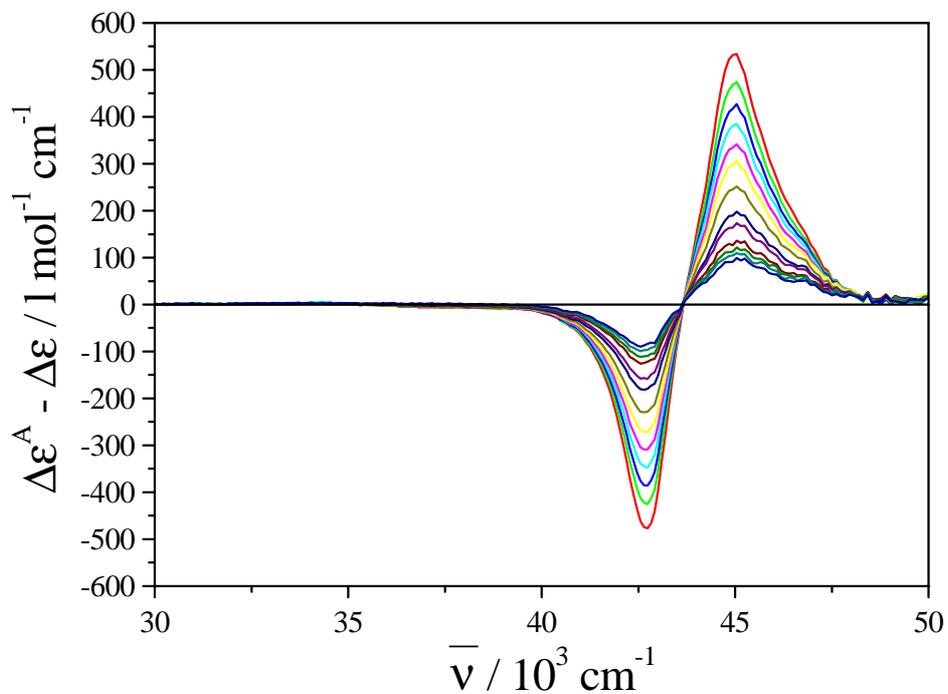


Abb. 11. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 33 (—), 38 (—), 48 (—), 53 (—), 58 (—), 63 (—), 65 (—), 68 (—), 69 (—), 69,5 (—), 70 (—); 1. Messung.

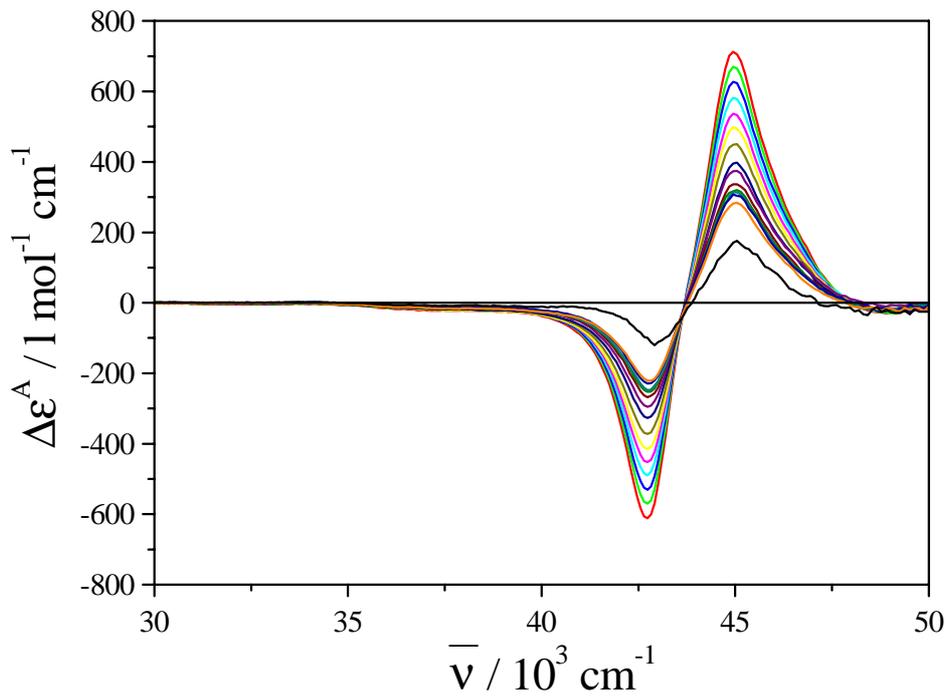


Abb. 12. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 33 (—), 38 (—), 48 (—), 53 (—), 58 (—), 63 (—), 65 (—), 68 (—), 69 (—), 69,5 (—), 70 (—), 70,5 (—); 2. Messung.

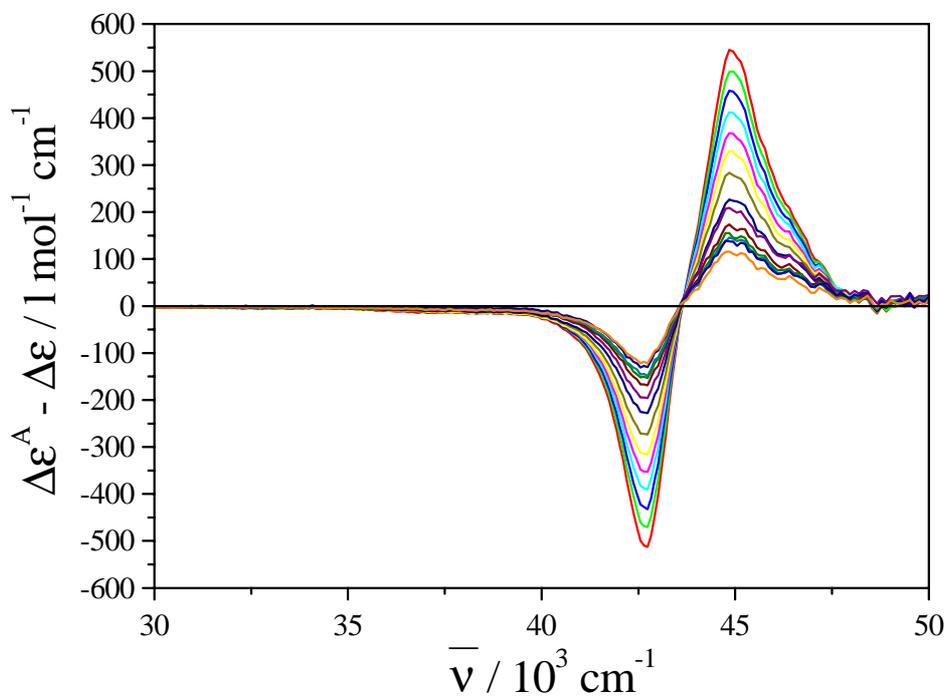


Abb. 13. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 33 (—), 38 (—), 48 (—), 53 (—), 58 (—), 63 (—), 65 (—), 68 (—), 69 (—), 69,5 (—), 70 (—), 70,5 (—); 2. Messung.

5.1.2 TR,R-4

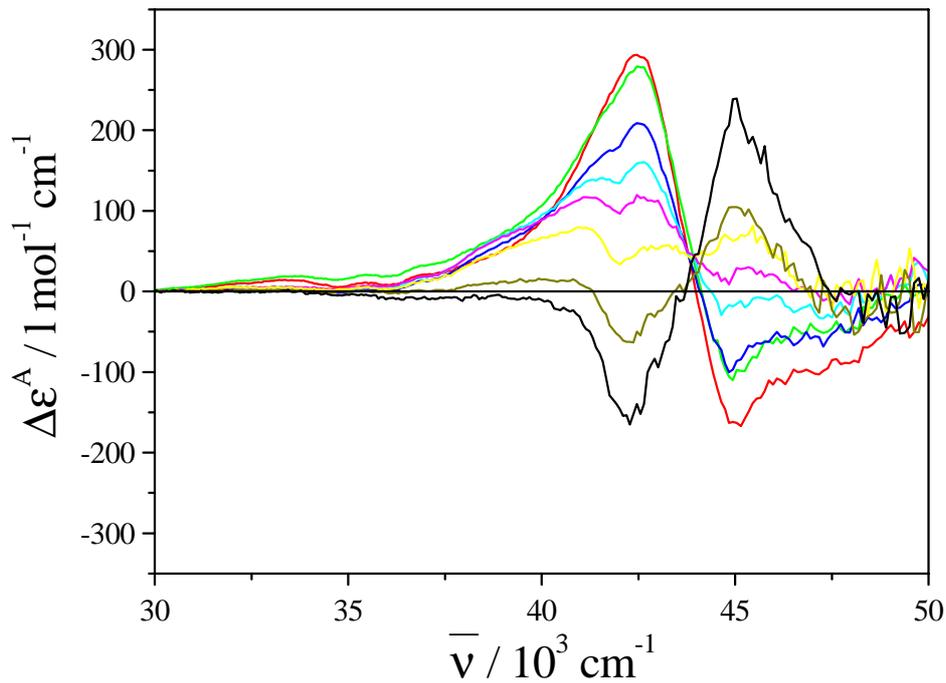


Abb. 14. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-4 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70,5 (—), 71 (—); Messung des *R,R*-Enantiomers.

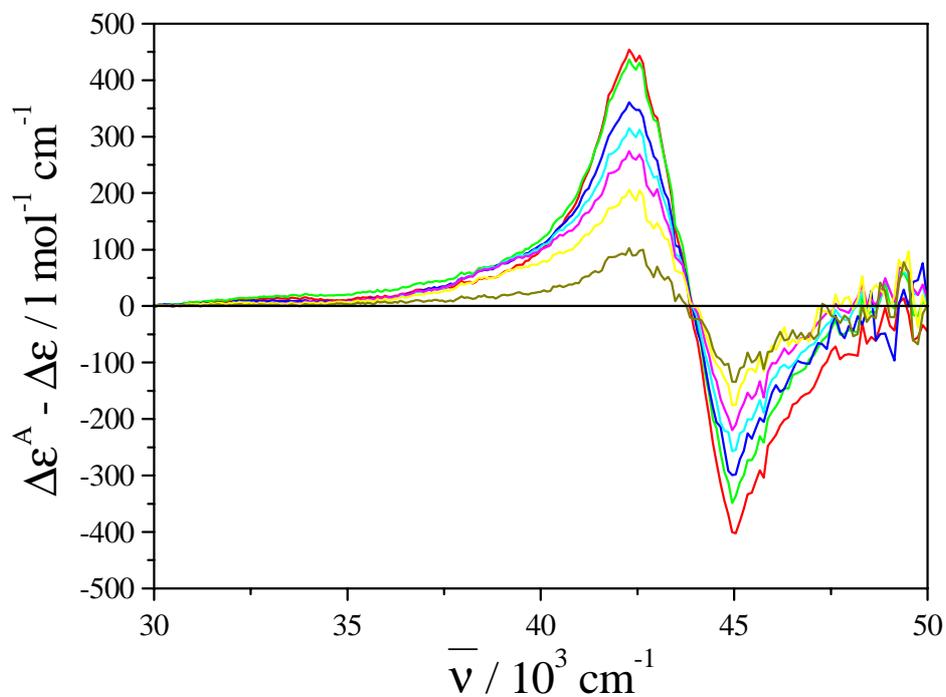


Abb. 15. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-4 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70,5 (—), 71 (—); Messung des *R,R*-Enantiomers.

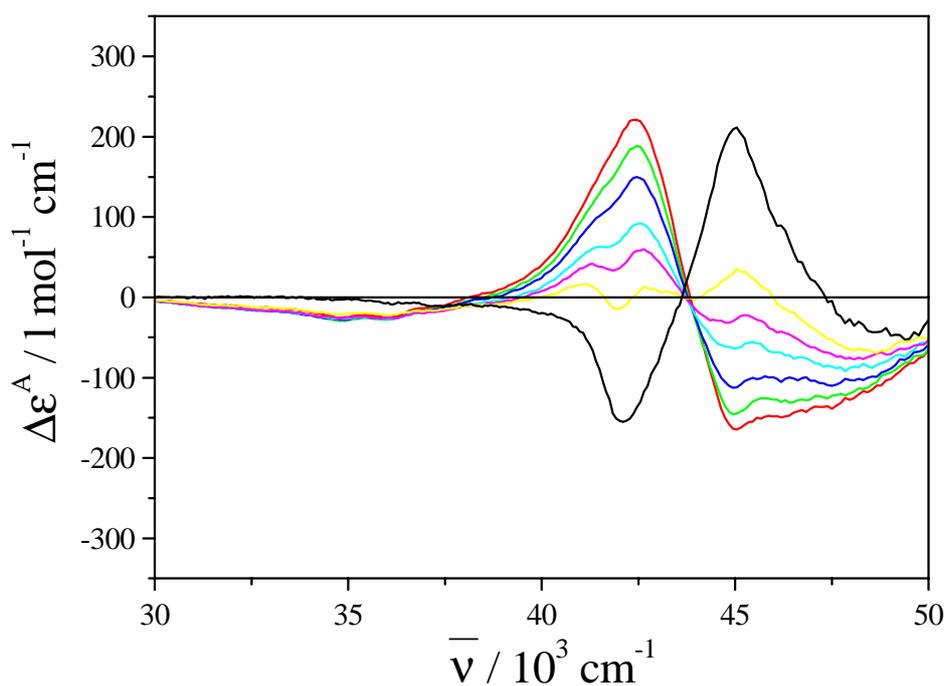


Abb. 16. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-4 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—); 1. Messung des S,S-Enantiomers.

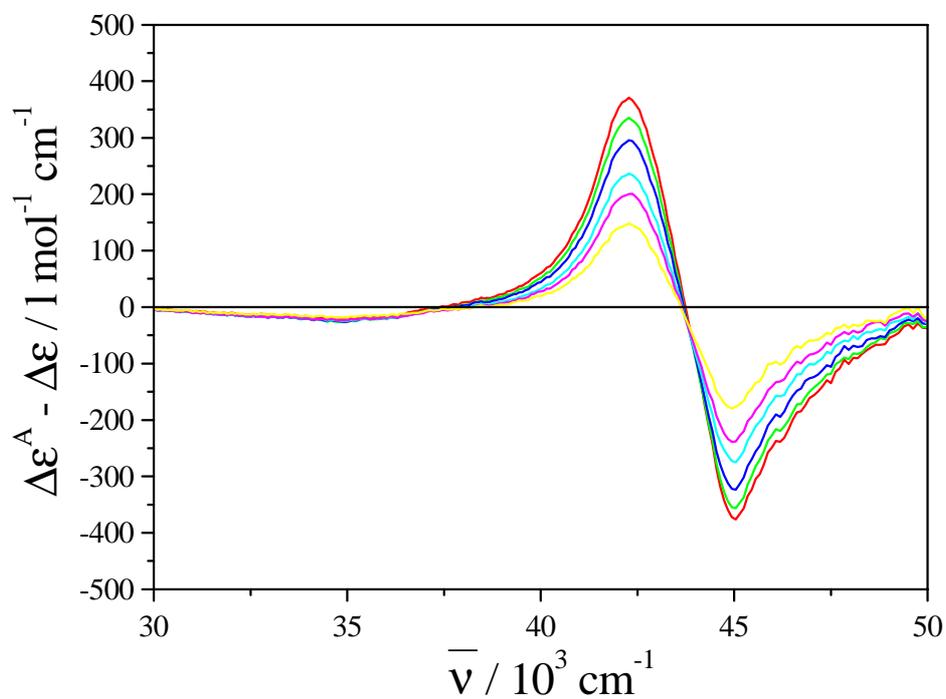


Abb. 17. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-4 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—); 1. Messung des S,S-Enantiomers.

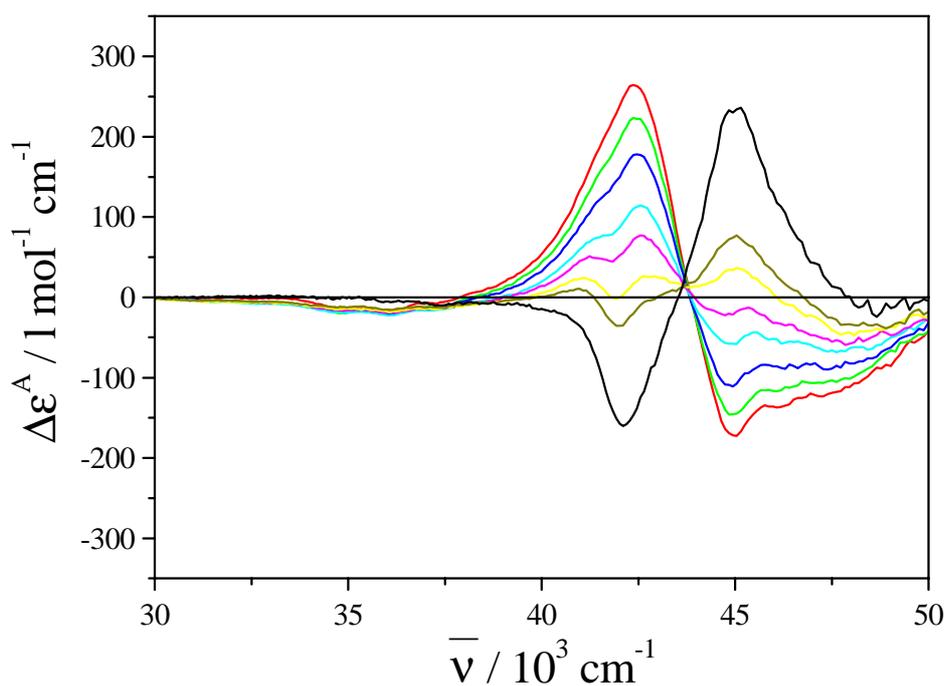


Abb. 18. Der CD $\Delta\varepsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\varepsilon^A$ des TADDOLs TR,R-4 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 2. Messung des S,S-Enantiomers.

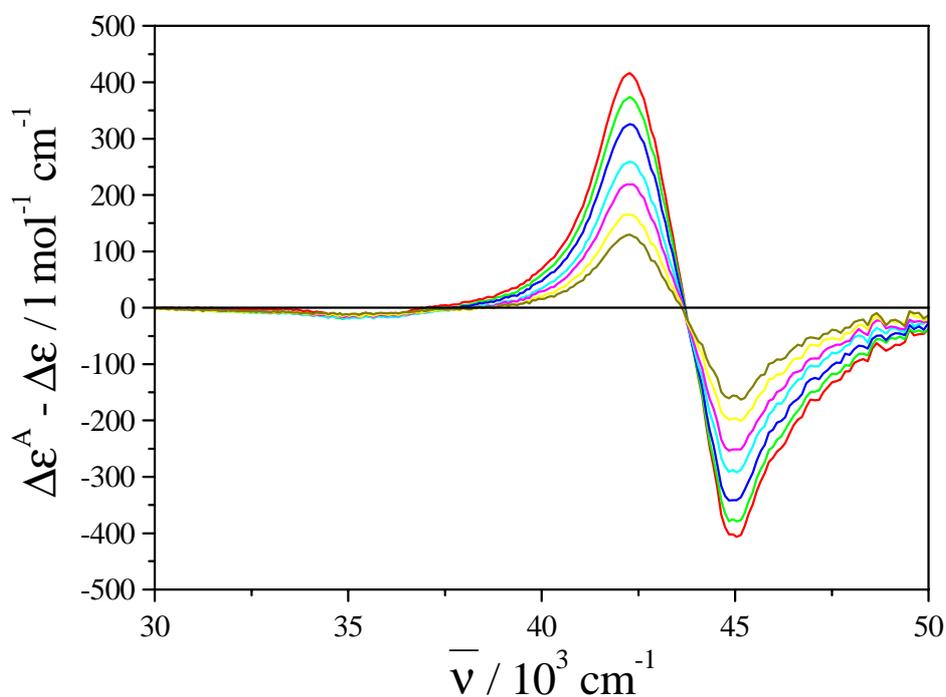


Abb. 19. Die Differenz $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon^A$ des TADDOLs TR,R-4 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 2. Messung des S,S-Enantiomers.

5.1.3 TR,R-5

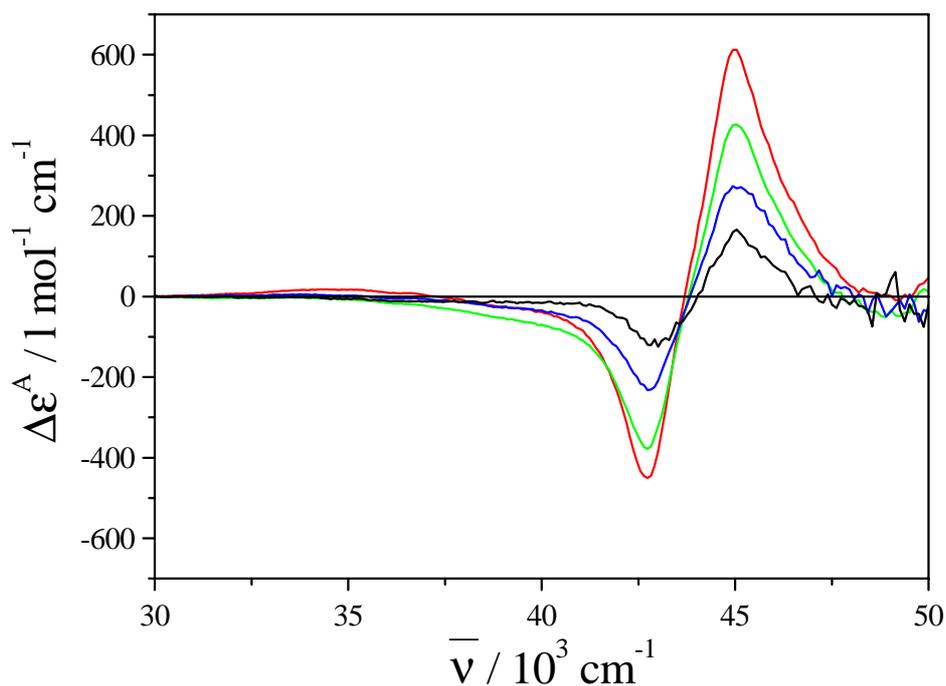


Abb. 20. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-5 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

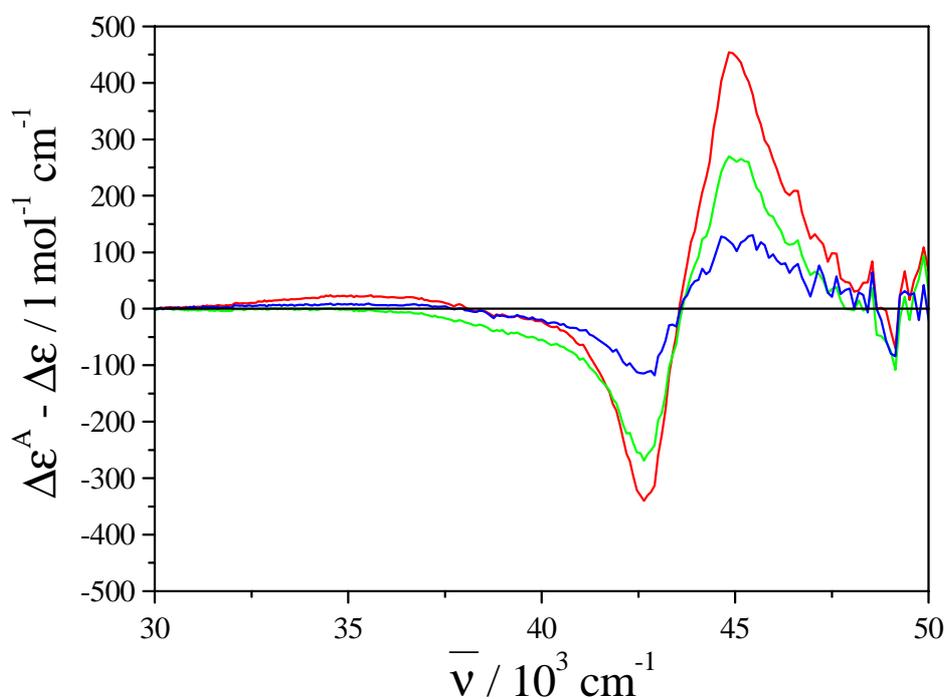


Abb. 21. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-5 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

5.1.4 TR,R-6

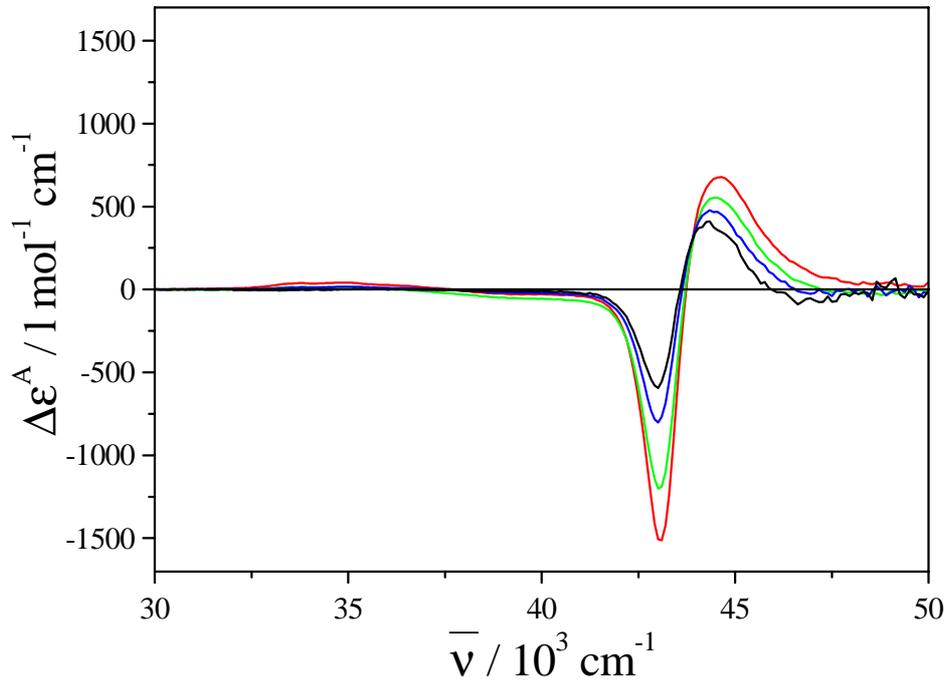


Abb. 22. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

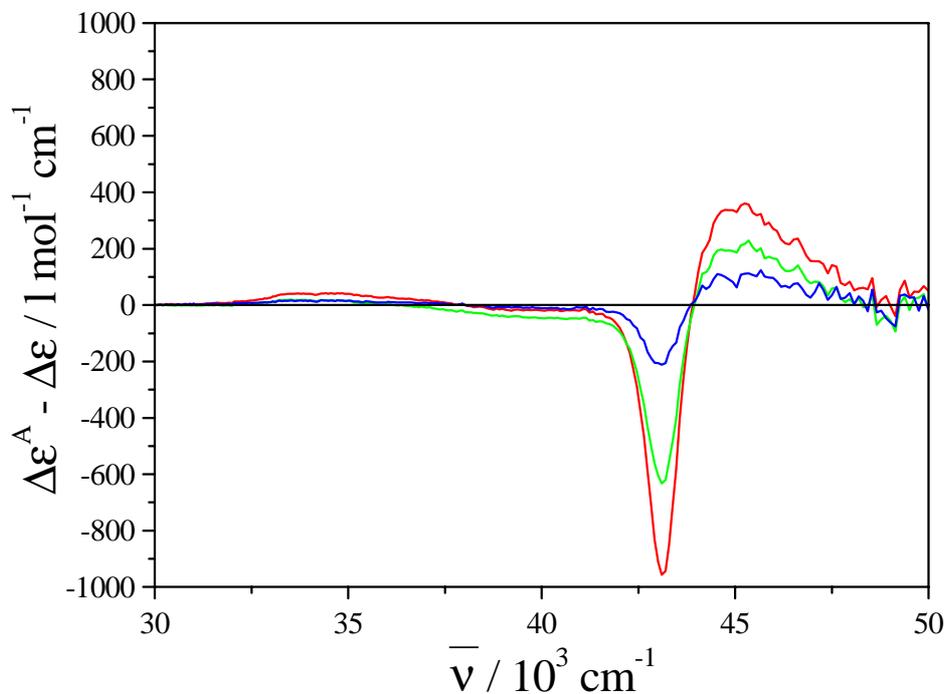


Abb. 23. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

5.1.5 TR,R-7

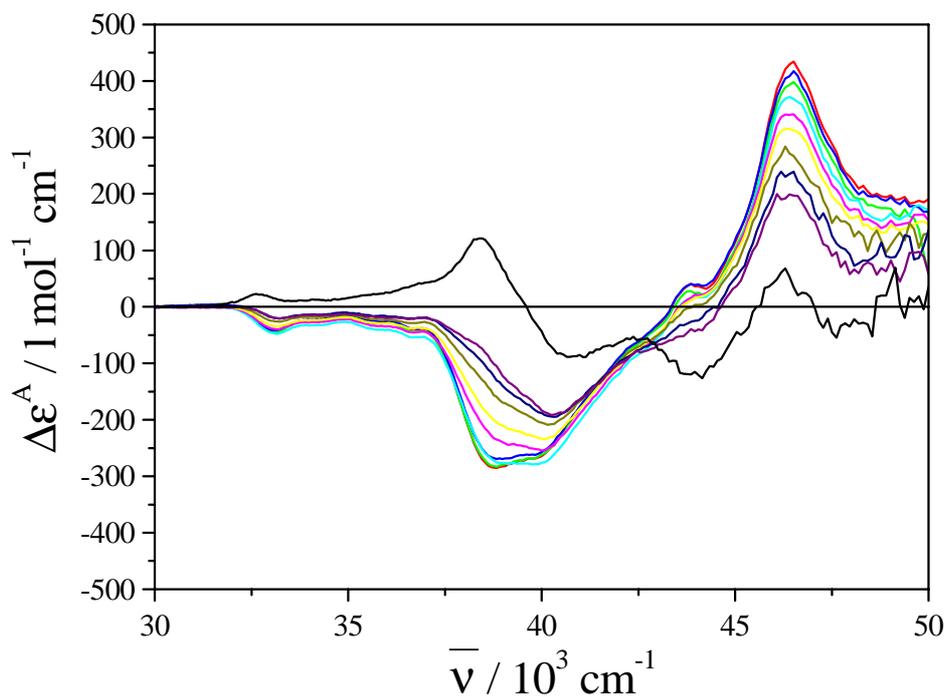


Abb. 24. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-7 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—).

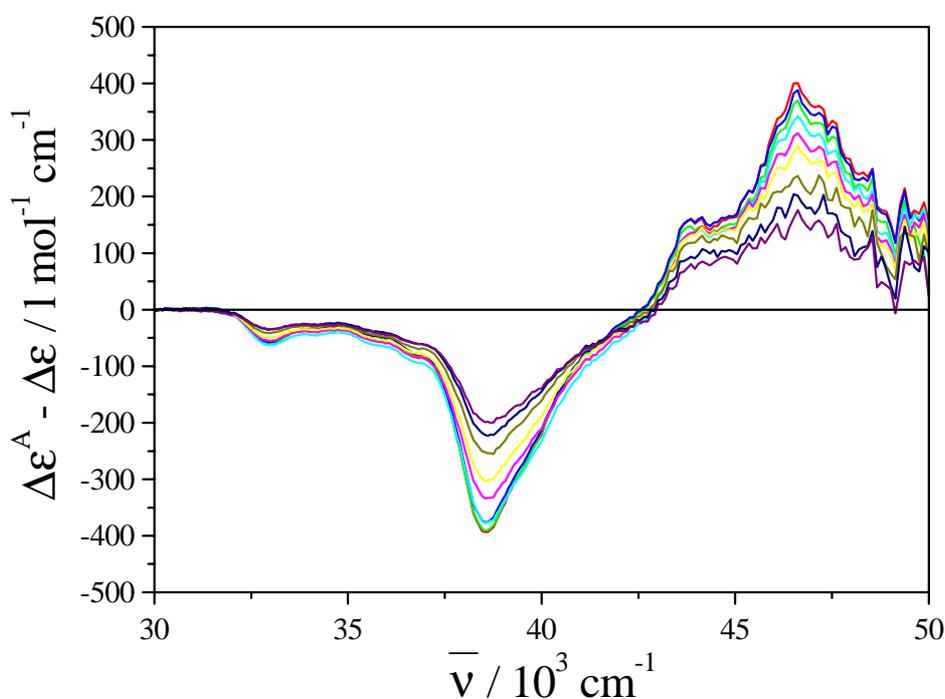


Abb. 25. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-7 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—).

5.1.6 TR,R-8

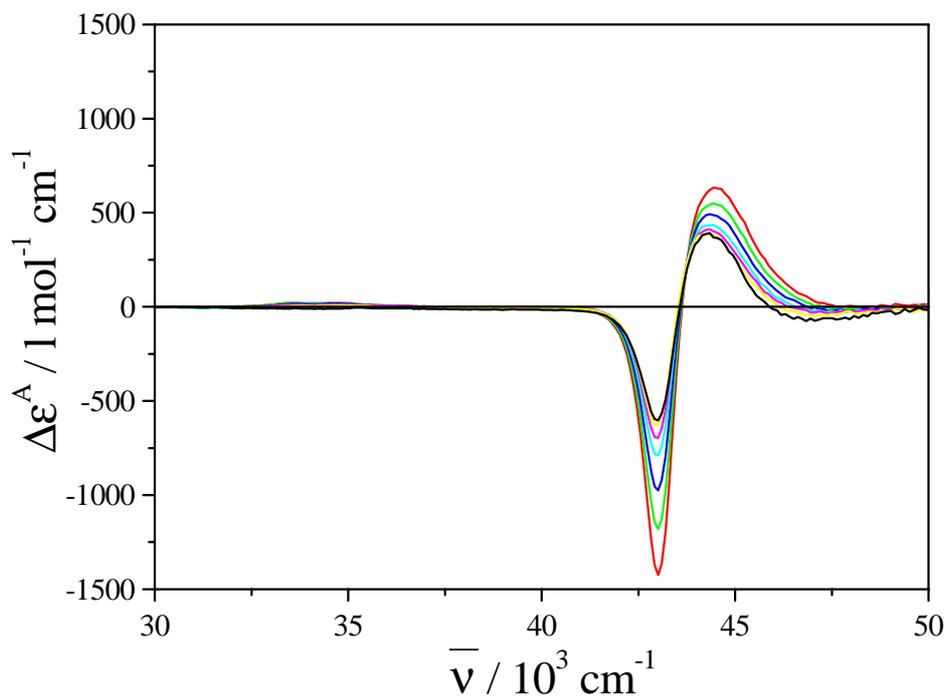


Abb. 26. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-8 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—); 1. Messung.

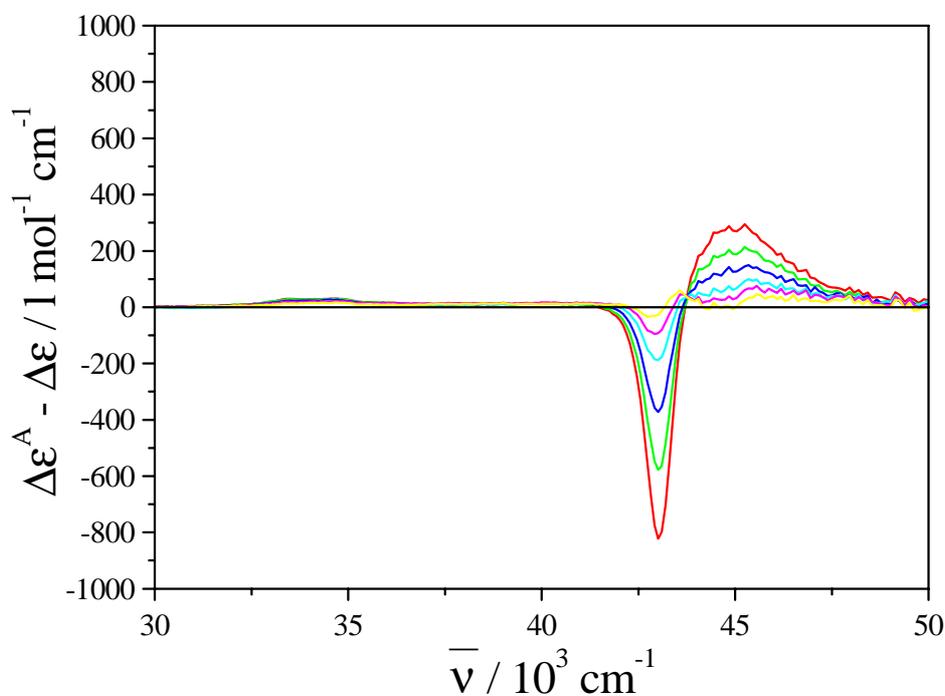


Abb. 27. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-8 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—); 1. Messung.

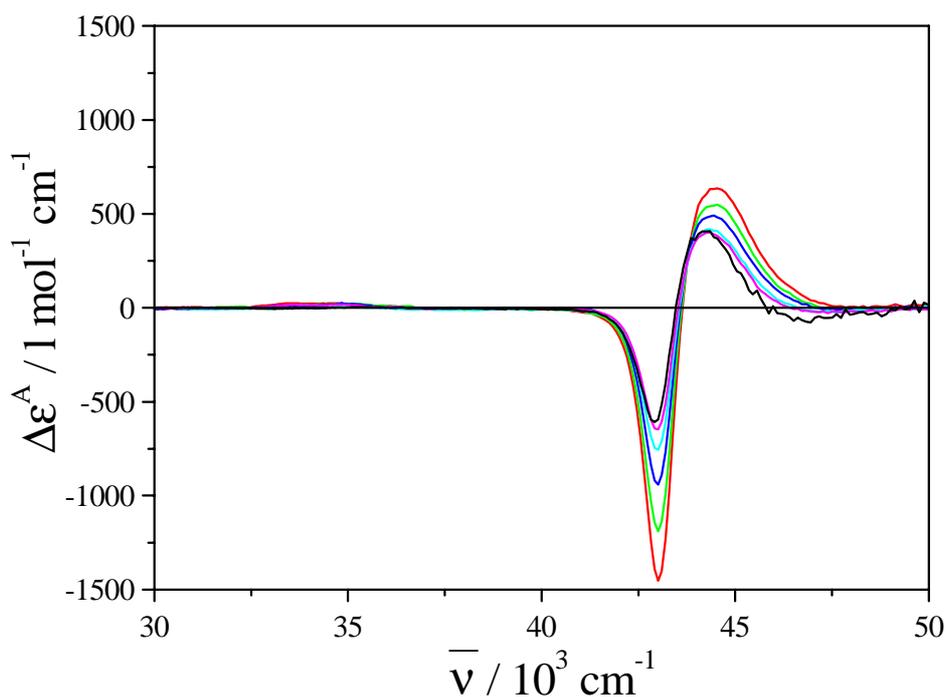


Abb. 28. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-8 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—); 2. Messung.

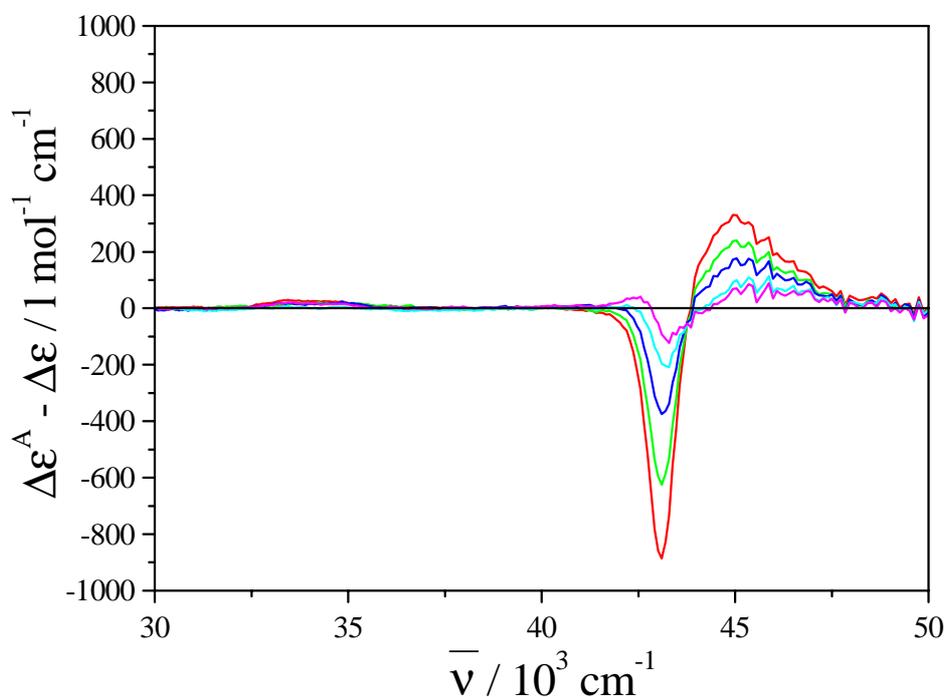


Abb. 29. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-8 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—); 2. Messung.

5.1.7 TR,R-56

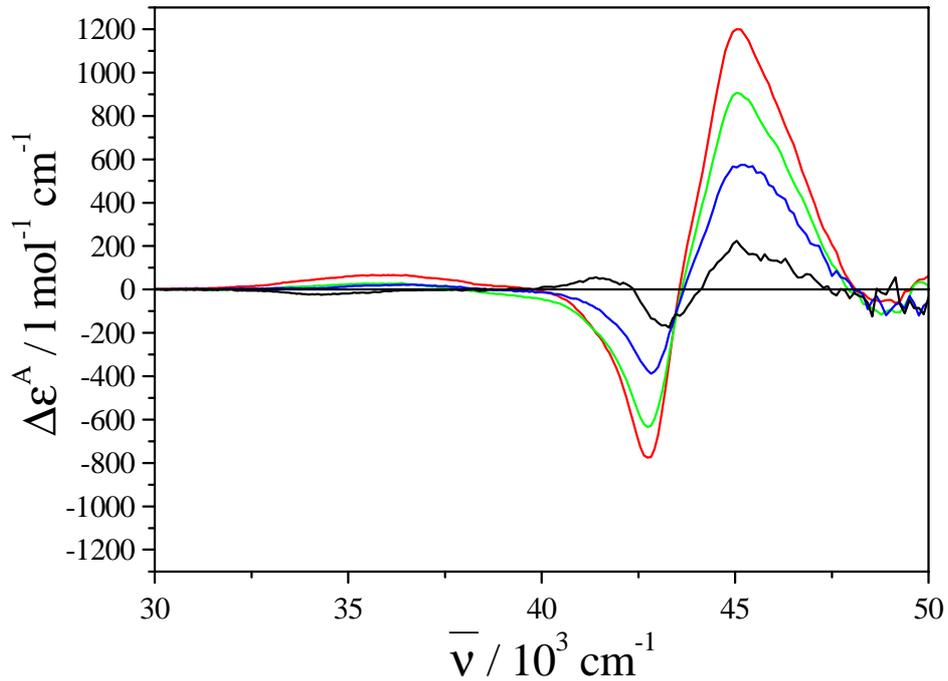


Abb. 30. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-56 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

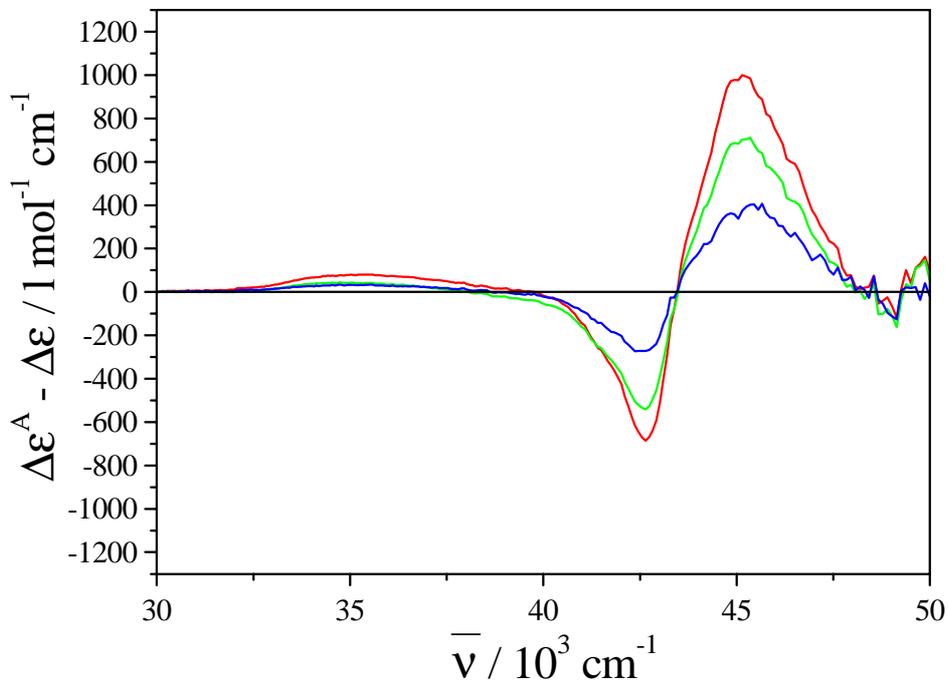


Abb. 31. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-56 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

5.1.8 TR,R-58

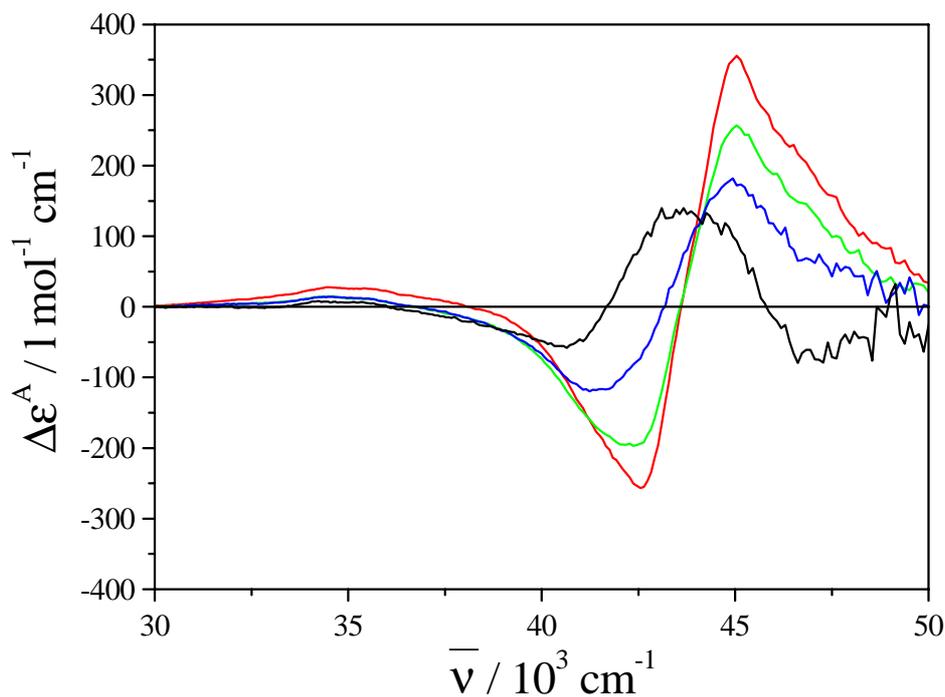


Abb. 32. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-58 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

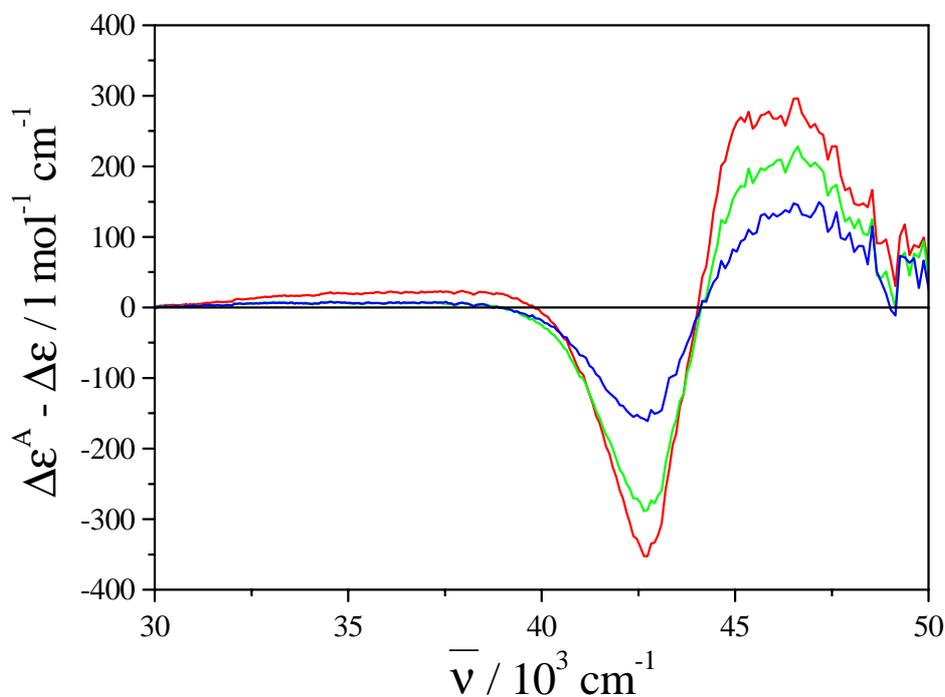


Abb. 33. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-58 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

5.1.9 TR,R-60

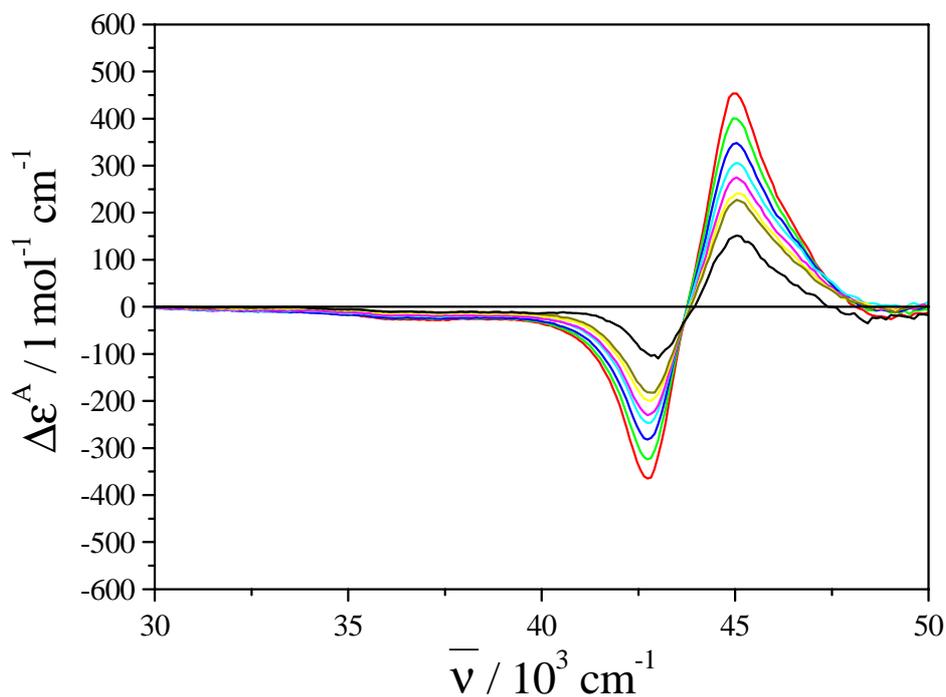


Abb. 34. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-60 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 1. Messung.

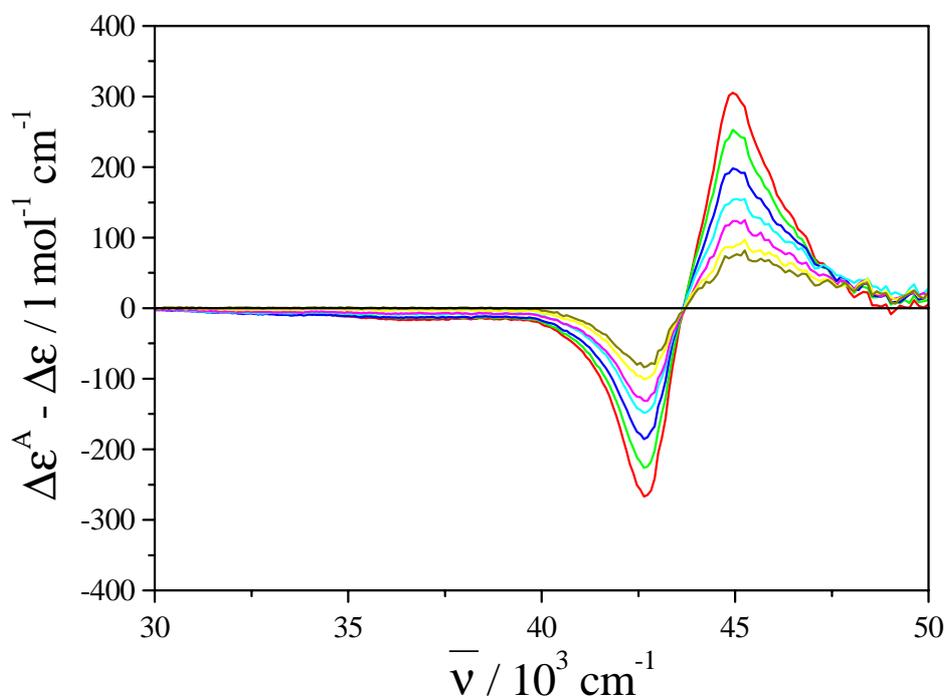


Abb. 35. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-60 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 1. Messung.

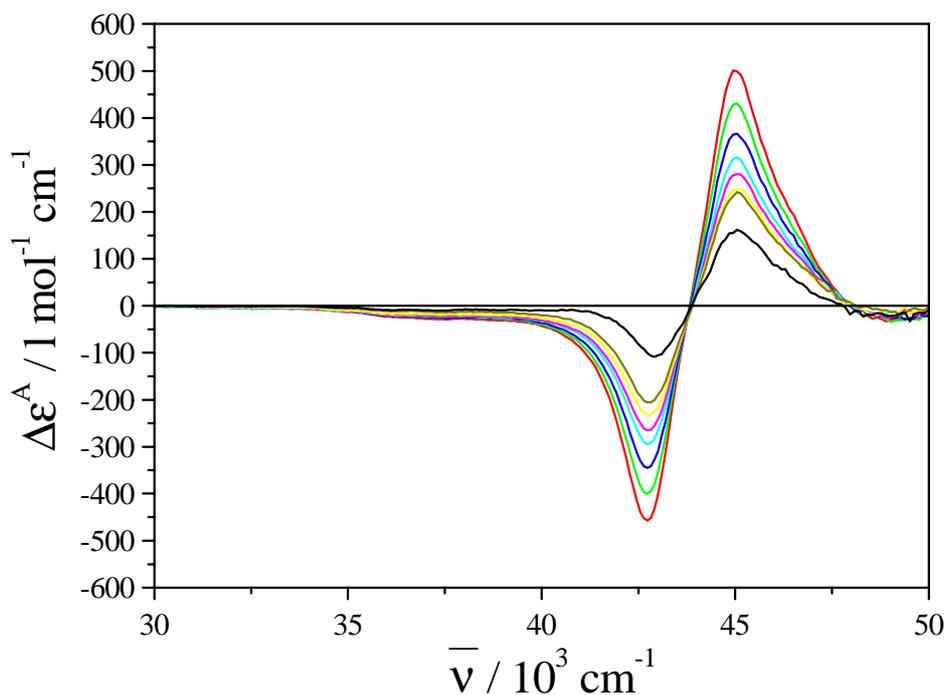


Abb. 36. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-60 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 2. Messung.

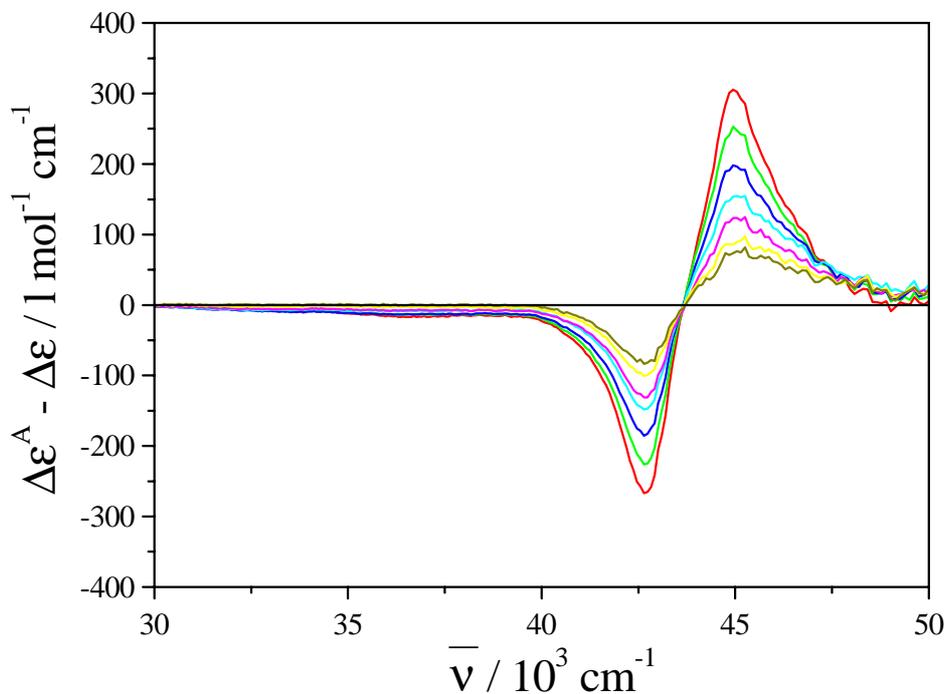


Abb. 37. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-60 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 2. Messung.

5.1.10 TR,R-61

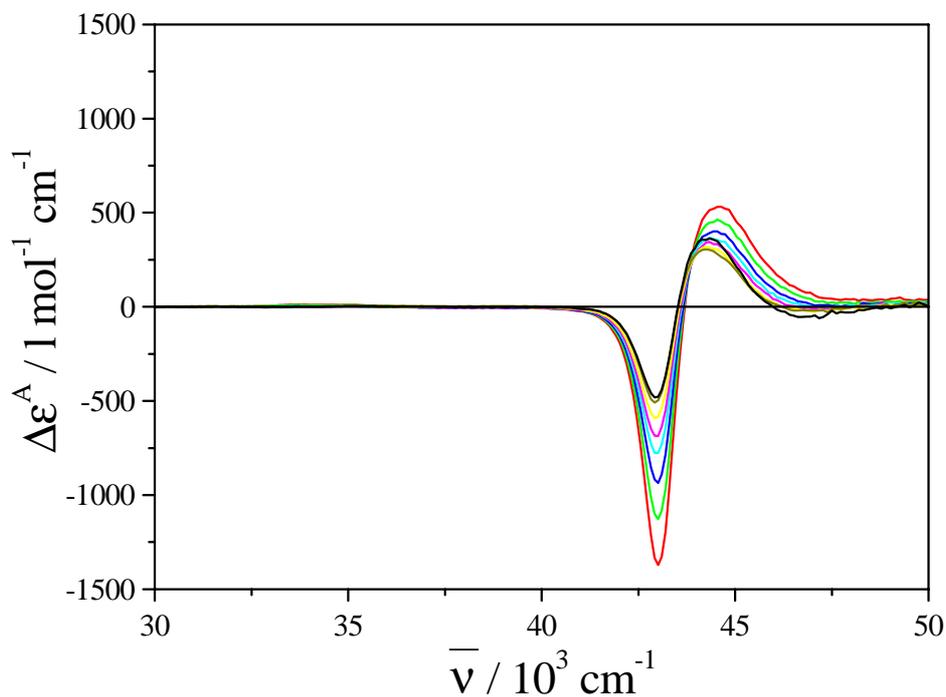


Abb. 38. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-61 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 1. Messung.

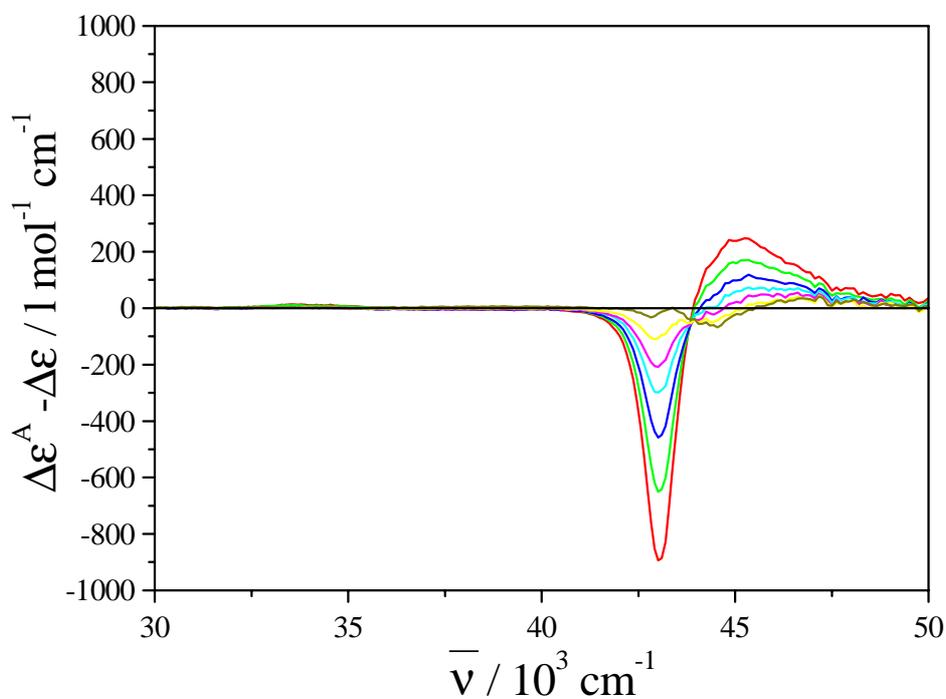


Abb. 39. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-61 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 1. Messung.

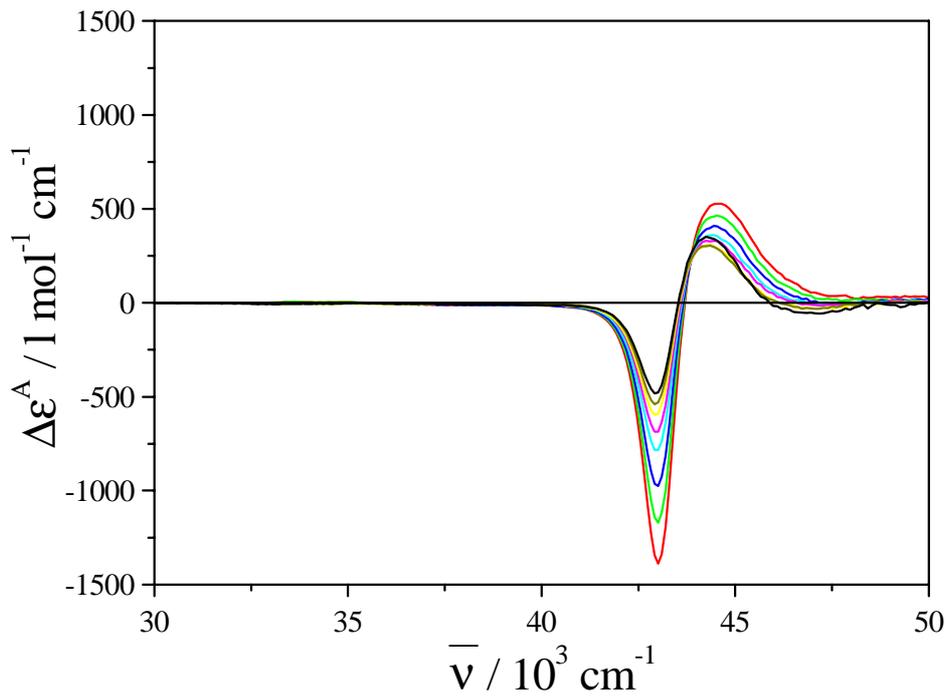


Abb. 40. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs **TR,R-61** in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 2. Messung.

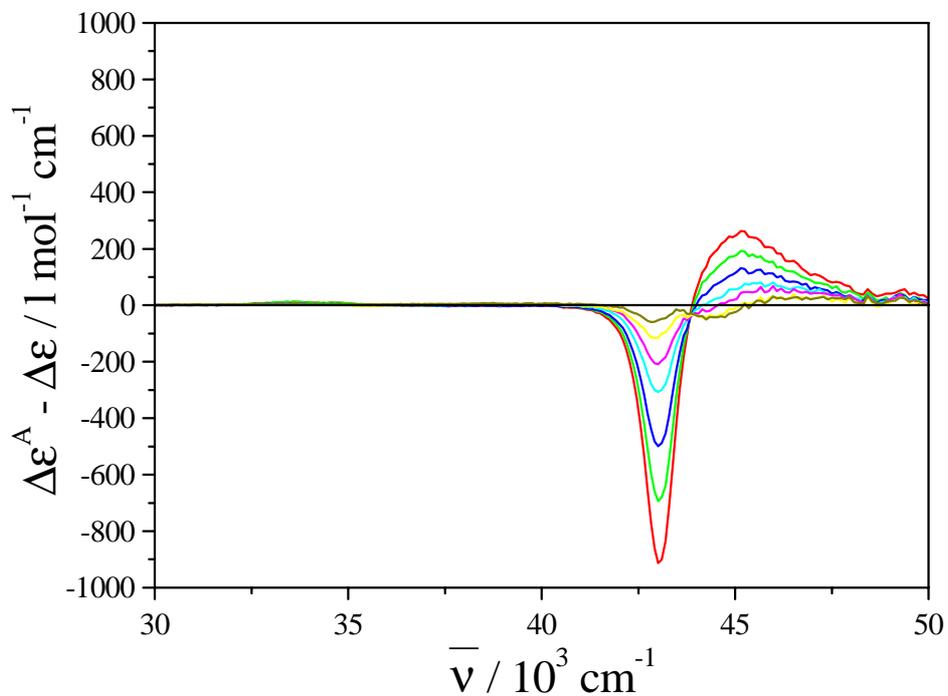


Abb. 41. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs **TR,R-61** in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 38 (—), 48 (—), 58 (—), 63 (—), 68 (—), 70 (—); 2. Messung.

5.1.11 TR,R-63

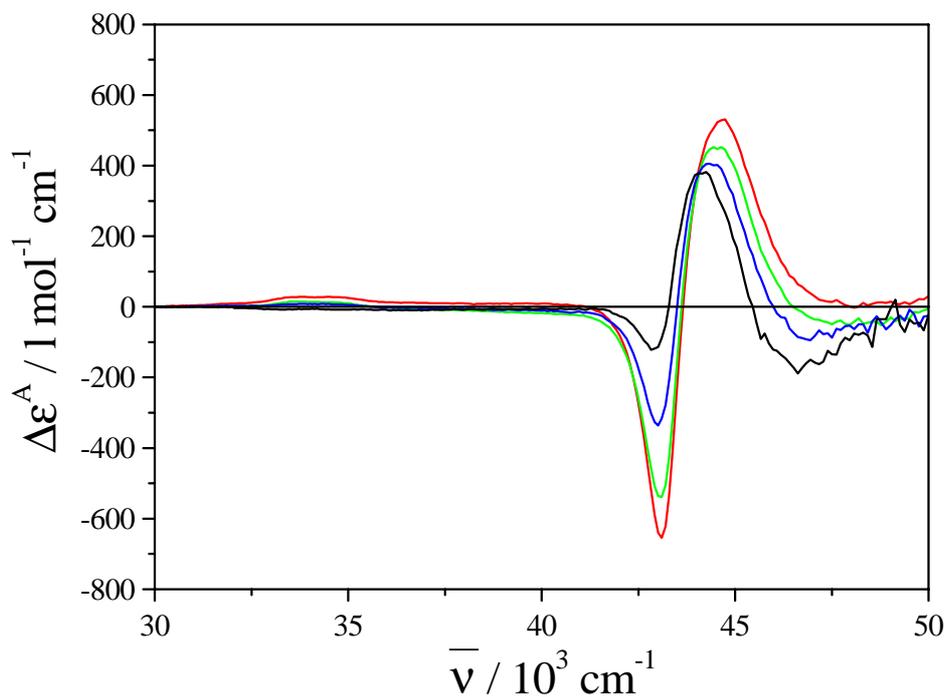


Abb. 42. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-63 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

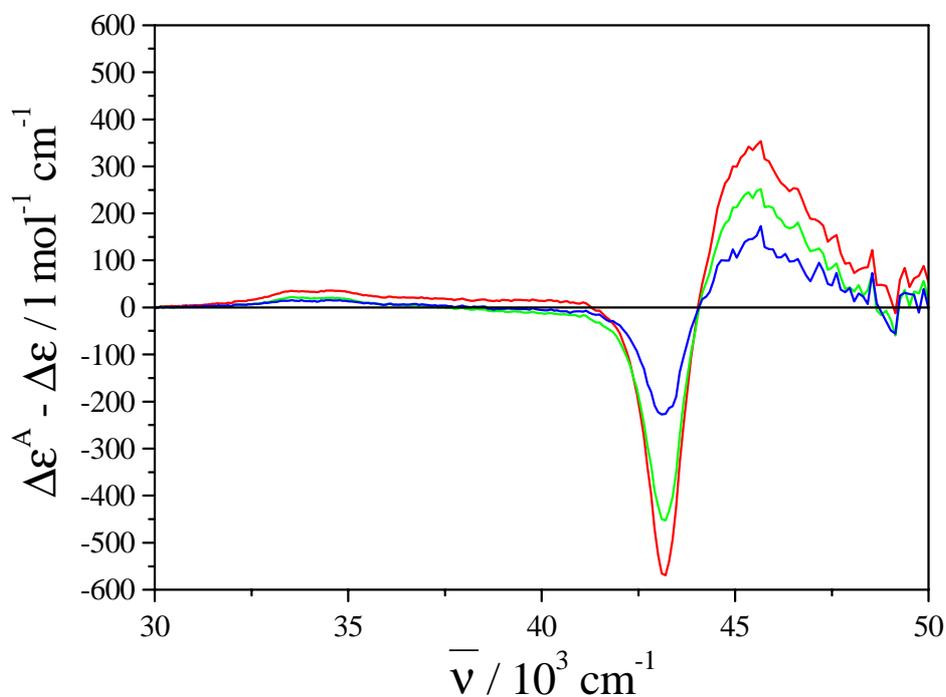


Abb. 43. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des TADDOLs TR,R-63 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—).

5.1.12 Der CD der TADDOLe TR,R-3 - TR,R-8, TR,R-56, TR,R-58, TR,R-60, TR,R-61 und TR,R-63

Die CD-Spektren der TADDOLe, für die auch ACD-Spektren gemessen wurden, sind in Abb. 44 zusammengestellt.

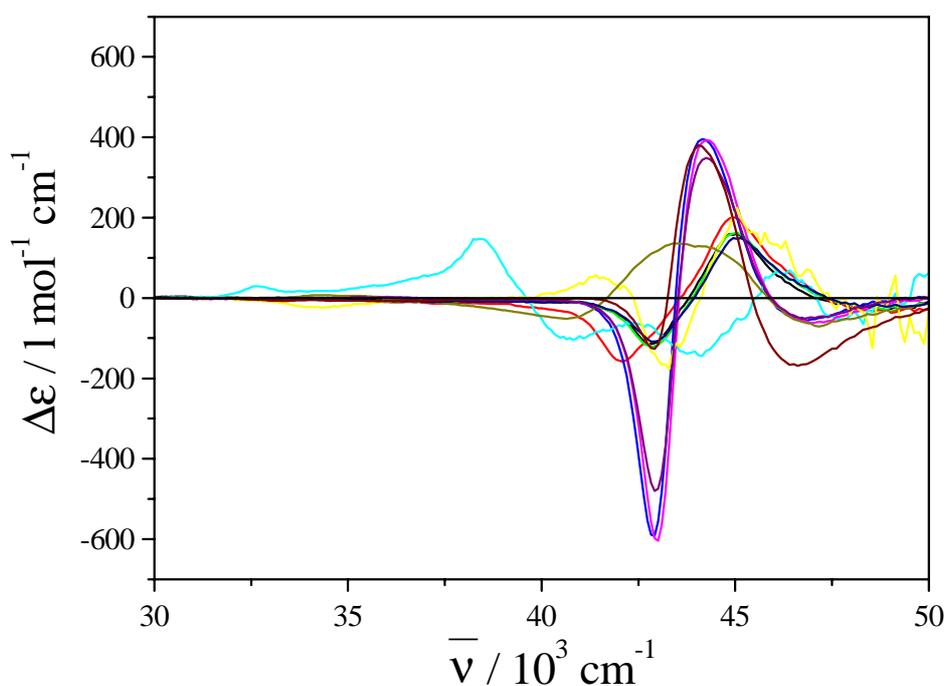


Abb. 44. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$) der TADDOLe TR,R-3 (—), TR,R-4 (—), TR,R-5 (—), TR,R-6 (—), TR,R-7 (—), TR,R-8 (—), TR,R-56 (—), TR,R-58 (—), TR,R-60 (—), TR,R-61 (—) und TR,R-63 (—) in ZLI-1695.

5.2 Phänomenologische Diskussion der Chiralitätsmessungen CD und ACD der TADDOLe

Die TADDOLe *TR,R-3* - *TR,R-8*, *TR,R-56*, *TR,R-58*, *TR,R-60*, *TR,R-61* und *TR,R-63* zeigen im Bereich der 1B_b -Bande z.T. unterschiedliche CD-Spektren in ZLI-1695 (Abb. 44). Zu unterscheiden sind die 2-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-3*, *TR,R-5*, *TR,R-58* und *TR,R-60* und die 1-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-6*, *TR,R-8*, *TR,R-61* und *TR,R-63*, die sich lediglich in den Substituenten im Acetalbereich unterscheiden, und die Verbindung *TR,R-4*, bei der im Vergleich zu *TR,R-3* die Hydroxylgruppen silylverbrückt sind, die Verbindung *TR,R-7*, die anstatt der Naphthylgruppen Phenanthrylgruppen besitzt, sowie die Verbindung *TR,R-56*, die mit einer Fluorenylgruppe im Acetalbereich einen weiteren im betrachteten Spektralbereich absorbierenden Chromophor besitzt.

Die Spektren der 2-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-3*, *TR,R-5* und *TR,R-60* sind sowohl in der spektralen Lage als auch der Intensität ihrer CD-Spektrens sehr ähnlich (Tab. 3). Bei diesen drei Verbindungen ist die Intensität der positiven Maxima größer als der Betrag der Intensität der negativen Maxima. Die Intensität der Maxima dieser drei Verbindungen ist innerhalb von 10% gleich, und die Maxima liegen innerhalb der Fehlergrenze bei der gleichen Wellenzahl. Die unterschiedliche Substitution im Acetalbereich, 2 Methylgruppen im Fall von *TR,R-3*, ein Cyclohexylrest bei *TR,R-5* und ein Undecylcyclohexylrest bei *TR,R-60*, verändert das CD-Spektrum also nicht wesentlich.

Auch die analogen 1-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-6*, *TR,R-8* und *TR,R-61* zeigen in der spektralen Lage und in der Intensität sehr ähnliche CD-Spektren, die Intensität der positiven und der Betrag der negativen Maxima der drei Verbindungen ist innerhalb von 20% gleich und die Maxima liegen innerhalb der Fehlergrenze bei der gleichen Wellenzahl (Tab. 3). Die CD-Spektren dieser drei 1-Naphthyl-TADDOLe unterscheiden sich jedoch deutlich von denen der 2-Naphthyl-TADDOLe. Die Beträge der Intensitäten der positiven und negativen Couplet-Äste der 1-Naphthyl-TADDOLe sind wesentlich geringer als die der 2-Naphthyl-TADDOLe, und die Maxima des positiven Couplet-Astes sind deutlich zu größeren Wellenzahlen verschoben.

Die 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-58* und *TR,R-63*, die im Acetalbereich nur Wasserstoffatome tragen, zeigen CD-Spektren, die sich deutlich von denen der anderen 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe unterscheiden (Tab. 3). Das CD-Spektrum von *TR,R-63* ähnelt denen von *TR,R-6*, *TR,R-8* und *TR,R-61* im positiven Couplet-Bereich, der Betrag der Intensität des negativen Bereichs ist jedoch drastisch kleiner und eher mit den 2-Naphthyl-

TADDOLen **TR,R-3**, **TR,R-5** und **TR,R-60** vergleichbar. Das CD-Spektrum von **TR,R-58** läßt sich nicht mit anderen hier gemessenen Verbindungen vergleichen.

Aus den CD-Spektren lassen sich Rückschlüsse auf die mittlere Stellung der 4 Naphthylgruppen der 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe ziehen. Die 4 Naphthylgruppen der 2-Naphthyl-TADDOLe **TR,R-3**, **TR,R-5** und **TR,R-60** sollten eine fast identische mittlere Stellung zueinander besitzen, die sich deutlich von der der 4 Naphthylgruppen der 1-Naphthyl-TADDOLe **TR,R-6**, **TR,R-8** und **TR,R-61** unterscheidet. Die 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe **TR,R-58** und **TR,R-63**, die im Vergleich zu **TR,R-3** und **TR,R-8** im Acetalbereich keine Methylgruppen, sondern Wasserstoffatome besitzen, scheinen deutlich andere mittlere Stellungen der 4 Naphthylgruppen aufzuweisen. Man vermutet, daß die Wasserstoffbrücken bei diesen Verbindungen nicht zwischen den beiden Hydroxylgruppen, sondern zwischen den Hydroxylgruppen und den Sauerstoffatomen des Acetalrings bestehen [28].

Tab. 3. $\Delta\varepsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$) und $\bar{\nu}$ der positiven und negativen Maxima des CD's des ${}^1\text{B}_\text{u}$ -Übergangs der TADDOLe **TR,R-3** - **TR,R-6**, **TR,R-8**, **TR,R-56**, **TR,R-58**, **TR,R-60**, **TR,R-61** und **TR,R-63** in ZLI-1695.

		CD ($T = 80^\circ\text{C}$) 1. Messung		CD ($T = 80^\circ\text{C}$) 2. Messung		CD ($T = 80^\circ\text{C}$) 3. Messung	
		$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\varepsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
TR,R-3	neg. Max.	42827	-111,5	42918	-120,5	--	--
	pos. Max.	44944	162,5	45045	175,7	--	--
TR,R-4	neg. Max.	42105	-155,2	42105	-160,3	42283	-165,2
	pos. Max.	45045	211,6	45147	236,0	45045	239,3
TR,R-5	neg. Max.	43011	-124,4	--	--	--	--
	pos. Max.	45045	166,2	--	--	--	--
TR,R-6	neg. Max.	43011	-594,9	--	--	--	--
	pos. Max.	44346	411,0	--	--	--	--
TR,R-8	neg. Max.	43011	-603,4	42918	-607,7	--	--
	pos. Max.	44346	391,8	44346	408,0	--	--
TR,R-56	neg. Max.	43290	-177,3	--	--	--	--
	pos. Max.	45045	224,5	--	--	--	--
TR,R-58	neg. Max.	40650	-58,0	--	--	--	--
	pos. Max.	43338	140,1	--	--	--	--
TR,R-60	neg. Max.	43011	-110,1	42918	-108,7	--	--
	pos. Max.	45045	151,6	45045	161,6	--	--
TR,R-61	neg. Max.	42918	-480,6	42918	-481,6	--	--
	pos. Max.	44346	363,5	44248	351,8	--	--
TR,R-63	neg. Max.	42827	-122,3	--	--	--	--
	pos. Max.	44248	381,8	--	--	--	--

Das CD-Spektrum von *TR,R-4*, bei dem im Vergleich zu *TR,R-3* die Hydroxylgruppen silylverbrückt sind, ist denen der 2-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-3*, *TR,R-5* und *TR,R-60* ähnlich, die Amplitude ist jedoch größer, und das negative Maximum ist deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die mittlere Stellung der Naphthylgruppen ist somit durch die Silylverbrückung verändert worden.

Die Fluorenylgruppe im Acetalbereich der Verbindung *TR,R-56* führt dazu, daß im Vergleich zu den 2-Naphthyl-TADDOLen *TR,R-3*, *TR,R-5* und *TR,R-60* im CD-Spektrum eine weitere positive Bande auftritt, deren energetische Lage knapp unterhalb des Exzitonübergangs der 2-Naphthyl-Gruppen den negativen Teil des Couplets beeinflusst.

Das CD-Spektrum von *TR,R-7* ist von den Phenanthrylgruppen bestimmt.

Die ACD-Spektren der 2-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-3*, *TR,R-5* und *TR,R-60* sind vom gleichen Typ (Abb. 10, 12, 20, 34, 36, Tab.4). Die Intensität der positiven Maxima ist wie im CD größer als der Betrag der Intensität der negativen Maxima, die Intensität des Couplets der drei Verbindungen vergrößert sich jedoch unterschiedlich. Die Intensität beider Maxima zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Intensität der positiven Maxima des ACD's der TADDOLe *TR,R-3*, *TR,R-5* und *TR,R-60* bei 28°C vergrößert sich im Vergleich zu der Intensität der CD-Spektren um 316%, 268% und 205%, der Betrag der Intensität der negativen Maxima um 414%, 262% und 276% (Tab. 5). Die negativen Maxima der ACD-Spektren dieser Verbindungen sind im Vergleich zu den CD-Spektren geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben (Tab. 6). Mit steigender Temperatur nähern sich die Wellenzahlen der negativen Maxima der ACD-Spektren den Wellenzahlen der negativen Maxima der CD-Spektren an.

Auch die ACD-Spektren der analogen 1-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-6*, *TR,R-8* und *TR,R-61* sind vom gleichen Typ (Abb. 22, 26, 28, 38, 40, Tab. 4), unterscheiden sich aber deutlich von denen der 2-Naphthyl-TADDOLe. Der Betrag der Intensität der negativen Maxima ist wie im CD größer als die Intensität der positiven Maxima, die Intensität des Couplets der drei Verbindungen vergrößert sich jedoch unterschiedlich. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität der negativen Maxima ist stark ausgeprägt, die der positiven Maxima relativ schwach. Die Intensität der positiven Maxima des ACD's der TADDOLe *TR,R-6*, *TR,R-8* und *TR,R-61* bei 28°C vergrößert sich im Vergleich zu der Intensität der CD-Spektren um 63%, 59% und 48%, der Betrag der Intensität der negativen Maxima um 154%, 138% und 187% (Tab. 5). Die positiven Maxima der ACD-Spektren dieser Verbindungen sind im Vergleich zu den CD-Spektren geringfügig zu größeren Wellenzahlen verschoben (Tab. 6). Mit steigender

Temperatur nähern sich die Wellenzahlen der positiven Maxima der ACD-Spektren den Wellenzahlen der positiven Maxima der CD-Spektren an.

Tab. 4. $\Delta\epsilon^A$ ($T = 28^\circ\text{C}$) und $\bar{\nu}$ der positiven und negativen Maxima des ACD's des ${}^1\text{B}_b$ -Übergangs der TADDOLe **TR,R-3** - **TR,R-6**, **TR,R-8**, **TR,R-56**, **TR,R-58**, **TR,R-60**, **TR,R-61** und **TR,R-63** in ZLI-1695.

		ACD ($T = 28^\circ\text{C}$)		ACD ($T = 28^\circ\text{C}$)		ACD ($T = 28^\circ\text{C}$)	
		1. Messung		2. Messung		3. Messung	
		$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
TR,R-3	neg. Max.	42735	-583,5	42735	-612,0	--	--
	pos. Max.	44944	694,3	44944	712,2	--	--
TR,R-4	pos. Max.	42463	221,2	42373	264,2	42463	293,7
	neg. Max.	45045	-164,7	45045	-172,6	45147	-167,3
TR,R-5	neg. Max.	42735	-450,3	--	--	--	--
	pos. Max.	44944	611,7	--	--	--	--
TR,R-6	neg. Max.	43103	-1512,6	--	--	--	--
	pos. Max.	44643	670,0	--	--	--	--
TR,R-8	neg. Max.	43011	-1425,3	43011	-1453,1	--	--
	pos. Max.	44444	634,0	44543	636,8	--	--
TR,R-56	neg. Max.	42735	-775,6	--	--	--	--
	pos. Max.	45045	1200,4	--	--	--	--
TR,R-58	neg. Max.	42553	-256,8	--	--	--	--
	pos. Max.	45045	355,5	--	--	--	--
TR,R-60	neg. Max.	42735	-364,5	42735	-457,6	--	--
	pos. Max.	45045	453,7	44944	501,3	--	--
TR,R-61	neg. Max.	43011	-1371,4	43011	-1388,7	--	--
	pos. Max.	44643	532,4	44643	527,1	--	--
TR,R-63	neg. Max.	43103	-654,4	--	--	--	--
	pos. Max.	44743	531,2	--	--	--	--

Die 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe **TR,R-58** und **TR,R-63**, die im Acetalbereich nur Wasserstoffatome tragen, zeigen ACD-Spektren, die, im Gegensatz zu den CD-Spektren, denen der andern 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe ähnlicher sind. Die Intensität der ACD-Spektren von **TR,R-58** ist im Vergleich zu **TR,R-3**, **TR,R-5** und **TR,R-60** geringer, die Intensität der positiven Maxima ist wie bei **TR,R-3**, **TR,R-5** und **TR,R-60** größer als der Betrag der Intensität der negativen Maxima, und die Wellenzahlen der Maxima sind im gleichen Bereich. Die Intensität beider Maxima zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Intensität des positiven Maximums des ACD's bei 28°C vergrößert sich im Vergleich zu der Intensität des CD-Spektrums um 154%, der Betrag der Intensität des negativen Maximums um 343% (Tab. 5). Der Betrag der Intensität der negativen Maximums der ACD-Spektren von **TR,R-63** bei 28°C ist im Vergleich zu der Intensität des CD-Spektrums um 435% gestiegen,

aber immer noch etwa halb so groß wie bei TR,R-6, TR,R-8 und TR,R-61 (Tab. 5). Die Intensität des positiven Maximums des ACD's bei 28°C vergrößert sich im Vergleich zu der Intensität des CD-Spektrums um 39% und liegt damit in der gleichen Größe wie die Intensität der positiven Maxima der ACD-Spektren von TR,R-6, TR,R-8 und TR,R-61 (Tab. 5). Die Wellenzahlen der Maxima dieser Verbindungen sind im gleichen Bereich (Tab. 6). Die Temperaturabhängigkeit der Intensität der negativen Maxima ist stark ausgeprägt, die der positiven Maxima relativ schwach.

Tab. 5. Zu- bzw. Abnahme der ACD-Spektren bei 28°C im Vergleich zu den CD-Spektren ($\frac{|\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon|}{\Delta\epsilon} * 100$) der TADDOLe TR,R-3 - TR,R-6, TR,R-8, TR,R-56, TR,R-58, TR,R-60, TR,R-61 und TR,R-63 in ZLI-1695 im negativen und positiven Maximum des 1B_b -Übergangs.

		$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ 1. Messung	$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ 2. Messung	$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ 3. Messung	$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ Mittelwert
TR,R-3	neg. Max.	423%	408%	--	416%
	pos. Max.	327%	305%	-	316%
TR,R-4	Max. 1*	(43%) [§]	(65%) [§]	(78%) [§]	(62%) [§]
	Max. 2~	(-22%) [§]	(-27%) [§]	(-30%) [§]	(-40%) [§]
TR,R-5	neg. Max.	262%	--	--	262%
	pos. Max.	268%	--	--	268%
TR,R-6	neg. Max.	154%	--	--	154%
	pos. Max.	63%	--	--	63%
TR,R-8	neg. Max.	136%	139%	--	138%
	pos. Max.	62%	56%	--	59%
TR,R-56	neg. Max.	337%	--	--	337%
	pos. Max.	435%	--	--	435%
TR,R-58	neg. Max.	343%	--	--	343%
	pos. Max.	154%	--	--	154%
TR,R-60	neg. Max.	231%	320%	--	276%
	pos. Max.	199%	210%	--	205%
TR,R-61	neg. Max.	185%	188%	--	187%
	pos. Max.	46%	50%	--	48%
TR,R-63	neg. Max.	435%	--	--	435%
	pos. Max.	39%	--	--	39%

[§] Maximum im CD und ACD besitzen unterschiedliches Vorzeichen.

Hier gilt $\Delta\epsilon^A = |\Delta\epsilon^A|$ und $\Delta\epsilon = |\Delta\epsilon|$

* Maximum bei kleinerer Wellenzahl

~ Maximum bei größerer Wellenzahl

Alle TADDOLe, die mit Hilfe der polarisierten UV-Spektroskopie [28] oder der $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie [27] untersucht wurden, sind im Flüssigkristall ZLI-1695 so orientiert, daß ihre Orientierungsachse senkrecht zu ihrer C_2 -Achse liegt. Geht man davon aus, daß das auch auf alle hier untersuchten Verbindungen zutrifft, kann die unterschiedliche Intensität der ACD-Spektren innerhalb der Gruppen der untersuchten 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe auf eine unterschiedliche Stellung der 4 Naphthylgruppen zueinander und / oder auf unterschiedliche Ordnungsparameter zurückgeführt werden. Im Gegensatz zum Verhalten in isotroper Lösung scheint die Orientierung der Naphthylgruppen der 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe **TR,R-58** und **TR,R-63**, die im Acetalbereich nur Wasserstoffatome tragen, im anisotropen Zustand eher denen der anderen 2- und 1-Naphthyl-TADDOLe zu entsprechen.

Tab. 6. Differenz der Wellenzahlen der ACD-Spektren ($T = 28^\circ\text{C}$) und der CD-Spektren ($T = 80^\circ\text{C}$) ($\bar{\nu}_{\max\text{ACD}} - \bar{\nu}_{\max\text{CD}}$) der TADDOLe **TR,R-3** - **TR,R-6**, **TR,R-8**, **TR,R-56**, **TR,R-58**, **TR,R-60**, **TR,R-61** und **TR,R-63** in ZLI-1695 im negativen und positiven Maximum des $^1\text{B}_b$ -Übergangs.

		$\bar{\nu}_{\max\text{ACD}} - \bar{\nu}_{\max\text{CD}}$ / cm^{-1} 1. Messung	$\bar{\nu}_{\max\text{ACD}} - \bar{\nu}_{\max\text{CD}}$ / cm^{-1} 2. Messung	$\bar{\nu}_{\max\text{ACD}} - \bar{\nu}_{\max\text{CD}}$ / cm^{-1} 3. Messung	$\bar{\nu}_{\max\text{ACD}} - \bar{\nu}_{\max\text{CD}}$ / cm^{-1} Mittelwert
TR,R-3	neg. Max.	-92	-183	--	-138
	pos. Max.	0	-101	--	-51
TR,R-4	Max. 1*	358	268	180	269
	Max. 2~	0	-102	102	0
TR,R-5	neg. Max.	-276	--	--	-276
	pos. Max.	-101	--	--	-101
TR,R-6	neg. Max.	92	--	--	92
	pos. Max.	297	--	--	297
TR,R-8	neg. Max.	0	93	--	47
	pos. Max.	98	197	--	148
TR,R-56	neg. Max.	-555	--	--	-555
	pos. Max.	0	--	--	0
TR,R-58	neg. Max.	1903	--	--	1903
	pos. Max.	1707	--	--	1707
TR,R-60	neg. Max.	-276	-183	--	-230
	pos. Max.	0	-101	--	-51
TR,R-61	neg. Max.	93	93	--	93
	pos. Max.	297	395	--	346
TR,R-63	neg. Max.	276	--	--	276
	pos. Max.	495	--	--	495

* Maximum bei kleinerer Wellenzahl

~ Maximum bei größerer Wellenzahl

Die Messung der ACD-Spektren von *TR,R-4*, bei dem im Vergleich zu *TR,R-3* die Hydroxylgruppen silylverbrückt sind, wurden mit dem *S,S*-Enantiomeren (2 Messungen, die Meßwerte sind auf das *R,R*-Enantiomere bezogen, Abb. 17, 19) und dem *R,R*-Enantiomeren (1 Messung, Abb. 14) durchgeführt. Die Übereinstimmung der Messungen bei tieferen Temperaturen ist zufriedenstellend, bei höheren Temperaturen im Bereich des Vorzeichenwechsels entstehen größere Fehler. Bei *TR,R-4* ist das Vorzeichen des Couplets der ACD-Spektren bei tiefen Temperaturen zum Vorzeichen des Couplets des CD-Spektrums entgegengesetzt. Mit steigender Temperatur verringern sich die Amplituden des Couplets und bei 70°C besitzt das Couplet das gleiche Vorzeichen wie das Couplet des CD-Spektrums, jedoch eine geringere Intensität. Die mittlere Stellung der 4 Naphthylgruppen von *TR,R-4* im anisotropen Zustand scheint nicht mit der von *TR,R-3* vergleichbar zu sein. Entweder ändert sich bei *TR,R-4* die Orientierung der Orientierungsachse, die Ordnungparameter oder die mittlere Stellung der 4 Naphthylgruppen zwischen 28 und 70°C drastisch. In den ²H-NMR-Spektren bzw. in ihrer Analyse wurde ein solcher Effekt jedoch nicht beobachtet [27].

Die ACD-Spektren des 2-Naphthyl-TADDOLs *TR,R-56* (Abb. 30, Tab. 4), das im Acetalbereich eine Fluorenylgruppe besitzt, sind vom gleichen Typ wie die der 2-Naphthyl-TADDOLe *TR,R-3*, *TR,R-5* und *TR,R-60*. Die Intensität der positiven Maxima ist größer als der Betrag der Intensität der negativen Maxima und die Intensität beider Maxima zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Intensität des positiven Maximums des ACD's von *TR,R-56* bei 28°C vergrößert sich im Vergleich zu der Intensität des CD-Spektrums um 435%, der Betrag der Intensität des negativen Maximums um 337% (Tab. 5). Die negativen Maxima der ACD-Spektren sind im Vergleich zum CD-Spektrum um 555 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben (Tab. 6). Mit steigender Temperatur nähern sich die Wellenzahlen der negativen Maxima der ACD-Spektren der Wellenzahl des negativen Maximums des CD-Spektrums an. Die Fluorenylgruppe scheint in den ACD-Spektren keinen Beitrag zu leisten.

Die ACD-Spektren von *TR,R-7* weisen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf. Die Bande bei ca. 38000 cm⁻¹ besitzt im anisotropen im Gegensatz zum isotropen Zustand ein negatives Vorzeichen, die Bande bei 46500 cm⁻¹ ist in beiden Fällen positiv.

6. Der ACD und die HTP als Chiralitätsmessungen an anisotropen Binaphthyl-Gast/Wirtssystemen

6.1 Die ACD-Spektren der Binaphthyle

Für die Binaphthyle BR-1 bis BR-11 wurden folgende ACD-Messungen in ZLI-1695 durchgeführt: BR-1 2 Messungen, BR-3 3 Messungen, BR-5 3 Messungen, BR-6 3 Messungen, BR-7 3 Messungen und BR-11 2 Messungen. Die Verbindungen BR-8 bis BR-10 lösen sich nicht hinreichend in ZLI-1695. Auf die Messung der Verbindung BR-2 wurde wegen nicht zur Verfügung stehender Ordnungsparameter verzichtet. BR-4 racemisiert unter den Bedingungen der ACD-Spektroskopie, so daß für diese Verbindung ebenfalls keine Messungen vorliegen.

Für alle durchgeführten Messungen wurde der Klärpunkt dadurch bestimmt, daß zusätzlich zu den Meßtemperaturen, die zwischen 20 und 69°C liegen, bei 70, 71 und 72°C Messungen (z.T. auch zusätzlich bei 69,5 und 70,5°C) durchgeführt wurden. Als Klärpunkt wird die Temperatur angenommen, die zwischen der letzten anisotropen und der ersten isotropen Meßtemperatur liegt.

Tab. 7. Klärpunkte (T_c) der Binaphthyle BR-1, BR-3, BR-5, BR-6, BR-7 und BR-11 in ZLI-1695 bestimmt aus den ACD-Spektren (relative Genauigkeit $\pm 0,5^\circ\text{C}$).

Verbindung		$T_c / ^\circ\text{C}$
BR-1	1. Messung	71,5
	2. Messung	70,5
BR-3	wegen des geringen Unterschieds zwischen $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon$ kann kein Klärpunkt bestimmt werden	
BR-5	1. Messung	70,5
	2. Messung	69,5
	3. Messung	69,5
BR-6	1. Messung	71,5
	2. Messung	71,5
	3. Messung	71,5
BR-7	1. Messung	70,5
	2. Messung	70,75
	3. Messung	70,75
BR-11	1. Messung	71,5
	2. Messung	71,5

Für je eine Messungen von BR-1, BR-3, BR-5, BR-7 wurden von den Messungen des Gast/Wirtsystems die Baselines der isotropen Wirtsphase, gemessen bei ca. 80°C, abgezogen und verglichen mit den Differenzspektren, die durch Abzug der Baselines der anisotropen Wirtsphase bei entsprechenden Winkelstellungen und Temperaturen gemessen wurden. Für BR-1 und BR-3 (Abb. 45, 46) ergeben sich deutliche Abweichungen zwischen diesen Ergebnissen, während für BR-5 und BR-7 (Abb. 47, 48) die Spektren aus den verschiedenen Auswertungen innerhalb des Meßfehlers keine Abweichungen zeigen. Deshalb werden bei allen Messungen, abgesehen von BR-5 und BR-7, die Baselines der anisotropen Phase abgezogen.

Der Meßfehler muß aus der Abweichung unabhängiger Messungen bei einer (reduzierten) Temperatur, die ihrerseits aus der Differenz des Mittelwertes von 6 Winkelstellungen des Gast/Wirtsystems und 6 Winkelstellungen der reinen Wirtsphase bestehen, berechnet werden. Die Abweichungen der Differenzen der 6 Winkelstellungen bei einer Temperatur geben nur ein Maß für die Güte der Probenpräparation an, d.h. für die Größe des linearen Dichroismus (LD) und der linearen Doppelbrechung (LB), die durch Fehler bei der Probenpräparation entstehen.

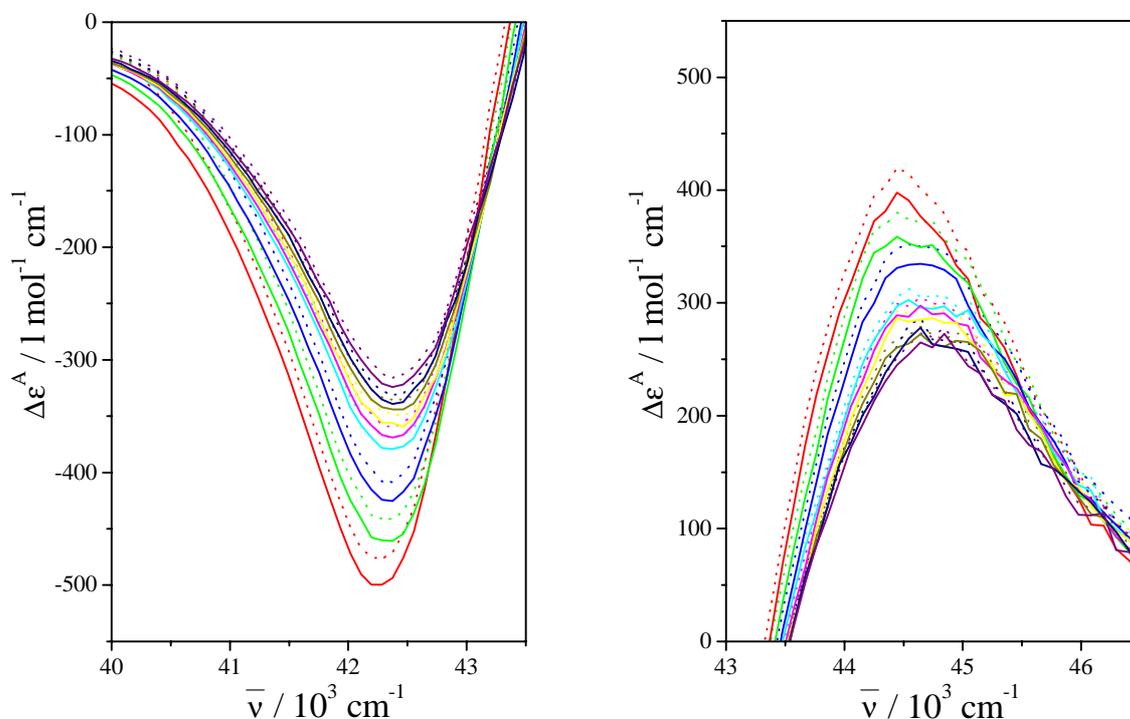


Abb. 45. Vergleich der Auswertungen mit Abzug der isotropen (—) und Abzug der mittleren anisotropen (.....) Baseline für das Binaphthyl BR-1 in ZLI-1695 im Bereich des A→B oder α -Übergangs (links) und des A→A oder β -Übergangs (rechts) bei $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 40 (—), 50 (—), 60 (—), 62 (—), 64 (—), 66 (—), 67 (—), 68 (—).

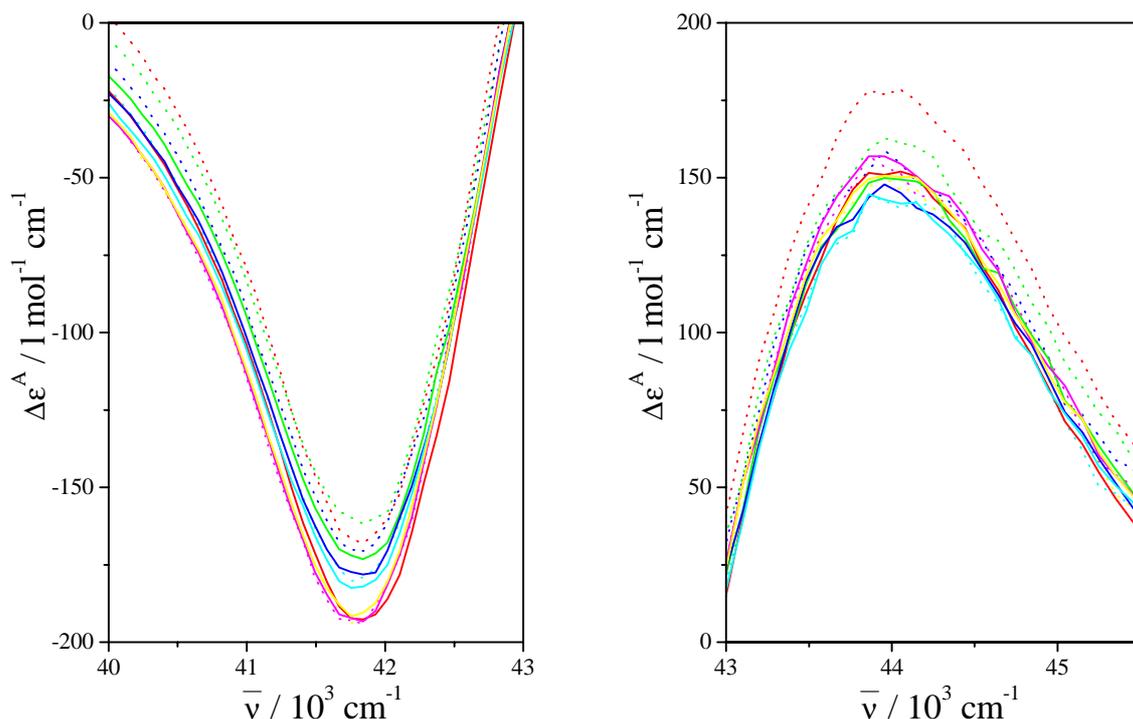


Abb. 46. Vergleich der Auswertungen mit Abzug der isotropen (—) und Abzug der mittleren anisotropen (⋯) Baseline für das Binaphthyl BR-3 in ZLI-1695 im Bereich des A→B oder α -Übergangs (links) und des A→A oder β -Übergangs (rechts) bei $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—).

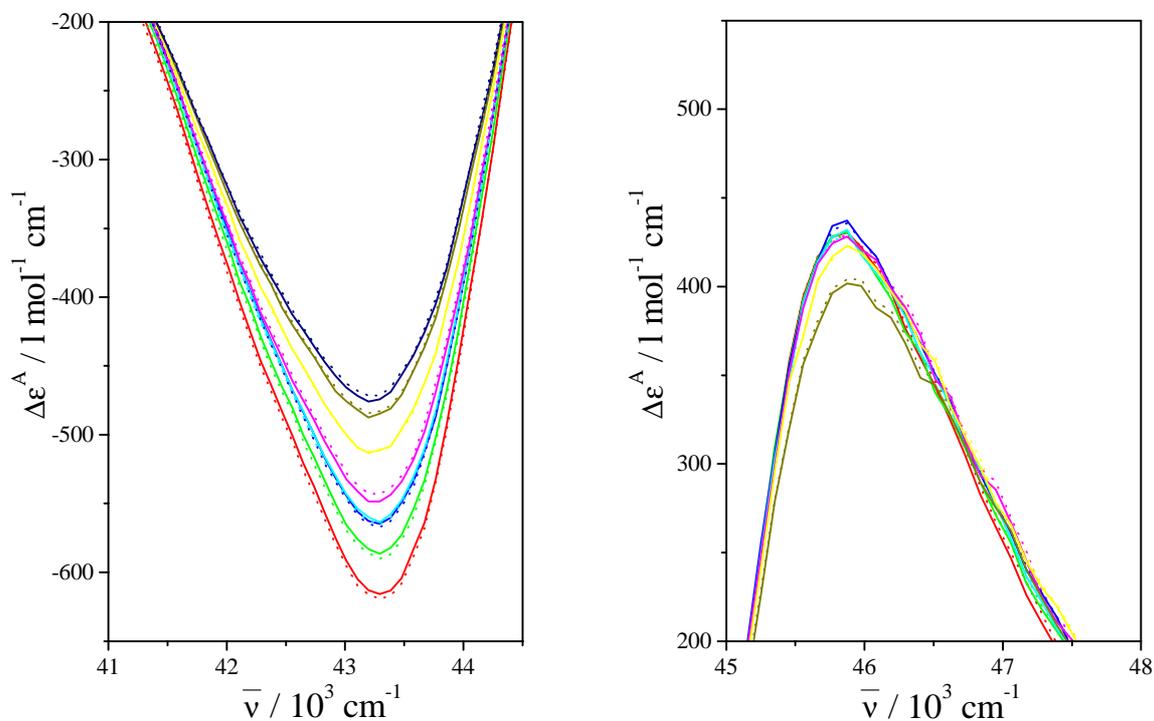


Abb. 47. Vergleich der Auswertungen mit Abzug der isotropen (—) und Abzug der mittleren anisotropen (⋯) Baseline für das Binaphthyl BR-5 in ZLI-1695 im Bereich des A→B oder α -Übergangs (links) und des A→A oder β -Übergangs (rechts) bei $T / ^\circ\text{C} = 20$ (—), 30 (—), 38 (—), 40 (—), 50 (—), 60 (—), 70 (—).

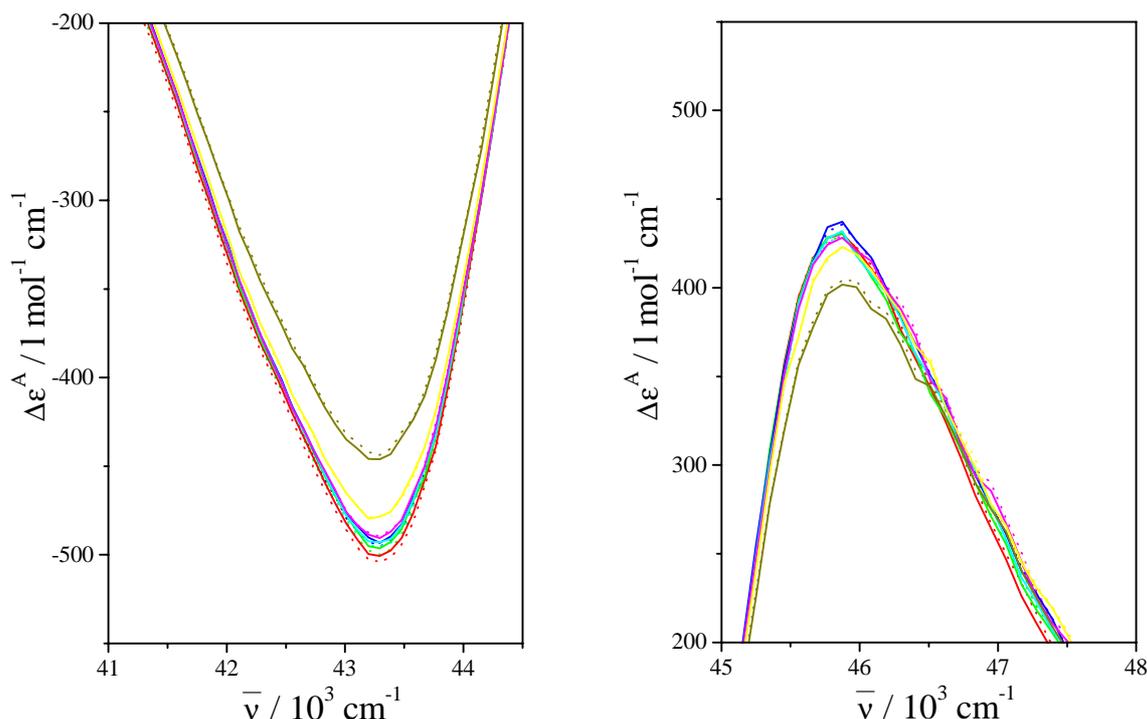


Abb. 48. Vergleich der Auswertungen mit Abzug der isotropen (—) und Abzug der mittleren anisotropen (.....) Baseline für das Binaphthyl BR-7 in ZLI-1695 im Bereich des A→B oder α -Übergangs (links) und des A→A oder β -Übergangs (rechts) bei $T / ^\circ\text{C} = 20$ (—), 30 (—), 38 (—), 40 (—), 50 (—), 60 (—), 70 (—).

Für die Verbindungen BR-1, BR-5 und BR-7 wurden durch Interpolation der einzelnen Messungen auf die reduzierten Temperaturen 0,89, 0,90,...bis 0,99 Mittelwerte der ACD-Spektren berechnet. Wenn die Abstände der gemessenen Temperaturen zu groß sind, wie im Fall der 1. Messung von BR-11, ist die Interpolation nicht sinnvoll. Bei der Verbindung BR-3 wurde keine Interpolation und Mittelung durchgeführt, da die Unterschiede der durchgeführten Messungen so groß sind, daß eine Interpolation und Mittelung nicht sinnvoll ist und kein Klärpunkt bestimmt werden konnte. Bei der Verbindung BR-6 sind die Unterschiede der durchgeführten Messungen so groß, daß auch in diesem Fall eine Interpolation und Mittelung nicht sinnvoll ist. In diesen Fällen werden die Spektren der einzelnen Messungen abgebildet und getrennt analysiert.

6.1.1 BR-1

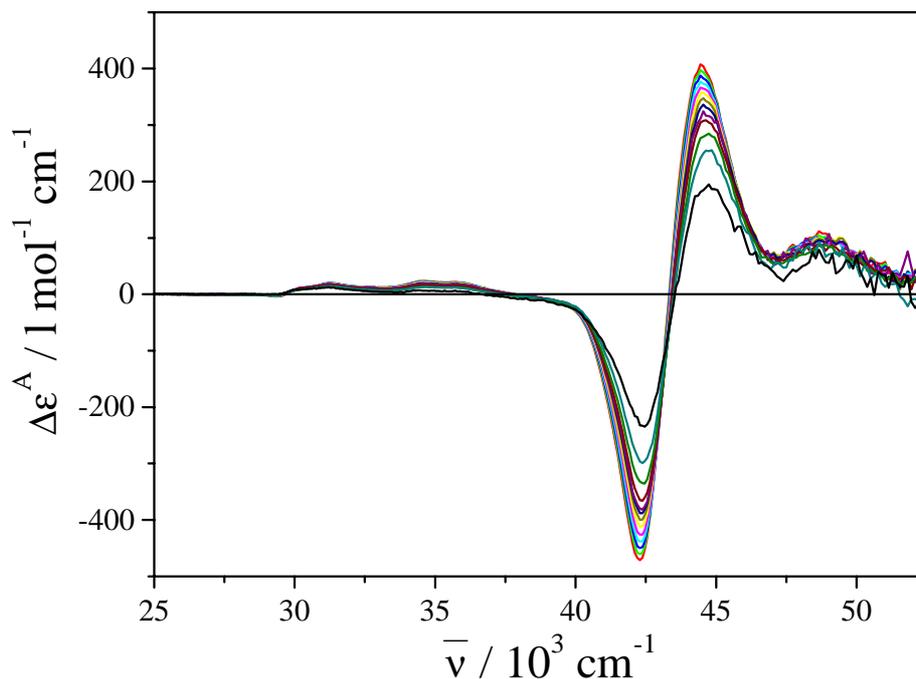


Abb. 49. Der CD $\Delta\varepsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\varepsilon^A$ des Binaphthyls BR-1 in ZLI-1695 bei den reduzierten Temperaturen $T^* = 0,88$ (—), $0,89$ (—), $0,90$ (—), $0,91$ (—), $0,92$ (—), $0,93$ (—), $0,94$ (—), $0,95$ (—), $0,96$ (—), $0,97$ (—), $0,98$ (—), $0,99$ (—); Mittelung und Interpolation von 2 Messungen.

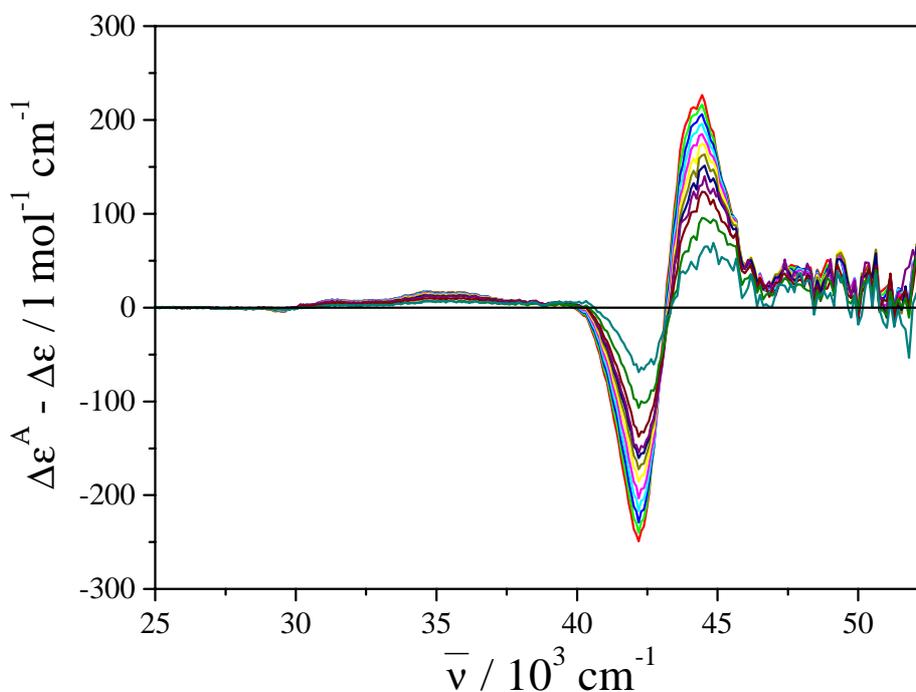


Abb. 50. Die Differenz $\Delta\varepsilon^A - \Delta\varepsilon$ des Binaphthyls BR-1 in ZLI-1695 bei den reduzierten Temperaturen $T^* = 0,88$ (—), $0,89$ (—), $0,90$ (—), $0,91$ (—), $0,92$ (—), $0,93$ (—), $0,94$ (—), $0,95$ (—), $0,96$ (—), $0,97$ (—), $0,98$ (—), $0,99$ (—); Mittelung und Interpolation von 2 Messungen.

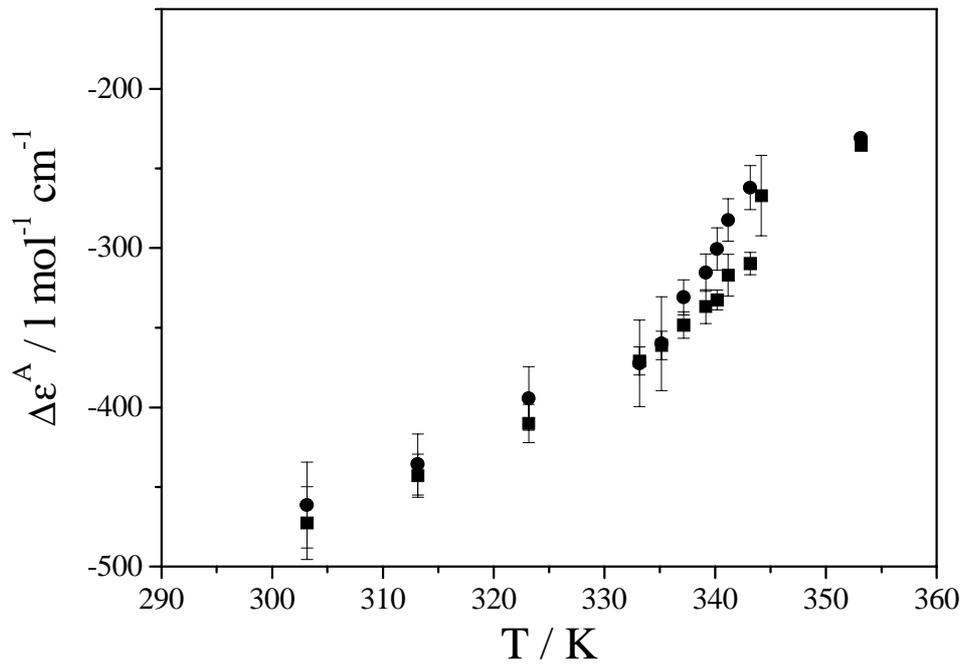


Abb. 51. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-1 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 42373 \text{ cm}^{-1}$ (236,0 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●).

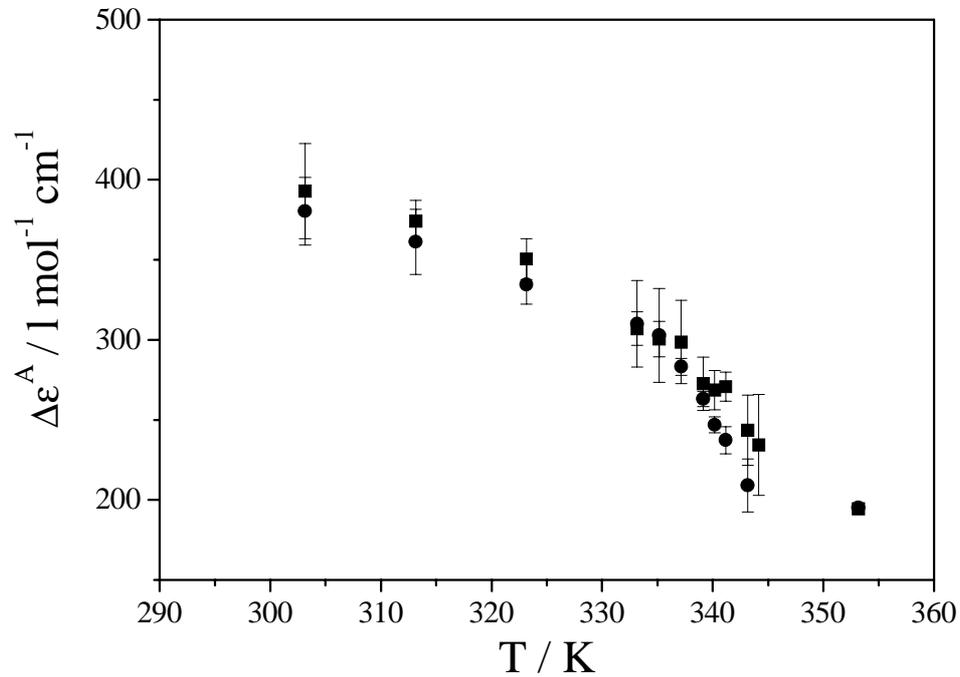


Abb. 52. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-1 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 44743 \text{ cm}^{-1}$ (223,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●).

Tab. 8. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-1 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 42373 \text{ cm}^{-1}$ (236,0 nm)
(negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	-472,6	-237,1
40	313,16	0,9086	-442,9	-207,4
50	323,16	0,9376	-410,1	-174,7
60	333,16	0,9666	-370,9	-135,5
62	335,16	0,9724	-361,1	-125,6
64	337,16	0,9782	-348,4	-112,9
66	339,16	0,9840	-336,7	-101,2
67	340,16	0,9869	-332,5	-97,0
68	341,16	0,9899	-317,0	-81,5
70	343,16	0,9957	-309,8	-74,3
71	344,16	0,9986	-267,1	-31,6
80	353,16	1,0247	-235,5	--
2. Messung ($T_c = 70,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8822	-461,3	-230,6
40	313,16	0,9113	-435,8	-205,1
50	323,16	0,9404	-394,5	-163,8
60	333,16	0,9695	-372,4	-141,7
62	335,16	0,9753	-360,0	-129,3
64	337,16	0,9811	-330,9	-100,2
66	339,16	0,9869	-315,5	-84,8
67	340,16	0,9898	-300,6	-69,8
68	341,16	0,9927	-282,3	-51,6
70	343,16	0,9986	-262,1	-31,4
80	353,16	1,0276	-230,7	--

Tab. 9. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-1 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 44743 \text{ cm}^{-1}$ (223,5 nm)
(Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	392,8	198,3
40	313,16	0,9086	374,1	179,6
50	323,16	0,9376	350,4	155,9
60	333,16	0,9666	306,9	112,4
62	335,16	0,9724	300,3	105,8
64	337,16	0,9782	298,6	104,1
66	339,16	0,9840	272,6	78,1
67	340,16	0,9869	268,5	74,0
68	341,16	0,9899	270,6	76,1
70	343,16	0,9957	243,5	49,0
71	344,16	0,9986	234,3	39,8
80	353,16	1,0247	194,5	--
2. Messung ($T_c = 70,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8822	380,3	185,2
40	313,16	0,9113	361,2	166,1
50	323,16	0,9404	334,5	139,4
60	333,16	0,9695	310,0	114,8
62	335,16	0,9753	302,7	107,5
64	337,16	0,9811	283,0	87,9
66	339,16	0,9869	263,0	67,8
67	340,16	0,9898	246,7	51,6
68	341,16	0,9927	237,3	42,2
70	343,16	0,9986	209,0	13,9
80	353,16	1,0276	195,1	--

6.1.2 BR-3

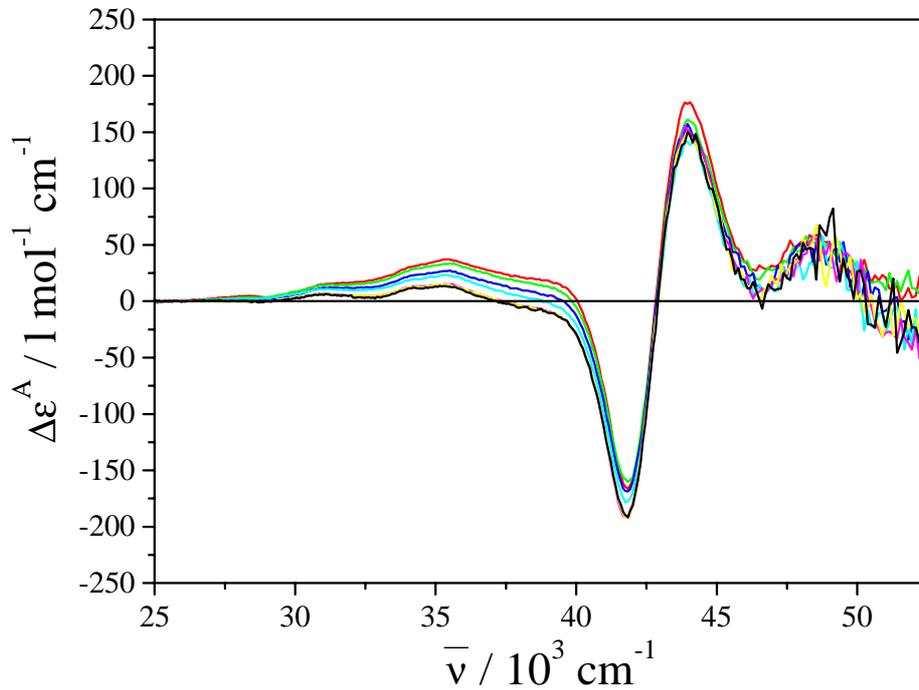


Abb. 53. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 1. Messung.

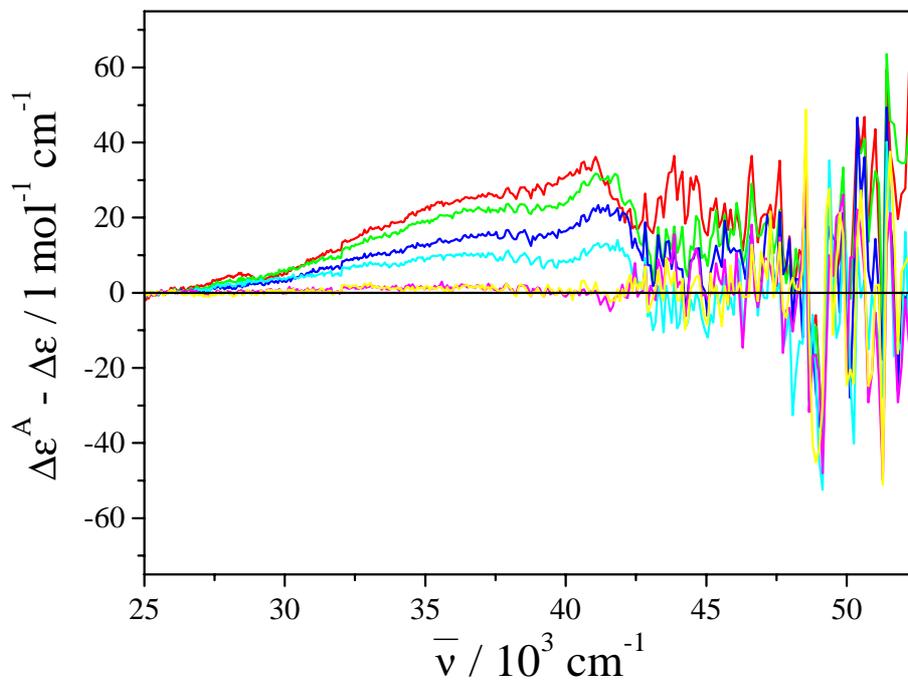


Abb. 54. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 1. Messung.

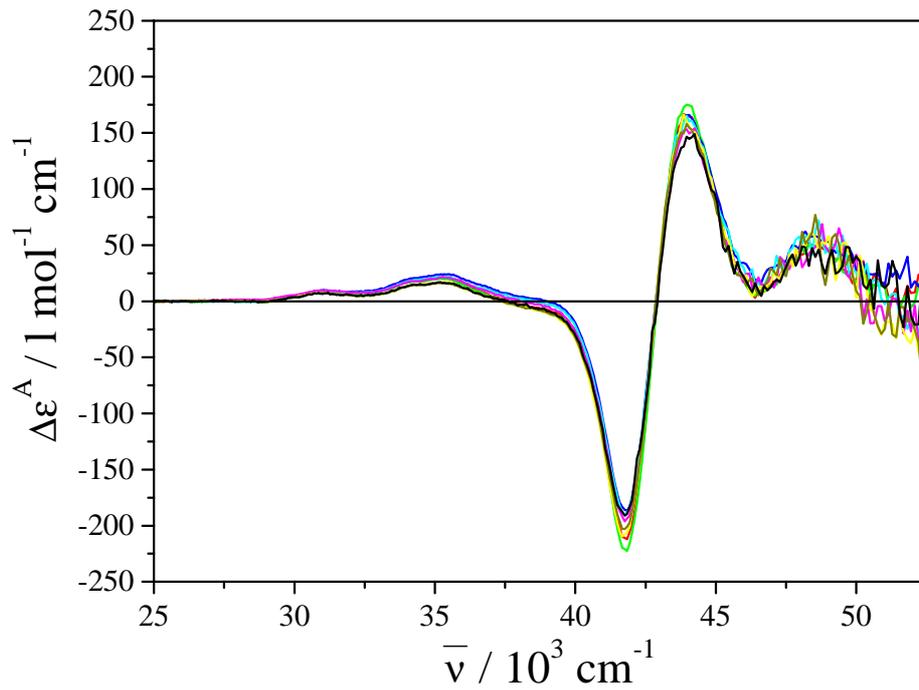


Abb. 55. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 30 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 2. Messung.

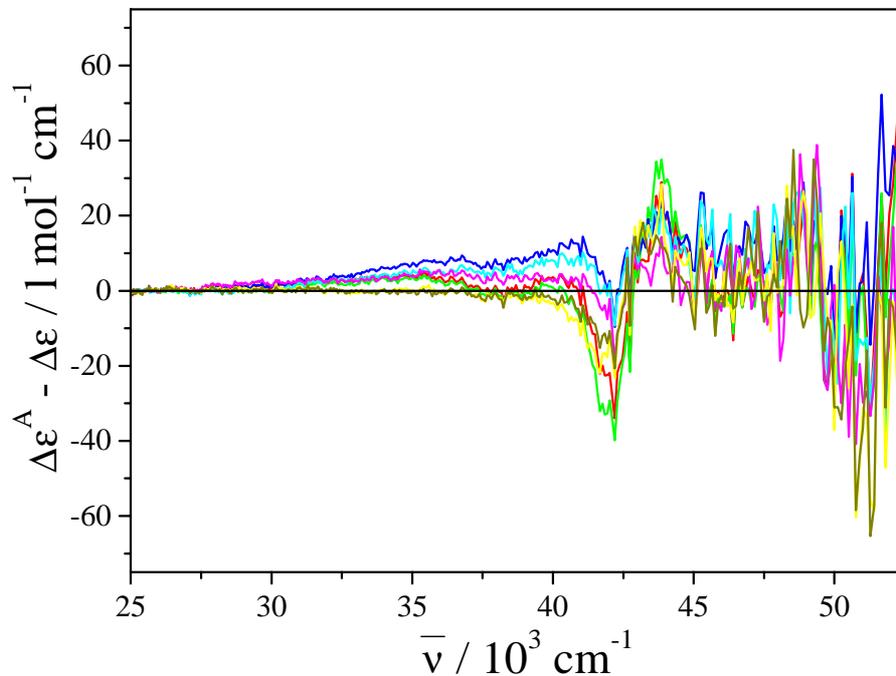


Abb. 56. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 30 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 2. Messung.

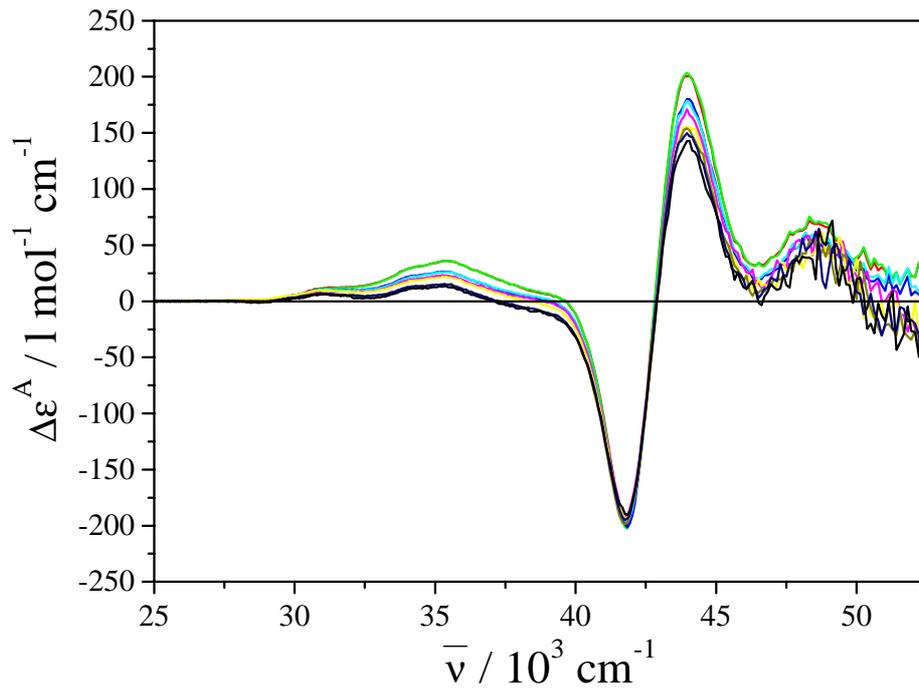


Abb. 57. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 30 (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 3. Messung.

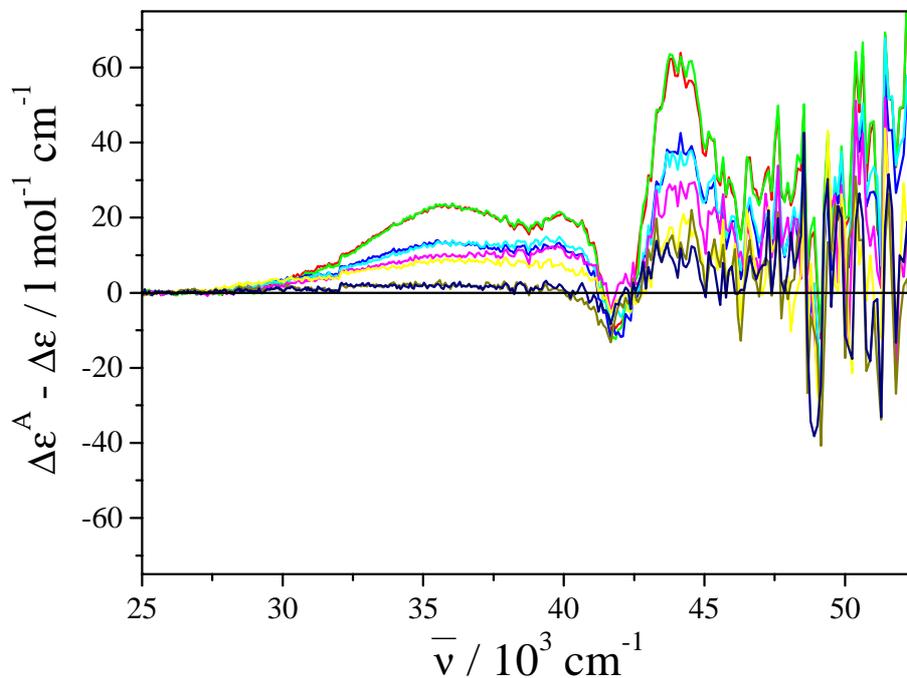


Abb. 58. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 30 (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 3. Messung.

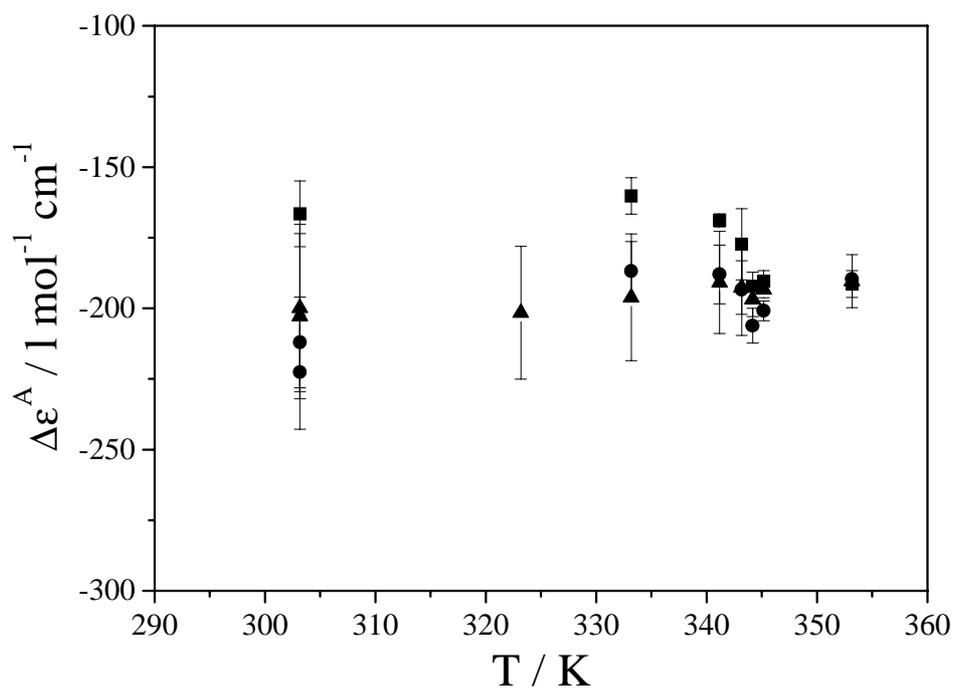


Abb. 59. Der ACD $\Delta\varepsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 41841 \text{ cm}^{-1}$ (239,0 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

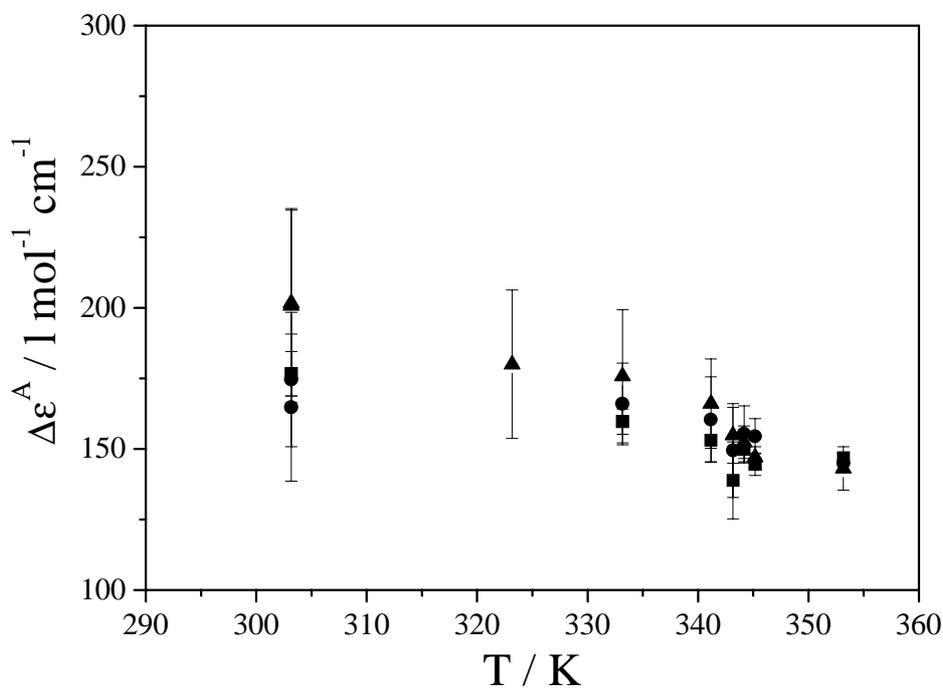


Abb. 60. Der ACD $\Delta\varepsilon^A$ des Binaphthyls BR-3 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 44053 \text{ cm}^{-1}$ (227,0 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

Tab. 10. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-3 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 41841 \text{ cm}^{-1}$ (239,0 nm)
(negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung (T_c = --)				
30	303,16	--	-166,5	24,9
60	333,16	--	-160,2	31,2
68	341,16	--	-168,9	22,5
70	343,16	--	-177,3	14,1
71	344,16	--	-192,2	-0,8
72	345,16	--	-190,4	1,0
80	353,16	--	-191,4	--
2. Messung (T_c = --)				
30	303,16	--	-212,1	-22,5
30	303,16	--	-222,5	-33,0
60	333,16	--	-186,9	2,7
68	341,16	--	-188,0	1,6
70	343,16	--	-193,4	-3,9
71	344,16	--	-206,1	-16,6
72	345,16	--	-200,9	-11,4
80	353,16	--	-189,5	--
3. Messung (T_c = --)				
30	303,16	--	-199,9	-9,5
30	303,16	--	-202,7	-12,3
50	323,16	--	-201,6	-11,1
60	333,16	--	-196,1	-5,7
68	341,16	--	-190,8	-0,4
70	343,16	--	-192,6	-2,2
71	344,16	--	-196,8	-6,4
72	345,16	--	-193,4	-3,0
80	353,16	--	-190,4	--

Tab. 11. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-3 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 44053 \text{ cm}^{-1}$ (227,0 nm)
(Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung (T_c = --)				
30	303,16	--	176,6	29,9
60	333,16	--	159,7	12,9
68	341,16	--	153,1	6,3
70	343,16	--	138,8	-8,0
71	344,16	--	149,8	3,0
72	345,16	--	144,6	-2,2
80	353,16	--	146,8	--
2. Messung (T_c = --)				
30	303,16	--	164,7	19,8
30	303,16	--	174,6	29,7
60	333,16	--	165,9	21,1
68	341,16	--	160,4	15,5
70	343,16	--	149,4	4,6
71	344,16	--	155,4	10,5
72	345,16	--	154,5	9,6
80	353,16	--	144,9	--
3. Messung (T_c = --)				
30	303,16	--	200,8	57,7
30	303,16	--	201,7	58,6
50	323,16	--	180,0	36,9
60	333,16	--	175,7	32,7
68	341,16	--	166,0	23,0
70	343,16	--	154,8	11,7
71	344,16	--	152,4	9,3
72	345,16	--	147,0	3,9
80	353,16	--	143,1	--

6.1.3 BR-5

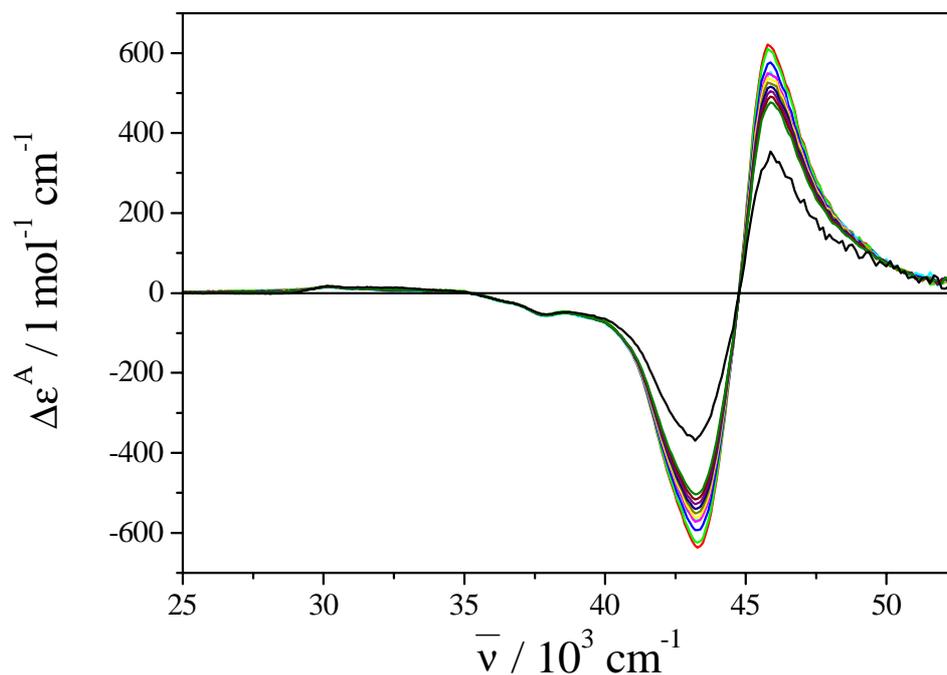


Abb. 61. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-5 in ZLI-1695 bei den reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89$ (—), $0,90$ (—), $0,91$ (—), $0,92$ (—), $0,93$ (—), $0,94$ (—), $0,95$ (—), $0,96$ (—), $0,97$ (—), $0,98$ (—), $0,99$ (—); Mittelung und Interpolation von 3 Messungen.

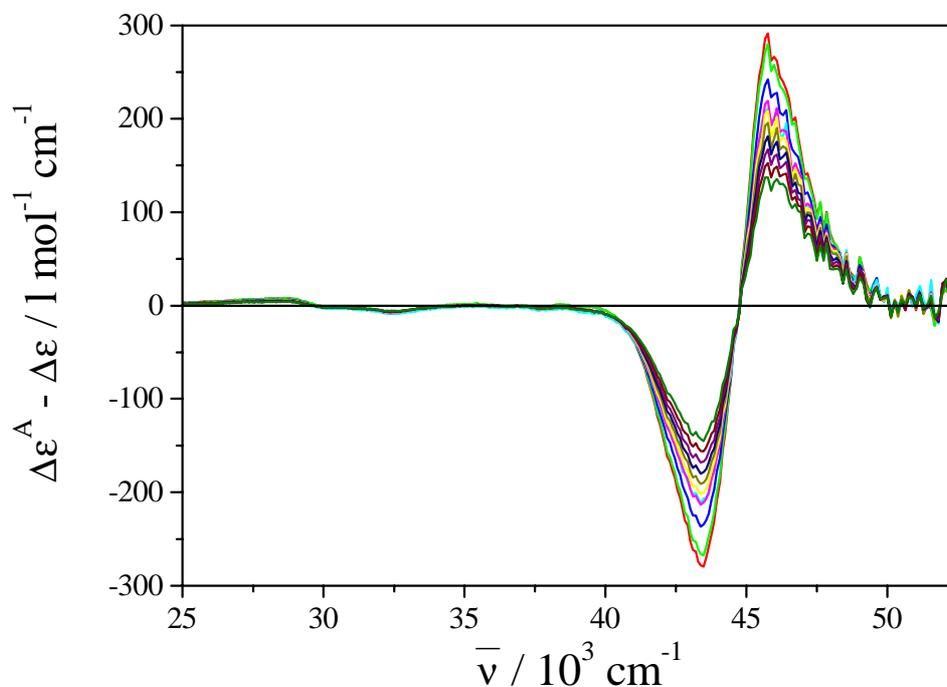


Abb. 62. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-5 in ZLI-1695 bei den reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89$ (—), $0,90$ (—), $0,91$ (—), $0,92$ (—), $0,93$ (—), $0,94$ (—), $0,95$ (—), $0,96$ (—), $0,97$ (—), $0,98$ (—), $0,99$ (—); Mittelung und Interpolation von 3 Messungen.

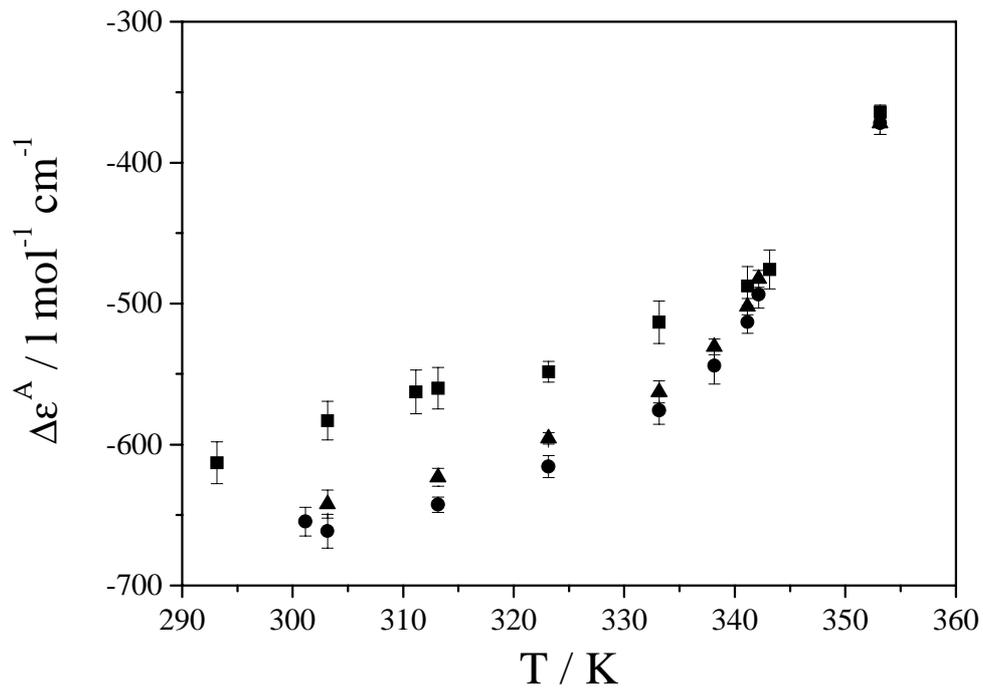


Abb. 63. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-5 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

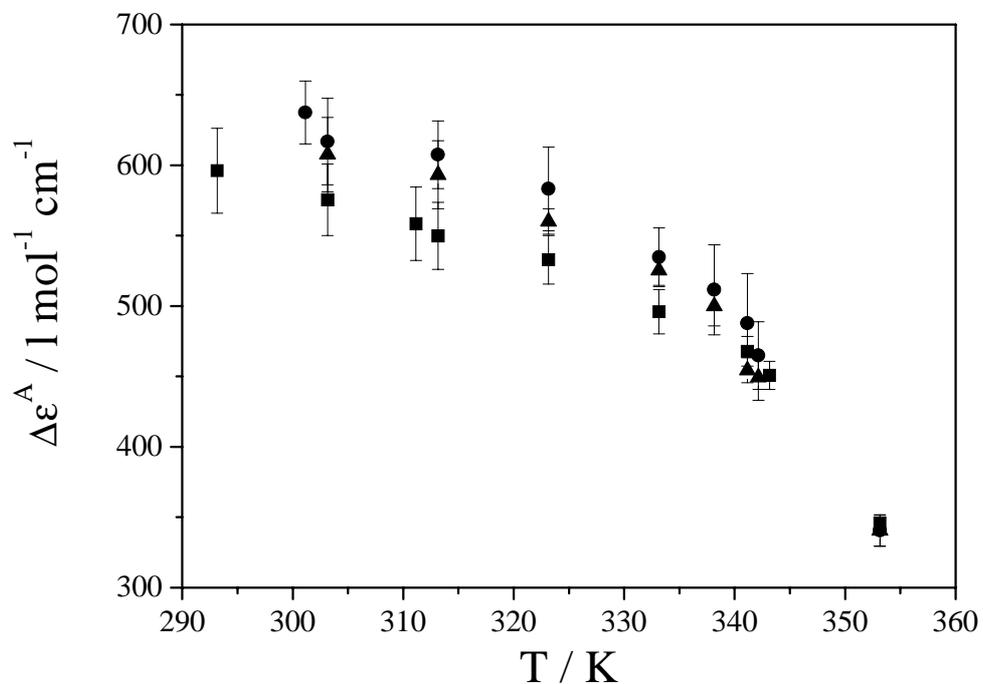


Abb. 64. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-5 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

Tab. 12. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-5 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm)
(negatives Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung ($T_c = 70,5^\circ\text{C}$)				
20	293,16	0,8530	-612,9	-248,8
30	303,16	0,8821	-583,0	-218,9
38	311,16	0,9054	-562,7	-198,5
40	313,16	0,9112	-560,1	-195,9
50	323,16	0,9403	-548,4	-184,3
60	333,16	0,9694	-513,2	-149,1
68	341,16	0,9927	-487,5	-123,4
70	343,16	0,9985	-475,8	-111,7
80	353,16	1,0276	-364,0	--
2. Messung ($T_c = 69,5^\circ\text{C}$)				
28	301,16	0,8789	-654,8	-282,8
30	303,16	0,8847	-661,5	-289,6
40	313,16	0,9139	-642,8	-270,8
50	323,16	0,9431	-615,7	-243,7
60	333,16	0,9723	-575,9	-204,0
65	338,16	0,9868	-544,2	-172,3
68	341,16	0,9956	-513,1	-141,2
69	342,16	0,9985	-493,8	-121,9
80	353,16	1,0306	-372,0	--
3. Messung ($T_c = 69,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8847	-642,3	-270,3
40	313,16	0,9139	-623,3	-251,3
50	323,16	0,9431	-595,6	-223,7
60	333,16	0,9723	-562,7	-190,7
65	338,16	0,9868	-530,7	-158,7
68	341,16	0,9956	-502,1	-130,2
69	342,16	0,9985	-482,5	-110,5
80	353,16	1,0306	-372,0	--

Tab. 13. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-5 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm)
(Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung (T_c = 70,5°C)				
20	293,16	0,8530	596,1	250,3
30	303,16	0,8821	575,4	229,5
38	311,16	0,9054	558,4	212,5
40	313,16	0,9112	549,8	203,9
50	323,16	0,9403	532,9	187,0
60	333,16	0,9694	495,9	150,1
68	341,16	0,9927	467,9	122,0
70	343,16	0,9985	450,7	104,8
80	353,16	1,0276	346,0	--
2. Messung (T_c = 69,5°C)				
28	301,16	0,8789	637,4	296,8
30	303,16	0,8847	616,7	276,2
40	313,16	0,9139	607,5	267,0
50	323,16	0,9431	583,2	242,7
60	333,16	0,9723	534,6	194,1
65	338,16	0,9868	511,5	170,9
68	341,16	0,9955	487,6	147,1
69	342,16	0,9985	464,7	124,2
80	353,16	1,0306	340,6	--
3. Messung (T_c = 69,5°C)				
30	303,16	0,8847	607,6	267,1
40	313,16	0,9139	593,2	252,6
50	323,16	0,9431	560,1	219,5
60	333,16	0,9723	525,4	184,8
65	338,16	0,9868	499,9	159,4
68	341,16	0,9956	454,3	113,8
69	342,16	0,9985	449,4	108,9
80	353,16	1,0306	340,6	--

6.1.4 BR-6

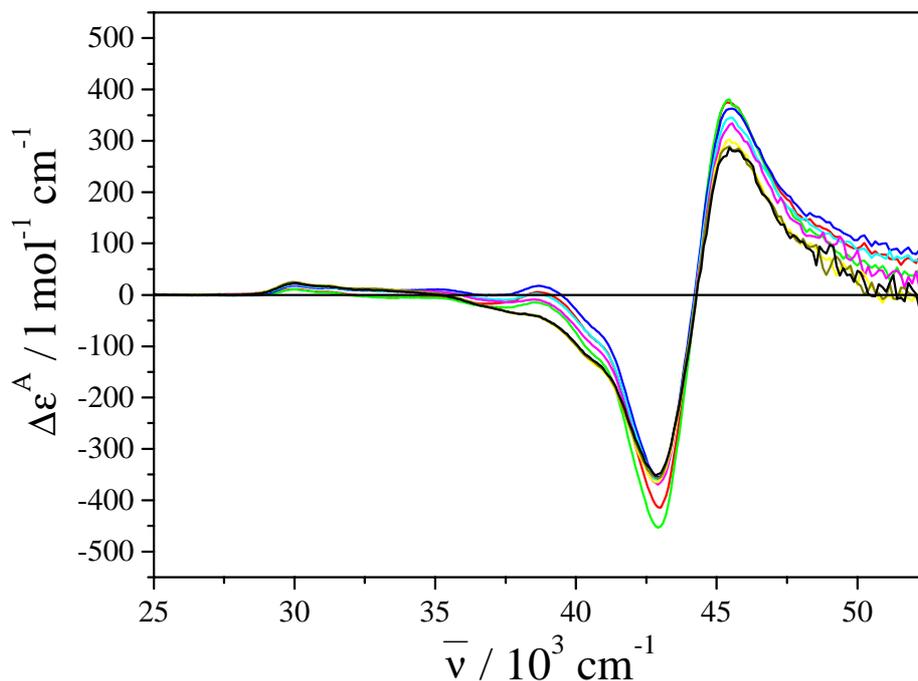


Abb. 65. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 30 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 1. Messung.

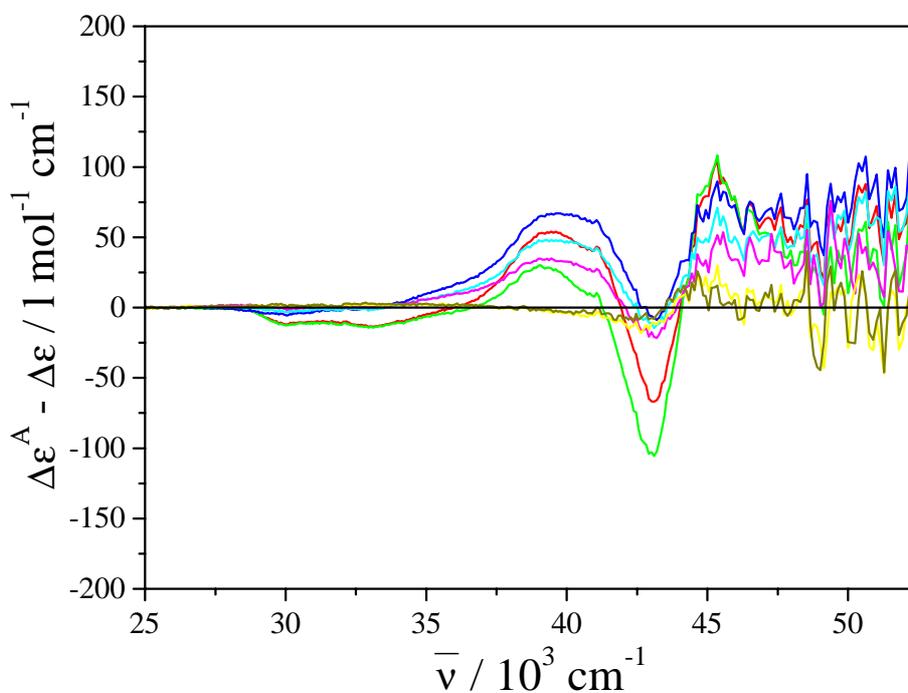


Abb. 66. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 30 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 1. Messung.

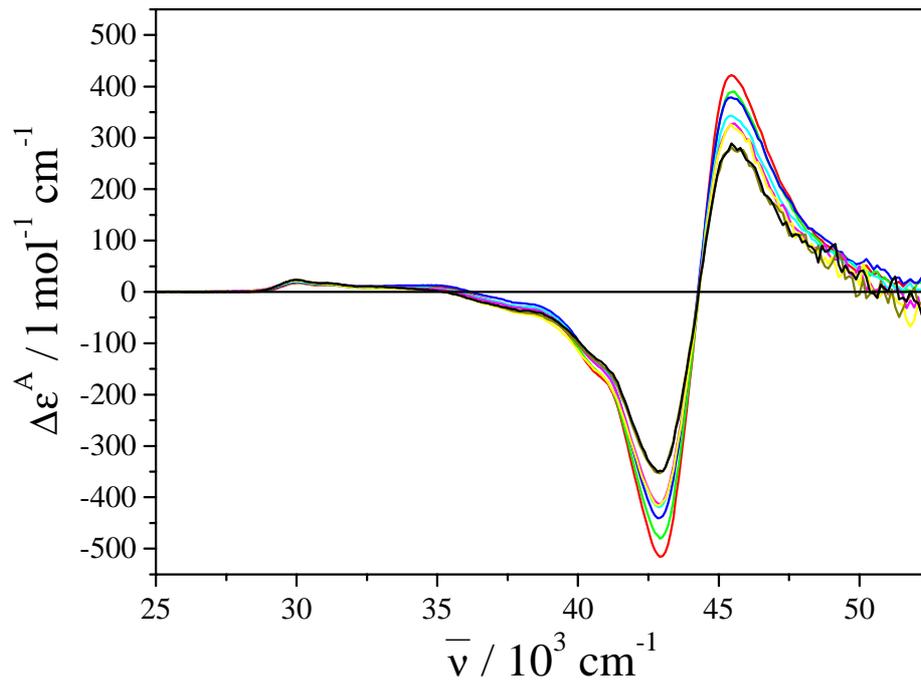


Abb. 67. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 2. Messung.

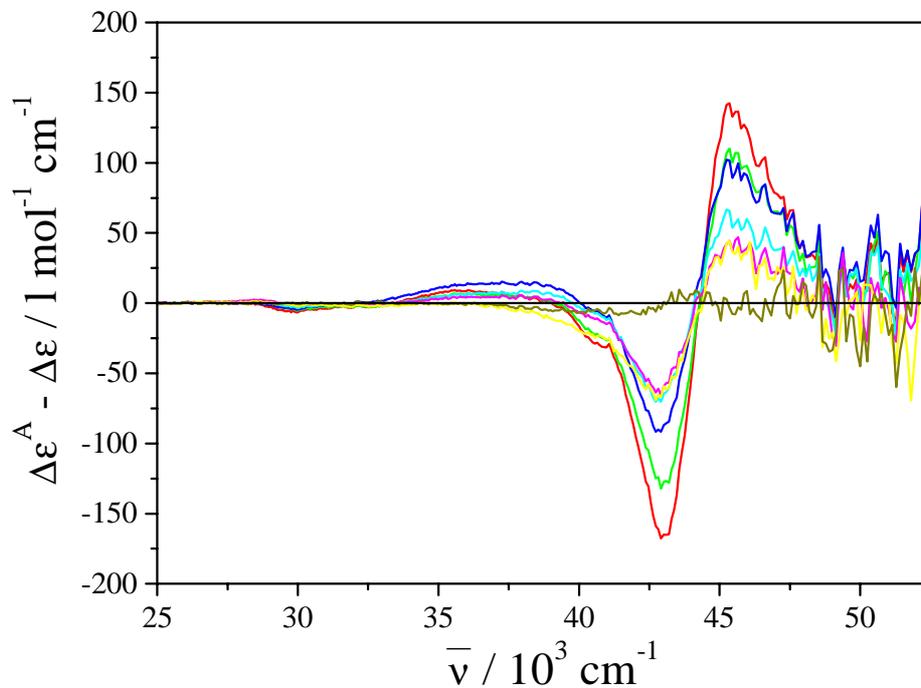


Abb. 68. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 2. Messung.

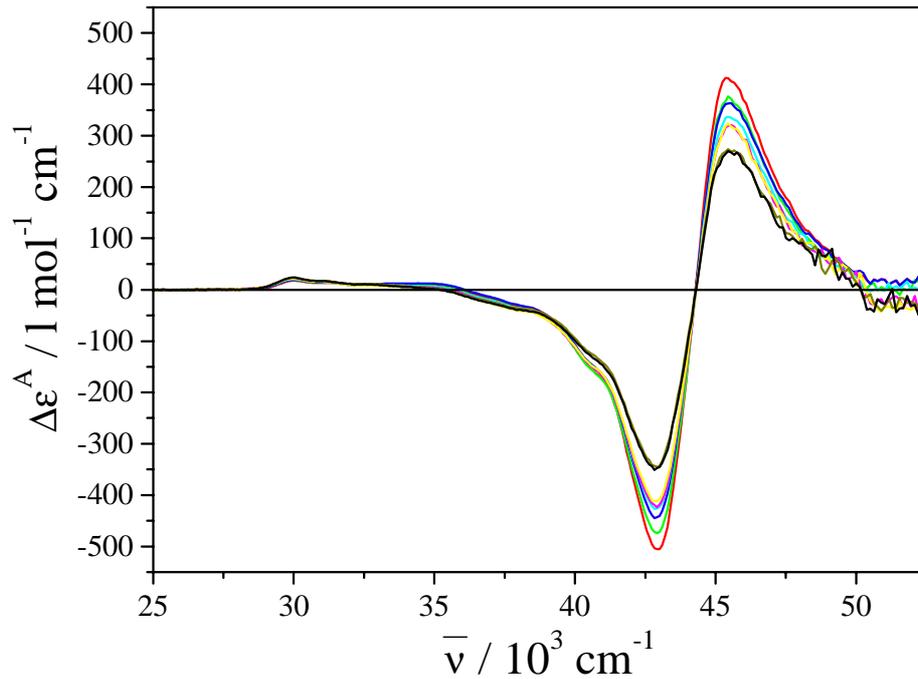


Abb. 69. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 3. Messung.

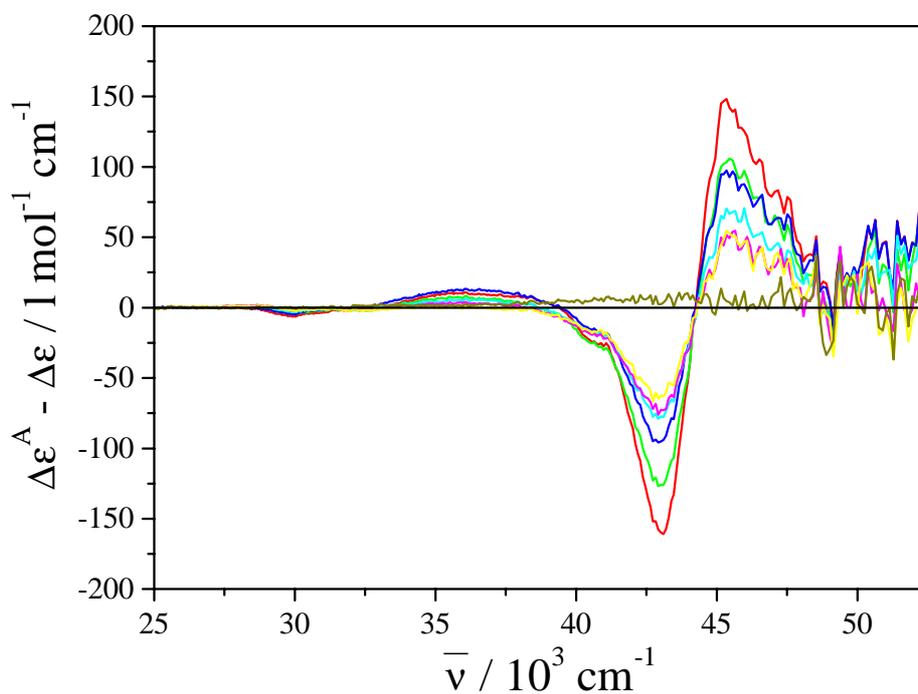


Abb. 70. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—), 72 (—); 3. Messung.

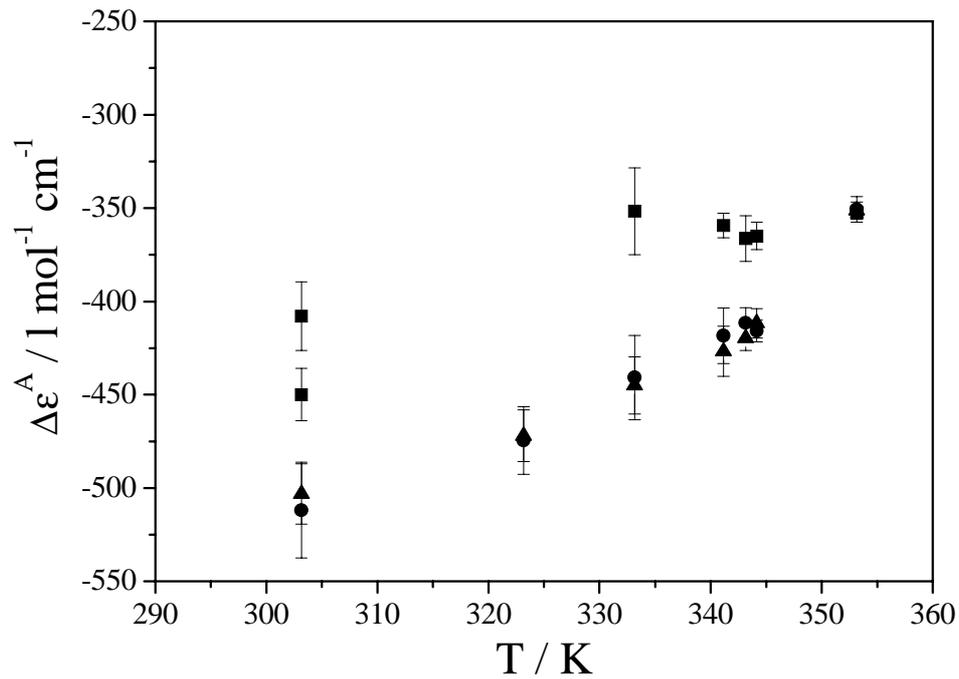


Abb. 71. Der ACD $\Delta\varepsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1}$ (233,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

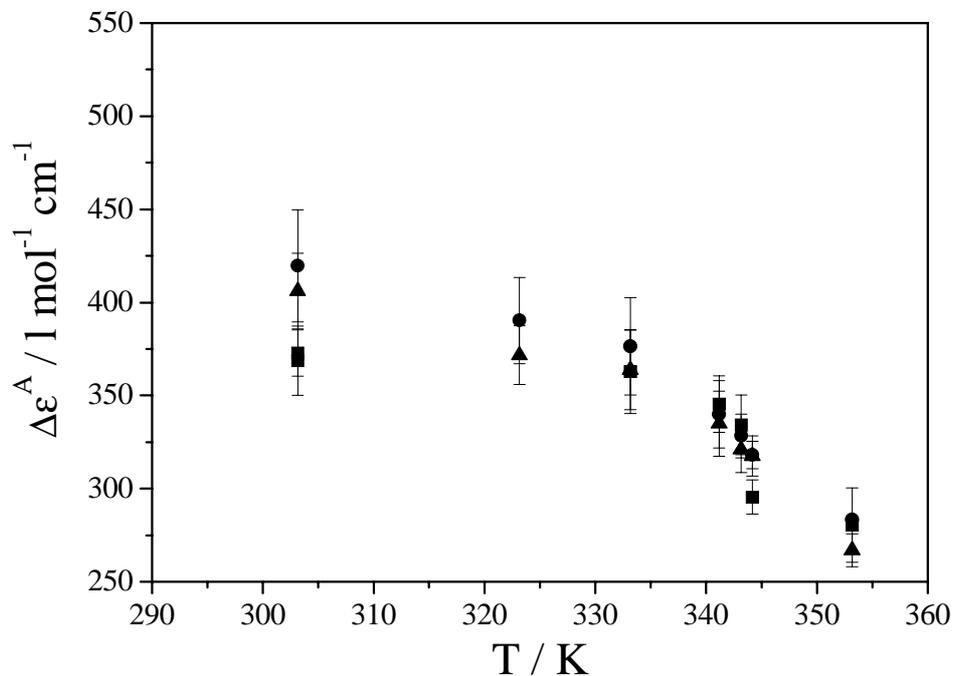


Abb. 72. Der ACD $\Delta\varepsilon^A$ des Binaphthyls BR-6 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 45558 \text{ cm}^{-1}$ (219,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

Tab. 14. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-6 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1}$ (233,5 nm)
(negatives Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	-408,0	-55,6
30	303,16	0,8796	-449,9	-97,5
60	333,16	0,9666	-351,7	0,6
68	341,16	0,9899	-359,3	-6,9
70	343,16	0,9957	-366,3	-13,9
71	344,16	0,9986	-364,9	-12,5
80	353,16	1,0247	-352,4	--
2. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	-511,8	-161,2
50	323,16	0,9377	-474,5	-123,9
60	333,16	0,9667	-440,8	-90,2
68	341,16	0,9899	-418,4	-67,8
70	343,16	0,9957	-411,5	-60,9
71	344,16	0,9986	-415,8	-65,1
80	353,16	1,0247	-350,6	--
3. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	-503,2	-151,9
50	323,16	0,9377	-471,9	-120,7
60	333,16	0,9667	-445,0	-93,7
68	341,16	0,9899	-426,8	-75,5
70	343,16	0,9957	-419,8	-68,5
71	344,16	0,9986	-411,7	-60,4
80	353,16	1,0247	-351,3	--

Tab. 15. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-6 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 45558 \text{ cm}^{-1}$ (219,5 nm)
(Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	372,8	92,4
30	303,16	0,8796	368,7	88,2
60	333,16	0,9666	363,0	82,5
68	341,16	0,9899	345,4	64,9
70	343,16	0,9957	334,2	53,7
71	344,16	0,9986	295,4	14,9
80	353,16	1,0247	280,5	--
2. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	419,7	136,3
50	323,16	0,9377	390,3	106,9
60	333,16	0,9667	376,4	93,0
68	341,16	0,9899	340,0	56,6
70	343,16	0,9957	328,3	44,9
71	344,16	0,9986	318,1	34,8
80	353,16	1,0247	283,4	--
3. Messung ($T_c = 71,5^\circ\text{C}$)				
30	303,16	0,8796	406,1	139,1
50	323,16	0,9377	371,7	104,7
60	333,16	0,9667	363,8	96,8
68	341,16	0,9899	334,9	68,0
70	343,16	0,9957	321,0	54,0
71	344,16	0,9986	317,5	50,6
80	353,16	1,0247	267,0	--

6.1.5 BR-7

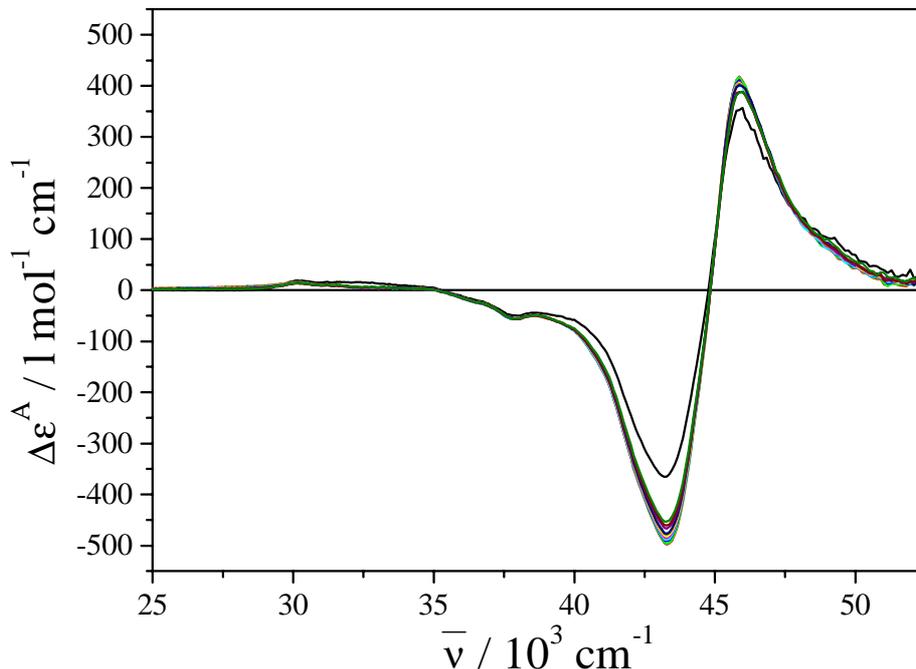


Abb. 73. Der CD $\Delta\varepsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\varepsilon^A$ des Binaphthyls BR-7 in ZLI-1695 bei den reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89$ (—), $0,90$ (—), $0,91$ (—), $0,92$ (—), $0,93$ (—), $0,94$ (—), $0,95$ (—), $0,96$ (—), $0,97$ (—), $0,98$ (—), $0,99$ (—); Mittelung und Interpolation von 3 Messungen.

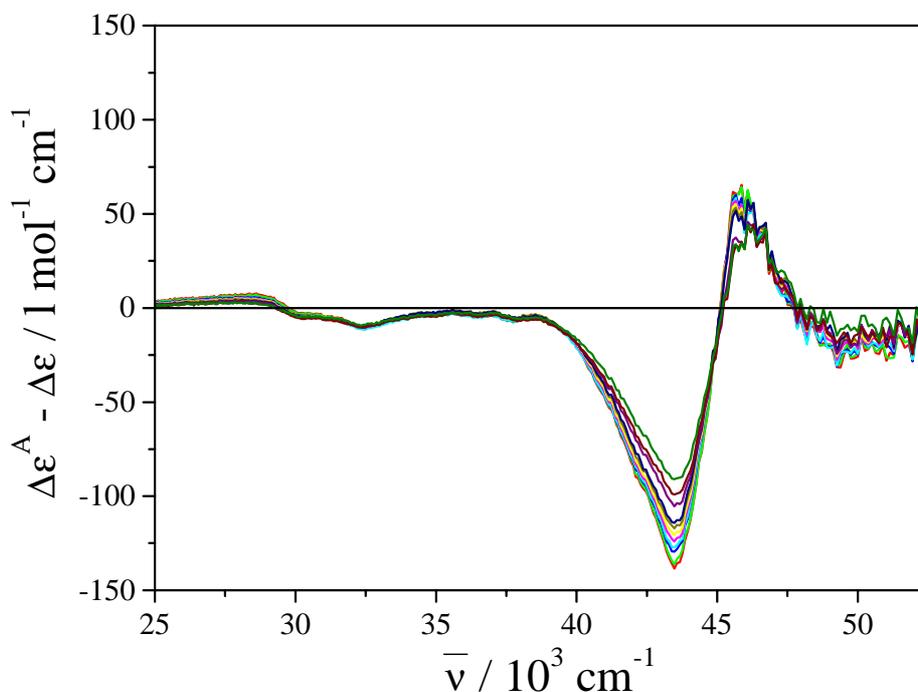


Abb. 74. Die Differenz $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon^A$ des Binaphthyls BR-7 in ZLI-1695 bei den reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89$ (—), $0,90$ (—), $0,91$ (—), $0,92$ (—), $0,93$ (—), $0,94$ (—), $0,95$ (—), $0,96$ (—), $0,97$ (—), $0,98$ (—), $0,99$ (—); Mittelung und Interpolation von 3 Messungen.

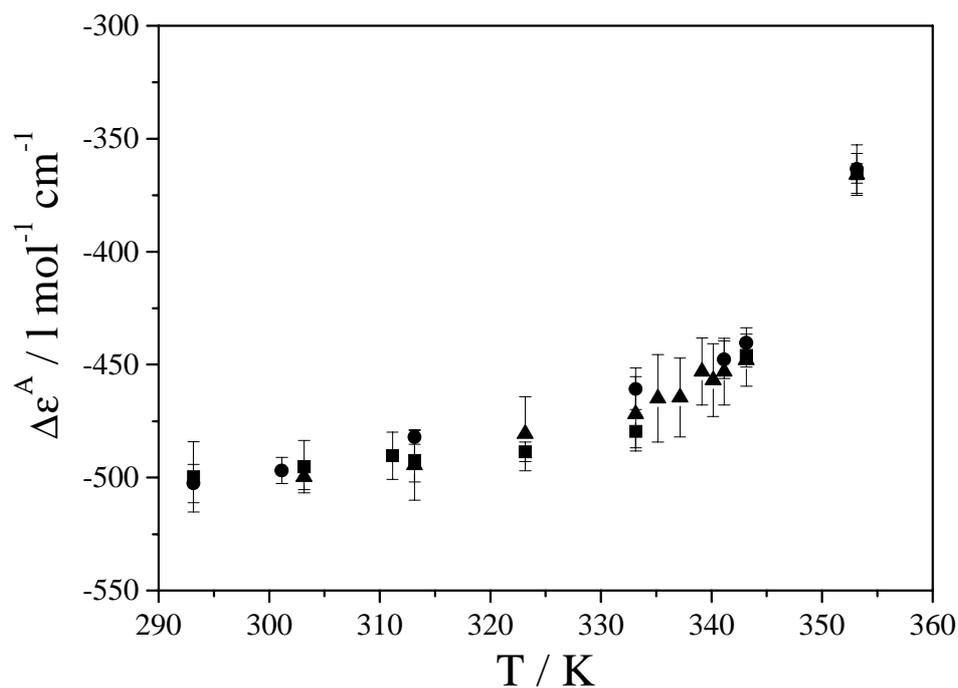


Abb. 75. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-7 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 43197\ cm^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

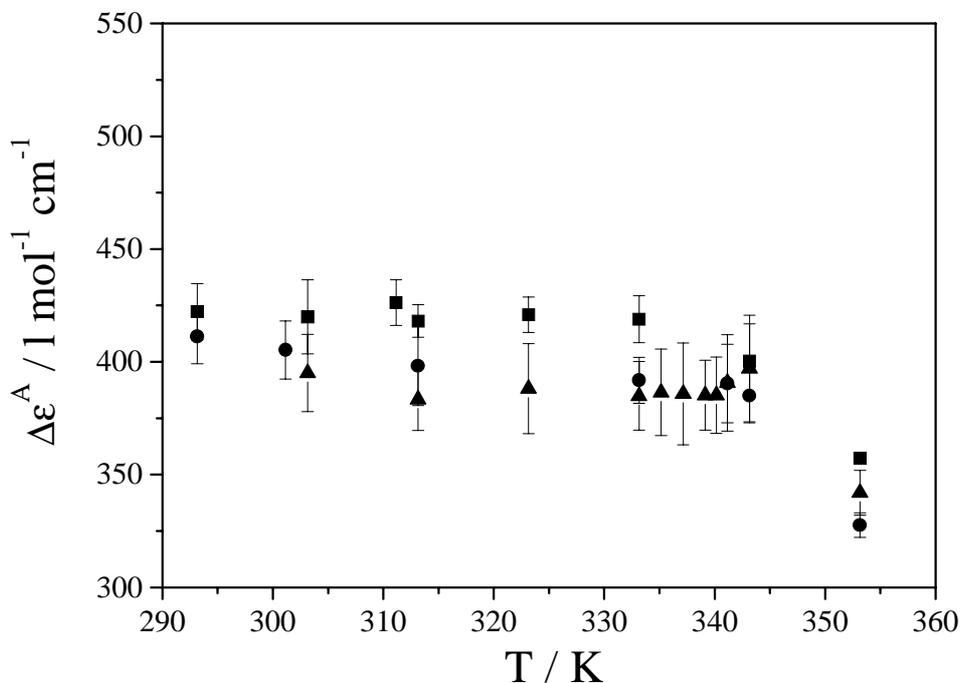


Abb. 76. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-7 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 45977\ cm^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●), 3. Messung (▲).

Tab. 16. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-7 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm)
(negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung (T_c = 70,75°C)				
20	293,16	0,8524	-499,6	-134,1
30	303,16	0,8815	-495,1	-129,6
38	311,16	0,9047	-490,3	-124,8
40	313,16	0,9107	-492,4	-126,9
50	323,16	0,9396	-488,6	-123,1
60	333,16	0,9687	-479,5	-114,0
70	343,16	0,9978	-445,9	-80,4
80	353,16	1,0269	-365,4	--
2. Messung (T_c = 70,75°C)				
20	293,16	0,8524	-502,6	-139,1
28	301,16	0,8757	-496,9	-133,4
40	313,16	0,9106	-482,2	-118,7
60	333,16	0,9687	-460,7	-97,3
68	341,16	0,9920	-447,8	-84,3
70	343,16	0,9978	-440,5	-77,0
80	353,16	1,0269	-363,4	--
3. Messung (T_c = 70,75°C)				
30	303,16	0,8815	-499,6	-133,6
40	313,16	0,9106	-494,4	-128,3
50	323,16	0,9396	-480,6	-114,5
60	333,16	0,9687	-471,8	-105,7
62	335,16	0,9745	-464,9	-98,8
64	337,16	0,9803	-464,5	-98,5
66	339,16	0,9862	-453,0	-87,0
67	340,16	0,9891	-456,8	-90,8
68	341,16	0,9920	-453,1	-87,0
70	343,16	0,9978	-448,0	-81,9
80	353,16	1,0269	-365,8	--

Tab. 17. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-7 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm)
(Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung (T_c = 70,75°C)				
20	293,16	0,8524	422,3	65,1
30	303,16	0,8815	420,0	62,8
38	311,16	0,9047	426,2	69,0
40	313,16	0,9107	418,1	60,9
50	323,16	0,9396	420,9	63,7
60	333,16	0,9687	418,9	61,7
70	343,16	0,9978	400,3	43,1
80	353,16	1,0269	357,3	--
2. Messung (T_c = 70,75°C)				
20	293,16	0,8524	411,2	83,6
28	301,16	0,8757	405,3	77,7
40	313,16	0,9106	398,2	70,7
60	333,16	0,9687	391,8	64,3
68	341,16	0,9920	390,4	62,8
70	343,16	0,9978	385,0	57,4
80	353,16	1,0269	327,6	--
3. Messung (T_c = 70,75°C)				
30	303,16	0,8815	395,0	17,1
40	313,16	0,9106	383,4	13,8
50	323,16	0,9396	388,2	20,0
60	333,16	0,9687	385,0	15,2
62	335,16	0,9745	386,5	19,1
64	337,16	0,9803	385,8	22,5
66	339,16	0,9862	385,2	15,4
67	340,16	0,9891	385,2	16,9
68	341,16	0,9920	390,7	21,4
70	343,16	0,9978	397,0	23,6
80	353,16	1,0269	342,0	--

6.1.6 BR-11

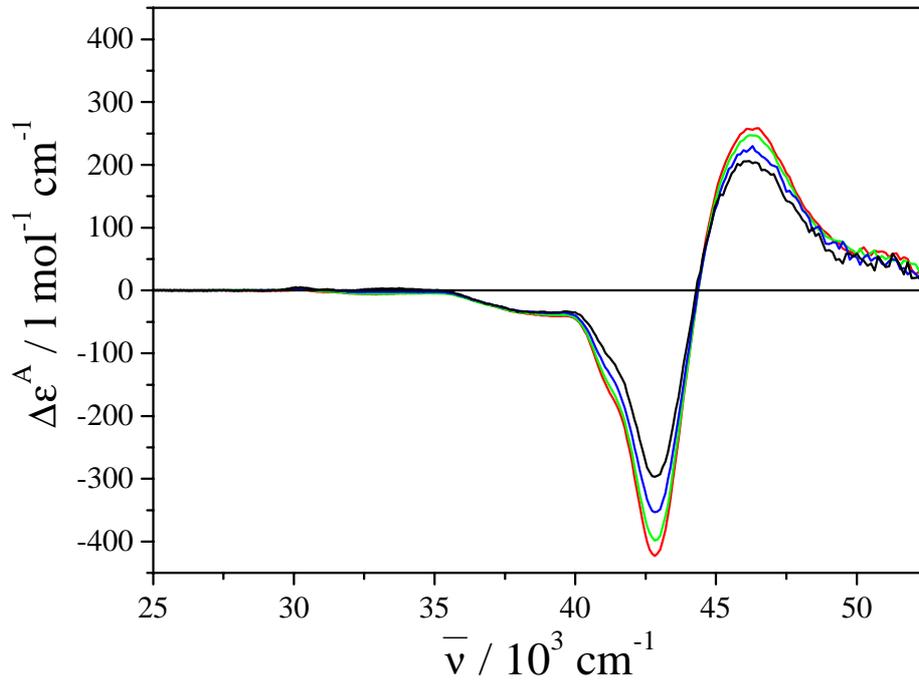


Abb. 77. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls **BR-11** in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—); 1. Messung.

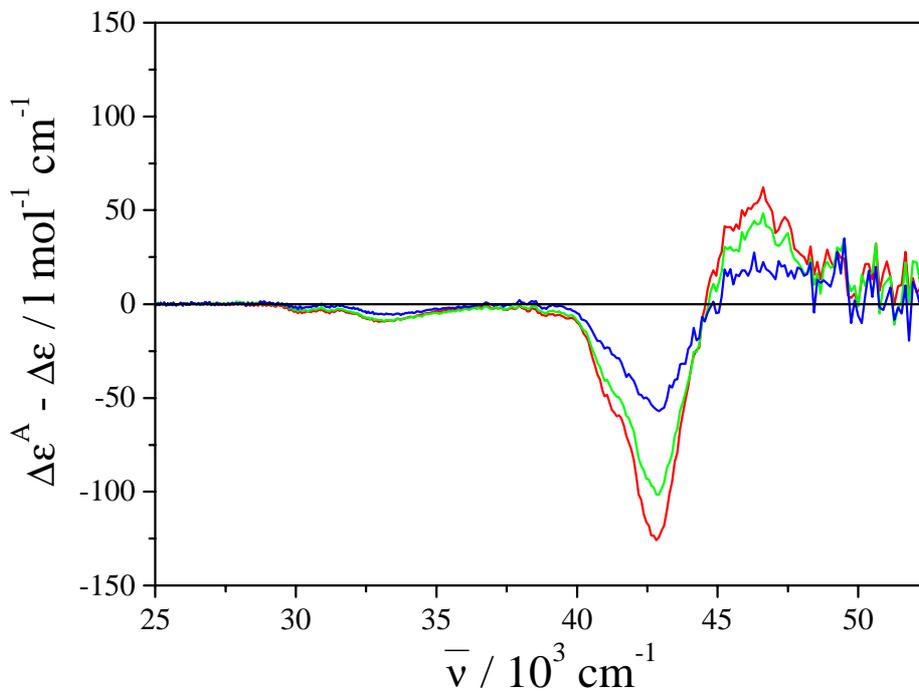


Abb. 78. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls **BR-11** in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—); 1. Messung.

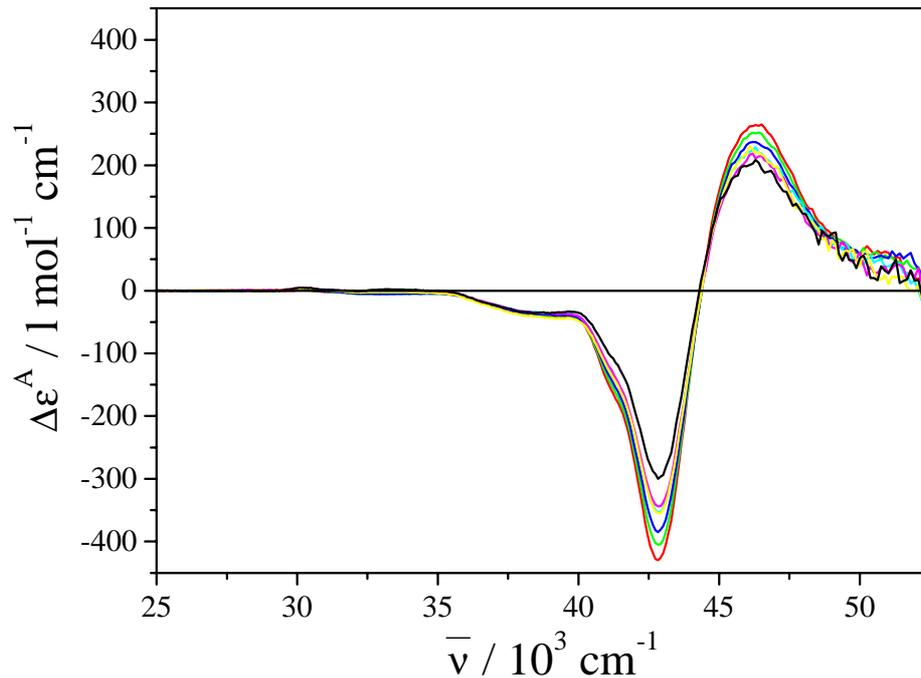


Abb. 79. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—); 2. Messung.

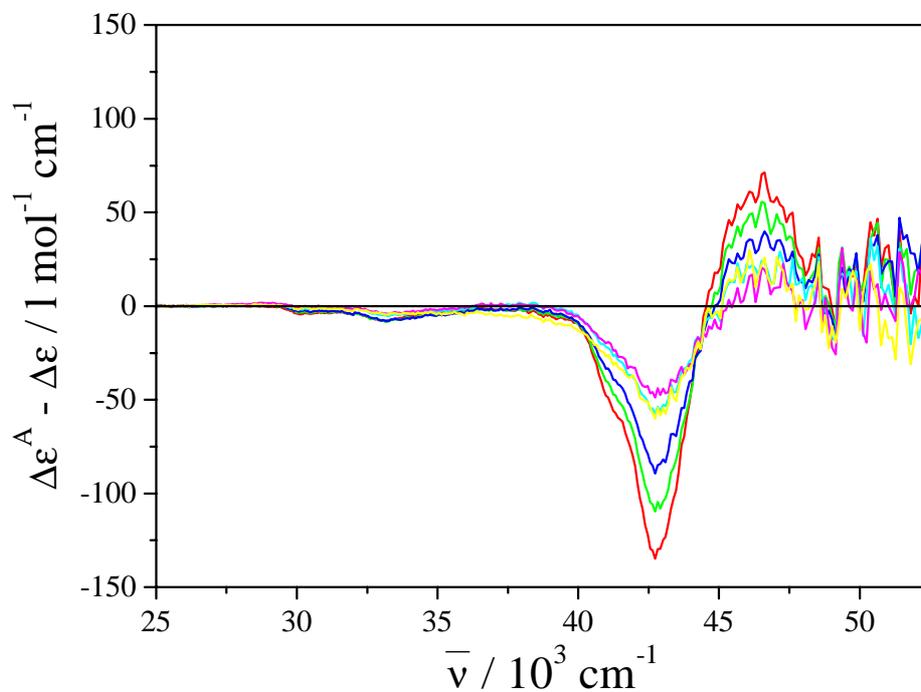


Abb. 80. Die Differenz $\Delta\epsilon - \Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 30$ (—), 50 (—), 60 (—), 68 (—), 70 (—), 71 (—); 2. Messung.

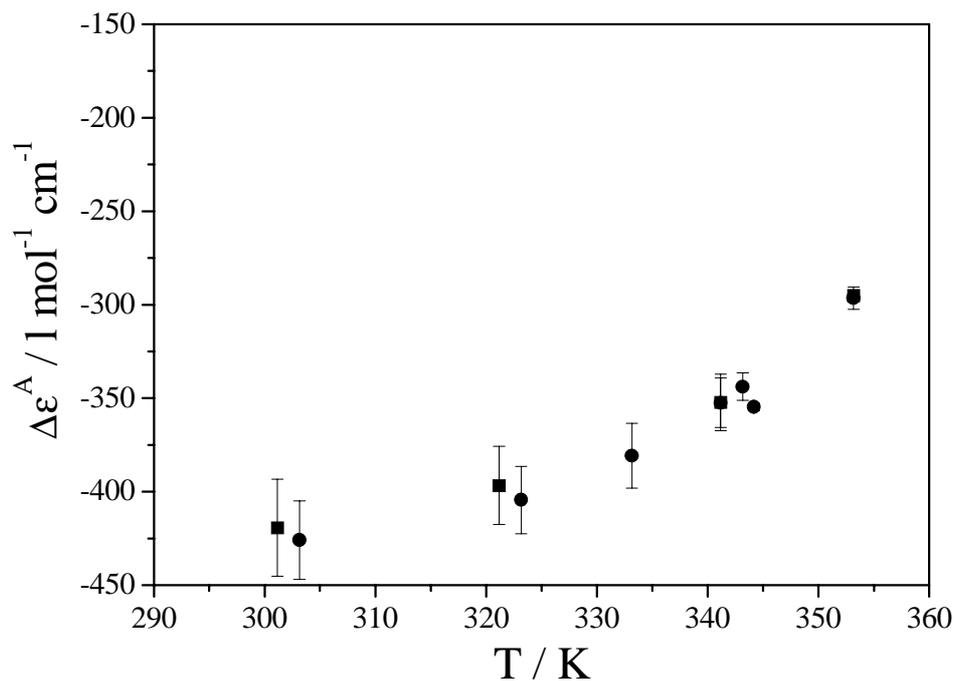


Abb. 81. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 42918 \text{ cm}^{-1}$ (233,0 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●).

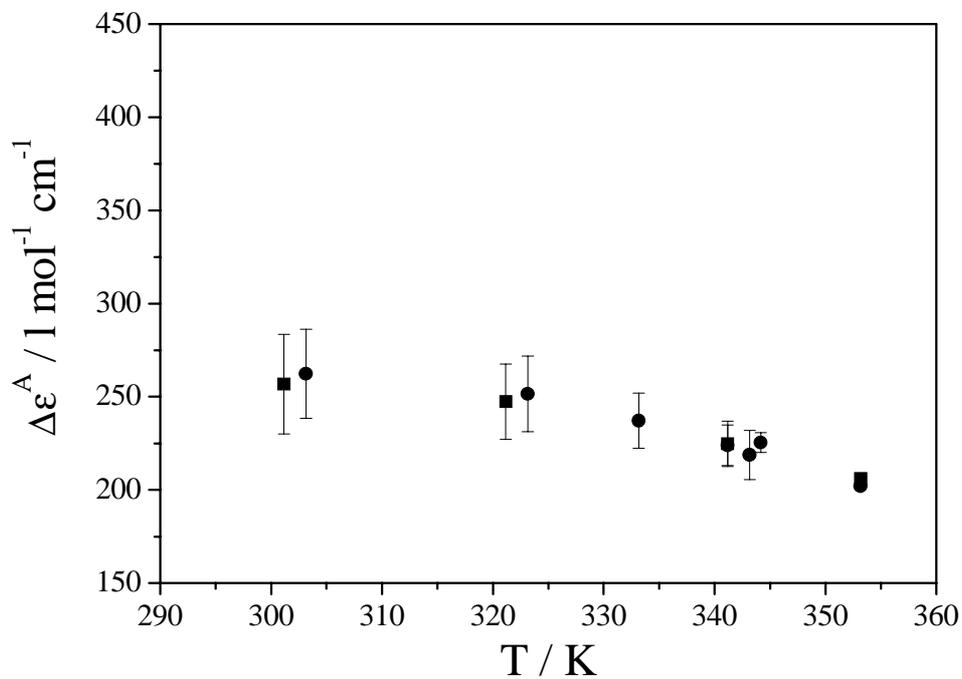


Abb. 82. Der ACD $\Delta\epsilon^A$ des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 46189 \text{ cm}^{-1}$ (216,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs); 1. Messung (■), 2. Messung (●).

Tab. 18. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-11 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 42918 \text{ cm}^{-1}$ (233,0 nm)
(negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung (T_c = 71,5°C)				
28	301,16	0,8738	-419,3	-124,2
48	321,16	0,9318	-396,7	-101,6
68	341,16	0,9898	-352,3	-57,1
80	353,16	1,0247	-295,1	--
2. Messung (T_c = 71,5°C)				
30	303,16	0,8796	-426,0	-129,5
50	323,16	0,9376	-404,5	-108,0
60	333,16	0,9666	-380,7	-84,3
68	341,16	0,9899	-352,4	-55,9
70	343,16	0,9957	-343,8	-47,3
71	344,16	0,9986	-354,7	-58,3
80	353,16	1,0247	-296,5	--

Tab. 19. $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ von BR-11 in ZLI-1695 bei $\bar{\nu} = 46189 \text{ cm}^{-1}$ (216,5 nm)
(Maximum des A→A oder β -Übergangs).

T / °C	T / K	T*	$\Delta\epsilon^A$ bzw. $\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1. Messung (T_c = 71,5°C)				
28	301,16	0,8738	256,7	50,6
48	321,16	0,9318	247,3	41,2
68	341,16	0,9898	224,7	18,5
80	353,16	1,0247	206,2	--
2. Messung (T_c = 71,5°C)				
30	303,16	0,8796	262,4	60,5
50	323,16	0,9376	251,5	49,5
60	333,16	0,9666	237,1	35,2
68	341,16	0,9899	223,9	21,9
70	343,16	0,9957	218,7	16,8
71	344,16	0,9986	225,4	23,4
80	353,16	1,0247	201,9	--

6.1.7 Der CD der Binaphthyle BR-1 - BR-7 und BR-11

Die CD-Spektren der Binaphthyle, für die auch ACD-Spektren gemessen wurden, sind in Abb. 83 zusammengestellt. Die Spektren der Verbindungen BR-2 und BR-4 wurden aus [8] entnommen.

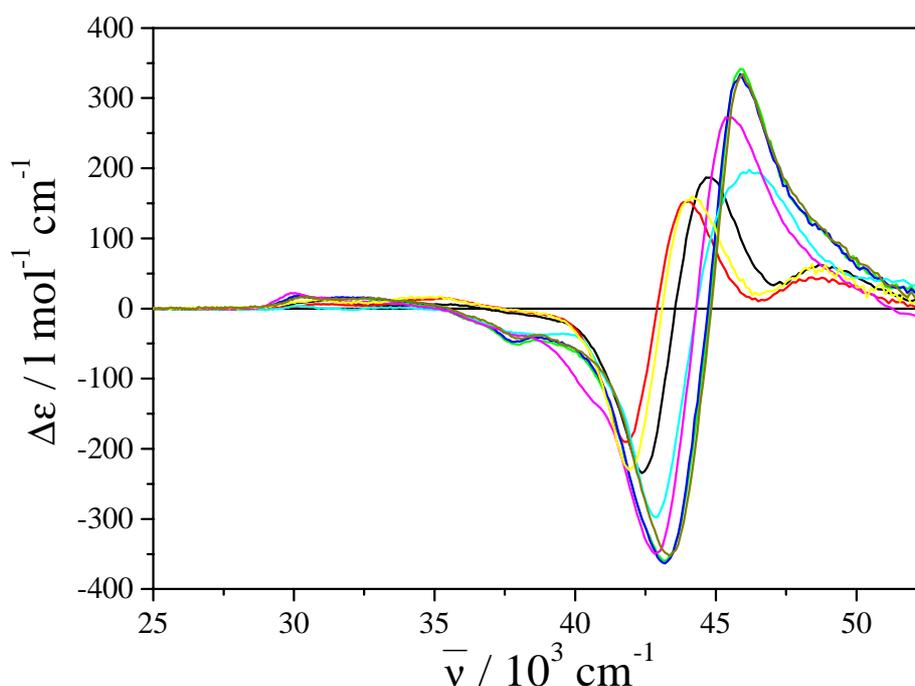


Abb. 83. Der CD $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$) der Binaphthyle BR-1 (—), BR-2 (—), BR-3 (—), BR-4 (—), BR-5 (—), BR-6 (—), BR-7 (—) und BR-11 (—) in ZLI-1695.

Tab. 20. $\Delta\epsilon$ ($T = 80^\circ\text{C}$) der Binaphthyle BR-1 - BR-7 und BR-11 in ZLI-1695 im negativen Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs und im Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs.

	$\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ α -Übergang	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (λ / nm) α -Übergang	$\Delta\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ β -Übergang	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (λ / nm) β -Übergang
BR-1	-233,1	42373 (236,0)	194,8	44743 (223,5)
BR-2	-230,4	41929 (238,5)	159,9	44150 (226,5)
BR-3	-190,4	41841 (239,0)	144,9	44053 (227,0)
BR-4	-353,1	43384 (230,5)	334,2	45977 (217,5)
BR-5	-369,3	43197 (231,5)	342,4	45977 (217,5)
BR-6	-351,5	42827 (233,5)	282,0	45558 (219,5)
BR-7	-364,9	43197 (231,5)	342,3	45977 (217,5)
BR-11	-295,8	42918 (233,0)	204,1	46189 (216,5)

6.2 Die UV- und Anisotropiegradspektren der Binaphthyle

Die UV- und Anisotropiegradspektren der Binaphthyle BR-1 bis BR-7 in Bereich der 1B_b -Bande und BR-1, BR-4 und BR-7 im Bereich der 1L_a -Bande sowie der Grundkörper Naphthalin und 2-Hydroxy-naphthalin sind in den Dissertationen von O. Türk [8] und E. Dorr [23] dargestellt und diskutiert. Für die Verbindung BR-11 wurden das UV-Spektrum sowie die Anisotropiegradspektren in ZLI-1695 gemessen, wodurch Rückschlüsse auf die Orientierung der Verbindung BR-11 möglich sind. BR-11 im Flüssigkristall wurde nicht 2H - oder ${}^{13}C$ -NMR-spektroskopisch untersucht, und somit stehen die Ordnungsparameter und die Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors nicht zur Verfügung.

6.2.1 BR-11

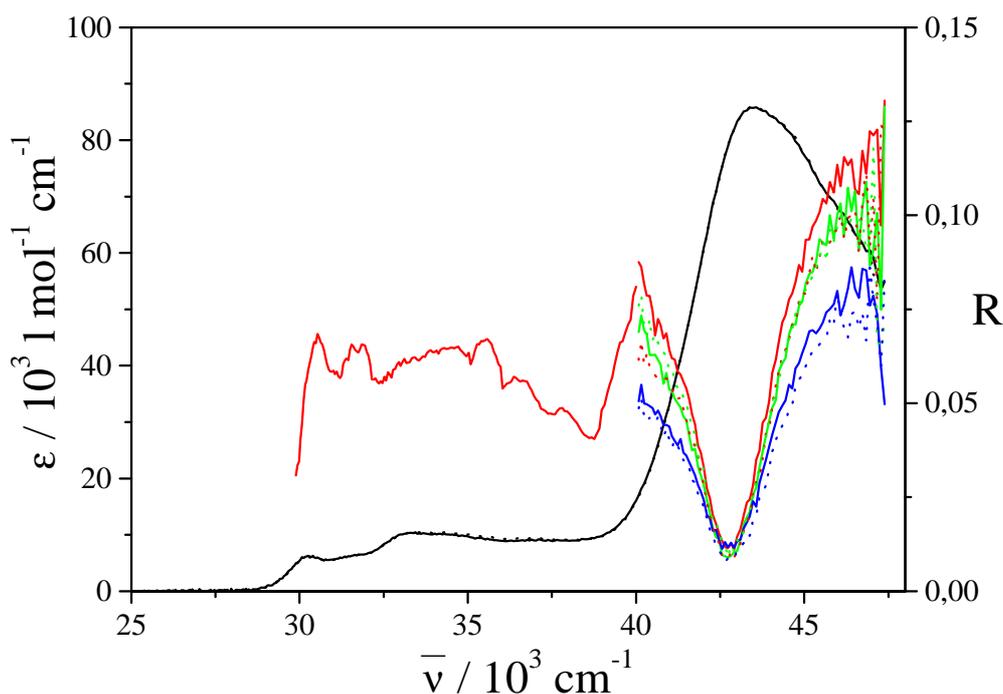


Abb. 84. Das UV-Spektrum ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und die Anisotropiegradspektren des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—); 1. Messung (—), 2. Messung (.....).

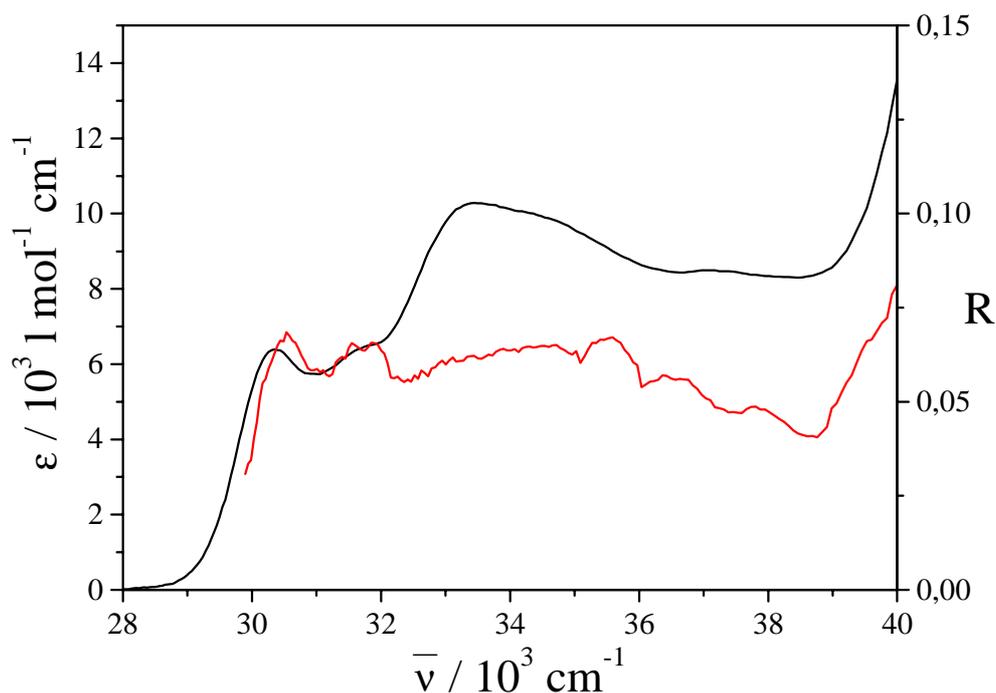


Abb. 85. Das UV-Spektrum ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und das Anisotropiegradspektrum ($T = 28^\circ\text{C}$, (—)) des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 der 1L_a -Bande.

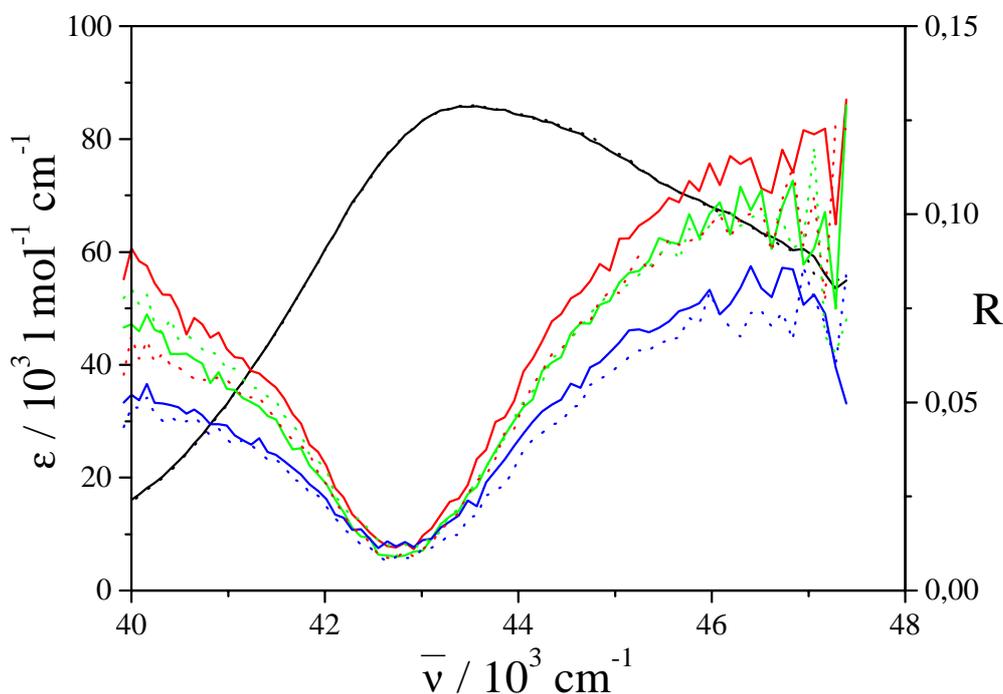


Abb. 86. Das UV-Spektrum ($T = 80^\circ\text{C}$, (—)) und die Anisotropiegradspektren des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 der 1B_b -Bande bei den Temperaturen $T / ^\circ\text{C} = 28$ (—), 48 (—), 68 (—); 1. Messung (—), 2. Messung (.....).

Tab. 21. ϵ und R von BR-11 in ZLI-1695 der 1L_a -Bande bei $\bar{\nu} = 33445 \text{ cm}^{-1}$ (299,0 nm).

T / °C	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R
1. Messung		
28	--	0,0622
80	10283	--

Tab. 22. ϵ und R von BR-11 in ZLI-1695 der 1B_b -Bande bei $\bar{\nu} = 42918 \text{ cm}^{-1}$ (233,0 nm) und bei $\bar{\nu} = 46189 \text{ cm}^{-1}$ (216,5 nm).

T / °C	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{\nu} = 42918 \text{ cm}^{-1}$)	R ($\bar{\nu} = 42918 \text{ cm}^{-1}$)	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\bar{\nu} = 46189 \text{ cm}^{-1}$)	R ($\bar{\nu} = 46189 \text{ cm}^{-1}$)
1. Messung				
28	--	0,0110	--	0,1155
48	--	0,0104	--	0,0946
68	--	0,0115	--	0,0761
80	81887	--	66866	--
2. Messung				
28	--	0,0090	--	0,0938
48	--	0,0107	--	0,1006
68	--	0,0087	--	0,0700
80	81969	--	66840	--

Im Gegensatz zu den verbrückten Binaphthylen BR-4 bis BR-7, die die Aufspaltung in die α - und β -Bande auch im UV-Spektrum in ZLI-1695 bei T = 80°C erkennen lassen, ist bei der Verbindung BR-11, die zwei Brückenatome mehr besitzt, unter den gleichen Bedingungen keine Aufspaltung zu sehen, was dem Verhalten der unverbrückten Verbindungen BR-1 bis BR-3 entspricht. Im Gegensatz zu den Binaphthylen BR-1 bis BR-7 ist bei BR-11 die β -Bande die breitere.

Die Größe und die Vorzeichen der Anisotropiegrade im Bereich der 1L_a -Bande sowie des α - und β -Übergangs der 1B_b -Bande sprechen im Vergleich mit den Ergebnissen der Binaphthyle BR-1 bis BR-7 dafür, daß das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-11 in etwa dem von BR-7 entsprechen sollte. Der β -Übergang ist in Richtung der Hauptachse des Ordnungstensors x_3^* polarisiert, d.h. parallel zur C_2 -Symmetrieachse, der α -Übergang senkrecht dazu in der x_1^*, x_2^* -Ebene. Der Anisotropiegrad im Bereich der 1L_a -Bande spricht für eine Polarisation in x_2^* -Richtung.

6.3 Anpassung der UV- und CD-Spektren der Binaphthyle mit Hilfe der Exziton-Theorie

Die CD- und UV-Spektren der Binaphthyle BR-1 - BR-7 und BR-11 in ZLI-1695 können mit Hilfe der Exziton-Theorie angepaßt werden. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die Konformation der Verbindungen in ZLI-1695 zu erhalten. Das Programm zur Anpassung der UV- und CD-Spektren der Binaphthyle BR-1 - BR-7 wurde von E. Dorr [23] entwickelt und angewendet. Die Spektren von BR-11 wurden im Rahmen dieser Arbeit gemessen und mit dem Programm von E. Dorr angepaßt. Dabei sind die UV- und CD-Spektren isotroper Systeme durch Gl. (33) und (34) dargestellt [24].

Bei der Anpassung der UV- und CD-Spektren nach Gl. (33) und (34) werden der Winkel ϑ zwischen den elektrischen Übergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_m^{NK}$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_n^{NK}$ in den Naphthylgruppen m und n im Binaphthol und das Verhältnis $\frac{4R^\alpha}{D_{n,m}^{NK}}$ bzw. der Faktor f als freie Parameter gewählt.

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = f \left(\varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\alpha)(1 - \cos \vartheta) - \varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\beta)(1 + \cos \vartheta) \right) \quad (33)$$

$$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) = \frac{4R^\alpha}{D_{n,m}^{NK}} \left(\varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\alpha)(1 - \cos \vartheta) - \varepsilon_{m,n}(\bar{\nu}^\beta)(1 + \cos \vartheta) \right) \quad (34)$$

Als Spektralfunktionen der Monomeren ε_m und ε_n wurde das UV-Spektrum von 2-Hydroxynaphthalin in ZLI-1695 bei $T = 80^\circ\text{C}$ benutzt. Zusätzlich muß für die spektrale Lage der Exziton-Übergänge α und β ein Bandenshift $\Delta\bar{\nu}_s$ zugelassen werden. Die Wellenzahlabhängigkeiten der α - und β -Bande $\bar{\nu}^\alpha$ und $\bar{\nu}^\beta$ ergeben sich damit zu

$$\bar{\nu}^\alpha = \bar{\nu} - \Delta E_{m,n}^{NK} + \Delta\bar{\nu}_s \quad (35)$$

und

$$\bar{\nu}^\beta = \bar{\nu} + \Delta E_{m,n}^{NK} + \Delta\bar{\nu}_s. \quad (36)$$

$\Delta E_{m,n}^{NK}$ ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden elektrischen Dipolübergangsmomenten $\langle \underline{\mu} \rangle_m^{NK}$ und $\langle \underline{\mu} \rangle_n^{NK}$ der beiden Naphthylgruppen m und n. $2 \Delta E_{m,n}^{NK}$ ist die Exziton(Davydov)-Aufspaltungsenergie, die ebenfalls als freier Parameter angepaßt wird. R^α und R^β sind die Rotationsstärken der α - und β -Bande, wobei im Rahmen der betrachteten Näherung $R^\alpha = -R^\beta$ gilt. Die Änderung der Intensität der Absorption der Binaphthyle im Vergleich zum Monomer, hier 2-Hydroxynaphthalin, ist durch

$$D_f^{NK} = D_{n,m}^{NK} \cdot f \quad (37)$$

berücksichtigt.

6.3.1 BR-11

In Abb. 87 und 88 ist das Ergebnis der Anpassung des 1B_b -Übergangs für das UV- und das CD-Spektrum des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 sowie die Zerlegung in α - und β -Bande dargestellt. Die besten Anpassungsparameter für das UV- und CD-Spektrum sind in Tab. 23 und 24 zusammengefaßt.

Tab. 23. Die besten Parameter der Anpassung des UV-Spektrums von BR-11 in ZLI-1695 (T = 80°C).

	$\vartheta / ^\circ$	$\Delta E_{m,n}^{NK} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	f
BR-11	111,1	1337,4	488,1	0,952

Tab. 24. Die besten Parameter der Anpassung des CD-Spektrums von BR-11 in ZLI-1695 (T = 80°C).

	$\vartheta / ^\circ$	$\Delta E_{m,n}^{NK} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_s / \text{cm}^{-1}$	$\frac{4R^\alpha}{D_{n,m}^{NK}} / 10^{-3} \text{ cgs}$
BR-11	87,8	1427,5	383,5	-4,50

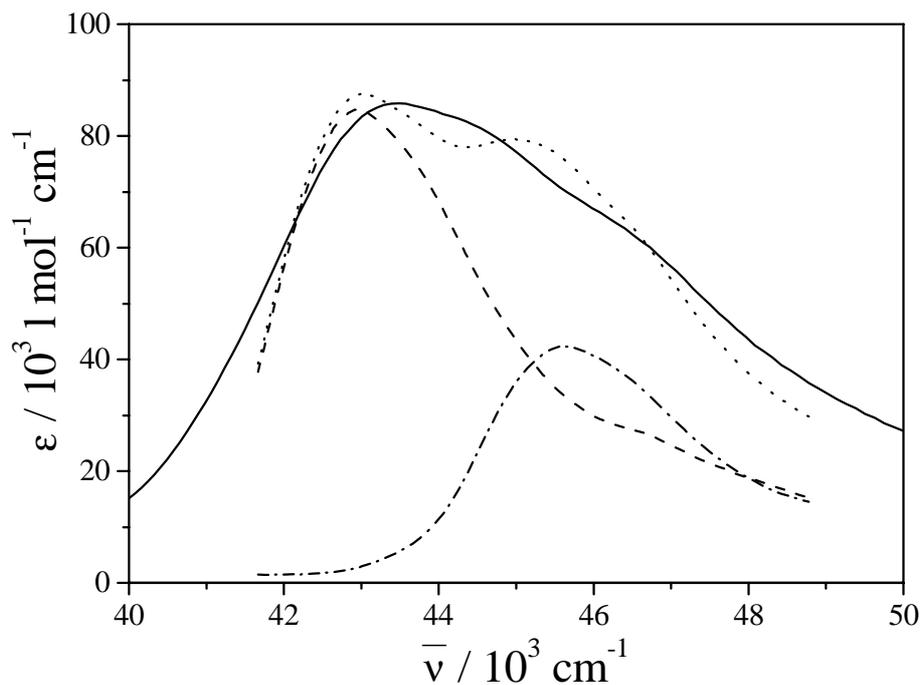


Abb. 87. UV-Spektrum (—) von BR-11 in ZLI-1695 im Bereich des 1B_b -Übergangs ($T = 80^\circ\text{C}$). Mit Hilfe der Exziton-Theorie angepaßtes UV-Spektrum (.....), sowie die Zerlegung in α - (----) und β -Bande (-----).

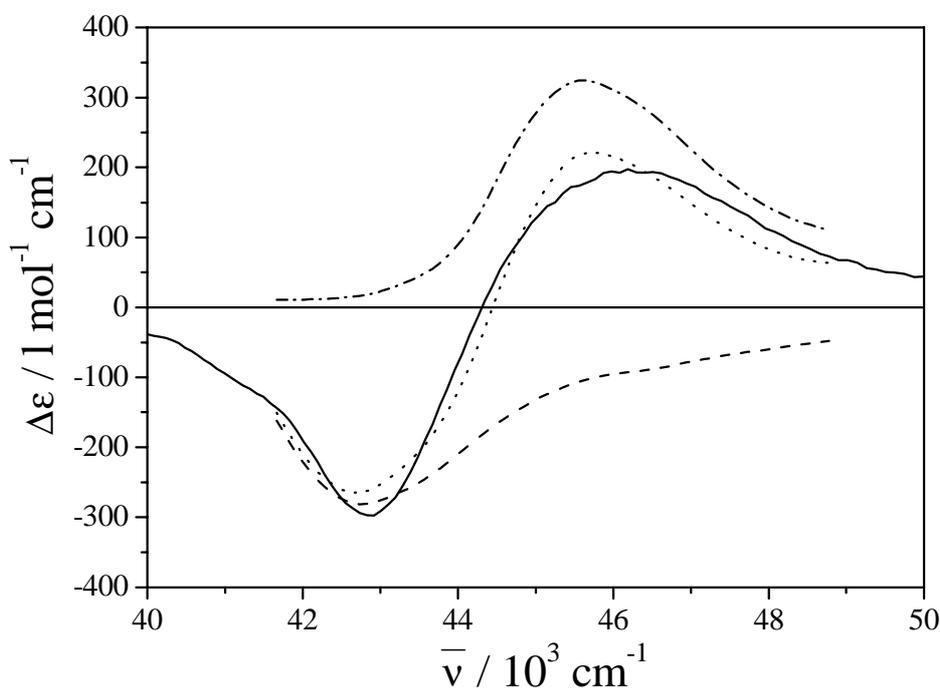


Abb. 88. CD-Spektrum (—) von BR-11 in ZLI-1695 im Bereich des 1B_b -Übergangs ($T = 80^\circ\text{C}$). Mit Hilfe der Exziton-Theorie angepaßtes CD-Spektrum (.....), sowie die Zerlegung in α - (----) und β -Bande (-----).

Im Vergleich mit den Anpassungsparametern der Binaphthyle BR-1 - BR-7 ergibt sich, daß der Winkel ϑ zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten der Gruppen m und n bei Anpassung des UV-Spektrums von BR-11 einen eher bei unverbrückten Binaphthylen zu erwartenden Wert ergibt, während die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{m,n}^{NK}$ in der Größenordnung der Werte der verbrückten Binaphthyle BR-1 - BR-7 liegt. Bei der Anpassung des CD-Spektrums von BR-11 liegt der Winkel im Bereich der Werte von BR-1 - BR-7, die Wechselwirkungsenergie $\Delta E_{m,n}^{NK}$ liegt wiederum in der Größenordnung der Werte der verbrückten Binaphthyle BR-1 - BR-7, wohingegen die Rotationsstärke R^α mit $-7,11 \cdot 10^{-38}$ cgs relativ klein ist.

6.4 Die Helical Twisting Power der Binaphthyle

6.4.1 HTP in ZLI-1695

Die HTP der Binaphthyle BR-1 - BR-7 in ZLI-1695 in Abhängigkeit von der Temperatur wurde von O. Türk [8] gemessen, die HTP der Binaphthyle BR-8 - BR-10 konnte wegen ihrer zu geringen Löslichkeit in ZLI-1695 nicht bestimmt werden. Die experimentellen HTP-Werte von BR-11 sind in Tab. 25 aufgeführt, die tabellierten Werte für BR-1 - BR-7 sind in [8] zu finden.

Die Ergebnisse der Messungen von O. Türk [8] sind gemittelt und interpoliert auf Temperaturen von 25 - 65°C in 5°C-Schritten. Die hier erhaltenen Meßergebnisse der Einzelmessungen wurden für nachfolgende Darstellung gemittelt. Für alle weiteren Betrachtungen werden die Meßergebnisse der Einzelmessungen verwendet.

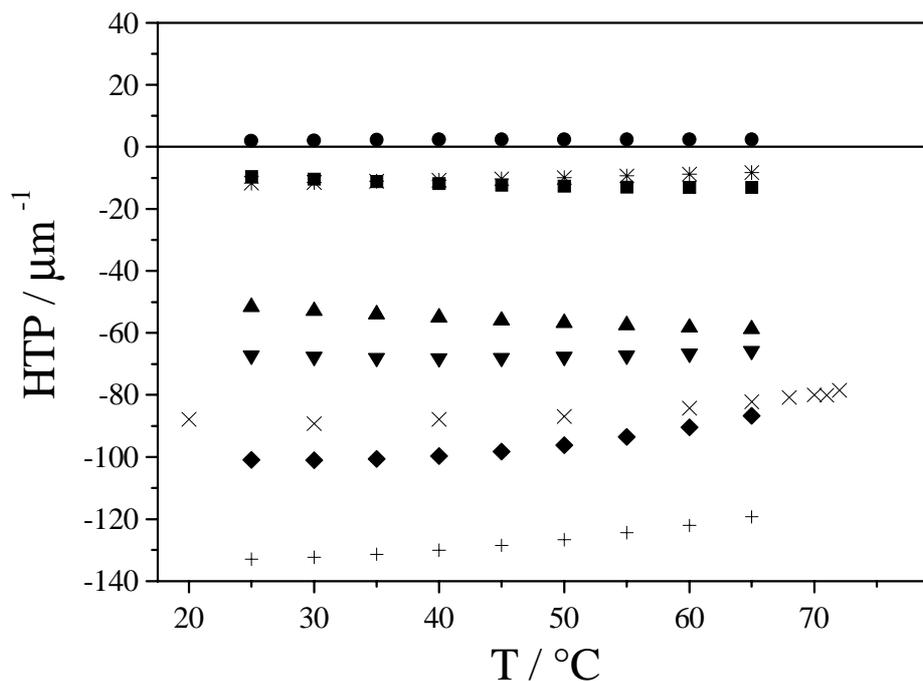


Abb. 89. Die HTP der Binaphthyle BR-1 (■), BR-2 (✱), BR-3 (●), BR-4 (▲), BR-5 (▼), BR-6 (◆), BR-7 (+) und BR-11 (×) in ZLI-1695 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tab. 25. Die HTP des Binaphthyls BR-11 in ZLI-1695 in Abhängigkeit von der Temperatur.
1. Messung Messungsnummern 20000834 und 20000835, 2. Messung
Messungsnummern 20000850 und 20000851.

T / °C	p / μm	HTP / μm^{-1}	Kennnummer
1. Messung ($T_c = 72,75^\circ\text{C}$), $R_{\text{Linse}} = 46,052 \text{ mm}$			
68,00	-20,69	-78,21	20006608
64,99	-20,38	-79,42	20006609
60,01	-19,90	-81,34	20006610
50,00	-19,36	-83,61	20006611
40,00	-19,23	-84,17	20006612
30,00	-18,43	-87,81	20006613
20,01	-18,68	-86,63	20006614
70,00	-20,79	-77,86	20006615
70,98	-20,30	-79,73	20006616
2. Messung ($T_c = 73,14^\circ\text{C}$), $R_{\text{Linse}} = 45,890 \text{ mm}$			
71,01	-20,27	-80,27	20006687
70,00	-20,13	-80,83	20006688
68,00	-19,83	-82,05	20006689
65,00	-19,46	-83,64	20006690
59,99	-19,03	-85,50	20006691
49,98	-18,41	-88,38	20006692
40,01	-18,15	-89,69	20006693
30,00	-18,08	-90,02	20006694
20,01	-18,27	-89,08	20006695
29,99	-18,11	-89,85	20006696
40,02	-18,15	-89,66	20006697
50,01	-18,36	-88,63	20006698
59,99	-18,99	-85,71	20006699
65,00	-19,45	-83,68	20006700
68,01	-19,80	-82,20	20006701
70,00	-20,04	-81,20	20006702
71,01	-20,30	-80,15	20006703

6.4.2 HTP in K-15

Die HTP der Binaphthyle BR-1 und BR-3 - BR-11 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit bestimmt, die HTP des Binaphthyls BR-2 in K-15 wurde von O. Türk [8] gemessen. Die experimentellen HTP-Werte von BR-1 und BR-3 - BR-11 sind in Tab. 26 - 35 aufgeführt, die tabellierten Werte für BR-2 sind in [8] zu finden.

Wie bei den Meßergebnissen in ZLI-1695 wurde auch bei den in K-15 erhaltenen Ergebnissen auf eine Interpolation verzichtet. Für alle weiteren Betrachtungen werden die Meßergebnisse der Einzelmessungen verwendet.

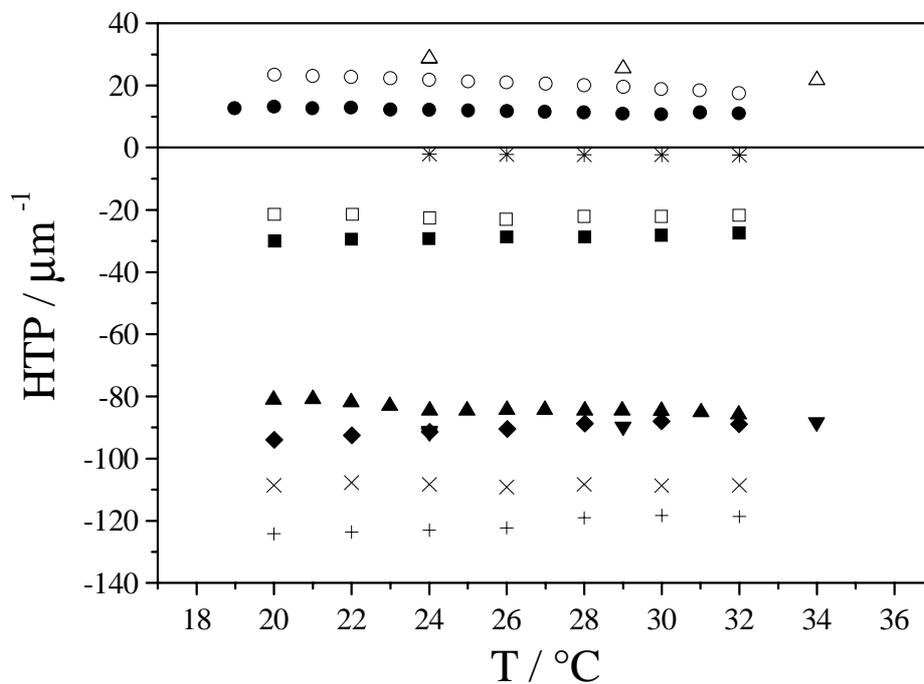


Abb. 90. Die HTP der Binaphthyle BR-1 (■), BR-2 (*), BR-3 (●), BR-4 (▲), BR-5 (▼), BR-6 (◆), BR-7 (+), BR-8 (□), BR-9 (○), BR-10 (△) und BR-11 (×) in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tab. 26. Die HTP des Binaphthyls BR-1 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummern 20000852 und 20000853.

T / °C	p / μm	HTP / μm^{-1}	Kennnummer
1. Messung ($T_c = 34,13^\circ\text{C}$), $R_{\text{Linse}} = 46,052 \text{ mm}$			
31,99	-7,93	-27,39	20006704
29,99	-7,71	-28,15	20006705
28,01	-7,57	-28,69	20006706
26,00	-7,58	-28,66	20006707
23,99	-7,44	-29,20	20006708
22,00	-7,38	-29,44	20006709
20,01	-7,25	-29,93	20006710

Tab. 27. Die HTP des Binaphthyls BR-3 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummern 20000857 und 20000858, 2. Messung Messungsnummer 20000861.

T / °C	p / μm	HTP / μm^{-1}	Kennnummer
1. Messung ($T_c = --$), $R_{\text{Linse}} = 22,792 \text{ mm}$			
29,99	13,46	9,98	20006711
29,00	13,02	10,32	20006712
28,00	12,69	10,59	20006713
27,02	12,31	10,92	20006714
26,00	12,06	11,13	20006715
24,99	11,79	11,40	20006716
23,99	11,49	11,69	20006717
23,00	11,33	11,86	20006718
21,02	10,96	12,26	20006719
18,99	10,64	12,63	20006720
2. Messung ($T_c = 33,58^\circ\text{C}$), $R_{\text{Linse}} = 22,906 \text{ mm}$			
31,99	25,51	11,01	20006721
30,99	24,88	11,28	20006722
29,99	24,50	11,46	20006723
28,99	24,09	11,66	20006724
27,99	23,71	11,84	20006725
26,97	23,35	12,03	20006726
26,01	23,03	12,19	20006727
25,01	22,74	12,35	20006728
24,00	22,47	12,50	20006729
23,00	22,19	12,65	20006730
22,00	21,88	12,83	20006731
20,99	21,65	12,97	20006732
20,01	21,36	13,15	20006733

Tab. 28. Die HTP des Binaphthyls BR-4 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummer 20000846.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 34,92°C), R _{Linse} = 46,052 mm			
31,98	-13,52	-85,89	20006653
31,01	-13,65	-85,10	20006654
29,99	-13,71	-84,71	20006655
28,98	-13,73	-84,60	20006656
28,02	-13,74	-84,54	20006657
26,98	-13,76	-84,39	20006658
26,01	-13,77	-84,36	20006659
24,98	-13,73	-84,61	20006660
24,01	-13,73	-84,57	20006661
22,98	-13,98	-83,04	20006662
21,99	-14,18	-81,88	20006663
21,00	-14,37	-80,82	20006664
19,99	-14,33	-81,07	20006665

Tab. 29. Die HTP des Binaphthyls BR-5 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummer 20000817.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 34,99°C), R _{Linse} = 46,056 mm			
24,01	-15,77	-91,45	20006543
29,00	-16,08	-89,68	20006544
34,00	-16,32	-88,34	20006545
24,01	-15,83	-91,09	20006546

Tab. 30. Die HTP des Binaphthyls BR-6 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummern 20000843 und 20000845.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 34,94°C), R _{Linse} = 45,890 mm			
32,00	-22,58	-88,91	20006646
29,99	-22,83	-87,94	20006647
28,02	-22,63	-88,71	20006648
26,01	-22,19	-90,47	20006649
24,01	-21,96	-91,41	20006650
22,01	-21,69	-92,56	20006651
20,00	-21,36	-93,99	20006652

Tab. 31. Die HTP des Binaphthyls BR-7 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummer 20000848, 2. Messung Messungsnummer 20000849.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 34,96°C), R _{Linse} = 46,052 mm			
31,99	-13,45	-119,78	20006673
30,01	-13,67	-117,88	20006674
28,01	-13,67	-117,88	20006675
25,99	-13,06	-123,40	20006676
24,02	-12,98	-124,12	20006677
22,01	-12,93	-124,64	20006678
20,00	-12,93	-124,64	20006679
2. Messung (T _c = 34,98°C), R _{Linse} = 46,056 mm			
31,99	-14,76	-117,44	20006680
29,99	-14,60	-118,66	20006681
28,00	-14,42	-120,18	20006682
25,99	-14,30	-121,14	20006683
24,02	-14,22	-121,88	20006684
22,01	-14,13	-122,67	20006685
19,99	-14,01	-123,72	20006686

Tab. 32. Die HTP des Binaphthyls BR-8 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummer 20000838.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 34,93°C), R _{Linse} = 22,906 mm			
31,99	-42,51	-21,78	20006631
29,99	-41,94	-22,08	20006632
28,00	-41,94	-22,08	20006633
25,99	-40,28	-22,99	20006634
24,01	-41,04	-22,56	20006635
22,01	-43,13	-21,47	20006636
20,00	-43,13	-21,47	20006637

Tab. 33. Die HTP des Binaphthyls **BR-9** in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummer 20000827, 2. Messung Messungsnummer 20000837.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 34,32°C), R _{Linse} = 46,056 mm			
25,99	20,01	22,45	20006571
27,99	20,99	21,40	20006572
30,00	22,22	20,22	20006573
32,00	23,99	18,73	20006574
2. Messung (T _c = 34,30°C), R _{Linse} = 45,890 mm			
31,99	25,30	17,45	20006618
30,99	24,03	18,37	20006619
29,99	23,38	18,88	20006620
29,02	22,59	19,54	20006621
28,00	22,05	20,02	20006622
27,01	21,48	20,55	20006623
26,00	21,04	20,99	20006624
25,00	20,71	21,32	20006625
24,00	20,32	21,72	20006626
23,00	19,83	22,26	20006627
21,99	19,41	22,74	20006628
21,00	19,19	23,00	20006629
20,02	18,86	23,40	20006630

Tab. 34. Die HTP des Binaphthyls **BR-10** in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummer 20000815, 2. Messung Messungsnummer 20000824.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 35,10°C), R _{Linse} = 22,906 mm			
23,98	112,76	28,88	20006539
29,02	124,60	26,14	20006540
34,01	147,76	22,04	20006541
23,90	112,21	29,03	20006542
2. Messung (T _c = --), R _{Linse} = 45,890 mm			
24,01	53,37	28,27	20006561
29,01	60,81	24,81	20006562
33,99	70,37	21,44	20006563
24,00	52,92	28,51	20006564

Tab. 35. Die HTP des Binaphthyls BR-11 in K-15 in Abhängigkeit von der Temperatur. 1. Messung Messungsnummern 20000840 und 20000841, 2. Messung Messungsnummer 20000847.

T / °C	p / μm	HTP / μm ⁻¹	Kennnummer
1. Messung (T _c = 34,93°C), R _{Linse} = 46,056 mm			
31,99	-14,50	-107,43	20006638
30,01	-14,50	-107,43	20006639
28,01	-14,54	-107,15	20006640
26,00	-14,29	-109,04	20006641
23,99	-14,41	-108,09	20006642
21,99	-14,59	-106,76	20006643
20,02	-14,42	-108,07	20006644
2. Messung (T _c = 34,91°C), R _{Linse} = 45,260 mm			
31,99	-13,19	-109,66	20006666
29,99	-13,16	-109,90	20006667
28,00	-13,21	-109,48	20006668
26,00	-13,25	-109,13	20006669
23,99	-13,33	-108,53	20006670
22,01	-13,31	-108,69	20006671
20,02	-13,26	-109,09	20006672

6.5 Die Ordnungsparameter und Lage der Hauptachsen der Ordnungstensenoren der Binaphthyle

Die Ordnungsparameter und die Lage der Hauptachsen der Ordnungstensenoren der Binaphthyle BR-1, BR-3 und BR-4 - BR-7 in ZLI-1695 wurden von I. Kiewewalter [27] mittels ^2H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse wurden mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie auf Konsistenz überprüft, da sowohl die ^2H -NMR-Spektroskopie als auch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht immer eine eindeutige Zuordnung von Signal zu verursachendem Strukturelement liefern. Die Spektren, die Vorgehensweise bei der Auswertung und die Ergebnisse sind in [27] ausführlich beschrieben.

In Abb. 91 sind die Ordnungsparameter der Binaphthyle, D^* als Funktion von S^* , für das Teildreieck des Ordnungsdreiecks, in dem die Eigenwerte des Ordnungstensors in der Hierarchie $g_{3333}^* > g_{2233}^* > g_{1133}^*$ geordnet sind, dargestellt. In dieser Darstellung ist die x_3^* -Achse Orientierungsachse, da sie die am besten geordnete Achse im Molekül angibt.

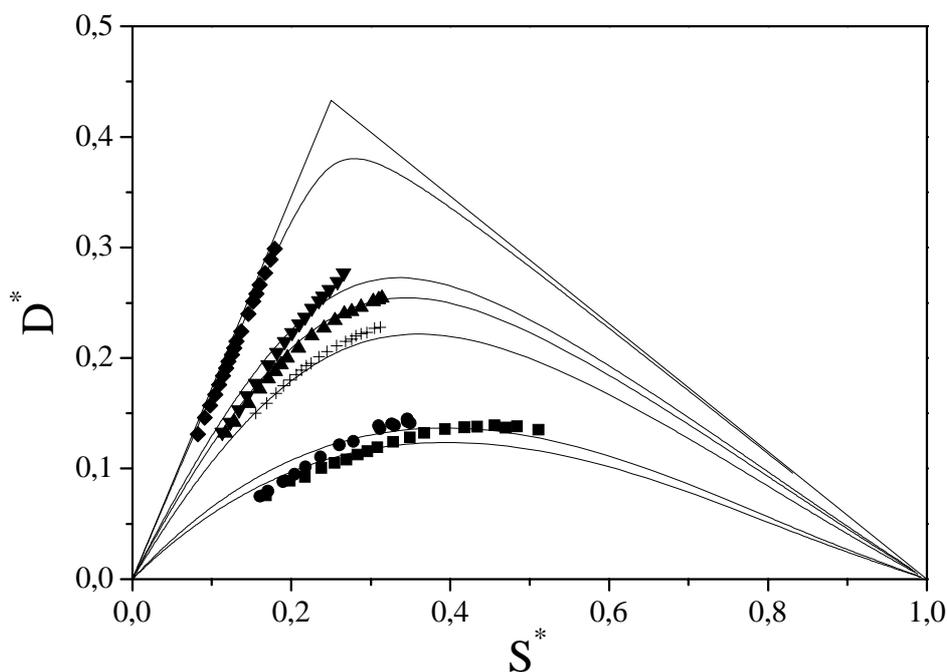


Abb. 91. Ordnungsparameter $D^* = f(S^*)$ der Binaphthyle BR-1 (■), BR-3 (●), BR-4 (▲), BR-5 (▼), BR-6 (◆) und BR-7 (+), sowie $D^* = f(S^*, \delta)$ für $\delta = 0,50; 0,55; 0,85; 0,95; 1,00; 1,20$ nach Luckhurst [74].

Für die Berechnung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismtensors, des Absorptionstensors und des Chiralitätswechselwirkungstensors ist es erforderlich, daß die experimentellen Ergebnisse $\Delta\epsilon^A$, die polarisierten UV-Spektren, die HTP und g_{ii33}^* bzw. S^*

und D^* bei den gleichen reduzierten Temperaturen vorliegen, was aufgrund der unterschiedlichen Meßbedingungen praktisch nicht immer möglich ist. Da die Ordnungparameter bzw. die Koordinaten des Ordnungstensors im Vergleich zu den ACD-, polarisierten UV- und HTP-Messungen bei relativ vielen Temperaturen gemessen sind und keine stark variierenden Kurvenverläufe zeigen, werden die Ordnungparameter bzw. die Koordinaten des Ordnungstensors auf die Temperaturen, bei denen die ACD-Spektren, die polarisierten UV-Spektren bzw. die HTP-Werte gemessen sind, interpoliert.

Die Diagonalelemente des Ordnungstensors ergeben

$$\sum_i g_{ii33} = 1, \quad (38)$$

resp. es gelten die allgemeinen Gleichungen

$$\sum_{i,j} g_{ijkk} = \delta_{ij} \quad \text{bzw.} \quad \sum_{k,l} g_{iikl} = \delta_{kl}. \quad (39)$$

Stellt man für ein uniaxiales System alle Werte dieser Diagonalelemente zusammen, so werden sie durch den in Abb. 92 gegebenen Bereich der 1,1,1-Fläche beschrieben. Jedem Ordnungszustand ist ein spezieller Punkt im Dreieck zuzuweisen. Insbesondere empfiehlt sich hier die Darstellung der g -Werte im Hauptachsensystem von g_{ij33} .

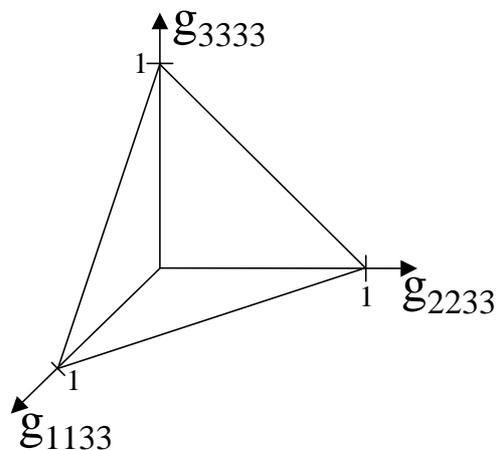


Abb. 92. Darstellung der 1,1,1-Fläche für die Koordinaten des Ordnungstensors.

Aus den g -Werten in Abb. 92 ergeben sich dann nach den zu Gl. (5) und (6) analogen Gleichungen für die Saupe'schen Ordnungsparameter

$$S = \frac{1}{2}(3g_{3333} - 1) \quad (40)$$

und

$$D = \frac{\sqrt{3}}{2}(g_{2233} - g_{1133}), \quad (41)$$

die nur dann echte Ordnungsparameter darstellen, wenn die Werte bezogen auf das Hauptachsensystem von g_{ij33} angegeben werden.

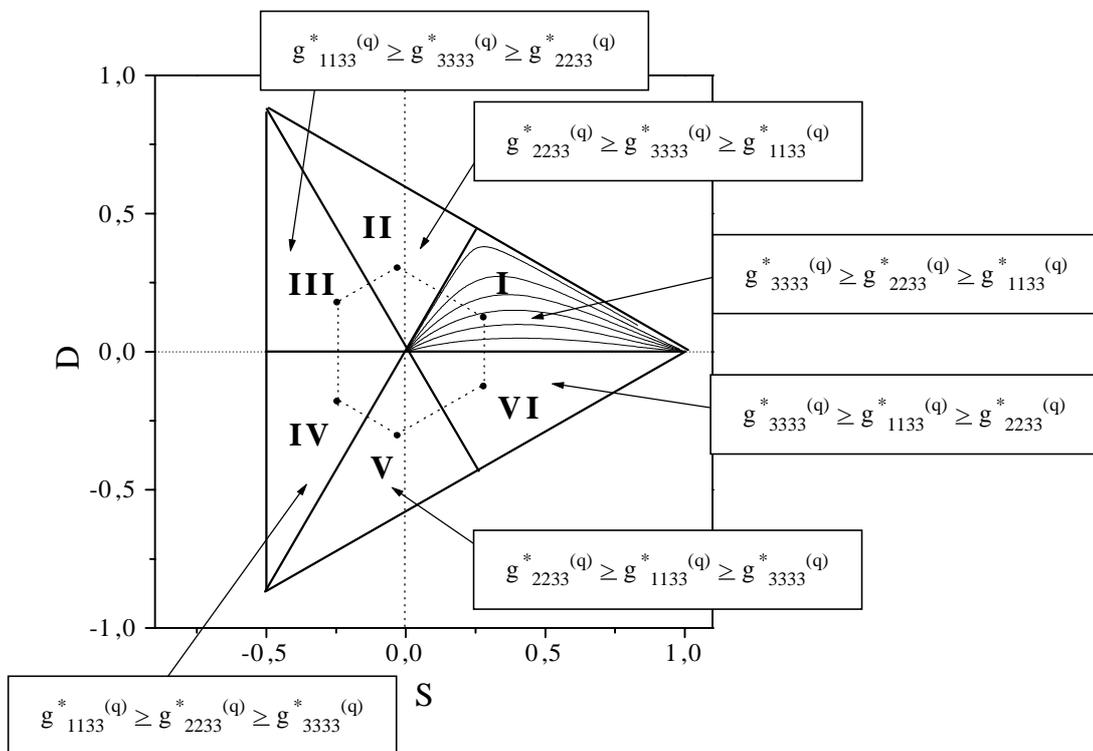


Abb. 93. Die Teildreiecke des Ordnungsdreiecks $q = \text{I-VI}$ und die aus den unterschiedlichen Achsennumerierungen folgende Hierarchie der Eigenwerte des Ordnungstensors g_{ii33}^* . In Teildreieck I sind die berechneten Kurven $D^* = f(S^*, \delta)$ für $\delta = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ und $1,2$ eingezeichnet [74].

Das im Ordnungsdreieck in Abb. 93 eingezeichnete Hexagon stellt die möglichen Werte dar, die man erhält, wenn man S und D für die durch den Punkt im Teildreieck I symbolisierte Ordnung bezogen auf ein beliebiges molekülfestes Koordinatensystem berechnet, d.h. das Hauptachsensystem so transformiert, daß alle Winkel α, β, γ im Definitionsbereich durchlaufen

werden. Die 6 Eckpunkte des Hexagons im gesamten Dreieck stellen die Ordnung im Hauptachsensystem dar, wenn man die Hauptachsen beliebig numeriert (6 Permutationen der Achsenzuordnung).

Aus der gegebenen Darstellung ist sofort zu verstehen, daß die eindeutige Angabe von S, D einer weiteren Festlegung bedarf, um eine physikalisch nachvollziehbare Aussage zu erhalten. Die Angabe des g-Tensors in einem festgelegten Koordinatensystem ist dagegen eindeutig. Für den Vergleich der Ordnungszustände verschiedener Verbindungen empfiehlt sich, die Koordinaten des Ordnungstensors bezogen auf ein spezielles Koordinatensystem festzulegen, wobei sich hier das Hauptachsensystem des g-Tensors anbietet. Die verbleibende Willkür ist die Festlegung der Numerierung der Achsen, für die es 6 Möglichkeiten gibt. Die Aussage, daß die Achse im Molekül, die die „beste Ordnung“ besitzt, auch zum größten S-Wert führt, erhält man dadurch, daß der Eigenvektor, der zum größten Eigenwert des Ordnungstensors gehört, die x_3 -Achse festlegt. Wenn zusätzlich festgelegt wird, daß $D \geq 0$ ist, sind auch die x_2 - und die x_1 -Achse eindeutig bestimmt. Das Hauptachsensystem des Ordnungstensors, das so festgelegt ist, wird mit x_i^* ($i = 1,2,3$) bezeichnet, der g-Tensor mit g_{ii33}^* und die S- und D-Werte mit S^* und D^* . Diese Konvention entspricht der Darstellung der Ordnungszustände im Teildreieck I des Ordnungsdreiecks (Abb. 93). Die x_3 -Achse ist dann die Orientierungsachse $x_3^{*(1)}$, resp. x_3^* , wobei der Einfachheit halber hier und bei allen entsprechenden Größen der Index ⁽¹⁾ weggelassen wird.

Bei diesen Festlegungen geht eine Information verloren; man sieht z.B. beim Vergleich der Ordnung zweier Moleküle nicht, ob die beiden Moleküle die gleiche Orientierung des Hauptachsensystems bezogen auf das Molekülgerüst besitzen. Der Gewinn an Klarheit in der Definition von S^* und D^* führt zu einer Unsicherheit, wenn anisotrope molekulare Eigenschaften, die mit der makroskopischen Meßgröße M_{kl} und der Ordnung nach Gl. (42) verknüpft sind, miteinander quantitativ verglichen werden sollen.

$$M_{kl} = \sum_{i,j} g_{ijkl} X_{ij} \quad (42)$$

Am besten sollte man die Auswertung so vornehmen, daß X_{ij} , die molekulare Eigenschaft, in ihrem eigenen Hauptachsensystem bestimmt wird, was nicht immer möglich ist. Eine andere Möglichkeit ist, X_{ij} für alle zu vergleichenden Moleküle auf ein gemeinsames „sinnvolles“ molekülfestes Koordinatensystem zu beziehen. Die g_{ijkl} ($k,l = 3$) werden dann gemäß

$$\mathbf{g}_{rskl}^{\triangleright} = \sum_{i,j} \mathbf{a}_{ri} \mathbf{a}_{sj} \mathbf{g}_{ijkl} = \sum_i \mathbf{a}_{ri} \mathbf{a}_{si} \mathbf{g}_{iikl}^* \quad (43)$$

transformiert. Damit ergibt sich für die Meßgröße $M_{33} = \Delta\epsilon^A$

$$\Delta\epsilon^A = \sum_i \mathbf{a}_{ri} \mathbf{a}_{si} \mathbf{g}_{ii33}^* \Delta\epsilon_{rs}^{\triangleright} = \sum_{r,s} \mathbf{g}_{rs33}^{\triangleright} \Delta\epsilon_{rs}^{\triangleright} \quad (44)$$

a_{ij} ist die Transformationsmatrix vom Hauptachsensystem des Ordnungstensors auf das speziell gewählte, auf die Molekülgeometrie bezogene Koordinatensystem.

Das Problem, aus den Messung unterschiedlicher Verbindungen mit einem gleichen Strukturelement, deren Hauptachsensysteme des Ordnungstensors unterschiedlich zur Molekülgeometrie orientiert sind, eine gemeinsame molekulare Eigenschaft zu diskutieren, tritt bei den Binaphthylen *BR-5* und *BR-7* auf. D.h. für die gemeinsame Analyse der Meßdaten der Verbindungen *BR-5* und *BR-7* müssen die Ordnungsparameter und die Koordinaten der Ordnungstensoren \mathbf{g}_{ii33}^* dieser Verbindungen in einem, bezogen auf gemeinsame Strukturelemente gleichen, Koordinatensystem bekannt sein.

Die Ergebnisse der $^2\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen [27] zeigen, daß diese beiden Verbindungen eine näherungsweise gleiche Orientierung der Hauptachsen des Ordnungstensors bezogen auf das Molekülgerüst besitzen. Da ihre Orientierungsachsen jedoch unterschiedlich zum Molekülgerüst orientiert sind, haben beide einen unterschiedlichen Ordnungszustand (siehe Abb. 102, eine Achse liegt entlang der C_2 -Achse, eine näherungsweise parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung). Während bei *BR-5* die Orientierungsachse, d.h. die x_3^* -Achse, fast parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung liegt und die x_2^* -Achse parallel zur C_2 -Achse, liegt bei *BR-7* die Orientierungsachse parallel zur C_2 -Achse und die x_2^* -Achse fast parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung.

Für die gemeinsame Auswertung ist eine Transformation des Ordnungstensors der einen Verbindung auf das Hauptachsensystem der anderen Verbindung, das dann das gemeinsame molekülfeste Koordinatensystem darstellt, sinnvoll. Die Koordinaten des Ordnungstensors müssen somit gemäß Gl. (43) umgerechnet werden. Um vom Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-5* auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-7* zu kommen, muß das Koordinatensystem von *BR-5* um die Euler'schen Winkel [51] $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 92^\circ$ gedreht werden. Dadurch wird die Transformationsmatrix zu

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} -0,999 & 0 & 0,035 \\ 0,035 & 0 & 0,999 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (45)$$

Die Matrix Gl. (45) transformiert also das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **BR-5** auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **BR-7**. Für die Transformation des Hauptachsensystems des Ordnungstensors von **BR-7** auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **BR-5** ergibt sich, daß das Koordinatensystem von **BR-7** um die Euler'schen Winkel [51] $\alpha = 88^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ gedreht werden muß. Die Transformationsmatrix lautet in diesem Fall

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} -0,999 & 0,035 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0,035 & 0,999 & 0 \end{pmatrix}. \quad (46)$$

Dadurch daß die Euler'schen Winkel α, β, γ nicht alle 90° betragen, kommen Elemente der Transformationsmatrizen Gl. (45) und (46) zustande, die den Wert 0,035 und nicht null, resp. den Wert 0,999 bzw. -0,999 und nicht 1 bzw. -1 haben. Das liegt daran, daß die Hauptachse des Ordnungstensors, die fast parallel zu Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung ist, einmal um einen Winkel von -1° (**BR-5**) und einmal um einen Winkel von $+1^\circ$ (**BR-7**) von der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung abweicht (siehe Abb. 99, 101 und 102).

Mit der Transformationsmatrix Gl. (46) ergibt sich für die Transformation des Ordnungstensors g_{ii33}^* von **BR-7** bei $T^* = 0,8524$ in das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **BR-5** nach Gl. (43) der Ordnungstensor zu

$$g_{ij33}^\# = \begin{pmatrix} 0,102 & 0 & 0,009 \\ 0 & 0,545 & 0 \\ 0,009 & 0 & 0,352 \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Wenn man vernachlässigt, daß die Hauptsache des Ordnungstensors, die fast parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung ist, einmal um einen Winkel von -1° (**BR-5**) und einmal um einen Winkel von $+1^\circ$ (**BR-7**) von der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung abweicht, d.h. die Koordinatensysteme um die Euler'schen Winkel $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dreht, um

den Ordnungstensors von *BR-5* auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-7* bzw. den Ordnungstensors von *BR-7* auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-5* zu transformieren, ergibt sich die Transformationsmatrix

$$a_{ii} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (48)$$

Berechnet man in dieser Näherung, d.h. mit der Transformationsmatrix Gl. (48), nach Gl. (43) den Ordnungstensor von *BR-7* bei $T^* = 0,8524$ im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-5*, so ergibt sich

$$g_{ij33}^{* \#} = \begin{pmatrix} 0,102 & 0 & 0 \\ 0 & 0,545 & 0 \\ 0 & 0 & 0,353 \end{pmatrix}. \quad (49)$$

Die Nichtdiagonalelemente in Gl. (47) und die Änderung der Koordinate $g_{3333}^{* \#}$ liegen in der Genauigkeit, mit der die Koordinaten des Ordnungstensors bestimmt werden können.

Auf den Meßeffect $\Delta \epsilon^A$ von *BR-7* bei $T^* = 0,8524$, der nach Gl. (44) dargestellt werden kann, wirkt sich die oben diskutierte Näherung so aus, daß der Term $0,018 \Delta \epsilon_{13}^{\#} + 0,001 \Delta \epsilon_{33}^{\#}$, der auftritt, wenn man $\Delta \epsilon^A$ mit dem Ordnungstensor Gl. (47), darstellt, vernachlässigt wird. Unter der Annahme, daß das Nichtdiagonalelement $\Delta \epsilon_{13}^{\#}$ in der gleichen Größenordnung liegt wie die Diagonalelemente des Tensors, und der Meßfehler in $\Delta \epsilon^A$ mit 5% abgeschätzt werden kann, kann der Term $0,018 \Delta \epsilon_{13}^{\#} + 0,001 \Delta \epsilon_{33}^{\#}$ vernachlässigt werden.

Somit werden im weiteren die Transformationen des Ordnungstensors von *BR-5* auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-7* und umgekehrt mit der Transformationsmatrix Gl. (48) durchgeführt.

Die Durchführung der Transformation des Ordnungstensors von *BR-5* auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-7* und die Transformation des Ordnungstensors von *BR-7* auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-5* mit den Transformationsmatrizen Gl. (48) entspricht der Vertauschung der Numerierung der x_2^* - und der x_3^* -Achse bei *BR-5* und der Änderung der Richtung der x_1^* -Achse im ersten Fall, und

der Vertauschung der Numerierung der x_2^* - und der x_3^* -Achse bei BR-7 und der Änderung der Richtung der x_1^* -Achse im zweiten Fall.

Die Ordnungsparameter, die man für BR-5 und BR-7 erhält, wenn man die Numerierung der x_2^* - und der x_3^* -Achse austauscht und die Richtung der x_1^* -Achse ändert, d.h. in einem Fall das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-7 als gemeinsames molekülfestes Koordinatensystem wählt oder im anderen Fall das von BR-5, liegen in dem in Abb. 93 und 94 dargestellten Teildreieck des Ordnungsdreiecks mit der Hierarchie der g_{ii33}^* -Werte $g_{2233}^* > g_{3333}^* > g_{1133}^*$. Diese Werte werden ebenfalls bei den einzelnen Verbindungen angegeben und sind mit dem Zeichen # gekennzeichnet.

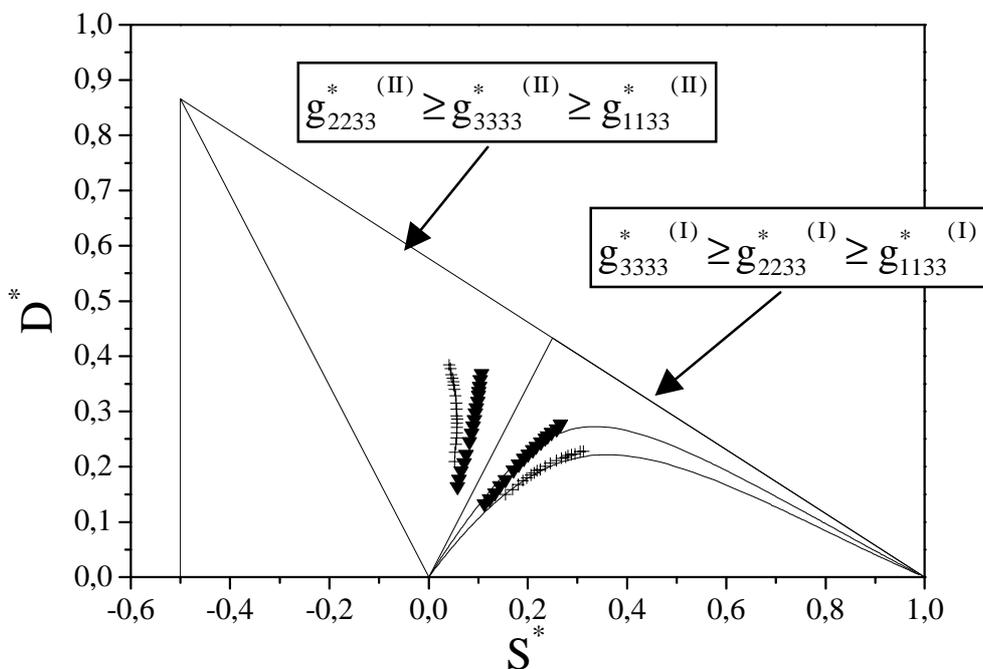


Abb. 94. Ordnungsparameter $D^* = f(S^*)$ der Binaphthyle BR-5 (\blacktriangledown) und BR-7 (+) in den Teildreiecken des Ordnungsdreiecks, in dem die Hierarchie der g_{ii33}^* -Werte $g_{3333}^* > g_{2233}^* > g_{1133}^*$ (Teildreieck I) gilt und in dem Teildreieck, in dem die Hierarchie der g_{ii33}^* -Werte $g_{2233}^* > g_{3333}^* > g_{1133}^*$ (Teildreieck II) gilt, sowie $D^* = f(S^*, \delta)$ in Teildreieck I für $\delta = 0,85; 1,00$ nach Luckhurst [74].

Die Messung an einem uniaxialen Ensemble von orientierten Molekülen mit einem Lichtstrahl, der sich entlang der optischen Achse des Ensembles fortpflanzt, liefert bei einem gleichen Molekül oder einem Molekül mit gleichem Strukturelement je nach Orientierung der Orientierungsachse oder allgemeiner des Ordnungstensors der Moleküle relativ zum Molekülgerüst verschiedene Informationen. Bei der Messung von $\Delta\epsilon^A$, z.B. von BR-5 oder BR-7, mit $S^* = 1$, $D^* = 0$ wird mit einer Anordnung gemäß Abb. 95 jeweils die Tensorkoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ gemessen, da nach Gl. (22) für $S^* = 1$, $D^* = 0$ die Beziehung $\Delta\epsilon^A = \Delta\epsilon_{33}^*$ gilt. Wegen einer veränderten Orientierungsverteilung (Abb. 95) besitzt die Tensorkoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ bei BR-5 und BR-7 eine unterschiedliche Bedeutung, weil man das Molekül in verschiedenen Richtungen betrachtet. Die einfachste Beschreibung wäre hier, daß was für das eine Molekül eine $\Delta\epsilon_{22}^*$ - oder $\Delta\epsilon_{11}^*$ -Koordinate ist, beim anderen Molekül $\Delta\epsilon_{33}^*$ ist und umgekehrt. In dieser einfachen Betrachtung tritt jedoch ein Problem auf, was dadurch verdeutlicht wird, daß es nach Gl. (22) keine Möglichkeit gibt, aus $\Delta\epsilon^A$ neben $\Delta\epsilon_{33}^*$ noch einen der anderen Koordinaten zu erhalten, ohne die Orientierungsverteilung zu ändern, wie es beim Übergang der Messung von BR-5 zu BR-7 geschehen ist, denn im Fall von BR-5 liegt die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung (Abb. 95), im Fall von BR-7 liegt die x_3^* -Achse jedoch parallel zur C_2 -Symmetrieachse (Abb. 95).

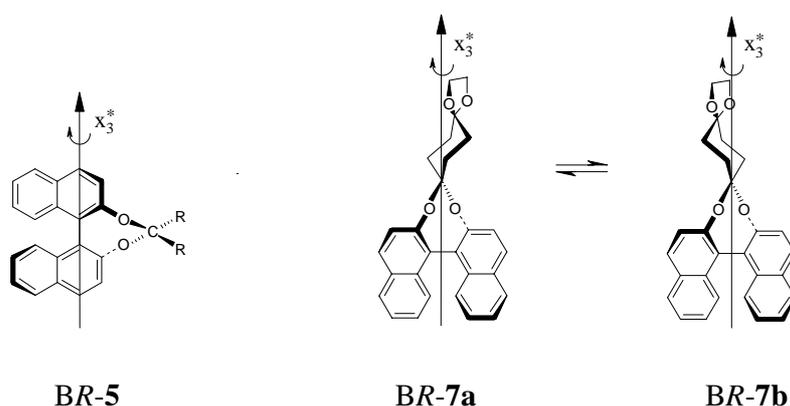


Abb. 95. Orientierungsachse der Binaphthyle BR-5 und BR-7 relativ zum Binaphthylgerüst.

Bei näherer Betrachtung erkennt man dafür den Grund, nämlich daß gemäß der Definition einer Chiralitätsmessung (3.3.2) die Messung entlang der optischen Achse x_3 des Systems eine Chiralitätsmessung ist. Das System weist die geforderte Mindestsymmetrie, eine C_3 -Achse, resp. eine C_∞ -Achse, in Richtung der optischen Achse bei $S^* = 1$, $D^* = 0$ auf. Das gilt nicht mehr für die Koordinaten $\Delta\epsilon_{11}^*$ und $\Delta\epsilon_{22}^*$, wie aus der Anordnung in Abb. 95 zu sehen

ist. D.h., wenn man hier $\Delta\epsilon_{22}^*$ mit dem gemessenen $\Delta\epsilon_{33}^*$ austauscht, dann scheint die Mindestsymmetrie für eine Chiralitätsmessung, C_3 oder C_∞ , nicht mehr gegeben zu sein. Die Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{11}^*$ und $\Delta\epsilon_{22}^*$ können aber in einem Ensemble, das eine Ordnung $S^* \neq 1$, $D^* \neq 0$ aufweist, aus der Messung von $\Delta\epsilon^A$ bestimmt werden. Aus der Messung von $\Delta\epsilon^A$ in Abhängigkeit der Temperatur und der Kenntnis von S^* und D^* bei diesen Temperaturen können nach Gl. (21) die Diagonalelemente des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) über eine multiple Regressionsanalyse ermittelt werden. Man erhält hieraus $\Delta\epsilon_{33}^*$ und $\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$, also nicht $\Delta\epsilon_{11}^*$ und $\Delta\epsilon_{22}^*$ alleine. Auch wenn bis zu diesem Punkt $\Delta\epsilon_{11}^*$ und $\Delta\epsilon_{22}^*$ noch keine Chiralitätsmessungen repräsentieren, so stellt die Differenz $\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$ eine Chiralitätsmessung dar, die den Symmetrieanforderungen genügt. I.a. muß nicht gelten, daß $\Delta\epsilon_{22}^* = -\Delta\epsilon_{22}^*$ und $\Delta\epsilon_{11}^* = -\Delta\epsilon_{11}^*$, wenn man das System invertiert. Zur Bestimmung der Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{11}^*$ und $\Delta\epsilon_{22}^*$ wird dann benutzt, daß der CD $\Delta\epsilon$ ein Drittel der Spur des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ist, - also auch eine Chiralitätsmessung -, so daß bei diesem Verfahren $\Delta\epsilon_{11}^*$ und $\Delta\epsilon_{22}^*$ als Größen, die eine Chiralitätsmessung darstellen, erhalten werden. Damit ist der oben diskutierte Austausch von $\Delta\epsilon_{22}^*$ mit dem gemessenen $\Delta\epsilon_{33}^*$ zulässig. Wenn man mit Licht, das sich entlang der optischen Achse des Systems fortpflanzt, mißt, sind $\Delta\epsilon^A$, $\Delta\epsilon_{33}^*$ und $(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*)$ Chiralitätsmessungen, d.h. jede Größe ändert ihr Vorzeichen, aber nicht ihren absoluten Wert, wenn man von einem Enantiomer zum anderen geht.

6.5.1 BR-1

Tab. 36. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* , sowie der Koordinaten des Ordnungstensors g_{i33}^* von BR-1 in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von BR-1 [23]. $T_c = 66,4^\circ\text{C}$.

T / °C	T^*	S^*	D^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*
65,8	0,9984	0,168	0,076	0,234	0,321	0,445
64,7	0,9951	0,198	0,089	0,216	0,319	0,465
63,6	0,9919	0,217	0,093	0,207	0,314	0,478
62,5	0,9887	0,238	0,101	0,196	0,312	0,492
61,4	0,9854	0,254	0,105	0,188	0,309	0,503
60,2	0,9819	0,269	0,108	0,181	0,306	0,513
59,1	0,9787	0,283	0,113	0,174	0,304	0,522
58,0	0,9754	0,296	0,116	0,168	0,302	0,530
56,9	0,9722	0,308	0,119	0,162	0,300	0,539
54,6	0,9654	0,328	0,124	0,152	0,296	0,552
52,3	0,9586	0,349	0,129	0,143	0,291	0,566
50,0	0,9518	0,367	0,132	0,135	0,287	0,578
46,5	0,9415	0,393	0,136	0,124	0,281	0,595
43,0	0,9312	0,417	0,138	0,115	0,273	0,612
40,6	0,9242	0,434	0,138	0,109	0,268	0,623
37,1	0,9138	0,456	0,139	0,101	0,262	0,637
34,7	0,9068	0,470	0,137	0,098	0,256	0,646
32,3	0,8997	0,484	0,138	0,092	0,252	0,656
27,4	0,8853	0,511	0,135	0,085	0,241	0,674

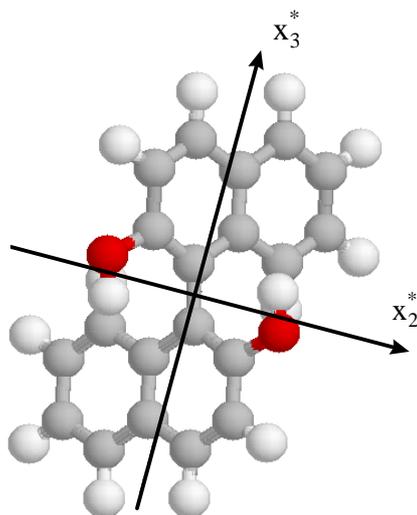


Abb. 96. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von BR-1 in ZLI-1695 bei $T = 27,4^\circ\text{C}$ in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von BR-1 [23]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 14° ein und steht senkrecht auf der C_2 -Achse (x_1^* -Achse); die Blickrichtung ist entgegen der x_1^* -Achse.

Tab. 37. Die Ordnungsparameter S^* und D^* und die Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* von BR-1 in ZLI-1695 interpoliert auf die Temperaturen der ACD-Messungen.

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*
0,8796	0,083	0,236	0,681	0,521	0,132
0,8821	0,084	0,238	0,678	0,517	0,133
0,9086	0,099	0,257	0,644	0,466	0,137
0,9113	0,100	0,260	0,641	0,461	0,139
0,9376	0,120	0,278	0,602	0,402	0,137
0,9404	0,123	0,280	0,597	0,396	0,136
0,9666	0,154	0,296	0,549	0,324	0,123
0,9695	0,158	0,298	0,545	0,317	0,121
0,9724	0,162	0,299	0,538	0,307	0,119
0,9753	0,168	0,301	0,531	0,296	0,116
0,9782	0,173	0,304	0,523	0,285	0,114
0,9811	0,179	0,305	0,515	0,273	0,109
0,9840	0,185	0,308	0,507	0,260	0,106
0,9869	0,192	0,311	0,498	0,247	0,103
0,9869	0,191	0,311	0,498	0,247	0,103
0,9898	0,199	0,313	0,487	0,231	0,099
0,9899	0,199	0,313	0,487	0,231	0,099
0,9927	0,210	0,316	0,475	0,212	0,092
0,9957	0,218	0,319	0,463	0,194	0,087
0,9986	0,234	0,321	0,444	0,166	0,075

6.5.2 BR-3

Tab. 38. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* , sowie der Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* von BR-3 in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von BR-3 [23]. $T_c = 64,2^\circ\text{C}$.

T / °C	T^*	S^*	D^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*
63,6	0,9984	0,161	0,075	0,236	0,323	0,441
62,5	0,9951	0,171	0,079	0,231	0,322	0,447
61,4	0,9919	0,190	0,088	0,219	0,321	0,460
60,2	0,9883	0,204	0,095	0,211	0,320	0,469
59,1	0,9850	0,218	0,101	0,202	0,319	0,479
58,0	0,9818	0,237	0,110	0,191	0,318	0,491
56,9	0,9785	0,261	0,121	0,176	0,316	0,507
52,3	0,9649	0,278	0,125	0,169	0,312	0,519
49,9	0,9577	0,310	0,139	0,150	0,310	0,540
45,4	0,9444	0,312	0,136	0,151	0,308	0,541
41,8	0,9337	0,327	0,140	0,143	0,305	0,551
38,3	0,9234	0,330	0,139	0,143	0,304	0,553
34,7	0,9127	0,346	0,145	0,134	0,302	0,564
31,0	0,9017	0,347	0,143	0,136	0,300	0,564
27,4	0,8911	0,350	0,141	0,135	0,298	0,567

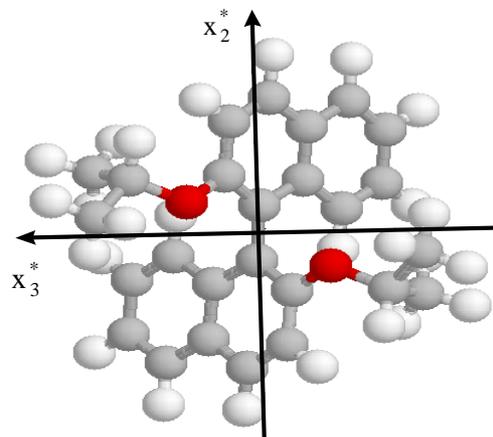


Abb. 97. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von BR-3 in ZLI-1695 bei $T = 27,4^\circ\text{C}$ in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von BR-3 [23]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 96° ein und steht senkrecht auf der C_2 -Achse (x_1^* -Achse); die Blickrichtung ist entgegen der x_1^* -Achse.

Tab. 39. Die Ordnungsparameter S^* und D^* und die Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* von BR-3 in ZLI-1695 interpoliert auf die Temperaturen der ACD-Messungen.

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*
0,9404	0,149	0,307	0,544	0,316	0,137
0,9695	0,175	0,314	0,511	0,266	0,120
0,9927	0,222	0,321	0,457	0,186	0,086
0,9986	0,237	0,323	0,441	0,161	0,075

6.5.3 BR-4

Tab. 40. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* , sowie der Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* von BR-4 in ZLI-1695. Auswertung mit der Kristallstruktur von BR-4 [8]. $T_c = 67,7^\circ\text{C}$.

T / °C	T^*	S^*	D^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*
66,9	0,9978	0,117	0,132	0,218	0,371	0,411
65,8	0,9946	0,128	0,142	0,209	0,373	0,419
64,7	0,9913	0,146	0,159	0,193	0,376	0,431
63,6	0,9881	0,160	0,172	0,181	0,379	0,440
62,5	0,9849	0,171	0,181	0,172	0,381	0,447
61,4	0,9817	0,180	0,188	0,165	0,382	0,453
60,2	0,9781	0,187	0,194	0,159	0,383	0,458
59,1	0,9749	0,195	0,200	0,153	0,384	0,463
56,9	0,9685	0,209	0,209	0,143	0,384	0,473
53,5	0,9585	0,226	0,220	0,131	0,385	0,484
50,0	0,9482	0,241	0,227	0,122	0,384	0,494
46,5	0,9379	0,255	0,234	0,113	0,383	0,503
43,0	0,9277	0,267	0,240	0,106	0,383	0,511
40,7	0,9209	0,276	0,242	0,102	0,381	0,517
37,1	0,9104	0,288	0,246	0,095	0,379	0,525
32,3	0,8963	0,303	0,251	0,087	0,377	0,535
29,8	0,8889	0,310	0,253	0,084	0,376	0,540
27,4	0,8819	0,314	0,254	0,082	0,375	0,543

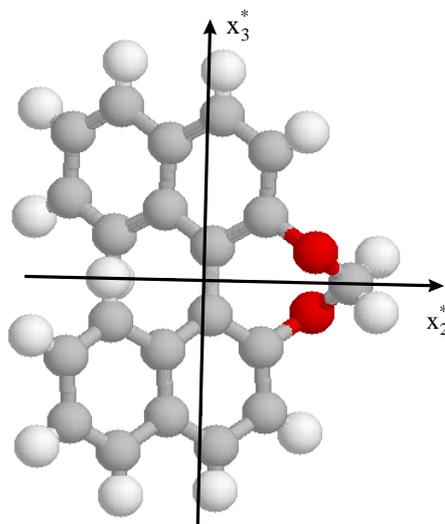


Abb. 98. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von BR-4 in ZLI-1695 bei $T = 27,4^\circ\text{C}$ in bezug auf das Molekülgerüst aus der Kristallstruktur von BR-4 [8]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 4° ein und steht senkrecht auf der C_2 -Achse (x_2^* -Achse). Die Blickrichtung ist entgegen der x_1^* -Achse.

6.5.4 BR-5

Tab. 41. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* , sowie der Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* von BR-5 in ZLI-1695. Auswertung mit der Kristallstruktur von BR-5 [8]. $T_c = 68,6^\circ\text{C}$.

T / °C	T^*	S^*	D^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*
68,0	0,9984	0,113	0,133	0,219	0,372	0,409
66,9	0,9952	0,123	0,142	0,210	0,374	0,415
65,8	0,9920	0,134	0,153	0,200	0,377	0,423
64,7	0,9887	0,144	0,166	0,189	0,381	0,429
63,6	0,9855	0,155	0,177	0,179	0,384	0,437
61,4	0,9791	0,171	0,194	0,164	0,388	0,447
59,1	0,9723	0,182	0,205	0,154	0,391	0,455
56,9	0,9659	0,192	0,215	0,145	0,393	0,461
54,6	0,9592	0,201	0,223	0,138	0,395	0,467
52,3	0,9524	0,210	0,231	0,130	0,397	0,473
50,0	0,9457	0,217	0,237	0,124	0,398	0,478
46,5	0,9355	0,226	0,245	0,117	0,399	0,484
43,0	0,9252	0,235	0,252	0,110	0,400	0,490
40,7	0,9185	0,240	0,256	0,106	0,401	0,493
37,1	0,9080	0,248	0,262	0,099	0,402	0,499
32,3	0,8939	0,258	0,269	0,092	0,403	0,505
27,4	0,8796	0,266	0,277	0,085	0,405	0,511

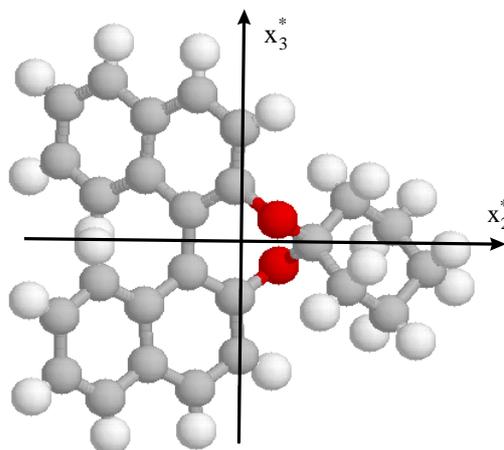


Abb. 99. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von BR-5 in ZLI-1695 bei $T = 27,4^\circ\text{C}$ in bezug auf das Molekülgerüst aus der Kristallstruktur von BR-5 [8]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 1° ein und steht senkrecht auf der C_2 -Achse (x_2^* -Achse). Die Blickrichtung ist entgegen der x_1^* -Achse.

Tab. 42. Die Ordnungsparameter S^* und D^* , die Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* , sowie die Ordnungsparameter $S^{*\#}$ und $D^{*\#}$ und die Koordinaten des Ordnungstensors $g_{ii33}^{*\#}$ bezogen auf das Ordnungsdreieck mit der Hierarchie $g_{2233}^* > g_{3333}^* > g_{1133}^*$, in dem die x_2 -Achse die Orientierungsachse ist, von BR-5 in ZLI-1695 interpoliert auf die Temperaturen der ACD-Messungen.

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	$S^{*\#}$	$D^{*\#}$	$g_{1133}^{*\#}$	$g_{2233}^{*\#}$	$g_{3333}^{*\#}$
0,8530	0,072	0,411	0,517	0,275	0,294	0,117	0,385	0,072	0,517	0,411
0,8789	0,084	0,405	0,511	0,266	0,277	0,107	0,369	0,084	0,511	0,405
0,8821	0,086	0,404	0,510	0,265	0,276	0,106	0,367	0,086	0,510	0,404
0,8847	0,087	0,404	0,509	0,263	0,274	0,106	0,365	0,087	0,509	0,404
0,9054	0,098	0,402	0,500	0,250	0,263	0,103	0,348	0,098	0,500	0,402
0,9112	0,101	0,402	0,497	0,246	0,260	0,103	0,343	0,101	0,497	0,402
0,9139	0,103	0,402	0,496	0,243	0,259	0,102	0,340	0,103	0,496	0,402
0,9403	0,120	0,399	0,481	0,222	0,241	0,098	0,313	0,120	0,481	0,399
0,9431	0,122	0,398	0,480	0,220	0,239	0,097	0,310	0,122	0,480	0,398
0,9694	0,150	0,392	0,458	0,187	0,209	0,088	0,266	0,150	0,458	0,392
0,9722	0,154	0,391	0,455	0,182	0,205	0,087	0,260	0,154	0,455	0,391
0,9868	0,184	0,383	0,434	0,151	0,173	0,074	0,217	0,184	0,434	0,383
0,9927	0,203	0,376	0,421	0,132	0,150	0,064	0,189	0,203	0,421	0,376
0,9956	0,211	0,374	0,414	0,122	0,141	0,061	0,176	0,211	0,414	0,374
0,9985	0,219	0,372	0,408	0,113	0,133	0,059	0,164	0,219	0,408	0,372

6.5.5 BR-6

Tab. 43. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* , sowie der Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* von BR-6 in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von BR-6 [23]. $T_c = 70,3^\circ\text{C}$.

T / °C	T^*	S^*	D^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*
68,0	0,9935	0,082	0,131	0,230	0,382	0,388
66,9	0,9902	0,091	0,146	0,219	0,387	0,394
65,8	0,987	0,098	0,157	0,210	0,391	0,399
64,7	0,9838	0,104	0,167	0,202	0,395	0,403
63,6	0,9806	0,109	0,176	0,195	0,399	0,406
62,5	0,9774	0,114	0,184	0,189	0,402	0,409
61,4	0,9742	0,118	0,191	0,184	0,404	0,412
60,2	0,9707	0,121	0,197	0,179	0,407	0,414
59,1	0,9675	0,125	0,203	0,174	0,409	0,417
58,0	0,9643	0,128	0,209	0,170	0,411	0,419
56,9	0,9611	0,131	0,215	0,166	0,414	0,421
54,6	0,9544	0,137	0,224	0,158	0,417	0,425
50,0	0,9410	0,146	0,240	0,146	0,423	0,431
46,5	0,9308	0,152	0,251	0,138	0,428	0,435
44,2	0,9241	0,156	0,258	0,132	0,430	0,437
41,8	0,9172	0,160	0,266	0,126	0,434	0,440
37,1	0,9035	0,167	0,277	0,118	0,438	0,445
32,3	0,8895	0,174	0,289	0,108	0,442	0,449
27,4	0,8752	0,179	0,299	0,101	0,446	0,453

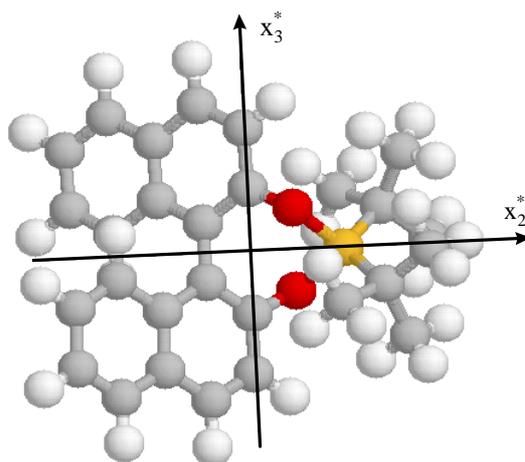


Abb. 100. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von BR-6 in ZLI-1695 bei $T = 27,4^\circ\text{C}$ in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von BR-6 [23]. Die Orientierungsachse x_3^* schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 9° ein und steht senkrecht auf der C_2 -Achse (x_2^* -Achse). Die Blickrichtung ist entgegen der x_1^* -Achse.

Tab. 44. Die Ordnungsparameter S^* und D^* und die Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* von BR-6 in ZLI-1695 interpoliert auf die Temperaturen der ACD-Messungen.

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*
0,8796	0,103	0,445	0,452	0,178	0,296
0,9377	0,143	0,425	0,432	0,148	0,244
0,9667	0,173	0,410	0,417	0,126	0,205
0,9899	0,218	0,388	0,395	0,092	0,147
0,9957	0,240	0,377	0,383	0,075	0,119
0,9986	0,254	0,370	0,376	0,065	0,101

6.5.6 BR-7

Tab. 45. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* , sowie der Koordinaten des Ordnungstensors g_{i33}^* von BR-7 in ZLI-1695. Auswertung mit der AM1-Struktur von BR-7 [23]. $T_c = 68,6^\circ\text{C}$.

T / °C	T^*	S^*	D^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*
65,8	0,9920	0,155	0,150	0,195	0,368	0,437
64,7	0,9887	0,169	0,159	0,185	0,369	0,446
63,6	0,9855	0,181	0,168	0,176	0,370	0,454
62,5	0,9823	0,190	0,175	0,169	0,371	0,460
61,4	0,9791	0,198	0,180	0,163	0,371	0,465
60,2	0,9756	0,206	0,185	0,158	0,371	0,471
59,1	0,9723	0,213	0,189	0,153	0,371	0,475
58,0	0,9691	0,219	0,193	0,149	0,372	0,479
56,9	0,9659	0,225	0,195	0,146	0,371	0,483
54,6	0,9592	0,235	0,201	0,139	0,371	0,490
52,3	0,9524	0,245	0,206	0,133	0,371	0,497
48,9	0,9425	0,257	0,211	0,126	0,369	0,505
45,4	0,9323	0,268	0,215	0,120	0,368	0,512
41,8	0,9217	0,276	0,217	0,116	0,367	0,517
40,7	0,9185	0,281	0,220	0,113	0,367	0,521
38,3	0,9115	0,288	0,222	0,109	0,366	0,525
34,7	0,9009	0,295	0,223	0,106	0,364	0,530
31,0	0,8901	0,305	0,227	0,101	0,363	0,537
27,4	0,8796	0,312	0,228	0,098	0,361	0,541

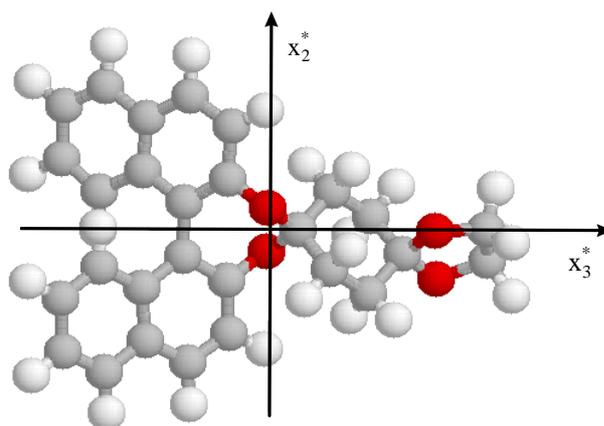


Abb. 101. Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) von BR-7 in ZLI-1695 bei $T = 27,4^\circ\text{C}$ in bezug auf das Molekülgerüst aus der AM1-Struktur von BR-7 [23]. Die x_2^* -Achse schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung einen Winkel von 1° ein und steht senkrecht auf der C_2 -Achse (Orientierungsachse x_3^*). Die Blickrichtung ist entlang der x_1^* -Achse.

Tab. 46. Die Ordnungsparameter S^* und D^* , die Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* , sowie die Ordnungsparameter $S^{*\#}$ und $D^{*\#}$ und die Koordinaten des Ordnungstensors $g_{ii33}^{*\#}$ bezogen auf das Ordnungsdreieck mit der Hierarchie $g_{2233}^* > g_{3333}^* > g_{1133}^*$, in dem die x_2^* -Achse die Orientierungsachse ist, von BR-7 in ZLI-1695 interpoliert auf die Temperaturen der ACD-Messungen.

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	$S^{*\#}$	$D^{*\#}$	$g_{1133}^{*\#}$	$g_{2233}^{*\#}$	$g_{3333}^{*\#}$
0,8524	0,102	0,353	0,545	0,318	0,217	0,029	0,384	0,102	0,545	0,353
0,8757	0,097	0,360	0,543	0,314	0,228	0,040	0,386	0,097	0,543	0,360
0,8815	0,098	0,361	0,541	0,311	0,228	0,042	0,383	0,098	0,541	0,361
0,9047	0,108	0,364	0,528	0,292	0,222	0,046	0,364	0,108	0,528	0,364
0,9106	0,109	0,365	0,526	0,289	0,222	0,048	0,361	0,109	0,526	0,365
0,9396	0,124	0,369	0,507	0,260	0,212	0,054	0,331	0,124	0,507	0,369
0,9687	0,148	0,372	0,480	0,220	0,193	0,058	0,287	0,148	0,480	0,372
0,9745	0,156	0,372	0,472	0,208	0,186	0,057	0,274	0,156	0,472	0,372
0,9803	0,166	0,371	0,463	0,195	0,178	0,057	0,258	0,166	0,463	0,371
0,9862	0,178	0,370	0,453	0,179	0,166	0,055	0,238	0,178	0,453	0,370
0,9891	0,186	0,369	0,445	0,168	0,158	0,053	0,224	0,186	0,445	0,369
0,9920	0,195	0,368	0,437	0,155	0,150	0,052	0,209	0,195	0,437	0,368
0,9978	0,213	0,369	0,418	0,126	0,135	0,054	0,177	0,213	0,418	0,369

6.5.7 Übersicht über die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors der Binaphthyle

Für alle untersuchten 1,1'-Binaphthyle wird ein einheitliches molekülfestes Koordinatensystem eingeführt. In bezug auf das Molekülgerüst liegt die x_3 -Achse entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindungsrichtung. Die x_1 -Achse liegt entlang der C_2 -Symmetrieachse und ist so orientiert, daß sie aus der Zeichenebene heraus zeigt, und dadurch in Richtung der Substituenten in 2,2'-Position weist. Die x_2 -Achse steht senkrecht auf den anderen beiden Achsen und ist so orientiert, daß sich ein rechtshändiges Koordinatensystem ergibt. Bei Abb. 102 ist angegeben, um welchen Winkel die Orientierungsachse x_3^* bei BR-1 und BR-3 bis BR-6 bzw. die Achse x_2^* bei BR-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.

Für BR-5 und BR-7 wurde die Numerierung der x_2^* - und der x_3^* -Achse ausgetauscht, um die Ordnungsparameter, $S^{*\#}$ und $D^{*\#}$ und die Koordinaten des Ordnungstensors $g_{ii33}^{*\#}$ bezogen auf das Ordnungsdreieck mit der Hierarchie $g_{2233}^* > g_{3333}^* > g_{1133}^*$, in dem die x_2^* -Achse die Orientierungsachse ist, zu erhalten.

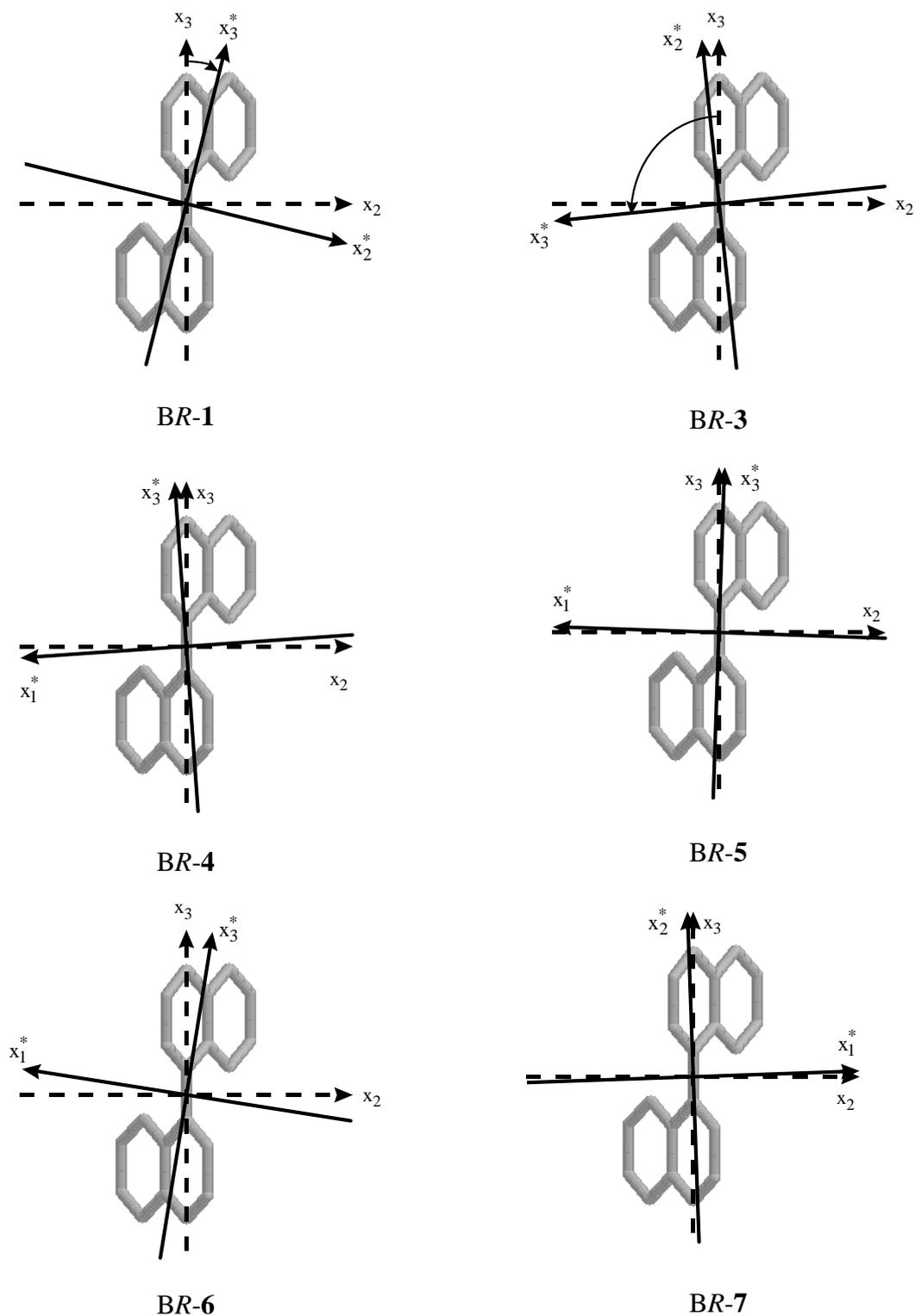


Abb. 102. Darstellung der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in Bezug zum Molekülgerüst für die Verbindungen BR-1 und BR-3 bis BR-7 [27]. Drehung der x_3 -Achse um die x_1 -Achse: -14° bei BR-1, $+96^\circ$ bei BR-3, $+4^\circ$ bei BR-4, -1° bei BR-5, -9° bei BR-6. Drehung der x_2 -Achse um die x_1 -Achse: $+1^\circ$ bei BR-7. Die gezeigte Orientierung bei BR-3 ist fraglich, da sie im Widerspruch zu den Ergebnissen der anisotropen UV-Spektroskopie steht [23].

6.6 Phänomenologische Diskussion der Chiralitätsmessungen CD, ACD und HTP der Binaphthyle

6.6.1 Diskussion des CD's und ACD's

Die Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** und **BR-11** zeigen im Bereich der 1B_b -Bande vom Typ her die gleichen CD-Spektren in ZLI-1695. Die CD-Spektren der Binaphthyle **BR-5** und **BR-7** sind sowohl in der spektralen Lage als auch der Intensität innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen gleich (Abb. 83, Tab. 20). Das CD-Spektrum von **BR-4** ist in seiner Intensität den Spektren von **BR-5** und **BR-7** gleich, aber um ca. 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Binaphthyle **BR-1** - **BR-3**, **BR-6** und **BR-11** unterscheiden sich sowohl in ihrer spektralen Lage als auch der Intensität ihres CD-Spektrums untereinander und von denen der Verbindungen **BR-4**, **BR-5** und **BR-7** (Abb. 83, Tab. 20).

Der Nulldurchgang der Couplets von **BR-6** und **BR-11** ist gleich und gegenüber dem der Binaphthyle **BR-5** und **BR-7** um ca. 397 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Der Nulldurchgang des Couplets von **BR-4** zeigt gegenüber dem von **BR-5** und **BR-7** eine Verschiebung von 100 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen. Diese Verschiebung ist praktisch innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung des Nulldurchgangs. Der Nulldurchgang des Couplets von **BR-1**, **BR-2** und **BR-3** ist gegenüber dem der verbrückten Binaphthyle **BR-5** und **BR-7** um ca. 1170 cm^{-1} , ca. 1640 cm^{-1} bzw. ca. 1825 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. (Tab. 47)

Das Maximum des α -Übergangs ist bei **BR-6** im Vergleich zu **BR-5** und **BR-7** um ca. 370 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, das Maximum des β -Übergangs um ca. 419 cm^{-1} ebenfalls zu kleineren Wellenzahlen. Bei **BR-11** ist das Maximum des α -Übergangs im Vergleich zu **BR-5** und **BR-7** um ca. 279 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, das Maximum des β -Übergangs um ca. 212 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen. Bei **BR-4** ist das Maximum des α -Übergangs im Vergleich zu **BR-5** und **BR-7** um ca. 187 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, das Maximum des β -Übergangs ist nicht verschoben. Daraus muß auf eine kleine Verschiebung des Couplets von **BR-4** gegenüber dem von **BR-5** und **BR-7** um ca. 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen geschlossen werden. Im Vergleich zu **BR-5** und **BR-7** sind die Maxima des α -Übergangs von **BR-1**, **BR-2** und **BR-3** um 824 cm^{-1} , 1268 cm^{-1} bzw. 1356 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen, die Maxima des β -Übergangs um 1234 cm^{-1} , 1827 cm^{-1} bzw. 1924 cm^{-1} ebenfalls zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Der Betrag des CD's im Maximum des α -Übergangs ist bei **BR-6** 25% und bei **BR-11** 45% größer als der des β -Übergangs. Im Gegensatz zu **BR-6** ist bei **BR-11** der β -Übergang deutlich verbreitert. Im Vergleich zum CD von **BR-5** ist der CD im Maximum des α -Übergangs bei **BR-1** und **BR-2** um 37% und bei **BR-3** um 48% kleiner, im Maximum des β -Übergangs ist der CD von **BR-1**, **BR-2** und **BR-3** um 43%, 53% und 58% kleiner.

Tab. 47. Nulldurchgang, Abstand des Maximums des α - (A \rightarrow B)-Übergangs und β - (A \rightarrow A)-Übergangs vom Nulldurchgang, sowie Abstand des Maximums des α - (A \rightarrow B)-Übergangs vom β - (A \rightarrow A)-Übergang des CD-Spektrums $\Delta\epsilon$ (T = 80°C) der Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** und **BR-11** in ZLI-1695.

	$\bar{\nu}$ (Nulldurchgang) / cm^{-1}	$\bar{\nu}$ (α -Übergang - Nulldurchgang) / cm^{-1}	$\bar{\nu}$ (β -Übergang - Nulldurchgang) / cm^{-1}	$\bar{\nu}$ (β -Übergang - α -Übergang) / cm^{-1}
BR-1	43573	-1200	1170	2370
BR-2	43103	-1174	1047	2644
BR-3	42918	-1077	1135	2212
BR-4	44843	-1459	1134	2593
BR-5	44743	-1546	1234	2780
BR-6	44346	-1519	1212	2731
BR-7	44743	-1546	1234	2780
BR-11	44346	-1428	1843	3271

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Die CD-Spektren der Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** verschieben sich ausgehend von **BR-4**, **BR-5** und **BR-7** in der Reihenfolge **BR-6**, **BR-1**, **BR-2** und **BR-3** zu kleineren Wellenzahlen. Der Abstand des Maximums des β -Übergangs liegt bei diesen Verbindungen um 1047 cm^{-1} - 1234 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen zum Nulldurchgang des Couplets der jeweiligen Verbindung verschoben (Tab. 47). Der Abstand des Maximums des α -Übergangs liegt bei diesen Verbindungen um 1077 cm^{-1} - 1546 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen zum Nulldurchgang des Couplets der jeweiligen Verbindung verschoben. Hier kann zwischen den verbrückten und unverbrückten Binaphthylen differenziert werden. Der Abstand des Maximums des α -Übergangs liegt bei den unverbrückten Verbindungen um 1077 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, bei den verbrückten Verbindungen um 1459 cm^{-1} - 1546 cm^{-1} (Tab. 47). Bei **BR-11** vergrößert sich der Abstand zwischen den Extremwerten des Couplets, wobei sich der α -Übergang zu kleineren Wellenzahlen und der β -Übergang zu größeren Wellenzahlen verschiebt (Tab. 47). Dieses Verhalten kann möglicherweise auf die Vergrößerung der Brückenatomanzahl von 3 auf 5 zurückgeführt werden. Die Abstände zwischen den

Extremwerten des Couplets sind in Tab. 47 zusammengefaßt. Man kann 3 Gruppen unterscheiden: unverbrückte Binaphthyle, verbrückte Binaphthyle mit 3 Brückenatomen und verbrückte Binaphthyle mit 5 Brückenatomen, woraus sich hier auf die jeweilige Aufspaltung der Exzitonübergänge in der gleichen Reihenfolge schließen läßt.

Bei den ACD-Spektren von **BR-6** unterscheiden sich die der 1. Messung deutlich von denen der 2. und 3. Messung (Abb. 71, 72). Im Folgenden wird nur auf die 2. und 3. Messung zurückgegriffen. Die Reproduzierbarkeit der ACD-Spektren (3 Messungen) von Verbindung **BR-3** läßt zu wünschen übrig (Abb. 59, 60), daher ist es schwierig, Aussagen über die ACD-Spektren dieser Verbindung zu treffen. Ursache dafür ist wahrscheinlich, daß $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varepsilon^A$ fast gleich sind, also der Effekt $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon^A$ im Verhältnis zu $\Delta\varepsilon$ innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Die ACD-Spektren der Binaphthyle **BR-1**, **BR-3**, **BR-5** - **BR-7** und **BR-11** in ZLI-1695 unterscheiden sich in ihrer spektralen Lage nicht von ihren isotropen Spektren. Die Größe des Effekts $\Delta\varepsilon - \Delta\varepsilon^A$ ist sehr unterschiedlich. Ebenso unterscheiden sich die ACD-Spektren der α - und β -Übergänge der Verbindungen im Vergleich zu den α - und β -Übergängen ihrer isotropen Spektren. Während der Betrag der Differenz des ACD's bei 30°C und des CD's bei 80°C, d.h. $|\Delta\varepsilon^A - \Delta\varepsilon|$, bezogen auf das isotrope Spektrum bei **BR-1**, **BR-5** und **BR-6** im Maximum des α - und β -Übergangs um jeweils ca. 100%, 73% und 48% zunimmt, nimmt im Maximum des α -Übergangs dieser Betrag bei **BR-3** um ca. 1%, bei **BR-7** um ca. 36% und bei **BR-11** um ca. 43% zu, wohingegen sich die Zunahme im Maximum des β -Übergangs auf jeweils 25%, 19% und 27% beläuft (Tab. 48).

Die ACD-Spektren der Binaphthyle **BR-1**, **BR-5** und **BR-6** zeigen sowohl im α - als auch im β -Übergang eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (Abb. 51, 52; 63, 64 und 71, 72). Die Abnahme des Betrags des ACD's im Maximum der α - und β -Bande mit steigender Temperatur erfolgt weitgehend symmetrisch. Bei den Verbindungen **BR-7** und **BR-11** ist dagegen die Temperaturabhängigkeit im Maximum der α -Bande deutlich schwächer ausgeprägt. Das Maximum der β -Bande ändert sich nur noch geringfügig mit der Temperatur (Abb. 75, 76 und 81, 82). Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der ACD-Spektren bei Verbindung **BR-3** können nur qualitative Aussagen gemacht werden. Tendenziell ist die Temperaturabhängigkeit des Betrags des ACD's im Maximum der α -Bande fast nicht vorhanden, es ist kein gesicherter Unterschied zwischen anisotropen und isotropen Spektren

auszumachen, die Temperaturabhängigkeit im Maximum der β -Bande ist schwach ausgeprägt (Abb. 59, 60).

Tab. 48. Zu- bzw. Abnahme der ACD-Spektren bei 30°C im Vergleich zu den CD-Spektren ($\frac{|\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon|}{\Delta\epsilon} * 100$) der Binaphthyle BR-1, BR-3, BR-5 - BR-7 und BR-11 in ZLI-1695 im Maximum des A→B oder α -Übergangs und im Maximum des A→A oder β -Übergangs.

		$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ 1. Messung	$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ 2. Messung	$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ 3. Messung	$\frac{ \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon }{\Delta\epsilon}$ Mittelwert
BR-1	α -Übergang	102%	100%	--	101%
	β -Übergang	102%	95%	--	99%
BR-3	α -Übergang	-13%	12%	5%	1%
	β -Übergang	20%	14%	40%	25%
BR-5	α -Übergang	60%	78%	73%	70%
	β -Übergang	66%	81%	78%	75%
BR-6	α -Übergang	(16%)	46%	43%	45%*
	β -Übergang	(33%)	48%	52%	50%*
BR-7	α -Übergang	35%	37%	37%	36%
	β -Übergang	18%	24%	15%	19%
BR-11	α -Übergang	42%	44%	--	43%
	β -Übergang	24%	30%	--	27%

* Zur Berechnung des Mittelwerts werden nur die 2. und die 3. Messung verwendet.

Das Verhältnis des Betrags des ACD's im Maximum des A→B oder α -Übergangs und im Maximum des A→A oder β -Übergangs ist von der Orientierung des Hauptachsensystems zum Binaphthylgrundgerüst abhängig [75 - 77]. In einer Betrachtung, die den Ordnungsparameter D^* vernachlässigt, ergibt sich nach [75, 76]

$$-\frac{\Delta\epsilon^A(A \rightarrow A)}{\Delta\epsilon^A(A \rightarrow B)} = \begin{cases} < 1 & \text{für } x_3^* - \text{Achse} \parallel C_2 - \text{Achse} \\ 1 & \text{für } x_3^* - \text{Achse} \perp C_2 - \text{Achse und } \approx \parallel \text{Naphthyl} - \text{Naphthyl} - \text{Bindung} \\ > 1 & \text{für } x_3^* - \text{Achse} \perp C_2 - \text{Achse und } \approx \perp \text{Naphthyl} - \text{Naphthyl} - \text{Bindung} \end{cases} \quad (50)$$

Nach dieser Betrachtung sollte sich der ACD im α - (A→B)-Übergang und im β - (A→A)-Übergang gleich verhalten, d.h. sich auch in Abhängigkeit der Temperatur gleich verändern,

wenn die x_3^* -Achse, die Orientierungsachse, senkrecht zur C_2 -Achse und ungefähr parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung liegt. Die ACD-Spektren der Binaphthyle **BR-1**, **BR-5** und **BR-6**, bei denen bekannt ist, daß die Orientierungsachse diese Lage besitzt (siehe Kap. 6.5), zeigen eine sowohl im α - als auch im β -Übergang nahezu gleiche Vergrößerung des ACD's im Vergleich zu den isotropen Spektren (Tab. 48).

Bei den Binaphthylen **BR-7** und **BR-11**, deren Orientierungsachse parallel zur C_2 -Symmetrieachse liegt, was bei **BR-11** nur aus den Ergebnissen der polarisierten UV-Spektroskopie geschlossen werden kann, sollte nach Gl. (50) der Betrag des ACD's im α - ($A \rightarrow B$)-Übergang größer sein als der Betrag des ACD's im β - ($A \rightarrow A$)-Übergang. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, daß die Vergrößerung des ACD's im Vergleich zum CD dieser beiden Verbindungen weniger stark ist als bei den Binaphthylen **BR-1**, **BR-5** und **BR-6** und die Vergrößerung im α - oder ($A \rightarrow B$)-Übergang von **BR-7** und **BR-11** stärker ist als die im β - ($A \rightarrow A$)-Übergang (Tab. 48).

Bei **BR-3** liegt die Orientierungsachse nach den Ergebnissen der ^2H -NMR-Spektroskopie senkrecht zur C_2 -Symmetrieachse und in etwa senkrecht zu Naphthyl-Naphthyl-Bindung, was allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen der polarisierten UV-Spektroskopie steht [8, 23]. Nach den Ergebnissen der ^2H -NMR-Spektroskopie sollte dann nach Gl. (50) der Betrag des ACD's im α - oder ($A \rightarrow B$)-Übergang kleiner sein als der Betrag des ACD's im β - ($A \rightarrow A$)-Übergang, was später in Zusammenhang mit der quantitativen Analyse zu diskutieren ist. Wenn man trotz der schlechten Reproduzierbarkeit der ACD-Spektren von **BR-3** den Ergebnissen zubilligt, tendenzielle Aussagen zuzulassen, kann man sagen, daß die Vergrößerung des Betrags des ACD's im Vergleich zum CD im α - oder ($A \rightarrow B$)-Übergang von **BR-3** weniger stark ist als die im β - ($A \rightarrow A$)-Übergang (Tab. 48).

Damit stehen die Ergebnisse der ACD-Spektroskopie der Binaphthyle **BR-1**, **BR-3**, **BR-5** - **BR-7** und **BR-11** in ZLI-1695 im Einklang mit den Ergebnissen der ^2H -NMR-Spektroskopie von **BR-1**, **BR-3**, **BR-5**, **BR-6** und **BR-7** und der polarisierten UV-Spektroskopie von **BR-11**, wenn man sie mit Hilfe der Betrachtungen in [75, 76], Gl. (50), diskutiert.

6.6.2 Diskussion der HTP

Für die Diskussion der HTP von 1,1'-Binaphthylen sind nach [8] folgende Größen zu berücksichtigen: 1. Der Diederwinkel θ zwischen den beiden mittleren Naphthylebenen. 2. Das large amplitude motion (LAM) -Verhalten bei unverbrückten 1,1'-Binaphthylen, d.h. die Möglichkeit einer Torsionsschwingung großer Amplitude um die Naphthyl-Naphthyl-Bindung, resp. die große Anzahl möglicher Konformere mit unterschiedlichen Diederwinkeln θ . 3. Eine dritte Ebene bei verbrückten 1,1'-Binaphthylen zusätzlich zu den beiden Naphthylebenen, die durch das Brückenatom und seine Substituenten gebildet wird. 4. Die Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors in bezug auf das Molekülgerüst.

Der Einfluß dieser Größen auf die HTP der Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** in ZLI-1695 wurde in [8] ausführlich diskutiert. Im Folgenden soll nur noch die Einordnung der Ergebnisse der HTP-Messung der Verbindung **BR-11** in ZLI-1695 vorgenommen werden, sowie die HTP von **BR-1** - **BR-7** und **BR-11** im Flüssigkristall K-15 in Vergleich zu der HTP dieser Verbindungen im Flüssigkristall ZLI-1695 diskutiert werden. Zudem sind die Ergebnisse der HTP-Messungen der 1,1'-Binaphthyle **BR-8** - **BR-10**, die Übergangsmetallbrückenatome tragen, in K-15 zu interpretieren.

Der Betrag der HTP der Verbindung **BR-11** in ZLI-1695 ist um ca. 34% kleiner als der der Verbindung **BR-7** (Tab. 49, Abb. 89), die nach den Ergebnissen der polarisierten UV-Spektroskopie ähnlich im Flüssigkristall ZLI-1695 orientiert ist (siehe 6.2). Die beiden Verbindungen unterscheiden sich dadurch, daß **BR-11** zwei Brückenatome mehr besitzt als **BR-7**, die Brücke anders zusammengesetzt ist und bis auf die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen in der Brücke keine weiteren Substituenten vorhanden sind. Die dritte Ebene von **BR-11** unterscheidet sich von der von **BR-7** daher in ihrer Ausdehnung und in ihrer Stellung zu den Naphthylebenen. Der Diederwinkel ϑ von **BR-11** zwischen den elektrischen Dipolübergangsmomenten in den Naphthylgruppen, der aus der Anpassung der CD-Spektren mit Hilfe der Exziton-Theorie erhalten wird, liegt im gleichen Bereich wie die der verbrückten Binaphthyle **BR-4** - **BR-7**. Vergleicht man jedoch die Diederwinkel aus der Anpassung der UV-Spektren, so stellt man fest, daß dieser Winkel ϑ um ca. 23° größer ist und eher in der Größenordnung der Diederwinkel der unverbrückten Binaphthyle **BR-1** - **BR-3** liegt. Das kann ein Hinweis auf die erhöhte Flexibilität von **BR-11** sein, die durch die größere Anzahl an Brückenatomen bedingt sein kann. Somit kann man mit den Unterschieden

in der Struktur von **BR-7** und **BR-11** trotz der gleichen Orientierung der Orientierungsachse zum Molekülgerüst die HTP von **BR-11** in die Reihe der Verbindungen **BR-4** - **BR-7** einordnen.

Tab. 49. HTP der 1,1'-Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** bei $T = 25^\circ\text{C}$ und **BR-11** bei $T = 20^\circ\text{C}$ in ZLI-1695.

	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4	BR-5	BR-6	BR-7	BR-11
HTP / μm^{-1}	-9,60	-11,74	2,01	-51,66	-67,24	-100,88	-132,94	-87,86

Das Vorzeichen der HTP der Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** und **BR-11** in K-15 ändert sich nicht im Vergleich zur HTP dieser Verbindungen in ZLI-1695. Jedoch ändern sich die Absolutwerte wie in Tab. 51 dargestellt. Der Betrag der HTP der verbrückten Binaphthyle **BR-4** - **BR-7** und **BR-11** in K-15 nimmt bei der reduzierten Temperatur $T^* = 0,98$ im Vergleich zum Betrag der HTP dieser Verbindungen in ZLI-1695 um den Faktor 1,02 - 1,45 zu, der Betrag der HTP der unverbrückten Binaphthyle **BR-1** - **BR-3** in K-15 verändert sich um die Faktoren 2,18, 0,28 bzw. 4,98. Die Unterschiede in der HTP der Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** und **BR-11** in ZLI-1695 und K-15 können also nicht alleine mit den unterschiedlichen Elastizitätskonstanten für die Verdrillung k_{22} der Wirtsphasen erklärt werden, da dann das Verhalten $\frac{\text{HTP(K-15)}}{\text{HTP(ZLI-1695)}}$ für alle Verbindungen gleich sein müßte, wenn man von einer Beschreibung der HTP gemäß Nordio (Gl. (29)) ausgeht.

Tab. 50. HTP der 1,1'-Binaphthyle **BR-1** - **BR-11** bei $T = 24^\circ\text{C}$ in K-15.

	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4	BR-5	BR-6
HTP / μm^{-1}	-29,20	-2,13	12,09	-84,57	-91,45	-91,41

	BR-7	BR-8	BR-9	BR-10	BR-11
HTP / μm^{-1}	-123,00	-22,56	21,72	28,77	-108,31

Tab. 51. HTP der 1,1'-Binaphthyle **BR-1** - **BR-7** und **BR-11** in ZLI-1695 und K-15 bei $T^* = 0,98$ und der Faktor $F = \frac{\text{HTP(K-15)}}{\text{HTP(ZLI-1695)}}$.

	BR-1	BR-2	BR-3	BR-4	BR-5	BR-6	BR-7	BR-11
HTP / μm^{-1} in ZLI-1695	-13,08	-8,24	2,30	-58,81	-65,78	-86,49	-117,61	-81,73
HTP / μm^{-1} in K-15	-28,47	-2,28	11,45	-85,05	-89,75	-88,93	-119,74	-108,56
Faktor F	2,18	0,28	4,98	1,45	1,36	1,03	1,02	1,33

Die HTP der Binaphthyle **BR-8** - **BR-10**, die Übergangsmetallatome als Brückenatome besitzen, in K-15 zeigt bei gleicher absoluter Konfiguration unterschiedliche Vorzeichen (Tab. 50). Während die Verbindung **BR-8**, die -O-Ti(Cp)₂-O-verbrückt ist, eine negativ HTP besitzt, die vom Betrag her deutlich kleiner ist als die der verbrückten Binaphthyle, ist die HTP der Verbindungen **BR-9** und **BR-10**, bei denen formal die Sauerstoffatome durch P(Ph)₂ ersetzt sind und der Brückenkopf aus Pt(Cl)₂ resp. Pd(Cl)₂ besteht, positiv und vom Betrag her in der gleichen Größenordnung wie die von **BR-8** (Tab. 50). Da über **BR-8** - **BR-10** z.T. keine Strukturdaten und keine Ordnungstensoren, d.h. auch keine Lage der Orientierungsachse, bekannt sind, ist es schwierig, die Größe der HTP im Kontext mit der der anderen Binaphthyle zu diskutieren. Für **BR-10** ist eine Röntgenstrukturanalyse [78] bekannt, aus der folgt, daß der Diederwinkel φ_2 -86,7° beträgt. Damit ist der Diederwinkel φ_2 von **BR-10** um 28,3 - 35,2° größer als die von **BR-4** - **BR-7** [23, 8]. Mit diesen Unterschieden im Diederwinkel ist jedoch nicht zu verstehen, daß sich das Vorzeichen der HTP ändert. Die Unterschiede in der HTP von **BR-8** - **BR-10** im Vergleich zu **BR-4** - **BR-7** müssen in den Ordnungstensoren und/oder der Lage der dritten Ebene im Vergleich zu den Naphthylebenen zu suchen sein. Für 1,1'-Binaphthyle, die in 2,2'-Position verbrückt sind, ist ein Vorzeichenwechsel möglich, wenn die Orientierungsachse senkrecht zur C₂-Achse steht und deutlich aus der Richtung der Naphthyl-Naphthyl-Bindung herausgedreht ist. Durch die im Vergleich zu Sauerstoffatomen sterisch aufwendigeren P(Ph)₂-Gruppen ist das im Bereich des Möglichen.

6.7 Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors und des Chiralitätswechselwirkungstensors der Binaphthyle

6.7.1 Die Gleichungen für den Circular dichroismustensor

Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ im Hauptachsensystem des Ordnungstensors können aus der Temperaturabhängigkeit des Ordnungstensors $g_{ii33}^*(T)$ und der Temperaturabhängigkeit der ACD-Spektren $\Delta\epsilon^A(T)$ für jede Wellenzahl mit Hilfe einer multiplen Regressionsanalyse [79] berechnet werden.

Basis für die Auswertung ist Gl. (21), die in unterschiedlicher Weise für diese Auswertungen dargestellt werden kann. Grundsätzlich wird zuerst angenommen, daß nur eine Molekülspezies - ein Konformer - vorliegt. Außerdem muß die Frage geklärt werden, ob die Messung am isotropen Gast/Wirtssystem $\Delta\epsilon$ mit in die Rechnung eingebracht wird, da diese Messung in jedem Fall bei einer anderen Temperatur als die ACD-Messung (siehe 3.3.3) durchgeführt werden muß. Wird diese Messung eingebracht, stehen 2, anderenfalls 3 freie Parameter zur Anpassung zur Verfügung. Variablen sind entweder die Ordnungsparameter S^* , D^* oder die Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* und $\Delta\epsilon^A$ resp. $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ oder $\Delta\epsilon^A - (1 - S^*) \Delta\epsilon$. Werden 3 Parameter angepaßt, dann können über den Vergleich des berechneten CD-Spektrums $\Delta\epsilon$ mit dem gemessenen Spektrum die Ergebnisse der Rechnung überprüft werden.

Bei der Bestimmung der Tensorkoordinaten nach Gl. (51)

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon^A &= g_{1133}^* \Delta\epsilon_{11}^* + g_{2233}^* \Delta\epsilon_{22}^* + g_{3333}^* \Delta\epsilon_{33}^* \\ &= \Delta\epsilon_{11}^* + (\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon_{11}^*) g_{3333}^* + (\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*) g_{2233}^* \\ &= A_1 + B_1 g_{3333}^* + C_1 g_{2233}^* \end{aligned} \quad \text{da } \sum_i g_{ii33}^* = 1, \quad (51)$$

mit $A_1 = \Delta\epsilon_{11}^*$, $B_1 = \Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$ und $C_1 = \Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$,

werden A_1 , B_1 und C_1 als freie Parameter angepaßt und die Koordinaten des Ordnungstensors g_{2233}^* und g_{3333}^* als Variable verwendet. Die Bestimmung der Tensorkoordinaten nach dieser Gleichung bietet die Möglichkeit, $\Delta\varepsilon$ nach Gl. (52) ($\Delta\varepsilon = A_1 + \frac{1}{3}(B_1 + C_1)$) zu berechnen.

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{3} \sum_i \Delta\varepsilon_{ii}^* \quad (52)$$

Es bestünde auch die Möglichkeit, anstelle von g_{2233}^* und g_{3333}^* eine andere Kombination von Koordinaten des Ordnungstensors zu verwenden, um analog zu Gl. (51) auszuwerten. Diese Möglichkeit wird im Folgenden nicht genutzt, da diese Auswertung keine neuen Informationen bringen kann. Die Koordinaten des Ordnungstensors g_{2233}^* und g_{3333}^* sind in der in dieser Arbeit benutzten Konvention die größten und werden deshalb zur Rechnung verwandt.

An Stelle der Koordinaten des Ordnungstensors können auch, wie in Gl. (53) dargestellt, die Saupe'schen Ordnungsparameter als Variable zur Bestimmung der $\Delta\varepsilon_{ii}^*$ herangezogen werden:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon^A &= \Delta\varepsilon + (\Delta\varepsilon_{33}^* - \Delta\varepsilon)S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\varepsilon_{22}^* - \Delta\varepsilon_{11}^*)D^* \\ &= A_2 + B_2 S^* + C_2 D^* , \end{aligned} \quad (53)$$

$$\text{mit } A_2 = \Delta\varepsilon, \quad B_2 = \Delta\varepsilon_{33}^* - \Delta\varepsilon \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\varepsilon_{22}^* - \Delta\varepsilon_{11}^*).$$

Auch hier werden 3 Parameter, A_2 , B_2 und C_2 , angepaßt. Das CD-Spektrum $\Delta\varepsilon$ wird direkt aus der Anpassung erhalten und kann mit dem gemessenen $\Delta\varepsilon$ verglichen werden. Gl. (52) wird zur Berechnung der Koordinaten $\Delta\varepsilon_{11}^*$ und $\Delta\varepsilon_{22}^*$ aus den Parametern A_2 , B_2 und C_2 benötigt. Die Auswertung entspricht der nach Gl. (51) und sollte nur insofern andere Ergebnisse ergeben, als daß die Fehler der Messungen mit einer anderen Gewichtung eingehen können.

Mit Gl. (51) und (53) ist eine voraussetzungsfreie Auswertung nur mit chiralen Molekülen der Symmetrie C_n mit $n \geq 3$ und D_n mit $n \geq 2$ möglich, da hier die Hauptachsen des Ordnungstensors durch die Symmetrie festliegen. Bei allen anderen Verbindungen wird $\Delta\epsilon_{ii}^*$ von der Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors zum Molekülgerüst abhängen, die nicht durch die Symmetrie festliegt, d.h. die Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ sind ebenfalls temperaturabhängig. Im Fall der hier untersuchten Binaphthyle ist aus der Bestimmung des Ordnungstensors jedoch bekannt, daß die Temperaturabhängigkeit nicht groß ist [27].

Weiterhin besteht die Möglichkeit, Gl. (22) in der Form von Gl. (54) zu verwenden. Hier werden nur 2 Parameter, B_3 und C_3 , angepaßt, und das CD-Spektrum $\Delta\epsilon$, das immer bei einer anderen Temperatur gemessen wird als $\Delta\epsilon^A(T)$, als zusätzliche experimentelle Information genutzt.

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon &= (\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon)S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*)D^* \\ &= B_3 S^* + C_3 D^* , \end{aligned} \quad (54)$$

$$\text{mit } B_3 = \Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon \text{ und } C_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*).$$

D.h. durch die Anpassung von $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ als Funktion von S^* und D^* werden A_3 und B_3 erhalten. Da nach Gl. (54) der CD $\Delta\epsilon$ zur Auswertung benötigt wird, bietet sich keine Möglichkeit, das Ergebnis der multiplen Regressionsanalyse direkt mit einem gemessenen Wert zu überprüfen. Neben der Annahme, daß die $\Delta\epsilon_{ii}^*$ temperaturunabhängig sind, weil die Orientierung der Hauptachsen des Ordnungstensors x_i^* bezogen auf das Molekülgerüst temperaturunabhängig ist, muß hier für die Auswertung vorausgesetzt werden, daß der CD-Tensor auch wenn man von temperaturabhängigen Konformerengleichgewichten absieht, temperaturunabhängig ist, was aufgrund einer Temperaturabhängigkeit der Lösungsmittelabhängigkeit möglich wäre.

Ebenso besteht die Möglichkeit, Gl. (22) in der Form von Gl. (55) zu verwenden. Hier werden auch nur 2 Parameter, B_4 und C_4 , angepaßt, und das CD-Spektrum $\Delta\epsilon$ multipliziert mit $(1 - S^*)$ als zusätzliche experimentelle Information genutzt.

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon^A - (1 - S^*)\Delta\epsilon &= \Delta\epsilon_{33}^* S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*)D^* \\ &= B_4 S^* + C_4 D^*, \end{aligned} \quad (55)$$

$$\text{mit } B_4 = \Delta\epsilon_{33}^* \text{ und } C_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*).$$

D.h. durch die Anpassung von $\Delta\epsilon^A - (1 - S^*)\Delta\epsilon$ als Funktion von S^* und D^* werden B_4 und C_4 erhalten. Da nach Gl. (55) der CD $\Delta\epsilon$ zur Auswertung benötigt wird, bietet sich keine Möglichkeit, das Ergebnis der multiplen Regressionsanalyse direkt mit einem gemessenen Wert zu überprüfen.

Allgemein müssen für die Analyse der ACD-Spektren noch weitere Voraussetzungen erfüllt sein, die nicht in Gl. (51), (53), (54) und (55) berücksichtigt sind. Sind z.B. Konformere vorhanden, dann könnte eine Auswertung nach Gl. (51), (53), (54) und (55) nur dann erfolgen, wenn das Konformerengleichgewicht der untersuchten Verbindung temperaturunabhängig ist. Im Falle eines solchen Konformerengleichgewichts sind die Koordinaten des CD- und des Ordnungstensors Mittelwerte über die Koordinaten der einzelnen Konformere. Ist das Konformerengleichgewicht temperaturabhängig, muß bei der Mittelung ein temperaturabhängiger Faktor eingeführt werden. Dabei sind sowohl der CD- als auch der Ordnungstensor mit einer zusätzlichen Temperaturabhängigkeit belegt.

Damit sind nach den Gl. (51), (53), (54) und (55) die linearen Gleichungssysteme (56), (57), (58) und (59) für jede Wellenzahl $\bar{\nu}$ zu lösen. T_i ($i = 1, 2, \dots, n$) sind die Temperaturen, für die ACD-Spektren zur Verfügung stehen. Die Koordinaten des Ordnungstensors werden für die entsprechenden Temperaturen durch Interpolation bestimmt.

$$\begin{aligned}
 \Delta\varepsilon^A(\bar{\nu}, T_1) &= A_1(\bar{\nu}) + B_1(\bar{\nu}) g_{3333}^*(T_1) + C_1(\bar{\nu}) g_{2233}^*(T_1) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A(\bar{\nu}, T_i) &= A_1(\bar{\nu}) + B_1(\bar{\nu}) g_{3333}^*(T_i) + C_1(\bar{\nu}) g_{2233}^*(T_i) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A(\bar{\nu}, T_n) &= A_1(\bar{\nu}) + B_1(\bar{\nu}) g_{3333}^*(T_n) + C_1(\bar{\nu}) g_{2233}^*(T_n)
 \end{aligned} \tag{56}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta\varepsilon^A(\bar{\nu}, T_1) &= A_2(\bar{\nu}) + B_2(\bar{\nu}) S^*(T_1) + C_2(\bar{\nu}) D^*(T_1) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A(\bar{\nu}, T_i) &= A_2(\bar{\nu}) + B_2(\bar{\nu}) S^*(T_i) + C_2(\bar{\nu}) D^*(T_i) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A(\bar{\nu}, T_n) &= A_2(\bar{\nu}) + B_2(\bar{\nu}) S^*(T_n) + C_2(\bar{\nu}) D^*(T_n)
 \end{aligned} \tag{57}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta\varepsilon^A - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}, T_1) &= B_3(\bar{\nu}) S^*(T_1) + C_3(\bar{\nu}) D^*(T_1) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}, T_i) &= B_3(\bar{\nu}) S^*(T_i) + C_3(\bar{\nu}) D^*(T_i) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}, T_n) &= B_3(\bar{\nu}) S^*(T_n) + C_3(\bar{\nu}) D^*(T_n)
 \end{aligned} \tag{58}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta\varepsilon^A - (1 - S^*)\Delta\varepsilon(\bar{\nu}, T_1) &= B_4(\bar{\nu}) S^*(T_1) + C_4(\bar{\nu}) D^*(T_1) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A - (1 - S^*)\Delta\varepsilon(\bar{\nu}, T_i) &= B_4(\bar{\nu}) S^*(T_i) + C_4(\bar{\nu}) D^*(T_i) \\
 &\quad \vdots \\
 \Delta\varepsilon^A - (1 - S^*)\Delta\varepsilon(\bar{\nu}, T_n) &= B_4(\bar{\nu}) S^*(T_n) + C_4(\bar{\nu}) D^*(T_n)
 \end{aligned} \tag{59}$$

Das Verfahren der Berechnung der Tensorkoordinaten mittels multipler Regression ist ausführlich in der Dissertation von J. Brechtel [72] beschrieben.

6.7.2 Die Gleichungen für den Chiralitätswechselwirkungstensor

Die Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* im Hauptachsensystem des Ordnungstensors können aus der Temperaturabhängigkeit des Ordnungstensors $g_{ii33}^*(T)$ und der Temperaturabhängigkeit der HTP-Werte $HTP(T)$ mit Hilfe einer multiplen Regressionsanalyse [79] analog zur Bestimmung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors berechnet werden.

Basis für die Auswertung ist Gl. (30), die in unterschiedlicher Weise für diese Auswertungen dargestellt werden kann. Variablen sind entweder die Ordnungsparameter S^* , D^* oder die Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* und die HTP. Es müssen immer 3 Parameter angepaßt werden, da eine analoge Information zum isotropen CD für die HTP nicht zur Verfügung steht.

Es gelten die gleichen Betrachtungen zur Symmetrie, Temperaturabhängigkeit der Hauptachsensysteme und zu Konformerengleichgewichten und deren Temperaturabhängigkeit wie in Abschnitt 6.7.1. Bei der Berechnung der Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors ist zusätzlich zu beachten, daß der Tensor W_{ij} - im Gegensatz zum Circular dichroismustensor - kein rein molekularer Tensor ist, sondern auch die Gast/Wirtwechselwirkung enthält, und damit im Prinzip von der Temperatur abhängen muß. D.h. strenggenommen kann die Auswertung nur für eine konstante Ordnung des Wirtes vorgenommen werden, resp. unter der Annahme, daß die Wirtsordnung keinen wesentlichen Einfluß auf den Effekt hat. Dieser Punkt ist später ausführlich zu diskutieren.

Bei der Bestimmung der Tensorkoordinaten nach Gl. (60)

$$\begin{aligned} \text{HTP} &= g_{1133}^* W_{11}^* + g_{2233}^* W_{22}^* + g_{3333}^* W_{33}^* \\ &= W_{11}^* + (W_{33}^* - W_{11}^*) g_{3333}^* + (W_{22}^* - W_{11}^*) g_{2233}^* \\ &= A_5 + B_5 g_{3333}^* + C_5 g_{2233}^* \end{aligned} \quad \text{da } \sum_i g_{ii33}^* = 1, \quad (60)$$

mit $A_5 = W_{11}^*$, $B_5 = W_{33}^* - W_{11}^*$ und $C_5 = W_{22}^* - W_{11}^*$,

werden A_5 , B_5 und C_5 als freie Parameter angepaßt und die Koordinaten des Ordnungstensors g_{2233}^* und g_{3333}^* als Variable verwendet. Der Beitrag eines chiralen Gastmoleküls zur HTP im Falle seiner isotropen Orientierungsverteilung ist durch

$$\frac{1}{3} W = \frac{1}{3} \sum_i W_{ii}^* \quad (61)$$

gegeben.

Es bestünde auch die Möglichkeit, anstelle von g_{2233}^* und g_{3333}^* eine andere Kombination von Koordinaten des Ordnungstensors zu verwenden, um analog zu Gl. (60) auszuwerten. Diese Möglichkeit wird im Folgenden nicht genutzt, da diese Auswertung keine neuen Informationen bringen kann. Die Koordinaten des Ordnungstensors g_{2233}^* und g_{3333}^* sind in der in dieser Arbeit benutzten Konvention die größten und werden deshalb zu Rechnung verwandt.

An Stelle der Koordinaten des Ordnungstensors können auch, wie in Gl. (62) dargestellt, die Saupe'schen Ordnungsparameter als Variable zur Bestimmung der W_{ii}^* herangezogen werden:

$$\begin{aligned} \text{HTP} &= \frac{1}{3}W + (W_{33}^* - \frac{1}{3}W)S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)D^* \\ &= A_6 + B_6 S^* + C_6 D^* , \end{aligned} \quad (62)$$

$$\text{mit } A_6 = \frac{1}{3}W, \quad B_6 = W_{33}^* - \frac{1}{3}W \quad \text{und} \quad C_6 = \frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*).$$

Auch hier werden 3 Parameter, A_6 , B_6 und C_6 , angepaßt. Gl. (61) wird zu Berechnung der Koordinaten W_{11}^* und W_{22}^* aus den Parametern A_6 , B_6 und C_6 benötigt. Die Auswertung entspricht der nach Gl. (60) und sollte nur insofern andere Ergebnisse ergeben, als die Fehler der Messungen mit anderen Gewichtungen eingehen können.

Damit sind nach den Gl. (60) und (62) die linearen Gleichungssysteme (63) und (64) zu lösen. T_i ($i = 1,2,\dots,n$) sind die Temperaturen, für die ACD-Spektren zur Verfügung stehen. Die Koordinaten des Ordnungstensors werden für die entsprechenden Temperaturen durch Interpolation bestimmt.

$$\begin{aligned} \text{HTP}(T_1) &= A_5 + B_5 g_{3333}^*(T_1) + C_5 g_{2233}^*(T_1) \\ &\quad \vdots \\ \text{HTP}(T_i) &= A_5 + B_5 g_{3333}^*(T_i) + C_5 g_{2233}^*(T_i) \\ &\quad \vdots \\ \text{HTP}(T_n) &= A_5 + B_5 g_{3333}^*(T_n) + C_5 g_{2233}^*(T_n) \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned}
 \text{HTP}(T_1) &= A_6 + B_6 S^*(T_1) + C_6 D^*(T_1) \\
 &\vdots \\
 \text{HTP}(T_i) &= A_6 + B_6 S^*(T_i) + C_6 D^*(T_i) \\
 &\vdots \\
 \text{HTP}(T_n) &= A_2 + B_6 S^*(T_n) + C_6 D^*(T_n)
 \end{aligned} \tag{64}$$

6.7.3 Die Analyse der Auswertung

Obwohl die Meßkurven $\Delta\epsilon^A(\bar{\nu})$, $\Delta\epsilon^A(\bar{\nu}) - \Delta\epsilon(\bar{\nu})$ oder auch $\Delta\epsilon^A(\bar{\nu}) - (1 - S^*)\Delta\epsilon(\bar{\nu})$ sich in sehr systematischer Weise gegeneinander ändern und systematische Temperaturabhängigkeiten ergeben, gibt es bei der Tensorkoordinatenbestimmung große Probleme. Diese Probleme ergeben sich wahrscheinlich einmal daraus, daß die Differenzen zwischen $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon$ relativ klein sind, und die Fehler der Ordnungsparameter bzw. der Koordinaten des Ordnungstensors relativ groß sind. D.h. die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors sind nur mit relativ großen Fehlern bestimmbar.

Die Fehler, die sich bei der Bestimmung der Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors ergeben, sind schwieriger zu sehen, da kein Vergleich eines isotropen Meßwertes mit einem aus der Anpassung folgenden möglich ist und keine zur Information der Wellenzahlabhängigkeit analoge Information zur Verfügung steht. Dazu kommt, daß der Tensor W_{ij} keine rein molekulare Größe ist, sondern von Gast und Wirt abhängt.

Um die Fehler besser zu verstehen und die Auswertungen zu optimieren, muß man die Struktur der Gl. (51), (53), (54), (55), (60) und (62) analysieren. Die verschiedenen Möglichkeiten der Nutzung der allgemeinen Gleichung Gl. (21) zur Bestimmung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors sind in Tab. 52 zusammengefaßt. Die Möglichkeiten die Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors nach der allgemeinen Gleichung Gl. (30) zu bestimmen, sind in Tab. 53 zu finden.

Tab. 52. Übersicht der möglichen Darstellung von Gl. (21) gemäß $M=A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^*$ bzw. $M=A_j + B_j S^* + C_j D^*$ zur Bestimmung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors.

	Meßgröße M	A _j	B _j	C _j
3 freie Parameter	$\Delta\epsilon^A(g_{2233}^*, g_{3333}^*)$	$\Delta\epsilon_{11}^*$	$\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$	$\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$
	$\Delta\epsilon^A(S^*, D^*)$	$\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*)$
2 freie Parameter	$\Delta\epsilon^A(S^*, D^*) - \Delta\epsilon$	--	$\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*)$
	$\Delta\epsilon^A(S^*, D^*) - (1-S^*)\Delta\epsilon$	--	$\Delta\epsilon_{33}^*$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*)$

Tab. 53. Übersicht der möglichen Darstellung von Gl. (30) gemäß $M=A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^*$ bzw. $M=A_j + B_j S^* + C_j D^*$ zur Bestimmung der Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors.

	Meßgröße M	A _j	B _j	C _j
3 freie Parameter	HTP (g_{2233}^*, g_{3333}^*)	W_{11}^*	$W_{33}^* - W_{11}^*$	$W_{22}^* - W_{11}^*$
	HTP (S^*, D^*)	$\frac{1}{3}W$	$W_{33}^* - \frac{1}{3}W$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(W_{22}^* - W_{11}^*)$

Für die Auswertung und Analyse der Tensorkoordinaten des Circular dichroismus- bzw. Chiralitätswechselwirkungstensors kann man somit von den Wertetripeln $\{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i); \Delta\epsilon^A(T_i)\}$, $\{S^*(T_i); D^*(T_i); \Delta\epsilon^A(T_i)\}$ bzw. $\{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i); \text{HTP}(T_i)\}$, $\{S^*(T_i); D^*(T_i); \text{HTP}(T_i)\}$ ($i = 1, \dots, n$) ausgehen. Die Gleichungen (51), (53), (54), (55), (60) und (62) beschreiben eine Ebene im Raum. Die Durchführung der multiplen Regressionsanalyse, d.h. das Suchen der besten Lösung des linearen Gleichungssystems (56), (57), (58), (59), (63) und (64) ist äquivalent mit dem Suchen der Ebene, die mit der Gaußschen Fehlerquadratmethode die Punkte $\{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i); \Delta\epsilon^A(T_i)\}$, $\{S^*(T_i); D^*(T_i); \Delta\epsilon^A(T_i)\}$, $\{S^*(T_i); D^*(T_i); \Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon(T_i)\}$, $\{S^*(T_i); D^*(T_i); \Delta\epsilon^A - (1-S^*)\Delta\epsilon(T_i)\}$ oder $\{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i); \text{HTP}(T_i)\}$, $\{S^*(T_i); D^*(T_i); \text{HTP}(T_i)\}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) am besten approximiert.

Eine achsenabschnittsfreie Anpassung ($A_j = 0$) ist nur im Fall des Circular dichroismus und hier nur mit den Variablen S^* und D^* möglich. Bei Verwendung der Koordinaten des Ordnungstensors g_{ii33}^* als Variable gibt es keine Ebene, die im g_{3333}^*, g_{2233}^* -Raum durch den Nullpunkt ($A_j = 0$) geht. In diesem Fall sind nur Anpassungen mit 3 freien Parametern zu

erhalten und $\Delta\epsilon$ kann zur Qualitätsprüfung der Anpassung verwendet werden. Für die HTP ist grundsätzlich keine Darstellung mit $A_j = 0$ möglich, da W , die Spur des Tensors W_{ij} , aus einer unabhängigen Messung nicht bekannt ist. Prinzipiell ist keine Messung der HTP für eine isotrope Verteilung des Dotierstoffs zu erhalten.

Die Ebenen $A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^* - M = 0$ bzw. $A_j + B_j S^* + C_j D^* - M = 0$ (Tab. 52 und 53; Gl. (51), (53), (54), (55), (60) und (62)) können in Vektorschreibweise in der Hesseschen Normalform

$$\underline{n} \cdot \underline{x} + p = 0 \quad (65)$$

beschrieben werden. \underline{n} ist der Normalenvektor, p ist der Abstand der Ebene vom Koordinatenursprung. \underline{x} sind die Variablen $\underline{x} = \{g_{3333}^*; g_{2233}^*; M\}$ mit $M = \Delta\epsilon^A$, HTP, bzw. $\{S^*; D^*; M\}$, mit $M = \Delta\epsilon^A$, $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A - (1-S^*)\Delta\epsilon$ oder HTP.

Die Koordinaten des Normalenvektors \underline{n} ergeben sich aus den Gl. (51), (53), (54), (55), (60) und (62) durch

$$n_1 = \frac{B_j}{\sqrt{B_j^2 + C_j^2 + 1}}, \quad n_2 = \frac{C_j}{\sqrt{B_j^2 + C_j^2 + 1}} \quad \text{bzw.} \quad n_3 = \frac{-1}{\sqrt{B_j^2 + C_j^2 + 1}}. \quad (66)$$

Den Abstand der Ebene vom Ursprung erhält man aus dem Parameter A_j in Gl. (51), (53), (60) und (62)

$$p = \frac{A_j}{\sqrt{B_j^2 + C_j^2 + 1}}. \quad (67)$$

Die Ebenen nach Gl. (54) und (55) enthalten den Ursprung.

Da die Variablen $\{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i)\}$ und $\{S^*(T_i); D^*(T_i)\}$, ($i = 1, 2, \dots, n$) unabhängige Funktionen der Temperatur T sind[†], beschreibt der Meßwert M eine Kurve K im Raum, die in der durch Gl. (65) charakterisierten Ebene liegt.

Wird davon ausgegangen, daß die Variablen $\{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i)\}$ und $\{S^*(T_i); D^*(T_i)\}$, ($i = 1, 2, \dots, n$) fehlerfrei sind, dann ergeben sich mit der Gaußschen Fehlerquadratmethode die Anpassungen nach Gl. (51), (53), (54), (55), (60) und (62) so, daß die Summe

$$\sum_i (A_j + B_j g_{3333}^*(T_i) + C_j g_{2233}^*(T_i) - M_{\text{exp}}(T_i))^2 = \text{Min} \quad (68)$$

bzw.

$$\sum_i (A_j + B_j S^*(T_i) + C_j D^*(T_i) - M_{\text{exp}}(T_i))^2 = \text{Min} \quad (69)$$

minimiert wird. Somit erfolgt nur eine Variation des Wertes M . Ein Maß für die Güte dieser Anpassung kann durch die Differenz ($M_{\text{exp}}(T_i) - M(T_i)$) veranschaulicht werden.

Wird davon ausgegangen, daß sowohl die Meßwerte M als auch die Koordinaten des Ordnungstensors bzw. die Ordnungsparameter fehlerbehaftet sind, muß nach einem Verfahren ausgewertet werden, bei dem der Abstand der Meßpunkte von der Ebene minimiert werden. Der Abstand d_i der Meßpunkte mit den Ortsvektoren $\underline{m}_i = \{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i); M_{\text{exp}}(T_i)\}$ bzw. $\{S^*(T_i); D^*(T_i); M_{\text{exp}}(T_i)\}$, ($i = 1, 2, \dots, n$) mit $M_{\text{exp}} = \Delta\varepsilon^A$, $\Delta\varepsilon^A - \Delta\varepsilon$, $\Delta\varepsilon^A - (1-S^*)\Delta\varepsilon$ oder HTP von den Ebenen (Gl. (51), (53), (54), (55), (60) und (62)), die nach Gl. (65) in der Hesse'schen Normalform dargestellt werden, ergibt sich zu

$$\underline{n} \cdot \underline{m}_i + p = d_i \quad (70)$$

[†] Im Rahmen der Luckhurst'schen Theorie [74] wird die unabhängige Variable D^* als Funktion $D^* = f(S^*, \delta)$ dargestellt. Diese Abhängigkeit erzeugt eine Kurve $M(S^*, \delta)$ bei festgelegten $\Delta\varepsilon_{ii}^*$. Die Variation zur Anpassung der freien Parameter ist dann nur noch bezüglich der Variablen S^* möglich.

wobei d_i eine positive oder negative Zahl ist, je nach dem, ob der Punkt oberhalb oder unterhalb der Ebene liegt (Abb. 103) liegt. Mit dem dem Punkt m_i zugeordneten Punkt x_i in der Ebene (Abb. 103) ergibt sich der Vektor \underline{d}_i aus

$$\underline{d}_i = \underline{m}_i - \underline{x}_i, \quad (71)$$

wie in Abb. 103 schematisch dargestellt ist. \underline{d}_i ist parallel zur Normalen \underline{n} mit $\underline{d}_i = d_i \underline{n}$.

Mit der Gaußschen Fehlerquadratmethode werden dann die Anpassungen nach Gl. (51), (53), (54), (55), (60) und (62) so durchgeführt, daß die Summe

$$\sum_i (\underline{d}_i)^2 = \sum_i (\underline{m}_i - \underline{x}_i)^2 = \text{Min} \quad (72)$$

minimiert wird.

Die Anpassungen mit diesem Verfahren gemäß der Levenberg-Marquardt-Methode [80] ergeben jedoch nur geringfügig andere Parameter A_j , B_j und C_j , so daß keine grundlegend anderen Informationen über die Tensorkoordinaten des Circular dichroismensors bzw. die des Chiralitätswechselwirkungstensors erhalten werden.

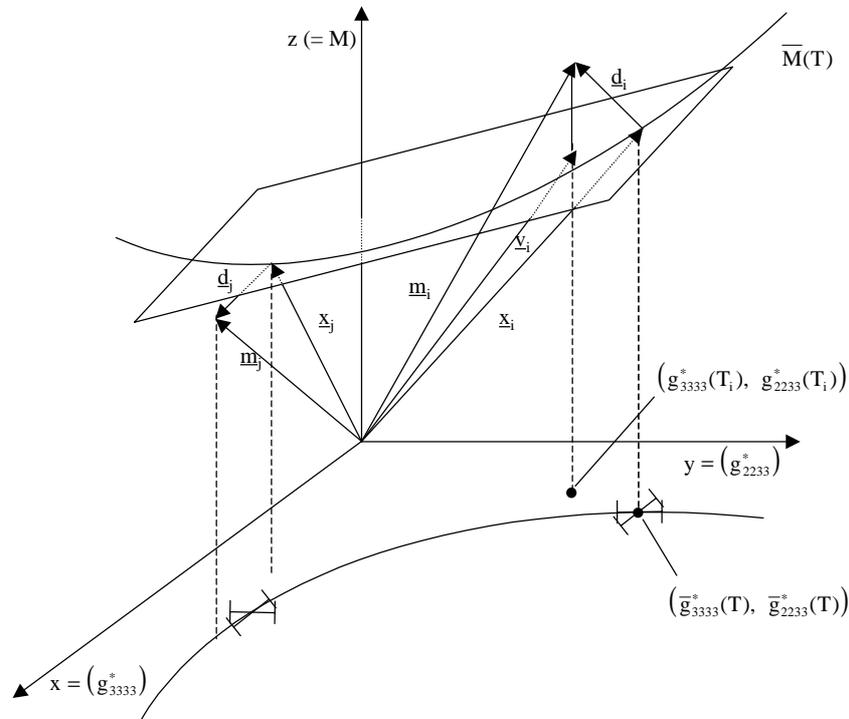


Abb. 103. Schematische Darstellung der Messpunkte m_i mit den Ortsvektoren $\underline{m}_i = \{g_{3333}^*(T_i); g_{2233}^*(T_i); M_{\text{exp}}(T_i)\}$ bzw. $\{S^*(T_i); D^*(T_i); -M_{\text{exp}}(T)\}$, ($i = 1, 2, \dots, n$) mit $M_{\text{exp}} = \Delta\epsilon^A$, $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon^A - (1-S^*)\Delta\epsilon$ oder HTP, die durch die dargestellte Ebene beschrieben werden.

Die Gleichung $A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^* = M$ mit $M = \Delta\epsilon^A$ in einer Darstellung im $g_{3333}^*, g_{2233}^*, \Delta\epsilon^A$ -Raum scheint zur Analyse am besten geeignet zu sein. Mit der Festlegung, daß $\Delta\epsilon_{11}^*$ und $\Delta\epsilon_{33}^* < 0$, $\Delta\epsilon_{22}^* > 0$ und $|\Delta\epsilon_{11}^*| \approx |\Delta\epsilon_{33}^*| \ll |\Delta\epsilon_{22}^*|$ gilt, ergibt sich für die Meßwerte in Abhängigkeit einer vorgegebenen Änderung der Ordnung entsprechend der Darstellung Abb. 104 die in einer Ebene liegende Kurve gemäß Abb. 105. Am Punkt $g_{3333}^* = g_{2233}^* = g_{1133}^* = 1/3$ ist die Phase isotrop oder verhält sich isotrop, und es ergibt sich $\Delta\epsilon^A = \Delta\epsilon$. Analog beschreibt die Änderung der Ordnung entsprechend Abb. 104 die Änderung der HTP ($M = \text{HTP}$) gemäß Abb. 106, wenn W_{ij} unabhängig von der Wirtsordnung ist.

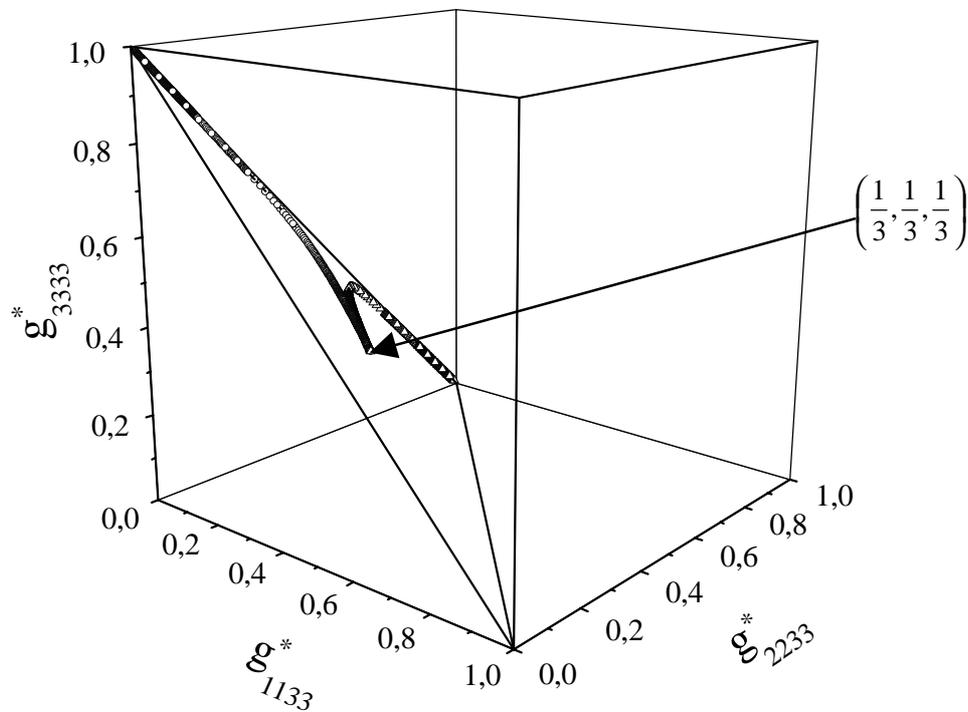


Abb. 104. Darstellung der Koordinaten des Ordnungstensors, wenn man von einer um die x_3^* -Achse rotationssymmetrischen Orientierungsverteilung (\circ) zu einer um die x_2^* -Achse rotationssymmetrischen Orientierungsverteilung (Δ) der chiralen Moleküle übergeht ($\delta = 1,00$).

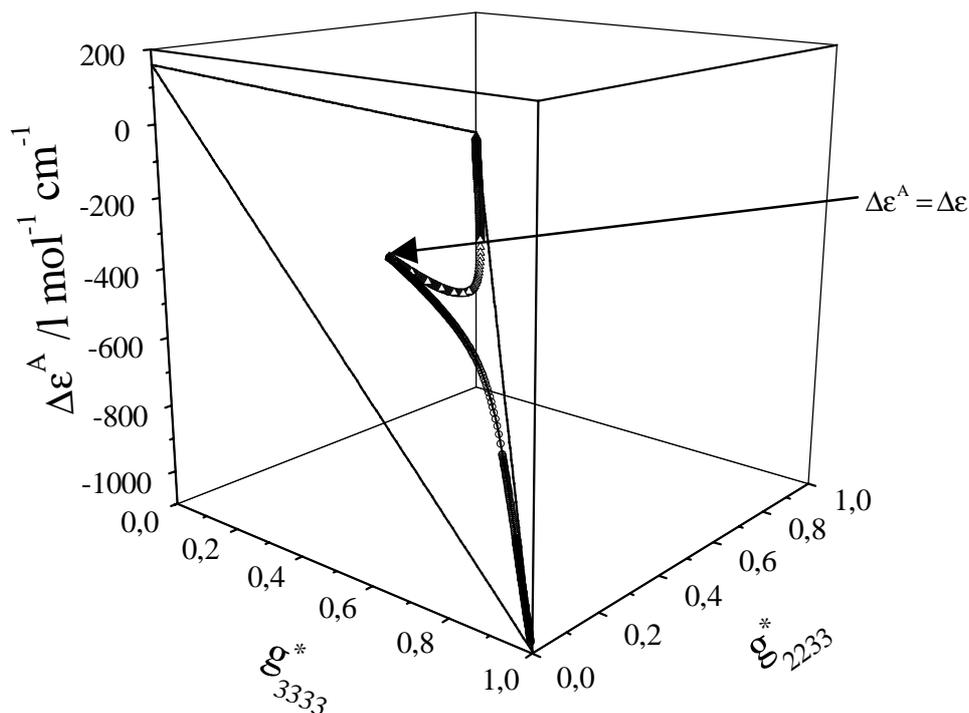


Abb. 105. Darstellung der Meßwerte $M = \Delta\epsilon^A$ gemäß $A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^* = M$ für die in Abb. 104 gegebenen Orientierungsverteilungen mit $\Delta\epsilon_{11}^* = 159 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\Delta\epsilon_{22}^* = -197 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\Delta\epsilon_{33}^* = -1094 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

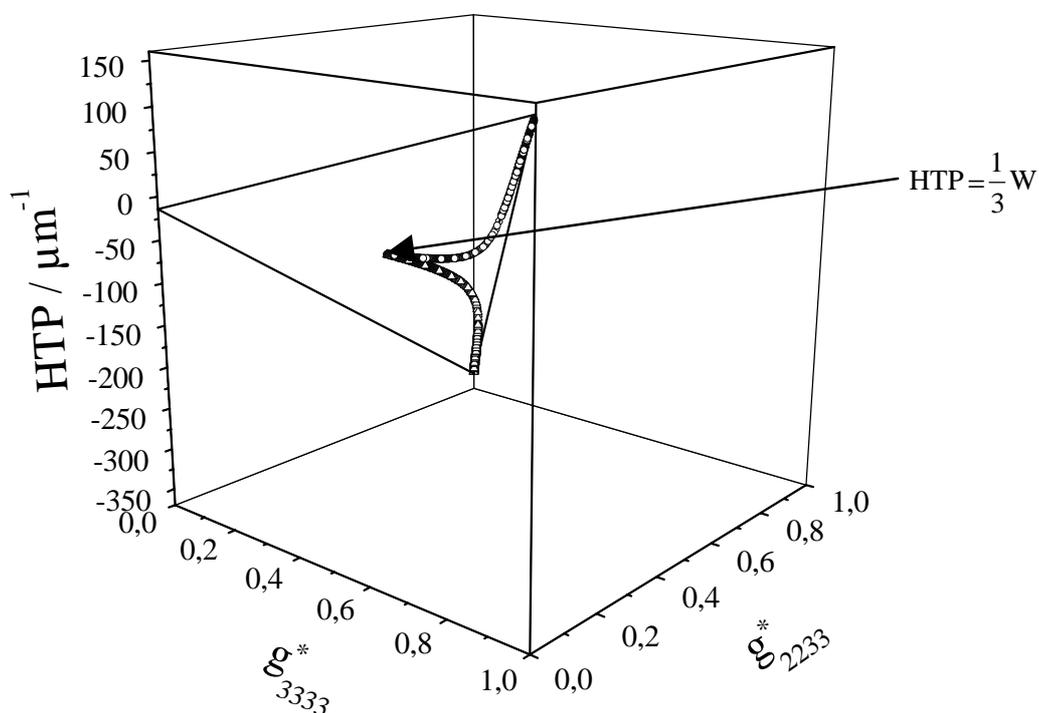


Abb. 106. Darstellung der Meßwerte $M = HTP$ gemäß $A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^* = M$ für die in Abb. 104 gegebenen Orientierungsverteilungen mit $W_{11}^* = -14 \mu\text{m}^{-1}$; $W_{22}^* = -348 \mu\text{m}^{-1}$; $W_{33}^* = 150 \mu\text{m}^{-1}$.

6.7.4 Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors der Binaphthyle

Von den vier Methoden, die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors zu bestimmen, die im vorangegangenen Kapitel dargestellt wurden, ergeben die Auswertungen nach Gl. (51) und (53) identische Ergebnisse. Die Ergebnisse der Auswertungen nach Gl. (54) und (55) weichen davon ab, da sie im Gegensatz zu Gl. (51) und (53) die Messung der isotropen Lösung als zusätzliche Information nutzen. Bedingt dadurch kann die Qualität der Anpassung durch diese Information nicht mehr unabhängig überprüft werden.

6.7.4.1 BR-1

Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors von **BR-1** im Hauptachsensystem des Ordnungstensors der Verbindung (x_1^* -Achse \parallel C_2 -Achse, $\angle x_3^*$ -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 14°) berechnet nach Gl. (51) und Gl. (54) differieren drastisch (Abb. 107, Tab. 54 und 55). Auch die Übereinstimmung des gemessenen CD-Spektrums mit dem CD-Spektrum berechnet aus den Tensorkoordinaten $\Delta \epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) nach Gl. (52) ist schlecht. Das berechnete ist im negativen Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs um 49% kleiner und im Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs um 41% größer als das gemessene (siehe 6.1.7). Da diese Ergebnisse fragwürdig sind, macht es keinen Sinn sie zu diskutieren. Man muß einen anderen Weg finden, um zu den Größen $\Delta \epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-1** zu gelangen, die eine quantitative Diskussion des CD's dieser Verbindung ermöglichen. Die Berechnung der $\Delta \epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) nach Gl. (53) und (55) wurde nicht durchgeführt, weil bekannt war, daß das Ergebnis der Berechnung mit dem nach Gl. (51) identisch ist, bzw. kein neuer Aspekt vom Ergebnis der Berechnung nach Gl. (55) zu erwarten ist.

Wenn man die Größen

$$\eta_1 = \left(S^* + \frac{1}{\sqrt{3}} D^* \right) = (g_{3333}^* - g_{1133}^*), \quad \eta_2 = \left(S^* - \frac{1}{\sqrt{3}} D^* \right) = (g_{3333}^* - g_{2233}^*) \quad \text{und} \quad (73)$$

$$\eta_1 - \eta_2 = \frac{2}{\sqrt{3}} D^* = (g_{2233}^* - g_{1133}^*)$$

einführt, dann kann man Gl. (22) als

$$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon(1 + \eta_1 + \eta_2) = -\Delta\epsilon_{11}^* \eta_1 - \Delta\epsilon_{22}^* \eta_2, \quad (74)$$

$$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon(1 - 2\eta_1 + \eta_2) = \Delta\epsilon_{33}^* \eta_1 + \Delta\epsilon_{22}^* (\eta_1 - \eta_2) \quad \text{oder} \quad (75)$$

$$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon(1 - 2\eta_2 + \eta_1) = \Delta\epsilon_{33}^* \eta_2 + \Delta\epsilon_{11}^* (\eta_2 - \eta_1) \quad (76)$$

schreiben. Greift man auf das Ergebnis aus Kap. 6.7.4.6 vor, wo die Verbindungen **BR-5** und **BR-7** in gemeinsamen Koordinatensystemen ausgewertet werden, dann sieht man, daß der Beitrag der Tensorcoordinate, die mit der Richtung entlang der C_2 -Achse des Binaphthylgrundkörpers korreliert ist, klein ist. Wenn diese Tatsache auch auf die unverbrückten Binaphthyle übertragen werden kann, dann kann man annehmen, daß für **BR-1** $\Delta\epsilon_{11}^*$ klein ist. Da auch die Differenz $g_{1133}^* - g_{2233}^*$ klein ist, kann der Term $\Delta\epsilon_{11}^* (\eta_2 - \eta_1) = \Delta\epsilon_{11}^* (g_{1133}^* - g_{2233}^*)$ aus Gl. (76) vernachlässigt werden. In diesem Fall kann man die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ nach

$$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon\left(1 - S^* + \sqrt{3}D^*\right) = \Delta\epsilon_{33}^* \left(S^* - \frac{1}{\sqrt{3}}D^*\right) \quad (77)$$

berechnen und für jede Wellenzahl eine lineare Regression durchführen. $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ läßt sich nach

$$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^* = 3\Delta\epsilon - \Delta\epsilon_{33}^* \quad (78)$$

berechnen. Damit ergeben sich die Werte in Abb. 108 und Tab. 56, die mit den Werten in Kap. 6.7.4.7 zu vergleichen sind und dort diskutiert werden.

Tab. 54. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1 bei $\bar{\nu} = 42373 \text{ cm}^{-1}$ (236 nm) (negatives Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs) nach Gl. (51) und (54) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	1243,5	-1233,2	-363,9	-117,8 / -233,1
Gl. (54)	-252,6	307,5	-761,3	--

Tab. 55. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1 bei $\bar{\nu} = 44743 \text{ cm}^{-1}$ (223,5 nm) (Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs) nach Gl. (51) und (54) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	-1068,1	1026,8	315,3	274,0 / 194,8
Gl. (54)	280,7	-371,9	674,7	--

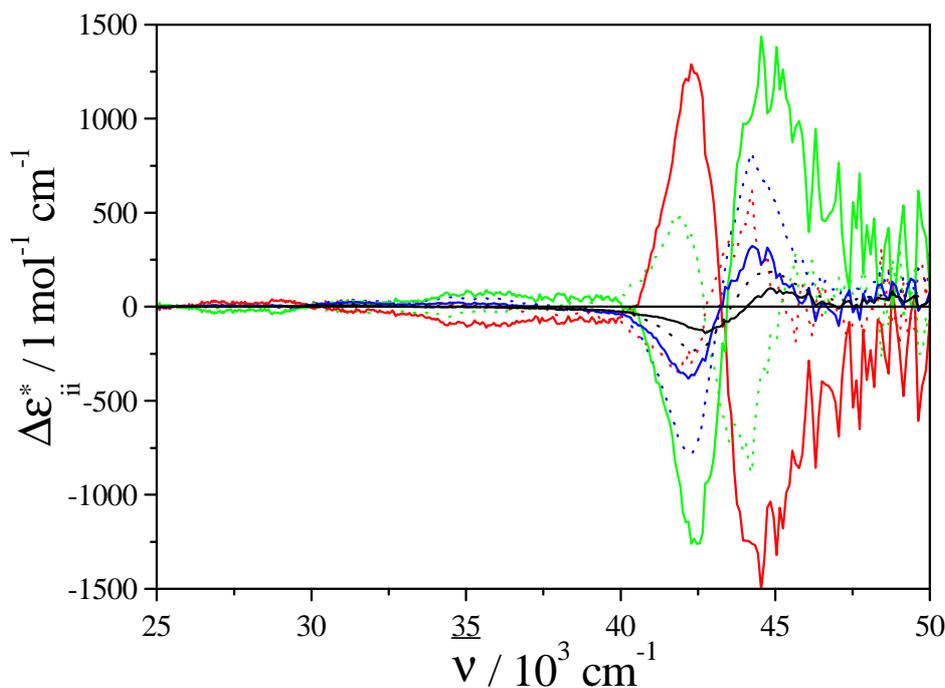


Abb. 107. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1 nach Gl. (51) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und Gl. (54) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (·····), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (·····), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (·····)), sowie $\Delta\epsilon$ (·····) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ (—) berechnet nach Gl. (52) mit dem Ergebnis aus Gl. (51).

Tab. 56. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 2,3$) von BR-1 nach Gl. (77) und (78) bei $\bar{\nu} = 42373 \text{ cm}^{-1}$ (236 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) und $\bar{\nu} = 44743 \text{ cm}^{-1}$ (223,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs).

	$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{\nu} = 42373 \text{ cm}^{-1}$	-89,2	-617,2
$\bar{\nu} = 44743 \text{ cm}^{-1}$	58,1	525,4

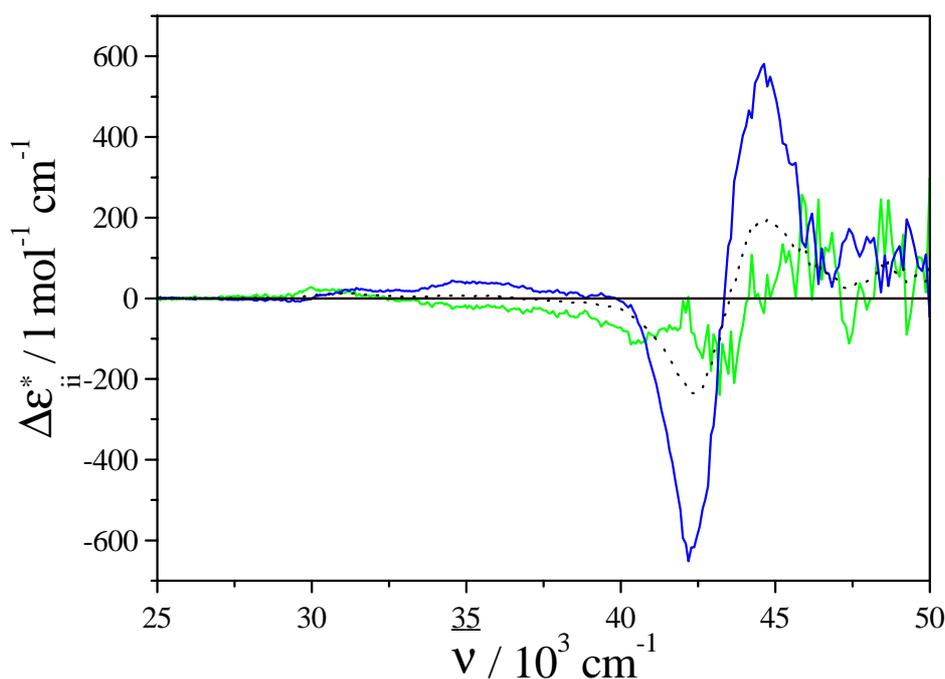


Abb. 108. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1 nach Gl. (77) und (78) ($\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und $\Delta\epsilon$ (····).

6.7.4.2 BR-3

Obwohl die Qualität der ACD-Spektren der Verbindung BR-3 schlecht ist und es wegen $\Delta\epsilon^A \approx \Delta\epsilon$ nicht möglich ist, einen Klärpunkt zu bestimmen, wurden die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors von BR-3 berechnet, wobei dafür ein Klärpunkt von $70,5^\circ\text{C}$ abgeschätzt wurde. Die Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-3 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors der Verbindung (x_1^* -Achse \parallel C_2 -Achse, \angle x_3^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 96°) berechnet nach Gl. (51) und Gl. (54) differieren drastisch (Abb. 109, Tab. 57 und 58). Eine Berechnung nach Gl. (53) und (55) wurde nicht durchgeführt. Die

Koordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) liegen in einer Größenordnung, die mit dem Wissen über die Tensorkoordinaten der anderen Binaphthyle als nicht sinnvoll erscheint. Sie zeigen ein artifizielles Verhalten. Das aus den Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) nach Gl. (52) berechnete CD-Spektrum ist im negativen Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs um 15% größer und im Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs um 12% kleiner als das gemessene (siehe 6.1.7). D.h. aus der kleinen Differenz $\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon$ und deren Fehler ist es nicht möglich, zu den Größen $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-3 zu gelangen, die eine quantitative Diskussion des CD's dieser Verbindung ermöglichen.

Wenn man annimmt, daß für Verbindung BR-3 ähnliche Überlegungen zu den Tensorkoordinaten wie bei die Verbindung BR-1 anzustellen sind, und man daher die gleichen Annahmen wie bei BR-1 verwenden kann, d.h. den Beitrag des Terms $\Delta\epsilon_{11}^*(\eta_2 - \eta_1) = \Delta\epsilon_{11}^*(g_{1133}^* - g_{2233}^*)$ aus Gl. (76) vernachlässigen kann, dann kann man die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ und die Summe $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ nach Gl. (77) und (78) berechnen. Damit ergeben sich die Werte in Abb. 110 und Tab. 59, die in einer vernünftigen Größenordnung liegen und mit den Werten der Binaphthyle BR-5 und BR-7 zu vergleichen sind.

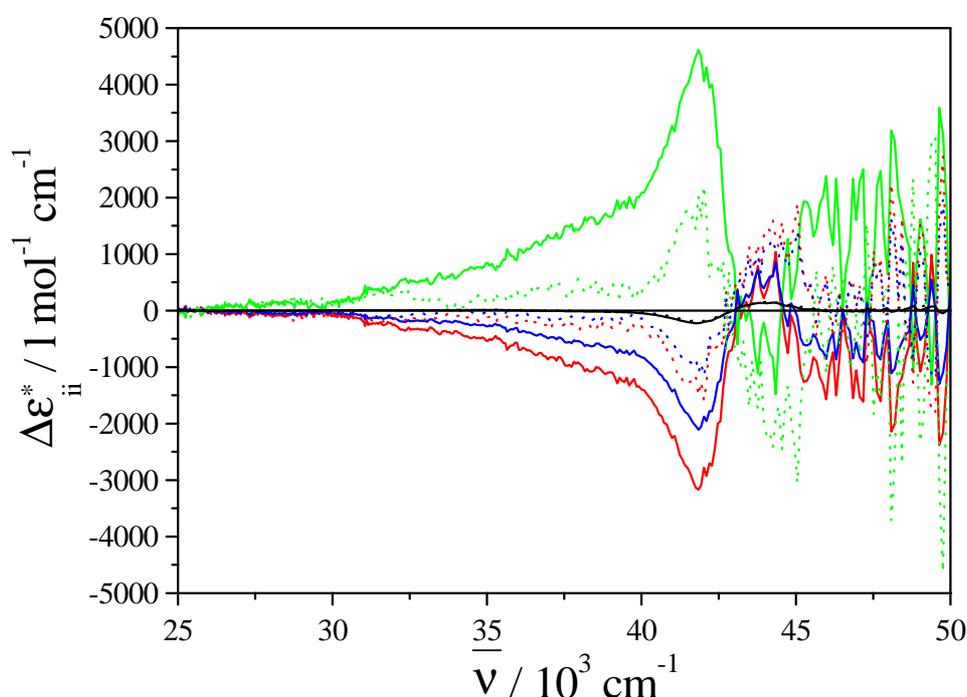


Abb. 109. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-3 nach Gl. (51) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und Gl. (54) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (·····), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (·····), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (·····)) sowie $\Delta\epsilon$ (·····) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ (—) berechnet nach Gl. (52) mit dem Ergebnis aus Gl. (51).

Tab. 57. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-3 bei $\bar{\nu} = 41841 \text{ cm}^{-1}$ (239 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) nach Gl. (51) und (54) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	-3170,0	4617,7	-2107,3	-219,9 / -190,4
Gl. (54)	-1507,4	2029,5	-1096,3	--

Tab. 58. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-3 bei $\bar{\nu} = 44053 \text{ cm}^{-1}$ (227 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs) nach Gl. (51) und (54) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	356,9	-475,5	500,1	127,2 / 144,9
Gl. (54)	1478,9	-2235,3	1196,7	--

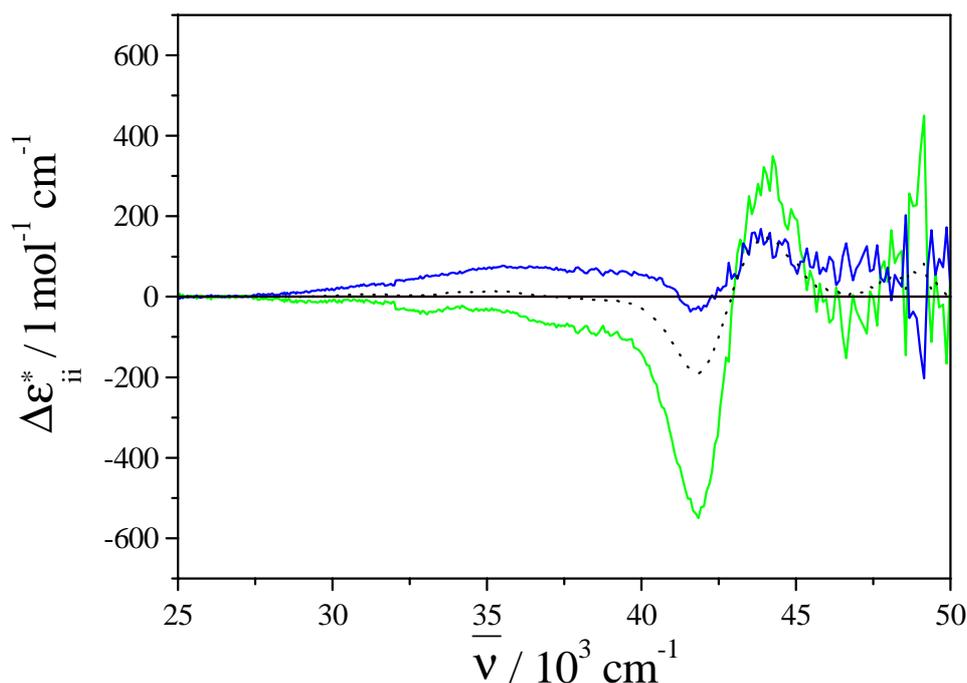


Abb. 110. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-3 nach Gl. (77) und (78) ($\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und $\Delta\epsilon$ (····).

Tab. 59. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-3** nach Gl. (77) und (78) bei $\bar{\nu} = 41841 \text{ cm}^{-1}$ (239 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) und $\bar{\nu} = 44053 \text{ cm}^{-1}$ (227 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs).

	$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{\nu} = 41841 \text{ cm}^{-1}$	-550,1	-24,1
$\bar{\nu} = 44053 \text{ cm}^{-1}$	302,7	137,6

6.7.4.3 BR-5

Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors von **BR-5** berechnet nach Gl. (51) und (53) sind gleich, weshalb in Abb. 111 nur das Ergebnis nach Gl. (51) dargestellt ist. Die Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) im Hauptachsensystem des Ordnungstensors der Verbindung (x_2^* -Achse \parallel C_2 -Achse, $\angle x_3^*$ -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 1°) berechnet nach Gl. (54) bzw. (55) sind sehr ähnlich. (Abb. 111, Tab. 60 und 61). Jedoch unterscheiden sich die Tensorkoordinaten, besonders in den Koordinaten $\Delta\epsilon_{22}^*$ und $\Delta\epsilon_{33}^*$, berechnet nach Gl. (51) bzw. (53) deutlich von denen berechnet nach Gl. (54) bzw. (55). Das aus den Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) nach Gl. (52) berechnete CD-Spektrum stimmt im negativen Maximum des A→B oder α -Übergangs und im Maximum des A→A oder β -Übergangs bis auf 7-8% mit dem gemessenen (siehe 6.1.7) überein. Die Spektren der Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$), besonders die der Koordinaten $\Delta\epsilon_{22}^*$ und $\Delta\epsilon_{33}^*$ sind „verrauscht“, d.h. die Koordinaten ändern sich mit der Wellenzahl nicht kontinuierlich, sondern „springen“, was besonders im A→A oder β -Übergang zum tragen kommt. Dieses Verhalten wird besonders deutlich, wenn man die Wellenzahlabhängigkeit der Orientierung der Ebenen im Raum, die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (56), (58) und (59) für **BR-5** darstellen, betrachtet, was durch die Wellenzahlabhängigkeiten der Koordinaten der Normalenvektoren der Ebenen (Gl. (66)) veranschaulicht werden kann (Abb. 112). Die Koordinaten n_3 der Normalenvektoren sind sehr klein und ändern sich im gesamten Wellenlängenbereich kaum. Die Koordinaten n_1 und n_2 der Normalenvektoren ändern ihre Größe v.a. im A→A oder β -Übergang sprunghaft mit der Wellenzahl. Im Bereich des A→B oder α -Übergangs unterscheiden sich die Koordinaten n_1 und n_2 der Normalenvektoren der Ebenen, die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (56) und (58) bzw. (59)

darstellen, deutlich. Die hier dargestellten Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-5** eignen sich nicht für eine quantitative Diskussion des CD's dieser Verbindung. Auch hier muß ein anderer Weg gefunden werden, um zu den Größen $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-5** zu gelangen.

Greift man auf das Ergebnis aus Kap. 6.7.4.6 vor, wo die Verbindungen **BR-5** und **BR-7** in gemeinsamen Koordinatensystemen ausgewertet werden, sieht man, daß der Beitrag der Tensorkoordinate $\Delta\epsilon_{22}^*$, die mit der Richtung entlang der C_2 -Achse von **BR-5** korreliert ist, vernachlässigt werden kann. Für **BR-5** ist sowohl $\Delta\epsilon_{22}^*$ als auch die Differenz $g_{2233}^* - g_{1133}^*$ klein, der Term $\Delta\epsilon_{22}^*(\eta_1 - \eta_2) = \Delta\epsilon_{22}^*(g_{2233}^* - g_{1133}^*)$ in Gl. (75) kann also vernachlässigt werden. In diesem Fall kann man die Tensorkoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ nach

$$\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon(1 - S^* - \sqrt{3}D^*) = \Delta\epsilon_{33}^* \left(S^* + \frac{1}{\sqrt{3}}D^* \right) \quad (79)$$

berechnen und für jede Wellenzahl eine lineare Regression durchführen. $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ läßt sich nach

$$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^* = 3\Delta\epsilon - \Delta\epsilon_{33}^* \quad (80)$$

berechnen. Damit ergeben sich die Werte in Abb. 113 und Tab. 62, die mit den Werten in Kap. 6.7.4.7 zu vergleichen sind und dort diskutiert werden.

Tab. 60. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-5** bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	51,3	-134,4	-1118,5	-400,5 / -369,9
Gl. (53)	51,3	-134,4	-1118,5	-400,5 / -369,9
Gl. (54)	420,5	-1132,8	-373,4	--
Gl. (55)	534,9	-1536,0	-84,7	--

Tab. 61. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-5 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	-22,3	-251,8	1374,2	366,7 / 342,4
Gl. (53)	-22,3	-251,8	1374,2	366,7 / 342,4
Gl. (54)	-342,4	723,0	660,4	--
Gl. (55)	-269,0	463,1	846,9	--

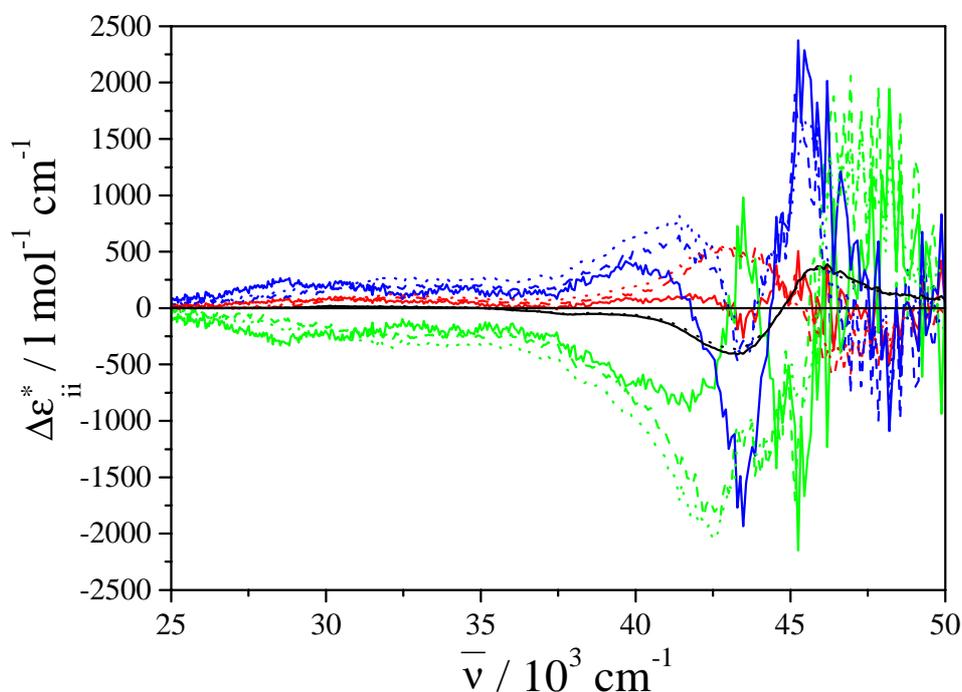


Abb. 111. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-5 nach Gl. (51) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)), Gl. (54) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (---)) und Gl. (55) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (.....), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (.....), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (.....)) sowie $\Delta\epsilon$ (.....) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ (—) berechnet nach Gl. (52) mit dem Ergebnis aus Gl. (51).

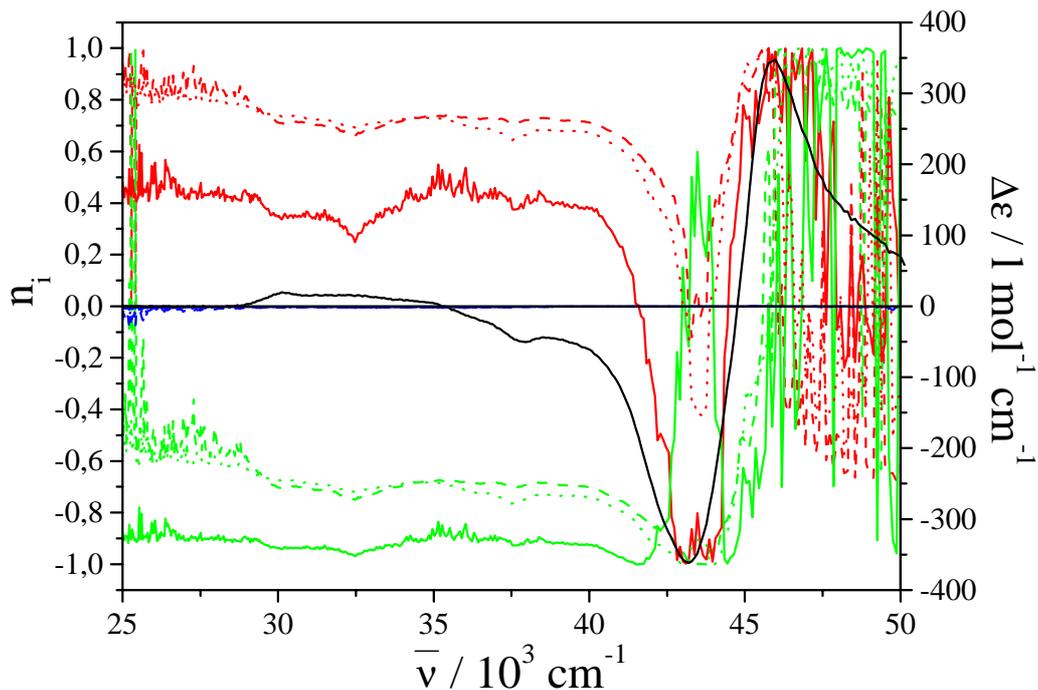


Abb. 112. Koordinaten der Normalenvektoren der Ebenen nach Gl. (66), die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (56) (n_1 (—), n_2 (—), n_3 (—)), (58) (n_1 (---), n_2 (---), n_3 (---)) und (59) (n_1 (····), n_2 (····), n_3 (····)) für BR-5 darstellen. Zum besseren Überblick ist zusätzlich das CD-Spektrum (—) von BR-5 dargestellt.

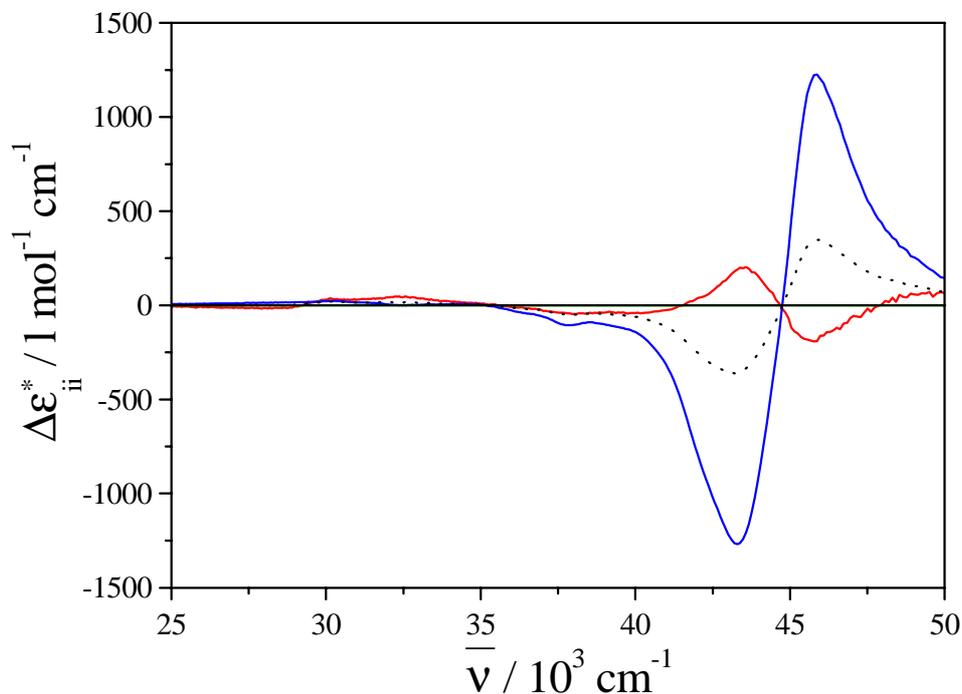


Abb. 113. Tensorkoordinaten des Circular Dichroismustensors $\Delta \epsilon_{ii}^*$ ($i = 1, 3$) von BR-5 nach Gl. (79) und (80) ($\Delta \epsilon_{11}^* + \Delta \epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta \epsilon_{33}^*$ (—)) und $\Delta \epsilon$ (····).

Tab. 62. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-5** nach Gl. (79) und (80) bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) und $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs).

	$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$	178,3	-1264,0
$\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$	-161,5	1202,5

6.7.4.4 BR-6

Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors von **BR-6** im Hauptachsensystem des Ordnungstensors der Verbindung (x_2^* -Achse \parallel C_2 -Achse, $\angle x_3^*$ -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 9°) berechnet nach Gl. (51) und Gl. (54) differieren, v.a. in den Koordinaten $\Delta\epsilon_{22}^*$ und $\Delta\epsilon_{33}^*$, drastisch (Abb. 114, Tab. 63 und 64). Die Berechnung der $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) nach Gl. (53) und (55) wurde nicht durchgeführt. Die Koordinaten $\Delta\epsilon_{22}^*$ und $\Delta\epsilon_{33}^*$ liegen in einer Größenordnung, die mit dem Wissen über die Tensorkoordinaten der anderen Binaphthyle als nicht sinnvoll erscheint. Sie zeigen vielmehr ein Verhalten, daß artifiziell auftritt, wenn man mit einem unsicheren kleinen Term $\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$ und einem großen Term $\Delta\epsilon_{22}^* + \Delta\epsilon_{11}^*$ die einzelnen Koordinaten bestimmt. Das aus den Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) nach Gl. (52) berechnete CD-Spektrum ist im negativen Maximum des A→B oder α -Übergangs um 18% größer und im Maximum des A→A oder β -Übergangs um 10% kleiner als das gemessene (siehe 6.1.7). Man muß einen anderen Weg finden, um zu den Größen $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-6** zu gelangen, die eine quantitative Diskussion des CD's dieser Verbindung ermöglichen.

Wenn man annimmt, daß die Verbindung **BR-6** ähnliche Tensorkoordinaten wie die Verbindung **BR-5** besitzt, und man die gleichen Annahmen wie bei **BR-5** trifft, und somit wieder dem Ergebnis aus Kap. 6.7.4.6 vorgreift, und den Beitrag des Terms $\Delta\epsilon_{22}^* (\eta_1 - \eta_2) = \Delta\epsilon_{22}^* (g_{2233}^* - g_{1133}^*)$ vernachlässigt, weil sowohl die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{22}^*$, die mit der Richtung entlang der C_2 -Achse von **BR-6** korreliert ist, sehr klein ist, als auch die Differenz $g_{2233}^* - g_{1133}^*$ klein ist, kann man die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ und die Summe

$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ nach Gl. (79) und (80) berechnen. Damit ergeben sich die Werte in Abb. 115 und Tab. 65, die in einer vernünftigen Größenordnung liegen und mit den Werten der Binaphthyle BR-5 und BR-7 zu vergleichen sind.

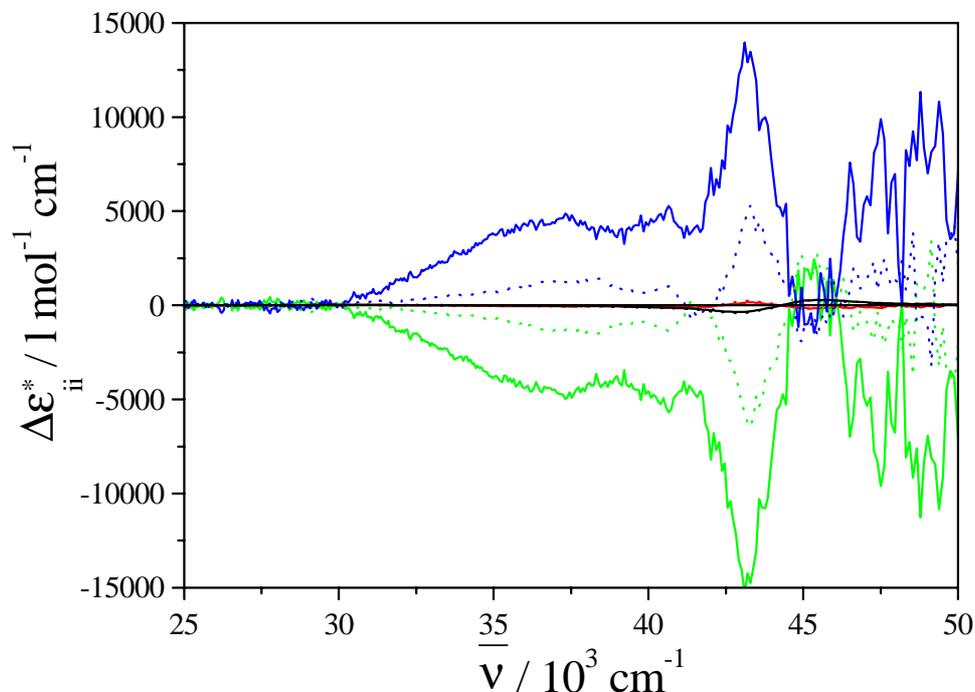


Abb. 114. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-6 nach Gl. (51) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und Gl. (54) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (·····), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (·····), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (·····)), sowie $\Delta\epsilon$ (·····) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ (—) berechnet nach Gl. (52) mit dem Ergebnis aus Gl. (51).

Tab. 63. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-6 bei $\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1}$ (233,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) nach Gl. (51) und (54) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	82,9	-12157,2	10833,2	-413,7 / -351,5
Gl. (54)	164,6	-3991,2	2774,8	--

Tab. 64. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-6 bei $\bar{\nu} = 45558 \text{ cm}^{-1}$ (219,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs) nach Gl. (51) und (54) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	-171,2	-787,8	1724,5	255,2 / 282,0
Gl. (54)	-137,1	1824,9	-837,8	--

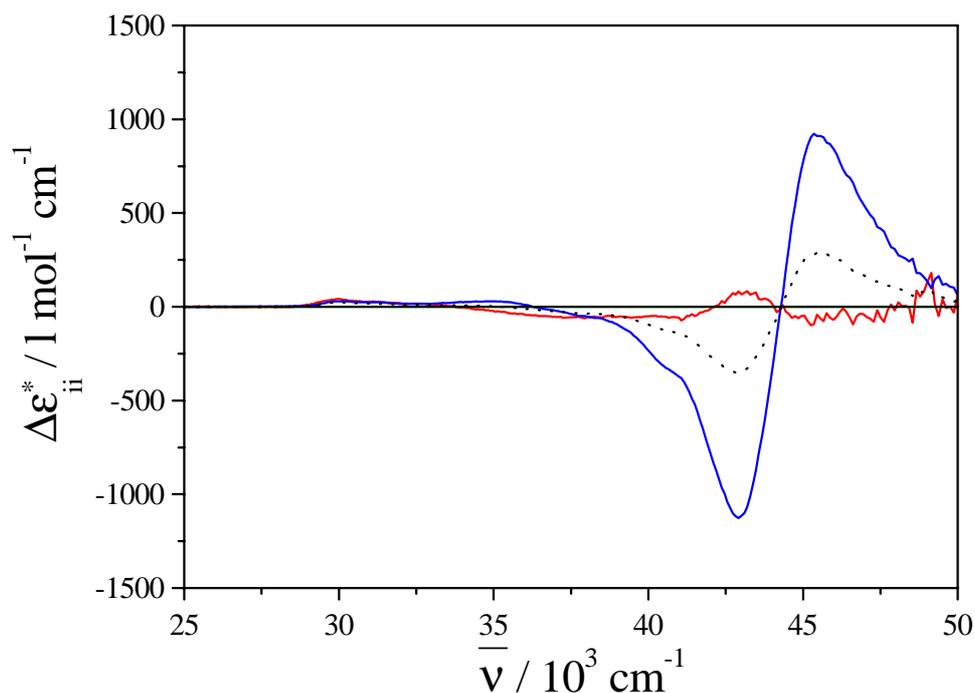


Abb. 115. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-6** nach Gl. (79) und (80) ($\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und $\Delta\epsilon$ (.....).

Tab. 65. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-6** nach Gl. (79) und (80) bei $\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1}$ (233,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) und $\bar{\nu} = 45558 \text{ cm}^{-1}$ (219,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs).

	$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{\nu} = 42827 \text{ cm}^{-1}$	64,4	-1116,3
$\bar{\nu} = 45558 \text{ cm}^{-1}$	-61,4	911,5

6.7.4.5 BR-7

Die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors von **BR-7** im Hauptachsensystem des Ordnungstensors der Verbindung (x_3^* -Achse \parallel C_2 -Achse, \angle x_2^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 1°) berechnet nach Gl. (51) und (53) sind gleich, weshalb in Abb. 116 nur das Ergebnis nach Gl. (51) dargestellt ist. Die Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) berechnet nach Gl. (51) bzw. (53), (54) und (55) unterscheiden sich deutlich voneinander (Abb. 116, Tab. 66 und 67). Das CD-Spektrum, berechnet aus den Tensorkoordinaten nach Gl. (52), stimmt im negativen Maximum des A→B oder α -Übergangs und im Maximum des A→A oder β -

Übergangs bis auf 8-9% mit dem gemessenen (siehe 6.1.7) überein. Die Spektren der Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$), besonders die der Koordinaten $\Delta\epsilon_{22}^*$ und $\Delta\epsilon_{33}^*$ sind „verrauscht“, d.h. die Koordinaten ändern sich mit der Wellenzahl nicht kontinuierlich, sondern „springen“, was v.a. im A→A oder β-Übergang zum tragen kommt, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei BR-5. Wenn man wie bei BR-5 die Wellenzahlabhängigkeit der Orientierung der Ebenen im Raum, die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (56), (58) und (59) für BR-7 darstellen, betrachtet, d.h. die Wellenzahlabhängigkeiten der Koordinaten der Normalenvektoren der Ebenen (Gl. (66)) (Abb. 117), stellt man wiederum fest, daß die Koordinaten n_3 der Normalenvektoren sehr klein sind und sich im gesamten Wellenlängenbereich kaum ändern. Die Koordinaten n_1 und n_2 der Normalenvektoren ändern ihre Größe z.T. sprunghaft mit der Wellenzahl. Die Koordinaten n_1 und n_2 der Normalenvektoren der Ebenen, die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (56) und (58) bzw. (59) darstellen, unterscheiden sich z.T. deutlich. Die hier dargestellten Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-7 eignen sich nur bedingt für eine quantitative Diskussion des CD's dieser Verbindung. Auch hier sollte ein anderer Weg gefunden werden, um zu den Größen $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-7 zu gelangen.

Greift man auf das Ergebnis aus Kap. 6.7.4.6 vor, wo die Verbindungen BR-5 und BR-7 in gemeinsamen Koordinatensystemen ausgewertet werden, sieht man, daß der Beitrag der Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$, die mit der Richtung entlang der C₂-Achse von BR-7 korreliert ist, klein ist. Da auch die Differenz $(g_{3333}^* - g_{1133}^*)$ klein ist, kann man den Term $\Delta\epsilon_{33}^* \eta_1 = \Delta\epsilon_{33}^* (g_{3333}^* - g_{1133}^*)$ in Gl. (75) vernachlässigen und die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{22}^*$ mit

$$\Delta\epsilon^A + \Delta\epsilon(1 - S^* - \sqrt{3}D^*) = \Delta\epsilon_{22}^* \left(\frac{2}{\sqrt{3}} D^* \right) \quad (81)$$

berechnen, in dem man für jede Wellenzahl eine lineare Regression durchführt. $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{33}^*$ läßt sich nach

$$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{33}^* = 3\Delta\epsilon - \Delta\epsilon_{22}^* \quad (82)$$

berechnen. Damit ergeben sich die Werte in Abb. 118 und Tab. 62, die mit den Werten in Kap. 6.7.4.7 zu vergleichen sind und dort diskutiert werden.

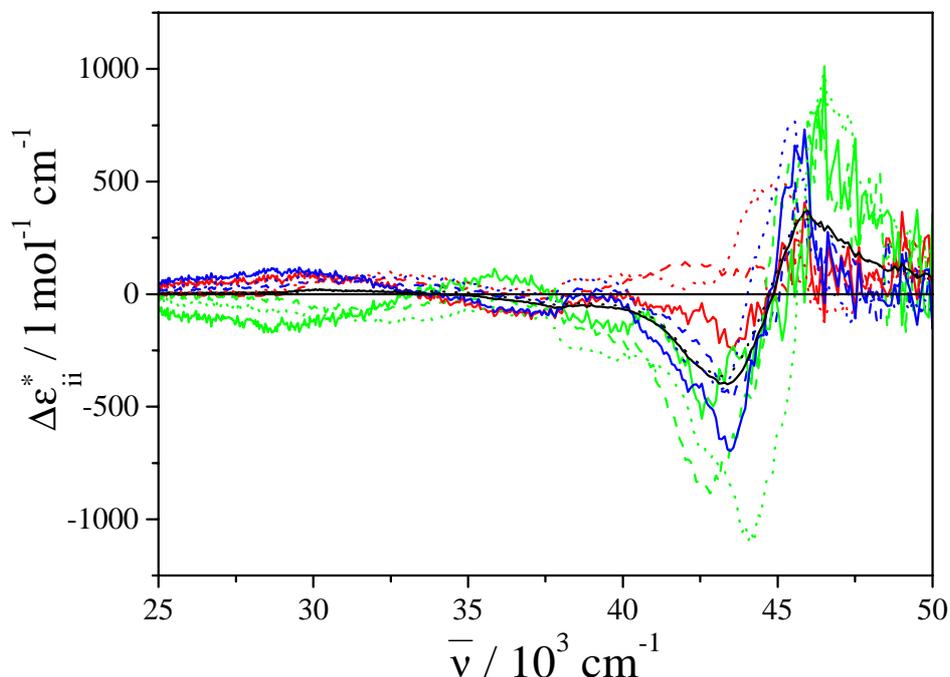


Abb. 116. Tensorkoordinaten des Circulardichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-7** nach Gl. (51) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)), Gl. (54) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (---)) und Gl. (55) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (.....), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (.....), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (.....)) sowie $\Delta\epsilon_{\text{exp}}$ (.....) und $\Delta\epsilon$ (—) berechnet nach Gl. (52) mit dem Ergebnis aus Gl. (51).

Tab. 66. Tensorkoordinaten des Circulardichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-7** bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des $A \rightarrow B$ oder α -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	-183,3	-362,0	-643,5	-396,3 / -364,9
Gl. (53)	-183,3	-362,0	-643,5	-396,3 / -364,9
Gl. (54)	82,7	-742,7	-431,0	--
Gl. (55)	96,0	-765,6	-421,2	--

Tab. 67. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-7 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	342,4	206,6	557,9	369,0 / 342,3
Gl. (53)	342,4	206,6	557,9	369,0 / 342,3
Gl. (54)	22,9	768,7	203,8	--
Gl. (55)	24,8	665,6	305,0	--

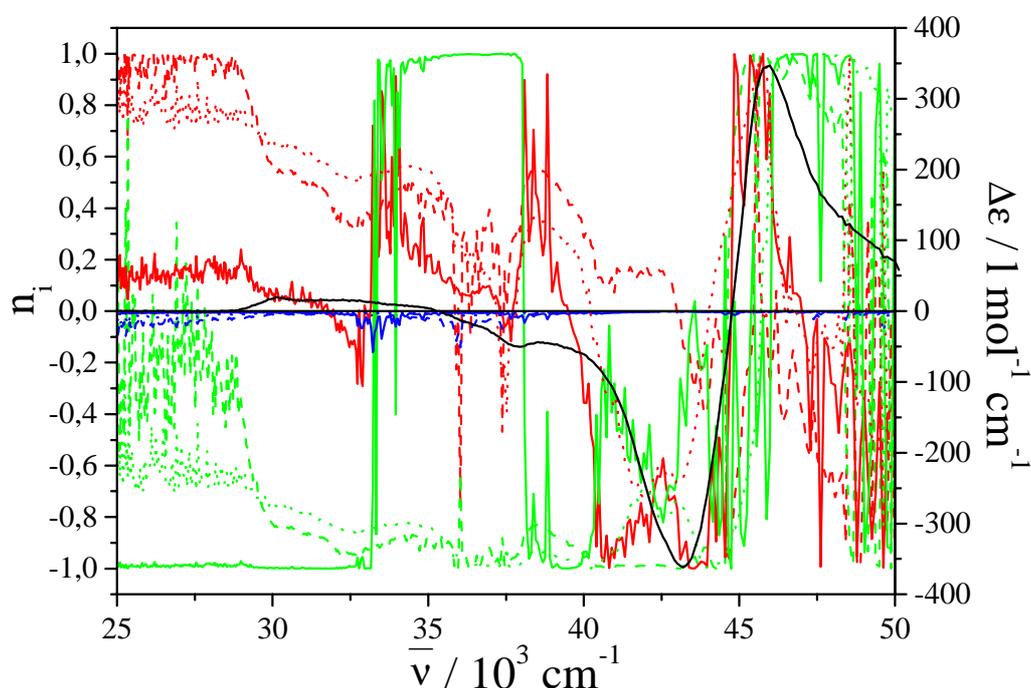


Abb. 117. Koordinaten der Normalenvektoren der Ebenen nach Gl. (66), die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (56) (n_1 (—), n_2 (—), n_3 (—)), (58) (n_1 (---), n_2 (---), n_3 (---)) und (59) (n_1 (.....), n_2 (.....), n_3 (.....)) für BR-7 darstellen. Zum besseren Überblick ist zusätzlich das CD-Spektrum (—) von BR-7 dargestellt.

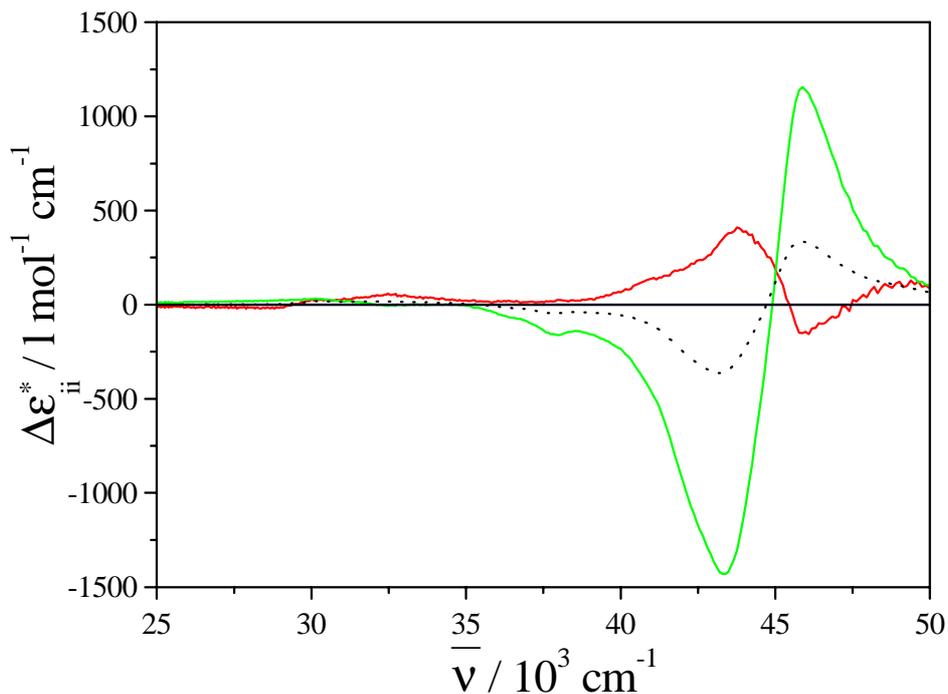


Abb. 118. Tensorkoordinaten des Circulardichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-7** nach Gl. (81) und (82) ($\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{33}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—)) und $\Delta\epsilon$ (.....).

Tab. 68. Tensorkoordinaten des Circulardichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-7** nach Gl. (81) und (82) bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) und $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs).

	$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{33}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$	329,6	-1420,5
$\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$	-144,4	1139,8

6.7.4.6 BR-5 und BR-7 in einem gemeinsamen Koordinatensystem

Da die Binaphthyle BR-5 und BR-7 im Rahmen des Meßfehlers gleiche UV- und CD-Spektren in ZLI-1695 zeigen (siehe 6.1.7 sowie [8] und [23]), kann davon ausgegangen werden, daß sie den gleichen Chromophor besitzen. Die unterschiedlichen Anisotropiegrad- und ACD-Spektren sind dann nur auf die unterschiedlichen Ordnungstensoren der Verbindungen im Flüssigkristall zurückzuführen. Sowohl die Hauptachsensysteme der Ordnungstensoren als auch deren Eigenwerte, d.h. die Ordnungsparameter, sind verschieden [27]. Die Orientierungsachse (x_3^* -Achse) von BR-5 liegt fast parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung, wohingegen die von BR-7 entlang der C_2 -Achse liegt (siehe 6.5). Bei BR-5 liegt die x_2^* -Achse entlang der C_2 -Achse, bei BR-7 fast parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung, die x_1^* -Achsen liegen senkrecht zu der Ebene, die die Naphthyl-Naphthyl-Bindung und die C_2 -Achse bilden. Um die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) der beiden Verbindungen gemeinsam zu bestimmen, muß ein bezogen auf das Molekülgerüst gleiches molekülfestes Koordinatensystem eingeführt werden. Bei BR-5 und BR-7 bietet es sich an, das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 oder das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-7 zu wählen (siehe 6.5). Die Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) bezogen auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5, die nach Gl. (51), (53), (54) oder (55) erhalten werden, sind in Abb. 119 und Tab. 69, 70 dargestellt, die bezogen auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-7 in Abb. 120 und Tab. 71, 72. Das Ergebnis der Auswertungen ist gleich. Die Koordinate $\Delta\epsilon_{ii}^*$, die mit der Richtung entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindung korreliert ist, liefert den größten Beitrag. Wenn man sich auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 bezieht, ist das die $\Delta\epsilon_{33}^*$ -Koordinate, wenn man sich auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-7 bezieht, liefert die $\Delta\epsilon_{22}^*$ -Koordinate, den größten Beitrag. Die $\Delta\epsilon_{33}^*$ - und $\Delta\epsilon_{22}^*$ -Koordinaten tauschen beim Übergang von einem Hauptachsensystem zum anderen ihre Bezugsachse und damit ihren Wert.

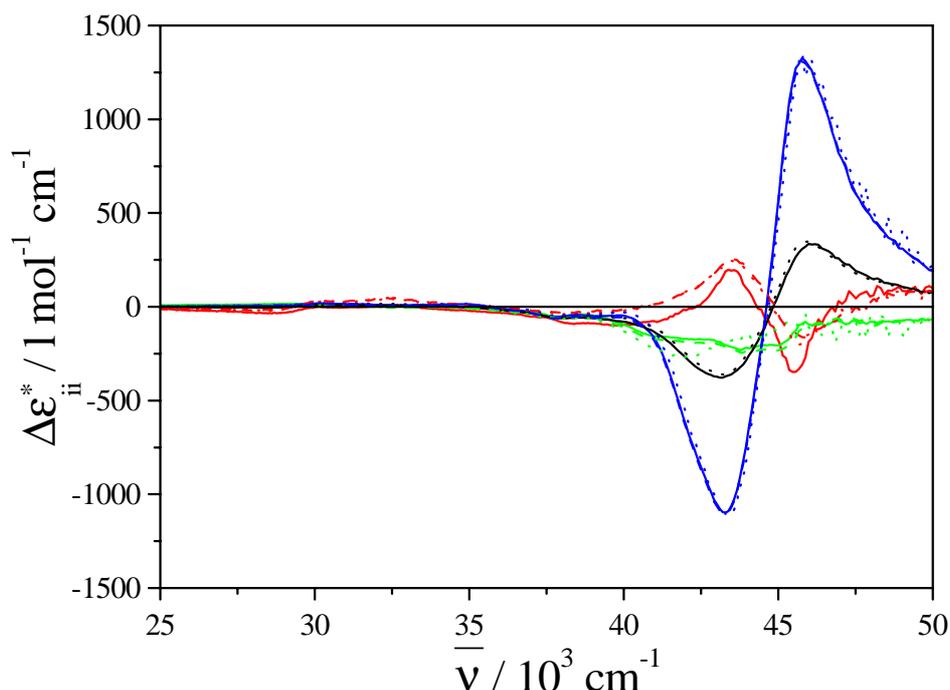


Abb. 119. Tensorkoordinaten des Circular Dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1, 2, 3$) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 nach Gl. (51) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)), Gl. (54) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (---)) und Gl. (55) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (····), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (····), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (····)) sowie $\Delta\epsilon$ (····) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ (—) berechnet nach Gl. (52) mit dem Ergebnis aus Gl. (51).

Tab. 69. Tensorkoordinaten des Circular Dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1, 2, 3$) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	159,3	-197,1	-1094,0	-377,3 / -367,1
Gl. (53)	159,3	-197,1	-1094,0	-377,3 / -367,1
Gl. (54)	206,1	-215,5	-1076,3	--
Gl. (55)	225,3	-208,7	-1102,4	--

Tab. 70. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	-187,7	-93,4	1285,2	334,7 / 342,4
Gl. (53)	-187,7	-93,4	1285,2	334,7 / 342,4
Gl. (54)	-147,6	-107,9	1296,5	--
Gl. (55)	-135,0	-102,6	1278,5	--

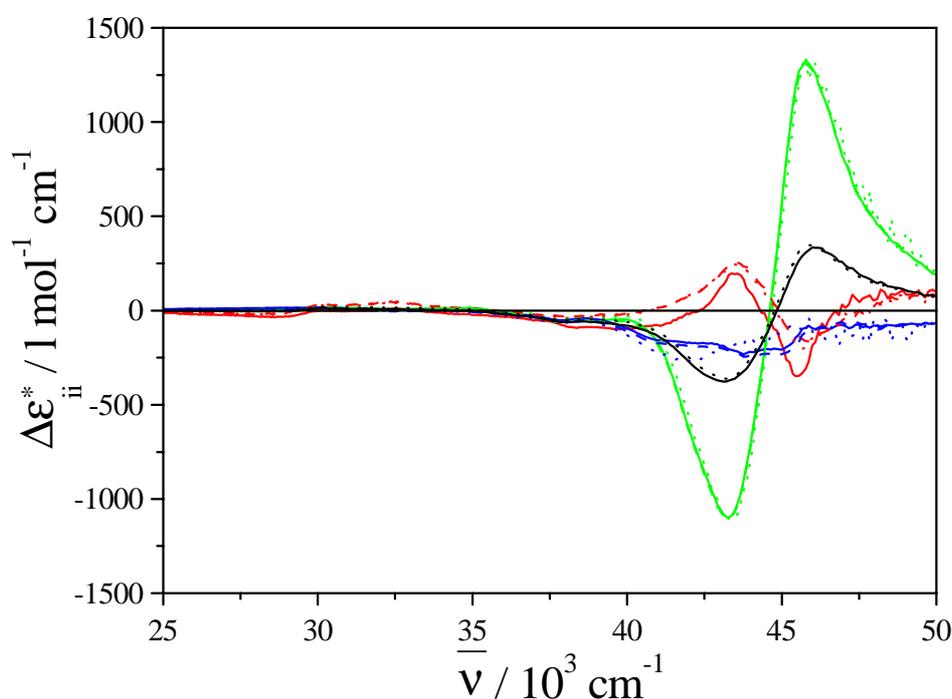


Abb. 120. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-7 nach Gl. (51) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)), Gl. (54) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (---), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (---)) und Gl. (55) ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (····), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (····), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (····)) sowie $\Delta\epsilon$ (····) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ (—) berechnet nach Gl. (52) mit dem Ergebnis aus Gl. (51).

Tab. 71. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-7 bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	159,3	-1094,0	-197,2	-377,3 / -367,1
Gl. (53)	159,3	-1094,0	-197,2	-377,3 / -367,1
Gl. (54)	206,1	-1076,3	-215,5	--
Gl. (55)	225,3	-1102,4	-208,7	--

Tab. 72. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-7 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs) nach Gl. (51), (53), (54) und (55) sowie $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ berechnet nach Gl. (52) und $\Delta\epsilon$.

Berechnung nach	$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}} / \Delta\epsilon$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Gl. (51)	-187,8	1285,3	-93,4	334,7 / 342,4
Gl. (53)	-187,8	1285,3	-93,4	334,7 / 342,4
Gl. (54)	-147,6	1296,5	-107,9	--
Gl. (55)	-134,9	1278,6	-102,6	--

Die Ergebnisse der Auswertung nach Gl. (51) und (53) sind identisch, weshalb in den Abb. 119 und 120 nur die nach Gl. (51) berechneten Koordinaten dargestellt sind. Vergleicht man die Ergebnisse der Auswertungen nach Gl. (51), (54) und (55), so stellt man fest, daß die Tensorcoordinate, die den Hauptbeitrag zum CD-Spektrum liefert, sich nur um 1-2% unterscheidet (Tab. 69 und 70). Der Unterschied bei den Tensorkoordinaten, deren Beiträge zum CD-Spektrum nur in der Größenordnung von 10-20% liegen, ist größer. Bei der Koordinate $\Delta\epsilon_{11}^*$ liegen die Abweichungen bei 20-40%, bei der Koordinate $\Delta\epsilon_{22}^*$ bei 6-16% (Tab. 69 und 70). Die Fehlerquadratsummen berechnet nach Gl. (68) bzw. (69) liegen für alle Arten der Auswertung in der gleichen Größenordnung (Tab. 73). Grundsätzlich sind die Ergebnisse der Auswertungen nach den Gl. (51), (53), (54) und (55) konsistent und erlauben, quantitative Aussagen über den Circular dichroismustensor zu machen. Zur weiteren Diskussion wird auf die Auswertung nach Gl. (51) zurückgegriffen, da hier die wenigsten Voraussetzungen gemacht werden müssen (siehe Kap. 6.7.1) und die Möglichkeit gegeben ist, das gemessene CD-Spektrum mit dem aus der Auswertung nach Gl. (52) berechneten zu vergleichen. Hier zeigt sich, daß das CD-Spektrum berechnet nach Gl. (52) in den Maxima

des α - und des β -Übergangs bis auf 2-3% mit dem Mittelwert der gemessenen CD-Spektren von BR-5 und BR-7 übereinstimmt.

Tab. 73. Fehlerquadratsumme (Gl. (68) bzw. (69)) normiert durch die Anzahl der Meßpunkte aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs) und bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs) nach Gl. (51), (54) und (55).

Berechnung nach	Gl. (51)	Gl. (53)	Gl. (54)
$\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$	498	392	507
$\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$	347	334	352

In Abb. 121 ist der Vergleich der Differenz der ACD-Spektren von BR-5 und BR-7 und die Rückrechnung dieser Spektren mit den nach Gl. (51) erhaltenen Ergebnissen dargestellt. Die Tensorkoordinaten, die man nach Gl. (51) für die Binaphthyle BR-5 und BR-7 in einer gemeinsamen Auswertung berechnet, beschreiben die ACD-Spektren sehr gut. Damit wird noch einmal die Annahme bestätigt, daß der Chromophor von BR-5 und BR-7 gleich ist.

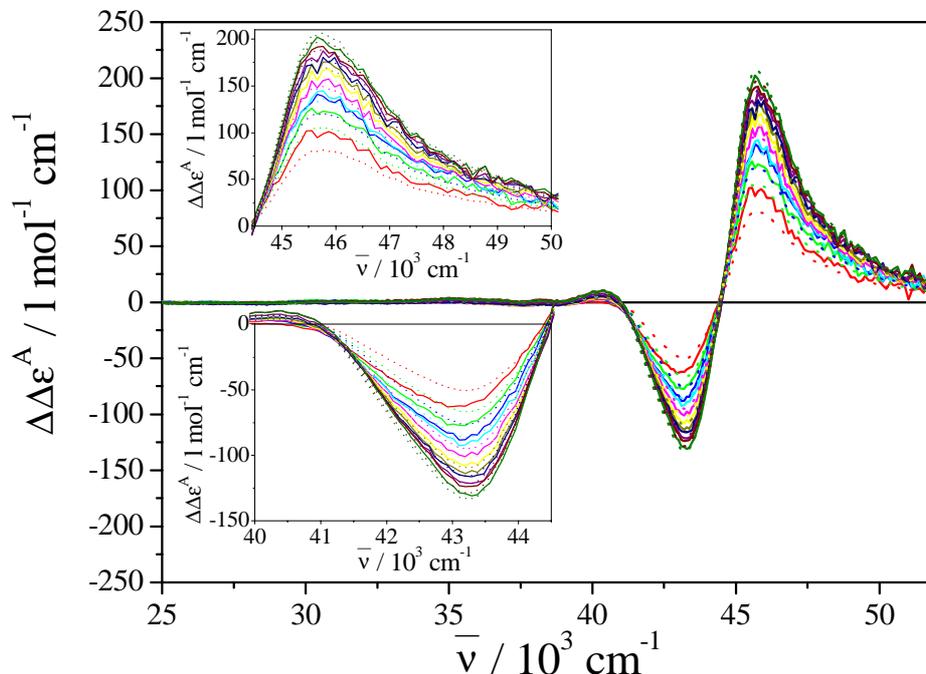


Abb. 121. Die Differenz der ACD-Spektren $\Delta\Delta\epsilon^A = \Delta\epsilon^A(\text{BR-5}) - \Delta\epsilon^A(\text{BR-7})$ (—) und die Rückrechnung dieser Spektren (.....) mit den nach Gl. (51) erhaltenen Tensorkoordinaten bei den reduzierten Temperaturen $T^* = 0,99$ (—), $0,98$ (—), $0,97$ (—), $0,96$ (—), $0,95$ (—), $0,94$ (—), $0,93$ (—), $0,92$ (—), $0,91$ (—), $0,90$ (—), $0,89$ (—).

Eine Darstellung der Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (56) für die gemeinsame Auswertung von *BR-5* und *BR-7* im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-5* ist durch die Ebenen in Abb. 122 und 123 gegeben. Die eingezeichneten Meßpunkte zeigen die Qualität der Anpassung. Diese Bilder lassen auch verstehen, warum die gemeinsame Auswertung der beiden Verbindungen ein besseres Ergebnis liefert. Die Ebene, die durch die Meßpunkte einer Verbindung bestimmt ist, ist aufgrund des kleinen g_{3333}^* , g_{2233}^* - oder S^* , D^* -Wertebereichs bzw. der kleinen Krümmung der Kurve $D^* = f(S^*, \delta)$, auf denen diese Wertepaare näherungsweise liegen, schlecht bestimmbar. Bei zwei Verbindungen wie *BR-5* und *BR-7* ist der Ebenenbereich, in dem die Meßpunkte liegen, sehr viel größer, die Bestimmung der Ebene dadurch viel genauer.

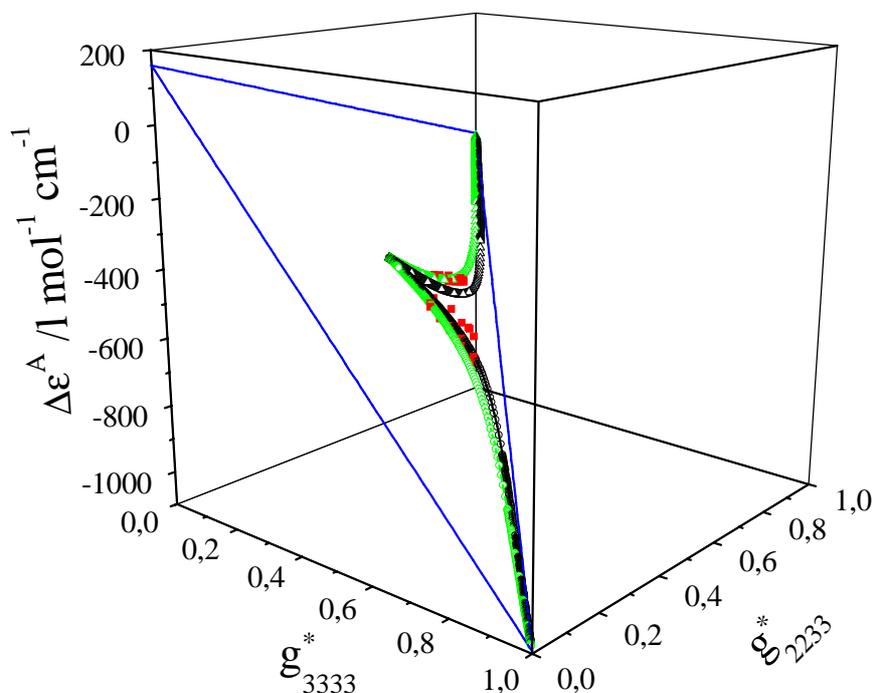


Abb. 122. Darstellung der Ebene, die die Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (56) für die gemeinsame Auswertung von *BR-5* und *BR-7* im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von *BR-5* bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des $A \rightarrow B$ oder α -Übergangs) darstellt. ($\Delta\epsilon^A$ (■) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ aus $\Delta\epsilon = A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^*$ für $\delta = 1,00$ ((○) und (△)) und $\delta = 0,85$ ((○) und (△)), $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) siehe Tab. 69).

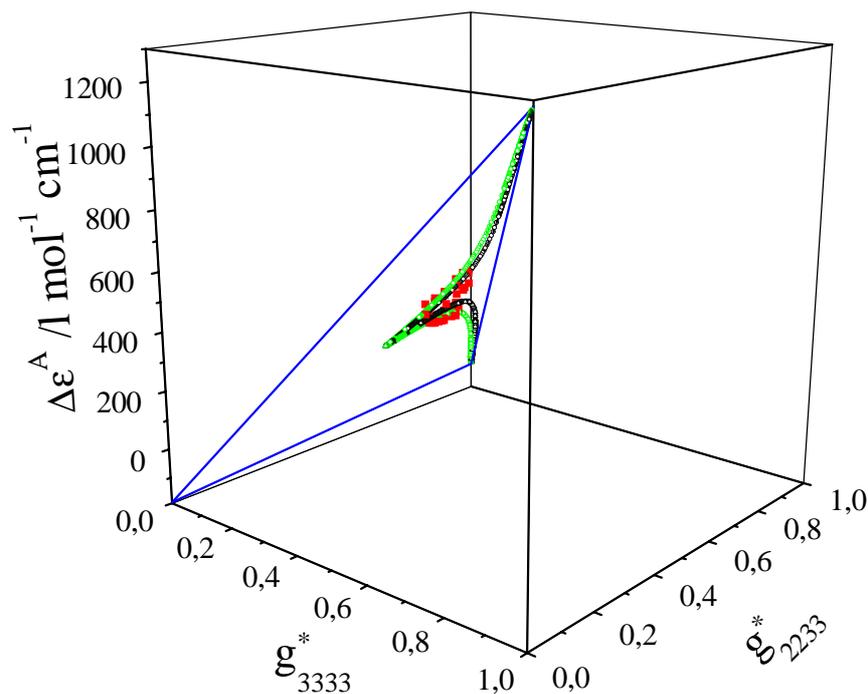


Abb. 123. Darstellung der Ebene, die die Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (56) für die gemeinsame Auswertung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs) darstellt. ($\Delta\epsilon^A$ (■) und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ aus $\Delta\epsilon = A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^*$ für $\delta = 1,00$ ((○) und (△)) und $\delta = 0,85$ ((○) und (△)), $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) siehe Tab. 70).

Wie die Ebenen, die für jede Wellenzahl die Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (56) darstellen, ihre Orientierung im Raum in Abhängigkeit von der Wellenzahl verändern, kann man durch die Betrachtung der Wellenzahlabhängigkeit der Koordinaten der Normalen \underline{n} der Ebenen veranschaulichen (Abb. 124). Die Analyse von \underline{n} gibt damit ein besseres Verständnis für die Fehler der Anpassungen. Die Koordinate n_3 ist im gesamten spektralen Bereich sehr klein, was bedeutet, daß die Normale der Ebenen keine Komponente parallel zur $\Delta\epsilon^A$ -Achse besitzt, d.h. fast immer senkrecht auf der $\Delta\epsilon^A$ -Achse steht. Die Koordinaten n_1 und n_2 verändern sich wellenzahlabhängig. Diese Orientierungen der Ebenen im Raum sollten Abb. 122 und 123 veranschaulichen. Wegen der Längeneinheiten der z- ($\Delta\epsilon^A$)-Achsen scheinen die Ebenen sehr schief zu liegen, was aber ein Trugschluß ist. Beachtet man, daß die x- (g_{3333}^*)- und die y- (g_{2233}^*)-Achsen um das 1000fache zu strecken sind, um eine gleiche Längenskala wie bei den Achsen g_{3333}^* und g_{2233}^* zu erreichen, ist verständlich, daß die Normalen der Ebenen für die verschiedenen Wellenzahlen fast senkrecht auf der z- ($\Delta\epsilon^A$)-Achse stehen. Die starke Änderung der Vorzeichen der Koordinaten n_1 und n_2 im Bereich von ca. 40500 cm^{-1} und ca. 44500 cm^{-1} zeigt an, daß die Richtung des Normalenvektors sich umkehrt. Nach Gl.

(66) bedeutet das nur, daß sich entweder das Vorzeichen von $B_1 = \Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$ oder / und das von $C_1 = \Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{11}^*$ umkehrt. Das bedeutet wiederum, daß sich die wellenzahlabhängigen Banden der Tensorkoordinaten überschneiden. Interessant ist, daß im Bereich des α - und β -Übergangs die Koordinate n_2 konstant bleibt und die Koordinate n_1 sich kontinuierlich ändert. Das könnte heißen, daß die Spektralfunktionen für die verschiedenen Tensorkoordinaten verschieden sein müssen. Nach der einfachen Exziton-Theorie sollten die Banden von gleicher Form sein. Die wellenzahlabhängigen Koordinaten des Normalenvektors könnten in der hier diskutierten gemeinsamen Anpassung der Verbindungen **BR-5** und **BR-7** zusätzliche Informationen liefern, während sich durch die Sprünge in der Wellenzahlabhängigkeit der Koordinaten des Normalenvektors in den Einzelauswertungen der Verbindungen **BR-5** bzw. **BR-7** (Kap. 6.7.4.3 und 6.7.4.5, Abb. 112 und 117) die Unsicherheit bezüglich der Bestimmung der Lösungen der Gleichungssysteme Gl. (56) andeuten, also artifiziell erscheinen.

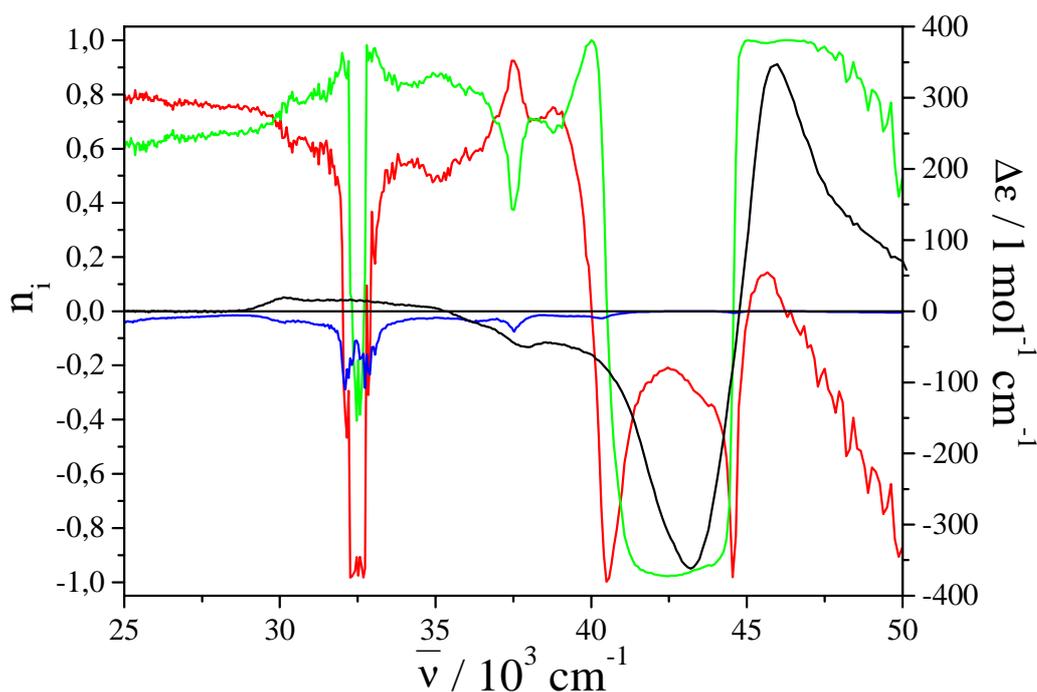


Abb. 124. Koordinaten des Normalenvektors der Ebene nach Gl. (66), die die Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (56) für die gemeinsame Auswertung von **BR-5** und **BR-7** im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **BR-5** darstellt (n_1 (—), n_2 (—), n_3 (—)). Zum besseren Überblick ist zusätzlich das CD-Spektrum (—) von **BR-5** und **BR-7** dargestellt.

Der Beitrag der Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) zu den ACD-Spektren läßt sich für die Maxima des A→B oder α -Übergangs und des A→A oder β -Übergangs anhand von Tab. 74 und 75 analysieren. Der $\Delta\epsilon_{33}^* g_{3333}^*$ -Term liefert den vom Betrag her größten Beitrag, im A→A oder β -Übergang ist der Beitrag diese Terms vom Betrag her größer als der im A→B oder α -Übergang. Der $\Delta\epsilon_{22}^* g_{2233}^*$ -Term, der in beiden Übergängen negativ ist, liefert einen Beitrag, der im A→A oder β -Übergang kleiner ist als im A→B oder α -Übergang. Der Term $\Delta\epsilon_{11}^* g_{1133}^*$ ist im negativen Maximum des A→B oder α -Übergangs positiv und im Maximum des A→A oder β -Übergangs negativ, liefert jedoch in beiden Übergängen in etwa den vom Betrag her gleichen Beitrag.

Tab. 74. $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon_{\text{ber}}^A$ bei $\bar{\nu} = 43197 \text{ cm}^{-1}$ (231,5 nm) (negatives Maximum des A→B oder α -Übergangs) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 nach Gl. (51) sowie die Terme $\Delta\epsilon_{11}^* g_{1133}^*$, $\Delta\epsilon_{22}^* g_{2233}^*$, $\Delta\epsilon_{33}^* g_{3333}^*$ und $(\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon)S^*$, $\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{33}^*) - \Delta\epsilon$. $\Delta\epsilon_{\text{ber}} = -377,3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\epsilon = -367,1 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. T^* ist die reduzierte Temperatur, alle anderen Angaben in $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

T^*	$\Delta\epsilon^A$	$\Delta\epsilon_{\text{ber}}^A$	$\Delta\epsilon_{11}^* g_{1133}^*$	$\Delta\epsilon_{22}^* g_{2233}^*$	$\Delta\epsilon_{33}^* g_{3333}^*$	$(\Delta\epsilon_{33}^* - \Delta\epsilon)S^*$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon_{22}^* - \Delta\epsilon_{33}^*)$
BR-5 1.Messung							
0,8821	-583,0	-623,7	13,7	-79,7	-557,7	-189,7	-56,7
0,9054	-562,7	-610,6	15,6	-79,3	-546,9	-179,1	-54,2
0,9112	-560,1	-606,8	16,1	-79,2	-543,8	-176,0	-53,5
0,9403	-548,4	-585,9	19,1	-78,6	-526,4	-159,0	-49,7
0,9694	-513,2	-554,1	23,9	-77,3	-500,7	-133,7	-43,1
0,9927	-487,5	-502,6	32,3	-74,2	-460,7	-94,4	-31,0
BR-5 2.Messung							
0,8847	-661,5	-622,4	13,9	-79,6	-556,8	-188,8	-56,4
0,9139	-642,8	-605,0	16,4	-79,2	-542,2	-174,5	-53,2
0,9431	-615,7	-583,8	19,4	-78,5	-524,7	-157,3	-49,2
0,9722	-575,9	-550,0	24,6	-77,1	-497,5	-130,5	-42,2
0,9868	-544,2	-520,7	29,2	-75,5	-474,5	-107,9	-35,5
0,9956	-513,1	-493,5	33,7	-73,7	-453,4	-87,2	-29,0
BR-5 3.Messung							
0,8847	-642,3	-622,4	13,9	-79,6	-556,8	-188,8	-56,4
0,9139	-623,3	-605,0	16,4	-79,2	-542,2	-174,5	-53,2
0,9431	-595,6	-583,8	19,4	-78,5	-524,7	-157,3	-49,2
0,9722	-562,7	-550,0	24,6	-77,1	-497,5	-130,5	-42,2
0,9868	-530,7	-520,7	29,2	-75,5	-474,5	-107,9	-35,5
0,9956	-502,1	-493,5	33,7	-73,7	-453,4	-87,2	-29,0

Fortsetzung Tab. 74.

T^*	$\Delta\epsilon^A$	$\Delta\epsilon^A_{\text{ber}}$	$\Delta\epsilon^*_{11} g^*_{1133}$	$\Delta\epsilon^*_{22} g^*_{2233}$	$\Delta\epsilon^*_{33} g^*_{3333}$	$(\Delta\epsilon^*_{33} - \Delta\epsilon)S^*$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon^*_{22} - \Delta\epsilon^*_{33})$
BR-7 1.Messung							
0,8815	-495,1	-486,2	15,6	-106,6	-395,3	-30,1	-78,9
0,9047	-490,3	-485,5	17,1	-104,1	-398,6	-33,3	-74,9
0,9106	-492,4	-486,0	17,3	-103,7	-399,7	-34,4	-74,3
0,9396	-488,6	-484,0	19,8	-99,9	-403,8	-38,5	-68,2
0,9687	-479,5	-477,6	23,7	-94,6	-406,7	-41,3	-59,0
BR-7 2.Messung							
0,9106	-482,2	-486,0	17,3	-103,7	-399,7	-34,4	-74,3
0,9687	-460,7	-477,6	23,7	-94,6	-406,7	-41,3	-59,0
0,992	-447,8	-458,0	31,0	-86,1	-402,9	-37,6	-43,1
BR-7 3.Messung							
0,8815	-499,6	-486,3	15,6	-106,6	-395,3	-30,1	-78,9
0,9106	-494,4	-486,0	17,3	-103,7	-399,7	-34,4	-74,3
0,9396	-480,6	-484,0	19,8	-99,9	-403,8	-38,5	-68,2
0,9687	-471,8	-477,6	23,7	-94,6	-406,7	-41,3	-59,0
0,9745	-464,9	-474,6	24,9	-93,1	-406,4	-41,1	-56,3
0,9803	-464,5	-471,1	26,4	-91,3	-406,1	-40,7	-53,1
0,9862	-453,0	-465,5	28,3	-89,2	-404,6	-39,2	-49,0
0,9891	-456,8	-461,4	29,7	-87,7	-403,3	-38,0	-46,1
0,992	-453,1	-458,0	31,0	-86,1	-402,9	-37,6	-43,1

Tab. 75. $\Delta\epsilon^A$ und $\Delta\epsilon^A_{\text{ber}}$ bei $\bar{\nu} = 45977 \text{ cm}^{-1}$ (217,5 nm) (Maximum des A→A oder β -Übergangs) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5 nach Gl. (51) sowie die Terme $\Delta\epsilon^*_{11} g^*_{1133}$, $\Delta\epsilon^*_{22} g^*_{2233}$, $\Delta\epsilon^*_{33} g^*_{3333}$ und $(\Delta\epsilon^*_{33} - \Delta\epsilon)S^*$, $\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon^*_{22} - \Delta\epsilon^*_{33}) - \Delta\epsilon$. $\Delta\epsilon_{\text{ber}} = 334,7 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\epsilon = 342,4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. T^* ist die reduzierte Temperatur, alle anderen Angaben in $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

T^*	$\Delta\epsilon^A$	$\Delta\epsilon^A_{\text{ber}}$	$\Delta\epsilon^*_{11} g^*_{1133}$	$\Delta\epsilon^*_{22} g^*_{2233}$	$\Delta\epsilon^*_{33} g^*_{3333}$	$(\Delta\epsilon^*_{33} - \Delta\epsilon)S^*$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon^*_{22} - \Delta\epsilon^*_{33})$
BR-5 1.Messung							
0,8821	575,4	601,3	-16,1	-37,7	655,2	251,6	15,0
0,9054	558,4	586,6	-18,4	-37,5	642,5	237,5	14,3
0,9112	549,8	582,4	-19,0	-37,5	638,9	233,4	14,2
0,9403	532,9	558,7	-22,5	-37,2	618,5	210,8	13,1
0,9694	495,9	523,4	-28,2	-36,6	588,2	177,3	11,4
0,9927	467,9	468,1	-38,0	-35,1	541,3	125,2	8,2

Fortsetzung Tab. 75.

T^*	$\Delta\epsilon^A$	$\Delta\epsilon^A_{\text{ber}}$	$\Delta\epsilon^*_{11} g^*_{1133}$	$\Delta\epsilon^*_{22} g^*_{2233}$	$\Delta\epsilon^*_{33} g^*_{3333}$	$(\Delta\epsilon^*_{33} - \Delta\epsilon)S^*$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\epsilon^*_{22} - \Delta\epsilon^*_{33})$
BR-5 2.Messung							
0,8847	616,7	600,0	-16,4	-37,7	654,1	250,4	14,9
0,9139	607,5	580,3	-19,3	-37,5	637,1	231,4	14,1
0,9431	583,2	556,4	-22,9	-37,2	616,5	208,6	13,0
0,9722	534,6	519,0	-28,9	-36,5	584,4	173,1	11,2
0,9868	511,5	487,3	-34,4	-35,7	557,5	143,1	9,4
0,9956	487,6	458,1	-39,7	-34,9	532,7	115,7	7,7
BR-5 3.Messung							
0,8847	607,6	600,0	-16,4	-37,7	654,1	250,4	14,9
0,9139	593,2	580,3	-19,3	-37,5	637,1	231,4	14,1
0,9431	560,1	556,4	-22,9	-37,2	616,5	208,6	13,0
0,9722	525,3	519,0	-28,9	-36,5	584,4	173,1	11,2
0,9868	499,9	487,3	-34,4	-35,7	557,5	143,1	9,4
0,9956	454,3	458,1	-39,7	-34,9	532,7	115,7	7,7
BR-7 1.Messung							
0,8815	420,0	395,5	-18,4	-50,5	464,4	39,9	20,9
0,9047	426,2	398,8	-20,2	-49,3	468,3	44,2	19,8
0,9106	418,1	400,0	-20,4	-49,1	469,5	45,6	19,7
0,9396	420,9	403,8	-23,3	-47,3	474,4	51,0	18,0
0,9687	418,9	405,1	-27,9	-44,8	477,8	54,7	15,6
BR-7 2.Messung							
0,9106	398,2	400,0	-20,4	-49,1	469,5	45,6	19,7
0,9687	391,8	405,1	-27,9	-44,8	477,8	54,7	15,6
0,992	390,4	396,0	-36,6	-40,8	473,4	49,9	11,4
BR-7 3.Messung							
0,8815	395,0	395,5	-18,4	-50,5	464,4	39,9	20,9
0,9106	383,4	400,0	-20,4	-49,1	469,5	45,6	19,7
0,9396	388,2	403,8	-23,3	-47,3	474,4	51,0	18,0
0,9687	385,0	405,1	-27,9	-44,8	477,8	54,7	15,6
0,9745	386,5	404,1	-29,3	-44,1	477,5	54,5	14,9
0,9803	385,8	402,8	-31,1	-43,3	477,1	54,0	14,0
0,9862	385,2	399,7	-33,3	-42,2	475,3	52,0	13,0
0,9891	385,2	397,4	-35,0	-41,5	473,9	50,4	12,2
0,992	390,7	396,0	-36,6	-40,8	473,4	49,9	11,4

6.7.4.7 Vergleich der Tensorkoordinaten von BR-1, BR-3 und BR-5 - BR-7

Die Berechnung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1, BR-3 und BR-5 - BR-7 nach Gl. (51), (53), (54) und (55) ergibt, wenn man die Verbindungen einzeln auswertet, keine guten und in sich konsistenten Ergebnisse. Die Ergebnisse der Auswertungen nach Gl. (51), (53), (54) und (55) differieren z.T. erheblich und das aus den Koordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) nach Gl. (52) berechnete CD-Spektrum stimmt in den meisten Fällen nicht gut mit dem gemessenen überein. Die Koordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) sind, insbesondere für BR-3 und BR-6, entweder in einer Größenordnung, die physikalisch nicht sinnvoll ist und artifiziell zustande kommt, oder die Koordinaten zeigen eine nicht kontinuierliche Wellenlängenabhängigkeit. Wenn man davon ausgeht, daß alle 1,1'-Binaphthyle im Prinzip den gleichen Chromophor besitzen, die Tensorcoordinate des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$, die mit der Richtung entlang der C_2 -Achse korreliert ist, und die jeweilige Differenz der Koordinaten des Ordnungstensors klein sind, dann kann man die Koordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1 und BR-3 nach Gl. (77) und (78) (Abb. 108 und 110), die von BR-5 und BR-6 nach Gl. (79) und (80) (Abb. 113 und 115) und die von BR-7 nach Gl. (81) und (82) (Abb. 118) berechnen. Die Ergebnisse, die man erhält, liegen in einer sinnvollen Größenordnung und sind mit den Ergebnissen aus der gemeinsamen Auswertung von BR-5 und BR-7 zu vergleichen. Für das negative Maximum des A \rightarrow B oder α -Übergangs und das Maximum des A \rightarrow A oder β -Übergangs sind diese Ergebnisse in Tab. 76 und 77 aufgelistet.

Wenn man die Orientierung der Hauptachsen der Ordnungstensoren der Binaphthyle BR-1, BR-3 und BR-5 - BR-7 zum Molekülgerüst, die aus der Analyse der $^2\text{H-NMR}$ -Spektren folgt, zugrunde legt (Kap.6.5, [27]), ist zu analysieren, ob die Ergebnisse aus der Berechnung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors für die verschiedenen Verbindungen konsistent sind. Aus der gemeinsamen Auswertung von BR-5 und BR-7 sieht man, daß die Tensorcoordinate, die mit der Richtung entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindung korreliert ist (wenn die x_3^* -Achse parallel zu dieser Bindung ist, ist das die $\Delta\epsilon_{33}^*$ -Koordinate), den größten Beitrag liefert. Die Tensorcoordinate, die mit der Richtung senkrecht zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung und senkrecht zur C_2 -Achse korreliert ist (wenn die x_1^* -Achse parallel zu dieser Richtung ist, ist das die $\Delta\epsilon_{11}^*$ -Koordinate), liefert einen kleinen Beitrag. Die Tensorcoordinate, die mit der Richtung entlang der C_2 -Achse korreliert ist (wenn die x_2^* -

Achse parallel zu dieser Achse ist, ist das die $\Delta\epsilon_{22}^*$ -Koordinate), liefert im A→B oder α -Übergang einen Beitrag in der Größenordnung der Koordinate $\Delta\epsilon_{11}^*$, im A→A oder β -Übergang ist der Beitrag deutlich kleiner.

Bei **BR-1** liegt die x_1^* -Achse parallel zur C_2 -Achse und die x_3^* -Achse schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindung einen Winkel von 14° ein. Dann muß die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ einen großen Beitrag liefern und die $\Delta\epsilon_{22}^*$ -Koordinate einen kleinen, was für **BR-1** auch aus der Berechnung gefunden wird, wo der Betrag der Summe $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ deutlich kleiner ist als der Betrag der Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ (Abb. 108, Tab. 76 und 77). Bei **BR-3** ist die x_1^* -Achse ebenfalls parallel zur C_2 -Achse, die x_3^* -Achse schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindung jedoch einen Winkel von 96° ein, was bedeutet, daß die x_2^* -Achse fast parallel zu dieser Bindung liegt. Damit muß in diesem Fall im Gegensatz zu **BR-1** die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{22}^*$ einen großen Beitrag liefern und die $\Delta\epsilon_{33}^*$ -Koordinate einen kleinen, was für **BR-3** auch hier mit der Berechnung übereinstimmt (Abb. 110, Tab. 76 und 77). Der Betrag der Summe $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ ist deutlich größer als der Betrag der Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$. Bei **BR-5** liegt die x_2^* -Achse parallel zur C_2 -Achse und die x_3^* -Achse liegt fast parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung. Daher muß die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ einen großen Beitrag liefern und die $\Delta\epsilon_{11}^*$ -Koordinate einen kleinen. Für **BR-5** ergibt sich aus der Berechnung, daß der Betrag der Summe $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ deutlich kleiner ist als der Betrag der Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ (Abb. 113, Tab. 76 und 77). Die x_2^* -Achse ist auch bei **BR-6** parallel zur C_2 -Achse, die x_3^* -Achse schließt mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindung einen Winkel von 9° ein. Auch hier sollte die Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ einen großen Beitrag liefern und die $\Delta\epsilon_{11}^*$ -Koordinate einen kleinen. Aus der Berechnung ergibt sich auch für **BR-6**, daß der Betrag der Summe $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ deutlich kleiner ist als der Betrag der Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ (Abb. 115, Tab. 76 und 77). Auch die Tensorkoordinaten von **BR-5** und **BR-6**, die eine sehr ähnliche Orientierung des Hauptachsensystems des Ordnungstensors zum Molekülgerüst haben aber in isotroper Lösung unterschiedliche CD-Spektren, lassen sich mit den Ergebnissen aus der Berechnung nach Gl. (79) und (80) im Rahmen eines für das Binaphthylgrundgerüst gleichen Circular dichroismustensors interpretieren. Bei **BR-7** ist im Vergleich zu **BR-5** die Achsenlage der x_2^* - und x_3^* -Achse ausgetauscht, die x_3^* -Achse liegt hier parallel zur C_2 -Achse, die x_2^* -

Achse liegt entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindung. Damit ist eine große $\Delta\epsilon_{22}^*$ - und eine kleine $\Delta\epsilon_{11}^*$ -Koordinate zu erwarten. Die aus der Berechnung gefundene große $\Delta\epsilon_{22}^*$ -Koordinate und die kleine Summe $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{33}^*$ stehen im Einklang mit den Erwartungen (Abb. 118, Tab. 76 und 77).

Die hier vorgestellten Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1, BR-3 und BR-5 - BR-7, die aus Auswertungen folgen, in denen eine große Tensorcoordinate und die Summe der anderen beiden, berechnet werden, stehen in Übereinstimmung mit den Tensorkoordinaten, die aus einer Auswertung von BR-5 - BR-7 in einem gemeinsamen Koordinatensystem erhalten werden. Damit kann der CD der Binaphthyle BR-1, BR-3 und BR-5 - BR-7 im Rahmen eines für das Binaphthylgrundgerüst gleichen Circular dichroismustensors interpretiert werden. Die Unterschiede im CD und ACD dieser Verbindungen können auf unterschiedliche Strukturmerkmale der Verbindungen, d.h. unterschiedliche Diederwinkel und die Möglichkeit der unverbrückten Binaphthyle eine large-amplitude-motion um die Naphthyl-Naphthyl-Bindung durchzuführen, und das unterschiedliche Verhalten im Flüssigkristall, d.h. die unterschiedlichen Ordnungstensoren, zurückgeführt werden.

Tab. 76. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von BR-1, BR-3 und BR-5 - BR-7 im negativen Maximum des A→B oder α -Übergangs, sowie die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) aus der gemeinsamen Anpassung von BR-5 und BR-7 im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von BR-5.

Verbindung	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	berechnet nach	$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	--
BR-1	42373 cm^{-1}	Gl. (77) und (78)	-89,2	-617,2	--
BR-3	41841 cm^{-1}	Gl. (77) und (78)	-550,1	-24,1	--
BR-5	43197 cm^{-1}	Gl. (79) und (80)	178,3	-1264,0	--
BR-6	42827 cm^{-1}	Gl. (79) und (80)	64,4	-1116,3	--
			$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	--
BR-7	43197 cm^{-1}	Gl. (81) und (82)	329,6	-1420,5	--
			$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
BR-5, BR-7	43197 cm^{-1}	Gl. (51)	159,3	-197,1	-1094,0

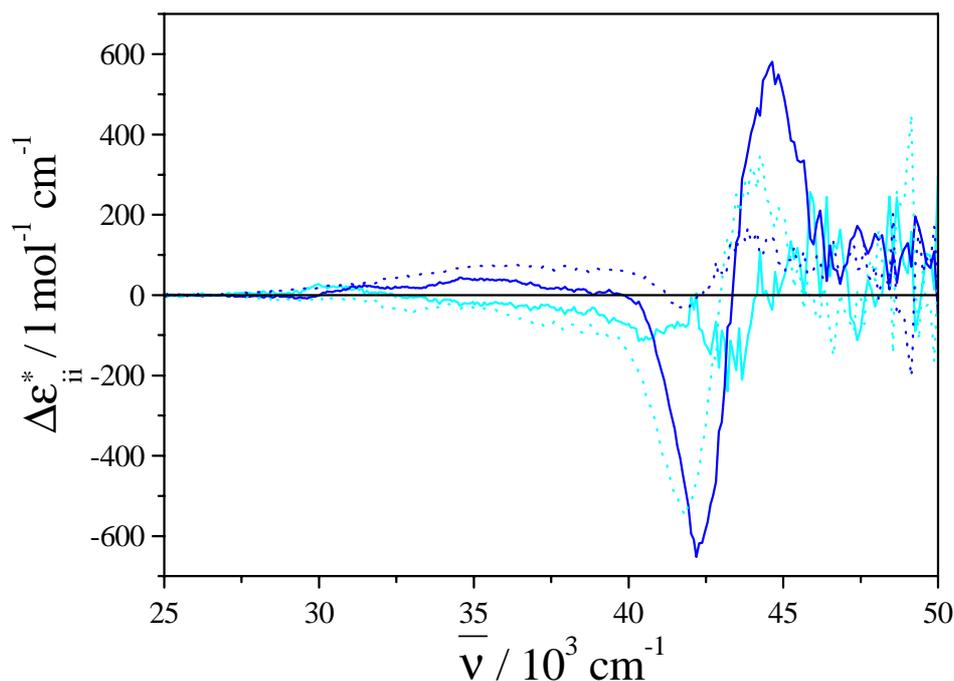


Abb. 125. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-1** ($\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und **BR-3** ($\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ (····), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (····)) berechnet nach Gl. (77) und (78) bezogen auf das jeweilige Hauptachsensystem des Ordnungstensors (**BR-1**: x_1^* -Achse \parallel C_2 -Achse, \angle x_3^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 14° ; **BR-3**: x_1^* -Achse \parallel C_2 -Achse, \angle x_3^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 96°).

Tab. 77. Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) von **BR-1**, **BR-3** und **BR-5** - **BR-7** im Maximum des $A \rightarrow A$ oder β -Übergangs sowie die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) aus der gemeinsamen Anpassung von **BR-5** und **BR-7** im Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **BR-5**.

Verbindung	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	berechnet nach	$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	--
BR-1	44743 cm^{-1}	Gl. (77) und (78)	58,1	525,4	--
BR-3	44053 cm^{-1}	Gl. (77) und (78)	302,7	137,6	--
BR-5	45977 cm^{-1}	Gl. (79) und (80)	-161,5	1202,5	--
BR-6	45558 cm^{-1}	Gl. (79) und (80)	-61,4	911,5	--
			$\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{33}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	--
BR-7	45977 cm^{-1}	Gl. (81) und (82)	-144,4	1139,8	--
			$\Delta\epsilon_{11}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{22}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{33}^*$ / $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
BR-5, BR-7	45977 cm^{-1}	Gl. (51)	-187,7	-93,4	1285,2

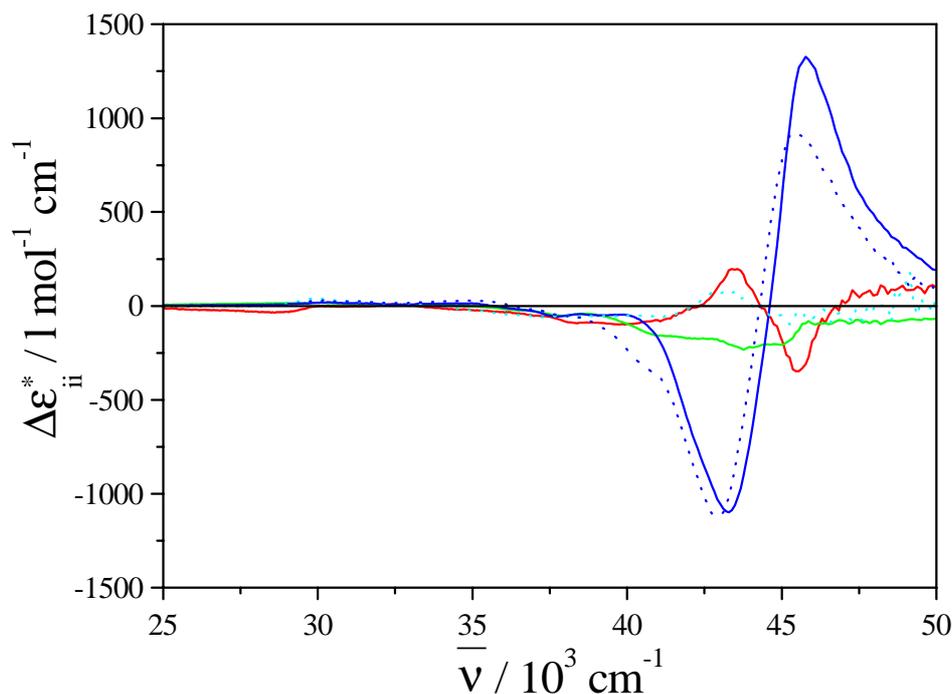


Abb. 126. Tensorkoordinaten des Circulardichroismustensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1, 2, 3$) von **BR-5** ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) und **BR-7** ($\Delta\epsilon_{11}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{22}^*$ (—), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (—)) berechnet nach Gl. (51) und von **BR-6** ($\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ (·····), $\Delta\epsilon_{33}^*$ (·····)) berechnet nach Gl. (79) und (80) bezogen auf das jeweilige Hauptachsensystem des Ordnungstensors (**BR-5** x_2^* -Achse \parallel C_2 -Achse, \angle x_3^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 1° ; **BR-6**: x_2^* -Achse \parallel C_2 -Achse, \angle x_3^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 1° ; **BR-7**: x_3^* -Achse \parallel C_2 -Achse, \angle x_2^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 1°).

6.7.4.8 Spektroskopische Analyse

Für die unverbrückten Binaphthyle **BR-1** und **BR-3** können aus den vorliegenden Meßdaten gemäß der Analyse des Circulardichroismustensors in den vorherigen Kapiteln nur die Tensorcoordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ und die Summe der Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ sinnvoll berechnet werden (Abb. 125 und Tab. 76 und 77). Die Fehler der ACD-Messungen und der Ordnungsparameterbestimmungen sind für eine bessere Auswertung nicht hinreichend klein. Die Analyse der experimentellen Daten der Verbindungen **BR-5** bis **BR-7** führt zu den drei Diagonalelementen des Circulardichroismustensors, die in Abb. 126 und Tab. 76 und 77 zusammengestellt sind.

Die Verbindungen **BR-5** und **BR-7** besitzen bezogen auf ein gleiches molekülfestes Koordinatensystem die gleichen Tensorkoordinaten. Die Benennung der Tensorkoordinaten

für beide Verbindungen in Abb. 126 ist nur wegen der verschiedenen Hauptachsensysteme der Ordnungstensoren dieser Verbindungen verschieden. Nach den CD-Messungen an isotropen Lösungen ist auch zu vermuten, daß BR-4 die gleichen Tensorkoordinaten wie BR-5 und BR-7 besitzt. Die Verbindung BR-6 (Abb. 83) zeigt ein ähnliches CD-Spektrum wie BR-4, BR-5 und BR-7. Diese Ähnlichkeit ist für eine gemeinsame Auswertung mit BR-5 und BR-7 nicht ausreichend, deshalb sind wie bei BR-1 und BR-3 nur die Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{33}^*$ und die Summe der Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ berechenbar (Abb. 126 und Tab. 76 und 77). Aufgrund der CD/ACD-Spektren von Verbindung BR-11, für die wegen der nicht zur Verfügung stehenden Ordnungstensoren keine Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) berechnet werden konnten, liegt die Vermutung nahe, daß die Tensorkoordinaten wenigstens von den Größenordnungen her denen von BR-5 und BR-7 ähnlich sind.

Zur Diskussion der CD-Spektren resp. der Tensorkoordinaten muß man auf Gl. (10) zurückgreifen, die den Circular dichroismustensor $\Delta\epsilon_{ij}$ mit dem Rotationsstärketensor

$$\begin{aligned} R_{ij}^{NnKk} = & -\frac{1}{2} i \sum_{r,l} \langle \mu_r \rangle_{NnKk} \cdot \langle m_l \rangle_{KkNn} \left[\delta_{rl} \delta_{ij} - \frac{1}{2} \delta_{ri} \cdot \delta_{lj} - \frac{1}{2} \delta_{rj} \cdot \delta_{li} \right] \\ & - \frac{1}{4} \frac{\omega_{KkNn}}{c} \sum_{r,s} \langle \mu_r \rangle \left[\epsilon_{rsi} \langle Q_{sj} \rangle_{KkNn} + \epsilon_{rsj} \langle Q_{si} \rangle_{KkNn} \right] \end{aligned} \quad (83)$$

verknüpft. $\langle \mu_r \rangle_{KkNn}$ und $\langle m_l \rangle_{KkNn}$ stellen das elektrische und magnetische Dipolübergangsmoment dar, $\langle Q_{sj} \rangle_{KkNn}$ ist das elektrische Quadrupolübergangsmoment. ϵ_{ijk} ist der Levi-Civita-Tensor. $\epsilon_{123} = \epsilon_{312} = \epsilon_{231} = 1$, $\epsilon_{132} = \epsilon_{213} = \epsilon_{321} = -1$; alle anderen Tensorkoordinaten ϵ_{ijk} sind gleich null, δ_{ij} ist das Kroneckersymbol. Für die Diskussion der Tensorkoordinaten müßten die für die isotrope Lösung verschwindenden Beiträge der Quadrupol-Übergangsmomente berücksichtigt werden.

Für die Analyse von erlaubten elektrischen Dipolübergängen spielt die Schwingungskopplung keine oder nur eine sehr begrenzte Rolle, so daß man sich auf die Tensorkoordinaten für den Elektronenübergang $N \rightarrow K$ beschränken kann. Die Rotationsstärke der isotropen Lösung wird dann ausgehend von Gl. (15) durch die folgende Gleichung bestimmt, in der über die Beiträge von Schwingungen summiert wurde.

$$\mathbf{R}^{\text{NK}} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{R}^{\text{NnKk}} = \text{Im} \left\{ \langle \vec{\mu} \rangle_{\text{NK}} \cdot \langle \vec{m} \rangle_{\text{KN}} \right\} \sum_{\mathbf{k}} |\langle \mathbf{n} | \mathbf{k} \rangle|^2 = \text{Im} \left\{ \langle \vec{\mu} \rangle_{\text{NK}} \cdot \langle \vec{m} \rangle_{\text{KN}} \right\}. \quad (84)$$

Die Übergangsmomente des elektronischen Überganges sind hier dem 0-0-Übergang zu zuordnen.

Die Diagonalelemente des Rotationsstärketensors für einen elektrisch erlaubten Übergang bezogen auf ein beliebiges Koordinatensystem ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} R_{11}^{\text{NK}} &= -\langle \mu_2 \rangle_{\text{NK}} \left\{ \frac{i}{2} \langle m_2 \rangle_{\text{KN}} + \frac{\omega_{\text{KN}}}{4c} \langle Q_{31} \rangle_{\text{KN}} \right\} - \langle \mu_3 \rangle_{\text{NK}} \left\{ \frac{i}{2} \langle m_3 \rangle_{\text{KN}} + \frac{\omega_{\text{KN}}}{4c} \langle Q_{21} \rangle_{\text{KN}} \right\}, \\ R_{22}^{\text{NK}} &= -\langle \mu_1 \rangle_{\text{NK}} \left\{ \frac{i}{2} \langle m_1 \rangle_{\text{KN}} + \frac{\omega_{\text{KN}}}{4c} \langle Q_{32} \rangle_{\text{KN}} \right\} - \langle \mu_3 \rangle_{\text{NK}} \left\{ \frac{i}{2} \langle m_3 \rangle_{\text{KN}} + \frac{\omega_{\text{KN}}}{4c} \langle Q_{12} \rangle_{\text{KN}} \right\}, \\ R_{33}^{\text{NK}} &= -\langle \mu_1 \rangle_{\text{NK}} \left\{ \frac{i}{2} \langle m_1 \rangle_{\text{KN}} + \frac{\omega_{\text{KN}}}{4c} \langle Q_{23} \rangle_{\text{KN}} \right\} - \langle \mu_2 \rangle_{\text{NK}} \left\{ \frac{i}{2} \langle m_2 \rangle_{\text{KN}} + \frac{\omega_{\text{KN}}}{4c} \langle Q_{13} \rangle_{\text{KN}} \right\}. \end{aligned} \quad (85)$$

Die hier in den Diagonalelementen des Rotationsstärketensors angegebenen Koordinaten der elektrischen und magnetischen Übergangsmomentvektoren sowie die elektrischen Quadrupol-Übergangsmomente sind auch hier dem 0-0-Übergang zu zuordnen.

Für die Diskussion der Exzitonübergänge ist zu beachten, daß keine lokalen (in den einzelnen Teilmolekülen) magnetischen Übergangsmomente und keine lokalen Quadrupol-Übergangsmomente zu berücksichtigen sind [81, 33]. Die magnetischen Übergangsmomente ergeben sich hier aus der kohärenten Kopplung der elektrischen Übergangsmomente aus beiden Teilbereichen der Moleküle. Ebenso werden die elektrischen Dipolübergangsmomente in der Exzitontheorie durch elektrische Übergangsmomente der beiden Teilbereiche des Moleküls dargestellt [75, 33, 82].

Der Absorptionstensor ϵ_{ij} ist nach Gl. (11) mit dem elektrischen Dipolübergangsmomententensor (Gl. (12)) verknüpft. Im Bereich des Exzitonübergangs können die UV-Spektren als Summe oder Differenz zweier Übergangsmomente aus Übergängen in Teilbereichen dargestellt werden [75, 33, 82].

Im Bereich zwischen 35000 cm^{-1} bis 45000 cm^{-1} bzw. zwischen 40000 cm^{-1} bis 50000 cm^{-1} haben wir damit gemäß dem Termschema in Abb. 127 zwei Übergänge, die bei angenommener und im Beispiel der Binaphthyle gut erfüllter C_2 -Symmetrie senkrecht

zueinander polarisiert sind. Einer der Übergänge liegt parallel zur C_2 -Symmetrieachse, der andere in der Ebene senkrecht zur C_2 -Achse. Das zeigt sich auch experimentell mittels der polarisierten Spektroskopie der Binaphthyle BR-1 bis BR-7 aus der Analyse von E. Dorr und O. Türk (Kap. 6.2, [23, 8]) und für BR-11 in Kap. 6.2.1.

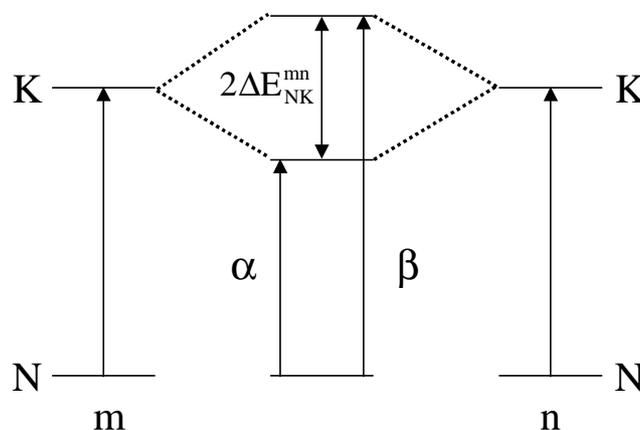


Abb. 127. Aufspaltung entarteter Energiezustände bei Molekülen mit Exziton-Kopplung.

Jedem dieser Übergänge ist eine einheitlich polarisierte UV-Bande und eine entsprechende CD-Bande zuzuordnen. Die Exziton-Theorie zeigt, daß die CD-Banden entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen und damit das CD-Couplet erzeugen. D.h. aber, daß jedem der beiden Übergänge ein Circular dichroismustensor zuzuschreiben ist.

Der Einfachheit halber sollen zuerst einmal die Spektren der verbrückten Binaphthyle diskutiert werden, für die auch die meisten Informationen zur Verfügung stehen. Um eine leichtere Diskussion zu ermöglichen, wird für alle Binaphthyle ein gleiches molekülfestes Koordinatensystem eingeführt. Dazu wird die x_3^* -Achse parallel zur C_2 -Achse und die x_2^* -Achse entlang der Naphthyl.Naphthyl-Bindung gelegt. Die x_1^* -Achse steht senkrecht auf den beiden anderen Achsen. Aus der Analyse der polarisierten UV-Spektren der Binaphthyle BR-5 und BR-7 ist bekannt, daß der A→B oder α -Übergang durch die Tensorkoordinaten ϵ_{22}^* und ϵ_{11}^* bestimmt ist, also senkrecht zur C_2 -Achse polarisiert ist. Die Koordinate ϵ_{22}^* leistet den Hauptbeitrag. Die Koordinaten werden dabei durch ein Übergangsmoment $\langle \mu \rangle_{NK}$ ($N \rightarrow K =$

A→B) bestimmt das einen Winkel zu den Koordinatenachsen aufweist. $\sqrt{\frac{\epsilon_{22}^*}{\epsilon_{11}^*}}$ ist dann ein

Maß für den Winkel zwischen einer Hauptachse und dem Übergangsmoment. Der A→A oder β -Übergang, der parallel zur C_2 -Achse polarisiert ist, bestimmt die Tensorkoordinate ϵ_{33}^* . Aufgrund der Polarisation der elektrischen Dipolübergänge sollten zum CD-Spektrum im

A→B oder α -Übergang gemäß Gl. (85) alle Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) beitragen. Die Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ sollte ungefähr proportional zu $R_{11} + R_{22}$ sein. Im A→A oder β -Übergang sollten die Koordinaten $\Delta\epsilon_{11}^* = \Delta\epsilon_{22}^*$, d.h. $R_{11} = R_{22}$, den Hauptbeitrag liefern. Die Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ sollte näherungsweise Null sein. Hierbei ist angenommen, daß die magnetischen Dipolübergangsmomente sich verhalten wie die elektrischen Dipolübergangsmomente, was nicht der Fall sein wird, bedingt durch die unterschiedliche Anisotropie entlang der verschiedenen Richtungen im Molekül.

Die Analyse der polarisierten UV-Spektren der Verbindungen BR-4, BR-5 und BR-7 in [23] und [8] ergab, daß, bezogen auf das oben eingeführte Koordinatensystem, im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs mit den Koordinaten ϵ_{11}^* und ϵ_{22}^* eine weitere Bande, die nicht aus der Exziton-Kopplung der 1B_b -Bande stammen kann, mit der Tensorcoordinate ϵ_{33}^* beiträgt. Es wird angenommen, daß eine Verkrümmung der Naphthylebenen, die durch die Verbrückung in 2,2'-Position zustande kommt, zu einer Intensivierung von elektronischen Übergängen führt, die im planaren π -System des Naphthylgrundkörpers eine Dipolstärke D^{NK} nahe null besitzen [8]. Damit ergibt sich im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs, daß die Koordinaten ϵ_{33}^* und ϵ_{11}^* in fast gleicher Intensität und ϵ_{22}^* weniger intensiv zur Absorption beitragen. Der Beitrag der Summe $\epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^*$ ist deutlich größer als der der Koordinate ϵ_{33}^* . Im A→A oder β -Übergang ist die Koordinate ϵ_{33}^* die dominierende, die Koordinaten ϵ_{11}^* und ϵ_{22}^* tragen in diesem Übergang nur wenig bei. In diesem Spektralbereich trägt nur der aus der Exziton-Kopplung kommende Übergang bei. Unter der Annahme, daß sich die magnetischen Dipolübergangsmomente verhalten wie die elektrischen Dipolübergangsmomente folgt mit Gl. (85) aus diesem Verhalten, daß der Circular dichroismus im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs durch alle Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) in der Intensitätsreihenfolge $\Delta\epsilon_{22}^* > \Delta\epsilon_{11}^* \approx \Delta\epsilon_{33}^*$ bestimmt sein sollte, wenn die zusätzliche Bande sich genau wie die Exzitonbanden verhalten. Im A→A oder β -Übergang sollte der Beitrag der Tensorkoordinaten $\Delta\epsilon_{22}^*$ und $\Delta\epsilon_{11}^*$ gleich sein, wenn die überlappenden in 1- und in 2- Richtung polarisierte Bande, die nicht dem Exziton zuzuordnen ist, keine Beiträge liefert. Die Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ liefert dann keinen Beitrag.

Das Ergebnis der Berechnung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors der Binaphthyle BR-5 und BR-7 (Abb. 126, Tab. 69 und 70) zeigt eine gute Übereinstimmung mit diesen Folgerungen aus der Analyse der polarisierten UV-Spektren dieser Verbindungen in

[23] und [8]. Im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs und im A→A oder β -Übergang ist der Betrag der Koordinate $\Delta\varepsilon_{22}^*$ der größte, im Maximum des A→A oder β -Übergangs ist der Beitrag von $\Delta\varepsilon_{22}^*$ um ca. 17% größer als im negativen Maximum des A→B oder α -Übergangs. Die Koordinate $\Delta\varepsilon_{11}^*$ trägt intensiver bei als die Koordinate $\Delta\varepsilon_{33}^*$, die im A→A oder β -Übergang nur einen kleinen Beitrag leistet. Damit scheint die Bande, die im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs zu einem Beitrag mit der Koordinate ε_{33}^* führt, auch im CD zu beobachten zu sein. Im CD wird dadurch vor allem die $\Delta\varepsilon_{22}^*$ -Koordinate intensiviert.

Die Analyse der polarisierten UV-Spektren der Verbindung BR-6, in [23] und [8] ergab keine sinnvollen Ergebnisse für die Tensorkoordinaten ε_{ii}^* ($i = 1,2,3$). Geht man jedoch von den gleichen Verhältnissen wie bei BR-5 und BR-7 aus, so lassen sich die Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors (Abb. 126, Tab. 69 und 70) in gleicher Weise wie die von BR-5 und BR-7 diskutieren, man muß nur beachten, daß die zur Verfügung stehenden Koordinaten bezogen auf das oben eingeführte Koordinatensystem als $\Delta\varepsilon_{11}^* + \Delta\varepsilon_{33}^*$ und $\Delta\varepsilon_{22}^*$ zu bezeichnen sind.

Für die unverbrückten Binaphthyle BR-1 und BR-3 ist es sinnvoll, sich auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors der jeweiligen Verbindung zu beziehen (BR-1: x_1^* -Achse \parallel C₂-Achse, \angle x_3^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 14°; BR-3: x_1^* -Achse \parallel C₂-Achse, \angle x_3^* -Achse, Naphthyl-Naphthyl-Bindung 96°). Aus der Analyse der polarisierten UV-Spektren dieser Verbindungen in [23] und [8] ist bekannt, daß im Gegensatz zu den verbrückten Binaphthylen im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs keine weitere Bande auftritt, da die Verzerrung der Naphthylebenen der unverbrückten Binaphthyle deutlich geringer ist. Auch in PPP-Rechnungen [83] wurden für BR-1, wenn von planaren Naphthylen und einem Diederwinkel von 100° ausgegangen wird, nur zwei elektronische Übergänge (A→B bei 44444 cm⁻¹ und A→A bei 44605 cm⁻¹) gefunden. Daß bei BR-1 und BR-3 alle Koordinaten ε_{ii}^* ($i = 1,2,3$) im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs und im Spektralbereich des A→A oder β -Übergangs beitragen, kann dann nur damit erklärt werden, daß die Banden des A→B oder α -Übergangs und A→A oder β -Übergangs überlagern. Bei BR-1 ist im Spektralbereich des A→B oder α -Übergangs und im Spektralbereich des A→A

oder β -Übergangs der Beitrag der Koordinate ϵ_{22}^* immer der größte und der von ϵ_{33}^* immer der kleinste. Die Koordinate ϵ_{11}^* trägt im Spektralbereich A \rightarrow A oder β -Übergang stärker bei als im Spektralbereich A \rightarrow B oder α -Übergang. Damit sollten alle Koordinaten $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) zum Circular dichroismus beitragen. Der Beitrag der Koordinate $\Delta\epsilon_{33}^*$ sollte der größte sein, was auch der Fall ist (Abb. 125, Tab. 69 und 70). Bei BR-3 tragen alle Koordinaten ϵ_{ii}^* ($i = 1,2,3$) in der gleichen Intensitätsgrößenordnung im Spektralbereich A \rightarrow B oder α -Übergang und im Spektralbereich A \rightarrow A oder β -Übergang bei. Damit sollten alle Tensorkoordinaten des Circular dichroismusensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) in gleicher Größenordnung beitragen. Man stellt jedoch fest, daß die Summe der Koordinaten $\Delta\epsilon_{11}^* + \Delta\epsilon_{22}^*$ in beiden Übergänge am intensivsten ist. Im A \rightarrow A oder β -Übergang ist der Beitrag von $\Delta\epsilon_{33}^*$ größer als im A \rightarrow B oder α -Übergang. Die Beiträge der Tensorkoordinaten des Circular dichroismusensors $\Delta\epsilon_{ii}^*$ ($i = 1,2,3$) zum A \rightarrow B oder α -Übergang und A \rightarrow A oder β -Übergang von BR-1 und BR-3 lassen sich besser verstehen, wenn man von einem im Prinzip gleichen Circular dichroismusensor für das Binaphthylgrundgerüst ausgeht und wie in Kap. 6.7.4.7 die Beiträge der Tensorkoordinaten mit der Orientierung der Hauptachsen des Ordnungstensors zum Binaphthylgrundgerüst erklärt. Dann wird aber vorausgesetzt, daß auch bei den unverbrückten Binaphthylen BR-1 und BR-3 die Naphthyle verzerrt sind. Zu beachten ist weiterhin, daß die Amplitude des Couplets bei den unverbrückten Verbindungen im Mittel zu einem nur unwesentlich vergrößerten mittleren Diederwinkel führt. Die zu vermutenden Phänomene der LAM (large amplitude motion) zeigen sich als Mittelwert über eine Verteilung der Diederwinkel.

6.7.5 Die Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors der Binaphthyle

6.7.5.1 Die Näherungen

Der Chiralitätswechselwirkungstensor der Binaphthyle **BR-1**, **BR-3** - **BR-7** in ZLI-1695 wird unter zwei verschiedenen Annahmen berechnet.

Einmal wird davon ausgegangen, daß die chirale Induktion und damit die HTP nicht oder nur wenig durch die Größe der Ordnung des Wirtes beeinflusst wird. Da die Ordnung eine Funktion der Temperatur ist, kann unter diesen Voraussetzungen der Chiralitätswechselwirkungstensor im Temperaturintervall von ca. $T^* = 0,89 - 0,98$ als temperaturunabhängig angenommen werden. Die Konsequenz daraus ist, daß die Temperaturabhängigkeit der HTP nur noch durch die Temperaturabhängigkeit des Ordnungszustandes des Gastes bedingt ist [66], die durch die Wirtsordnung gegeben ist. Die Wirtsordnung und die Gastordnung ist für die hier betrachteten Binaphthyle aus den Messungen der ^2H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren bekannt [27].

Die zweite Art der Auswertung verzichtet auf die Annahme, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor temperaturunabhängig ist. Dafür sind Meßdaten für verschiedene chirale Gastmoleküle mit ähnlicher Struktur erforderlich. In diesem Fall wird dann angenommen, daß bei den Binaphthylen in dieser Arbeit die Strukturelemente, welche die chirale Induktion und die, welche die Ordnung des Gastmoleküls bedingen, näherungsweise als unabhängig von einander angesehen werden können, auch wenn die Strukturelemente im Molekül überlappen. Geht man davon aus, daß die chirale Induktion analog zum Konzept des Chromophors in der UV- und CD-Spektroskopie nur durch Teilbereiche - Teilstrukturen im Molekül - bestimmt wird, dann sollte es möglich sein, durch Veränderungen der für den Effekt der HTP unwesentlichen Molekülteile die Ordnung der Moleküle im flüssigen Kristall zu verändern. In diesem Fall sollte der Chiralitätswechselwirkungstensor für diese Gruppe von Molekülen, die das gleiche für die chirale Induktion verantwortliche Strukturelement besitzen, gleich sein, auch wenn andere Molekülteile verändert werden. Bei den hier untersuchten substituierten Binaphthylen kann man vermuten, daß nur die Binaphthyleinheit mit ihrer Helizität den HTP-Effekt im wesentlichen bestimmt. Durch Substitution an dem die Naphthylgruppen verbrückenden Ring kann dann die Ordnung verändert werden, ohne daß sich der Chiralitätswechselwirkungstensor verändert. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß sich der Diederwinkel der Naphthylgruppen nicht ändert. Für die hier untersuchten Binaphthyle **BR-4**

- BR-7 wären die unterschiedlichen HTP-Werte nur auf die unterschiedliche Ordnung des Binaphthylmoleküls im Flüssigkristall zurückzuführen. In diesem Modell darf dann die sogenannte „3. Ebene“, die früher von uns diskutiert wurde (Kap. 6.6.2, [8]), keinen wesentlichen Einfluß auf den Effekt haben. Da in dieser Betrachtungsweise die Änderung der HTP der Verbindungen nur auf die Änderung der Ordnung der chiralen Gastmoleküle bedingt durch die Substitution zurückzuführen ist, kann der Chiralitätswechselwirkungstensor für jede Wirtsordnung, d.h. bei konstanter Wirtsordnung, aus der Änderung der Gastordnung bestimmt werden. Die Wirtsordnung wird dabei als gleich angenommen, wenn die Temperatur T^* der Gast/Wirtssysteme BR-4 - BR-7 in ZLI-1695 gleich ist [27].

Die Tensorkoordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) der Binaphthyle BR-1 und BR-3 - BR-7 in ZLI-1695 wurden unter der ersten Annahme in der Arbeit von O. Türk. [8] erstmals berechnet und analysiert. Diese Auswertung wird hier leicht modifiziert. Bei Türk [8] wurden für die Berechnung der W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) die experimentellen HTP-Werte im Temperaturintervall von $T = 25 - 65^\circ\text{C}$ über eine Parabel angepaßt. Die dann für 5°C -Schritte interpolierten HTP-Werte sind in Abb. 89 dargestellt. Außerdem wurden die Ordnungsparameter linear auf diese Temperaturen durch Mittelung zweier benachbarter Punkte interpoliert. Hier wurden die Ergebnisse der 5 oder 6 Einzelmessungen der HTP der verschiedenen Verbindungen aus [8] auf die reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89; 0,90; \dots 0,98$ interpoliert, wobei jeweils 3 benachbarte Punkte über eine Parabel angepaßt werden. Die so aus den verschiedenen Messungen für ein T^* erhaltenen interpolierten HTP-Werte wurden dann gemittelt. Die Ordnungsparameter wurden mit dem gleichen Verfahren interpoliert. Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 78 - 83 aufgelistet.

Tab. 78. Die auf die reduzierten Temperaturen $T^* = 0,87; 0,88; \dots 0,98$ interpolierten und gemittelten HTP-Werte von BR-1 in ZLI-1695 sowie die interpolierten Koordinaten des Ordnungstensors und die Ordnungsparameter S^* und D^* .

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	HTP / μm^{-1}
0,98	0,177	0,305	0,518	0,278	0,111	-13,08
0,97	0,159	0,298	0,543	0,315	0,121	-13,08
0,96	0,144	0,292	0,563	0,345	0,128	-13,04
0,95	0,133	0,286	0,581	0,372	0,133	-12,90
0,94	0,122	0,280	0,598	0,397	0,136	-12,65
0,93	0,114	0,273	0,613	0,420	0,138	-12,44
0,92	0,106	0,265	0,629	0,443	0,138	-12,16
0,91	0,099	0,258	0,642	0,464	0,138	-11,81
0,90	0,092	0,252	0,656	0,483	0,138	-11,36
0,89	0,087	0,245	0,668	0,502	0,137	-10,90
0,88	0,084	0,236	0,680	0,520	0,132	-10,40
0,87	0,082	0,226	0,692	0,538	0,124	-9,74

Tab. 79. Die auf die reduzierten Temperaturen $T^* = 0,88; 0,89; \dots 0,99$ interpolierten und gemittelten HTP-Werte von BR-3 in ZLI-1695 sowie die interpolierten Koordinaten des Ordnungstensors und die Ordnungsparameter S^* und D^* .

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	HTP / μm^{-1}
0,99	0,215	0,321	0,465	0,197	0,092	2,28
0,98	0,182	0,317	0,501	0,251	0,117	2,30
0,97	0,176	0,314	0,510	0,265	0,120	2,33
0,96	0,154	0,311	0,535	0,302	0,136	2,35
0,95	0,152	0,309	0,539	0,309	0,136	2,34
0,94	0,149	0,307	0,544	0,317	0,137	2,32
0,93	0,143	0,304	0,553	0,329	0,140	2,29
0,92	0,141	0,303	0,556	0,334	0,140	2,28
0,91	0,134	0,301	0,565	0,348	0,145	2,22
0,90	0,135	0,300	0,565	0,347	0,143	2,17
0,89	0,135	0,298	0,567	0,350	0,141	2,12
0,88	0,135	0,295	0,570	0,355	0,139	2,05

Tab. 80. Die auf die reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89; 0,90; \dots 0,98$ interpolierten und gemittelten HTP-Werte von BR-4 in ZLI-1695 sowie die interpolierten Koordinaten des Ordnungstensors und die Ordnungsparameter S^* und D^* .

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	HTP / μm^{-1}
0,98	0,162	0,382	0,456	0,184	0,191	-58,78
0,97	0,145	0,384	0,471	0,206	0,207	-58,47
0,96	0,133	0,385	0,482	0,224	0,219	-58,07
0,95	0,124	0,384	0,492	0,238	0,226	-57,58
0,94	0,115	0,384	0,501	0,252	0,233	-57,05
0,93	0,107	0,383	0,509	0,264	0,239	-56,49
0,92	0,101	0,381	0,518	0,277	0,242	-55,90
0,91	0,095	0,379	0,526	0,288	0,246	-55,25
0,90	0,089	0,378	0,533	0,299	0,250	-54,58
0,89	0,084	0,376	0,539	0,309	0,253	-53,87

Tab. 81. Die auf die reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89; 0,90; \dots 0,98$ interpolierten und gemittelten HTP-Werte von BR-5 in ZLI-1695 sowie die interpolierten Koordinaten des Ordnungstensors und die Ordnungsparameter S^* und D^* .

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	HTP / μm^{-1}
0,98	0,166	0,388	0,446	0,169	0,192	-65,73
0,97	0,151	0,392	0,457	0,186	0,209	-66,40
0,96	0,139	0,395	0,467	0,200	0,222	-66,96
0,95	0,128	0,397	0,475	0,213	0,233	-67,40
0,94	0,120	0,399	0,481	0,222	0,242	-67,60
0,93	0,113	0,400	0,487	0,231	0,249	-67,74
0,92	0,106	0,401	0,493	0,239	0,255	-67,93
0,91	0,101	0,402	0,498	0,247	0,261	-68,12
0,90	0,095	0,402	0,503	0,254	0,266	-68,15
0,89	0,090	0,403	0,507	0,260	0,271	-68,02

Tab. 82. Die auf die reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89; 0,90; \dots 0,98$ interpolierten und gemittelten HTP-Werte von BR-6 in ZLI-1695 sowie die interpolierten Koordinaten des Ordnungstensors und die Ordnungsparameter S^* und D^* .

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	HTP / μm^{-1}
0,98	0,194	0,399	0,407	0,110	0,178	-86,48
0,97	0,178	0,407	0,414	0,122	0,198	-89,15
0,96	0,164	0,414	0,421	0,132	0,217	-91,52
0,95	0,154	0,419	0,427	0,140	0,230	-93,60
0,94	0,145	0,424	0,431	0,147	0,241	-95,40
0,93	0,137	0,428	0,435	0,152	0,252	-96,99
0,92	0,129	0,432	0,439	0,158	0,263	-98,35
0,91	0,122	0,436	0,443	0,164	0,272	-99,31
0,90	0,116	0,439	0,446	0,169	0,280	-100,13
0,89	0,109	0,442	0,449	0,174	0,289	-100,78

Tab. 83. Die auf die reduzierten Temperaturen $T^* = 0,89; 0,90; \dots 0,97$ interpolierten und gemittelten HTP-Werte von BR-7 in ZLI-1695 sowie die interpolierten Koordinaten des Ordnungstensors und die Ordnungsparameter S^* und D^* .

T^*	g_{1133}^*	g_{2233}^*	g_{3333}^*	S^*	D^*	HTP / μm^{-1}
0,97	0,150	0,372	0,478	0,217	0,192	-119,71
0,96	0,140	0,371	0,489	0,234	0,200	-121,76
0,95	0,131	0,370	0,499	0,248	0,207	-123,64
0,94	0,124	0,369	0,506	0,260	0,212	-125,21
0,93	0,119	0,368	0,513	0,270	0,216	-126,42
0,92	0,114	0,367	0,519	0,279	0,219	-127,88
0,91	0,109	0,365	0,526	0,289	0,222	-129,16
0,90	0,106	0,364	0,530	0,296	0,223	-130,24
0,89	0,101	0,363	0,537	0,305	0,227	-131,02

6.7.5.2 Temperaturunabhängige Chiralitätswechselwirkungstensoren

Unter der Annahme eines temperaturunabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors werden für die Binaphthyle BR-1 und BR-3 - BR-7 mit den Werten aus Tab. 78 - 83 die Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) nach Gl. (60) bestimmt. Für die Verbindungen BR-1, BR-3 - BR-5 und BR-7 werden zu [8] vergleichbare Ergebnisse erhalten (Tab. 84). Bei Verbindung BR-7 ändert sich das Vorzeichen der W_{22}^* -Koordinate. Bei der Berechnung des Chiralitätswechselwirkungstensors der Verbindung BR-6 mit den in Tab. 81 aufgeführten Werten liefert die W_{33}^* -Koordinate den größten Beitrag (Tab. 84), wohingegen in [8] die W_{22}^* -Koordinate den größten Beitrag leistet. Da die Ordnungsparameter von BR-6 am Rande eines Teildreiecks des Ordnungsdreiecks liegen (Abb. 91), kann man spekulieren, ob die Fehlerbreite der Ergebnisse der $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ([27], Kap. 6.5) zuläßt, daß die Orientierungsachse nicht entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindung liegt, sondern längs der C_2 -Achse.

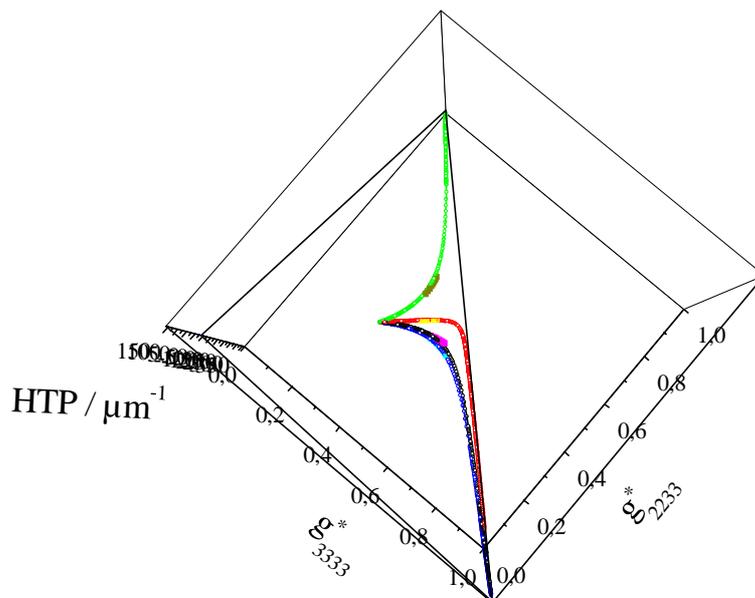


Abb. 128. Darstellung der Ebene, die die Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (63) für die gemeinsame Auswertung von BR-4 - BR-7 in ZLI-1695 in einem gemeinsamen Koordinatensystem, wo die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung ist, darstellt. (HTP (BR-4) (■), HTP (BR-5) (■), HTP (BR-6) (■), HTP (BR-7) (■) und HTP aus $\text{HTP} = A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^*$ für $\delta = 1,00$ (○); $\delta = 0,85$ (○); $\delta = 1,20$ (○) und $\delta = 0,95$ (○), W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) siehe Tab. 84).

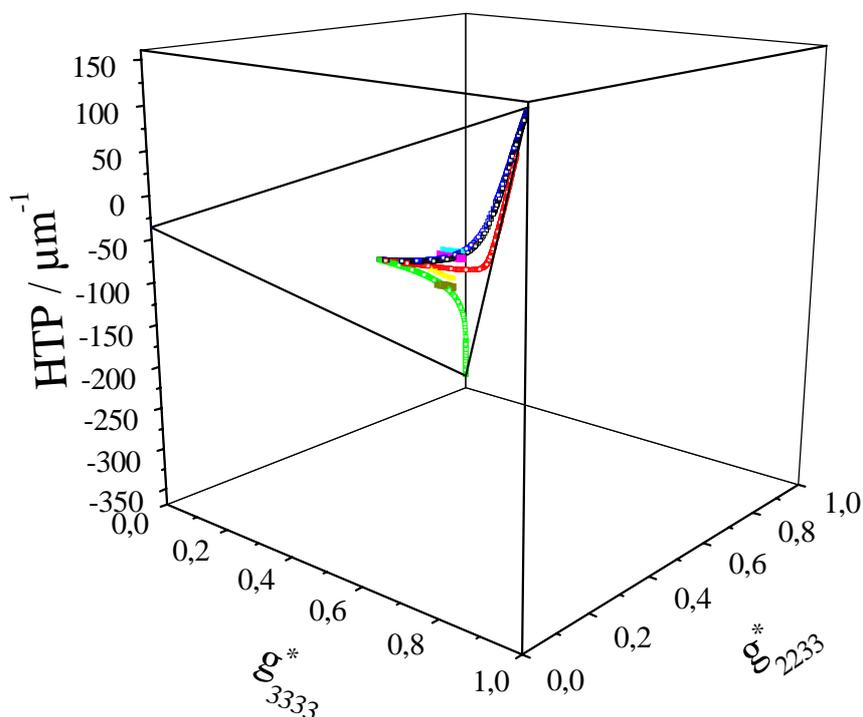


Abb. 129. Darstellung der Ebene, die die Lösung des linearen Gleichungssystems Gl. (63) für die gemeinsame Auswertung von BR-4 - BR-7 in ZLI-1695 in einem gemeinsamen Koordinatensystem, wo die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung ist, darstellt. (HTP (BR-4) (■), HTP (BR-5) (■), HTP (BR-6) (■), HTP (BR-7) (■) und HTP aus $\text{HTP} = A_j + B_j g_{3333}^* + C_j g_{2233}^*$ für $\delta = 1,00$ (○); $\delta = 0,85$ (○); $\delta = 1,20$ (○) und $\delta = 0,95$ (○), W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) siehe Tab. 84).

Nimmt man zusätzlich an, daß die Helizität des Binaphthylgrundkörpers bei den verbrückten Binaphthyle BR-4 - BR-7 gleich ist, und daher die unterschiedlichen HTP-Werte dieser Verbindungen in ZLI-1695 auf die unterschiedliche Ordnung des Binaphthylgrundkörpers im Flüssigkristall zurückzuführen sind, dann kann die HTP dieser Verbindungen mit einem Chiralitätswechselwirkungstensor beschrieben werden. Dazu ist es notwendig, den Chiralitätswechselwirkungstensor auf ein gemeinsames Koordinatensystem zu beziehen. Wie im Fall des Circular dichroismustensors wurden 2 Koordinatensysteme ausgewählt (siehe 6.5 und 6.7.4.5). In einem Koordinatensystem ist die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung und im anderen Koordinatensystem ist die x_3^* -Achse parallel zu C_2 -Achse der Binaphthyle. Das Ergebnis der Auswertungen ist fast gleich, die W_{33}^* - und W_{22}^* -Koordinaten tauschen beim Übergang von einem Koordinatensystem zum anderen ihre Bezugsachse und damit ihren Wert (Tab. 84 und 85). Berechnet man mit der obigen Annahme einen gemeinsamen Chiralitätswechselwirkungstensor für die Binaphthyle BR-4 - BR-7 (Tab. 84), so erhält man bezogen auf das Koordinatensystem, in dem die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung ist, eine W_{22}^* -Koordinate, die den vom Betrag her größten Wert aufweist ($\overline{W}_{22}^* = -353 \mu\text{m}^{-1}$), der größer ist als der Betrag der entsprechenden Koordinate, wenn man die Verbindungen einzeln auswertet ($\overline{W}_{22}^* = -206 \mu\text{m}^{-1}$). Auch die W_{33}^* -Koordinate, die den vom Betrag her zweitgrößten Wert aufweist ($\overline{W}_{33}^* = 151 \mu\text{m}^{-1}$), ist größer als die entsprechende Koordinate aus den Einzelauswertungen ($\overline{W}_{33}^* = -4 \mu\text{m}^{-1}$). Das Ergebnis der gemeinsamen Auswertung ist in Abb. 128 und 129 graphisch dargestellt. Es ist zu sehen, daß es stark von der Blickrichtung auf die Ebene abhängt, wie man die Punkte sieht. Aus diesen Darstellungen ist es schwer, die Qualität der Anpassung zu erkennen. Die Auswertung ohne Verbindung BR-6, bzw. ohne die Verbindungen BR-4 und BR-6, hat nur einen größeren Einfluß auf die kleine Tensorkoordinate W_{11}^* , die im erst genannten Fall ihr Vorzeichen wechselt und im zweiten Fall ihren Wert in etwa halbiert. Die Koordinaten W_{33}^* und W_{22}^* bleiben nahezu unverändert. Die Spur des Tensors liegt in allen in Tab. 84 betrachteten Fällen in der gleichen Größenordnung wie in [8]. Betrachtet man die Orientierung der Ebenen, die für die jeweilige Auswertung die Lösungen der Gleichungssysteme Gl. (63) darstellen, anhand ihrer Normalenvektoren, so stellt man fest, daß sich die Orientierungen der Ebenen im Raum sich sowohl bei der getrennten Auswertung von BR-4 - BR-7 als auch bei den gemeinsamen Auswertungen z.T. deutlich unterscheiden.

Tab. 84. Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) der Binaphthyle BR-4 - BR-7 in ZLI-1695 unter der Annahme, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor im betrachteten Temperaturintervall (ca. $T^* = 0,89 - 0,98$) temperaturunabhängig ist, die Spur des Tensors W sowie die Koordinaten der Normalenvektoren n_i der Ebenen (Gl. (66)), die die Lösung des Gleichungssystems Gl. (63) darstellen. Ein Kreuz bei $x_3^* \parallel \text{Na-Na}$ bedeutet, daß die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung ist, ein Kreuz bei $x_3^* \parallel C_2$, daß die x_3^* -Achse parallel zu C_2 -Achse der Binaphthyle ist.

Verbindung	$x_3^* \parallel$ Na-Na	$x_3^* \parallel C_2$	W / μm^{-1}	W_{11}^* / μm^{-1}	W_{22}^* / μm^{-1}	W_{33}^* / μm^{-1}	n_1	n_2	n_3
BR-1	1		-32,4	34,1	-71,9	5,4	-0,261	-0,965	-0,009
BR-3	2		5,8	-9,8	20,0	-4,4	0,179	0,983	-0,033
BR-4	x		-164,3	-5,8	-195,9	37,5	0,222	-0,975	-0,005
BR-5	x		-164,6	22,0	-237,4	50,8	0,110	-0,994	-0,004
BR-6	x		-188,2	50,2	-63,4	-175,0	-0,893	-0,450	-0,004
BR-7		x	-270,1	-17,2	-36,5	-216,5	-0,995	-0,096	-0,005
BR-5, BR-7	x		-212,7	-14,3	-347,9	149,5	0,441	-0,898	-0,003
BR-4, BR-5, BR-7	x		-176,1	33,1	-357,9	148,7	0,283	-0,959	-0,002
BR-4, BR-5, BR-6, BR-7	x		-233,3	-36,3	-352,1	155,2	0,518	-0,855	-0,003
BR-5, BR-7		x	-213,4	-14,9	148,7	-347,2	-0,897	0,442	-0,003
BR-4, BR-5, BR-7		x	-176,9	32,3	148,4	-357,5	-0,958	0,286	-0,002
BR-4, BR-5, BR-6, BR-7		x	-214,0	-12,3	154,2	-355,9	-0,900	0,436	-0,003

¹ Der Winkel zwischen der x_3^* -Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt 14° , die x_1^* -Achse ist parallel zur C_2 -Achse.

² Der Winkel zwischen der x_3^* -Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt 96° , die x_1^* -Achse ist parallel zur C_2 -Achse.

6.7.5.3 Temperaturabhängige Chiralitätswechselwirkungstensoren

Berechnet man die Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) der verbrückten Binaphthyle BR-4 - BR-7 in ZLI-1695 mit den Werten aus Tab. 80 - 83 nur unter Verwendung von Messungen, die bei gleicher Temperatur T^* erhalten wurden und bestimmt den Chiralitätswechselwirkungstensor aus der Darstellung der HTP verschiedener Verbindungen gegen die Ordnung, so ergeben sich Werte (Tab. 85), die sich deutlich von denen, die mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors berechnet wurden, unterscheiden. Insbesondere sind die Koordinaten des

Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) für jede Temperatur T^* verschieden. D.h. hier liegt eine Auswertung vor, bei der die Annahme, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor temperaturunabhängig ist, nicht erforderlich ist. Je nachdem welche der Verbindungen **BR-4** - **BR-7** man in die Rechnung mit einbezieht, wird der Betrag der Spur des Tensors im Vergleich zur Auswertung mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Tensors um den Faktor 1,6 - 3,4 größer. Außerdem ist im Gegensatz zu den Ergebnissen der Auswertungen mit der Annahme, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor temperaturunabhängig ist, der Betrag der Koordinate W_{11}^* am größten. Der Betrag der Spur des Tensors sowie der Betrag der Koordinate W_{11}^* nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, wohingegen die Beträge der W_{33}^* - und W_{22}^* -Koordinaten kontinuierlich zunehmen.

Wichtig wird der Vergleich der Koordinaten der Normalenvektoren der Ebenen. Zum einen verändern sich diese mit der Temperatur, d.h. die Orientierung der Ebenen im Raum, die die Lösungen der Gleichungssysteme Gl. (63) darstellen, verändert sich mit steigender Temperatur kontinuierlich. Wichtiger ist aber, daß bei dieser Auswertung die Koordinaten n_1 der Normalenvektoren die größten sind, während bei der temperaturunabhängigen Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors die Koordinaten n_2 am größten werden. Der Vergleich der Ergebnisse in Tab. 84 und 85 zeigt, daß die erhaltenen Ebenen fast senkrecht aufeinander stehen. Die Ebenen, die die Ergebnisse aus Tab. 84 darstellen, sind eher parallel zur x,z-Ebene (g_{3333}^* , HTP-Ebene), die Ebenen, die die Ergebnisse aus Tab. 85 darstellen, sind eher parallel zur y,z-Ebene (g_{2233}^* , HTP-Ebene). Das ist ein Widerspruch zur theoretischen Beschreibung der Meßwerte oder ein Widerspruch zur Annahme, daß die Gruppe von Molekülen **BR-4** - **BR-7** gleiche Chiralitätswechselwirkungstensenoren besitzen, - eine Annahme, die auch aus der Auswertung in Kap. 6.7.5.2 folgt.

Die Ergebnisse beider Auswertungen müssen wegen ihrer Widersprüchlichkeit noch einmal im Vergleich diskutiert werden. Eigentlich muß eine der beiden Auswertungen - oder beide - falsch sein.

Tab. 85. Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) der Binaphthyle BR-4 - BR-7 in ZLI-1695 unter der Annahme, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor im betrachteten Temperaturintervall (ca. $T^* = 0,89 - 0,97$) temperaturabhängig ist, die Spur des Tensors W sowie die Koordinaten der Normalenvektoren n_i der Ebenen (Gl. (66)), die die Lösung des Gleichungssystems Gl. (63) darstellen. Ein Kreuz bei $x_3^* \parallel \text{Na-Na}$ bedeutet, daß die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung ist, ein Kreuz bei $x_3^* \parallel C_2$, daß die x_3^* -Achse parallel zu C_2 -Achse der Binaphthyle ist.

BR-X	T^*	$x_3^* \parallel$ Na-Na	$x_3^* \parallel C_2$	W / μm^{-1}	W_{11}^* / μm^{-1}	W_{22}^* / μm^{-1}	W_{33}^* / μm^{-1}	n_1	n_2	n_3
4,5,6,7	0,89	x		-765,6	-709,7	-225,6	169,6	0,876	0,482	-0,001
4,5,6	0,89	x		-1003	-1024	-129,1	150,4	0,795	0,606	-0,001
4,5,7	0,89	x		-419,5	-274,3	-291,7	146,5	0,999	-0,041	-0,002
4,6,7	0,89	x		-756,9	-697,8	-226,3	167,1	0,878	0,479	-0,001
5,6,7	0,89	x		-795,4	-748,7	-222,6	175,8	0,869	0,495	-0,001
4,5,6,7	0,97	x		-356,7	-236,9	-372,5	252,7	0,964	-0,267	-0,002
4,5,6	0,97	x		-319,3	-169,8	-422,8	273,3	0,868	-0,496	-0,002
4,5,7	0,97	x		-384,5	-279,6	-364,4	259,5	0,988	-0,155	-0,002
4,6,7	0,97	x		-357,3	-238,1	-372,8	253,6	0,964	-0,264	-0,002
5,6,7	0,97	x		-354,4	-233,0	-372,3	250,9	0,961	-0,277	-0,002
4,5,6,7	0,89		x	-762,0	-705,1	169,4	-226,3	0,480	0,877	-0,001
4,5,6,7	0,90		x	-690,8	-624,4	172,7	-239,1	0,435	0,900	-0,001
4,5,6,7	0,91		x	-629,7	-554,2	181,3	-256,9	0,375	0,927	-0,001
4,5,6,7	0,92		x	-585,4	-505,8	188,9	-268,5	0,323	0,946	-0,001
4,5,6,7	0,93		x	-531,7	-444,1	197,0	-284,6	0,241	0,970	-0,002
4,5,6,7	0,94		x	-480,1	-381,0	204,0	-302,2	0,135	0,991	-0,002
4,5,6,7	0,95		x	-442,3	-339,7	218,3	-321,0	0,034	0,999	-0,002
4,5,6,7	0,96		x	-398,5	-287,9	232,3	-342,9	-0,105	0,994	-0,002
4,5,6,7	0,97		x	-356,7	-236,9	252,7	-372,5	-0,267	0,964	-0,002

6.7.5.4 Vergleich der Methoden der Auswertung nach 6.7.5.2 und 6.7.5.3 -
temperaturunabhängige und temperaturabhängige Chiralitätswechselwirkungstensoren

Die Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) der verbrückten Binaphthyle BR-4 - BR-7 in ZLI-1695, die unter der Annahme berechnet werden, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor im betrachteten Temperaturintervall temperaturabhängig ist (Tab. 85), unterscheiden sich deutlich von denen, die mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors berechnet werden (Tab. 84). Für die Analyse dieses Ergebnisses ist es sinnvoll, sich auf die Verbindungen BR-4, BR-5 und BR-7 in einem Koordinatensystem, in dem die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-

Bindung ist, zu konzentrieren, da so das besondere Verhalten von BR-6 ausgeklammert wird. Die Wahl eines anderen Koordinatensystems bringt, wie in den vorangegangenen Kapiteln zu sehen ist, keine neuen Informationen.

Stellt man die Ebenen, die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (63) für die gemeinsame Auswertung von BR-4, BR-5 und BR-7 einmal unter der Annahme, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor im betrachteten Temperaturintervall temperaturabhängig ist für die höchste und die niedrigste betrachtete Temperatur und mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors dar, dann ergibt sich die Lage dieser Ebenen so, wie in Abb. 130 zu sehen ist.

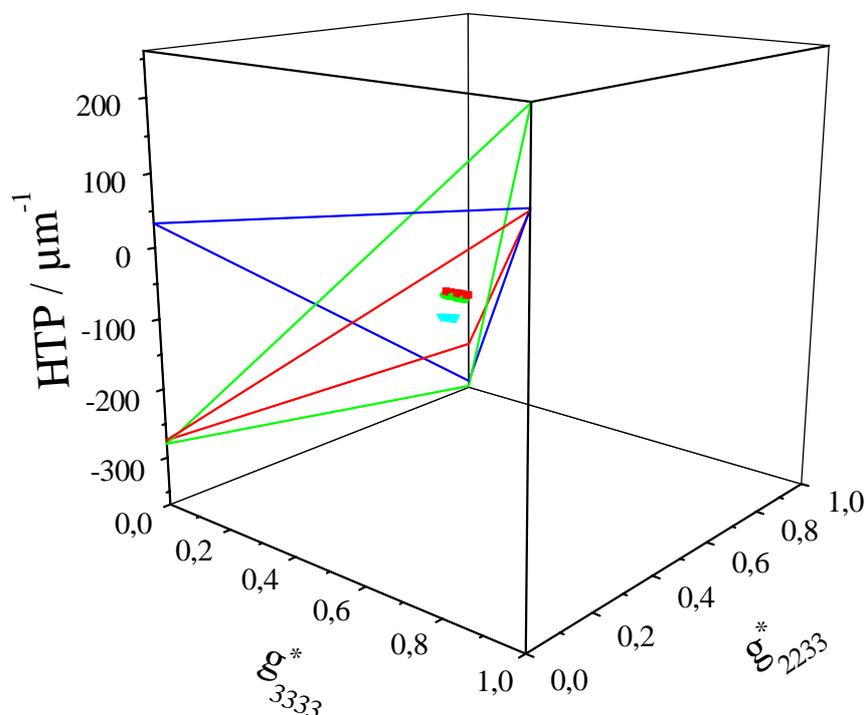


Abb. 130. Darstellung der Ebenen, die die Lösungen der linearen Gleichungssysteme Gl. (63) für die gemeinsame Auswertung von BR-4 (■), BR-5 (●) und BR-7 (▼) einmal unter der Annahme, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor im betrachteten Temperaturintervall temperaturabhängig ist für die höchste und die niedrigste betrachtete Temperatur ($T^* = 0,97$ (—); $T^* = 0,89$ (—)) und mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors (—), sind. In dem gemeinsamen Koordinatensystem ist die x_3^* -Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung (W_{ii}^* ($i = 1,2,3$) siehe Tab. 84 und 85).

Aus der Analyse der Koordinaten der Normalenvektoren der Ebenen ist zu folgern, daß die Ebenen, die man für die beiden Temperaturen aus der temperaturabhängigen Auswertung erhält, annähernd parallel zueinander sind. Aus der Analyse der Koordinaten der Normalenvektoren der Ebenen aus der Annahme eines temperaturunabhängigen

Chiralitätswechselwirkungstensors ist zu sehen, daß die Ebenen, die man aus den verschiedenen Auswertungen von BR-4, BR-5 und BR-7 (Tab. 84) erhält, sich nicht wesentlich unterscheiden, wenn man sich auf ein gemeinsames Koordinatensystem bezieht. Entscheidend ist jedoch, daß die Ebenen, wie im letzten Absatz formuliert, die aus der Annahme eines temperaturabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors erhalten werden, grob betrachtet senkrecht auf der Ebene, die aus der Annahme eines temperaturunabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors erhalten wird, stehen.

Um zu verstehen, warum die Auswertungen nach beiden Methoden zu Ergebnissen führen, die sich widersprechen, d.h. die nicht konsistent sind, kann man von der allgemeinen Gleichung für die HTP

$$\text{HTP} = W_{11}^* + (W_{33}^* - W_{11}^*)g_{3333}^* + (W_{22}^* - W_{11}^*)g_{2233}^* \quad (60)$$

ausgehen. Für einen Chiralitätswechselwirkungstensor, der unabhängig von der Temperatur ist, liegen die Meßwerte in einer Ebene, deren Orientierung durch die Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors bestimmt wird. Läßt man alle möglichen Werte von g_{3333}^* und g_{2233}^* in deren Existenzbereich zu, dann ergeben sich alle Werte der Ebene, die durch das Dreieck in den Abb. 128 oder 129 dargestellt ist. Wenn die Änderung der Koordinaten des Ordnungstensors in der g_{3333}^*, g_{2233}^* -Ebene z.B. durch deren Temperaturabhängigkeit oder durch die Variation von Molekülparametern innerhalb einer Serie von Verbindungen als Kurve festgelegt ist, bestimmen sie die Kurve im Raum, auf der die Meßwerte liegen. Gibt man gemäß einer Parameterdarstellung von $g_{3333}^*(T^*)$ und $g_{2233}^*(T^*)$ die Koordinaten des Ordnungstensors als Funktion von T^* vor, wie in Abb. 128 oder 129, dann ergibt sich die Kurve $\text{HTP}(T^*)$, die in einer Ebene liegt. Diesen Sachverhalt kann man nutzen, um zu überprüfen, ob die Chiralitätswechselwirkungstensen temperaturabhängige Größen sind. Auf diese Temperaturabhängigkeit kann man schließen, wenn die Meßwerte $\{g_{3333}^*, g_{2233}^*, \text{HTP}\}$ keine Ebene beschreiben. Liegen die Werte in einer Ebene, dann kann, muß aber keine Temperaturunabhängigkeit vorliegen. Eine lineare Abhängigkeit der Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors von der Temperatur ist bei dieser Art der Analyse nicht zu erkennen.

Abb. 129 zeigt, daß die Meßpunkte nicht in der aus der Anpassung nach Verfahren 1 erhaltenen Ebene liegen. Die Abweichung der experimentellen HTP-Werte von der Ebene zeigt einen systematischen Verlauf. Die maximale Abweichung beträgt bis zu 15%, in der Regel ist sie kleiner als 10%.

Die Quintessenz aus der hier in kurzer Form dargestellten Analyse ist, daß mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Chiralitätswechselwirkungstensors das Phänomen in seiner Grobstruktur beschrieben wird. Feinstrukturen sind jedoch nicht beschreibbar. Die Annahme, daß alle hier untersuchten Binaphthyle einen gleichen Chiralitätswechselwirkungstensor besitzen, mit Einschränkungen gültig. Die Auswertung scheint immer dann brauchbare Ergebnisse zu liefern, wenn die Variation der Ordnung in Abhängigkeit von T^* groß ist. In Abb. 129 sieht man, daß die Meßpunkte für alle Verbindungen BR-4 - BR-7 systematisch von der Ebene abweichen. Aus der Analyse der Normalenvektoren kann man den Effekt abschätzen. Daraus folgt, daß das zweite Auswertungsverfahren keine guten Ergebnisse liefern kann.

7. Zusammenfassung

Die Ergebnisse von Messungen an chiralen anisotropen Systemen sind entweder nur oder gar nicht oder nur teilweise durch deren Chiralität bestimmt. Um grundsätzlich Meßergebnisse so zu klassifizieren, daß sie entweder nur durch die Chiralität oder nicht durch sie bestimmt sind, bedarf es der Definition des Begriffs einer „Chiralitätsmessung“, die für isotrope Systeme erstmals von Ruch und Schönhofer [7] gegeben wurde. In der vorliegenden Arbeit wird die Definition von Ruch und Schönhofer für Chiralitätsmessungen an chiralen anisotropen Systemen erweitert und begründet. Aus dem tensoriellen Charakter der Chiralitätsmessungen folgt, daß sie anisotrop sind, d.h. bei Messungen entlang verschiedener Richtungen im System verschiedene Meßwerte ergeben. Um eindeutig festzulegen, unter welchen Umständen eine Messung dieser Art einer Chiralitätsmessung entspricht oder von gemischter Symmetrie ist, bedarf es ebenfalls einer neuen Begriffsbildung, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert wird. Wichtig ist, daß bei optischen Messungen mindestens eine C_3 -Symmetrie um die Richtung, entlang der die Messung durchgeführt wird, existiert oder durch mehrere unabhängige Messungen in die Auswertung der Messung eingebracht wird, um eine Chiralitätsmessung zu erhalten. Beispiele dafür geben die in dieser Arbeit diskutierten Messungen des Circular dichroismus anisotroper Phasen (ACD) und auch die Messung der Helical Twisting Power (HTP), das Vermögen eines chiralen Gastmoleküls, eine nematische Wirtsphase zu einer cholesterischen Phase zu verdrillen.

Für ein chirales anisotropes System, das nur Orientierungsfernordnung besitzt, können solche Chiralitätsmessungen wie ACD und HTP durch einen Tensor M_{kl} , gegeben als Verjüngung zweier Tensoren g_{ijkl} , der die Ordnung darstellt, und X_{ij} , der die chirale molekulare Eigenschaft darstellt, beschrieben werden. Für ein uniaxiales System folgt

$$M_{33} = \sum_{i,j} g_{ij33} X_{ij} \quad (86)$$

mit den Koordinaten des Ordnungstensors g_{ij33} und dem Pseudotensor der 2. Stufe X_{ij} , der die molekulare Eigenschaft beschreibt. Im Prinzip kann auch der Ordnungstensor Ursache der Chiralität, d.h. einer pseudoskalaren Eigenschaft M_{33} , sein. Im Rahmen dieser Diskussion sollte nicht unerwähnt bleiben, daß die Gleichung bei vielen Messungen an anisotropen

Systemen, z.B. der Lichtabsorption, ihre Gültigkeit hat. Bei achiralen Meßgrößen sind M_{kl} und X_{ij} Tensoren 2. Stufe.

Es wird im Rahmen dieser wie auch schon in früheren anderen Arbeiten gezeigt, daß aus Chiralitätsmessungen wie ACD ($M_{33} = \Delta\epsilon^A$) und HTP ($M_{33} = \text{HTP}$) wichtige Strukturinformationen erhalten werden können. Gemäß Gl. (86) kann man sich für die Analyse der beiden Phänomene zwei Stufen der Komplexität vorstellen, nämlich, daß man die Messungen ohne oder mit Kenntnis von Ordnungsstrukturen auswertet. Als Beispiele dafür werden in dieser Arbeit TADDOL- [28] und Binaphthyl-Gast/Wirtssysteme [8, 23] untersucht.

Auch ohne die Kenntnis von Ordnungstensoren ist es möglich, mit Hilfe der ACD-Spektroskopie bei TADDOLen, die je vier 1- oder 2-Naphthylgruppen tragen und sich durch die Substitution im Acetalbereich unterscheiden, Rückschlüsse auf die Stellung dieser vier Naphthylgruppen im Flüssigkristall zu ziehen, was für die Diskussion der z.T. außergewöhnlich großen HTP dieser Verbindungen [28] von großem Wert ist. Bei den hier untersuchten übergangsmetallverbrückten 1,1'-Binaphthylen **BR-8** - **BR-10** kann die Diskussion auch nicht über ein halb-qualitatives Niveau hinausgehen. Diese Untersuchungen zeigen, daß aus den HTP-Messungen dieser Verbindungen ohne Ordnungstensoren und ohne Anisotropiegradmessungen keine nützlichen Schlüsse für ein Struktur/Wirkungsmodell gezogen werden können. Man kann nur unter Annahmen, die aus der Röntgenstrukturanalyse von **BR-10** kommen, vermuten, daß die Ergebnisse für diese Verbindungen in das für die anderen Binaphthyle bestehende Konzept eingeordnet werden können. Bei dem verbrückten Binaphthyl **BR-11** mit 2 Brückenatomen mehr als **BR-4** - **BR-7** kann aus der polarisierten UV-Spektroskopie eine Abschätzung der Orientierung der Orientierungsachse erfolgen. Damit können die Ergebnisse der HTP-Messungen und der ACD-Spektroskopie dieser Verbindung im Kontext mit denen der Binaphthyle **BR-4** - **BR-7** verstanden werden.

Für die Analyse des Circular dichroismus und der HTP der Binaphthyle **BR-1**, **BR-3** und **BR-4** - **BR-7** stehen Strukturdaten und Ordnungstensoren zur Verfügung [27, 8, 23], so daß für diese Verbindungen die Circular dichroismustensoren und die Chiralitätswechselwirkungstensoren erhalten werden konnten. Die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse ist in 3 Teilbereiche zu gliedern: die Diskussion des Circular dichroismustensors, die Diskussion des Chiralitätswechselwirkungstensors und - was von besonderem Interesse ist-, die gemeinsamen Schlüsse aus den Circular dichroismus- und Chiralitätswechselwirkungstensoren.

Die Bestimmung der Tensorkoordinaten des Circular dichroismustensors liefert für *BR-1*, *BR-3* und *BR-6* wie auch für die Verbindungen *BR-5* und *BR-7* alleine nur sinnvolle Ergebnisse, wenn man eine „große“ Tensorcoordinate und die Summe der beiden anderen bestimmt. *BR-5* und *BR-7* erlauben unter der Annahme eines gleichen Circular dichroismustensors die Bestimmung der Tensorkoordinaten dieses Tensors mit guter Genauigkeit, denn die Verbindungen *BR-5* und *BR-7* zeigen ein innerhalb des Meßfehlers gleiches CD-Spektrum. Beide Verbindungen können also mit einem gemeinsamen Circular dichroismustensor beschrieben werden. Die unterschiedlichen ACD-Spektren dieser Verbindungen sind auf die unterschiedliche Orientierung der Moleküle und damit der Chromophore im Flüssigkristall zurückzuführen. Die Verbindungen *BR-1*, *BR-3* und *BR-6* haben im Vergleich zu *BR-5* und *BR-7* verschiedene Diederwinkel zwischen den Naphthylgruppen. Die Spektroskopie von *BR-6* kann jedoch trotz des etwas größeren Diederwinkels mit der von *BR-5* und *BR-7* gleich gesetzt werden. *BR-1* und *BR-3* haben eine große Beweglichkeit um die Naphthyl-Naphthyl-Bindung, was sich aus der breiten, flachen Potentialkurve für diesen Freiheitsgrad ergibt. Damit erhält man Konformere fast gleicher Energie aber unterschiedlicher Diederwinkel, deren Konzentrationen sich aus der statistischen Verteilung ergeben. Wichtig und interessant ist hier das Ergebnis, daß das CD-Couplet oder das ACD-Couplet sich nur unwesentlich von dem der verbrückten Binaphthyle unterscheidet. Gemäß der Exziton-Theorie präsentieren sich die Konformere als ein Binaphthyl mit einem mittleren Diederwinkel, der wenig größer ist als der der verbrückten.

Trotz der identischen Gleichungsstruktur (Gl. (86)) für den ACD mit dem Circular dichroismustensor und die HTP mit dem Chiralitätswechselwirkungstensor sind bei der Auswertung und Behandlung der HTP der Binaphthyle *BR-1*, *BR-3* und *BR-4* - *BR-7* mit dem Chiralitätswechselwirkungstensor Besonderheiten zu beachten. Dieser Tensor ist keine reine molekulare Größe, er enthält Wechselwirkungen des Gastmoleküls mit der Wirtsphase. Wobei die Wirtsphase nicht indirekt über eine Lösungsmittelabhängigkeit, sondern direkt als Phaseneigenschaft eingeht. Die Abhängigkeit von der Art der Wirtsphase kann auch nicht durch phänomenologische Konstanten, z.B. aus der Meanfield-Theorie, korrigiert werden, denn für HTP dieser Verbindungen gemessen in einem anderen Flüssigkristall, K-15, ergibt sich, daß sich die HTP vom einem Flüssigkristall zu anderen nicht um einen konstanten Faktor ändert. Das sollte aber der Fall sein, wenn entsprechend der Oseen-Zöcher-Frank-Energie [68] die Verdrillung durch das Verhältnis k_2/k_{22} bestimmt wird, und k_2 , das die Triebkraft für die chirale Induktion beschreibt, eine andere Abhängigkeit vom

Ordnungszustand besitzt als k_{22} , die Elastizitätskonstante der Verdrillung. Diese Gegebenheiten erschweren die Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors. Daher mußte der Chiralitätswechselwirkungstensor über zwei Näherungen bestimmt werden. In der einen Näherung wird davon ausgegangen, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor im betrachteten Temperaturintervall temperaturunabhängig ist, d.h. die Temperaturabhängigkeit der HTP nur auf die Temperaturabhängigkeit des Ordnungszustandes der Gastmoleküle zurückzuführen ist. In der zweiten Näherung wird der Chiralitätswechselwirkungstensor ohne diese Annahme bestimmt, wobei aber für eine Bestimmung davon ausgegangen werden muß, daß für alle oder einige der Binaphthyle die chirale Induktion immer auf den gleichen Chiralitätswechselwirkungstensor zurückgeführt werden kann. Im Falle gleicher Helizität des Binaphthylgrundgerüsts (gleiche Diederwinkel) wird postuliert, daß der Chiralitätswechselwirkungstensor gleich ist. Obwohl aus den Ergebnissen der ersten Auswertung für gleiche Molekülstrukturen gleiche Chiralitätswechselwirkungstensenoren haben, führt die zweite Auswertung zu gänzlich verschiedenen Ergebnissen. Der Chiralitätswechselwirkungstensor, der mit dieser Annahme berechnet wurde, besitzt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Diese Widersprüche konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden, da die Zahl der zur Verfügung stehenden Informationen zu gering ist. Interessant ist, daß die Ebene, in der die Meßpunkte $\{g_{3333}^*, g_{2233}^*, \text{HTP}\}$ bei gleicher reduzierter Temperatur liegen, fast senkrecht zu der Ebene steht, die in der ersten Art der Auswertung erhalten wird. Auch eine physikalische Interpretation dieser Ergebnisse gestaltet sich schwierig, so daß für diese Art der Auswertung keine abschließende Bewertung der Ergebnisse bezüglich des Chiralitätswechselwirkungstensors der Binaphthyle vorgenommen werden konnte.

Wichtig ist aber der Befund, daß sowohl für **BR-5** als auch für **BR-7** der gleiche Circular dichroismustensor und der gleiche Chiralitätswechselwirkungstensor erhalten wird, wenn man die plausiblere 1. Näherung zur Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors der Diskussion zugrunde legt. Beide von der Art her sehr unterschiedlichen Phänomene - optische Messungen resp. Wechselwirkungen von Molekülen in einer Phase - können demnach auf ein gleiches Strukturelement zurückgeführt werden. Die Verbindungen **BR-1**, **BR-3** und zeigen aufgrund ihrer zu **BR-4**, **BR-5**, **BR-6** und **BR-7** unterschiedlichen Strukturmerkmalen CD-Spektren, die in ihrer spektralen Lage und der Amplitude des Couplets zu denen **BR-4**, **BR-5**, **BR-6** und **BR-7** ähnlich sind, während bei der HTP ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Dieser Unterschied zeigt, daß die flachen

Potentialkurven bei der Drehung um die Naphthyl-Naphthyl-Bindung beim CD und ACD und bei der HTP zu sehr unterschiedlichen Effekten führen. Dieser Unterschied in den Effekten ist bisher nicht vollständig verstanden. Es ist wahrscheinlich, daß die Mittellung beim Meßprozeß hier die entscheidende Rolle spielt. Während der CD über die Konformeren mit verschiedenen Diederwinkeln mittelt, mittelt die chirale Induktion, deren Meßgröße die HTP ist, über verschieden geordnete Konformere - verschiedene Ordnungstensoren -. In diesem Fall sieht man die Meßgröße als eine über die Ordnung gewichtete molekulare Größe.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Kelvin, Lord (W. Thomson), *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light* (C. J. Clay & Sons, London, 1904). The lectures were given 1884 and 1893.
- [2] R. S. Cahn, Sir C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem.* **78** (1966) 413.
- [3] H.-G. Kuball, R. Memmer and O. Türk, in *Ferroelectrics*, ed. S. Lagerwall and L. Komitov (World Scientific Press, in press 2000).
- [4] E. Ruch, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 49.
- [5] A. Ferrarini and P. L. Nordio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2** (1998) 455.
- [6] T. Galliard, *Starch: Properties and Potential*, (John Wiley, Chichester, 1987).
- [7] E. Ruch and A. Schönhofer, *Theoret. chim. Acta* **19** (1970) 225.
- [8] O. Türk, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1998).
- [9] G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladié, G. P. Spada and R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7318.
- [10] G. Gottarelli, G. P. Spada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **123** (1985) 377.
- [11] G. Gottarelli, G. P. Spada, R. Bartsch, G. Solladié and R. Zimmermann, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 589.
- [12] H. J. Deußen, P. V. Shibaev, R. Vinolur, T. Bjornholm, K. Schaumburg, K. Bechgaard, V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **21** (1996) 327.
- [13] G. Heppke, D. Löttsch and F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **41a** (1986) 1214.
- [14] C. Rosini, L. Franzini, P. Salvadori, G. P. Spada, *J. Org. Chem.* **57** (1992) 6820.
- [15] C. Rosini, I. Rosati, G. P. Spada, *Chirality* **19** (1995) 849.
- [16] A. Ferrarini, G. J. Moro and P. L. Nordio, *Liq. Cryst.* **19** (1995) 397.
- [17] A. Ferrarini, G. J. Moro and P. L. Nordio, *Phys. Rev. E.* **53** (1996) 681.
- [18] L. Feltre, A. Ferrarini, F. Pacchiale and P. L. Nordio, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **290** (1996) 109.
- [19] A. Ferrarini, G. J. Moro and P. L. Nordio, *Mol. Phys.* **87** (1996) 485.
- [20] A. Ferrarini, P. L. Nordio, P. V. Shibaev and V. P. Shibaev, *Liq. Cryst.* **24** (1998) 219.
- [21] I. O. Kalinovskii, V.I. Mastshenko, R. A. Vinikur, N. I. Boiko, P. V. Shibaev, V. P. Shibaev, *Proc. SPIE* **3319** (1998) 113.
- [22] P. V. Shibaev, R. Vinolur, H. J. Deußen, T. Bjornholm, K. Schaumburg, *Proc. SPIE* **3319** (1998) 185.
- [23] E. Dorr, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1999).

- [24] S. F. Mason, *Optical Activity and Chiral Discrimination* (Cambridge University Press, Cambridge, 1982).
- [25] J. Fleischhauer, A. Koslowski, B. Kramer, E. Zobel, G. Bringmann, K. P. Gulden, T. Ortmann, B. Peter, *Z. Naturforsch.* **48b** (1993) 140.
- [26] G. Bringmann, K. P. Gulden, H. Busse, J. Fleischhauer, B. Kramer, E. Zobel, *tetrahedron* **49** (1993) 3305.
- [27] I. Kiese-walter, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1999).
- [28] B. Weiß, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1999).
- [29] H.-G. Kuball, *Liq. Cryst. Today* **9** (1999) 1.
- [30] W. A. Bonner, *Chirality* **12** (2000) 114.
- [31] L. D. Barron, in *New Developments in Molecular Chirality*, ed. P. G. Mezey (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991), p. 1.
- [32] M. V. Hobden, *Nature* **216** (1967) 678.
- [33] H.-G. Kuball, T. Höfer, Chiroptical Spectroscopy, General Theory, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, ed. J. Lindon, G. Tranter, J. Holmes (Academic Press, London, 1999).
- [34] M. A. Osipov, B. T. Pickup and D. A. Dunmur, *Mol. Phys.* **84** (1995) 1193.
- [35] A. Ferrarini, G.J. Moro, L. Nordio and G.R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **77** (1992) 1.
- [36] R. Memmer, H.-G. Kuball and A. Schönhofer, *Liq. Cryst.* **15** (1993) 345.
- [37] R. Memmer, H.-G. Kuball and A. Schönhofer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97** (1993) 1193.
- [38] R. Memmer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998) 1002.
- [39] H.-G. Kuball, T. Höfer, From a chiral Molecule to a chiral anisotropic phase, in *Chirality in Liquid Crystals*, ed. C. Bahr, H.-S. Kitzerow, (Springer, New York, in press 2000).
- [40] A. B. Buda and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6006.
- [41] A. B. Buda, Th. Auf der Heyde and K. Mislow, *Angew. Chem.* **104** (1992) 1012.
- [42] V. E. Kuz'min, I. B. Stel'makh, M. B. Bekker and D. V. Pozigun, *J. Phys. Org. Chem.* **5** (1992) 295.
- [43] V. E. Kuz'min, I. B. Stel'makh, I. V. Yudanova, D. V. Pozigun and M. B. Bekker, *J. Phys. Org. Chem.* **5** (1992) 299.
- [44] L. A. Kutulya, V. E. Kuz'min, I. B. Stel'makh, T. V. Handrimailova and P. P. Shtifanyuk, *J. Phys. Org. Chem.* **5** (1992) 308.

- [45] P. G. Mezey, *New Developments in Molecular Chirality*, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991).
- [46] P. G. Mezey, *Int. J. Quant. Chem.* **63** (1997) 105.
- [47] P. G. Mezey, in *Mathematical Modeling in Chemistry*, ed. P. G. Mezey (VCH, Weinheim, 1991), p. 39.
- [48] H. Zabrodski and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 462.
- [49] H.-G. Kuball, T. Höfer, Chiroptical Spectroscopy, Oriented Molecules and Anisotropic Systems, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, ed. J. Lindon, G. Tranter, J. Holmes (Academic Press, London, 1999).
- [50] H.-G. Kuball, T. Höfer, Circular Dichroism of Oriented Molecules, in *Circular Dichroism. Principles and Applications, Second Edition*, ed. K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody (John Wiley, New York, 2000).
- [51] H.-G. Kuball, T. Karstens and A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **12** (1976) 1.
- [52] H.-G. Kuball, J. Altschuh and A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **43** (1979) 67.
- [53] K. Nakanishi, N. Berova and R. W. Woody, *Circular Dichroism - Principles and Applications, Second Edition*, (John Wiley, New York, 2000).
- [54] K. Nakanishi, N. Berova and R. W. Woody, *Circular Dichroism - Principles and Applications*, (VCH Publishers Inc., New York, 1994).
- [55] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **91** (1979) 380.
- [56] G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit* **16** (1982) 160.
- [57] G. Snatzke and F. Snatzke, in *Analytiker Taschenbuch*, Band 1, eds. H. Kienitz, R. Bock, W. Fresenius, W. Huber and G. Tölg (Springer-Verlag, Berlin, 1980), p. 217.
- [58] J. A. Schellman, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 55.
- [59] J. K. Gawronski, *Tetrahedron* **38** (1982) 3.
- [60] J. K. Gawronski, in *The Chemistry of Enones*, eds. S. Patai and Z. Rapport (John Wiley & Sons Ltd, New York, 1989) p.55.
- [61] S. F. Mason, *Quart. Rev.* **17** (1963) 20.
- [62] N. Harada, in *Circular Dichroism - Principles and Applications*, eds. K. Nakanishi, N. Berova and R. W. Woody (VCH Publishers Inc., New York, 1994), p. 335 and p. 361.
- [63] N. Harada and K. Nakanishi, *Circular dichroic spectroscopy - Exciton coupling in organic stereochemistry* (University Science Books, Millvalley, 1983).
- [64] Frelek, W. J. Szczepek, H. P. Weiß, G. J. Reiß, W. Frank, J. Brechtel, B. Schultheis and H.-G. Kuball, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7010.

-
- [65] H.-G. Kuball, Th. Müller, H. Brüning, and A. Schönhofer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **261** (1995) 205.
- [66] H.-G. Kuball, H. Brüning, Th. Müller, O. Türk, and A. Schönhofer, *J. Mat. Chem.* **5**, 2167 (1995).
- [67] H.-G. Kuball and H. Brüning, *Chirality* **9** (1997) 406.
- [68] P.G. de Gennes and J. Prost, in *The Physics of Liquid Crystals 2nd Edition*, (Clarendon Press, Oxford, 1995), p. 284.
- [69] J.-X. Guo and D.G. Gray, *Liq. Cryst.* **18** (1995) 571.
- [70] K.J. Mainusch and H. Stegemeyer, *Z. Phys. Chem. NF* **77** (1972) 210.
- [71] B. Schultheis, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1997).
- [72] J. Brechtel, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1998).
- [73] H. Brüning, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1998).
- [74] G.R. Luckhurst, C. Zannoni, P.L. Nordio and U. Segre, *Mol. Phys.* **30** (1975) 1345.
- [75] H.-G. Kuball, A. Schönhofer, in *Polarized Spectroscopy of Ordered Systems*; eds. B. Samori and E. W. Thulstrup, Nato ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences 242 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988), p. 391.
- [76] E. Fechter-Rink, *Dissertation*, (Universität Kaiserslautern, 1989).
- [77] H.-G. Kuball, T. Höfer, *Chirality* **12** (2000) 278.
- [78] F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, E. Nishioka, K. Yanagi, K. Moriguchi, *Organometallics* **12** (1993) 4188.
- [79] S. Ashish, M. Srivastava, *Regression Analysis - Theory, Methods, and Applications*, (Springer, New York, 1990).
- [80] W. H. Press, S. A. Tenkolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran, Second Edition*, (Cambridge University Press, 1994).
- [81] I. Tinoco, *Adv. Chem. Phys.* **4** (1962) 113.
- [82] D. Baumann, C. Killet, S. E. Boiadjiev, D. A. Lightner, A. Schönhofer, H.-G. Kuball, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 11546.
- [83] J. D. Byers, J. M. Hicks, *Chem. Phys. Lett.* **231** (1994) 216.

Publikationen

Beiträge in Zeitschriften und Büchern

Chirality and Circular Dichroism of Oriented Molecules and Anisotropic Phases, H.-G. Kuball and T. Höfer, *Chirality*, 12, 2000, 278-286.

From a Chiral Molecule to a Chiral Anisotropic Phase, H.-G. Kuball and T. Höfer, in *Chirality in Liquid Crystals*, Series on "Partially Ordered Systems" edited by Ch. Bahr and H.-S. Kitzerow, Springer, New York, in press 2000.

Circular Dichroism of Oriented Molecules, H.-G. Kuball and T. Höfer, in *Circular Dichroism: Principles and Application for Biologists*, Second Edition edited by K. Nakanishi, N. Berova, W. Woody, John Wiley, New York, 2000.

Chiroptical Spectroscopy - General Theory, H.-G. Kuball, T. Höfer, and S. Kiewewalter, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* edited by J. Lindon, G. Tranter, and J. Holmes, Academic Press, London, 1999.

Chiroptical Spectroscopy - Oriented Molecules and Anisotropic Phases, H.-G. Kuball and T. Höfer, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* edited by J. Lindon, G. Tranter, and J. Holmes, Academic Press, London, 1999.

Poster und Tagungsbandbeiträge

Chiral Anisotropic Phases and the Induction of Chiral Nematics, H.-G. Kuball, and T. Höfer, Poster at the 19th International Liquid Crystal Conference, Sendai, Japan, 24 - 28 July 2000, accepted.

The Helical Twisting Power and the Anisotropic Circular Dichroism as Chirality Measurements in Anisotropic Phases, T. Höfer, and H.-G. Kuball, Poster at the 29th Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, Germany, 22 - 24 March 2000.

The Anisotropy of the Circular Dichroism, T. Höfer, I. Kiewewalter, H. Schulze, S. Grande, and H.-G. Kuball, Poster at the 7th International Conference on Circular Dichroism, Mierki, Poland, 25 - 29 August 1999.

Die Anisotropie des Circular dichroismus, T. Höfer, I. Kiewewalter, H. Schulze, S. Grande, and H.-G. Kuball, Poster at the Bunsentagung 1999, Dortmund, Germany, 13 - 15 May 1999.

The Basic Principles of Circular Dichroism and Polarized Spectroscopy, H.-G. Kuball, T. Höfer, and S. Kiewewalter, in *Book of Abstracts of the 10th International Symposium on Chiral Discrimination (Workshop)* Vienna, 30. Aug. - 5. Sept. 1998.

CD spectroscopy of oriented molecules: ACD spectroscopy - Additional information for sector or helicity rules -, T. Höfer, J. Brechtel, M. Klasen, S. Kiewewalter, and H.-G. Kuball, Poster at the Polish-German Workshop on Stereoselective Transformations of Carbohydrates and other Natural Products and Selected Problems of NMR and CD Spectroscopy, Stare Jablonki, Poland, 30 May - 3 June 1998.

The Circular Dichroism Tensor of Δ^4 -3-Ketosteroids, J. Brechtel, T. Höfer, M. Klasen, B. Schultheis, J. Frelek, M. Masnyk, H.-G. Kuball, Poster at the 6th International Conference on Circular Dichroism: Molecular Chirality in Chemistry and Life Science, Pisa, Italy, 21-24 September 1997.

Dank

Mein Dank gilt:

Allen „Ehemaligen“, die ihre Daten hinterlassen haben, besonders denen, die mir ihre Daten nicht als Chaos hinterlassen haben: Herrn Dr. J. Brechtel für seine große Menge wohl sortierter und leicht zuordenbarer Steroid-Daten, Herrn Dr. H. Brüning für die Erklärung seines Archivierungssystems, in dem man alles findet, obwohl sein Thema damals so gar nicht meines war, Frau Dr. I. Kiesewalter für die Mühe, ihre Daten am Ende (für mich?) noch mal zu sortieren. Danke, Ihr habt mir viel Zeit und Mühe erspart!

Herrn Dr. H. Schulze für die vielen Diskussionen aus der Welt der Bits und Bytes, seine prompte Umsetzung der sich daraus ergebenden Ideen, für alles was ich von ihm lernen durfte und natürlich fürs Kaffee trinken.

Herrn M. Reich für die vielen UV- und CD-Messungen und auf die letzten Tage auch HTP-Messungen, die er durchgeführt und mit wachem Auge begleitet hat, und für seinen unermüdlichen Einsatz, den Zahn der Zeit aufzuhalten. Danke für die vielen Ergebnisse, die ich ohne Sie nicht mehr erhalten hätte!

Frau G. Hieb für ihre Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft bei den vielen technischen Details von Veröffentlichungen und Vorträgen.

Meinen Forschungspraktikanten Herrn C. Klein und Frau N. Ermel für ihre selbständige und engagierte Mitarbeit.

Unseren „guten Geistern“ Frau I. Krull und Herrn H.-P. Mayer für die vielen kleinen Dinge des Alltags.

Natürlich Herrn Dr. H. Brüning für unsere Bürogemeinschaft.

Sowie den Kaffeezimmerresidenten vom AK Eisenbrand für die Aufrechterhaltung meiner sozialen Kontakte.

Stefan danke ich dafür, daß er auch von Mainz aus immer für mich da ist, sei es fachlich oder menschlich. Wir haben während unserer Promotionszeit oft das beste daraus gemacht. Ich vermisse unsere kulinarischen Ausflüge. Ich danke Dir einfach für alles, Du weißt schon!

Volker danke ich für seine unschätzbare unermüdliche Unterstützung, seine unendliche Liebe und dafür, daß er mich erträgt.

Ohne die bedingungslose Unterstützung meiner Familie und meiner Freunde, die immer an mich glauben, hätte ich es nicht geschafft. Vielen Dank für alles, ich liebe Euch!

Lebenslauf

Zur Person

Name Tatiana Höfer
Geburtsdatum 20.01.1972
Geburtsort Mannheim
Familienstand verheiratet
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

08/1978 – 06/1982 Grundschule Schillerschule in Ludwigshafen-Oggersheim
08/1982 – 06/1991 Geschwister-Scholl-Gymnasium in Ludwigshafen
08.06.1991 Abitur

Hochschulstudium

10/1991 – 01/1997 Studium an der Universität Kaiserslautern im Studiengang Diplom-
Chemie
08.10.1993 Diplomvorprüfung
11/1994 – 03/1995 Forschungspraktikum im Rahmen des Praktikums Organische Chemie
II (2.Teil) an der Università degli Studi di Catania, Dipartimento
Scienze Chimiche, Italien
15.01.1997 Diplomhauptprüfung
seit 01/1997 Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. H.-G. Kuball, Physikalische
Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

Tätigkeit während des Hochschulstudiums

10/1996 - 12/1997 wissenschaftliche Hilfskraft
seit 01/1998 wissenschaftliche Mitarbeiterin