TADDOLe als chirale Dotierstoffe in nematischen Phasen

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

D 386

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Bernhard Weiß

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.09.1999

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

Kaiserslautern 1999

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

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.09.1999

Promotionskommission:

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

Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvollen Diskussionen während der Durchführung.

Inhalt

1. Einleitung **1**

2. Problemstellung **4**

3. Theoretische Grundlagen **7**

3.1 Flüssige Kristalle 7

3.1.1 Die nematische Phase und ihre Ordnungszustände 9

3.1.2 Die cholesterische Phase 15

3.1.3 Die Helical Twisting Power (HTP) und Modelle zur chiralen Induktion 18

3.1.3.1 Das Modell von Nordio 20

3.1.3.2 Die Arbeiten von Kuball 22

3.2 UV-Spektroskopie anisotroper Phasen 25

3.3 CD-Spektroskopie in anisotropen Systemen 31

3.4 Exzitontheorie 33

4. Experimenteller Teil **37**

4.1 Geräte, Meßzellen und Meßmethoden 37

4.2 Dotierstoffe und Flüssigkristalle 51

4.3 Geometrien von TADDOLen 58

4.4 Reinigung von TADDOLen 63

5. Ergebnisse **66**

5.1 Helical Twisting Power (HTP) der chiralen Dotierstoffe in den Flüssigkristallen ZLI-1695 und K15 66

5.2 Bestimmung des achiralen Anteils der HTP in Cholesterylchlorid/Cholestryllaurat 77

5.2.1 Ergebnisse der Cano-Messungen 77

5.2.2 Ergebnisse der Streulichtmessungen 90

5.2.3 Berücksichtigung des CC/CL-Verhältnisses der Wirtsphase 93

5.2.4 Korrigierte Klärpunkte der Streulichtmessungen 95

5.2.5 Konzentrationsabhängigkeit der korrigierten nematischen Temperaturen 96

5.2.6 Abhängigkeit der inversen Ganghöhe p^{-1} von der Dotierstoffkonzentration 102
5.2.7 Berechnung der AHTP und der HTP 106
5.2.8 Temperaturabhängigkeit der AHTP und der HTP 106
5.2.9 Berechnung des Fehlers der HTP und der AHTP 111
5.2.10 Nachweis der AHTP und der HTP von 1-(2-Naphthyl)ethanol in CC/CL 114
5.3 Temperaturabhängige UV- und CD-Spektren von TADDOLen in Acetonitril 116
5.4 UV- und CD-Spektren von TADDOLen in Acetonitril 139
5.5 UV- und CD-Spektren in ZLI-1695, Anisotropiegrade und ACD-Spektren 161
5.6 Berechnung von UV- und CD-Spektren mittels der Exziton-Theorie 178

6. Diskussion **189**
6.1 Empirische Regeln zur Vorhersage des Absolutwertes und des Vorzeichens der HTP von TADDOLen 189
6.2 Diskussion der Spektroskopie der TADDOLe 201
6.3 Zusammenhang zwischen experimentellen Befunden bei der HTP auf der einen Seite sowie der Spektroskopie und weitern Untersuchungen auf der anderen Seite 210
6.4 Bestimmung des Chiralitätswechelwirkungstensors unter Verwendung der Ordnung aus Messungen des Anisotropiegrades, ^{2}H-NMR-Spektren und ^{13}C-NMR-Spektren 211

7. Zusammenfassung **213**

8. Literaturverzeichnis **215**

9. Anhang **223**
9.1 Synthese von 1S,7S-9,9-dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetra(2-naphthyl)-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo[5.3.0]-decan (S,S-**4**) 223
9.2 Kristallstrukturdaten der Verbindungen S,S-**4**, R,R-**13**, R,R-**46** 224

Veröffentlichungen während der Promotion

[1] F. Meyer (BASF), K. Siemensmeyer (BASF), H.-G. Kuball, B. Weiß, D. Seebach, Chirale Verbindungen, Deutsche Patentanmeldung 196 11 101.3-O.Z. 0050/46706, **1996**; DF, 19611101 A1 (25.9.**1997**).

[2] H.-G. Kuball, B. Weiß, A. K. Beck, D. Seebach, Helv. Chim. Acta **1997**, 80, 2507.

[3] H.-G. Kuball, R. Kolling, H. Brüning, B. Weiß, Liquid Crystals: Physics, Technology and Applications, Proceedings of SPIE **1998**, 3318, 53.

[4] Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer in the Formation of Induced Cholesteric Phases, H.-G. Kuball, H. Brüning, B. Weiß, 16th International Liquid Crystal Conference 24.-28. Juni **1996**, Kent, Ohio, USA.

[5] Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer in the Formation of Induced Cholesteric Phases , H.-G. Kuball, H. Brüning, B. Weiß, 25. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 27-29. März **1996**, Vortrag 20.

[6] Helical Twisting Power and Chirality Observations - The Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer on a Liquid Crystal Phase -, H.-G. Kuball, H. Brüning, B. Weiß, R. Kolling, European Conference on Liquid Crystals in Zakopane (Polen) 3.-8. März **1997**, Vortrag 20.

[7] CD-, ACD- und UV-Spektroskopie von TADDOLen, H.-G. Kuball, B. Weiß, Bunsentagung, 21.-23. Mai **1998**, Münster, Poster 108.

[8] Helical Twisting Power, CD-, and CD of oriented molecules of TADDOLs, B. Weiß, E. Dorr and H.-G. Kuball, Polish-German Workshop 30. Mai-03. Juni **1998**, Stare Jablonki, Polen, Tagungsband S. 40.

Dank

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn A.K. Beck, Arbeitskreis Prof. Seebach an der ETH Zürich, für viele wertvolle Diskussionen sowie die Bereitstellung und Synthese der meisten in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen,

Herrn M. Reich für die vielen mit großer Sorgfalt durchgeführten UV- und CD-Messungen,

Herrn E. Dorr für die Überlassung des Programms zur Berechnung von UV- und CD-Spektren mittels der Exziton-Theorie,

dem Arbeitskreis Prof. Frank für die Anfertigung einiger Kristallstrukturanalysen,

Herrn Dr. H. Schultze für die Erstellung zahlreicher Auswertungsprogramme,

Frau A. Memmer für die Durchführung von HPLC-Analysen

sowie allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname:	Weiß, Bernhard
Geburtsdatum:	21.01.1969
Geburtsort:	Bonn
Familienstand:	ledig

Schulische und Berufliche Ausbildungsabschlüsse

1975-1979	Grundschule Linz am Rhein
1979-1988	Staatliches Martinus-Gymnasium Linz am Rhein
07/1988-09/1989	Grundwehrdienst: Truppenfernmeldesoldat bei der Feldartillerie
10/1989-09/1994	Chemiestudium an der Universität Kaiserslautern
21.10.1991	Vordiplom Erhalt des 1. Förderpreises für den Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern für das beste Vordiplom gestiftet von der Procter & Gamble GmbH
05.09.1994	Diplom Erhalt des 1. Preises der Steinhofer-Stiftung für das beste Diplom 1994 in Chemie an der Universität Kaiserslautern

Berufliche Entwicklung

10/1994-09/1999	Promotion in der Physikalischen Chemie der Universität Kaiserslautern
10/1994-09/1998	Wissenschaftliche Hilfskraft in der Physikalischen Chemie der Universität Kaiserslautern

10/1998-09/1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Physikalischen Chemie der Universität Kaiserslautern
07/1995-06/1998	Stipendiat des Cusanuswerks in der Graduiertenförderung
07/1998-09/1999	Stipendiat im Graduiertenkolleg Biotechnologie

1. Einleitung

Seit Pasteurs Entdeckungen vor eineinhalb Jahrhunderten spielt in der Chemie und Biochemie die Chiralität eine zentrale Rolle. Hier ist die Chiralität bis in die Gegenwart mit der mikroskopischen Anordnung von Molekülen und Ionen in Kristallen und Atomen in Molekülen verknüpft worden. Chiralität ist jedoch eine allgemeine Eigenschaft von Gegenständen resp. geometrischen Objekten. Lord Kelvin [1-1] definierte als erster den Begriff Chiralität. Lassen sich Bild und Spiegelbild eines Körpers durch Translation und Rotation nicht zur Deckung bringen, so ist dieser Körper chiral. Jede geometrische Form und somit jedes Molekül ist entweder chiral oder achiral. Somit können alle Moleküle in zwei disjunkte Klassen eingeteilt werden. Heute redet man von achiralen Molekülen, wenn diese ein Symmetrieelement zweiter Art also eine Drehspiegelachse besitzen. Spezialfälle der Drehspiegelachse sind die Inversion und die Spiegelebene.

Die Natur bietet viele Beispiele, in denen verdeutlicht wird, daß die Chiralität von Molekülen eine herausragende Rolle einnimmt. So schmeckt die S-Form des Asparagins bitter, während die R-Form desselben Moleküls süß schmeckt. Für eine unterschiedliche Wirkung bei der Geruchsempfindung ist das Limonen zu nennen. Hier verbreitet die S-Form Zitronenduft während die R-Form Orangenduft hat. Es sind auch wichtige Unterschiede bezüglich der physiologischen Wirkung bekannt. So wirken die (+)-Benz[a]pyren-Metabolite carcinogen, während die (-)-Form nicht krebserregend ist. Ein weiteres Beispiel für physiologische Wirkung ist das Contergan. Während hier die S-Form stark teratogen wirkt, führt die R-Form nicht zu Mißbildungen.

Chiralitätsuntersuchungen, d. h. Bestimmung der absoluten Konfiguration, basieren auf verschiedenen Methoden. Neben der aufwendigen Röntgenstrukturanalyse existieren chiroptische Methoden. Dies sind spektroskopische Methoden wie Zirkulardichroismusspektroskopie (Bestimmung der Differenz zwischen den Absorptionskoeffizienten von linkszirkular- und rechtszirkular polarisiertem Licht) oder die Bestimmung der Rotationsdispersion, die für die beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung in isotropen Phasen jeweils Meßwerte von gleicher Größe aber mit entgegengesetztem Vorzeichen liefern.

Eine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration könnte auf der Verwendung von Flüssigkristallen basieren.

Der Begriff flüssiger Kristall kennzeichnet einen Aggregatzustand, der zwischen dem des Kristalls und der Flüssigkeit liegt. Man kann beobachten, daß eine Substanz in flüssigkristallinem Zustand eine Positions- und oder Fernordnung besitzt und trotzdem noch einen gewissen Grad an Flüssigkeitscharakter besitzt.

Das Phänomen der thermotropen Flüssigkristalle ist mit den Beobachtungen des Botanikers F. Reinitzer [1-2, 3] und O. Lehmanns [1-4] bekannt geworden. F. Reinitzer entdeckte 1888 das ungewöhnliche Schmelzverhalten an Cholesterylbenzoat. Er sprach von zwei Schmelzpunkten. Bei 145°C berichtete er von einem Übergang des Feststoffes in eine trübe Flüssigkeit, die bei 178.5 °C klar und durchsichtig wurde. O. Lehmann bezeichnete als erster solche Zwischenphasen als flüssigen Kristall. Dieser Begriff hat sich bis heute erhalten.

Der französische Mineraloge G. Friedel [1-5] sprach als erster von Mesophasen. Auf ihn geht auch die Unterteilung der thermotropen Flüssigkristalle in nematisch, cholesterisch und smektisch zurück. Diese Nomenklatur zur Unterscheidung der Flüssigkristallphasen ist mittlerweile durch das Auffinden einer Vielzahl neuer Phasen, wie beispielsweise einer Reihe unterschiedlicher smektischer Phasen [1-6], den thermotropen nematisch biaxialen Phasen [1-7, 8] und den diskotischen Phasen [1-9, 10] ergänzt worden. Die thermotropen biaxialen nematischen Phasen wurden mit Hilfe von Konoskopie z. B. für einen Kupfer-Komplex nachgewiesen, der sowohl stäbchenförmige als auch scheibenförmige Anteile besitzt. Es bestehen jedoch auch Zweifel an der Existenz von biaxial nematischen Phasen [1-11]

1969 gelang mit der Synthese von MBBA (4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin) ein wichtiger Schritt in den Bemühungen, die Flüssigkristalle technisch anzuwenden [1-12]. Man hatte einen bei Raumtemperatur flüssigkristallinen Stoff zur Verfügung.

1974 wurden Displays, die auf der TN-Anordnung beruhen, gebaut [1-13]. TN steht für "Twisted Nematic".

Flüssige Kristalle werden auch z. B. als biologische Modellsysteme, zur Temperaturmessung und als anisotrope Lösungsmittel verwendet [1-14].

Die Überführung achiraler in chirale Mesophasen ist auch für technische Anwendungen wie bei der Herstellung von bestimmten Polymeren, Druckverfahren und Farbstoffen von Bedeutung [1-15, 16-19].

Nematische Flüssigkristalle werden von chiralen Verbindungen bereits mit sehr niedrigen Konzentrationen in cholesterische Flüssigkristalle umgewandelt (chirale Induktion). Dabei wird mit den beiden optischen Antipoden der chiralen Verbindung bei gleichen Bedingungen eine cholesterische Phase mit einer rechts- resp. eine linksspiralige Anordnung erzeugt.

Die Größe der Helizität (Ganghöhe) hängt von der Konzentration ab. Der Proportionalitätsfaktor wird Helical Twisting Power (HTP) genannt. Die HTP und der Zirkulardichroismus (CD) sind Chiralitätsbeobachtungen. Während in der CD-Spekroskopie Regeln entwickelt wurden, die das Vorzeichen des CD mit der absoluten Konfiguration des Moleküls korrelieren, gibt es bis heute keine allgemeingültigen Regeln, die das Vorzeichen der HTP mit der absoluten Konfiguration und Parametern der Molekülstruktur der chiralen Dotierstoffe quantitativ verknüpfen. Es hat sich gezeigt, daß verschiedene Mechanismen für die Größe und das Vorzeichen der chiralen Induktion verantwortlich sind. Vorzeichen und Größe der dabei induzierten Helizität hängt nicht nur von der Struktur des Dotierstoffes sondern in ganz wesentlichem Ausmaß von der Art und der Ordnung der nematischen Phase ab.

2. Problemstellung

Bisher existieren keine allgemein gültigen Regeln zur Vorhersage des Vorzeichens und der Größe der HTP einer beliebigen Verbindung mit bekannter absoluten Konfiguration. Wenn solche Regeln bestehen würden, könnte man diese dazu nutzen, um mit der Messung der HTP die absolute Konfiguration eines beliebigen Moleküls zu bestimmen.

Für die Untersuchung und Entwicklung von Struktur/Wirkungsbeziehungen hat sich gezeigt, daß man chirale Verbindungen in mindestens 3 Klassen einteilen sollte [2-1]: Klasse A: Verbindungen mit mehreren, unabhängig voneinander wirkenden, chiralen Zentren. Klasse B: Moleküle mit mehreren chiralen Zentren, die nicht unabhängig voneinander sondern gemeinsam wie eine chirale Einheit wirken. Klasse C: Substanzen, die als ganzes als chiral anzusehen sind und unter Berücksichtigung der CD-Spektroskopie auch als inhärent dissymmetrische Moleküle bezeichnet werden. Die von mir ausgewählte Substanzklasse der TADDOLe kann man dabei sowohl der Klasse B als auch der Klasse C zuordnen.

TADDOLe (α,α,α',α'-tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole), welche vor 16 Jahren von Seebach erstmals synthetisiert wurden, sollen auf ihr Verhalten als chirale Dotierstoffe untersucht werden:

a) Sie beinhalten Arylgruppen, wodurch klare Strukturelemente im Molekül vorgegeben sind.

b) Viele Röntgenstrukturen von reinen TADDOLen und ihren Einschlußverbindungen zeigen, daß eine der Hydroxylgruppen eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und die andere Hydroxylgruppe eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausbildet [2-2, 3] und somit die konformative Freiheit der TADDOLe eingeschränkt wird. Im Rahmen der Arbeit soll zur weiteren Einschränkung der konformativen Freiheit ein TADDOL synthetisiert werden, bei dem beide Hydroxylgruppen verbrückt sind.

c) Die Struktur der TADDOLe kann in 3 Bereichen systematisch chemisch durch Synthese modifiziert werden: 1) Arylgruppenbereich, 2) Acetalbereich 3) Hydroxylgruppenbereich.

d) Die TADDOLe sind unter bestimmten Anwendungsbedingungen chemisch stabil und ihre Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ist ausreichend hoch.

e) Die meisten TADDOLe haben keine Lichtabsorption im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes.

f) Sie werden aus der Weinsäure hergestellt und sind leicht und auch noch in beiden enantiomeren Formen zugänglich.

g) Man fand heraus, daß die TADDOLe sich enantioselektiv an Verbindungen anbinden, welche Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor-Atome N und O tragen, und zwar im Feststoff als auch in Lösung [2-4, 5, 6].

Die meisten von ihnen gehören in Lösung, wie man aus der NMR-Spektroskopie weiß, der Punktgruppe C_2 an, was die Bestimmung der Ordnung mit Hilfe der ^{2}H-NMR-Spektroskopie und der polarisierten UV-Spektroskopie erleichtert. Die C_2-Symmetrie ist bei den vorliegenden Geometrien aus MM2-Rechnungen [2-7] für die Verbindungen **6** und **3** und bei den Geometrien aus Röntgenstrukturen von vielen Verbindungen jedoch nur näherungsweise erfüllt.

TADDOLe sind bekannt als eine Klasse von chiralen Liganden für Übergangs- und Hauptgruppenmetalle. Die Metall-TADDOLate wurden in der Arbeitsgruppe von D. Seebach als Katalysatoren für die asymmetrische Synthese entwickelt [2-8]. Sie sind sehr einfach in beiden enantiomerenreinen Formen zugänglich - durch Acetalisierung von Weinsäuredimethylester mit einer Carbonylverbindung zu den 1,3-Dioxolanen und durch nachfolgende Umsetzung mit Aryl-Grignard-Verbindungen [2-9]. Eine Zusammenstellung der bis heute bekannten TADDOLe und TADDOL-Derivate befinden sich in der Literatur [2-2, 10]. Mit Metall-TADDOLaten (meist Ti, Zr, Mg und Al) als chirale Lewis-Säuren und Reagenzien können zahlreiche Reaktionen enantioselektiv geführt werden [2-11]: nucleophile Additionen (stöchiometrisch oder katalytisch) an Carbonylverbindungen [2-12, 13, 14] und Nitroolefinen [2-15], Aldoladditionen, Michaeladditionen [2-16], [2+2]-, [3+2]- [2-17] und [4+2]-Cycloadditionen [2-10, 18, 19], Hetero-Diels-Alder-Reaktionen [2-20], En-Reaktionen, Metathese-Reaktionen, Umesterungen, Cyanhydrin-Reaktionen, Öffnung von cyclischen meso-Anhydriden [2-21] und Sulfonylimiden [2-22], Reduktionen mit komplexen Hydriden [2-23], Boran-Reduktionen [2-24, 25] und Pd-katalysierte Allylierungen [2-26]. Außerdem bilden TADDOLe mit verschiedenen organischen Verbindungen Clathrate, die sowohl zur Racematspaltung als auch für enantioselektive Festphasenreaktionen benutzt werden können [2-11, 27-31]. Selbst als chirale NMR-Verschiebingsreagenzien haben die TADDOLe schon Anwendung gefunden [2-5, 32].

Folgende Fragen sind zu klären:
Können empirische Regeln aufgestellt werden, die es in einfacher Weise erlauben
a) Vorzeichen
b) Absolutwert
der HTP von TADDOLen vorherzusagen?
Ist es möglich mit solchen Regeln Vorschläge für neue TADDOLe zu machen, die die bisher höchste bekannte HTP erheblich steigern? Ähnlich wie bei der enantioselektiven Synthese [2-11, 33] besteht eines der Ziele darin, einen Kompromiß zwischen der Induktion einer maximalen 'Helizität' mit möglichst wenig Dotierstoff zu erreichen und ein Optimum für die Handhabung bei der Dosierung im technischen Verfahren zu finden. Dabei sollen außerdem die Veränderungen der Eigenschaften des Wirtes im „nicht-chiralen Verhalten" gering bleiben.

Können Ergebnisse aus anderen Untersuchungen zusätzliche Aspekte zu diesen Regeln beitragen? Hierfür sollen Methoden aus der
a) polarisierten und unpolarisierten UV-Spektroskopie
b) CD-Spektroskopie an isotropen und anisotropen Phasen
c) Exziton-Theorie
zum Einsatz kommen.
Weiterhin sollen im Rahmen von Kooperationen Ergebnisse aus der anisotropen ^{2}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie ebenso verwendet werden wie Ergebnisse aus MM2-Rechnungen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, den achiralen Anteil der HTP mit einer dafür geeigneten chiralen Verbindung in einem System aus Cholesterylchlorid und Cholesteryllaurat außerhalb der Fehlergrenze nachzuweisen.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Flüssige Kristalle

Die tägliche Erfahrung hat früher zu der Vorstellung geführt, daß Stoffe nur einen Phasenübergang benötigen, um vom festen Zustand in die isotrope flüssige Phase zu gelangen. Es gibt jedoch viele Verbindungen, die dieser einfachen Vorstellung nicht folgen. Manchmal können mehrere Phasenübergänge beobachtet werden bis aus dem Kristall eine isotrope Flüssigkeit geworden ist [3-1]. Die dabei auftretenden zusätzlichen Phasen werden allgemein Mesophasen, flüssigkristalline Phasen oder auch flüssige Kristalle genannt.
Der flüssige Kristall ist bzgl. seiner Viskosität dem flüssigen Zustand sehr ähnlich. Da die Moleküle sich also leicht gegeneinander verschieben, ändern sie auch ständig ihre Positionen. Im Gegensatz zum Kristall kann man bei flüssigen Kristallen nicht von einer dreidimensionalen Positionsfernordnung sprechen, während im Gegensatz zur Flüssigkeit Positions- und Orientierungsfernordnungen existieren. Sie unterscheiden sich somit von Flüssigkeiten, bei denen nur Nahordnungen diskutiert werden.

Bei den Flüssigkristallen kann man zwischen zwei Gruppen (Abb. 3.1) unterscheiden [3-2]:
Wird das Gittergefüge eines Kristalls durch Zugabe eines Lösungsmittels aufgehoben, so kann dann von einer lyotrop flüssigkristallinen Phase gesprochen werden, wenn noch genügend Wechselwirkungen zwischen den Gast- und Wirtsmolekülen bestehen und damit in bestimmten Konzentrationsbereichen strukturelle Ordnungen erhalten bleiben. Um diese für die Ausbildung der Phase verantwortlichen Wechselwirkungen näher zu beschreiben, sollte man den Aufbau eines Tensidmoleküls berücksichtigen. Es besteht aus einem lipophilem und einem hydrophilem Bereich. Somit kann es z.B. in Wasser aufgrund des hydrophoben Effektes zur Bildung von Aggregaten kommen. Ist es also bei den lyotropen Flüssigkristallen die Änderung der Konzentration, die Phasenveränderungen bewirken, so ist es bei den thermotropen Flüssigkristallen die Temperatur. Thermotrope Flüssigkristalle sind nur in einem bestimmten Temperaturbereich existent. Bei niedrigeren Temperaturen wird der thermotrope Flüssigkristall kristallin, bei weiterer Temperaturerhöhung am sogenannten Klärpunkt flüssig. Bei enantiotropen Flüssigkristallen findet die Ausblidung der flüssigkristallinen Phase reversibel also beim Erwärmen und Abkühlen statt. Bei monotropen Flüssigkristallen findet die Ausbildung nur entweder durch Erwärmen oder durch Abkühlen statt, wie z. B. beim Cholesterylnonanoat, bei dem die smektische A-Phase nur durch Abkühlen erreicht werden kann.

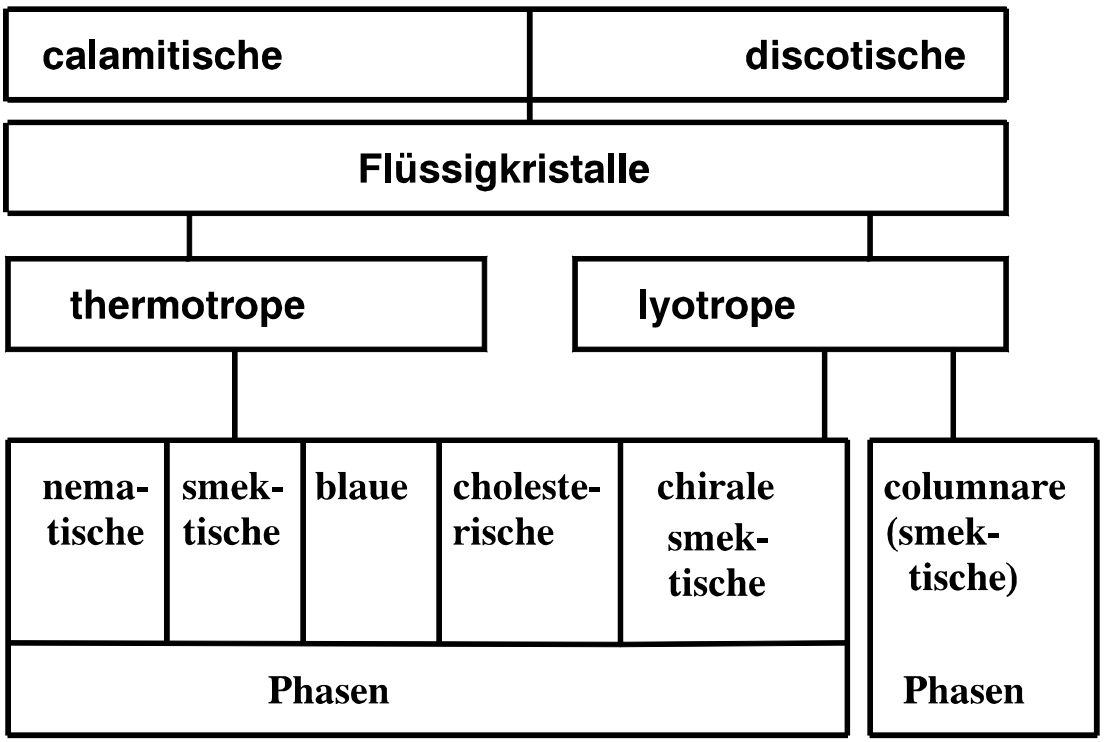


Abb. 3.1. Klassifizierung flüssiger Kristalle.

Thermotrope Flüssigkristalle können in diskotische (scheibchenförmige) und calamitische (stäbchenförmige) Flüssigkristalle eingeteilt werden. Auf die calamitischen Flüssigkristalle soll in den nächsten Kapiteln eingegangen werden.

3.1.1 Die nematische Phase und ihre Ordnungszustände

Die nematische Phase ist eine anisotrope Flüssigkeit [3-3]. Die Moleküle besitzen eine Fernordnung bezüglich ihrer Orientierungsordnung. Die Moleküle sind im Mittel parallel zur räumlichen Vorzugsrichtung der Phase angeordnet. Diese Vorzugsrichtung wird als Direktor $\underline{n}$ bezeichnet (siehe Abbildung 3.2).

$\rightarrow \underline{n}$

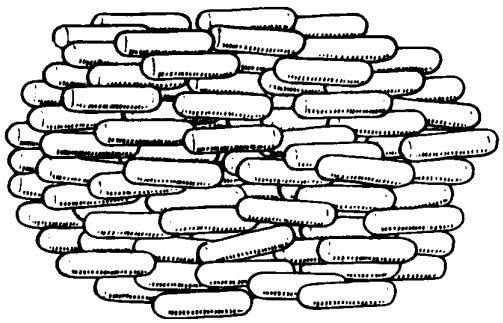


Abb. 3.2. Darstellung der nematischen Phase aus [3-4].

In einem Nematen gibt es mehrere Bereiche mit unterschiedlichen Direktoren, die gegeneinander Phasengrenzen aufweisen. Diese sogenannten Domänen verursachen das trübe Aussehen der Phase. Legt man jedoch ein elektrisches Feld an, so verschwinden die Einzeldomänen zugunsten einer Unidomäne mit nur noch einem definierten Direktor.

Zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül in einer bestimmten Orientierung in einem anisotropen System vorliegt, verwendet man eine Orientierungsverteilunsfunktion $f(\alpha,\beta,\gamma)=f(\Omega)$. Sie stellt eine Wahrscheinlichkeitsdichte dar, mit der man den Erwartungswert einer winkelabhängigen Eigenschaft berechnen kann.
$1/(8\pi^2)f(\Omega)d\Omega$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit einer Orientierung zwischen Ω und $\Omega+d\Omega$ zu finden.
Mit Hilfe der Orientieungsverteilungsfunktion können die experimentell zugänglichen Orientierungsverteilungskoeffizienten g_{ijkl} definiert werden [3-5].

$$g_{ijkl} = \frac{1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f(\alpha,\beta,\gamma)a_{ik}(\alpha,\beta,\gamma)a_{jl}(\alpha,\beta,\gamma)\sin\alpha d\alpha d\beta d\gamma \qquad (3\text{-}1)$$

a_{ik} und a_{jl} sind die Elemente der orthogonalen Transformationsmatrix, die z. B. die Koordinaten eines Vektors im raumfesten Koordinatensystem A_i' in die eines molekülfesten Koordinatensystems A_i nach der Vorschrift

$$A_i = \sum_j a_{ij} A_j' \qquad (3\text{-}2)$$

transformieren

Die Winkel α,β,γ bezeichnen die Eulerschen Winkel. Sie geben die relative Lage eines Koordinatensystems x_i zu einem Koordinatensystem x_i' an.

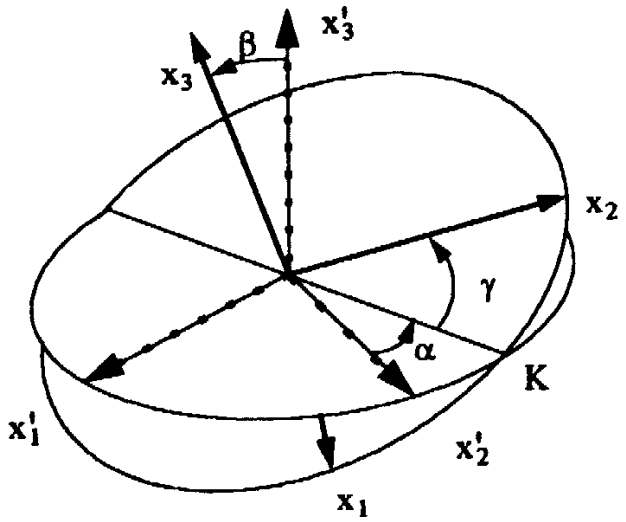


Abb. 3.3. Definition der Eulerschen Winkel α, β und γ, die die Transformation der Achsen eines Koordinatensystems x_i in ein Koordinatensystem x_i' angeben [aus 3-6].

Man geht von der gleichen Orientierung eines molekülfesten Koordinatensystems x_i und eines raumfesten Koordinatensystems x_i' aus. Nun werden drei mathematisch positive Rotationen (aktive Transformationen) ausgeführt. Die erste Drehung der Basis des raumfesten Koordinatensystems wird um den Winkel α um die gemeinsame x_3'-Achse ausgeführt. Die zugehörige Transformationsmatrix lautet

$$a_{ij}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (3\text{-}3)$$

Die X_2'-Achse liegt nun auf der K-Linie. Die nächste Drehung wird um die K-Linie um den Winkel β ausgeführt. Die zugehörige Transformationsmatrix lautet

$$a_{ij}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & -\sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix}. \qquad (3\text{-}4)$$

Die dritte Drehung erfolgt um die x_3-Achse um den Winkel γ. Die zugehörige Transformationsmatrix lautet

$$a_{ij}(\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0 \\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (3\text{-}5)$$

Das Produkt der 3 Transformationsmatrizen $a_{ij}(\alpha)$, $a_{ij}(\beta)$ und $a_{ij}(\gamma)$ ergibt die Transformationsmatrix [3-7]:

$$a_{ij}(\Omega) = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}. \qquad (3\text{-}6)$$

Mit Hilfe der Orientierungsverteilungsfunktion kann man den Scharmittelwert $\langle X' \rangle$ einer beliebigen Eigenschaft $X'(\Omega)$ eines anisotropen Systems mit der Gleichung

$$\langle X' \rangle = \frac{1}{8\pi^2} \int f(\Omega) X'(\Omega) d\Omega \qquad (3\text{-}7)$$

berechnen. Dabei wird die abkürzende Schreibweise

$$\int \ldots d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \ldots \sin\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma \qquad (3\text{-}8)$$

verwendet. Für eine Moleküleigenschaft, die im molekülfesten Koordinatensystem durch einen Tensor 2. Stufe X_{ij} dargestellt wird, folgt

$$X'_{kl}(\Omega) = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} a_{ik}(\Omega) a_{jl}(\Omega) X_{ij} \, . \qquad (3\text{-}9)$$

X_{ij} ist die tensorielle Eigenschaft im molekülfesten Koordinatensystem.
Für eine makroskopische Meßgröße Y_{kl} gilt somit:

$$Y_{kl} = \sum_{i,j=1}^{3} g_{ijkl} X_{ij} . \qquad (3\text{-}10)$$

Wenn die optische Achse eines uniaxialen Systems parallel zur X_3'-Achse des raumfesten Koordinatensystems liegt, so besteht keine Abhängigkeit der Orientierungsverteilungskoeffizienten vom Winkel α. Dann lauten die Orientierungsverteilungskoeffizienten

$$g_{ij33} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\beta,\gamma) a_{j3} \sin\beta d\beta d\gamma . \qquad (3\text{-}11)$$

Dies ist die Definition des Hauptachsensystems.
Für die Zuordnung der Nummerierung der Achsen des Hauptachsensystems des Ordnungstensors wird in der Regel folgende Konvention eingeführt:

$$g^*_{3333} \geq g^*_{2233} \geq g^*_{1133} . \qquad (3\text{-}12)$$

Die x_3*-Achse wird dann als Orientierungsachse [3-8] bezeichnet, da sie die Achse ist, die den höchsten Eigenwert hat. Da die Spur des Orientierungsverteilungstensors gleich eins ist, enthalten die drei g^*_{ii33} nur 2 unabhängige Informationen.
Zwischen den Saupeschen Ordnungsparameter S* und D* und den Orientierungsverteilungskoeffizienten bestehen folgende Zusammenhänge [3-9]:

$$S^* = \frac{1}{2}(3g^*_{3333} - 1) = \left\langle \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1) \right\rangle , \qquad (3\text{-}13)$$

$$D^* = \frac{\sqrt{3}}{2}(g^*_{2233} - g^*_{1133}) = \left\langle -\frac{\sqrt{3}}{2}(\sin^2\beta\cos 2\gamma \right\rangle . \qquad (3\text{-}14)$$

Der Ordnungsparameter S* ist ein Maß für die mittlere Orientierung einer ausgezeichneten molekülfesten Achse (x_3*) zum Direktor. Der Ordnungsparameter ist dabei so definiert worden, daß er für isotrop verteilte Moleküle Null wird. Richten sich alle Moleküle mit ihren

x_3*-Achsen parallel zum Direktor eines uniaxialen Systems aus, so nimmt S* den Wert eins an. Falls sich alle Moleküle mit ihrer x_3*-Achse senkrecht zum Direktor ausrichten, wird S*=-0.5.

Der Ordnungsparameter D* gibt die Abweichung von einer rotationssymmetrischen Verteilung der Moleküle um die x_3*-Achse an. Liegt eine rotationssymmetrische Verteilung um die x_3*-Achse vor, so ist D*=0.

Der Wertebereich aller Wertepaare von S* und D* wird durch ein gleichseitiges Ordnungsdreick dargestellt.

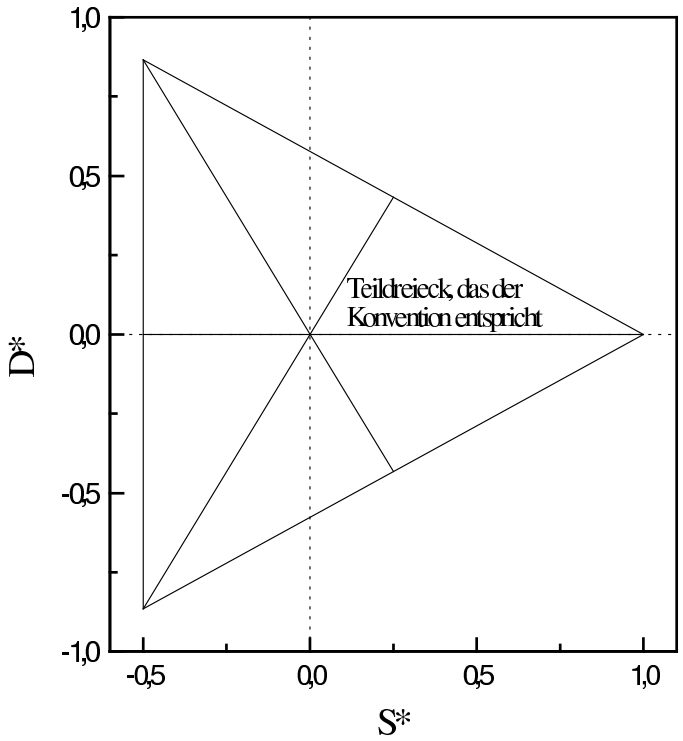


Abb. 3.4. Das Ordnungsdreieck.

Dabei gelten folgende Bedingungen:

$$-\frac{1}{2} \le S^* \le 1 \quad \text{und} \quad -\frac{1}{\sqrt{3}}(1-S^*) \le D^* \le \frac{1}{\sqrt{3}}(1-S^*). \tag{3-15}$$

Das Ordnungsdreick kann man in 6 Teildreicke unterteilen. In jedem Teildreick unterliegt die Achsennummerierung einer anderen Hierarchie der Eigenwerte des Ordungstensors g^*_{ii33}.

Zur Beschreibung der Ordnung eines Systems ist für die meisten Fälle jedes Teildreick alleine ausreichend. Aufgrund der Konvention über die Festlegung der

Orientierungsverteilungskoeffizienten liegen die S*,D*-Wertepaare im markierten Teildreieck.

Mit Hilfe der Mean-Field-Theorie [3-10] läßt sich für die folgende dargestellte Näherung ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Ordungsparametern S* und D* angeben. Für ein orientierendes Mean-Field-Potential U setzt man folgende Gleichung an:

$$U = -AP_2 - BQ \tag{3-16}$$

mit

$$P_2 = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1) \tag{3-17}$$

und

$$Q = -\frac{\sqrt{3}}{2}(\sin^2\beta\cos 2\gamma). \tag{3-18}$$

Hat A und B die gleiche Temperaturabhängigkeit, dann ergibt sich der funktionelle Zusammenhang zwischen den Ordnungsparametern S* und D*,

$$D^* = f(S^*,\delta) \text{ mit } \delta = \frac{B}{\sqrt{2}A}. \tag{3-19}$$

woraus sich ergibt, daß δ temperaturunabhängig ist. Variiert man nun die Temperatur, so liegen alle Wertepaare S*(T),D*(T) auf einer Kurve mit konstantem δ.

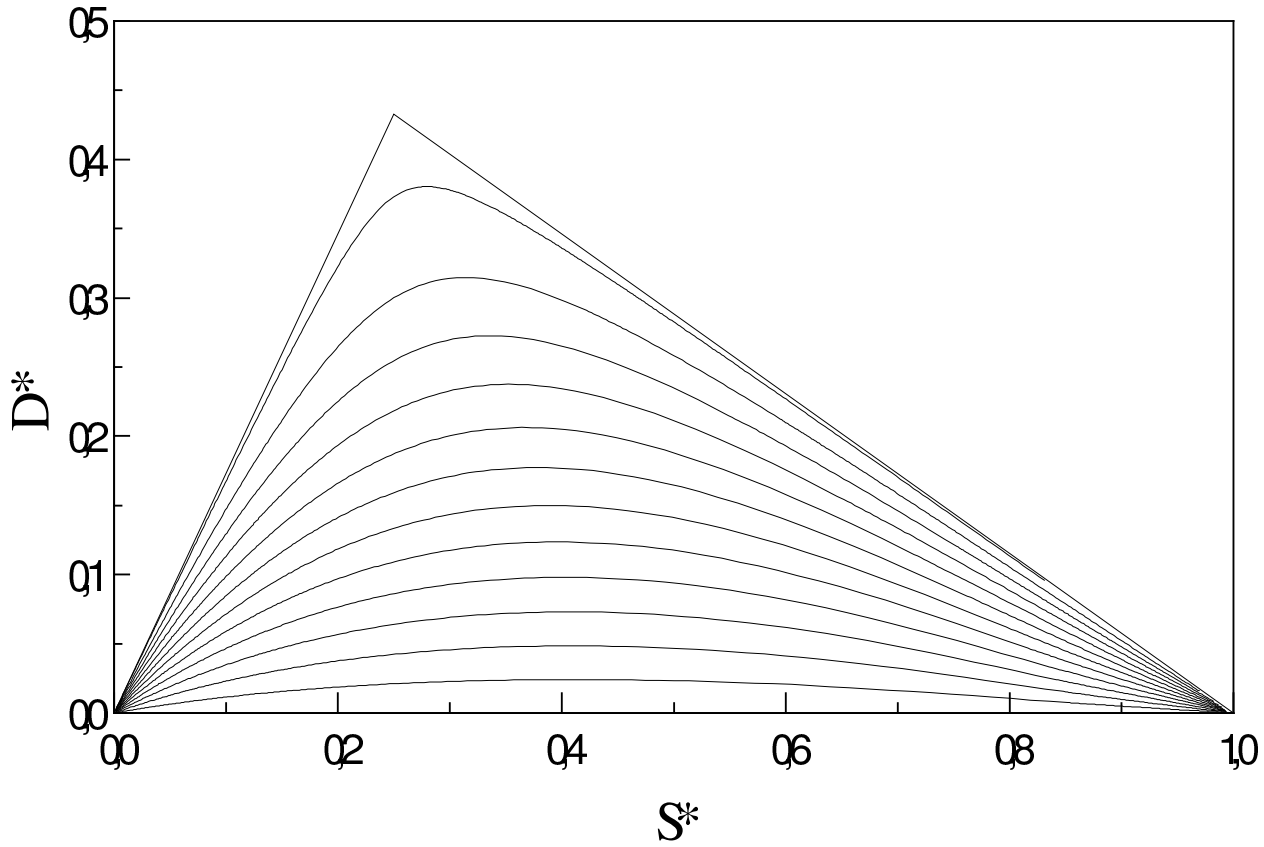


Abb. 3.5. D* = f(S*,δ) mit einer Variation von δ=0.1 bis 1.2 mit einer Schrittweite von 0.1.

3.1.2 Die cholesterische Phase

Die Ähnlichkeit zwischen der nematischen Phase und der cholesterischen Phase wird durch das Modell von de Vries [3.11] verdeutlicht.

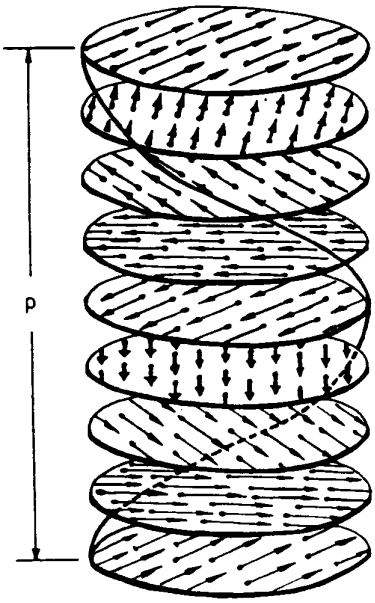


Abb. 3.6. Die cholesterische Phase aus [3-4].

Zerlegt man die nematische Phase gedanklich in sehr dünne Schichten und verdreht diese dann gleichsinnig so entsteht eine Helix. Bei infinitesimaler Verdrehung kann die Änderung als kontinuierlich angesehen werden. Die Maßzahl für solche Helixstrukturen ist die Helixganghöhe p (Pitch). Sie entspricht dem zweifachen Abstand zweier quasinematischer Schichten mit gleicher Orientierung des lokalen Direktors $\underline{n}$ der Schicht.
Die in Abbildung 3 dargestellten erdachten, äquidistanten und um einen bestimmten Twistwinkel gegeneinander verdrillten Schichten bilden eine helicale Überstruktur aus.
Für die zur Helixachse, dem Direktor der Phase bzw. optischen Achse der Phase senkrecht stehenden lokalen Direktoren gilt:

$$\underline{n} = \begin{pmatrix} \cos q_0 z \\ \sin q_0 z \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit } q_0 = \frac{2\pi}{p}. \tag{3-20}$$

Ist $p > 0$, so spricht man von einer Rechtshelix, für $p < 0$ von einer Linkshelix.
Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie eine cholesterische Phase entsteht.
Löst man z. B. einen chiralen Dotierstoff in einem Nematen, so entsteht eine cholesterische Phase. Man spricht dann von einer induziert cholesterischen Phase. Die Moleküle des Flüssigkristalls können aber auch selbst chiral sein wie dies z. B. bei Cholesterylchlorid (CC) und Cholesteryllaurat (CL) der Fall ist. CC bildet eine Rechtshelix aus, während CL eine Linkshelix ausbildet. Eine Mischung von beiden führt zu einer kompensiert cholesterischen

oder einer kompensierten nematischen Phase. D. h. haben die beiden Komponenten der kompensiert cholesterischen Phase eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit in der Ganghöhe, so kann häufig bei einem bestimmten Mischungsverhältnis und bei einer bestimmten Temperatur, die als nematische Temperatur bezeichnet wird, ein Verschwinden der helicalen Struktur auftreten. Es liegt dann eine kompensiert nematische Phase mit einer unendlich großen Ganghöhe vor. Beim Durchlaufen der nematischen Temperatur wird eine Umkehr des Vorzeichens der Ganghöhe beobachtet [3-12, 13].

Wird linear polarisiertes Licht entlang der Helixachse eingestrahlt, so wird bei einer Rechtshelix der rechtszirkularpolarisierte Anteil des Lichtes reflektiert, die entgegengesetzt rotierende Komponente transmittiert. Liegt eine Linkshelix vor, so sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Diese Selektivreflektion tritt innerhalb eines kleinen Wellenlängenbereiches ein.
Für das Maximum der Reflektion gilt:

$$\lambda_0 = \bar{n} \cdot p \,. \qquad (3.21)$$

$\bar{n}$ ist der mittlere Brechungsindex der einer Schicht zugeordneten nematischen Phase.

Außerdem werden bei der Durchstrahlung mit polarisiertem Licht entlang der optischen Achse der cholesterischen Phase sehr hohe spezifische Drehwerte [3-14] gemessen. Zur Selektivreflektionswellenlänge λ_0 hin steigen die Drehwerte stark an. Überschreitet man λ_0, so wechselt das Vorzeichen der Drehung (Abb. 3.7).

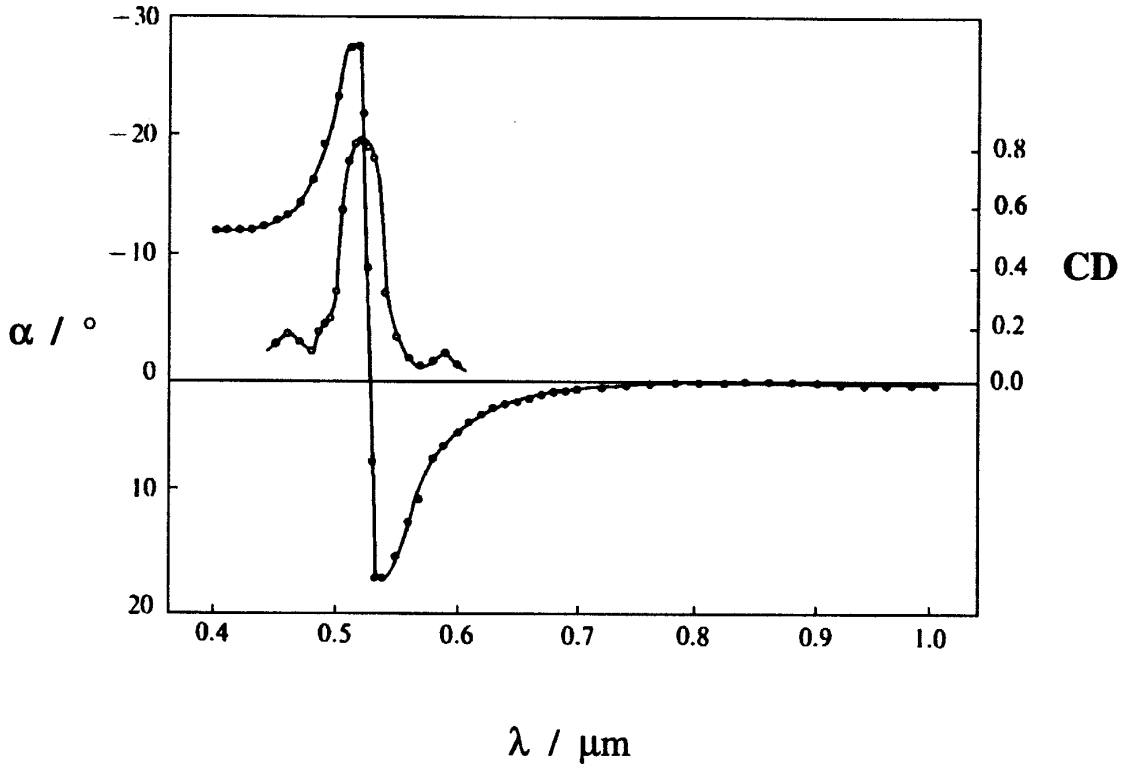


Abb. 3.7. Optische Drehung α und Zirkulardichroismus einer cholesterischen Phase von Cholesterylcinnamat bei T=177°C mit der Schichtdicke 3 μm [aus 3-15].

3.1.3 Die Helical Twisting Power und Modelle zur chiralen Induktion

Löst man eine chirale Verbindung (Dotierstoff) in einer nematischen Phase (Wirtsphase) so kann man eine induziert cholesterische Phase erhalten. Dazu braucht der chirale Dotierstoff selbst keine flüssigkristalline Phase zu bilden. Die Ausbildung der cholesterischen Phase aufgrund der Chiralitätsübertragung des Dotierstoffs auf die Phase bezeichnet man als chirale Induktion. Sowohl Größe als auch Vorzeichen der Ganghöhe hängen von Art und Konzentration des Dotierstoffes als auch von der gewählten flüssigkristallinen Wirtsphase ab. Die Größe des Effekts des induzierenden chiralen Moleküls wird in der induziert cholesterischen Phase durch die HTP beschrieben, die nach Finkelmann und Stegemeyer [3-16] gegeben ist durch:

$$HTP = \left(\frac{dp^{-1}}{dx} \right)_{x=0} . \qquad (3\text{-}22)$$

p = Ganghöhe

x = Molenbruch

Neben nematischen Phasen aus achiralen Molekülen kennt man nematische Phasen, die sich aus zwei chiralen Verbindungen aufbauen, die selbst cholesterische Phasen bilden. Haben diese cholesterischen Phasen unterschiedliches Vorzeichen in der Helizität, dann kann diese sich bei einem speziellen Mischungsverhältnis gegeneinander aufheben. Charakteristisch für diese kompensierten Phasen ist dann, daß bei einer festen Temperatur (nematischer Punkt T_n) eine nematische Phase existiert. Auch auf diese Phase kann durch einen chiralen Dotierstoff weitere Chiralität übertragen werden. In diesem Fall kann man chirale Induktion nicht mehr mit der Definition von Finkelmann und Stegemeyer darstellen. Baessler und Labes [3-17] hatten dafür eine andere Definition der HTP eingeführt, die wiederum nicht auf die Induktion in einer nematischen Phase anwendbar ist:

$$HTP = m \lim_{x_r \to 0} \frac{T_n(x_r) - T_n}{x_r} . \qquad (3\text{-}23)$$

Hierbei ist m eine Konstante, die nur von der Wirtsphase abhängt. $T_n(x_i)$ bzw. T_n sind die nematischen Temperaturen der dotierten Phase bzw. der reinen Wirtsphase.

Für das Verständnis des Mechanismus der chiralen Induktion ist es wichtig, eine Definition zu finden, die sowohl für die Induktion eines chiralen Stoffes in einer kompensiert cholesterischen als auch für eine nematische Phase gilt. Hierfür muß die Definition der HTP verallgemeinert werden. Dazu wird der Ausdruck der Gl. (1) symmetrisiert [3-18, 19, 20], d. h. mit

$$(HTP)_e = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^*}} \right)_{x_{e^*}=0} \right] \qquad (3\text{-}24)$$

$$\text{und } (AHTP)_e = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e} \right)_{x_e=0} + \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^*}} \right)_{x_{e^*}=0} \right]. \qquad (3\text{-}25)$$

e* ist das Enantiomer des Gastes e. x_e kennzeichnet den Molenbruch des Gastes e und x_e* den Molenbruch des Gastes e*. Für achirale Wirtsphasen, z. B. für nematische Phasen gilt:

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_e}\right)_{x_e=0} = -\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_{e^*}}\right)_{x_{e^*}=0} . \qquad (3\text{-}26)$$

In diesem Fall ist die AHTP = 0.

Löst man jedoch eine chirale oder eine achirale Verbindung in einer kompensiert cholesterischen oder in einer kompensiert nematischen Phase, so ist die AHTP verschieden von Null.

Trägt mehr als eine chirale Spezies zum Effekt bei, so kann die HTP als Summe der Einzelbeiträge geschrieben werden, wenn die Konzentrationen der Spezies klein sind [3-18]:

$$HTP = \sum_i x_i (HTP)_i . \qquad (3\text{-}27)$$

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

Verschiedene chirale Spezies können z. B. verschiedene chirale Verbindungen oder verschiedene Konformere einer chiralen Verbindung sein.

3.1.3.1 Das Modell von Nordio

Die bisherige Vielzahl von experimentellen Untersuchungen [3-21 bis 44] zu Struktur/Wirkungsbeziehungen bei der chiralen Induktion läßt vermuten, daß die geometrische Form der chiralen Dotierstoffe einen entscheidenden Einfluß auf Vorzeichen und Größe der HTP hat. Im Rahmen des Modells von Nordio [3-45 bis 50] wird angenommen, daß auf der einen Seite jedes Dotierstoffmolekül von der Phase orientiert wird und auf der anderen Seite das Dotierstoffmolekül in einem Prozeß der Rückkopplung auf die Wirtsmoleküle eine Verdrillung verursacht. Der flüssigkristalline Wirt wird als elastisches Medium im Sinne der Elastizitätstheorie von Franck, Ericksen und Leslie betrachtet.

Die Darstellung der Freien Energie ergibt sich dabei aus der Kontinuumstheorie zu

$$F = k_2(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n}) + \frac{1}{2}k_{11}(\underline{\nabla}\cdot\underline{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\underline{n}\times\underline{\nabla}\times\underline{n})^2 . \qquad (3\text{-}28)$$

Für die Freie Energie einer nematischen Phase gilt $k_2 = 0$, für die einer cholesterischen Phase $k_2 \neq 0$. Die elastischen Konstanten des Mediums (k_{ii}) beschreiben den splay (k_{11}: Spreizkonstante), den twist (k_{22}: Verdrillungskonstante) und den bend (k_{33}: Biegekonstante. $\underline{n}$ ist der Direktor und $\underline{\nabla}$ der Nabla-Operator, für den gilt:

$$\underline{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x}\underline{i} + \frac{\partial}{\partial y}\underline{j} + \frac{\partial}{\partial z}\underline{k} . \qquad (3\text{-}29)$$

Das Vektorprodukt $\underline{\nabla}\times\underline{n}$ ist die Rotation des Direktors $\underline{n}$ (Wirbelfeld von $\underline{n}$), das Skalarprodukt $\underline{\nabla}\cdot\underline{n}$ stellt die Divergenz des Direktors $\underline{n}$ da (Quellenfeld von $\underline{n}$).
Die Freie Energie setzt sich im Modell von Nordio zusammen aus zwei Termen F_{nem} und F_{ch}. F_{nem} beschreibt die Wechselwirkungen des nematischen Lösungsmittels. F_{ch} beschreibt die Wechselwirkung von chiralem Dotierstoff mit dem Lösungsmittel. Gleichzeitig existiert ein Zusammenhang zwischen der Freien Energie und der Ankerenergie ε_{an} für eine planare Fläche S:

$$F = F_{nem} + F_{ch} . \qquad (3\text{-}30)$$

$$F(\vartheta) = \varepsilon_{an} S \frac{(3\sin^2\vartheta - 1)}{2} . \qquad (3\text{-}31)$$

ϑ ist der Winkel zwischen dem Normalenvektor eines Oberflächenelementes des Dotierstoffes und dem lokalen nematischen Direktor.
Die Wechselwirkung zwschen Dotierstoff und nematischem Wirt wird bei diesem mikroskopischem Modell mit Hilfe einer Ankerenergie beschrieben.

Aus dem Vergleich mit der Ericksen-Leslie-Gleichung (3-28) läßt sich für analog zu Nordio unter Vernachlässigung von bend und splay schreiben:

$$F = k_2(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n}) + \frac{1}{2}k_{22}(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n})^2 . \qquad (3\text{-}32)$$

Dabei ist der erste Term die treibende Kraft, den man als pseudoskalaren chiralen Term bezeichnen kann. Der zweite Term ist die rückstellende Kraft, den man als achiralen Term bezeichnen kann. Sucht man das Minimum von F so erhält man:

$$\frac{\partial F}{\partial x_2} \propto \frac{k_2(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n})}{k_{22}(\underline{n}\cdot\underline{\nabla}\times\underline{n})^2} \propto HTP. \qquad (3\text{-}33)$$

Dabei bedeutet „$\propto$“ ist proportional zu. x_2 ist der Molenbruch des chiralen Dotierstoffes.

Das orientierende Potential wird bei Nordio angesetzt als

$$U(\Omega) = \varepsilon_{an}\int_S \frac{3(\underline{d}\ \underline{s})^2 - 1}{2} dS. \qquad (3\text{-}34)$$

Dieses Pseudopotential gilt für jedes Dotierstoff-Molekül mit einer Orientierung im Raum zwischen Ω und Ω+dΩ. Ω ist die Orientierung im Raum von einem Dotierstoffmolekül. dS ist ein Oberflächenelement des Dotierstoffes und $\underline{s}$ ist der zu diesem Oberflächenelement senkrecht stehende Einheitsvektor. $\underline{d}$ stellt den lokalen Direktor in der quasinematischen Schicht der cholesterischen Phase dar. $3(\underline{d}\cdot\underline{s})^2$ -1 ist das zweite Legendre-Polynom $P_2(\underline{d}\cdot\underline{s})$. ε_{an} ist eine Ankerenergie, die die Stärke der Anbindung des Wirtsmoleküls an die Oberfläche des Gastmoleküls beschreibt.
Das Modell führt schließlich zu einem Chiralitätsordnungsparameter

$$Q = -\sqrt{\frac{2}{3}}\left(Q_{xx}S_{xx} + Q_{yy}S_{yy} + Q_{zz}S_{zz}\right). \qquad (3\text{-}35)$$

Dieser Chiralitätsordnungsparameter ist gemäß

$$HTP = \frac{RT\varepsilon_{an}}{2\pi k_{22} v_m} Q \qquad (3\text{-}36)$$

mit der HTP verknüpft.

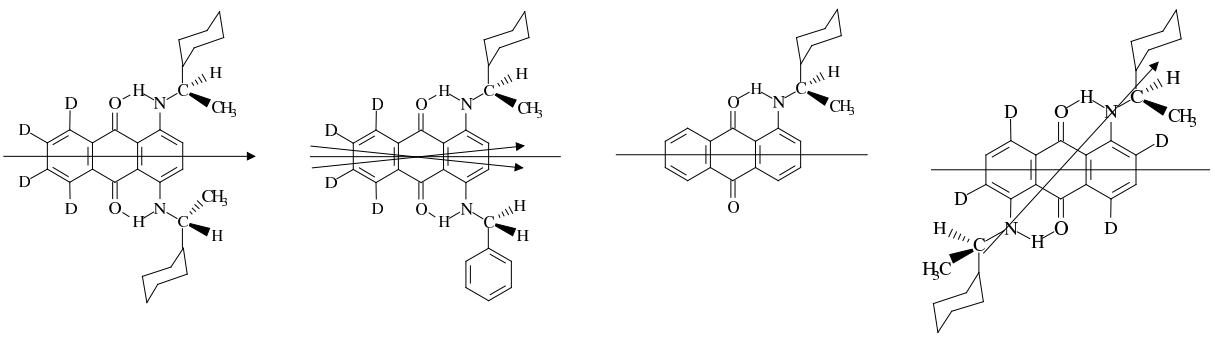
k_{22} ist die Verdrillungskonstante, v_m das Molvolumen der dotierten Phase, R die Gaskonstante, T die Temperatur und ε_{an} ist die Ankerenergie.

Sowohl der Helizitätstensor Q_{ij} als auch der Ordnungstensor S_{ii} nach Saupe sind spurlos. Dies führt zu dem Problem, daß isotrop verteilte, chirale Gastmoleküle in einer anisotropen Wirtsphase stets die HTP Null hätten. Eine Chiralität kann im isotropen Zustand nicht verschwinden. Das Modell von Nordio wurde mit großem Erfolg auf inherent dissymmetrische Moleküle angewendet.

3.1.3.2 Die Arbeiten von Kuball

Kuball et al. haben vom Mechanismus der chiralen Induktion folgende Vorstellung [3-51 bis 53]: Man geht hier davon aus, daß man den intramolekularen Chiralitätstransfer [9, 10] dem intermolekularen Chiralitätstransfer vorschalten muß. Bei dem intramolekularem Chiralitätstransfer wird die Umgebung des chiralen Zentrums innerhalb des Moleküls verändert, so daß z. B. chirale Konformere gebildet werden oder das Molekül chiral deformiert wird. D. h. die Chiralität breitet sich über "achirale" Teile im Molekül aus. Beim intermolekularen Chiralitätstransfer wird die Chiralität vom Molekül auf die Phase übertragen. Dabei wird eine starke Abhängigkeit der HTP von der mittleren Orientierung des Dotierstoffes nachgewiesen. Für Verbindungen, bei denen die chiralen Zentren weit entfernt voneinander sind, wurde auch die Additivität von chiralen Zentren und die Anisotropie der chiralen Induktion untersucht. Im Rahmen dieses Modells werden chirale Verbindungen in 3 Klassen eingeteilt: Klasse A: Verbindungen mit mehreren, unabhängig voneinander wirkenden, chiralen Zentren. Klasse B: Moleküle mit mehreren chiralen Zentren, die nicht unabhängig voneinander sondern gemeinsam wie eine chirale Einheit wirken. Klasse C: Substanzen, die als ganzes als chiral anzusehen sind und unter Berücksichtigung der CD-Spektroskopie auch als inhärent dissymmetrische Moleküle bezeichnet werden. Die von mir untersuchte Substanzklasse der TADDOLe kann man dabei sowohl der Klasse B als auch der Klasse C zuordnen.

Als Vertreter der Klasse A wurden Aminoanthrachinone untersucht. Sie sind aus einem achiralen Anthrachinon-Grundkörper und chiralen Substituenten aufgebaut. Bei dieser Verbindungsklasse kann man den gleichen chiralen Substituent auf verschiedene Art und Weise in die Phase zu halten, indem man die Substitution an verschiedenen Stellen des Grundgerüstes vornimmt. Der Zirkulardichroismus des Charge-Transfer-Übergangs des Anthrachinonchromophors gibt einen Hinweis auf den intramolekulare Chiralitätstransfer.



a) HTP = -2.94 μm^{-1} b) HTP = -2.04 μm^{-1} c) HTP = 7.92 μm^{-1} d) HTP = 14.34 μm^{-1}

Abb. 3.8. Die HTP von verschiedenen Aminoanthrachinonen bei 50°C. Die eingezeichneten Pfeile stellen die Orientierung der Orientierungsachse dar [3-54].

In Abbildung 3.8 ist beispielhaft eine Möglichkeit der Substituentenvariation dargestellt. Anhand eines Vergleiches der HTP-Werte erkennt man, daß gleiche chirale Substituenten nur dann den gleichen HTP-Beitrag liefern, wenn sie eine gleiche Orientierung bzgl. der Wirtsphase haben. So verdoppelt sich in etwa die HTP von Fall c) zu Fall d). Wird die Orientierung des chiralen Substituenten jedoch verändert, so kann sogar das Vorzeichen der HTP sich ändern. Als Beispiel hierzu vergleiche man den Fall c) mit dem Fall b). Hier wußte man aus Fall a), daß eine Orientierungsachse entlang der Anthrachinonlängsachse dazu führt, daß die chiralen Substituenten in der dann vorliegenden Orientierung bzgl. der Phase einen negativen Beitrag zur HTP liefern. Somit konnte man eine negative HTP für den Fall b) vorhersagen. Mit diesem Ergebnis wurde nachgewiesen, daß der intermolekulare Chiralitätstransfer anisotrop ist.

Das Modell der chiralen Induktion nach Nordio und das Wissen um die starke Anisotropie des intermolekularen Chiralitätstransfers führten Kuball et al. dazu, eine Gleichung zur Beschreibung der HTP analog der Beschreibung von optischen Effekten anisotroper Systeme wie beim ACD (Zirkulardichroismus anisotroper Proben) zu entwickeln, die mit Wij einen nicht spurlosen Tensor enthält [3-55, 56].

$$HTP = M_{33} = \sum_{ij} W_{ij} g_{ij33} \,. \qquad (3\text{-}37)$$

M_{33} ist hierbei die makroskopische Meßgröße und W_{ij} ist ein Chiralitätswechselwirkungstensor. W_{ij} beinhaltet die Anisotropie der Chiralitätseigenschaft und die anisotrope Wechselwirkung des chiralen Moleküls mit dem Lösungsmittel. Der Tensor W_{ij} kann als Produkt von 2 Tensoren C_{ir} und L_{rj} dargestellt werden.

$$W_{ij} = \sum_{r} C_{ir} L_{rj} \,. \tag{3-38}$$

Der Tensor L_{rj} stellt die Wechselwirkung des chiralen Moleküls mit der Phase dar. C_{ir} entspricht formal dem Helizitätstensor Q_{ij} des Nordio-Modells und beschreibt die Chiralität des Moleküls und wird im speziellen Fall mit $Sp(W_{ij}) = 0$ gleich dem des Helizitätstensors Q_{ij}. Die Tensoren W_{ij}, C_{ir} und L_{rj} sind in allgemeinen keine spurlosen Tensoren.

Mit Hilfe der Bedingung

$$\sum_{ij} g^{*}_{ij33} = 1 \tag{3-39}$$

und den Beziehungen zwischen den g^{*}_{ij33} und den Ordnungsparametern S* und D* ergeben sich folgende Beziehungen zwschen der HTP und dem Chiralitätswechselwirkungstensor W^{*}_{ij}

$$HTP = W^{*}_{11} + \left(W^{*}_{22} - W^{*}_{11}\right) g^{*}_{2233} + \left(W^{*}_{33} - W^{*}_{11}\right) g^{*}_{3333} \tag{3-40}$$

und

$$HTP = \frac{1}{3} W + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(W^{*}_{22} - W^{*}_{11}\right) D^{*} + \left(W^{*}_{33} - \frac{1}{3} W\right) S^{*} \tag{3-41}$$

$$\text{mit } W = \sum_{ij} W^{*}_{ij} \,. \tag{3-42}$$

Wij hängt über Lij von den Eigenschaften und der Art des Wirtes ab. In Anlehnung an die Meanfield approximation kann man einführen:

$$L_{ij} \propto \frac{L'_{ij}}{S^{2}_{Wirt}} \tag{3-43}$$

Dann folgt:

$$HTP = \frac{1}{S_{Wirt}^2}\left(\frac{1}{3}W + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(W_{22}^* - W_{11}^*\right)D^* + \left(W_{33}^* - \frac{1}{3}W\right)S^*\right). \qquad (3\text{-}44)$$

3.2 UV-Spektrokopie anisotroper Phasen

Wird Licht, das parallel oder senkrecht zur optischen Achse einer uniaxialen Probe polarisiert ist, eingestrahlt, so gilt für die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten [3-57 bis 60]:

$$\varepsilon_1 = \sum_{i,j} g_{ij33}\ \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} a_{ij}^2\ g_{jj33}^*\ \varepsilon_{ii}^+, \qquad (3\text{-}45)$$

$$\varepsilon_2 = \sum_{i,j} g_{ij11}\ \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} a_{ij}^2\ g_{jj11}^*\ \varepsilon_{ii}^+. \qquad (3\text{-}46)$$

ε_1 ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient für Licht das parallel und ε_2 ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient für Licht, das senkrecht zur optischen Achse der uniaxialen Probe polarisiert ist.

ε_{ii}^+ sind die Absorptionskoeffizienten für linear polarisiertes Licht, das parallel zur x_i^+-Achse polarisiert ist, für den Fall, daß das System vollständig mit uniaxialer Verteilung orientiert ist. Die x_i^+-Achsen sind dann die Hauptachsen des Absorptionstensors ε_{ij}, a_{ij} sind die Elemente einer orthogonalen Matrix zur Transformation der ε_{ij}^*-Koordinaten in die ε_{ii}^+-Koordinaten.

Für den Absorptionskoeffizient ε der isotropen Lösung gilt:

$$\varepsilon = \frac{1}{3}\left(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2\right) = \frac{1}{3}\sum_i \varepsilon_{ii}^+. \qquad (3\text{-}47)$$

Wenn man annimmt, daß keine Temperaturabhängigkeit der Orientierung der x_i^*-Achsen bezüglich des Molekülgerüstes vorliegt, gilt für den Lineardichroismus $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ der anisotropen Absorption:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{2}{3}\left(\varepsilon_{33}^* - \varepsilon\right) S^* + \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\varepsilon_{22}^* - \varepsilon_{11}^*\right) D^*, \tag{3-48}$$

Der Zusammenhang der Saupe'schen Ordnungsparameter [3-61, 62] S* und D* mit dem Anisotropiegrad R ist gegeben durch:

$$R = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{3\varepsilon} = \frac{1}{2}\left(3q_{33}^* - 1\right) S^* + \frac{\sqrt{3}}{2}\left(q_{22}^* - q_{11}^*\right) D^*, \tag{3-49}$$

wobei für die relativen spektroskopischen Größen

$$q_{ii}^* = \frac{\varepsilon_{ii}^*}{3\varepsilon} \tag{3-50}$$

die Bedingungen

$$0 \le q_{ii}^* \le 1 \tag{3-51}$$

und

$$\sum_i q_{ii}^* = 1 \tag{3-52}$$

erfüllt sein müssen.

Die anisotrope Dipolstärke D^A eines elektronischen Überganges $|N\rangle \rightarrow |K\rangle$ ist definiert durch [3-63, 64]:

$$D^A = \frac{12}{B} \int_{\text{Bande}} \frac{\varepsilon^A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\, d\bar{\nu} = 3 \sum_{i,j} g_{ij33}\, D_{ij}^{NK}. \tag{3-53}$$

Für den Tensor des Dipolübergangsmomentes gilt:

$$D_{ij}^{NK} = \frac{4}{B} \int_{Bande} \frac{\varepsilon_{ij}(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu}. \qquad (3\text{-}54)$$

Die isotrope Dipolstärke lautet:

$$D^{NK} = \sum_i D_{ii}^{NK} = \frac{12}{B} \int_{Bande} \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \qquad (3\text{-}55)$$

Um die spektroskopischen Größen $q_{ii}^*(\bar{\nu}_j)$ (i = 1,2,3, j = 1,2) und die Ordnungsparameter S* und D* zu bestimmen, werden die Anisotropiegrade $R(\bar{\nu}_1,T)$ und $R(\bar{\nu}_2,T)$ zweier möglichst unterschiedlich polarisierter Banden bei $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$ verwendet. Das benutzte Anpaßverfahren ist so beschaffen, daß es versucht, einen Parametersatz aus $q_{ii}^*(\bar{\nu}_j)$ (i = 1,2,3, j = 1,2), S* und D* zu finden, der die experimentell erhaltenen Anisotropiegrade mit

$$R(\bar{\nu}_1,T) = \frac{1}{2}(3q_{33}^*(\bar{\nu}_1) - 1)\, S^*(T) + \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^*(\bar{\nu}_1) - q_{11}^*(\bar{\nu}_1))\, D^*(T), \qquad (3\text{-}56)$$

$$R(\bar{\nu}_2,T) = \frac{1}{2}(3q_{33}^*(\bar{\nu}_2) - 1)\, S^*(T) + \frac{\sqrt{3}}{2}(q_{22}^*(\bar{\nu}_2) - q_{11}^*(\bar{\nu}_2))\, D^*(T) \qquad (3\text{-}57)$$

beschreibt.

Mit Hilfe eines Rechenprogrammes [3-65] ist es möglich, alle Parameter, also sechs Variable, über ihren gesamten Wertebereich oder aufgrund bestimmter Kriterien über einen eingeschränkten Wertebereich unabhängig zu variieren:

$$q_{ii}^*(\bar{\nu}_j)_{Anfang} \le q_{ii}^*(\bar{\nu}_j) \le q_{ii}^*(\bar{\nu}_j)_{Ende} \qquad (i = 1,2,3, j = 1,2), \qquad (3\text{-}58)$$

$$\delta_{Anfang} \le \delta \le \delta_{Ende}, \qquad (3\text{-}59)$$

$$S^*_{Anfang} \le S^* \le S^*_{Ende}. \qquad (3\text{-}60)$$

Der minimale Abstand zwischen zwei benachbarten $q^*_{ii}(\bar{\nu}_j)$ bzw. δ beträgt dabei 0.01. Für jeden der Parametersätze aus $q^*_{ii}(\bar{\nu}_j)$, einem gewählten δ und tabellierten Ordnungsparametern S* und D* [3-10] berechnet das Programm $R(\bar{\nu}_1,T)$, $R(\bar{\nu}_2,T)$-Wertepaare mit Hilfe der Gleichungen (3-56) und (3-57). Anschließend wird eine Fehlerquadratsumme durch Vergleich mit den exprimentell ermittelten Anisotropiegraden gebildet.

Dann wird eine Approximation der Funktion $R\left(\bar{\nu}_2,T\right)=\Phi\left(R\left(\bar{\nu}_1,T\right)\right)$ durchgeführt, indem eine Parabel durch die drei dem experimentellen Wert am nächsten gelegenen berechneten Anisotropiegrade konstruiert wird. Es kann somit ein Abstandsquadrat für jedes experimentell erhaltene $R\left(\bar{\nu}_1,T\right),R\left(\bar{\nu}_2,T\right)$-Wertepaar bestimmt und nach Summation dieser Abstandsquadrate über alle Wertepaare die Fehlerquadratsumme $\bar{\sigma}_{Anpaß}$ (Gl. 3-59) errechnet werden. $\bar{\sigma}_{Anpaß}$ ist ein Maß für die Güte des jeweils eingesetzten Parametersatzes zur Beschreibung der experimentell erhaltenen Anisotropiegrade nach Gl. (3-56) und (3-57). Zum Schluß erfolgt ein Sortieren nach zunehmendem Betrag von $\bar{\sigma}_{Anpaß}$.

$$\bar{\sigma}_{Anpaß}=\frac{1}{n}\sum_{T=1}^{n}\left(R(\bar{\nu}_1)_{Experiment}-R(\bar{\nu}_1)_{Rechnung}\right)^2_{Norm} \qquad (3\text{-}59)$$

n = Anzahl der Wertepaare

Man erhält als Ergebnis eine bestimmte Anzahl geeignet erscheinender Parametersätze, deren $\bar{\sigma}_{Anpaß}$ sich mehr oder weniger stark unterscheiden können.

Es ist nur dann sinnvoll auf diese Weise zu verfahren, wenn die experimentellen Wertepaare $R(\bar{\nu}_1,T),R(\bar{\nu}_2,T)$-auf einer gekrümmten Kurve liegen. Eine lineare Abhängigkeit deutet daraufhin, daß der zweite Term der Gleichungen (3-56) und (3-57) Null ist oder D*(T) linear von S*(T) abhängt. Für D*(T) = 0 gilt:

$$R(\bar{\nu}_2,T)=\frac{3q^*_{33}(\bar{\nu}_2)-1}{3q^*_{33}(\bar{\nu}_1)-1}\,R(\bar{\nu}_1,T) \qquad (3\text{-}62)$$

und für D*(T)=C S*(T):

$$R(\bar{\nu}_2,T) = \frac{\frac{1}{2}(3q^*_{33}(\bar{\nu}_2) - 1) + A\left[\frac{\sqrt{3}}{2}(q^*_{22}(\bar{\nu}_2) - q^*_{11}(\bar{\nu}_2))\right]}{\frac{1}{2}(3q^*_{33}(\bar{\nu}_1) - 1) + A\left[\frac{\sqrt{3}}{2}(q^*_{22}(\bar{\nu}_1) - q^*_{11}(\bar{\nu}_1))\right]} R(\bar{\nu}_1,T)\,. \qquad (3\text{-}63)$$

In beiden Fällen erhält man eine Gleichung, die es nicht erlaubt, die Parameter $q^*_{ii}(\bar{\nu}_j)$ getrennt zu bestimmen.

Im nächsten Schritt berechnet das Programm mit Hilfe der ermittelten Variablen $q^*_{ii}(\bar{\nu}_1)$,$q^*_{ii}(\bar{\nu}_2)$ und δ über die Gleichungen (3-56) und (3-57) die Ordnungsparameter S*(T) und D*(T) für das betrachtete Temperaturintervall.

Schließlich erfolgt die Berechnung der Diagonalelemente des Absorptionstensors ε^*_{ii}. Mit Hilfe einer multiplen Regression für alle Wellenzahlen $\bar{\nu}$ werden aus den Ordnungsparametern S* und D* sowie den ermittelten Anisotropiegraden die Koeffizienten A und B [3-66, 68] aus Gl. (3-64) bestimmt:

$$R(\bar{\nu},T) = A(\bar{\nu})\,S^*(T) + B(\bar{\nu})\,D^*(T). \qquad (3\text{-}64)$$

$A(\bar{\nu})$ und $B(\bar{\nu})$ sind dabei folgendermaßen definiert:

$$A(\bar{\nu}) = \frac{1}{2}(3q^*_{33}(\bar{\nu}) - 1) \qquad (3\text{-}65)$$

$$B(\bar{\nu}) = \frac{\sqrt{3}}{2}(q^*_{22}(\bar{\nu}) - q^*_{11}(\bar{\nu}))\,. \qquad (3\text{-}66)$$

Mit der Nebenbedingung $\sum_i q^*_{ii}(\bar{\nu}) = 1$ $(i = 1,2,3)$ gilt für die relativen spektroskopischen Größen $q^*_{ii}(\bar{\nu})$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl:

$$q^*_{11}(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} - \frac{1}{3}A(\bar{\nu}) - \frac{1}{\sqrt{3}}B(\bar{\nu}) \qquad (3\text{-}67)$$

$$q^*_{22}(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} - \frac{1}{3}A(\bar{\nu}) + \frac{1}{\sqrt{3}}B(\bar{\nu}) \qquad (3\text{-}68)$$

$$q^*_{33}(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} A(\bar{\nu}) \quad . \tag{3-69}$$

Durch Multiplikation der spektroskopischen Größen q^*_{ii} mit 3ε ergeben sich die Diagonalelemente ε^*_{ii} des Absorptionstensors:

$$\varepsilon^*_{ii} = 3\varepsilon q^*_{ii} \quad . \tag{3-70}$$

3.3 CD-Spektroskopie in anisotropen Systemen (ACD)

Für den CD einer anisotropen Probe folgt aus der Theorie der optischen Aktivität anisotroper Systeme [3-57, 59, 64]

$$\Delta\varepsilon^A = \sum_{i,j} g_{ij33} \; \Delta\varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} a^2_{ij} \; g^*_{jj33} \; \Delta\varepsilon^\circ_{ii}. \tag{3-71}$$

Gl. (3-71) gilt für den Fall, daß die Ausbreitungsrichtung des Lichtes parallel zu optischen Achse des Systems (x_3') liegt. $\Delta\varepsilon^A$ ist der Zirkulardichroismus der anisotropen Probe. Die Tensorkoordinaten $\Delta\varepsilon^\circ_{ii}$ beschreiben die molekulare Eigenschaften $\Delta\varepsilon_{ij}$ in ihrem Hauptachsensystem. a_{ij} sind die Elemente der Transformationsmatrix.

Man kann die Differenz der molaren Absorptionskoeffizienten von links zirkularpolarisiertem (ε_L) und rechts zirkularpolarisiertem (ε_R) Licht als Summe dreier Größen $\Delta\varepsilon_{ii}$ darstellen:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R = \frac{1}{3}\sum_i \Delta\varepsilon_{ii} \,. \qquad (3\text{-}72)$$

Die $\Delta\varepsilon_{ii}$ sind dabei die Diagonalelemente des Zirkulardichroismustensors. Der Index i in $\Delta\varepsilon_{ii}$ gibt die Ausbreitungsrichtung des Lichtes an. Hierbei muß beachtet werden, daß bei den Elementen des Absorptionstensors ε^+_{ii}, die Indizes die Polarisationsrichtung des Lichtes charakterisieren. In (Abb. 3.9) soll dies veranschaulicht werden.

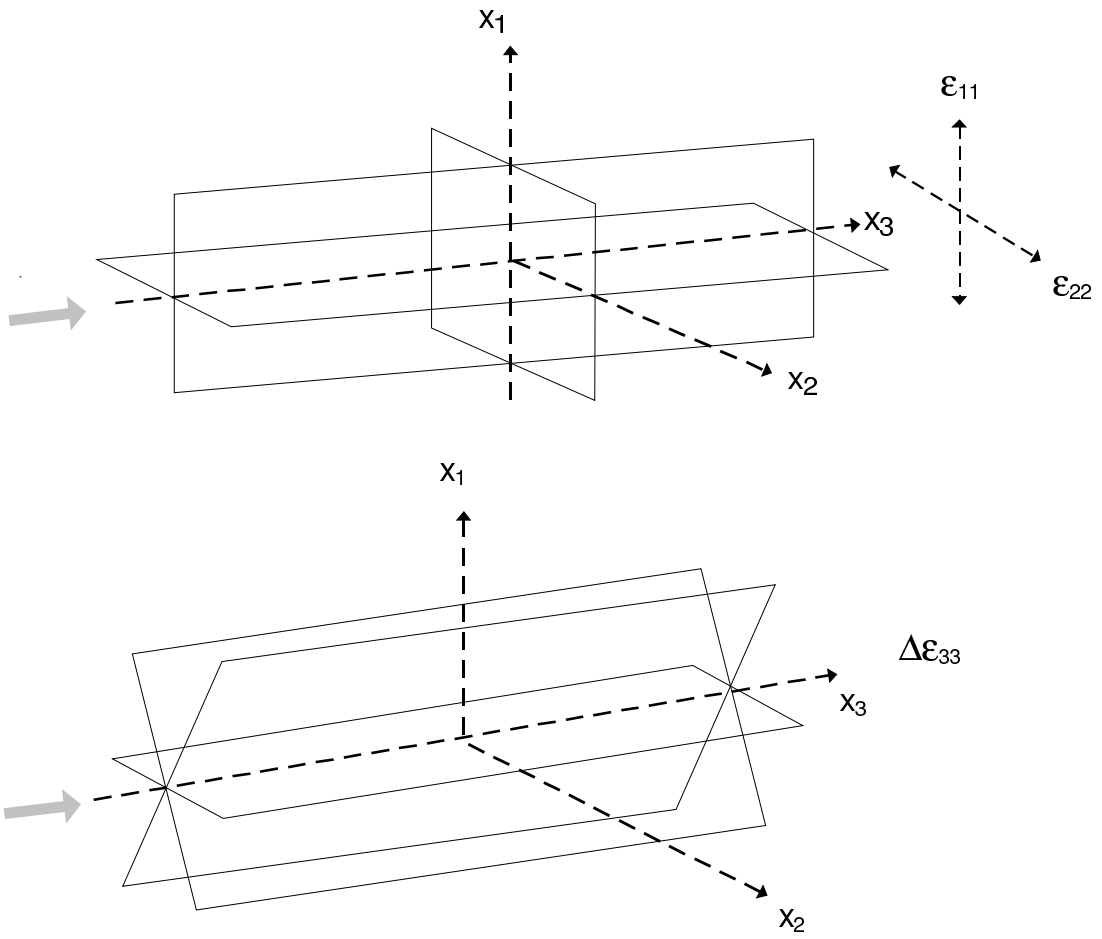


Abb. 3.9. Bedeutung der Diagonalelemente ε_{11} und ε_{22} der UV-Absorption (oben) und $\Delta\varepsilon_{33}$ des Zirkulardichroismus (unten) aus [3-65].

Falls man die Temperaturabhängigkeit der Orientierung der Hauptachsen x^*_i bezüglich des Molekülgerüstes vernachlässigen kann, kann die Meßgröße $\Delta\varepsilon^A$ als Funktion der Ordnungsparameter S* und D* dargestellt werden:

$$\Delta\varepsilon^{A} - \Delta\varepsilon = (\Delta\varepsilon_{33}^{*} - \Delta\varepsilon)\, S^{*} + \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta\varepsilon_{22}^{*} - \Delta\varepsilon_{11}^{*})\, D^{*}. \qquad (3\text{-}73)$$

Dabei gilt für die anisotrope Rotationsstärke R^{A}:

$$R^{A} = \frac{3}{B} \int_{\text{Bande}} \frac{\Delta\varepsilon^{A}(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\, d\bar{\nu} = 3 \sum_{i,j} g_{ij33}\, R_{ij}^{NK} \qquad (3\text{-}74)$$

mit $3/B = 22.96 \cdot 10^{-40}$ cgs.

Der Tensor der Rotationsstärke ist durch:

$$R_{ij}^{NK} = \frac{1}{B} \int_{\text{Bande}} \frac{\Delta\varepsilon_{ij}(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\, d\bar{\nu} \qquad (3\text{-}75)$$

gegeben.

Für ein isotropes System ergibt sich die Rotationsstärke zu:

$$R^{NK} = \sum_{i} R_{ii}^{NK} = \frac{3}{B} \int_{\text{Bande}} \frac{\Delta\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\, d\bar{\nu} \quad \text{mit } g_{ij33} = \frac{1}{3}\delta_{ij}. \qquad (3\text{-}76)$$

3.4 Exzitontheorie

UV- und CD-Spektren können mit Hilfe der Exziton-Theorie [3-66] berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen der Exziton-Theorie UV- und CD-Spektren von Molekülen berechnet, die 4 gleiche Chromophore besitzen, die elektrisch erlaubte Übergänge besitzen. Dabei wurden einige Annahmen gemacht. Die Chromophore sollen wie unabhängige Molekülteile also als „Molekül im Molekül“ wirken, das heißt die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren soll schwach sein. Diese Annahme ist dann annähernd erfüllt, wenn in etwa gilt, daß die vierfache Dipolstärke des Grundkörpers gleich der Diplostärke des TADDOLs ist. Dabei besitzt ein TADDOL formal 4 Einheiten des Grundkörpers. Eine weitere Annahme in den hier gemachten Rechnungen besteht darin, daß die

Übergangsmomentrichtung des ^1B_b-Übergangs des Naphthalins durch die Substitution nicht verändert werden soll. Rechnungen von Fleischhauer [3-67] haben gezeigt, daß die hier betrachtete Übergangsmomentrichtung der ^1B_b-Übergangs durch die Substitution nur um ca. 7° von der langen Naphthylachse abweicht. Zur Berechnung des Abstandes zweier Gruppen wird der Mittelpunkt der Gruppe ausgewählt, da hier die höheren Terme der Multipolentwicklung klein werden. Der Abstand der Naphthylgruppen beträgt bei den TADDOLen mehr als 650 pm und ist somit groß gegenüber der Ausdehnung einer Naphthylgruppe.

Aus der Störungsrechnung läßt sich für ein System mit 4 Chromophoren folgende Energiegleichung herleiten [3-68]:

$$\begin{pmatrix} E_a - E & V_{12} & V_{13} & V_{14} \\ V_{21} & E_a - E & V_{23} & V_{24} \\ V_{31} & V_{32} & E_a - E & V_{34} \\ V_{41} & V_{42} & V_{43} & E_a - E \end{pmatrix} = 0 \qquad (3\text{-}77)$$

Die 4 Energien der 4 elektronischen Übergänge sind somit abhängig von der Anregungsenergie des Grundkörpers (E_a) und den Wechselwirkungsenergien V_{ij}. Für V_{ij} wird im Rahmen einer Punkt-Dipol-Näherung angesetzt:

$$V_{ij} = \mu_{i0a}\mu_{j0a}R_{ij}^{-3}\left\{\underline{e}_i\underline{e}_j - 3\left(\underline{e}_i\underline{e}_{ij}\right)\left(\underline{e}_j\underline{e}_{ij}\right)\right\} \qquad (3\text{-}78)$$

Aus der Diagonalisierung der 4x4-Matrix erhält man 4 Eigenvektoren mit je 4 Koordinaten. Diese insgesamt 16 Koordinaten stellen die Koeffizienten c_{ik}, c_{jk} dar, die zur Berechnung der Rotationsstärke und der Dipolstärke benötigt werden. Für den kten Übergang gilt:

$$R^k = -\pi\bar{\nu}_0\sum_{i=1}^{4}\sum_{j>i}^{4} c_{ik}c_{jk}\underline{R}_{ij}\left(\underline{\mu}_{i0a}x\underline{\mu}_{j0a}\right) \qquad (3\text{-}79)$$

$$D^k = \left(\sum_{i=1}^{4} c_{ik}\mu_{i0a}\right)^2 \qquad (3\text{-}80)$$

μ_{i0a} und μ_{j0a} sind die elektrischen Übergangsmomente der Gruppen i und j. R_{ij} ist der Abstand zwischen zwei Dipolmomenten. Die e stellen die zugehörigen Einheitsvektoren dar.

Die magnetischen Übergangsmomente werden vernachlässigt.

Für die Tensorkoordinaten $D_{\alpha\alpha}$ des Dipolüberganmomenttensors gilt:

$$D_{\alpha\alpha} = \sum_{k=1}^{4} c_{ik}\mu_{i0a}^{\alpha} c_{jk}\mu_{j0a}^{\alpha} \qquad (3\text{-}81)$$

α gibt die 3 Raumrichtungen an.

Im Rahmen der adiabatischen Näherung und der Franck-Condon-Näherung gilt für das Absorptionsspektrum des hier betrachteten rein elektronischen Übergangs der ^1B_b-Bande:

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = \frac{1}{12} BD^{NK} \bar{\nu} \sum_{n} \sum_{Kk} \left|\langle n|k\rangle\right|^2 F^{NnKk}(\bar{\nu}) . \qquad (3\text{-}82)$$

$B=1.31\cdot 10^{39}$ cgs

D^{NK} ist die Dipolstärke des rein elektronischen Übergangs. $|n\rangle$ und $|k\rangle$ sind die Schwingungszustände in den elektronischen Zuständen $|N^0\rangle$ bzw. $|K^0\rangle$ [3-69].

Für das CD-Spektrum gilt entsprechend:

$$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}) = \frac{1}{3} BR^{NK} \bar{\nu} \sum_{n} \sum_{Kk} \left|\langle n|k\rangle\right|^2 F^{NnKk}(\bar{\nu}) \qquad (3\text{-}83)$$

R^{NK} ist die Rotationsstärke des rein elektronischen Übergangs.

Der Term $\sum_{n} \sum_{Kk} \left|\langle n|k\rangle\right|^2 F^{NnKk}(\bar{\nu})$ wird berechnet, indem das Spektrum des Grundkörpers mit mindestens 80 Gaußkurven [3-68] angepaßt wird. Er gibt die Bandenform der Absorptionsbande wider [3-69].

Die Aufspaltung der Energiezustände durch Exzitonkopplung bei einem Molekül mit 4 identischen Chromophoren kann durch folgende Abbildung veranschaulicht werden:

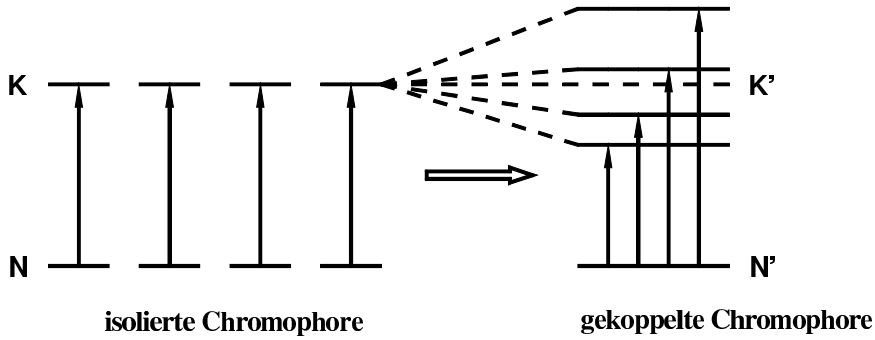


Abb. 3.10. Aufspaltung entarteter Energiezustände für Moleküle mit 4 gleichen Chrmophoren aufgrund von Exzitonkopplung.

Für ein C_2-symmetrisches Molekül ist ein Übergang entweder parallel oder senkrecht zur C_2-Achse polarisiert. Durch die Überlagerung von 4 Banden kommt es zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite bei den UV-Spektren und zu einer möglichen bisignoiden Kurve, dem sogenannten Exziton-Couplet, bei den CD-Spektren der TADDOLe mit 4 Naphthylgruppen. Für den Anisotropiegrad erwartet man aufgrund der Überlagerung von Banden mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen, daß dieser nicht über die gesamte Bande konstant ist.

4. Experimenteller Teil

4.1 Geräte Meßzellen, Meßmethoden

HTP-Messungen:

Für die Automatisierung des Meßprozesses werden IBM™-kompatible Personalcomputer mit MS-DOS™-Betriebssystem eingesetzt. Die Programme zur Automatisierung wurden von Herrn Dr. Schulze und Herrn Dr. Spang [4-1] geschrieben.
Die Beobachtung der Probe erfolgt mit einem Polarisationsmikroskop der Firma Leitz, Wetzlar. Dabei wird entweder der Mikroskop-Typ Laborlux 12 Pol oder Orthoplan Pol verwendet. Die Meßzelle befindet sich zwischen einem Polarisator und einem Analysator. Als Objektiv wird ein Periplan Pl 1 mit einfacher Vergrößerung benutzt. Die Ausleuchtung der Probe erfolgt mit einer Halogenleuchte mit einer Leistungsaufnahme von 60 W. Zur visuellen Betrachtung der Probe kommen Okulare des Typs Periplan GF mit einer 10 fachen Vergrößerung zum Einsatz. Beide Mikroskope haben Phototubus, der zur Aufnahme eines C-Mount Objektivadapters dient. Hiermit wird die Installation einer Videokamera möglich, mit der Aufnahmen des Mikroskopbildes erfolgen. Als Typen der Videokamera wurden F-15 und WV-CL350 der Firma Panasonic verwendet. Die Videokamera ist mit einem Farbmonitor des Typs WV-CM 140 zur direkten Beobachtung der Probe verbunden. Der PC ist mit einem Videobild-Digitizer (Auflösung 800x600 Bildpunkte s/w) der Firma Manfred Fricke ausgestattet. Hiermit erfolgt die rechnergesteuerte Erfassung des mit der Videokamera aufgenommenen Bildes.
Für die Temperaturmessung werden gegen Eichthermometer geeichte Pt-100 Widerstände der Firma Sensycon, Hanau, verwendet. Die Genauigkeit der Eichthermometer beträgt 0.01°C. Die Temperaturmessung erfolgt an verschiedenen Stellen in der Zelle. Daher sind die PT-100 Widerstände unter Verwendung der Vier-Leiter-Technik mit einem Meßstellenumschalter S1630 der Firma Burster, Gernsbach verbunden. Der Meßstellenumschalter ist mit einem Temperaturmeßgerät Kelvimat 4322 bzw. S1220 der Firma Burster verbunden. Die Auflösung beträgt 0.001 K. Meßstellenumschalter und Temperaturmeßgerät werden automatisiert vom PC gesteuert und ausgelesen.
Die Meßzelle wird mit einem Wasserkreislauf temperiert, dessen Temperatur von Thermostaten F3S und F3 der Firma Haake, Karlsruhe eingestellt wird. Die Temperatur der Thermostaten wird vom PC automatisch in Schrittweiten bis 0.1°C vorgegeben. Der innere

Probenkörper wird von einem rechnergesteuerten Peltierelement temperiert. Hiermit ist die Einstellung einer sehr konstanten Probentemperatur (besser als 0.01°C) möglich. Es wird ein Peltiermodul der Firma AMS, München, vom Typ SH 1.0-95-05L mit Zenterloch verwendet. Der Maximalstrom beträgt 3.9 A und die Maximalspannung 11.49 V. Die maximale Leistungsabgabe 26.7 W. Für den Betrie wird eine vom PC gesteuerte Konstantstromquelle benutzt. Dabei wird die Spannung von 8 V unter Variation des Ausgabestroms konstant gehalten. Die Steuerung der Apparatur erfolgt nach Eingabe der Meßparameter (Einwaagen, Molmassen, Krümmungsradius der Linse, zu messende Temperaturen, Eichparameter der Fühler, und Eichparameter des optischen Systems zur Umrechnung von Pixel in tatsächliche Längeneinheiten) vollautomatisch mit Fortran-Programmen von Herrn Dr. Schulze und Herrn Dr. Spang. Der genaue Aufbau der Messingmeßzelle mit Probenkörper ist in der Dissertation von J. Spang [4-1] beschrieben.

Zur Bereitung einer Probe nach der Cano-Methode [4-2] in der Modifizierung nach Heppke und Oestreicher [4-3,4] werden handelsübliche Objektträger und Plan-Konvexlinsen der Firma Steeg und Reuter, die zur Spindler und Hoyer GmbH, Göttingen, gehören. Die Plankonvexlinsen haben einen Längs-Radius von 2 cm. Der Krümmungsradius der verwendeten Linsen beträgt zwischen 23 mm und 114 mm. Der Krümmungsradius wurde von der Firma Zeiss, Jena, mit einer Genauigkeit von 5 µm interferometrisch bestimmt.
Mit einem Kleenex-Tuch wird das Polyimid Liquicoat PI-Kit ZLI-1650 von Merck, Darmstadt, sehr dünn aufgetragen. Dabei ist zu beachten, daß beim ca. viermaligen Reiben über die Glasoberfläche der Linse und der Platte nur in eine Richtung gerieben wird. Die Glasoberflächen müssen eine hohe Reinheit besitzen, um später eine gute Textur mit gut ausgebildeten Cano-Ringen oder einer gut ausgebildeten Doppelspirale zu erhalten. Das Polyimid wird bei 140°C 3 Stunden polymerisiert. Danach wird der Objektträger für 20 Minuten unidirektional mit einem Samtband einer Reibemaschiene [4-5] gerieben. Die konvexe Seite der Linse wird ebenfalls auf diese Weise gerieben. Man erhält dann später Cano-Ringe. Montiert man statt dessen die Linse auf eine Bohrmaschiene und hält ein Kleenex-Tuch auf die Linse während einer fünfminütigen Drehung durch die Bohrmaschiene, so erhält man später eine Textur mit einer Doppelspirale.
Der Dotierstoff wird im Flüssigkristall bei einer Temperatur gelöst, die ca. 10°C höher ist als der Klärpunkt des Flüssigkristalls. Es werden einige Tropfen der dotierten Phase auf den beschichteten Objektträger aufgetragen. Die beschichtete Glaslinse wird aufgesetzt und falls nötig durch Drehen der Linse die Textur verbessert. Nun wird die automatisierte Messung

gestartet. Bei Messungen in ZLI-1695 wurde normalerweise bei 65°C das erste Bild aufgenommen und dann bis 17.5°C in 2.5°C-Schritten weiter gemessen. Wurde die HTP in K15 gemessen, so wurde bei 34°C begonnen und in 2°C-Schritten bis 24°C weiter gemessen.
Bei vielen Messungen wurde unmittelbar anschließend über eine Lichtintensitätsmessung zwischen gekreuzten Polarisatoren der Klärpunkt bestimmt ohne die Cano-Meßanordnung zu verändern. Nach der Messung werden die digitalisierten Bilder mit den zugehörigen Daten im RHRK archiviert und später an einem PC zur Auswertung verwendet. Es wurden mindestens jeweils 2 Einwaagen unabhängig voneineander vermessen. Der Meßfehler beträgt 3-5% [4-6] bei Messungen in K15 und ZLI-1695. Bei Messungen mit CC/CL ist er in der Regel etwas höher [4-1, 4-7].
Digitalisierte Mikroskopbilder sind beispielhaft in Abb. 4.1 dargestellt:

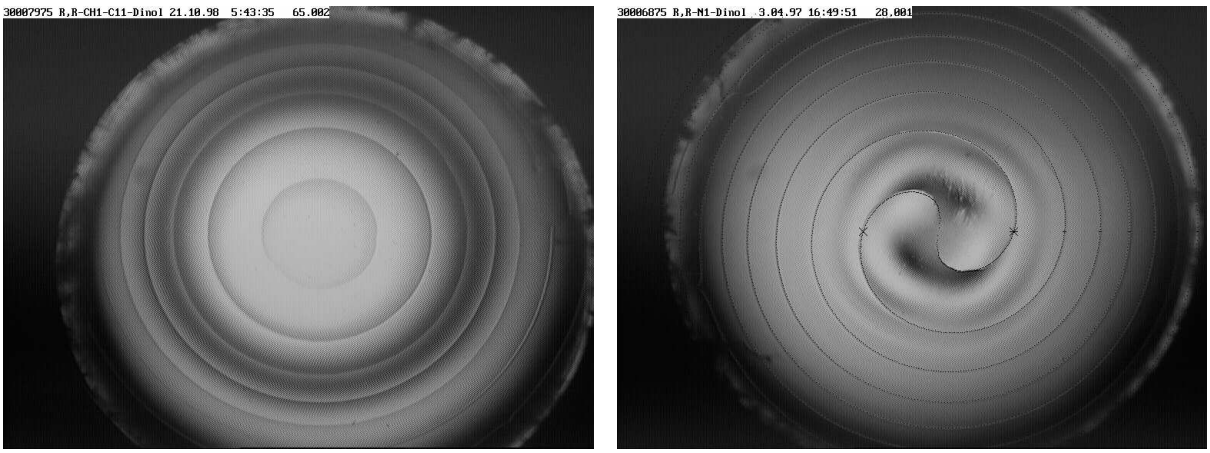


Abb. 4.1 Digitalisierte Mikroskopbilder von induziert cholesterischen Phasen zwischen Glasplatte und Linse. Links erkennt man konzentrische Kreise: Linse und Glasplatte wurden unidirektional gerieben. Rechts erkennt man eine Doppelspirale: Linse wurde konzentrisch gerieben und die Glasplatte unidirektional. Links: Verbindung **61** in ZLI-1695 bei einer Ganghöhe von 16.5 µm und einer Temperatur von 65°C. Rechts Verbindung **8** in K15 bei einer Ganghöhe von 12 µm bei 28°C.

Bei der Bestimmung der Ganghöhe aus den digitalisierten Mikroskopbildern wird ein Programm von Herrn Dr. Schulze verwendet, das in der Dissertation von H. Brüning [4-8] beschrieben ist. Der Benutzer legt über das Bild berechnete Linien und bringt diese mit den gemessenen Disklinationslinien zur Deckung. Die Disklinationslinien entstehen durch einen Sprung im Brechungsindex. Die Ursache dieses Sprungs wird in Abb. 4.2 veranschaulicht.

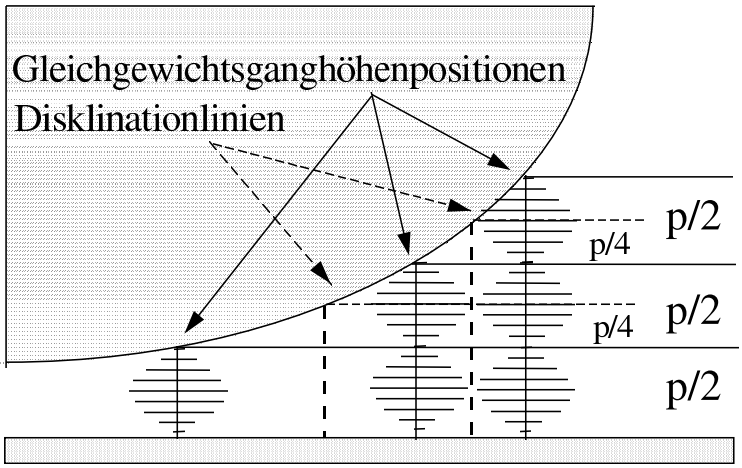


Abb. 4.2 Entstehung der Disklinationslinien durch p/2-Sprünge aus [4-8].

Das Auswertprogramm berechnet die Ganghöhe nach dem Ansatz von Vogt [4-9].

$$R^2 = (R\text{-}d)^2 + r^2 \qquad (4\text{-}1)$$

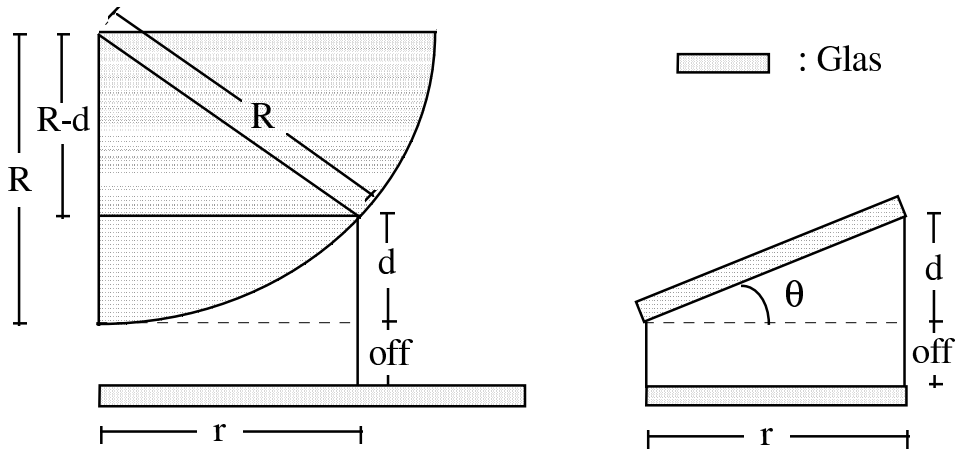


Abb. 4.3. Darstellung zur Berechnug der Ganghöhe aus [4-8]. Links die in dieser Arbeit benutzte modifizierte Cano-Methode mit Platte und Linse. Rechts die ursprüngliche Methode mit einem Keil.

Die Herleitung der verwndeten Formel ist in der Dissertation von H. Brüning [4-8] beschrieben.

Die vom Programm verwendeten Formeln lauten:

Kreisförmige Disklinationslinien:

$$d = n\frac{p}{2} - o\left(+\frac{p}{4}\right) \qquad (4\text{-}2)$$

n = 1,2,3,....

p = Ganghöhe

$$o = off - \frac{p}{2}\frac{\eta}{\pi} \qquad (4\text{-}3)$$

off = Abstand zwischen der Glasplatte und dem der Glasplatte nächsten Punkt der aufschwimmenden Linse

η = Winkel zwischen Reiberichtung der Platte und Reiberichtung der Linse $(-\pi \le \eta \le \pi)$

Doppelspiralförmige Disklinationslinien:

$$d = n\frac{p}{2} - o\left(+\frac{p}{4}\right) \qquad (4\text{-}4)$$

$$o = off - \frac{p}{2}\left(\frac{\chi}{\pi} + \frac{1}{2} + \frac{\varphi}{\pi}\right) \qquad (4\text{-}5)$$

χ = Winkel zwischen der Horizontalen des Mikroskopbildes und der Reiberichtung der Platte $(-\pi \le \chi \le \pi)$

φ = Winkel zwischen der Horizontalen des Mikroskopbildes und dem Ortsvektor eines Spiralpunktes $(-\pi \le \varphi \le \pi)$

Für eine keilförmige Zelle gilt:

$$r = \frac{d}{\tan(\theta)} \qquad (4\text{-}6)$$

$$d = n\frac{p}{2} - off\left(+\frac{p}{4}\right) \qquad (4\text{-}7)$$

Streulichtmessungen:

Die Messungen wurden mit einer in unserem Arbeitskreis [4-10] entwickelten Streulicht-apparatur (siehe Abb. 4.4) durchgeführt.

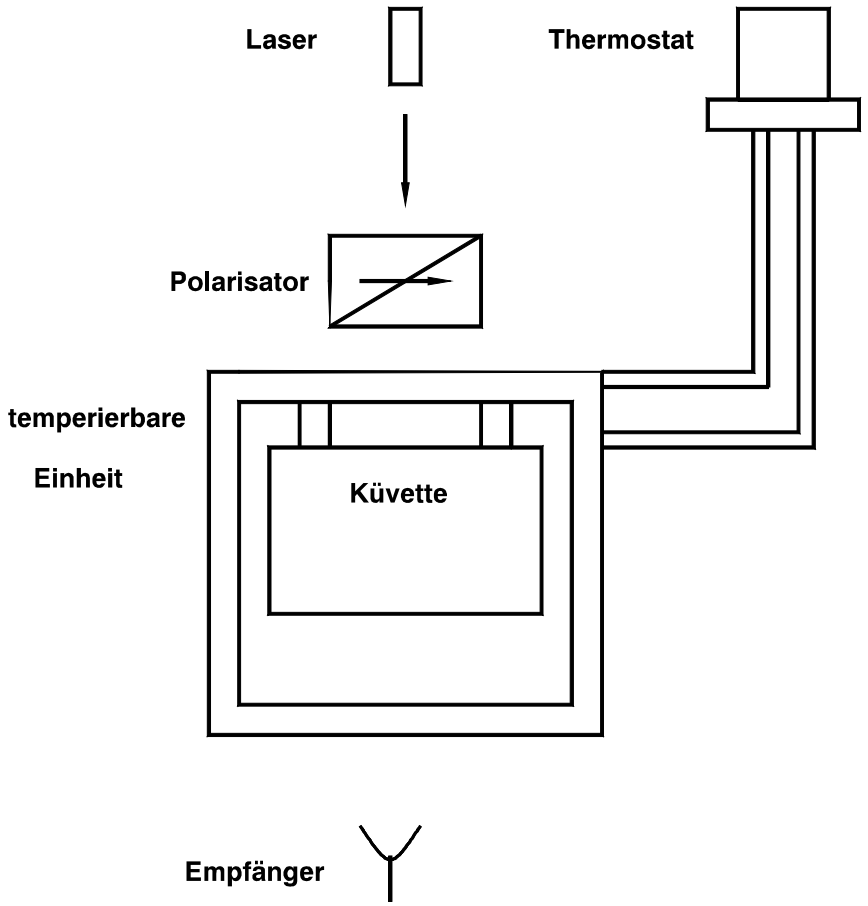


Abb. 4.4 Schematische Darstellung einer Apparatur zur Bestimmung des Klärpunktes und der nematischen Temperatur über die Messung der Intensität des Streulichtes (Streulicht-apparatur).

Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel für eine Streulichtmessung. Oberhalb von 69°C ist die Probe isotrop. Die Lichtwellenlänge des Lasers (633 nm) ist sehr viel größer als der Moleküldurchmesser. Somit treten keine Lichtstreueffekte auf. Am Klärpunkt bei 69°C tritt ein Phasenübergang auf. Unterhalb des Klärpunktes liegt nun eine cholesterische Phase vor. Es treten Domänen auf, die in der Größenordnung der Lichtwellenlänge des Lasers sind. Dadurch kommt es zur Lichtstreuung, wodurch die gemessene Intensität abfällt. Bei 50°C tritt ein Maximum auf, welches als nematischer Punkt bezeichnet wird. Hier ist die Temperatur erreicht, bei der die Phase nematisch wird. Diese Temperatur wird deshalb auch als nematische Temperatur T_n bezeichnet. Das Lichtstreuverhalten der nematischen Phase unterscheidet sich von dem der cholesterischen Phase. Kühlt man die Probe unter die nematische Temperatur, so wird die Phase wieder cholesterisch.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Cano-Methode besteht darin, daß bei der Streulichtmethode die nematische Temperatur direkt meßbar ist. Bei der Cano-Methode hingegen muß die nematische Temperatur über Interpolation ermittelt werden. Die

Vergleichbarkeit beider Meßmethoden wird dadurch eingeschränkt, daß bei der Cano-Methode durch die die Versuchsanordnung bestimmte Randbedingungen (beschichtete und unidirektional geriebene Glasplatte und Linse) vorgegeben sind, welche der Küvette der Streulichtapparatur nicht entsprechen.

Bei allen Messungen wurde stets mit hohen Temperaturen beginnend zu niedrigeren Temperaturen hin gemessen. Es wurde stets mit einer zylindrischen Küvette aus Quarzglas (SUPRASIL 1) der Firma Hellma, Müllheim gemessen. Die Schichtdicke betrug 100 µm.

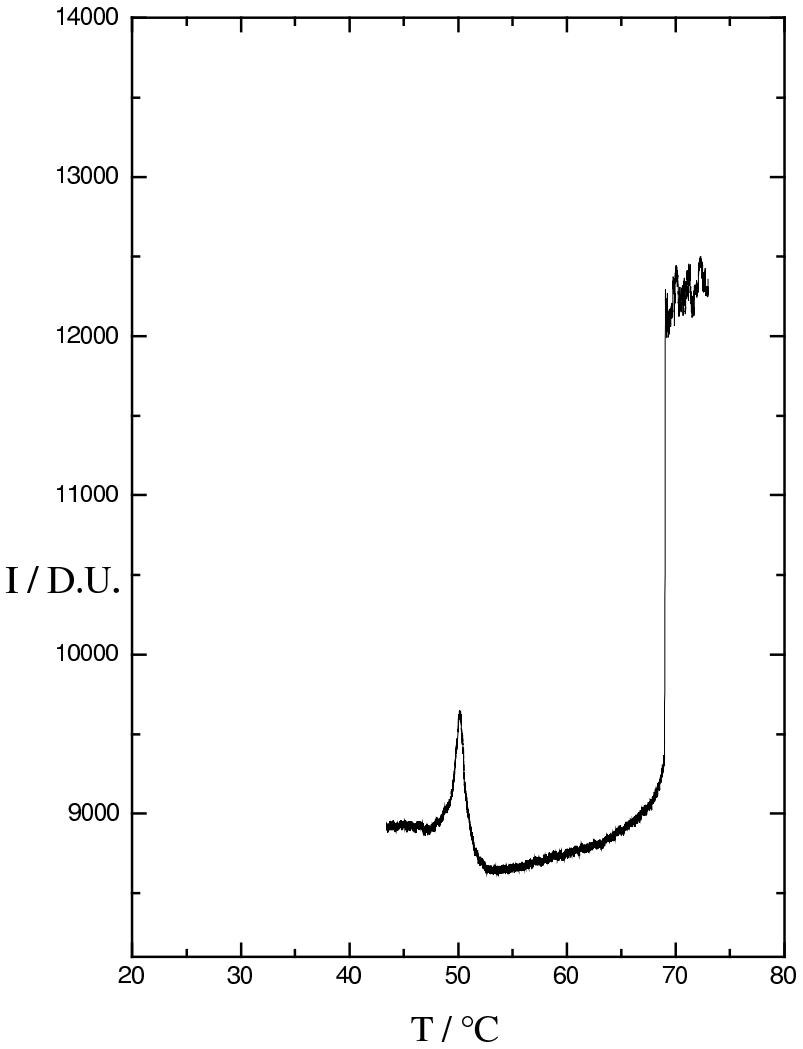


Abb. 4.5. Intensität des Streulichtes einer dotierten CC/CL-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur.

UV-Spektroskopie:

Die UV-Messungen wurden mit den Geräten Cary 17 und Cary 2200 der Firma Varian, Victoria, Australien durchgeführt. Die Meßungenauigkeiten bei der Exinktion für den Cary 17 betragen laut Hersteller 0.2 % im Extinktionsbereich von 0 bis 1 und 0.5 % im Extinktionsbereich von 1 bis 2. Beim Cary 2200 wird dieser Fehler mit maximal 0.2 % angegeben. Die Wellenlängenungenauigkeit beträgt laut Hersteller im Bereich von 450 nm bis 190 nm höchstens 0.2 nm. Eine Überprüfung mit einer Quecksilberlampe ergab jedoch eine Ungenauigkeit von ca. 0.5 nm bei beiden Geräten.
Isotrope Messungen wurden mit doppelwandigen Suprasil-Quarzküvetten der Firma Hellma, Müllheim durchgeführt. Alle Küvetten wurden zuvor bzgl. der Schichtdicke geeicht.
Für anisotrope Messungen wurde die T-Zelle (Transversal-Zelle) eingesetzt. Hier verläuft die Fortpflanzungsrichtung des eingestrahlten, linearpolarisierten Lichtes senkrecht zur optischen Achse des Systems [4-11]. Die Zelle besteht aus einem Voltalef-Gehäuse. In dieses werden seitlich Edelstahlelektroden eingeführt, deren Abstand voneinander 4 mm beträgt. An diese Elektroden wird ein elektrisches Wechselfeld mit einer Frequenz von 300 Hz und einer effektiven Feldstärke von $2.0*10^6$ V/m angelegt. Hierdurch wird eine Unidomäne erzeugt und die Probe wird so orientiert, daß aus der cholesterischen Phase eine nematische Phase entsteht. Die Zelle wird mit Suprasil-Glasplatten verschlossen und mit Gummidichtungen aus Viton oder Kalriß abgedichtet. Sie wird fest verschraubt mit breiten Schrauben, die ebenfalls aus Voltalef bestehen. Die Zelle wird mit einem lösungsmittelresistenten Klebeband umklebt, um ein Auslaufen der Zelle zu erschweren. Die Schichtdicke wird aufgrund des Zellenaufbaus durch die Dicke der Elektroden vorgegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde immer bei einer Schichtdicke von 0.01 cm gemessen. Da die Schichtdicke nicht genau bei einer anisotropen Messung bekannt ist, wurden Schichtdickenanpassungen durchgeführt. Dazu wurden von mindestens 2 unabhängigen Einwaagen bei 80°C isotrope UV-Messungen durchgeführt. Aus dem Vergleich der isotropen Messungen in der T-Zelle und in der Küvette kann dann die exakte Schichtdicke bestimmt werden und entsprechend bei der Auswertung berücksichtigt werden. Zur Bestimmunng des temperaturabhängigen Anisotropiegrades wurden Messungen zwischen 28°C und 71°C durchgeführt. Es wurde stets von hohen zu tiefen Temperaturen gemessen. Zu Beginn und am Ende der Messung wurde eine isotrope Messung bei 80°C durchgeführt. Zur Bestimmung des Anisotropiegrades werden bei jeder Temperatur 4 Messungen aufgenommen. Zur Bestimmung der Meßgröße ε_1 (parallel) wird der Mittelwert der beiden Messungen bei den Polarisatorstellungen 0° und 180° gebildet. Zur Bestimmung

der Meßgröße ε_2 (parallel) wird der Mittelwert der beiden Messungen bei den Polarisatorstellungen 90° und 270° gebildet. Zur Temperierung der T-Zelle wurde ein wasserdurchflossenes Messinggehäuse eingesetzt. Hieran ist ein Thermostat der Firma Haake (F3-C) angeschlossen. Die Temperatureinstellung und Temperaturkontrolle erfolgt mit einem Fortran-Programm von Herrn Dr. Schulze, wobei ein PDP-11 Rechner der Firma Digital Equipment, ein geeichter Pt-100 Fühler nahe der Probe und ein Temperaturmeßgerät Kelvimat 4322 bzw. S1220 der Firma Burster eingesetzt werden [4-12]. Es wurde auch eine im Prinzip baugleiche, elektrisch beheizbare Zelle eingesetzt, wo die Temperatureinstellung von Hand mit einem Thermistor erfolgt. Die Polarisatoren sowie die UV-Messungen selbst wurden ebenfalls über Fortran-Programme von Herrn Dr. Schulze gesteuert. Der PDP-11 Rechner wird sowohl zur Steuerung der Meßabläufe als auch zur Datenerfassung und anschließenden automatisierten Datenarchivierung im Regionalen Hochschulrechenzentrum Kaiserslautern verwendet. Die Auswertung erfolgt ebenfalls mit Programmen von Herrn Dr. Schulze. Zur graphischen Darstellung der Messungen wird Origin 3.5 der Firma Microcal auf einem IBM-kompatiblen PC verwendet. Es wurden jeweils 2 unabhängige Einwaagen vermessen.

CD-Spektroskopie:

Die Messung des Zirkulardichroismus erfolgte mit einem Dichrographen des Typs Mark IV der Firma Jobin Yvon, Frankreich. Laut Hersteller beträgt die Genauigkeit von ΔE bei 200 nm $2.5*10^{-5}$ und bei 400 nm $0.2 * 10^{-5}$. Die Wellenlängenungenaigkeit wird mit 0.2 nm angegeben.

Die isotropen Messungen wurden in einer Küvette durchgeführt, die von mir in Zusammenarbeit mit Hellma, Müllheim, entwickelt wurde. Diese Entwicklung war nötig, um zu verhindern, daß während der Messung sich durch Verdampfen von Lösungsmittel die Konzentration ändert und somit ein systematischer Fehler verursacht wird. Gleichzeitig sollte verhindert werden, daß die Lösung mit Dichtungsmaterial in Berührung kommt. Der Aufbau der Küvette und der Meßzelle wird in den Abbildungen 4.6-4.8 verdeutlicht.

Die Temperaturabhängigkeit des isotropen CD wurde in Acetontril untersucht. Dabei wurde in folgender Temperaturreihenfolge gemessen: 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 75°C, 65°C, 55°C, 45°C, 35°C, 25°C, 15°C, 10°C, 5°C, 5°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 75°C, 45°C, 15°C, 10°C, 5°C, 5°C. Das automatisierte Messen dieser Serie dauert ca. 60 Stunden.

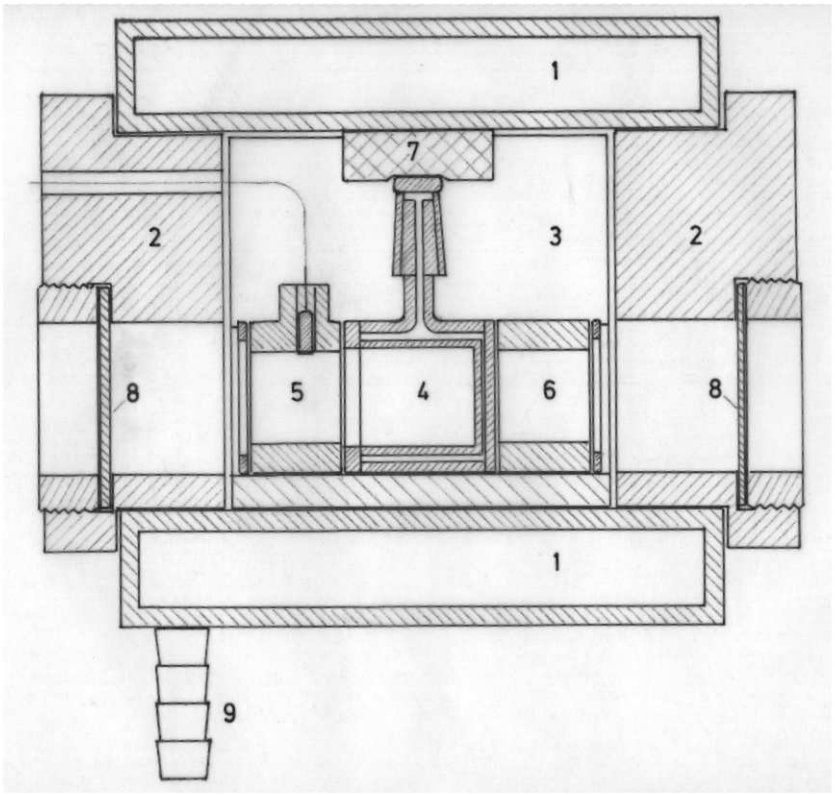


Abb. 4.6 Schnittzeichnung der Seitenansicht der Meßzelle. 1: Temperierbarer Mantel mit Thermostatanschluß, 2: Teflonkörper (Isolation), 3: Küvettenhalter aus Edelstahl, 4: Küvette, 5: Messingring (schwarz) mit Pt-100 Temperaturmeßfühler, 6: Messingring (schwarz), 7: Moosgummistreifen, 8: Quarzscheiben, 9: Schlauchanschluß.

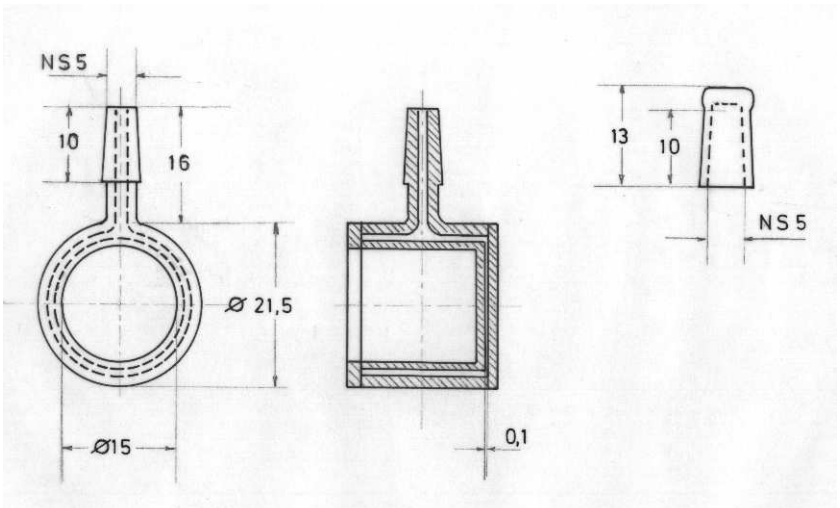


Abb. 4.7. Zeichnung der Küvette (mit freundlicher Genehmigung der Firma Hellma, Müllheim).

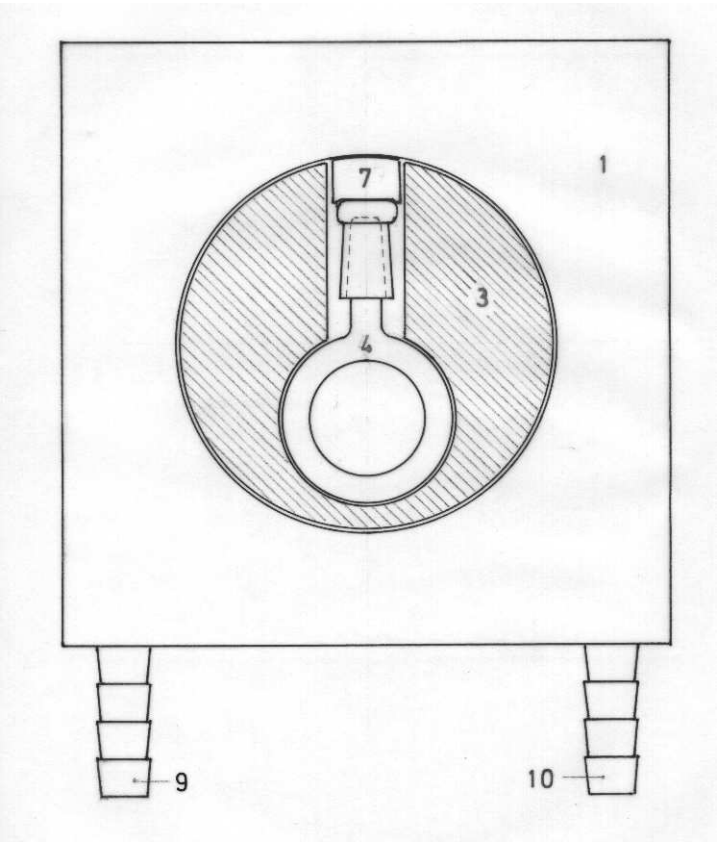


Abb. 4.8. Vorderansicht der Meßzelle. 1: Temperierbarer Mantel mit Thermostatanschluß, 3: Küvettenhalter aus Edelstahl, 4: Küvette, 7: Moosgummistreifen, 9, 10: Schlauchanschluß.

Durch Vergleich der Spektren, die bei der gleichen Temperatur gemessen wurden, kann überprüft werden, ob systematische Fehler auftreten und mit welchem Meßfehler man rechnen muß. Das eingesetzte UVASOL Acetonitril wurde vor den Messungen mit Kaliumcarbonat behandelt und anschließend durch Filtration wieder von diesem getrennt. Dies wurde nötig, da kleinste Spuren von H^+-Ionen bei den Langzeitmessungen, die TADDOLe zersetzt hätten. Durch den Einsatz des Kaliumcarbonats konnte dies verhindert werden.

Die CD-Spektren in anisotroper Phase wurden in einer L-Zelle (Longitudinal-Zelle) [4-11] gemessen. Zum genauen Aufbau siehe auch [4-12, 4-13]. Die Fortpflanzungsrichtung des Lichts verläuft bei dieser Zelle parallel zur optischen Achse der Probe.
Hier wird als Elektrodenmaterial eine aufgedampfte, über den Rand der Quarzplatten hinausgehende, leitfähige SnO_2-Schicht verwendet. Die induziert choesterische Phase kann nun durch ein elektrisches Wechselfeld der Frequenz 300 Hz und einer effektiven Feldstärke von $2*10^6$ V/m bei einer Schichtdicke von 0.01 cm in eine nematische Phase umgewandelt

werden. Dadurch ist es möglich die anisotrope Moleküleigenschaft, den ACD, zu messen, ohne daß diese von der um ca. 1000 fach höheren Phaseneigenschaft oder durch lineare Effekte überdeckt wird. Um eine weitere Minimierung von linearen Effekten zu erreichen, wird die Probe bei jeder zu messenden Temperatur 6 mal gemessen. Dabei wird die Probe bei 6 verschiedenen Winkelstellungen gemessen. Nach jeder Messung wird die Probe um die optische Achse des Systems um 30° weiter gedreht. Der Mittelwert dieser Einzelmessungen ergibt die Meßgröße $\Delta\varepsilon^A$. Die 6 Einzelmessungen sollen sich möglichst nicht unterscheiden. Das Drehen und Temperieren der Probe ist in vergleichbarer Weise realisiert und automatisiert worden, wie bei der anisotropen UV-Spektroskopie.Auch hier werden vor und nach den anisotropen Messungen isotrope Messungen bei 80°C durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Probe während der langen Dauer der Messung (ca. 80 Stunden) sich nicht merklich verändert hat. Schichtdickenanpassungen wurden ebenfalls durchgeführt. Wie bei der anisotropen UV-Spektroskopie wurde unter gleichen Meßbedingungen das Lösungsmitel, also der Flüssigkristall ZLI-1695, gemessen und diese Messungen von den Messungen mit Substanz subtrahiert.

Um Fehlordnungen, besonders von oberflächennahen Molekülen zu minimieren, wurden die mit SnO_2 beschichteten Quarzplatten zusätzlich mit DMOAP beschichtet. Hierbei handelt es sich um n-Octadecyldimethyl[3-(trimethoxysilyl)-propyl]-ammonium-chlorid 50% in Methanol der Firma ABCR, Karlsruhe. Dieses wird durch dreifaches kräftiges Reiben in eine Richtung mit einem Tuch der Marke Kimwipe der Firma Kimberly-Clark aufgetragen. Zu Beginn der Arbeit wurde statt des DMOAP eine Beschichtung aus Versamid und CC/CL verwendet, wie es zu diesem Zeitpunkt üblich war [4-14]. Eine solche Beschichtung führt jedoch zu großen Effekten bei der optischen Drehung und bei der Elliptizität sowohl bei ZLI-1695 mit chiralem Dotierstoff als auch bei ZLI-1695 ohne chiralem Dotierstoff. Diese Effekte in der optischen Drehung und der Elliptizität verschwinden bei Verwendung des DMOAP. Auf den ACD hat es überraschenderweise keinen Einfluß, ob man mit DMOAP oder mit Versamid und CC/CL beschichtet. Dies ist deswegen überraschend, da man in der Literatur [4-15] davon ausgeht, daß die Phaseneffekte Null sein müssen, um den ACD möglichst fehlerfrei messen zu können. Die Messungen der Elliptizität und der optischen Drehung wurden an einer Kerr-Apparatur durchgeführt, die bereits an anderer Stelle [4-16] beschrieben wird.

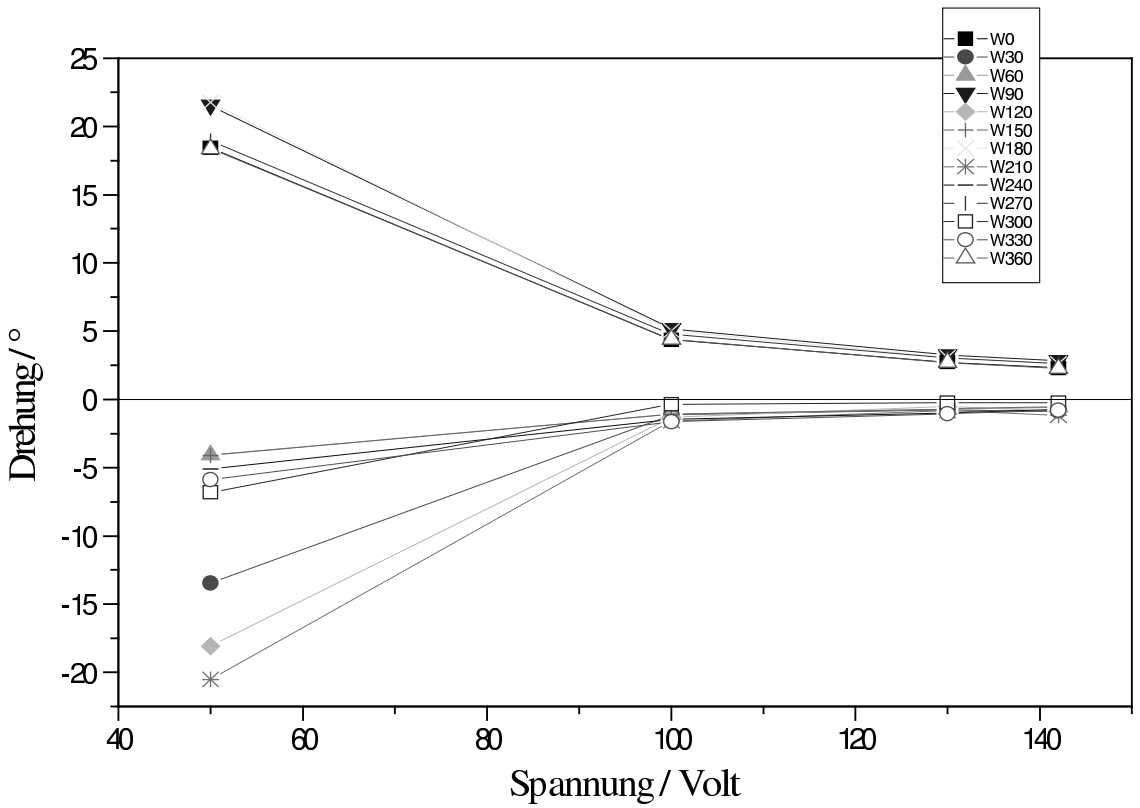


Abb. 4.9. Optische Drehung von der L-Zelle gefüllt mit ZLI-1695 in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei 28°C, 350 nm, 0.01 cm Schichtdicke. Die Abhängigkeit ist für verschiedene Probenwinkel dargestellt. Das Anlegen von 142 Volt entspricht einer effektiven Feldstärke von $2*10^6$ V/m. Die Quarzplatten wurden mit Versamid und CC/CL beschichtet.

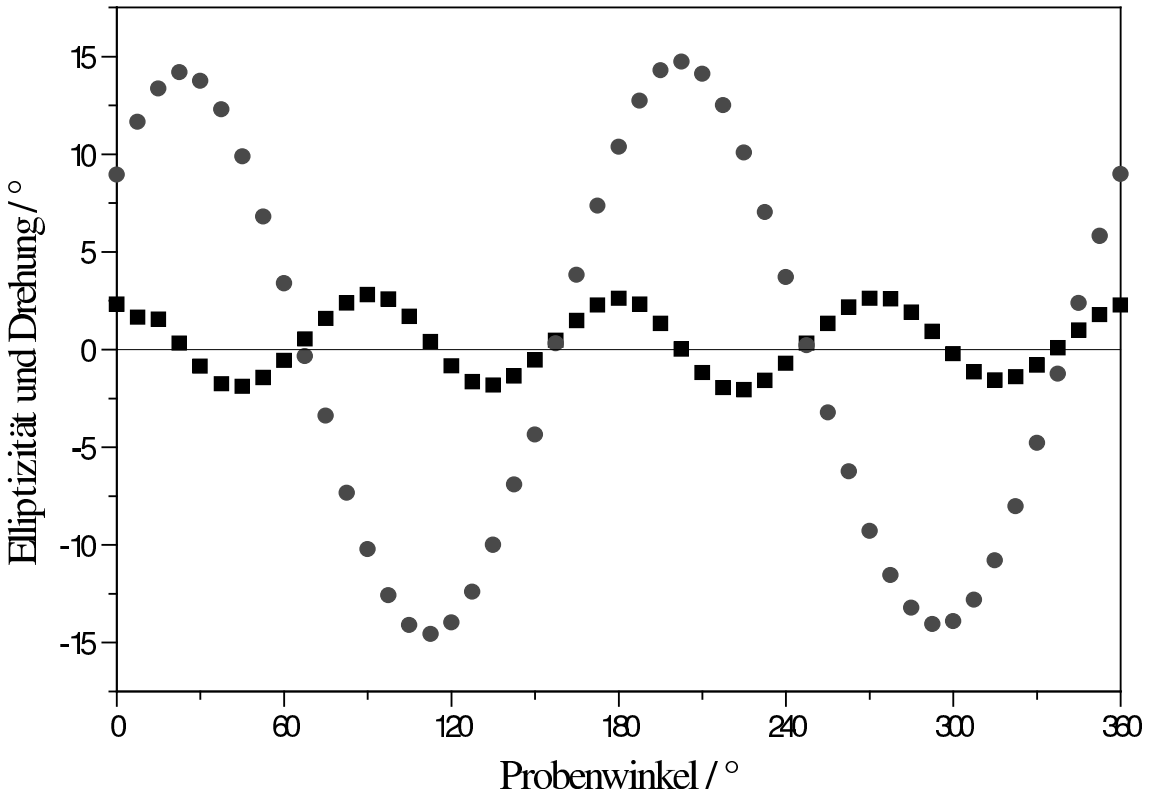


Abb. 4.10. Optische Drehung ■ und Elliptizität ● der L-Zelle gefüllt mit ZLI-1695 in Abhängigkeit vom Probenwinkel (Die Probe wird um die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes gedreht) bei 28°C, 350 nm, 0.01 cm Schichtdicke. Es wurden 142 Volt angelegt. Dies entspricht einer effektiven Feldstärke von $2*10^6$ V/m. Die Quarzplatten wurden mit Versamid und CC/CL beschichtet.

Synthese:

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

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AMX 400 (400.1 Mhz) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die ^{13}C-NMR-Spekren wurden an einem Bruker AMX 400 (100.6 Mhz) bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die HPLC-Analysen wurden zur Reinheitskontrolle mit allen Verbindungen durchgeführt. Es wurde dazu eine Anlage der Firma Hewlett-Packard, bestehend aus einem HP 1090M Flüssigkeitschromatograph mit einem HP 1040A Diodenarray-Detektor verwendet. Als stationäre Phase wurde eine RP-18 Säule der Firma Merck vom Typ LiChrospher benutzt. Als mobile Phase kam Acetonitril zum Einsatz.

IR-Spektroskopie:

Zur Messung der IR-Spektren wurde ein Perkin Elmer 1600 Series FTIR der Perkin-Elmer-GmbH, Langen, verwendet. Die flüssigkristalline Phase wurde bei Raumtemperatur zwischen 2 KBr-Platten mit einem Spacer von 0.03 cm, 256 scans, resolution 2.0 cm^{-1} vermessen.

Einwaagen:

In dieser Arbeit wurden sehr viele Einwaagen in der Größenordnung von 100 µg benötigt. Diese wurden mit einer Waage ME22 und einem Steuergerät BE22 der Firma Mettler durchgeführt. Diese Waage hat im verwendeten 1 mg Bereich einen Fehler von 0.5 µg.

4.2 Dotierstoffe und Flüssigkristalle

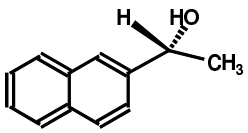
Folgende Verbindungen kamen in dieser Arbeit zum Einsatz.

Die Verbindungen **1**, **2**, **3**, **28**, **30** wurden von der Firma Fluka erworben.

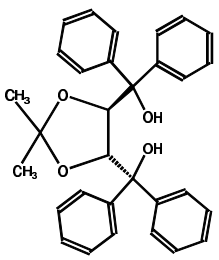
Verbindung **4** wurde selbst synthetisiert.

Die Verbindungen **5-27**, **29**, **31-63** wurden mir in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Seebach freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

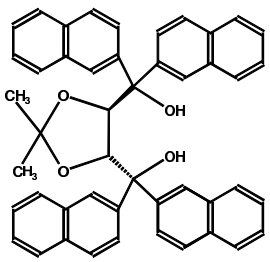
Die Reinheit aller Verbindungen wurde mittels HPLC überprüft. Dabei wurde der Reinheitsgrad der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8** durch ein besonderes Reinigungsverfahren, das in Kapitel 4.4 beschrieben ist, erhöht. Vor dem Reinigen hatten die Verbindungen eine Reinheit zwischen 99 % und 99.5 % laut HPLC. Nach dem Reinigen konnte keine Verunreingung durch HPLC festgestellt werden. Laut HPLC betrug die Reinheit 100%. Jedoch konnte mittels Elementaranalyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie eine Verunreinigung mit Ethanol festgestellt werden, die unter 1% lag. CD- und HTP-Messungen vor und nach dem Reinigen unterschieden sich im Rahmen des üblichen Meßfehlers nicht. Dendrimergebundene TADDOLe lösten sich nicht in ZLI-1695 und wurden daher nicht weiter untersucht.



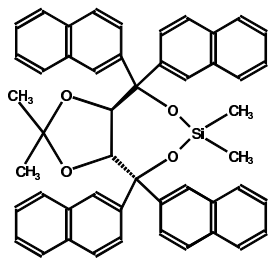
1



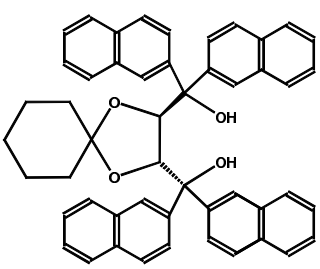
2

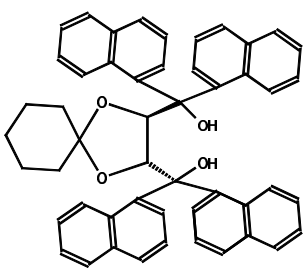


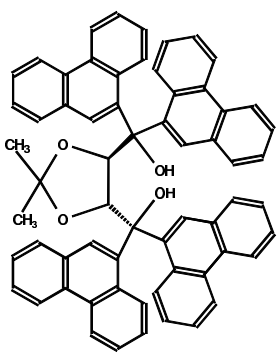
3



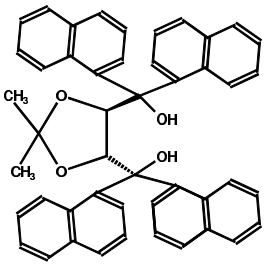
4



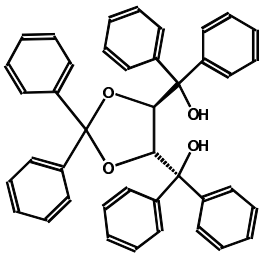




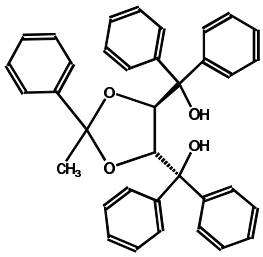
5



6



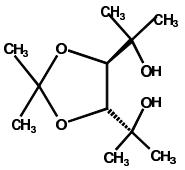
7



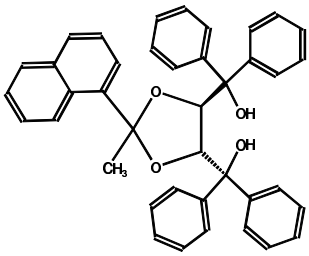
8

9

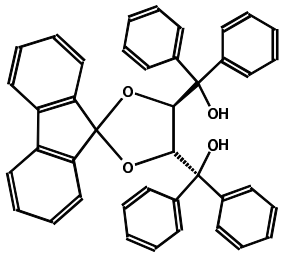
10



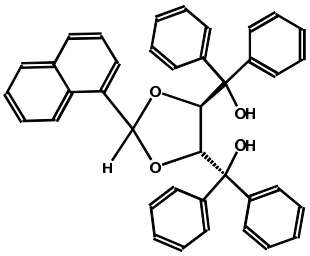
11



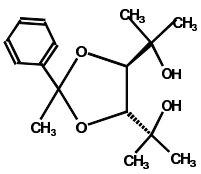
12



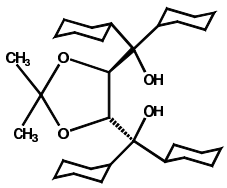
13



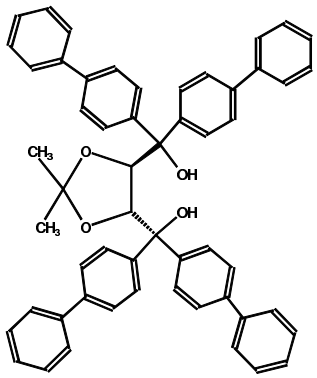
14



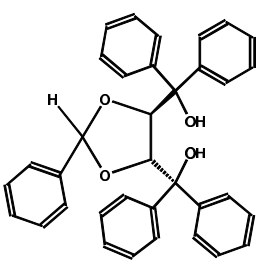
15



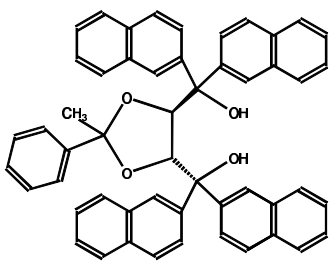
16



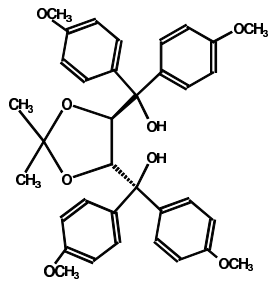
17



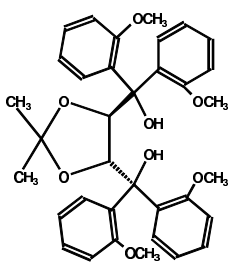
18



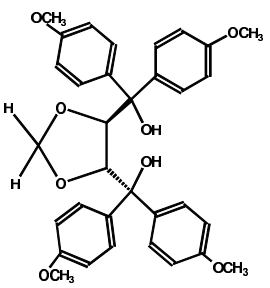
19



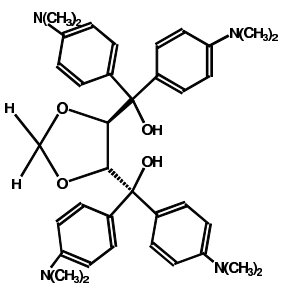
20



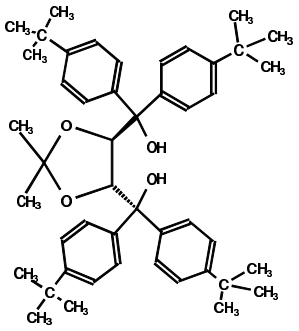
21



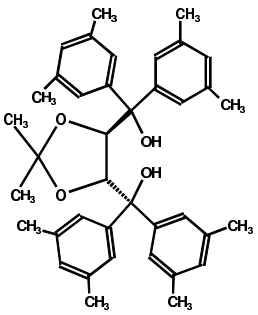
22



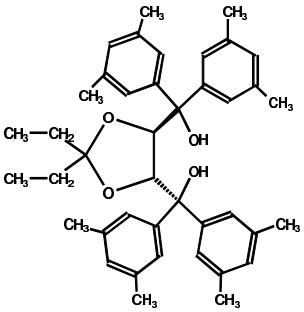
23



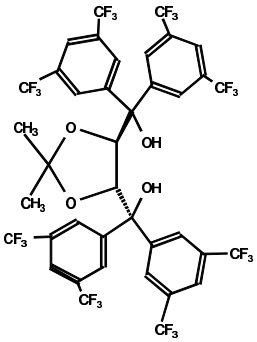
24



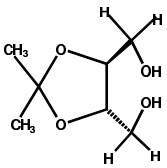
25



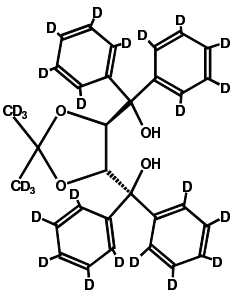
26



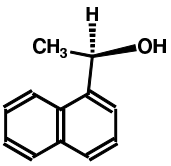
27



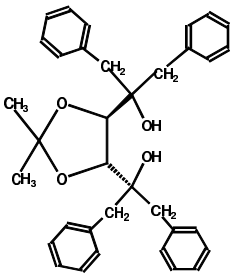
28



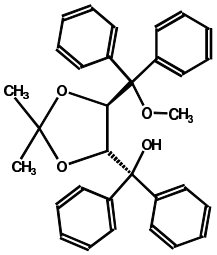
29



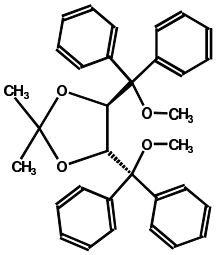
30



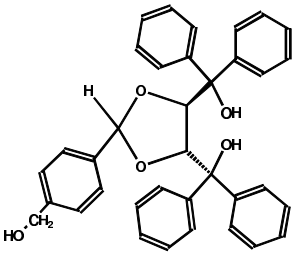
31



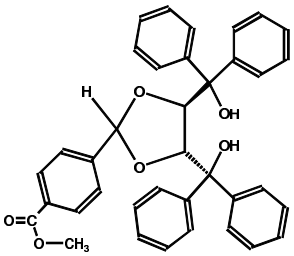
32



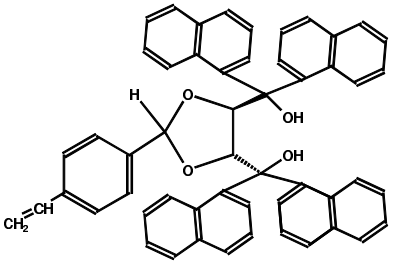
33



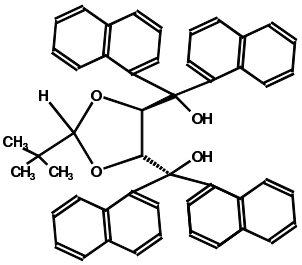
38



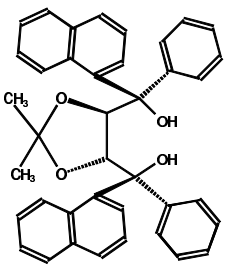
39



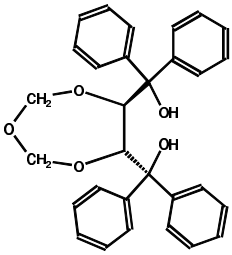
40



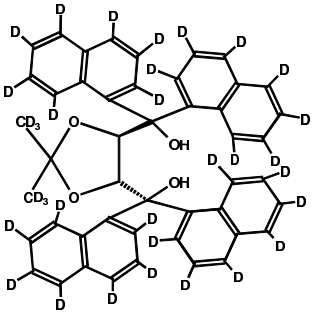
41



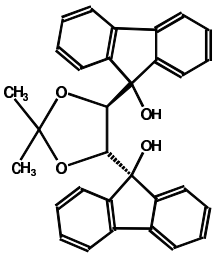
42



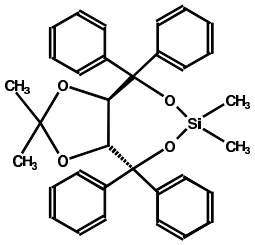
43



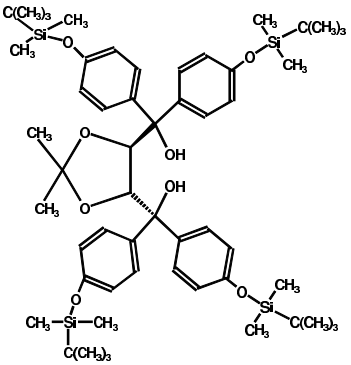
44



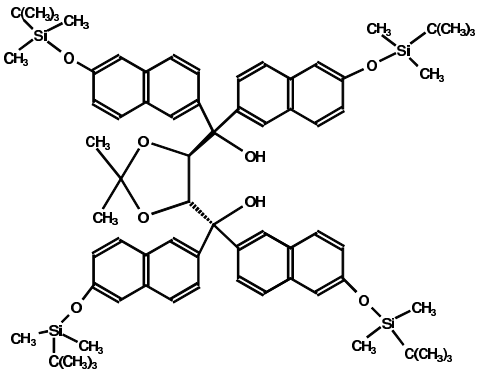
45



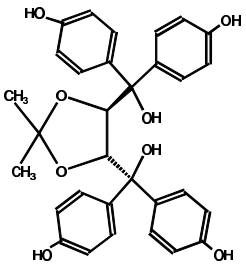
46



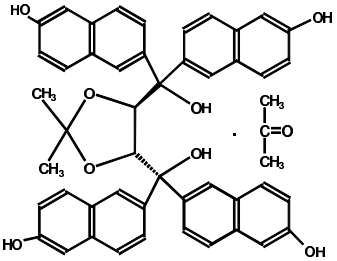
47



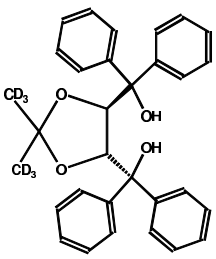
48

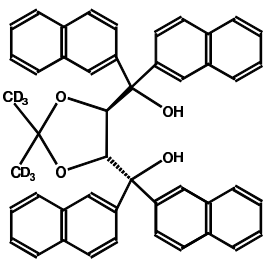


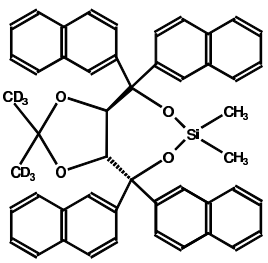
49



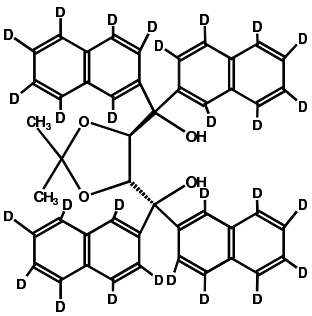
50



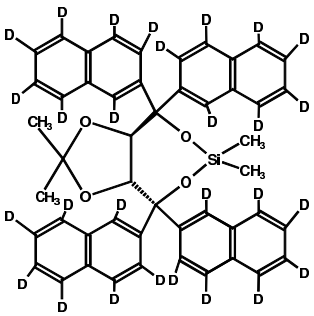




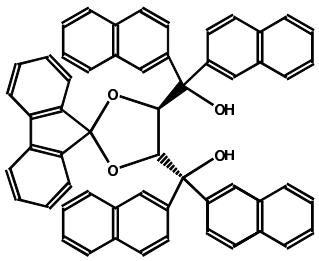
51



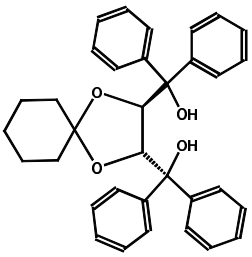
52



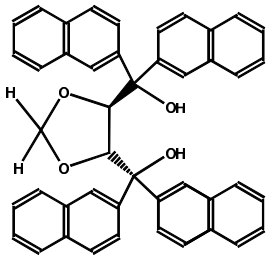
53



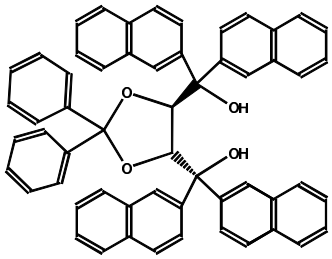
54



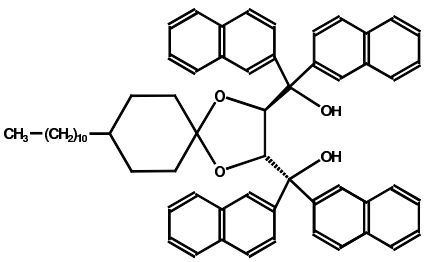
55



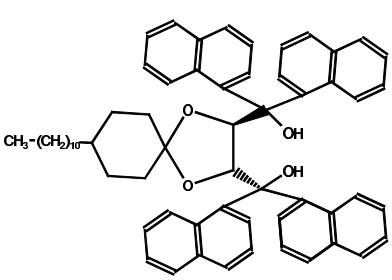
56



57



58

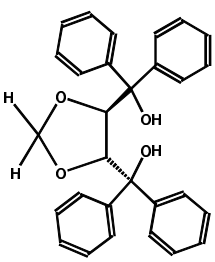


59

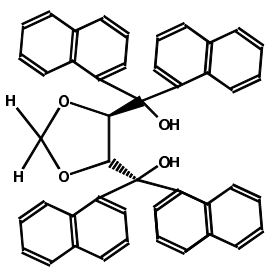
60

61

62



63



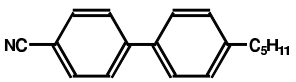
Als Wirtsphase wurde zum einen das Mehrkomponentensystem ZLI-1695 der Firma Merck, Darmstadt eingesetzt. Der nematische Temperaturbereich liegt zwischen 13°C und 72°C.

$R = C_2H_5$
C_3H_7
C_4H_9
C_7H_{15}

ZLI-1695

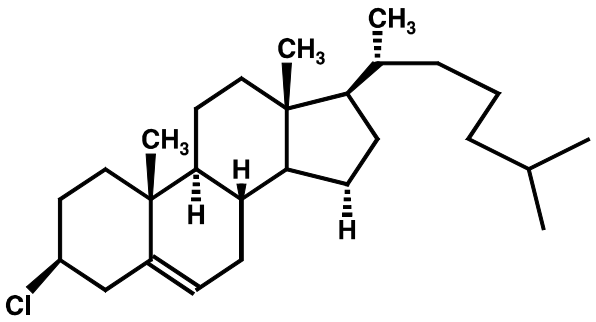
(Gewichtsverhältnis (n=2,3,4,7) 28:19:23:30)

Weiterhin wurde K15 eingesetzt, welches nur aus einer Komponente besteht. Der nematische Temperaturbereich liegt zwischen 23°C und 35°C.

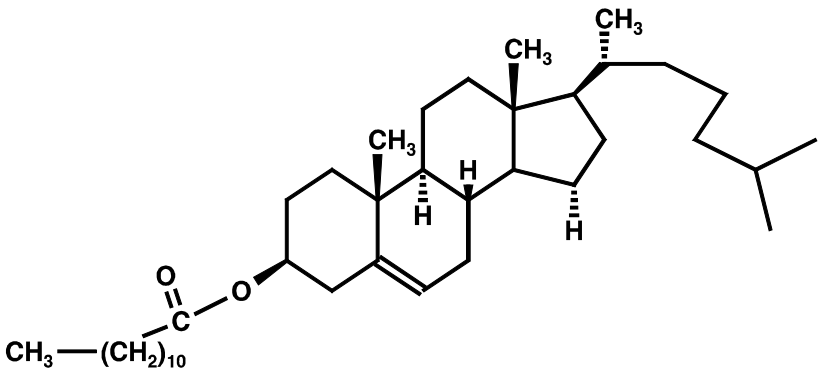


K15

Zur Bestimmung der AHTP wurde als Wirtsphase Cholesterylchlorid (CC) und Cholesteryllaurat (CL) verwendet. Diese beiden Verbindungen wurden von den Firmen Merck, Darmstadt, Sigma, München, und Fluka, Neu-Ulm bezogen. Beide Steroide wurden fünf mal aus Dioxan/Methanol und fünf mal aus Aceton umkristallisiert.



Cholesterylchlorid [3β-Chlor-5-cholesten].

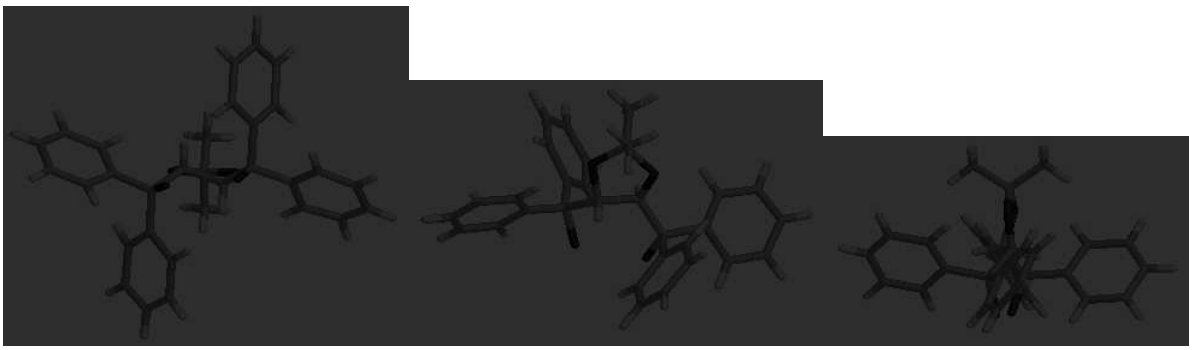


Cholesteryllaurat [5-Cholesten-3β-ol-3-dodecanoate].

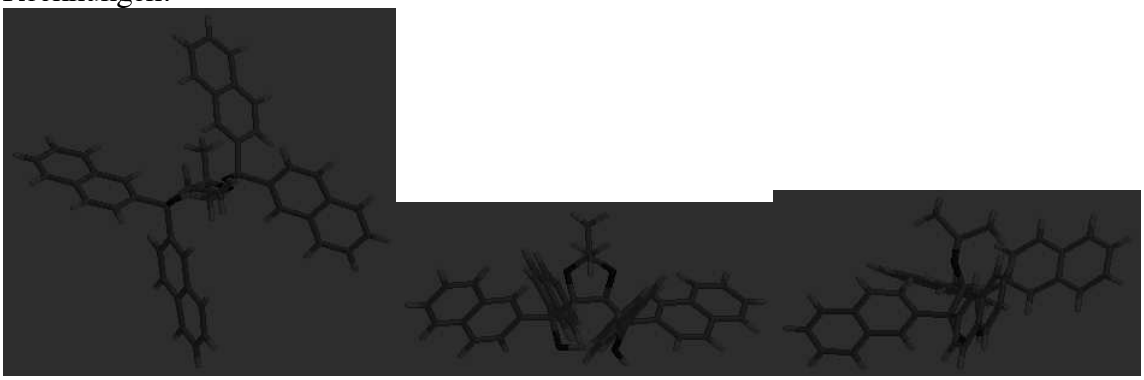
4.3 Geometrien von TADDOLen

Im folgenden soll beispielhaft veranschaulicht werden, wie man sich die TADDOLe dreidimensional vorstellen kann und, inwiefern sich die vorhandenen Konformere unterscheiden. Dazu werden Strukturen aus der Röntgenstrukturanalyse und aus MM2-Rechnungen verwendet.

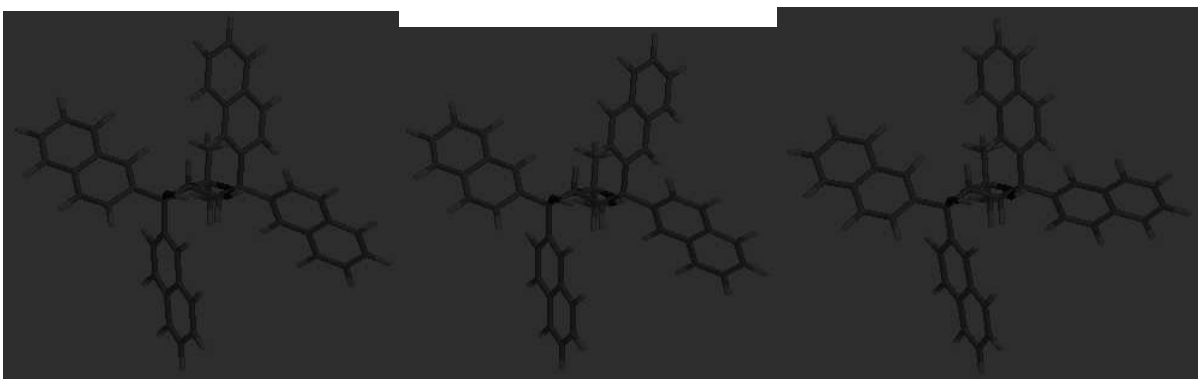
a) Verbindung **2**
Geometrie der Röntgenstruktur:



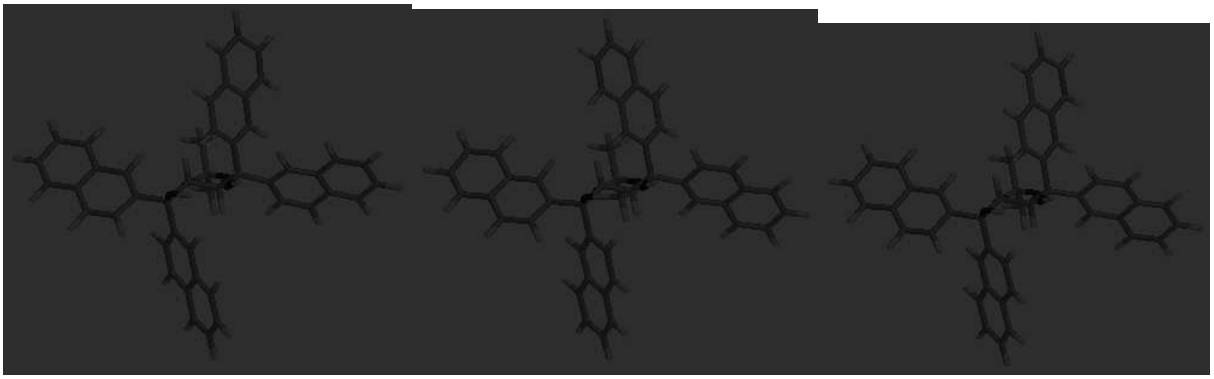
b) Verbindung **3**
Geometrie der Röntgenstruktur sowie als Vergleich die 16 Konformere aus MM2-Rechnungen:



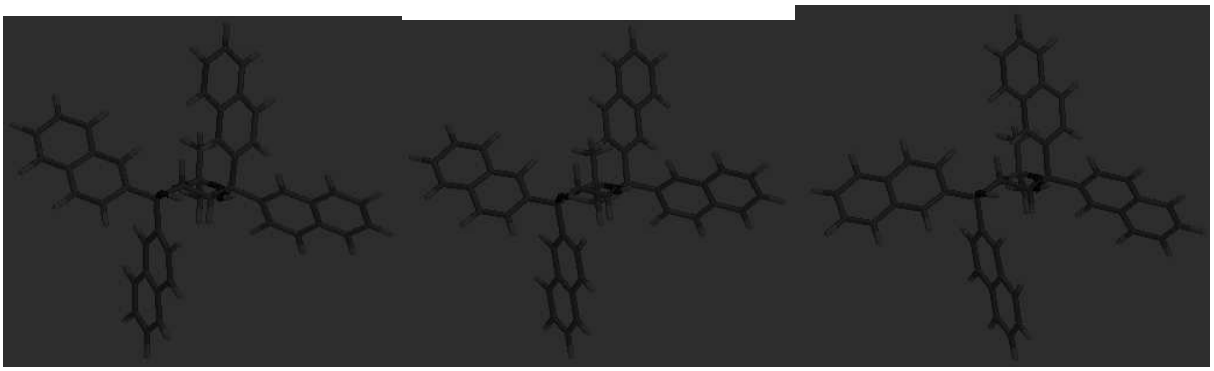
Röntgenstruktur Röntgenstruktur Röntgenstruktur



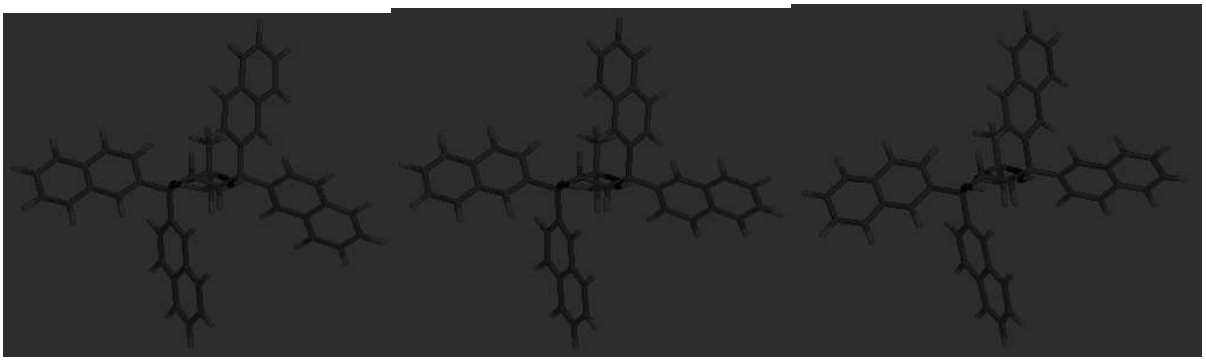
1 2 3



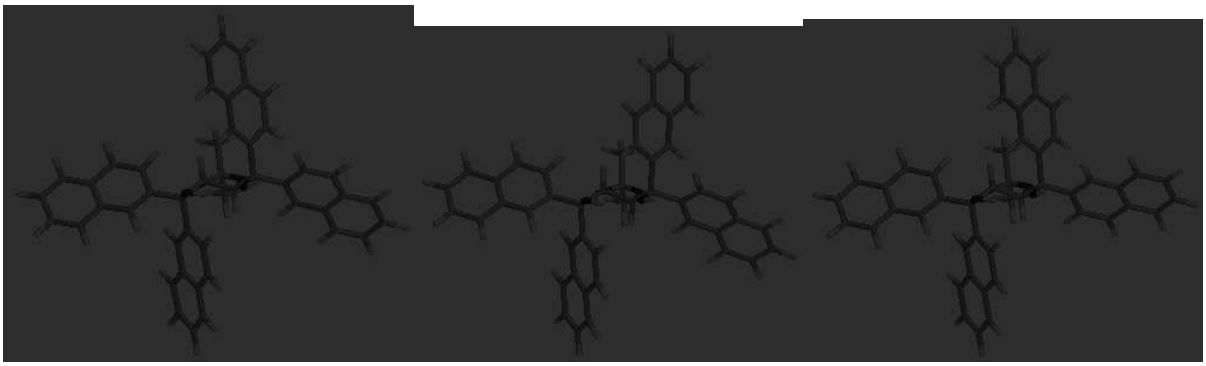
4 5 6



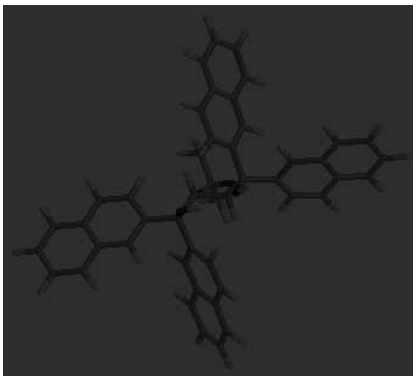
7 8 9



10 11 12

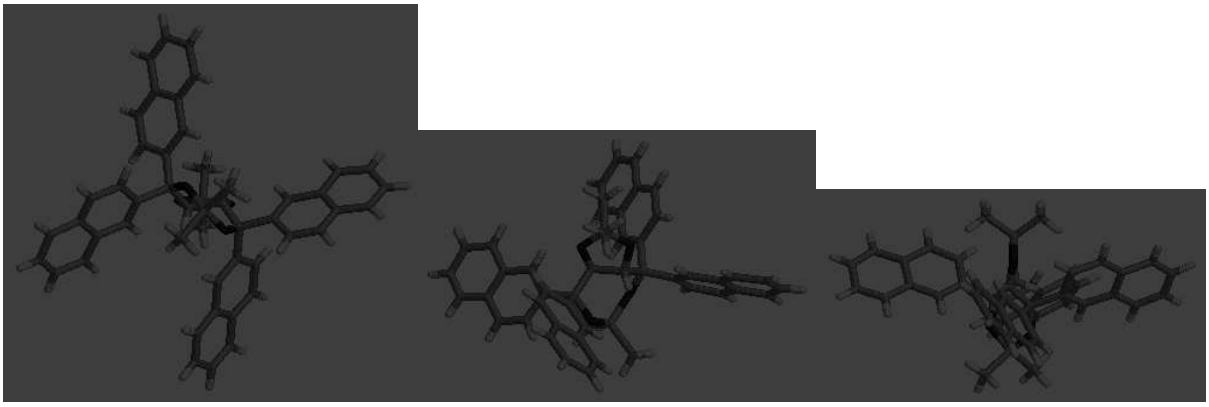


13 14 15

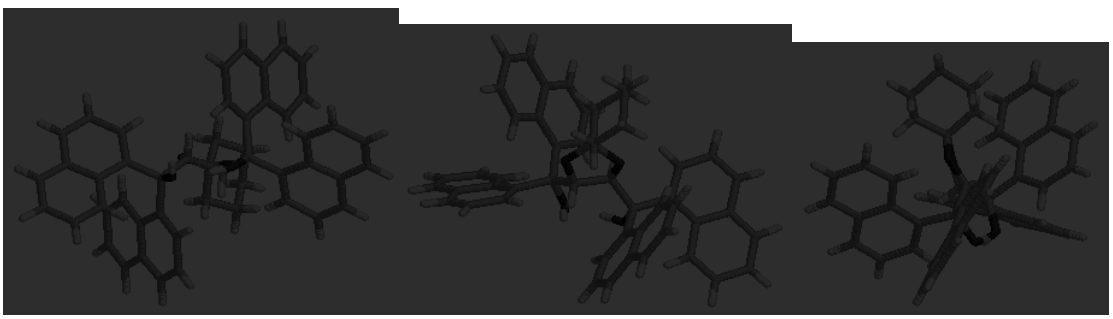


16

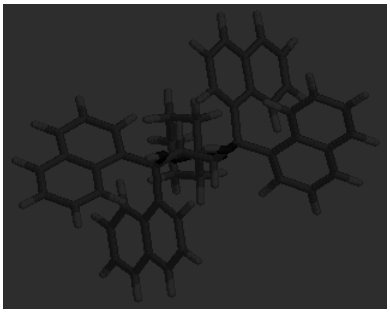
c) Verbindung S,S-**4**
Geometrie der Röntgenstruktur:



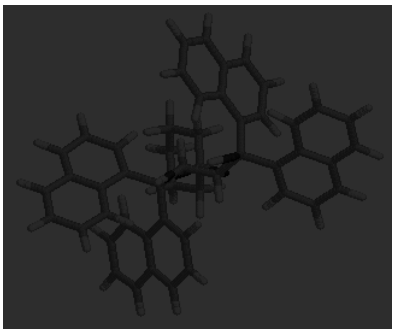
d) Verbindung **6**
Geometrie der Röntgenstruktur und der 4 Konformere:



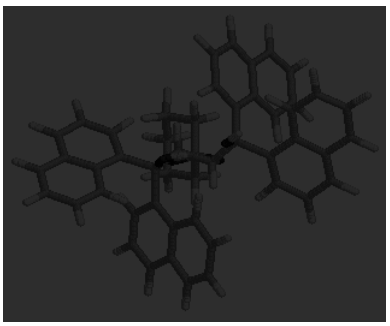
Röntgenstruktur Röngenstruktur Röntgenstruktur



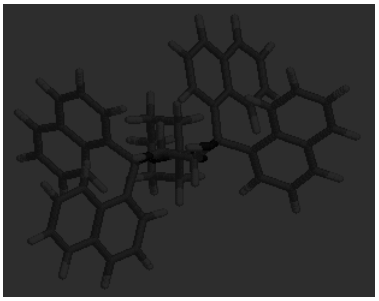
1



2

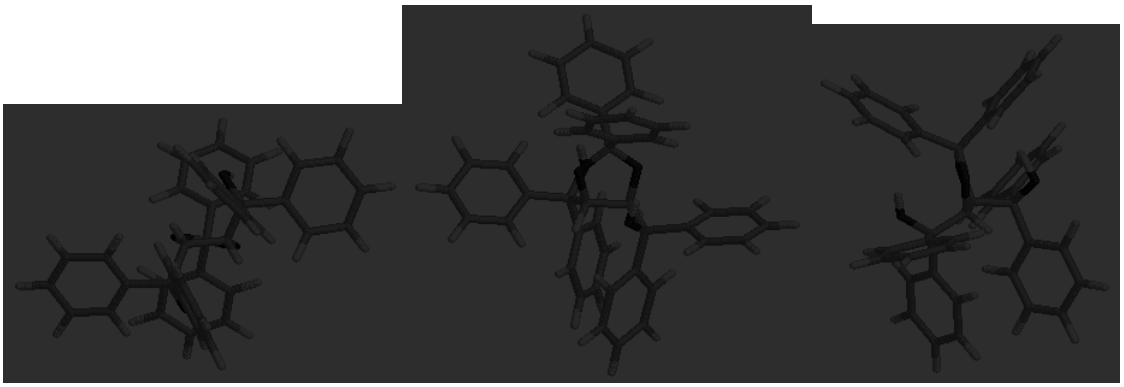


3

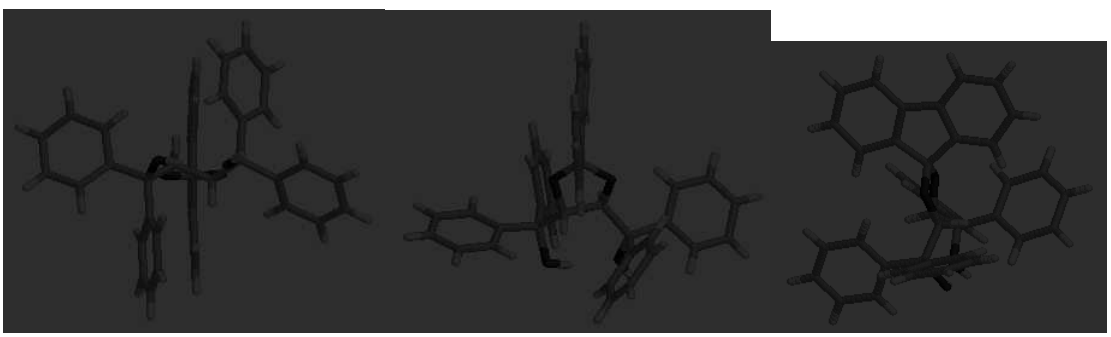


4

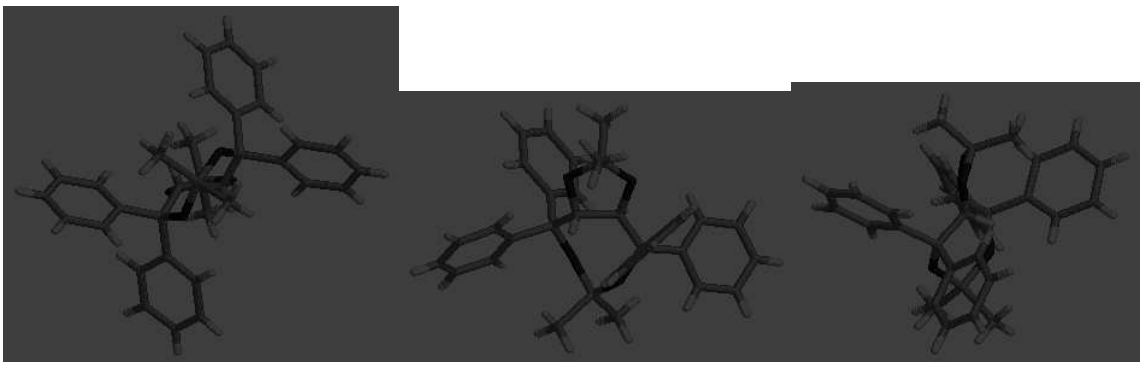
e) Verbindung **9**
Geometrie der Röntgenstruktur:



f) Verbindung **13**
Geometrie der Röntgenstruktur:



g) Verbindung **46**
Geometrie der Röntgenstruktur:



Die Röntgenstrukturen der Verbindungen S,S-**4**, **13**, **46** wurden im Arbeitskreis von Professor Frank angefertigt. Die dafür notwendigen Kristalle wurden von mir in Acetonitril gezüchtet.

Die Röntgenstrukturen von Verbindung **2**, **3**, **6**, **9** sind aus der Literatur [4-18, 19, 20] entnommen.

Die Geometrien und die zugehörigen Energien der 16 Konformere für Verbindung **3** wurden mir von D. A. Plattner (Prof. M. Dobler) persönlich mitgeteilt .
Die Geometrien und die zugehörigen Energien für Verbindung **6** wurden mir von Prof. Dobler persönlich mitgeteilt und sind in der Literatur [4-17] bekannt.

Tab. 4.1. Die mit MM2 berechneten relativen Energien für die Konformere der Verbindung **3**:

Konformer	1	2	3	4	5	6	7	8
Energie / kJ mol^{-1}	58.06	57.42	57.97	57.29	57.70	57.07	57.58	56.90
Konformer	9	10	11	12	13	14	15	16
Energie / kJ mol^{-1}	58.13	57.47	58.03	57.33	57.73	57.07	57.61	56.90

Tab. 4.2. Die mit MM2 berechneten relativen Energien für die Konformere der Verbindung **6**:

Konformer	1	2	3	4
Energie / kJ mol^{-1}	134.1	142.3	144.2	144.1

Auch bei Verbindung **6** ergeben sich laut MM2-Rechnungen 16 Konformere. Das Konformer mit der fünfthöchsten Energie liegt jedoch bei 148.4 kJ mol^{-1} und wird wie die anderen Konformere mit noch höheren Energien vernachlässigt.

4.4 Reinigung von TADDOLen

Alle Verbindungen waren bereits mit Hilfe von ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR und Elementaranalyse charakterisiert und auf Reinheit überprüft. Kleine Spuren Schmutz, die in der präparativen Chemie meist keine Rolle spielen, können bei den Untersuchungen dieser Arbeit jedoch große Meßfehler verursachen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reinheit aller Verbindungen mittels HPLC überprüft. Sie Betrug für alle Verbindungen mindestens 99%. Auch wurde im Rahmen dieser Arbeit der Reinheitsgrad der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8** durch ein besonderes Reinigungsverfahren, das im folgenden beschrieben ist, erhöht, um zu testen, wie sich kleinste Verunreinigungen auf die Meßeffekte auswirken. Vor dem Reinigen hatten die genannten Verbindungen eine Reinheit zwischen 99 % und 99.5 % laut HPLC. Nach dem Reinigen konnte keine Verunreingung durch HPLC festgestellt werden. Laut HPLC betrug die Reinheit 100%. Jedoch konnte mittels Elementaranalyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie eine Verunreinigung mit Ethanol festgestellt werden, die unter 1% lag. CD- und HTP-Messungen vor und nach dem Reinigen unterschieden sich im Rahmen des üblichen Meßfehlers nicht.
Die Reinheit wurde mittels HPLC und teilweise auch mittels Dünnschichtchromatographie überprüft:

<u>HPLC:</u>
Die Verbindungen wurden alle mit Hife der HPLC vermessen. Als Lösungsmittel wurde dabei stets Acetonitril verwendet.
Nach HPLC (Merck: LiCrospher 100 RP-18, 5 µm, 125*4 mm, Best. Nr. 50943; Vorsäule: 4*4mm sonst wie Hauptsäule) wurden jeweils ca. 0.5 % Verunreinigung gefunden.

<u>Dünnschichtchromatographie von verschiedenen TADDOLen:</u>
Manche Verunreinigungen sin in der HPLC nicht sichtbar. Daher wurde auch Dünnschichtchromatographie durchgeführt.
1) Fließmittel: Pentan/Essigsäureethylester = 60:40
Angabe der R_f-Werte

Sorbens	**4**	**7**	**3**	**6**
Alu-Oxid, neutral	1.0	0.725	0.5625	0.8125

Kieselgel 60	1.0	1.0	1.0	1.0
RP-18	1.0	1.0	1.0	1.0

2) Fließmittel: Pentan/Essigsäureethylester = 90:10

Angabe der R_f-Werte

Sorbens	**4**	**7**	**3**	**6**
Alu-Oxid, neutral	1.0	0.063	0.038	0.163
Kieselgel 60	1.0	0.329	0.429	0.671
RP-18	0.975	0.675	0.575	0.825

Die benutzten RP-18-Dünnschichtplatten sind recht alt gewesen. Laut Dünnschichtchromatographie keine Verunreinigung außer bei R_f=0 gefunden.

Es wurden verschiedene Reinigungsverfahren getestet:

Präparative HPLC:

- RP-18 Säule, 100 mg Substanz wurden in Acetonitril gelöst eingespritzt.
- Verbindung **6**, **8**.
- Fließmittel: Acetonitril/Wasser-Gradient.
- Ergebnis: Verbindungen anschließend mit größeren Mengen Verunreinigungen als zuvor.

Waschen:

Verbindung **2**, **3**, **7**, **8**:

1) Auf 30 mg Substanz 5 ml Ethanol in 50 ml-Kolben, so daß Substanz mit Ethanol bedeckt. Suspension bei 50°C 3 h rühren.

2) Ethanol 50 h bei ca $8*10^{-3}$ Torr und 80°C entfernen.

3) Ergebnis: Verunreinigung nimmt laut HPLC um ca 20% ab.

CHN-Analyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigen bis zu 1 Gew% Ethanol an.

Umkristallisieren: (beste Methode)

Verbindung **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8**:

1) 5 g TADDOL in 20ml Ether lösen.

2) Schwebeteilchen entfernen:

a) Celith auf D3-Fritte festdrücken.

b) Ether-Lösung auf die Fritte dekantieren und mit leichtem Vakuum durch die Fritte laufen lassen. Mit wenig Ether nachspülen.

3) 40 ml Etanol zur Ether-Lösung geben.

Ether am Rotationsverdampfer solange langsam entfernen bis sich die ersten Kristalle zeigen. Dabei maximal 50% der gesamten Lösungsmittelgemisches entfernen. Die Temperatur beträgt 40°C.

4) Suspension unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Suspension über D3-Fritte abfritten und mit Pentan waschen.

Mit leichtem Vakuum das TADDOL auf der Fritte trocknen. TADDOL von der Fritte in einem Kolben mit etwas Pentan rühren lassen für ca. 30 Minuten.

5) Suspension erneut abfritten.

6) Bei 100°C im Hochvakuum und Kugelrohrofen Lösungsmittel 50 h lang entfernen.

Ergebnis: Laut HPLC keine Verunreinigung mehr nachweisbar.

CHN-Analyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigen bis zu 1 Gew% Ethanol oder Wasser an.

Durch erneutes Behandeln über 50 h des TADDOLs im Kugelrohrofen bei $8 * 10^{-3}$ Torr und 100°C, wobei in den Gasstrom zwischen Pumpe und TADDOL P_4O_{10} gebracht wird, verringern sich oben genannte Anteile nicht. Das P_4O_{10} wird dabei auch durch eine D0-Fritte vom TADDOL abgegrenzt.

5. Ergebnisse

5.1 Helical Twisting Power (HTP) der chiralen Dotierstoffe in den Flüssigkristallen ZLI-1695 und K15

Die temperaturabhängige Ganghöhe der Verbindungen wurde jeweils aus mindestens zwei unabhängigen temperaturabhängigen Messerien nach der modifizierten Cano-Methode mit der Probeanordnung aus Platte und Plankonvexlinse bestimmt. Die HTP wurde über die Gleichung HTP=1/(p*x) berechnet. Dabei ist p die Ganghöhe und x der Molenbruch. Die HTP wurde als Funktion der Temperatur aus den experimentellen Meßwerten berechnet. Es wurde stets ein Polynom 2. Grades für die Anpassung verwendet. Die Abweichung zwischen berechnetem HTP-Wert durch Verwendung des Polynoms 2. Grades und den Meßwerten liegt deutlich unter dem Meßfehler und auch unterhalb der Abweichung der experimentellen Werte von 2 unabhängigen Messungen. Aufgrund der sehr hohen Zahl der einzelnen Meßwerte wird hier auf deren Widergabe verzichtet. Die gesamte Information aus den Messungen läßt sich durch die Koeffizienten eines Polynoms 2. Grades widergegeben. Um dennoch einen schnellen Überblick über die HTP-Werte der Verbindungen zu geben, wird die HTP der Verbindungen für ausgewählte Verbindungen in den kommenden zwei Tabellen dargestellt. Die dort angegebenen HTP-Werte wurden folgendermaßen erhalten: Die einzelnen Messungen wurden mit einem Polynom zweiten Grades angepaßt. Mit diesen Polynomen wurde auf die Temperaturen zwischen 17.5°C und 65°C in 2.5°C-Schritten (ZLI-1695) bzw. auf die Temperaturen zwischen 24°C und 34°C in 2°C-Schritten (K15) interpoliert. Die so erhaltenen Werte wurden für die zwei oder mehr Messungen, die für jede Substanz gemacht wurden, für jede Substanz gemittelt. Die so gemittelten Werte wurden dann mit einem Polynom 2. Grades angepaßt. Diese Polynome wurden für alle in dieser Arbeit dargestellten HTP-Werte und Kurven in induziert cholesterischer Phase als Ausgangsbasis für die dargestellten HTP-Werte verwendet. Die Koeffizienten dieser Polynome sind in den Tabellen 5.1.3 und 5.1.4 dargestellt.

Fraglich ist, ob die Verwendung der Gleichung HTP=1/(p*x) für die TADDOLe zulässig ist, da sie eigentlich nur bei unendlicher Verdünnung gilt. Dazu wurden konzentrationsabhängige Mesungen der Verbindungen **7** und **28** durchgeführt, die zeigen, daß die Gleichung bei der hier untersuchten Substanzklasse angewendet werden darf. Es liegt nämlich bei beiden Verbindung eine lineare Abhängigkeit der inversen Ganghöhe vom Molenbruch x vor.

Die Abweichungen von der Linearität sind bei **28** größer als bei **7**. Dies hat zwei Gründe. Der untersuchte Konzentrationsbereich bei **28** ist ca. 100 mal größer. Außerdem ist bei den hier untersuchten Verbindungen zu beobachten, daß bei Verbindungen mit sehr kleiner HTP der prozentuale Meßfehler meißtens faßt doppelt so hoch ist als bei Verbindungen mit sehr großer HTP.

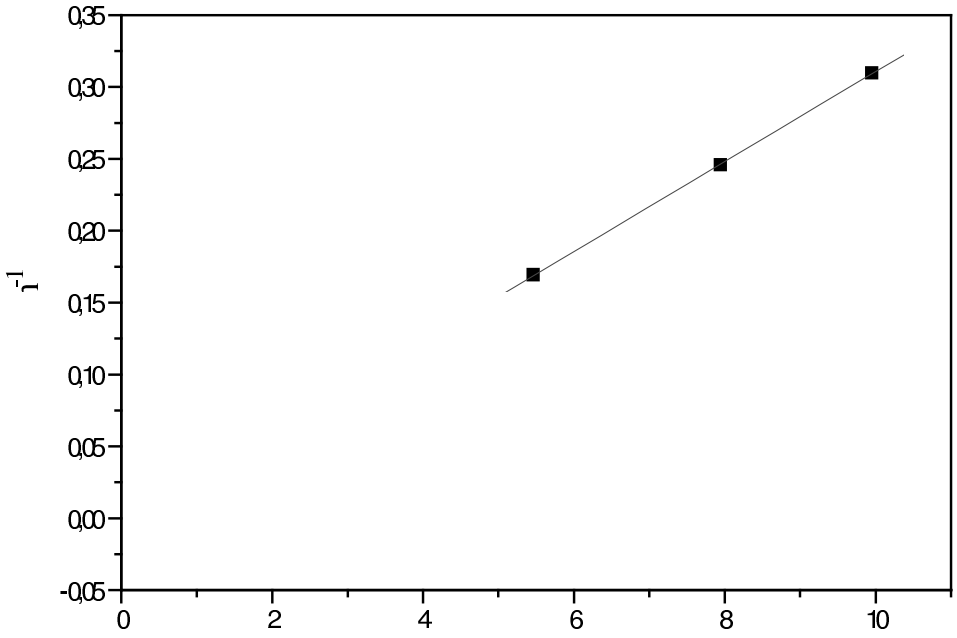


Abb. 5.1.1 Die inverse Ganghöhe von **7** in ZLI-1695 bei 20°C in Abhängigkeit von der Konzentration.

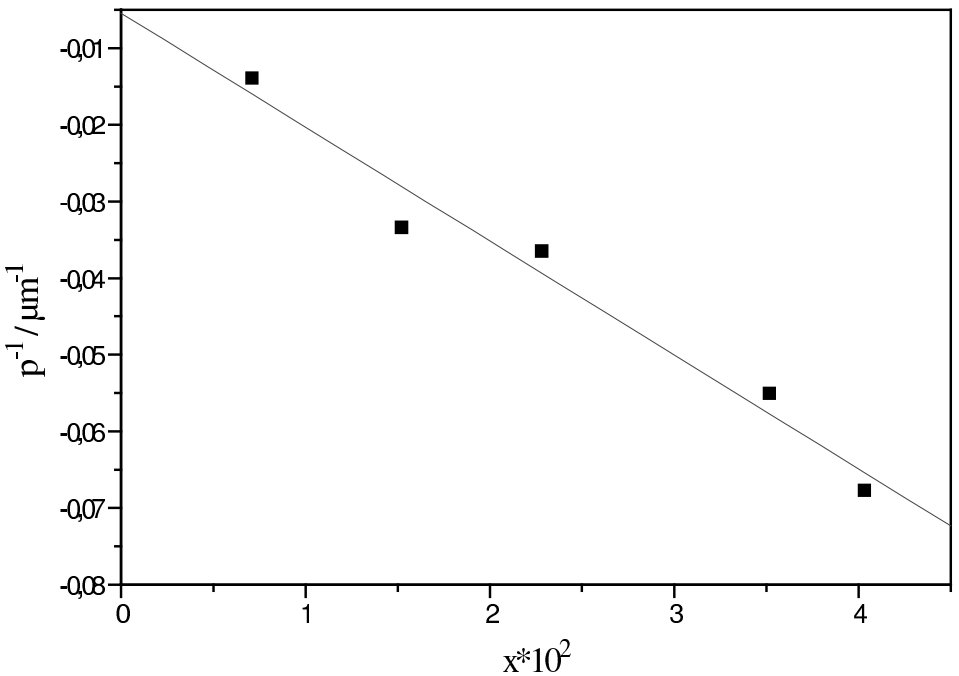


Abb. 5.1.2. Die inverse Ganghöhe von **28** in ZLI-1695 bei 20°C in Abhängigkeit von der Konzentration.

Für Tab. 5.1.1 und 5.1.2 soll noch einmal erinnert werden, daß der nematische Bereich bei ZLI-1695 zwischen 13° und 72° und bei K15 zwischen 23° und 35° laut Hersteller liegt.

Tab. 5.1.1. HTP-Werte von TADDOLen in ZLI-1695 bei 4 ausgewälten Temperaturen.

Verbindung: R,R- bzw. R-	HTP/μm^{-1} bei 20°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 29°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 60°C in ZLI-1695
1	-0.64	-0.61	-0.54	-0.32
2	103.9	102.2	97.4	80.8
3	185.9	187.3	183.9	163.9
4	127.6	125.5	118.6	94.1
5	168.1	165.0	156.4	127.2
6	188.4	186.2	178.5	150.0
7	306.8	312.3	315.8	312.6
8	211.6	212.0	207.2	183.0
9	60.3	57.5	53.1	41.9
10	84.6	80.2	73.8	59.4
11	-2.42	-2.41	-2.33	-1.96
12	14.1	13.3	11.9	8.40
13	227.2	228.4	224.7	203.5
14	64.2	60.8	56.0	44.9
15	-4.46	-4.19	-3.79	-2.85
16	28.8	26.6	23.76	18.1
17	133.9	138.3	140.0	133.0
18	83.1	78.6	71.7	55.4
19	126.4	133.1	136.3	128.6
20	146.1	144.8	139.8	121.2
21	20.8	20.1	19.6	20.1
22	36.0	34.9	33.1	27.9
23	40.3	39.8	38.1	31.9
24	88.5	92.6	92.2	77.1
25	90.9	89.5	85.7	72.6
26	47.8	52.3	53.9	45.9
27	51.7	47.1	41.0	28.4
28 (S,S)	-1.62	-2.46	-3.12	-3.20
29	104.0	101.9	97.0	81.0
30	-1.75	-1.49	-1.21	-0.82
31	-16.8	-16.5	-15.9	-13.5
32	87.1	83.5	78.2	66.2
33	54.6	54.2	52.5	45.7
38	59.1	55.7	50.8	39.6
39	44.6	41.3	36.9	28.1
40	176.9	170.0	159.1	132.0
41	156.7	152.2	144.3	123.0
42	89.5	88.4	85.4	74.9
43	-24.9	-22.7	-18.9	-12.7
45	1.65	-1.24	-4.23	-8.06

46	22.7	22.1	21.0	17.9
47	179.1	172.3	159.8	125.3
48	139.4	139.8	136.2	117.1
49	143.1	144.7	143.1	131.0
50	196.7	207.3	215.9	219.4

Fortsetzung von Tabelle 5.1.1.

Verbindung: R,R- bzw. R-	HTP/µm^{-1} bei 20°C in ZLI-1695	HTP/µm^{-1} bei 29°C in ZLI-1695	HTP/µm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/µm^{-1} bei 60°C in ZLI-1695
56	333.6	339.1	341.3	332.2
57	77.1	73.5	67.5	51.8
58	80.4	79.2	75.0	59.6
59	134.1	135.0	131.3	110.8
60	35.0	32.7	27.8	13.4
61	81.7	80.4	75.9	59.5
62	24.0	24.9	25.1	22.5
63	111.2	113.1	112.5	102.6

Tab. 5.1.2. HTP-Werte von TADDOLen in K15 bei 3 ausgewälten Temperaturen.

Verbindung: R,R- bzw. R-	HTP/µm^{-1} bei 24°C in K15	HTP/µm^{-1} bei 29°C in K15	HTP/µm^{-1} bei 34°C in K15
2	103.5	96.8	86.4
3	248.2	236.7	217.0
4	155.0	139.5	118.5
5	236.8	219.6	192.2
6	176.8	164.9	144.6
7	404.6	405.4	404.9
8	219.6	210.5	192.3
9	47.3	42.6	36.8
10	74.6	68.9	61.0
12	10.8	9.61	7.85
13	274.1	269.3	258.7
14	37.7	35.0	31.2
16	15.9	14.9	13.2
17	187.5	183.4	175.1
18	44.2	41.2	36.5
19	169.5	158.8	143.6
20	159.6	151.5	138.9
21	169.5	156.0	132.0
22	30.2	27.6	24.1
31	-29.0	-27.1	-24.2
32	76.0	71.0	64.7
33	47.8	44.7	40.2
38	24.5	23.4	21.6
39	30.5	28.2	25.3

42	104.8	99.7	88.9
43	-7.78	-7.35	-6.81
45	49.1	41.6	33.5
46	26.7	24.8	22.3
50	341.3	344.5	355.8
56	534.0	534.0	534.0

Tab. 5.1.3. Parameter des Polynoms 2. Grades $HTP(T)=a0+a1*T+a2*T^2$ zur Berechnung der HTP-Werte in ZLI-1695. T_o und T_n geben die obere bzw. die untere Grenze des Temperaturbereichs an, in dem die HTP(T)-Werte der Messung lagen. Es wurde von höheren zu tieferen Temperaturen in 2.5°C Schritten gemessen.

Verbindung	a0[μm^{-1}]	a1[$\mu m^{-1}°C^{-1}$]	a2[$\mu m^{-1}°C^{-2}$]	T_o[°C]	T_u[°C]
1	-0.63	-0.0035	0.00015	48	17.5
2	100.4	0.4250	-0.01253	65	17.5
3	170.0	1.2471	-0.02247	65	17.5
4	121.1	0.7107	-0.01933	65	17.5
5	162.3	0.7265	-0.02186	65	17.5
6	179.9	0.8880	-0.02312	65	17.5
7	285.5	1.3676	-0.01528	65	17.5
8	196.3	1.2583	-0.02469	65	17.5
9	63.6	-0.0664	-0.00494	65	17.5
10	91.8	-0.2688	-0.00454	65	17.5
11	-2.24	-0.0158	0.00034	65	25
12	14.9	-0.0081	-0.00168	65	17.5
13	211.1	1.2744	-0.02336	65	17.5
14	69.5	-0.1941	-0.00361	65	17.5
15	-4.85	0.0129	0.00034	65	17.5
16	33.3	-0.2082	-0.00074	65	17.5
17	114.6	1.2921	-0.01641	65	17.5
18	89.5	-0.1952	-0.00621	65	17.5
19	99.1	1.8077	-0.02194	65	17.5
20	140.0	0.6119	-0.01544	65	17.5
21	23.7	-0.1836	0.00208	65	17.5
22	36.4	0.0355	-0.00295	65	17.5
23	38.7	0.1795	-0.00487	65	17.5
24	66.1	1.5942	-0.02350	65	17.5
25	88.0	0.3420	-0.00999	65	17.5
26	27.6	1.3649	-0.01765	65	17.5
27	60.4	-0.3885	-0.00243	65	17.5
28	1.30	-0.1814	0.00178	65	17.5
29	101.9	0.3293	-0.01130	65	17.5
30	-2.46	0.0391	-0.00020	65	17.5
31	-16.0	-0.0754	0.00196	65	17.5
32	92.9	-0.2119	-0.00390	65	17.5
33	51.9	0.2520	-0.00594	65	17.5
38	64.5	-0.1969	-0.00363	65	17.5
39	51.2	-0.2974	-0.00146	65	17.5

40	185.5	-0.1974	-0.01157	65	17.5
41	160.4	0.03805	-0.01102	65	17.5
42	87.2	0.2732	-0.00798	65	17.5
43	-30.6	0.2807	-0.00030	65	17.5
45	9.54	-0.4452	0.00253	65	17.5
46	22.9	0.0240	-0.00180	65	17.5
47	183.0	0.1853	-0.01911	65	17.5
48	126.7	1.0273	-0.01979	65	17.5
49	131.0	0.9123	-0.01520	65	17.5

Fortsetzung von Tabelle 5.1.3.

Verbindung	a0[μm^{-1}]	a1[$\mu m^{-1}°C^{-1}$]	a2[$\mu m^{-1}°C^{-2}$]	T_o[°C]	T_u[°C]
50	161.8	2.1407	-0.01969	65	17.5
56	309.2	1.6378	-0.02093	65	17.5
57	80.4	-0.0118	-0.00775	71.5	17.5
58	75.5	0.4967	-0.01271	71.5	17.5
59	119.3	1.1832	-0.02209	71.5	17.5
60	35.0	0.1825	-0.00904	71.5	17.5
61	77.0	0.4976	-0.01316	71	17.5
62	19.3	0.3240	-0.00452	71.5	17.5
63	98.7	0.9012	-0.01392	71.5	17.5

Tab. 5.1.4. Parameter des Polynoms 2. Grades $HTP(T)=a0+a1*T+a2*T^2$ zur Berechnung der HTP-Werte in K15. T_o und T_u geben die obere bzw. die untere Grenze des Temperaturbereichs an, in dem die HTP(T)-Werte der Messung lagen. Es wurde von höheren zu tieferen Temperaturen in 2°C Schritten gemessen.

Verbindung	a0[μm^{-1}]	a1[$\mu m^{-1}°C^{-1}$]	a2[$\mu m^{-1}°C^{-2}$]	T_o[°C]	T_u[°C]
2	84.9	2.5360	-0.07330	34	24
3	187.6	6.5079	-0.16600	34	24
4	150.8	2.8709	-0.11234	34	24
5	175.4	7.5070	-0.20625	34	24
6	119.4	6.3534	-0.16503	34	24
7	380.4	1.6924	-0.02863	34	24
8	135.1	7.9364	-0.18395	34	24
9	54.4	0.2377	-0.02230	34	24
10	72.5	1.1060	-0.04246	34	24
12	9.43	0.3130	-0.01058	34	24
13	214.5	5.3177	-0.11823	34	24
14	33.4	0.7598	-0.02430	34	24
16	10.0	0.6027	-0.01492	34	24
17	148.8	3.6217	-0.08372	34	24
18	36.0	1.1247	-0.03267	34	24
19	159.9	2.5104	-0.08790	34	24
20	136.1	3.1385	-0.08984	34	24
21	87.6	8.4634	-0.21047	34	24
22	32.6	0.2621	-0.01505	34	24
31	-23.9	-0.7010	0.02033	33	24

32	81.3	0.4264	-0.02692	34	24
33	42.7	0.8994	-0.02856	34	24
38	20.8	0.4771	-0.01336	34	24
39	33.2	0.1832	-0.01226	34	24
42	50.8	4.9541	-0.11275	34	24
43	-8.14	-0.0437	0.00243	34	24
45	77.1	-0.8836	-0.01173	34	24
46	27.2	0.27051	-0.01222	34	24
50	437.5	-7.8675	0.16074	34	24
56	534.0	0.0000	0.00000	34	24

Tab. 5.1.5. Molenbrüche und Phasenübergänge isotrop nach cholesterisch in ZLI-1695. Die angegebenen Molenbrüche sind die für die Messungen der HTP verwendeten. Die Klärpunkte wurden mit Hilfe einer Streulichtmessung bestimmt. Wenn nichts anderes angegeben, wurden die Messungen unmittelbar im Anschluß an die HTP-Messungen mit der für die HTP benutzten Probe in der HTP-Apparatur durchgeführt. Die mit (S) gekennzeichneten Klärpunkte wurden in einer speziellen Streulichtapparatur durchgeführt.

Substanz:	Molenbruch	Klärpunkt/°C
1	0.145645	50.342 (S)
1	0.125267	52.688 (S)
2	0.001464	71.907 (S)
2	0.001061	
2	0.000838	
2	0.001093	72.070
3	0.000480	72.271 (S)
3	0.001121	
3	0.000913	
3	0.000608	
3	0.000566	72.170
4	0.000512	72.303 (S)
4	0.001178	
4	0.001229	
5	0.001096	
5	0.000512	72.289
5	0.000749	72.112
6	0.000620	72.282
6	0.000854	
6	0.000619	72.516
7	0.000794	
7	0.000325	
7	0.000286	
7	0.000279	
7	0.000308	72.269
7	0.0000986	
7	0.000995	
7	0.000546	72.704
8	0.000446	71.976
8	0.000714	

8	0.000507	
8	0.000460	71.958
9	0.001073	
9	0.001260	71.747
10	0.001751	
10	0.001487	72.072
11	0.016885	
11	0.013446	69.362
12	0.004197	
12	0.002811	71.015

Fortstzung von Tabelle 5.1.5

Substanz:	Molenbruch	Klärpunkt/°C
13	0.001427	
13	0.000694	72.390
14	0.003627	
14	0.001278	71.787
15	0.025126	
15	0.018161	68.000
16	0.002254	
16	0.002065	71.517
17	0.000401	
17	0.000691	72.090
18	0.000946	71.958 (S)
18	0.001415	
19	0.000522	72.106 (S)
19	0.000715	
20	0.001181	71.988 (S)
20	0.000928	
21	0.002601	
21	0.002759	70.867
21	0.001870	71.885
22	0.001109	
22	0.002235	71.400
23	0.000967	
23	0.001805	71.620
24	0.001284	71.942
24	0.001072	
25	0.001592	
25	0.001362	72.155
26	0.000970	
26	0.000974	71.967
27	0.000502	
27	0.000898	72.926
27	0.001428	
28	0.040323	

28	0.035169	68.653
28	0.022816	71.053
28	0.015217	71.183
28	0.007107	71.950
29	0.000789	
29	0.001111	72.655
30	0.044370	
30	0.046313	65.729
31	0.003349	
31	0.003061	71.925
32	0.001253	71.769
32	0.001110	
33	0.001258	
33	0.001634	71.916

Fortsetzung von Tabelle 5.1.5.

Substanz:	Molenbruch	Klärpunkt/°C
38	0.002285	
38	0.001741	72.345
39	0.001875	
39	0.001336	72.634
40	0.000930	
40	0.000653	72.868
41	0.000903	
41	0.000685	72.778
42	0.001164	
42	0.000929	72.112
43	0.002761	
43	0.003060	71.173
45	0.012351	69.715
45	0.012638	69.717
46	0.001359	
46	0.002939	72.288
47	0.000984	72.485
47	0.000664	72.741
48	0.000355	73.177
48	0.000398	73.001
49	0.001486	73.001
49	0.000637	73.083
50	0.000508	73.298
50	0.000361	72.767
56	0.000539	72.911
56	0.000324	72.961
57	0.001535	72.270
57	0.001175	72.196
58	0.001243	72.342
58	0.000926	72.461
59	0.000926	72.000

59	0.000671	72.407
60	0.000966	72.107
60	0.001212	72.313
61	0.001308	72.117
61	0.001104	72.277
62	0.001739	72.138
62	0.002031	72.201
63	0.000749	72.496
63	0.000812	72.348
ZLI-1695 Charge 11.06.1996	0.0	72.400
ZLI-1695 Charge 30.09.1996	0.0	73.340

Tab. 5.1.6. Molenbrüche und Phasenübergänge isotrop nach cholesterisch in K15. Die angegebenen Molenbrüche sind die für die Messungen der HTP verwendeten. Die Klärpunkte wurden mit Hilfe von Streulichtmessungen durchgeführt,die unmittelbar im Anschluß an die HTP-Messungen mit der für die HTP benutzten Probe in der HTP-Aparatur durchgeführt wurden.

Verbindung	Molenbruch	Klärpunkt/°C
2	0.001637	34.567
2	0.000996	34.778
3	0.000509	34.986
3	0.000783	34.817
4	0.000894	34.776
4	0.000496	34.965
5	0.000520	34.927
5	0.000924	34.765
6	0.000877	34.695
6	0.000582	34.842
7	0.000278	35.046
7	0.000365	35.008
7	0.000276	35.037
8	0.000374	34.946
8	0.000389	34.956
9	0.001026	34.649
9	0.001283	34.496
10	0.001708	34.417
10	0.001120	34.707
12	0.001816	34.387
12	0.001838	34.306
13	0.000691	34.954
13	0.000388	35.044
14	0.001057	34.668
14	0.001187	34.587
16	0.001547	34.587

16	0.002325	34.349
17	0.000374	35.028
17	0.000365	35.000
18	0.001150	34.557
18	0.001545	34.397
19	0.000900	34.657
19	0.000469	34.859
20	0.000747	34.847
20	0.000947	34.756
21	0.001691	34.239
21	0.001000	34.367
22	0.001403	34.487
22	0.001352	34.487
31	0.003955	33.458
31	0.003749	33.507
32	0.001381	34.557
32	0.001459	34.496

Fortsetzung von Tabelle 5.1.6.

Verbindung	Molenbruch	Klärpunkt/°C
33	0.001793	34.301
33	0.001485	34.429
38	0.001168	34.575
38	0.001127	34.549
39	0.001379	34.449
39	0.001464	34.397
42	0.001734	34.510
42	0.001693	34.520
43	0.002014	34.220
43	0.008195	31.957
45	0.004099	34.257
45	0.003356	34.429
46	0.001707	34.618
46	0.001671	34.488
50	0.000443	35.128
50	0.000409	35.157
56	0.000321	35.097
56	0.000211	35.089
56	0.000229	35.099
K15 Charge 12.05.1997	0.0	35.090

5.2 Bestimmung des achiralen Anteils der HTP in Cholesterylchlorid/ Cholesteryllaurat

Wie in Kapitel 3 dargestellt, kann man die HTP zerlegen in einen chiralen und einen achiralen Anteil. Somit wird also aus Symmetriegründen bei der HTP auch ein achiraler Anteil gefordert. Dieser achirale Anteil wurde bereits für achirale Dotierstoffe 1970 von Labes [5-1] nachgewiesen. Nach dem Nachweis des achirale Anteils der HTP für einen chiralen Dotierstoff in dieser Arbeit haben auch Yarovoy und Labes [5-4] gefunden, daß ein unsymmetrisches Verhalten in der HTP zweier Enantiomere in einer kompensierten cholesterischen Phase existiert.

Wie sich aus den Dissertationen von Schwaben [5-5], Müller [5-6], Spang [5-2] und der Diplomarbeit von B. Weiß [5-3] ergibt, ist der experimentelle Nachweis der AHTP eines chiralen Dotierstoffes sehr schwierig.

Bei den in diesen Arbeiten untersuchten Substanzen ist der Effekt der HTP groß im Vergleich zum Effekt der AHTP. Deswegen konnte der Effekt dort nicht außerhalb des experimentellen Fehlers nachgewiesen werden. Die Idee bei folgender Untersuchung bestand darin, einen Dotierstoff zu verwenden, bei dem die HTP und die AHTP in gleicher Größenordnung vermutet werden können. Aus den bisherigen Erfahrungen kam also nur ein Dotierstoff mit sehr kleiner HTP in Frage. Gleichzeitig sollte der Dotierstoff sich sehr gut in CC/CL lösen können. Somit fiel die Wahl auf das 1-(2-Naphthyl)ethanol, welches in beiden Enantiomeren käuflich ist und die oben geforderten Eigenschaften besitzen sollte.

5.2.1 Ergebnisse der Cano-Messungen

Es werden die Ergebnisse der HTP-Messungen in der kompensiert cholesterischen Phase CC/CL vorgestellt, wobei die beiden Enantiomere von 1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff verwendet wurden. Die Ergebnisse der Cano-Messungen mit R-1-(2-Naphthyl)ethanol sind in den Tabellen 5.2.1-6 aufgeführt; die mit S-1-(2-Naphthyl)ethanol in den Tabellen 5.2.7-11. Von den gemessenen Ganghöhen p wurde der Kehrwert, die inverse Ganghöhe p^{-1} gebildet.

Dabei wurden die Molenbrüche der Dotierstoffe folgendermaßen berechnet:

$$x_{Dotier} = \frac{\frac{m_{Dotier}}{M_{Dotier}}}{\frac{m_{Dotier}}{M_{Dotier}} + \frac{m_{CC}}{M_{CC}} + \frac{m_{CL}}{M_{CL}}} \qquad (5.2.1)$$

mit M_{CC} = 405.11 [g/mol], M_{CL} = 568.98 [g/mol] und M_{Dotier} = 172.23 [g/mol].

Die nematischen Tempraturen der Cano-Messungen wurden mit Hilfe der Parameter $a_{0r}^{c}(x)$ und $a_{1r}^{c}(x)$ der linearen Regression der inversen Ganghöhe als Funktion der Temperatur berechnet. Für die Regression gilt die Beziehung:

$$p^{-1}(x) = a_{0r}^{c}(x) + a_{1r}^{c}(x)\, T\ [\mu m^{-1}] \qquad (5.2.2)$$

Damit ergeben sich die nematischen Temperaturen zu:

$$T_n(x) = -\frac{a_{or}^{c}(x)}{a_{1r}^{c}(x)} \qquad (5.2.3)$$

Die Differenz aus berechneter und gemessener inverser Ganghöhe zeigt, wie gut die Messpunkte auf einer Geraden liegen. Ob der lineare Grad der Anpassung ausreicht, zeigt der χ^2-Test.

R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff

Die zu den einzelnen Messungen gehörenden Parameter stehen in Tabelle 5.2.12.

Tab. 5.2.1. Messung 30000147 der inversen Ganghöhe p^{-1} der R-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_r=0.025504 in CC/CL = 1.70091.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
30004138	51,992	3,8047	0,26283	0,26176	-0,00107
30004139	50,006	4,6313	0,21592	0,21531	-0,00061
30004140	47,978	6,0745	0,16462	0,16788	0,00326
30004141	45,976	8,2589	0,12108	0,12105	-0,00003
30004142	43,986	13,1788	0,07588	0,0745	-0,00138

Tab. 5.2.2 Messung 20000381 der inversen Ganghöhe p^{-1} der R-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_r = 0.0417486 in CC/CL = 1.70016.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
20004788	53,986	2,8672	0,34877	0,32286	-0,02591
20004789	52,493	3,3318	0,30014	0,29071	-0,00943
20004790	50,992	3,7504	0,26664	0,25839	-0,00825
20004791	49,506	4,4578	0,22433	0,22639	0,00207
20004792	47,993	5,4875	0,18223	0,19381	0,01158
20004793	46,486	6,6385	0,15064	0,16136	0,01072
20004794	44,991	8,7314	0,11453	0,12917	0,01464
20004795	43,488	11,6614	0,08575	0,0968	0,01105
20004796	42,012	17,061	0,05861	0,06502	0,0064
20004804	30,002	-5,1129	-0,19558	-0,19361	0,00198
20004805	28,504	-4,1711	-0,23975	-0,22586	0,01388
20004806	27,005	-3,9827	-0,25109	-0,25814	-0,00706
20004807	25,497	-3,5558	-0,28123	-0,29062	-0,00938
20004808	24,006	-3,1372	-0,31876	-0,32272	-0,00397
20004809	22,496	-2,8442	-0,35159	-0,35524	-0,00365
20004810	21,01	-2,614	-0,38256	-0,38724	-0,00468

Tab. 5.2.3. Messung 20000379 der inversen Ganghöhe p^{-1} der R-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_r = 0.0703314 in CC/CL = 1.69943.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
20004767	50,998	3,2794	0,30493	0,2869	-0,01803
20004768	49,505	4,09307	0,24432	0,25421	0,0099
20004769	48,004	4,63273	0,21586	0,22134	0,00549
20004770	46,506	5,33843	0,18732	0,18854	0,00122
20004771	44,997	6,40113	0,15622	0,1555	-0,00072
20004772	43,494	8,51824	0,1174	0,12259	0,00519
20004773	42	11,66069	0,08576	0,08987	0,00411
20007479	32,999	-9,35886	-0,10685	-0,10722	-0,00037
20004780	31,51	-6,94702	-0,14395	-0,13983	0,00412
20004781	30,003	-5,74317	-0,17412	-0,17283	0,00129
20004782	28,519	-5,03747	-0,19851	-0,20532	-0,00681
20004783	26,993	-4,31101	-0,23196	-0,23874	-0,00677
20004784	25,504	-3,93325	-0,25424	-0,27134	-0,0171
20004785	24,023	-3,26491	-0,30629	-0,30377	0,00252
20004786	22,506	-2,9432	-0,33977	-0,33699	0,00278
20004787	21,008	-2,6111	-0,38298	-0,36979	0,01319

Tab. 5.2.4. Messung 20000371 der inversen Ganghöhe p^{-1} der R-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_r = 0.0932616 in CC/CL = 1.70075.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
20004696	43,993	5,0415	0,19835	0,1935	-0,00485
20004697	43,012	5,8634	0,17055	0,17161	0,00106
20004698	42,017	6,82089	0,14661	0,14941	0,0028
20004699	41,002	7,97324	0,12542	0,12676	0,00134
20004700	40,006	9,45605	0,10575	0,10453	-0,00122
20004701	39,004	11,8709	0,08424	0,08217	-0,00207
20004702	38,011	14,4976	0,06898	0,06001	-0,00896
20004703	36,998	22,3776	0,04469	0,03741	-0,00728
20004708	32,013	-10,17203	-0,09831	-0,07383	0,02448
20004709	31,012	-8,7316	-0,11453	-0,09617	0,01836
20004710	30,016	-8,45622	-0,11826	-0,11839	-0,00014
20004711	29,015	-7,38435	-0,13542	-0,14073	-0,00531
20004712	28,015	-6,1028	-0,16386	-0,16304	0,00081
20004713	26,994	-5,35715	-0,18667	-0,18583	0,00084
20004714	26,01	-5,13895	-0,19459	-0,20779	-0,01319
20004715	25,007	-4,4953	-0,22245	-0,23017	-0,00771
20004716	24,004	-3,9146	-0,25545	-0,25255	0,0029
20004717	23,01	-3,61805	-0,27639	-0,27473	0,00166
20004718	22,007	-3,4062	-0,29358	-0,29711	-0,00353

Tab. 5.2.5. Messung 30000126/127 der inversen Ganghöhe p^{-1} der R-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit $x_r = 0.1120864$ in CC/CL = 1.69942.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
30001459	47,995	2,754	0,36311	0,38183	0,01872
30001460	43,993	3,3214	0,30108	0,27624	-0,02484
30001461	41,994	4,1509	0,24091	0,22348	-0,01743
30001462	39,995	5,3786	0,18592	0,17071	-0,01522
30001463	37,994	7,6349	0,13098	0,11791	-0,01306
30001464	35,994	13,0799	0,07645	0,06512	-0,01133
30001474	37,984	13,2193	0,07565	0,11765	0,042
30001478	29,988	-7,6681	-0,13041	-0,09338	0,03703
30001479	27,987	-5,81	-0,17212	-0,14619	0,02593
30001480	23,986	-4,6155	-0,21666	-0,25175	-0,03509
30001481	21,984	-3,3546	-0,2981	-0,30459	-0,00649

Tab. 5.2.6. Messung 30000139 der inversen Ganghöhe p^{-1} der R-Enantiomer dotierten phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit $x_r = 0.1374310$ in CC/CL = 1.70092.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
30004035	39,502	4,4848	0,22298	0,20423	-0,01875
30004036	37,998	6,4539	0,15495	0,16658	0,01163
30004037	36,5	8,4295	0,11863	0,12909	0,01045
30004038	35	11,393	0,08777	0,09154	0,00377
30004039	33,5	18,321	0,05458	0,054	-0,00059
30004044	26	7,8105	-0,12803	-0,13373	-0,0057
30004045	24,501	6,197	-0,16137	-0,17125	-0,00988
30004046	23	4,6823	-0,21357	-0,20882	0,00475
30004047	21,5	4,0567	-0,24651	-0,24637	0,00014
30004048	20	3,4706	-0,28813	-0,28391	0,00422

S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff

Die zu den einzelnen Messungen gehörenden Parameter stehen in Tabelle 5.2.12.

Tab. 5.2.7. Messung 30000145/146 der inversen Ganghöhe p^{-1} der S-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_s= 0.0206376 in CC/CL = 1.69773.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
30004112	57,986	2,8326	0,35303	0,32803	-0,025
30004113	55,995	3,4991	0,28579	0,28389	-0,0019
30004114	54,002	4,2333	0,23622	0,2397	0,00348
30004115	52,002	5,3296	0,18763	0,19536	0,00773
30004116	49,998	7,0097	0,14266	0,15094	0,00828
30004117	47,983	10,9784	0,09109	0,10626	0,01518
30004122	37,987	8,1672	-0,12244	-0,11535	0,00709
30004123	36,006	5,9398	-0,16836	-0,15927	0,00909
30004124	34	4,9427	-0,20232	-0,20374	-0,00142
30004130	31,979	3,9422	-0,25367	-0,24855	0,00512
30004131	29,995	3,5784	-0,27945	-0,29253	-0,01308
30004132	27,996	3,0741	-0,3253	-0,33685	-0,01155
30004133	25,979	2,7037	-0,36986	-0,38157	-0,0117
30004134	23,985	2,3895	-0,4185	-0,42577	-0,00727
30004135	21,99	2,0488	-0,48809	-0,47	0,01809

Tab. 5.2.8. Messung 20000373 der inversen Ganghöhe p^{-1} der S-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_s= 0.0437979 in CC/CL = 1.69986.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
20004719	56,01	3,3625	0,2974	0,26561	-0,03179
20004720	54,512	4,1097	0,24333	0,23387	-0,00946
20004721	53,011	5,0354	0,19859	0,20206	0,00347
20004722	51,508	5,9487	0,1681	0,17021	0,00211
20004723	50,008	7,908	0,12645	0,13843	0,01198
20004724	48,5	10,3655	0,09647	0,10648	0,01
20004725	46,991	15,1228	0,06613	0,0745	0,00837
20004730	39,481	-10,901	-0,09173	-0,08464	0,0071
20004731	37,994	-7,9952	-0,12508	-0,11615	0,00893
20004732	36,491	-6,4385	-0,15532	-0,148	0,00732
20004733	34,993	-5,47335	-0,1827	-0,17974	0,00297
20004734	33,493	-4,63275	-0,21585	-0,21152	0,00433
20004735	31,988	-3,99965	-0,25002	-0,24341	0,00661
20004736	30,49	-3,62605	-0,27578	-0,27516	0,00063
20004737	28,993	-3,3085	-0,30225	-0,30688	-0,00463
20004738	27,49	-3,0262	-0,33045	-0,33873	-0,00828
20004739	26	-2,5841	-0,38698	-0,3703	0,01668
20004740	24,508	-2,63395	-0,37966	-0,40192	-0,02226
20004741	23,004	-2,3579	-0,42411	-0,43379	-0,00968
20004742	21,494	-2,1026	-0,4756	-0,46578	0,00982
20004743	19,999	-2,05485	-0,48665	-0,49746	-0,01081

Tab. 5.2.9. Messung 20000383 der inversen Ganghöhe p^{-1} der S-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_s= 0.0736435 in CC/CL = 1.70077.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
20004811	53,994	3,3045	0,30262	0,2877	-0,01492
20004812	52,463	3,9824	0,25111	0,25134	0,00023
20004813	50,995	4,6391	0,21556	0,21647	0,00091
20004814	49,498	5,4864	0,18227	0,18092	-0,00135
20004815	47,993	6,8421	0,14615	0,14517	-0,00098
20004816	46,478	10,0237	0,09976	0,10919	0,00943
20004817	44,976	14,8534	0,06733	0,07352	0,00619
20004818	43,458	31,3761	0,03187	0,03747	0,0056
20004821	39,006	-13,7265	-0,07285	-0,06827	0,00458
20004822	37,518	-9,1934	-0,10877	-0,10361	0,00516
20004823	35,989	-6,8209	-0,14661	-0,13992	0,00669
20004824	34,497	-5,8041	-0,17229	-0,17536	-0,00307
20004825	33,004	-4,8721	-0,20525	-0,21082	-0,00557
20004826	31,5	-4,1095	-0,24334	-0,24653	-0,00319
20004827	30,004	-3,6307	-0,27543	-0,28206	-0,00663
20004828	28,5	-3,1563	-0,31683	-0,31779	-0,00095
20004829	27,007	-2,9021	-0,34458	-0,35324	-0,00866
20004830	25,484	-2,5208	-0,3967	-0,38942	0,00729
20004831	24,012	-2,3513	-0,4253	-0,42437	0,00093
20004832	22,509	-2,2073	-0,45304	-0,46007	-0,00703
20004833	21,014	-1,9912	-0,50221	-0,49558	0,00663

Tab. 5.2.10. Messung 20000376 der inversen Ganghöhe p^{-1} der S-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_s= 0.0940659 in CC/CL = 1.70019.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
20004744	50,003	4,1784	0,23933	0,23077	-0,00856
20004745	48,486	5,0099	0,1996	0,19473	-0,00487
20004746	46,987	6,0963	0,16403	0,15911	-0,00492
20004747	45,484	8,3359	0,11996	0,1234	0,00344
20004748	44,007	12,1341	0,08241	0,08831	0,0059
20004749	42,511	19,2374	0,05198	0,05276	0,00078
20004752	38,015	-23,8337	-0,04196	-0,05406	-0,0121
20004753	36,507	-15,059	-0,06641	-0,08989	-0,02348
20004754	35,01	-7,1116	-0,14062	-0,12546	0,01516
20004755	33,503	-5,63875	-0,17734	-0,16127	0,01607
20004756	32,001	-4,71325	-0,21217	-0,19696	0,01521
20004757	30,5	-4,20349	-0,2379	-0,23262	0,00528
20004758	28,997	-3,4932	-0,28627	-0,26833	0,01794
20004759	27,502	-3,17978	-0,31449	-0,30385	0,01064
20004760	26,009	-2,9875	-0,33473	-0,33933	-0,0046
20004761	24,515	-2,58226	-0,38726	-0,37482	0,01244
20004762	23,007	-2,4987	-0,40021	-0,41065	-0,01044
20004763	21,511	-2,31065	-0,43278	-0,4462	-0,01342
20004764	20,016	-2,1644	-0,46202	-0,48172	-0,0197

Tab. 5.2.11. Messung 30000131/132 der inversen Ganghöhe p^{-1} der S-Enantiomer dotierten Phase in Abhängigkeit von der Temperatur mit x_s=0.1106021 in CC/CL = 1.70025.

Bildnummer	Temperatur /°C	p/µm (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Meßwert)	$p^{-1}/\mu m^{-1}$ (Anpassung)	Δp^{-1}
30001485	49,935	3,5751	0,27971	0,26713	-0,01259
30001486	48,438	4,2311	0,23635	0,22743	-0,00892
30001487	46,945	5,3463	0,18705	0,18783	0,00079
30001488	45,453	7,2159	0,13858	0,14826	0,00968
30001489	43,961	10,2007	0,09803	0,1087	0,01066
30001490	42,469	15,7766	0,06339	0,06913	0,00574
30001491	40,976	35,3612	0,02828	0,02953	0,00125
30001506	33,502	-5,8055	-0,17225	-0,16868	0,00357
30001507	31,999	-4,7035	-0,21261	-0,20854	0,00407
30001508	30,498	-3,9458	-0,25343	-0,24834	0,00509
30001509	29	-3,585	-0,27894	-0,28807	-0,00913
30001510	27,498	-3,093	-0,32331	-0,3279	-0,00459
30001511	25,999	-2,765	-0,36166	-0,36766	-0,006
30001512	24,498	-2,5354	-0,39442	-0,40746	-0,01304
30001513	22,998	-2,1746	-0,45986	-0,44724	0,01262
30001514	21,499	-2,0434	-0,48938	-0,487	0,00238

Nach der Darstellung der Messergebnisse der einzelnen Cano-Messungen, sind nun in Tabelle 15 die Molenbrüche des Dotierstoffes, die CC/CL-Verhältnisse, die Parameter der linearen Regresion $p^{-1}(T)=a_0+a_1*T$ zu den Cano-Messungen sowie die berechneten nematischen Temperaturen T_n. (nicht auf das Massenverhältnis CC/CL=1.7:1 zurückgerechneten) dieser Messungen aufgelistet. Man erkennt, daß die nematischen Temperaturen der Proben mit zunehmender Dotierstoffkonzentration abnehmen.

Tab. 5.2.12. Parameter der linearen Regresion $p^{-1}(T)=a_0+a_1*T$ zu den Cano-Messungen sowie die berechneten nematischen Temperaturen T_n.

Kennummer	Nummer	$x_{Dotierstoff}$	CC/CL	a_{0r}^c	a_{1r}^c	T_n /°C
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff						
30000147	1	0.025504	1.70091	-0.95433	0.02339	40.801
20000381	2	0.0417486	1.70016	-0.83966	0.021533	38.993
20000379	3	0.0703314	1.69943	-0.82981	0.021897	37.896
20000371	4	0.0932616	1.70075	-0.78819	0.022314	35.322
30000126/127	5	0.1120864	1.69943	-0.88646	0.02656	33.376
30000139	6	0.1374310	1.70093	-0.78451	0.02503	31.343
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff						
30000145/146	7	0.0206376	1.69773	-0.95752	0.02217	43.190
20000373	8	0.0437979	1.69987	-0.92124	0.02119	43.484
20000383	9	0.0736435	1.70077	-0.99466	0.02375	41.883
20000376	10	0.0940659	1.70019	-0.99846	0.02376	42.026
30000131/132	11	0.1106021	1.70026	-1.05715	0.02652	39.862

Um nun zu zeigen, ob der Grad der Anpassung genügt, wird der χ^2-Test angewendet. Für den χ^2-Test braucht man die Berechnung des Fehlers σ, dessen Gleichung wie folgt lautet:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_i \left(x_i - \bar{x}\right)^2} \qquad (5.2.4)$$

Dabei ist N die Anzahl der Messpunkte, x_i der Messwert und $\bar{x}$ der dazugehörige berechnete Wert aus der Geradenanpassung. Die Berechnung dieses Fehlers berücksichtigt die unterschiedlichen Qualitäten der Texturen bei den einzelnen Messungen.

χ^2 wird dann folgendermaßen berechnet:

$$c^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{(\text{Messwert} - \text{berechneter Wert})^2}{s^2} \qquad (5.2.5)$$

Für die Wahrscheinlichkeit, daß eine Funktion, die die Meßwerte exakt beschreibt, einen Wert für χ^2 ergibt, der größer oder gleich dem Wert der angenäherten Funktion ist, gilt:

$$P(x^2, N) = \int_{c^2}^{\infty} P(x'^2, N)\, dc'^2 \qquad (5.2.6)$$

Die Ergebnisse des χ^2-Tests sind in Tabelle 5.2.13 wiedergegeben.

Tab. 5.2.13. χ^2-Test für die Cano-Messungen.

Nummer	σ	χ^2	P(χ^2,N)
1	0,0014	7.018	>10 %
2	0,0107	15.367	>10 %
3	0,0082	15.577	>10 %
4	0,0085	19.948	>10 %
5	0,0175	10.880	>10 %
6	0,0088	9.766	>10 %
7	0,0114	15.246	>10 %
8	0,0116	20.393	>10 %
9	0,0061	19.880	>10 %
10	0,0123	19.344	>10 %
11	0,0079	16.853	>10 %

Die Werte für die Wahrscheinlichkeiten P ergeben, daß bei Annahme eines mittleren Fehlers $\bar{\sigma}$ eine lineare Funktion als Anpassung für die inversen Ganghöhen als Funktion der Temperatur genügt [5-7].

In Abbildung 5.2.1 sind alle Cano-Messungen mit ihren Ausgleichsgeraden graphisch zusammengetragen.

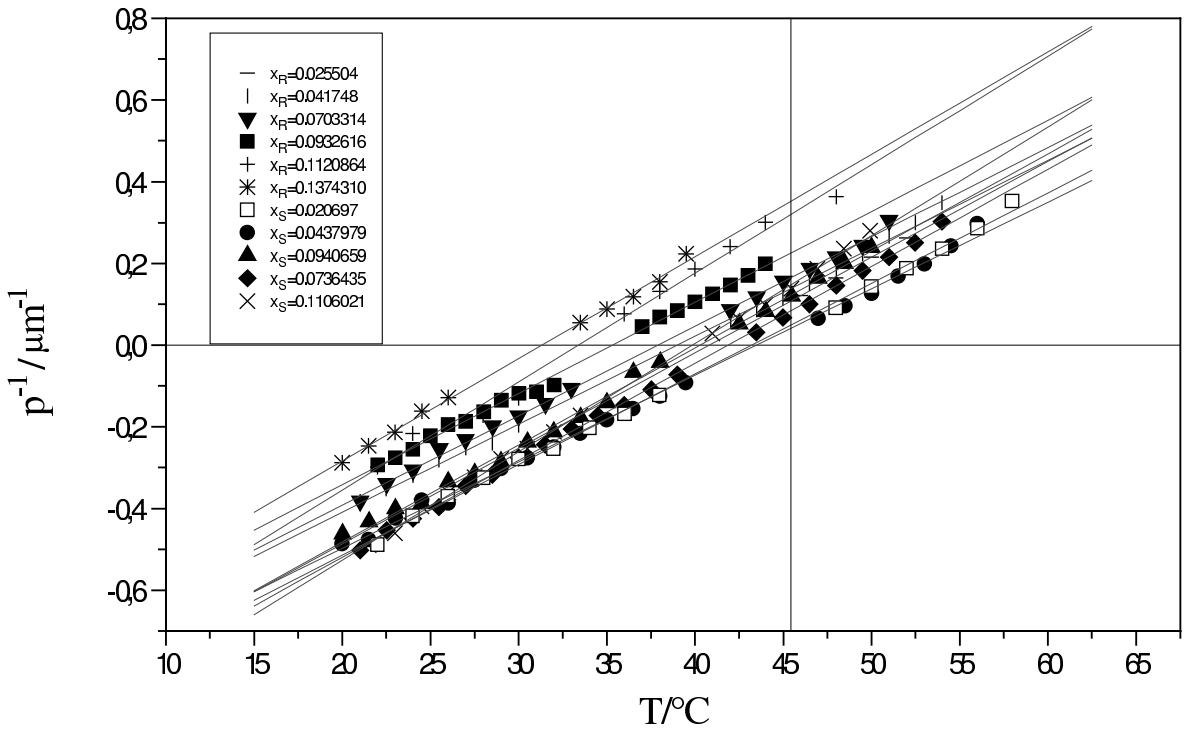


Abb. 5.2.1. Alle Messungen der inversen Ganghöhe nach der Cano-Methode von den mit R- und S-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten CC/CL-Phasen als Funktion der Temperatur und deren Ausgleichsgeraden. Der senkrechte Strich bei 45.45 °C entspricht der nematischen Temperatur einer reinen CC/CL-Phase bei einem Massenverhältnis CC/CL=1.700:1.

5.2.2 Ergebnisse der Streulichtmessungen

Bei den Streulichtmessungen wurden von den kompensiert cholesterischen Phasen die nematischen Temperaturen T_n, die im Abschnitt *5.2.4* mit den nematischen Temperaturen der Cano-Messungen verglichen werden, und die Klärpunkte T_c bestimmt. Die Tabelle 5.2.14 bietet eine Übersicht über die nematischen Temperaturen und die Temperaturen der Klärpunkte dieser Streulichtmessungen.

Tab. 5.2.14. Nematische Temperaturen und Klärpunkte nach der Streulichtmethode.

Kenn-nummer	Nummer	X_{dotier}	CC/CL	T_c /°C	T_c /K	T_n /°C	T_n /K
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff							
	1	0.025504	1.70091	66,317	339,477	40,574	313,734
1000	2	0.0417486	1.70016	64,151	337,311	38,333	311,493
999	3	0.0703314	1.69943	59,981	333,141	34,955	308,115
996	4	0.0932616	1.70075	56,747	329,907	31,975	305,135
1002	5	0.1120864	1.69943	54,341	327,501	30,488	303,648
1004	6	0.1374310	1.70093	50,483	323,643	27,208	300,368
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff							
	7	0.0206376	1.69773	66,923	340,083	43,471	316,631
997	8	0.0437979	1.69987	63,818	336,978	42,068	315,228
1001	9	0.0736435	1.70077	59,876	333,036	40,789	313,949
998	10	0.0940659	1.70019	56,771	329,931	39,191	312,351
1003	11	0.1106021	1.70026	54,447	327,607	38,124	311,284

Die graphische Darstellung der Ergebnisse in Bezug auf die Klärpunkte in Abhängigkeit vom Molenbruch findet man in Abbildung 5.2.2. Man erkennt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Dotierstoffkonzentration und der Temperatur des Klärpunkts besteht. Die Temperatur der Klärpunkte nimmt mit steigender Dotierstoffkonzentration ab. Die lineare Anpassung für die Messwerte der mit R-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten Systeme ergibt:

$T_c(x) = 69.962(\pm 0.115) - 141.040(\pm 1.295)\ x\ [°C].$ (5..2.7)

Für die mit S-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten Systeme gilt:

$T_c(x) = 69.884(\pm 0.152) - 138.814(\pm 1.995)\ x\ [°C].$ (5..2.8)

$T_c(x)$ gibt die Konzentrationsabhängigkeit der Temperatur des Klärpunkts an.

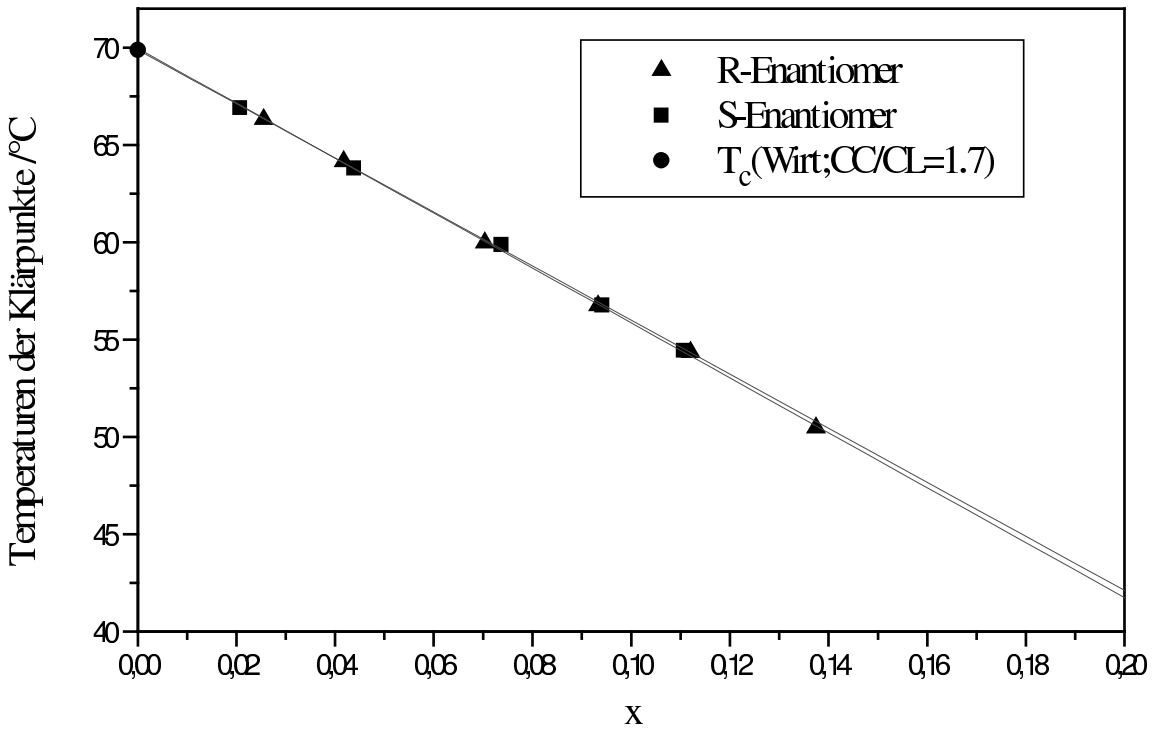


Abb. 5.2.2. Nach der Streulichtmethode gemessene Klärpunkte der R- und S-Enantiomer dotierten CC/CL-Phasen.

In Abbildung 5.2.3 sind die gemessenen nematischen Temperaturen T_n nach der Streulichtmethode in Abhängigkeit vom Molenbruch graphisch dargestellt. Auch hier erkennt man eine lineare Abhängigkeit der nematischen Temperaturen von der Dotierstoffkonzentration. Die Gleichung der linearen Anpassung lautet für die mit R-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten Systeme:

$T_n(x) = 43.344 - 117.693\ x\ [°C]$. (5.2.9)

Für die mit S-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten Gast/Wirt-Systeme gilt:

$T_n(x) = 44.739 - 58.499\ x\ [°C]$. (5.2.10)

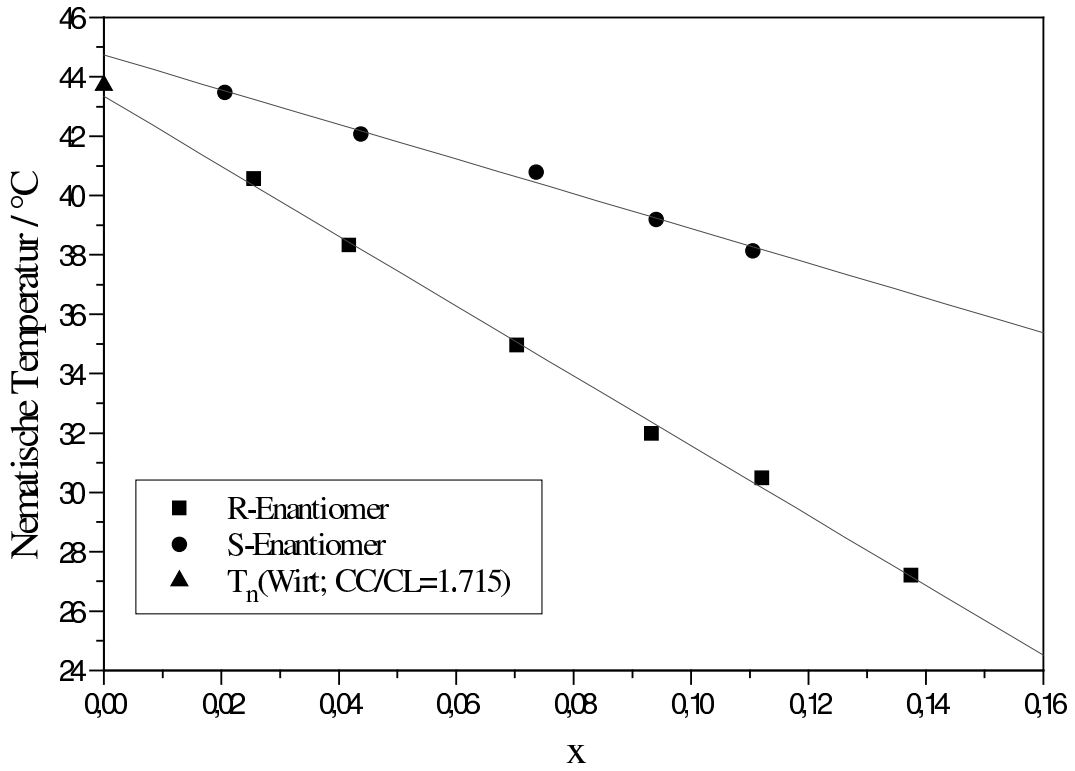


Abb. 5.2.3. Nach der Streulichtmethode gemessene nematische Temperaturen der R- und S-Enantiomer dotierten CC/CL-Phase in Abhängigkeit vom Molenbruch des Dotierstoffes 1-(2-Naphthyl)ethanol.

5.2.3 Berücksichtigung des CC/CL-Verhältnisses der Wirtsphase

Beim Einwiegen der Proben ist das Problem aufgetreten, daß das CC/CL-Verhältnis der Wirtsphasen von Probe zu Probe variiert. Messungen von J. Spang [5-2] haben gezeigt, inwieweit die inverse Ganghöhe p^{-1} vom CC/CL-Verhältnis V der Wirtsphase abhängig ist. Zu diesem Zweck werden alle Messungen auf ein mittleres CC/CL-Verhältnis von $V_0 = 1.700$ korrigiert. Für die inverse Ganghöhe p^{-1} ergibt sich durch die Korrektur die Gleichung (5.2.11), die in der Diplomarbeit von B. Weiß [5-3] hergeleitet ist:

$$p^{-1}(x, V_0, T) = \left(a_{0r}{}^{c} - C_{0,Loe}(V - V_0)\right) + \left(a_{1r}{}^{c} - C_{1,Loe}(V - V_0)\right)T \qquad (5.2.11)$$

Man erkennt, daß sich die Korrektur in einer Verschiebung des Graphen und in einer Änderung der Steigung auswirkt. Um die Korrektur durchführen zu können, braucht man die Werte von $C_{0,Loe}$ und $C_{1,Loe}$. Man erhält diese Werte, indem man die inversen Ganghöhen p^{-1} der reinen Wirtsphase für verschiedene konstante Temperaturen T als Funktion von $V\text{-}V_0$ aufträgt. Dabei ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der inversen Ganghöhe von $V\text{-}V_0$. Die Werte der Steigungen C_{Loe} dieser Geraden hängen linear von der Temperatur ab:

$$C_{Loe}(T, V\text{-}V_0) = C_{0,Loe}(V\text{-}V_0) + C_{1,LOe}(V\text{-}V_0)\,T \qquad (5.2.12)$$

So ergeben sich die Werte $C_{0,Loe}$ =1.578 und $C_{1,Loe}$ = -0.0021 [5-3].

Mit Hilfe dieser Werte können nun nach Gleichung (5.2.11) die korrigierten Koeffizienten $a_{0r,kor}^{c}$ und $a_{1r,kor}^{c}$ berechnet werden:

$$a_{0r,kor}^{c} = a_{0r}^{c} - 1.578(V - V_0) \qquad (5.2.13)$$

$$a_{1r,kor}^{c} = a_{1r}^{c} + 0.0021(V - V_0) \qquad (5.2.14)$$

In der folgenden Tabelle 5.2.15 sind die korrigierten Koeffizienten aufgeführt.

Tab. 5.2.15. Die auf das CC/CL-Verhältnis von V_0 = 1.7 korrigierten Regressions-koeffizieneten.

Kennummer	Nummer	CC/CL	a_{0r}^{c}	a_{1r}^{c}	$a_{0r,kor}^{c}$	$a_{1r,kor}^{c}$
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff						
30000147	1	1.70091	-0.95433	0.02339	-0.95577	0,02339
20000381	2	1.70016	-0.83966	0.021533	-0.83992	0,02153
20000379	3	1.69943	-0.82981	0.021897	-0.82891	0,0219
20000371	4	1.70075	-0.78819	0.022314	-0.78938	0,02232
30000126/127	5	1.69943	-0.88646	0.02656	-0.88555	0,02656
30000139	6	1.70093	-0.78451	0.02503	-0.78598	0,02503
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff						
30000145/146	7	1.69773	-0.95752	0.02217	-0.95394	0,02217
20000373	8	1.69987	-0.92124	0.02119	-0.92103	0,02119
20000383	9	1.70077	-0.99466	0.02375	-0.99588	0,02375
20000376	10	1.70019	-0.99846	0.02376	-0.99876	0,02376
30000131/132	11	1.70026	-1.05715	0.02652	-1.05756	0,02652

Vergleicht man die Werte der unkorrigierten Regressionskoeffizienten mit den Werten der korrigierten, so kommt man zum Ergebnis, daß leichte Variationen des CC/CL-Verhältnisses nur einen sehr geringen Einfluß auf die Meßergebnisse nehmen.

5.2.4 Korrigierte Klärpunkte der Streulichtmessungen

Um den Einfluß der verschiedenen CC/CL-Verhältnisse auch bei den Streulichtmessungen auszugleichen, wurden die Temperaturen der Klärpnkte ebenso auf ein CC/CL-Verhältnis von V_0 = 1.7 korrigiert. Dabei wurde die Abhängigkeit der Klärpunktstemperatur vom CC/CL-Mischungsverhältnis aus der Dissertation von J. Spang [5-2] herangezogen:

$T(V) = 74.065 - 2.4627\ V\ [°C]$ (5.2.15)

Aus dieser Gleichung ergibt sich für ein Verhältnis V_0 = 1.7 der reinen Wirtsphase ein Klärpunkt von 69.88 °C. Für die einzelnen Messungen ergibt sich daraus:

$T_c\ (korrigiert) = T_c\ (unkorrigiert) + 2.4627\ (V - V_0)$ (5.2.16)

mit: $V = \frac{m_{CC}}{m_{CL}}$ und $V_0 = 1.7$ (5.2.17)

Durch die Variation des CC/CL-Verhältnisses der cholesterischen Phase ergibt sich nach Tab. 5.2.16 ein maximaler Fehler der Temperatur des Klärpunktes von 0.006 °C.

Tab. 5.2.16. Die auf ein CC/CL-Verhältnis von V_0 = 1.7 korrigierten Klärpunkte nach der Streulichtmethode.

Kenn-nummer	Nummer	$x_{Dotierstoff}$	CC/CL	T_c(unko.) /°C	T_c(unko.) /K	T_c(ko.) /°C	T_c(ko.) /K
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff							
	1	0.025504	1.70091	66,317	339,477	66,319	339,479
1000	2	0.0417486	1.70016	64,151	337,311	64,151	337,311
999	3	0.0703314	1.69943	59,981	333,141	59,980	333,140
996	4	0.0932616	1.70075	56,747	329,907	56,749	329,909
1002	5	0.1120864	1.69943	54,341	327,501	54,340	327,500
1004	6	0.1374310	1.70093	50,483	323,643	50,485	323,645
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff							
	7	0.0206376	1.69773	66,923	340,083	66,918	340,078
997	8	0.0437979	1.69987	63,818	336,978	63,818	336,978
1001	9	0.0736435	1.70077	59,876	333,036	59,877	333,037
998	10	0.0940659	1.70019	56,771	329,931	56,771	329,931
1003	11	0.1106021	1.70026	54,447	327,607	54,448	327,608

In Tabelle 5.2.16 ist leicht zu erkennen, daß mit steigender Konzentration beider Dotierstoffe die Temperatur des Klärpunktes abnimmt. Für die korrigierten Werte der Klärpunkte T_c(ko) in Abhängigkeit des Molenbruchs ergibt sich für die R-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten kompensiert cholesterischen Phasen folgende lineare Anpassung:

$T_c(x) = 69.96287(\pm 0.114) - 141.04587(\pm 1.278)\ x\ [°C].$ (5.2.7´)

Für die **S**-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten Gast/Wirt-Systeme ergibt sich die lineare Anpassung zu:

$T_c(x) = 69.87931(\pm 0.154) - 138{,}74986(\pm 2.025)\ x\ [°C].$ (5.2.8´)

Die graphische Darstellung des Ergebnisses der Korrektur auf das Verhältnis $V_0 = 1.7$ ist in Abbildung 5.2.3 wiedergegeben.

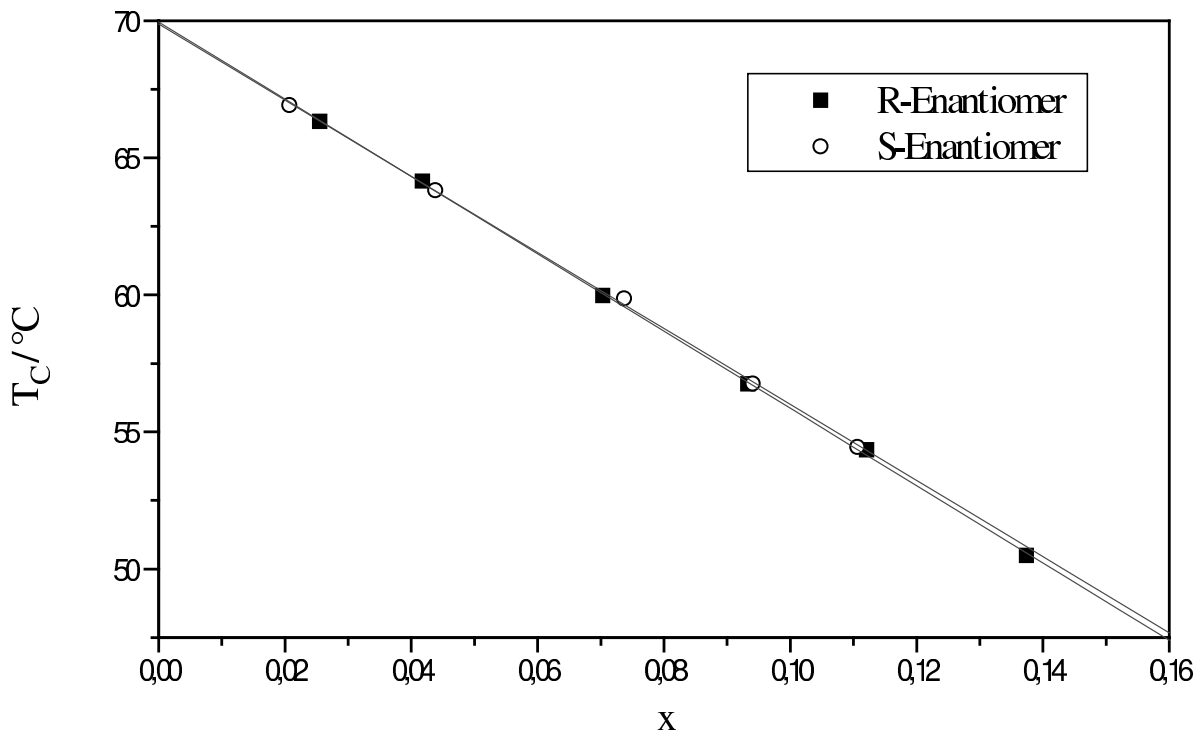


Abb. 5.2.3. Die auf das CC/CL-Verhältnis von $V_0 = 1.7$ korrigierten Klärpunkte, die nach der Streulichtmethode bestimmt wurden, in Abhängigkeit vom Molenbruch.

5.2.5 Konzentrationsabhängigkeit der korrigierten nematischen Temperaturen

Vergleicht man die korrigierten nematischen Temperaturen der Cano-Messungen mit denen der Streulichtmessungen in Tabelle 20, so liegen die Werte der Cano-Messungen bis auf eine

Ausnahme höher als die der Streulichtmessungen. Die beiden Meßreihen haben eines gemeinsam: Die nematische Temperatur nimmt mit zunehmender Dotierstoffkonzentration ab. Betrachtet man die Differenz der jeweiligen nematischen Temperaturen mit gleichem $x_{Dotierstoff}$ und identischem CC/CL-Verhältnis, so stellt man fest, daß diese sehr stark schwankt. Die korrigierten nematischen Tempraturen der Cano-Messungen wurden mit Hilfe der Regressionskoeffizienten $a_{0r,kor}^{c}(x)$ und $a_{1r,kor}^{c}(x)$ berechnet. Für die Regression gilt die Beziehung:

$$p^{-1}(x) = a_{0r,kor}^{c}(x) + a_{1r,kor}^{c}(x)\, T. \qquad (5.2.2')$$

Damit ergeben sich die korrigierten nematischen Temperaturen zu:

$$T_{n,kor}(x) = -\frac{a_{or,kor}^{c}(x)}{a_{1r,kor}^{c}(x)} \qquad (5.2.3')$$

Tab. 5.2.17. Die auf V_0 = 1.7 korrigierten nematischen Temperaturen nach der Cano-bzw. Streulichtmethode.

Nummer	X_{dotier}	CC/CL	T_n(Cano) /°C	T_n(Streul.) /°C	ΔT_n /°C
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff					
1	0.025504	1.70091	40,85912	40,63758	0,22677
2	0.0417486	1.70016	39,00414	38,34441	0,65973
3	0.0703314	1.69943	37,85677	34,9155	2,94066
4	0.0932616	1.70075	35,37226	32,02731	3,34655
5	0.1120864	1.69943	33,34315	30,44809	2,88775
6	0.1374310	1.70093	31,39896	27,27263	4,13479
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff					
7	0.0206376	1.69773	43,03781	43,31344	-0,2811
8	0.0437979	1.69987	43,47496	42,05879	1,41626
9	0.0736435	1.70077	41,93182	40,84277	1,09429
10	0.0940659	1.70019	42,03777	39,20435	2,83473
11	0.1106021	1.70026	39,8769	38,14193	1,73837

In den folgenden Abbildungen sind die korrigierten nematischen Temperaturen T_n und die Differenzen $\Delta T_n = T_n$(reiner Wirt; V = 1.715) - T_n(dotierten Phase) gegen den Molenbruch des Dotierstoffes aufgetragen. Die Werte für T_n(reiner Wirt; V = 1.715; Cano) = 44.387 °C und

T_n(reiner Wirt; V = 1.715: Streulicht) = 43.713 °C sind aus Messungen in der Dissertation von Jürgen Spang [5-2] entnommen.

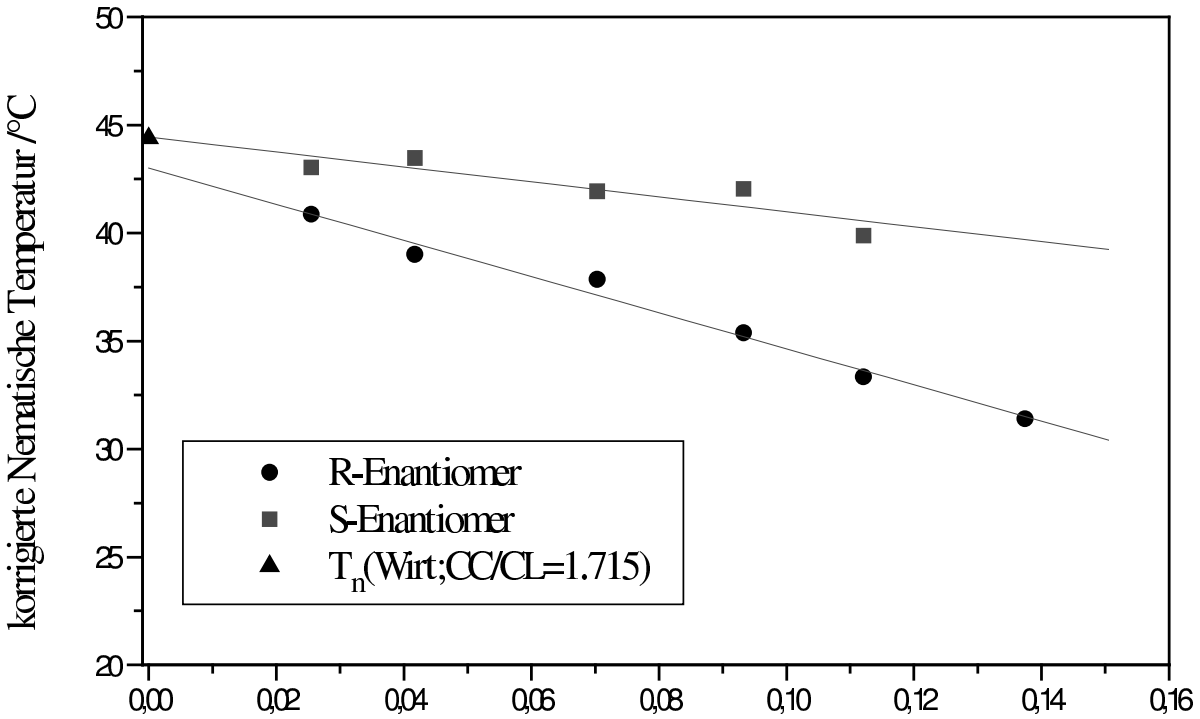


Abb. 5.2.4. Die auf V_0 = 1.7 korrigierten nematischen Temperaturen nach der Cano-Methode der R- und S-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten Phasen in Abhängigkeit vom Molenbruch.

Tab. 5.2.18. Die Koeffizienten der Regressionsgeraden $T_n = b_0^c + b_1^c$ x [°C] aus Abb. 5.2.4.

Koeffizienten	Wert	Standardabweichung
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
b_0^c	43.005	0.449
b_1^c	-83.674	5.050
Korrelationskoeffizint R	-0.993	0.480
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
b_0^c	44.313	0.853
b_1^c	-32.693	11.233
Korrelationskoeffizient R	-0.859	0.821

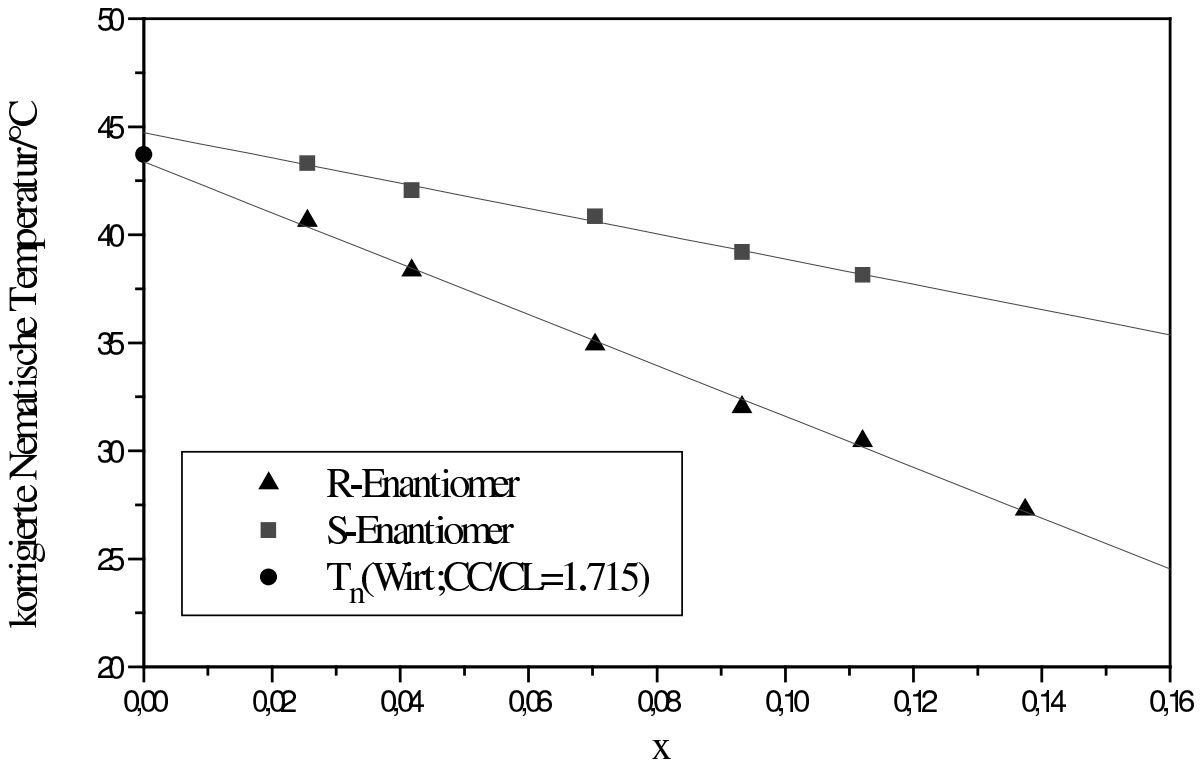


Abb. 5.2.5. Die auf V_0 = 1.7 korrigierten nematischen Temperaturen nach der Streulichtmethode der R- und S-1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten Phasen in Abhängigkeit vom Molenbruch.

Tab. 5.2.19. Die Koeffizienten der Regressionsgeraden $T_n = b_0^s + b_1^s$ x [°C] aus Abb. 5.2.5.

Koeffizienten	Wert	Standardabweichung
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
b_0^s	43.367	0.269
b_1^s	-117.741	3.019
Korrelationskoeffizint R	-0.999	0.287
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
b_0^s	44.606	0.288
b_1^s	-56.789	3.785
Korrelationskoeffizient R	-0.993	0.277

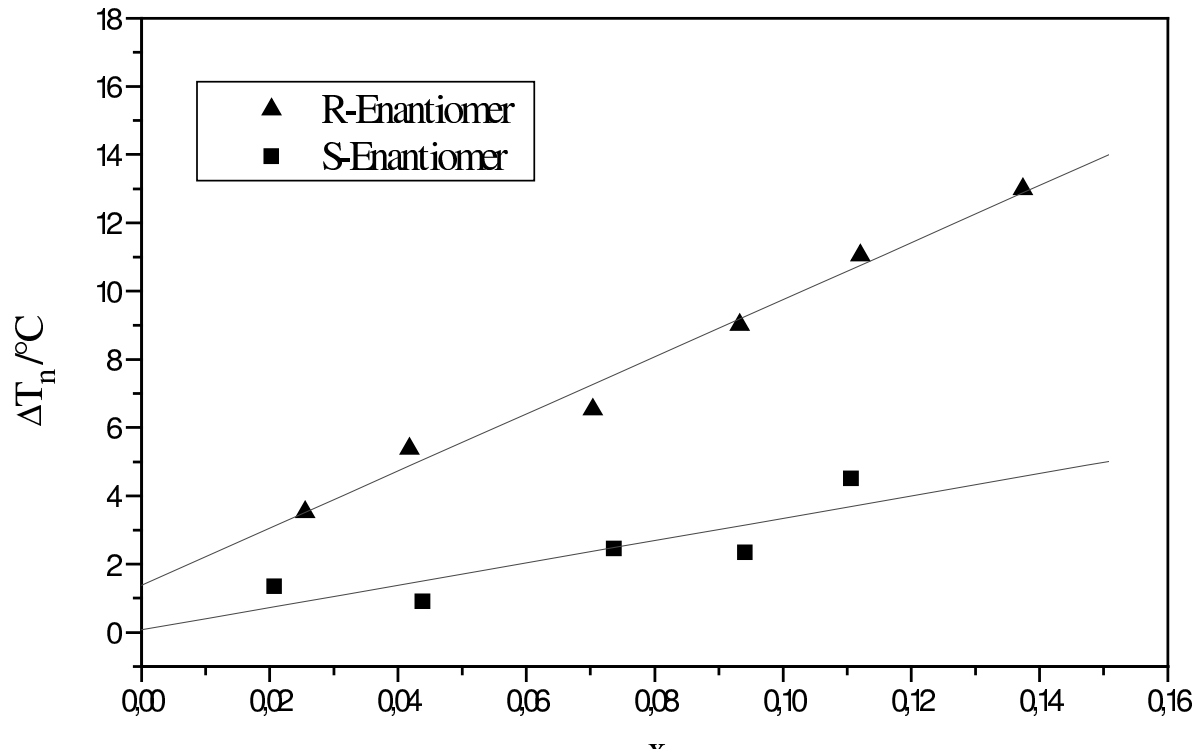


Abb. 5.2.6. Die Differenzen $\Delta T_n = T_n$(reiner Wirt; V = 1.715)-T_n(dotierten Phase) mit T_n(reiner Wirt; V = 1.715; Cano) = 44.387 °C der auf V_0 = 1.7 korrigierten nematischen nematischen Temperaturen aus den Cano-Messungen als Funktion des Molenbruchs.

Tab. 5.2.20 Die Koeffizienten der Regressionsgeraden $\Delta T_n = d_0^c + d_1^c$ x [°C] aus Abb. 5.2.6.

Koeffizienten	Wert	Standardabweichung
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
d_0^c	1.382	0.449
d_1^c	83.672	5.048
Korrelationskoeffizint R	0.992	0.479
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
d_0^c	0.073	0.853
d_1^c	32.693	11.234
Korrelationskoeffizient R	0.859	0.821

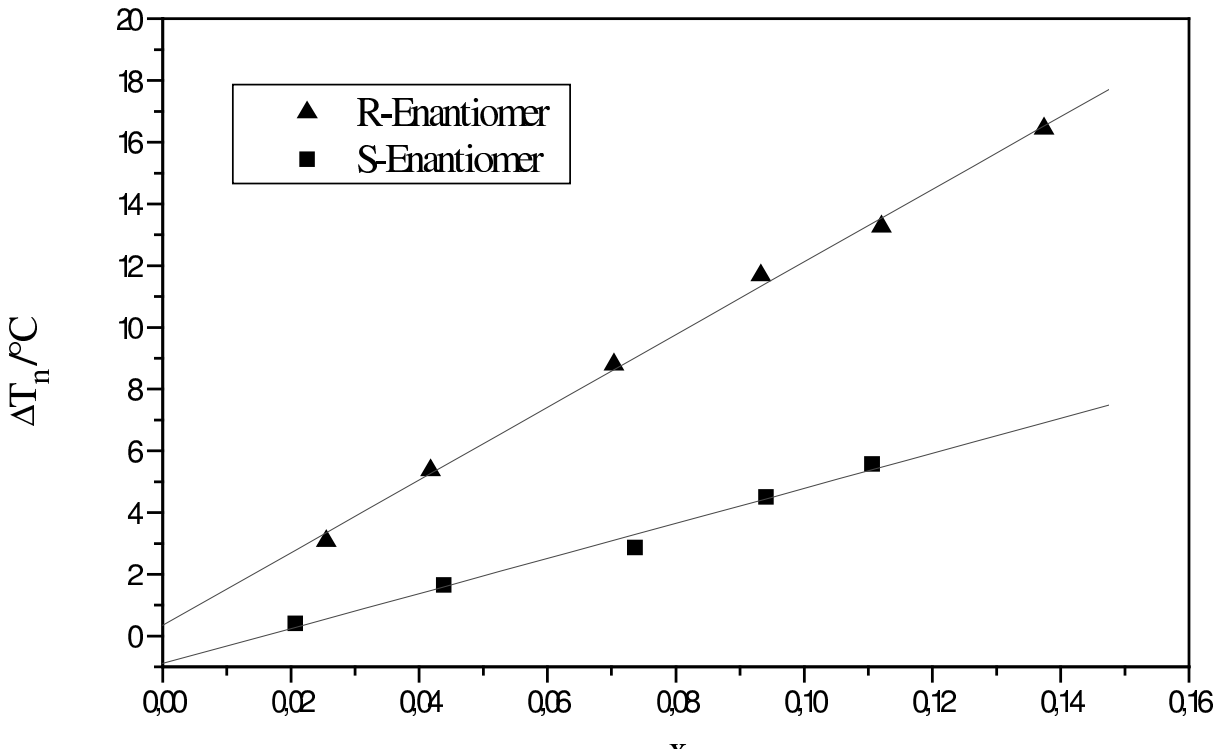


Abb. 5.2.7. Die Differenzen $\Delta T_n = T_n$(reiner Wirt; V = 1.715)-T_n(dotierten Phase) mit T_n(reiner Wirt; V = 1.715: Streulicht) = 43.713 °C der auf V_0 = 1.7 korrigierten nematischen Temperaturen aus den Streulichtmessungen als Funktion des Molenbruchs.

Tab. 5.2.21. Die Koeffizienten der Regressionsgeraden $\Delta T_n = d_0^s + d_1^s$ x [°C] aus Abb. 5.2.7.

Koeffizienten	Wert	Standardabweichung
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
d_0^s	0.345	0.268
d_1^s	117.738	3.019
Korrelationskoeffizint R	0.998	0.286
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
d_0^s	-0.892	0.287
d_1^s	56.790	3.783
Korrelationskoeffizient R	0.993	0.276

Betrachtet man nun die Regressionsgeraden in Abb. 5.2.4 und Abb. 5.2.5 mit den Geradengleichungen:

$T_n = b_0^i + b_1^i x, i = c,s ,$ (5.2.18)

so kann man mit Hilfe von:

$T_n(x = 0) = b_0^i$ (5.2.19)

die nematischen Temperaturen der reinen Wirtsphase berechnen und mit den gemessenen Werten von J. Spang [5-2] vergleichen. Die berechneten Werte der nematischen Temperaturen für V_0 =1.7 der reinen Wirtsphase aus den Cano- und Streulichtmessungen findet man in Tabelle 5.2.22. Zum Vergleich werden die gemessenen Werte von J. Spang [5-2] dargestellt.

Tab. 5.2.22. Berechnete Werte der nematischen Temperaturen der reinen Wirtsphase aus den Cano- bzw. Streulichtmessungen.

Meßmethode	T_n/°C V_0 = 1.7 (berechnet)	T_n/°C V =1.715 (J. Spang)	T_n/°C V_0 =1.700 (J. Spang)
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff			
Cano	43.005	44.387	45.45
Streulicht	43.367	43.713	44.75
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff			
Cano	44.313	44.387	45.45
Streulicht	44.606	43.713	44.75

5.2.6 Abhängigkeit der inversen Ganghöhe p^{-1} von der Dotierstoffkonzentration

Die Abhängigkeit der inversen Ganghöhe von der Dotierstoffkonzentration ist für die cholesterischen Phasen nicht direkt meßbar; sondern nur die Temperaturabhängigkeit für bestimmte Dotierstoffkonzentrationen. Deshalb wird von der Gleichung (5.2.2) der Temperaturabhängigkeit der inversen Ganghöhe

$p^{-1}(x) = a_{0r}^c(x) + a_{1r}^c(x)\, T\ [\mu m^{-1}].$ (5.2.2)

ausgehend für alle Cano-Messungen der Wert der inversen Ganghöhe p^{-1} bei T = 45.45 °C berechnet und in Abbildung 5.2.8 gegen die Dotierstoffkonzentration x aufgetragen. Die Steigungen $a_{1r}^c(x)$ der Regressionsgeraden des jeweiligen Enantiomers liefern die Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_r}\right)_T \text{ mit } r = i \text{ und } i^* , \qquad (5.2.20)$$

die zur Berechnung des chiralen und achiralen Anteils der HTP erforderlich sind. Die Werte für die Regressionsgoeffizienten der Geraden:

$$p^{-1}(45.45\ °C) = A_{0r}^{c}(45.45\ °C) + A_{1r}^{c}(45.45\ °C)\ x\ [\mu m^{-1}]. \qquad (5.2.21)$$

sind in Tabelle 5.2.23 aufgelistet.

Tab. 5.2.23. Regressionskoeffizienten aus Gleichung (5.2.21)/Abbildung 5.2.8.

Koeffizienten	Wert	Standardabweichung
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
$A_{0r}^{c}(45.45\ °C)$	0.035	0.024
$A_{1r}^{c}(45.45\ °C)$	2.287	0.269
Korrelationskoeffizint R	0.973	0.0255
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
$A_{0r}^{c}(45.45\ °C)$	0.016	0.026
$A_{1r}^{c}(45.45\ °C)$	0.955	0.342
Korrelationskoeffizient R	0.850	0.025

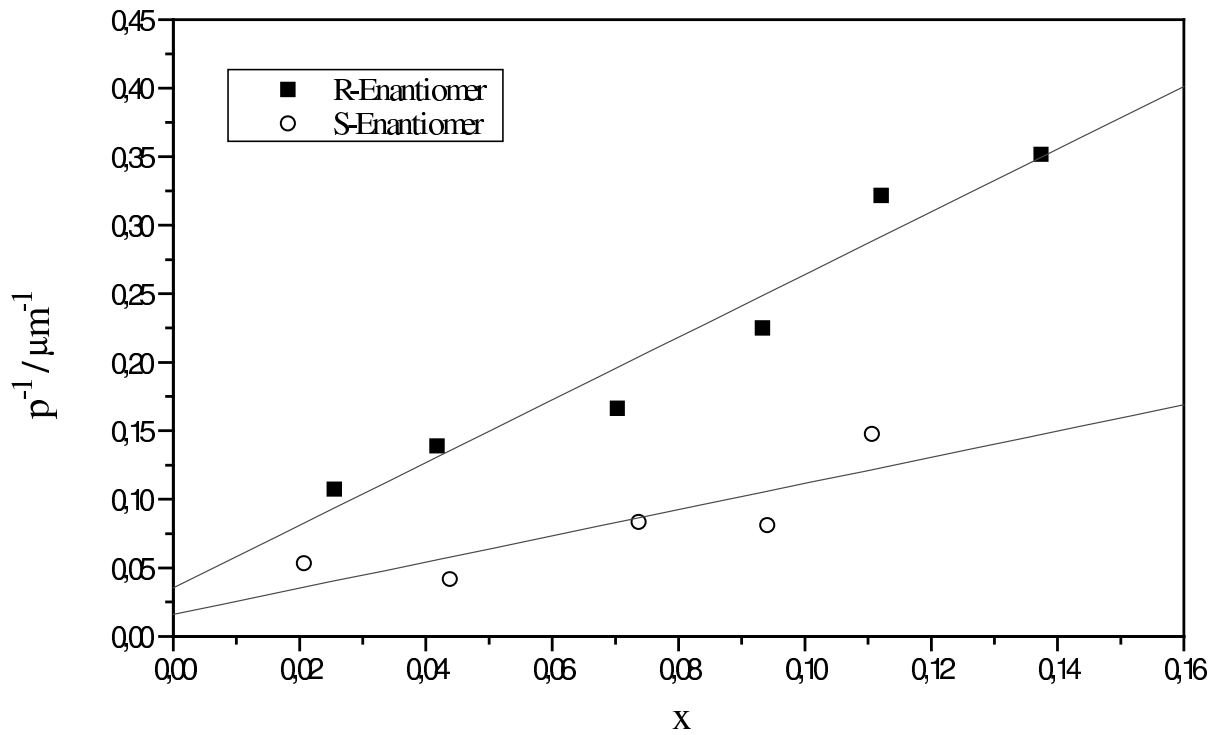


Abb. 5.2.8. Für T = 45.45 [°C] berechnete, auf ein CC/CL-Verhältnis von V_0 = 1.7 korrigierte inverse Ganghöhe $p^{-1}(x)$ der R- und S-1-(2-Naphthyl)-ethanol dotierten Phasen.

In Abbildung 5.2.8 erkennt man, daß sich für jedes Enantiomer ein anderer Wert für $p^{-1}(T, x = 0)$ ergibt und sich die Steigung der beiden Geraden unterscheidet. Zur Analyse dieser Beobachtung wird die Abhängigkeit der inversen Ganghöhe vom Molenbruch für mehrere Temperaturen mit Hilfe der Koeffizienten in Tabelle 5.2.15 berechnet und in Abbildung 5.2.9 dargestellt.

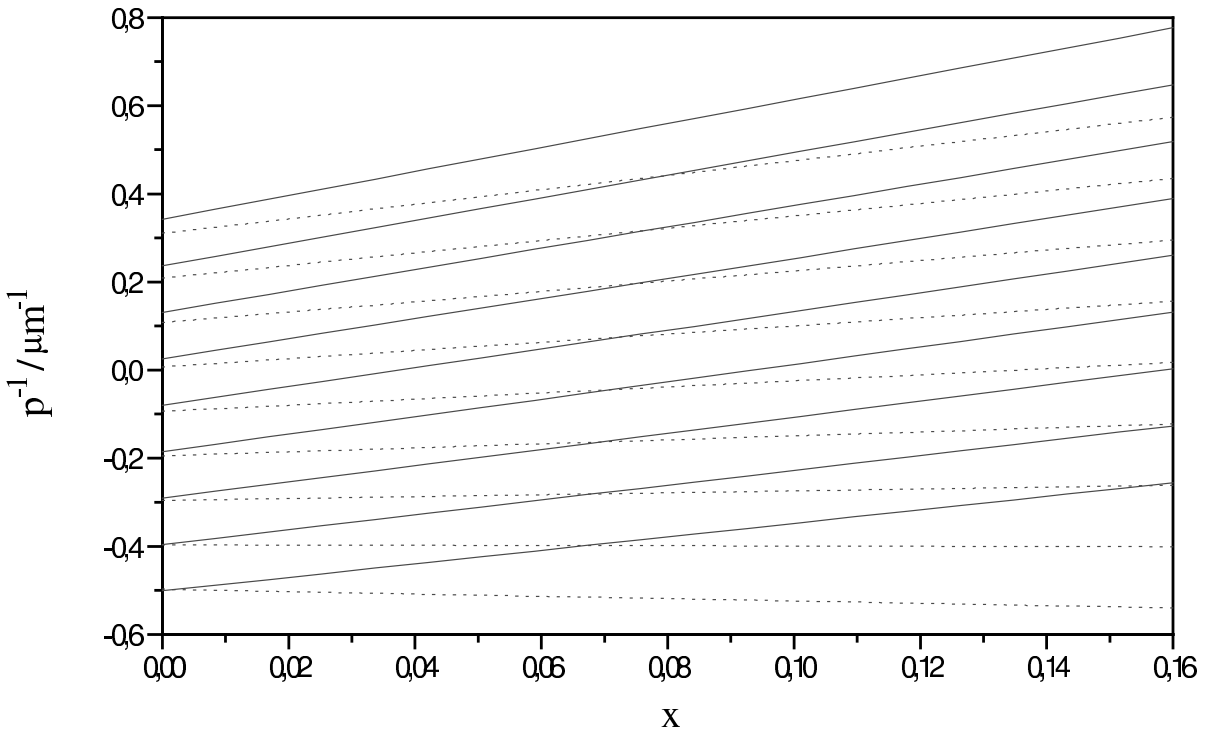


Abb. 5.2.9. Inverse Ganghöhe der R-(—) und S-Enantiomer (....) dotierten Phasen in Abhängigkeit vom Molenbruch des Dotierstoffes für die Temperaturen von oben gesehen in 5°C Schritten von 60°C bis 20°C berechnet.

In Abbildung 5.2.10 wird verdeutlicht, daß die Differenz der Achsenabschnitte bei vergleichbarer Temperatur für beide Dotiertstoffsysteme (R bzw. S) mit zunehmender Temperatur bis auf eine Ausnahme größer wird.

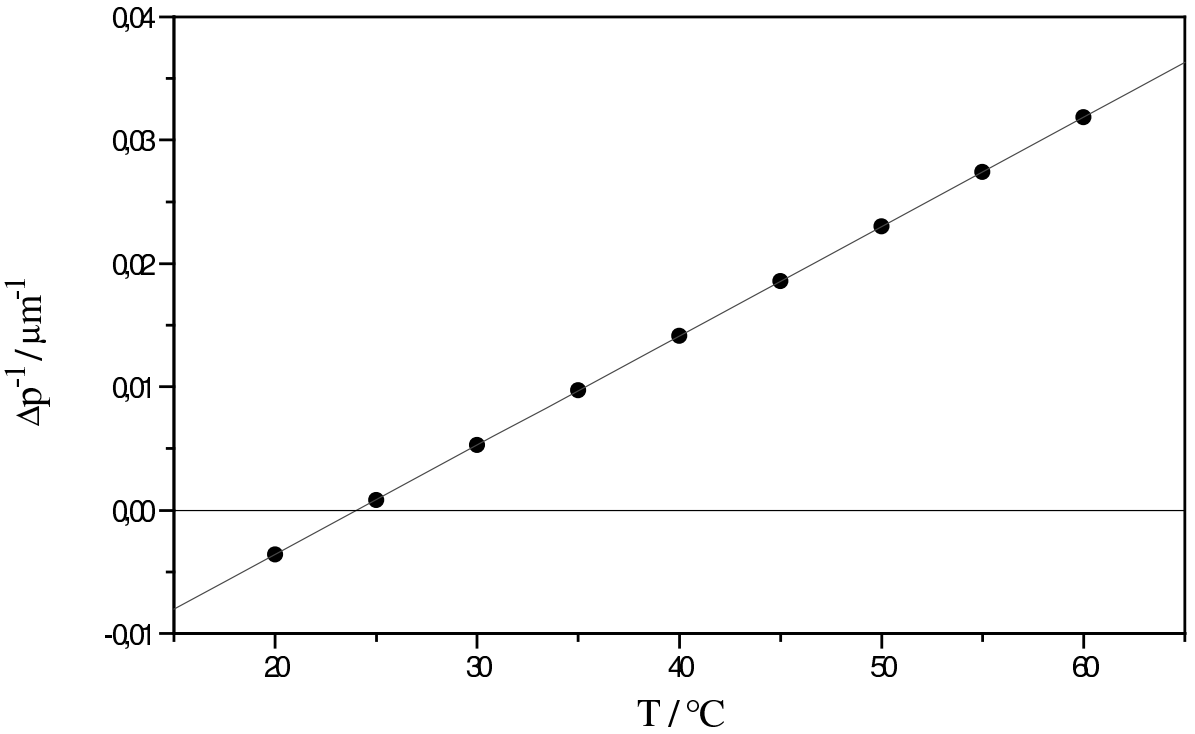


Abb. 5.2.10. Differenz der Achsenabschnitte der inversen Ganghöhe als Funktion der Temperatur zwischen den Geraden der mit R- und S-Enantiomer dotierten Phasen. Vergleiche hierzu Abbildung 5.2.9.

Hier deutet sich ein systematischer Fehler an, denn die Geraden der beiden Dotierstoffsysteme in Abbildung 5.2.9 sollten sich für x = 0 schneiden. Wie man Abbildung 5.2.10 entnehmen kann, ist dies nur für T = 24.05 °C der Fall. Außerdem sollten die Graphen den Wert p^{-1}(V = 1.7) = -0.9700 + 0.02134 T [°C] entsprechend der Messung der reinen Wirtphase (V = 1.7) aus [5-2] ergeben. Im vorherigen Abschnitt wurde schon gezeigt, daß die gemessenen Werte der nematischen Temperaturen der reinen Wirtsphase aus [5-2] mit den berechneten Grenzwerten für x gegen Null der dotierten Phasen nicht identisch sind.

5.2.7 Berechnung der AHTP und der HTP

Wie schon gezeigt wurde, ist die Symmetrisierung der HTP in einen chiralen Anteil (HTP) und einen achiralen Anteil (AHTP) wie folgt definiert:

$$HTP = \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i^*}\right)_{x_i^*=0} - \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i}\right)_{x_i=0}\right), \qquad (3.24)$$

$$AHTP = \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i^*}\right)_{x_i^*=0} + \left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i}\right)_{x_i=0}\right). \qquad (3.25)$$

x_i^* und x_i stehen für die beiden Enantiomere des chiralen Dotierstoffes.

Wie man in Gleichung (3.24) und (3.25) erkennen kann, braucht man für die Berechnung der AHTP und der HTP die Abhängigkeiten der inversen Ganghöhe von den jeweiligen Dotierstoffkonzentrationen. Diese wurden im vorhergehenden Kapitel 5.2.6 für T = 45.45 [°C] berechnet (Gleichung (5.2.21)) und in Abbildung 28 aufgetragen. Die berechneten Werte dafür sind in Tabelle 5.2.20.

So ergibt sich T = 45.45 [°C]:

$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i^*}\right)_{x_i^*=0}$ = 2.286 [μm^{-1}] für das R-Enantiomer und

$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i}\right)_{x_i=0}$ = 0.955 [μm^{-1}] für das S-Enantiomer.

Daraus folgt nach Gleichung (3.24) und (3.25:

HTP = 0.6655 [μm^{-1}],

AHTP = 1.6205 [μm^{-1}] und

5.2.8 Temperaturabhängigkeit der AHTP und HTP

Die im vorgerigen Abschnitt *5.2.7* berechneten Werte für die AHTP und die HTP gelten nur für eine bestimmte Temperatur. Im folgenden Abschnitt sollen nun Gleichungen hergeleitet werden, die die Temperaturabhängigkeit der AHTP und HTP beschreiben. Es gilt:

$$p_r^{-1}(T) = a_{0r}^c(x_r) + a_{1r}^c(x_r)\,T\ [\mu m^{-1}] \qquad (5.2.2)$$

Gleichung (5.2.2) gibt die inverse Ganghöhe bei konstanter Dotierstoffkonzentration als Funktion der Temperatur an. Um analog dazu die Konzentrationsabhängigkeit der inversen Ganghöhe zu beschreiben, wurde in Abschnitt *5.2.6* die Gleichung:

$$p_r^{-1}(x_r) = A_{0r}^c(T) + A_{1r}^c(T)\, x_r\ [\mu m^{-1}] \qquad (5.2.21')$$

verwendet, die bei konstanter Temperatur gilt. Entwickelt man nun um den Punkt $x_r = 0$, so erhält man für die Koeffizienten a_{0r} und a_{1r} für V = 1.7:

$$a_{0r}^c(x_r) = a_{0r}^c(x_r = 0) + \alpha_{0r}^c\, x_r \qquad (5.2.22)$$

$$a_{1r}^c(x_r) = a_{1r}^c(x_r = 0) + \beta_{1r}^c\, x_r \qquad (5.2.23)$$

Die Auftragungen der korrigierten a_{0r} und a_{1r} gegen den Molenbruch x_r sind in den Abbildungen 5.2.11 und 5.2.12 dargestellt. Aus den linearen Anpassungen können dann die Koeffizienten $a_{0r}^c(x_r = 0)$ und $\alpha_{0r}^c\, x_r$ (Abb. 5.2.11) sowie $a_{1r}^c(x_r = 0)$ und $\beta_{1r}^c\, x_r$ (Abb. 5.2.12) erhalten werden. Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen 5.2.24 und 5.2.25 aufgelistet.

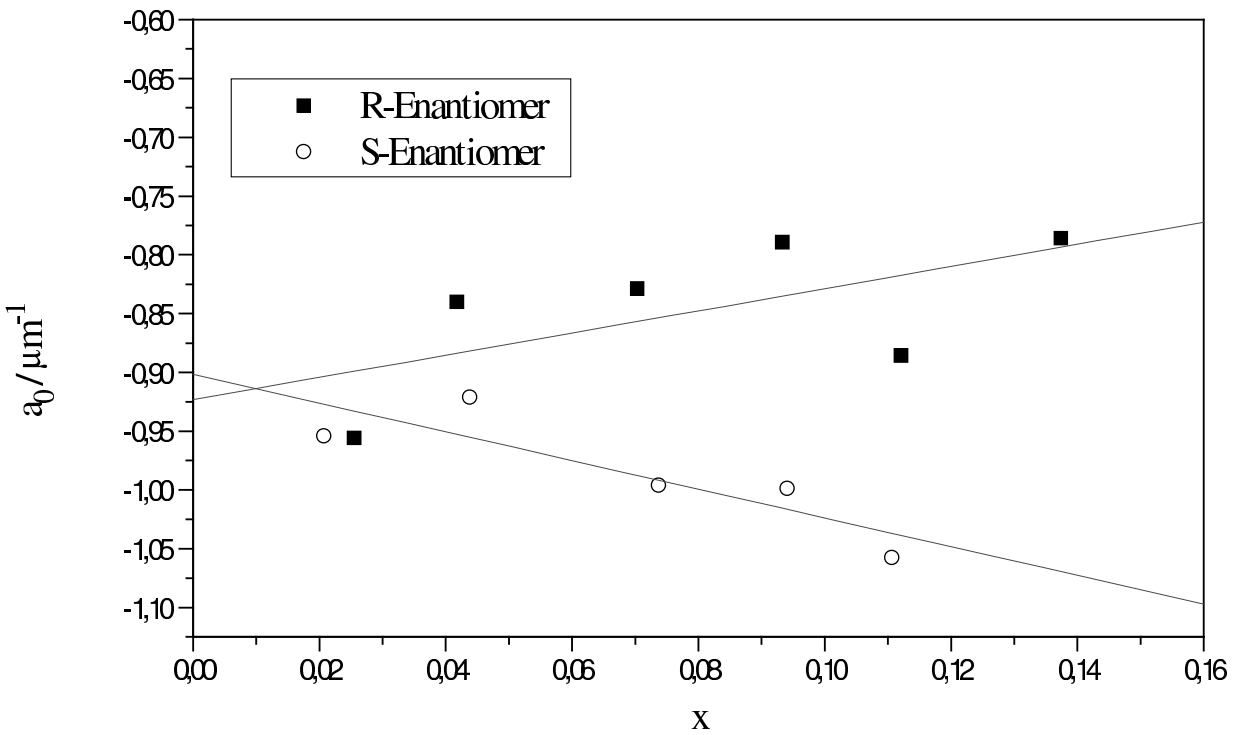


Abb. 5.2.11 Achsenabschnitte $a_{0r}^c(x_r)$, berechnet aus der inversen Ganghöhe als Funktion der Temperatur, dargestellt als Funktion des Molenbruchs für $V_0 = 1.7$.

Tab. 5.2.24. Koeffizienten aus Gleichung (5.2.22)/Abbildung 5.2.11.

Koeffizienten	Wert	Standardabweichung
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
$a_{0r}^{c}(x_r = 0)$	-0.923	0.052
α_{0r}^{c}	0.943	0.593
Korrelationskoeffizint R	0.622	0.056
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
$a_{0r}^{c}(x_r = 0)$	-0.902	0.031
α_{0r}^{c}	-1.221	0.407
Korrelationskoeffizient R	0.866	0.030

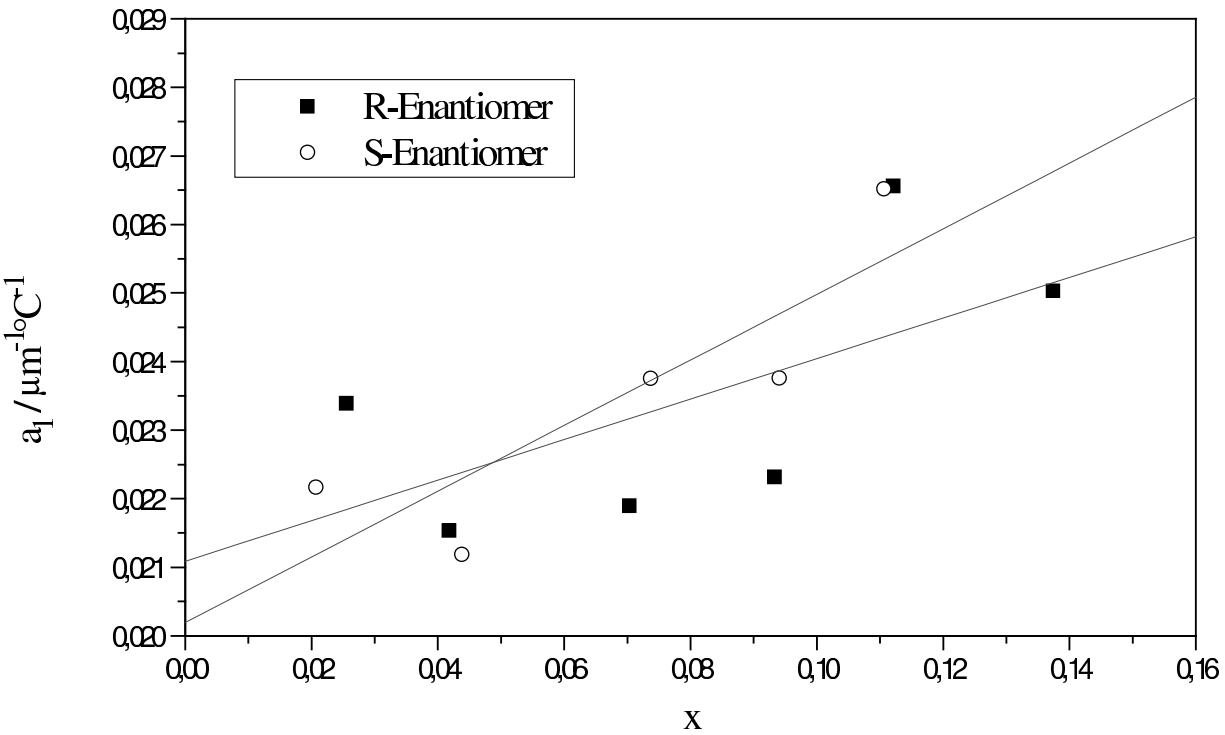


Abb. 5.2.12. Steigungen $a_{1r}^{c}(x_r)$, berechnet aus der inversen Ganghöhe als Funktion der Temperatur, dargestellt als Funktion des Molenbruchs für $V_0 = 1.7$.

Tab. 5.2.25. Koeffizienten aus Gleichung (5.2.23)/Abbildung 5.2.12.

Koeffizienten	Wert	Standardabweichung
R-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
$a_{1r}^{c}(x_r = 0)$	0.021	0.0016
β_{1r}^{c}	0.030	0.018
Korrelationskoeffizint R	0.635	0.0017
S-1-(2-Naphthyl)ethanol als Dotierstoff		
$a_{1r}^{c}(x_r = 0)$	0.020	0.0012
β_{1r}^{c}	0.048	0.016
Korrelationskoeffizient R	0.865	0.0012

Setzt man nun die Gleichungen (5.2.22) und (5.2.23) in Gleichung (5.2.2) und (5.2.21) ein, so erhält man:

$$p_r^{-1}(T) = a_{0r}^{c}(x_r = 0) + \alpha_{0r}^{c}\, x_r + [a_{1r}^{c}(x_r = 0) + \beta_{1r}^{c}\, x_r]\, T\ [\mu m^{-1}], \quad (5.2.24)$$

$$p_r^{-1}(x_r) = a_{0r}^{c}(x_r = 0) + a_{1r}^{c}(x_r = 0)\, T + [\alpha_{0r}^{c} + \beta_{1r}^{c}\, T]\, x_r\ [\mu m^{-1}], \quad (5.2.25)$$

mit $A_{0r}^{c}(T) = a_{0r}^{c} + a_{1r}^{c} T$ (5.2.26)

und $A_{1r}^{c}(T) = \alpha_{0r}^{c} + \beta_{1r}^{c}\, T.$ (5.2.27)

Die Werte der Koeffizienten in den Tabellen 5.2.24 und 5.2.25 können auch durch Auftragung von A_{0r}^{c} und A_{1r}^{c} gegen die Temperatur erhalten werden. Betrachtet man den Grenzwert $x_r = 0$, so wird Gleichung (5.2.25) zu:

$$p_r^{-1}(x_r = 0) = a_{0r}^{c}(x_r = 0) + a_{1r}^{c}(x_r = 0)\, T\ [\mu m^{-1}] \quad (5.2.28)$$

$p_r^{-1}(x_r = 0)$ sollte für beide Enantiomere gleich sein. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die beiden Summanden der Gleichung (5.2.29) für die zwei Enantiomere identisch sind. In den Abbildungen 5.2.11 und 5.2.12 erkennt man, daß das nicht der Fall ist. Für jedes Enantiomer ergibt sich eine Steigung und ein Achsenabschnitt, wobei man erwähnen muß, daß die Werte für $a_{1r}^{c}(x_r)$ und $a_{0r}^{c}(x_r)$ bei beiden Enantiomeren stark streuen.

Leitet man die Gleichung (5.2.25) nach x_r ab, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial P_r^{-1}}{\partial x_r}\right) = \alpha_{0r}{}^{c} + \beta_{1r}{}^{c}\, T. \qquad (5.2.29)$$

Für die Berechnung der AHTP und der HTP folgt daraus:

$$AHTP = \frac{1}{2}\left[\left(a_{0i}{}^{c} + a_{0i^*}{}^{c}\right) + \left(b_{1i}{}^{c} + b_{1i^*}{}^{c}\right)T\right], \qquad (5.2.30)$$

$$HTP = \frac{1}{2}\left[\left(a_{0i}{}^{c} - a_{0i^*}{}^{c}\right) + \left(b_{1i}{}^{c} - b_{1i^*}{}^{c}\right)T\right]. \qquad (5.2.31)$$

i^* und i stehen für die beiden Enantiomere.

Bei der Berechnung von AHTP und HTP liefert $\alpha_{0r}{}^{c}$ den entscheidenden Beitrag. $\beta_{1r}{}^{c}$ hat nur einen geringen Einfluß auf den Wert von AHTP und HTP, da es sehr klein ist. Aus den Gleichungen (5.2.30) und (5.2.31) folgt die Temperaturabhängigkeit der AHTP und HTP, weche in Abb. 5.2.13 dargestellt ist.

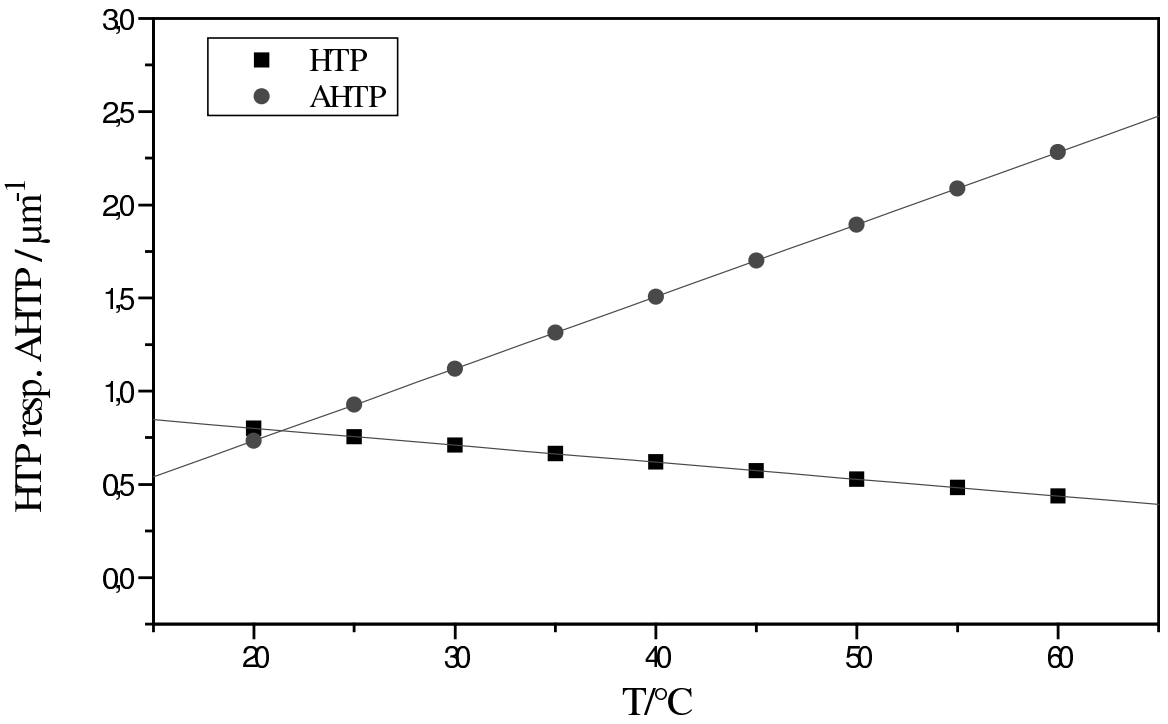


Abb. 5.2.13. HTP und AHTP von 1-(2-Naphthyl)ethanol in der kompensiert cholesterischen Phase CC/CL berechnet nach den Gleichungen (5.2.30) und (5.2.31) als Funktion der Temperatur.

Tab 5.2.26. HTP und AHTP in Abhängigkeit der Temperatur nach (5.2.30) und (5.2.31) berechnet.

Temperatur/°C	HTP/μm^{-1}	AHTP/μm^{-1}
20	0,89943	0,63522
25	0,85387	0,82875
30	0,80831	1,02229
35	0,76275	1,21582
40	0,71719	1,40935
45	0,67162	1,60288
50	0,62606	1,79641
55	0,5805	1,98994
60	0,53494	2,18347

Für die Temperaturabhängigkeiten in Abbildung 5.2.13 gelten:

$$HTP(T) = 1.082 - 0.00911\ T\ [\mu m^{-1}] \quad (5.2.32)$$

$$AHTP(T) = -0.13891 + 0.03871\ T\ [\mu m^{-1}] \quad (5.2.33)$$

Die Korrelationskoeffizienten der zwei Geraden betragen jeweils 1. Dies folgt aus der Benutzung der linearen Gleichungen (5.2.30) und (5.2.31) zur Berechnung von HTP und AHTP.

5.2.9 Berechnung des Fehlers der HTP und der AHTP

Mit

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i^*}\right)_{x_i^*=0} = a \quad \text{und} \quad (5.2.34)$$

$$\left(\frac{\partial p^{-1}}{\partial x_i}\right)_{x_i=0} = b \qquad (5.2.35)$$

ergibt sich:

$$HTP = \frac{1}{2}(a-b), \qquad (5.2.36)$$

$$AHTP = \frac{1}{2}(a+b). \qquad (5.2.37)$$

Die HTP und die AHTP sind von a und b abhängig.Somit berechnet sich der Fehler der HTP und AHTP folgendermaßen:

$$\Delta HTP = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial HTP}{\partial a}\right)\Delta a + \left(\frac{\partial HTP}{\partial b}\right)\Delta b\right] = \frac{1}{2}(\Delta a - \Delta b) \qquad (5.2.38)$$

$$\Delta AHTP = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial AHTP}{\partial a}\right)\Delta a + \left(\frac{\partial AHTP}{\partial b}\right)\Delta b\right] = \frac{1}{2}(\Delta a + \Delta b) \qquad (5.2.39)$$

Δa und Δb sind die Standardabweichungen der Steigungen für Enantiomer R und Enantiomer S in Abb. 5.2.9 Die berechneten Fehler der HTP und der AHTP sind in Tabelle 5.2.27 aufgelistet und in Abbildung 5.2.14 als Fehlerbalken eingezeichnet.

Tab. 5.2.27. Fehler der HTP und der AHTP.

Temperatur/°C	Δa	Δb	ΔHTP	ΔAHTP
20	±0.25426	±0.11557	±0,18492	±0,18492
25	±0.18191	±0.08578	±0,13385	±0,13385
30	±0.13279	±0.11924	±0,12602	±0,12602
35	±0.13516	±0.18422	±0,15969	±0,15969
40	±0.18708	±0.2579	±0,22249	±0,22249
45	±0.26044	±0.33458	±0,29751	±0,29751
50	±0.34169	±0.41259	±0,37714	±0,37714
55	±0.42635	±0.4913	±0,45883	±0,45883
60	±0.51237	±0.57042	±0,5414	±0,5414

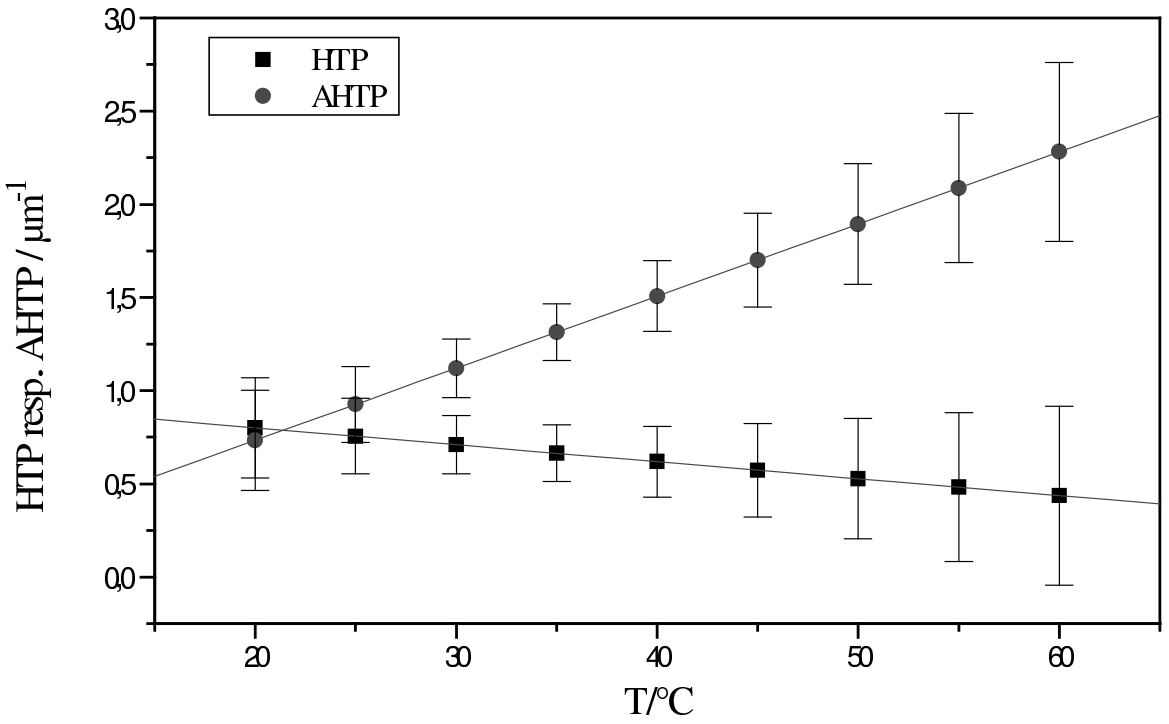


Abb. 5.2.14 HTP und AHTP von 1-(2-Naphthyl)ethanol in CC/CL.

Bei der Berechnung des Fehlers der HTP und der AHTP müßte noch berücksichtigt werden, daß sich die Ausgleichsgeraden der beiden Enantiomere in Abb. 27 für x = 0 schneiden sollten. Dies ist jedoch nur für T = 24.05 °C der Fall. Die Differenz der Achsenabschnitte ist für T = 60 °C am größten. Paßt man nun für T = 60 °C die beiden Geraden der Enantiomere so an, daß sie sich für x = 0 schneiden, ändern sich die beiden Ausgleichsgeraden wie man in Abb. 5.2.15 sieht für das R-Enantiomer von:

$p^{-1}(x) = 0.342+2.718\ x$ nach: $p^{-1}(x) = 0.326+2.879\ x$ (5.2.40)

und für das S-Enantiomer von:

$p^{-1}(x) = 0.310+1.648\ x$ nach $p^{-1}(x) = 0.326+1.459\ x$ ab. (5.2.41)

Die Änderung dieser Ausgleichsgeraden dürfte für T = 60 °C, da die Differenz der Achsenabschnitte am größten ist, am stärksten sein. Bei T = 60 °C würde sich Δa für das R-Enantiomer maximal von ±0.51 nach ±0.67 und Δb für das S-Enantiomer von ±0.57 nach ±0.76 ändern. Danach würde sich für die HTP und die AHTP bei 60 °C folgendes ergeben:

$HTP = 0.710 \pm 0.715\ [\mu m^{-1}]$ (5.2.42)

$AHTP = 2.169 \pm 0.715\ [\mu m^{-1}]$. (5.2.43)

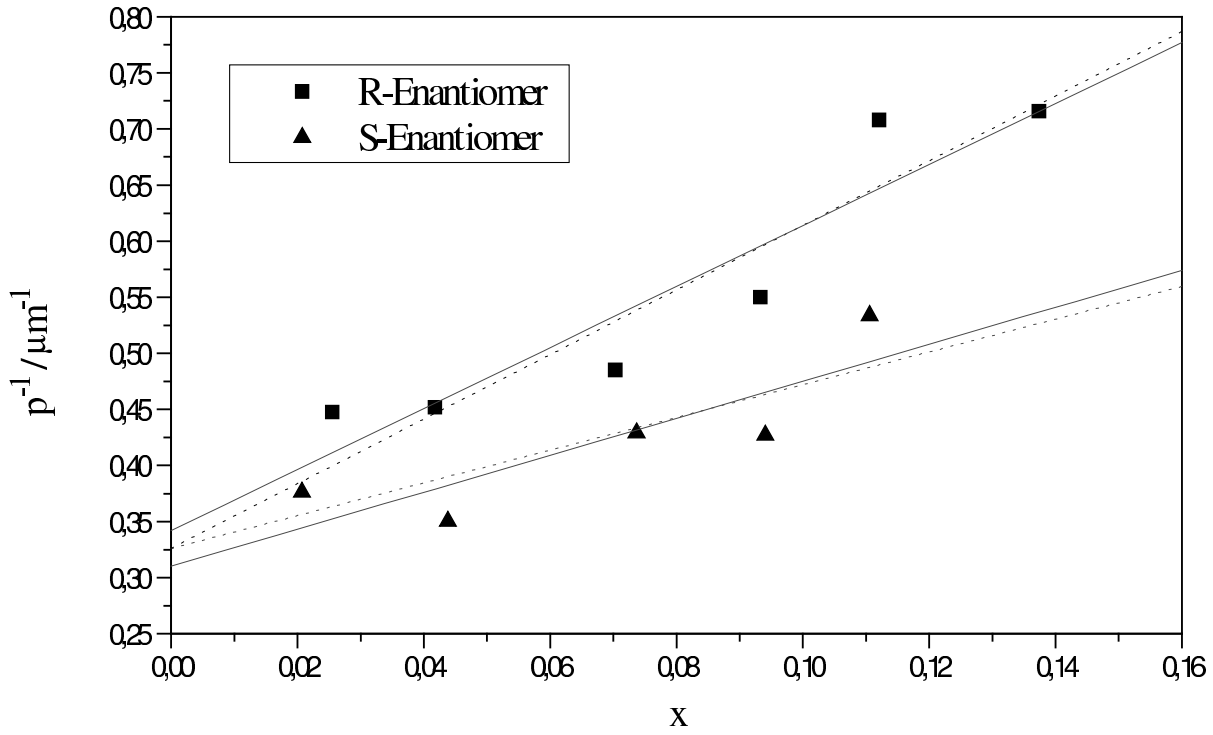


Abb.5.2.15. Änderung der Ausgleichsgeraden der beiden Enatiomere für T = 60 °C aus Abb. 28 mit der Bedingung, daß sich beide Gerdaden bei x = 0 schneiden.

Somit ist hier durch temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen der Ganghöhe außerhalb der Fehlergrenze an einem System gleichzeitig die HTP und die AHTP zum ersten Mal nachgwiesen worden.

5.2.10 Nachweis der AHTP und der HTP von 1-(2-Naphthyl)ethanol in CC/CL

Um den chiralen und den achiralen Anteil der „Helical Twisting Power“ des chiralen 1-(2-Naphthyl)ethanols in einer kompensiert cholesterischen Phase nachzuweisen, wurde die Temperaturabhängigkeit der inversen Ganghöhe einer mit 1-(2-Naphthyl)ethanol dotierten CC/CL-Phase nach der Cano-Methode gemessen. Die Messungen wurden mit verschiedenen Dotierstoffkonzentrationen und einem CC/CL-Verhältnis der Wirtsphase von ca. 1.7:1 durchgeführt. Anschließend wurde die Abhängigkeit der inversen Ganghöhe vom Molenbruch des Dotierstoffes bei konstanten Temperaturen berechnet. Bei dieser Auftragung der

berechneten Werte mußte jedoch festgestellt werden, daß die Ordinatenwerte beider Enantiomere des Dotierstoffes für x = 0 außer bei 24.05 [°C] differieren. Die Berechnungen der nematischen Temperaturen der beiden Enantiomere für die reine Wirtsphase ergaben das gleiche Ergebnis. Auch hier differieren die Werte für x = 0. So ergab sich für das R-Enantiomer ein T_n der reinen Wirtsphase nach der Cano-Methode von 43.004 [°C] ; für das S-Enantiomer ergab sich im Vergleich ein T_n von 44.445 [°C]. Messungen der reinen Wirtsphase ergaben ein T_n nach der Cano-Methode von 45.45 [°C]. Für die Streulichtmessungen ergab sich für das R-Enantiomer ein T_n der reinen Wirtsphase von 43.367 [°C] und für das S-Enantiomer ein Wert von 44.721 [°C]. Messungen der reinen Wirtsphase ergaben ein T_n nach der Streulichtmethode von 44.75 [°C].

Mit Hilfe der Berechnungen der Abhängigkeit der inversen Ganghöhe vom Molenbruch des Dotierstoffes wurden der chirale (HTP) und achirale Anteil (AHTP) der chiralen Induktion bestimmt. So ergab sich z.B. für T = 45.45 [°C] eine HTP von 0.6655 [μm^{-1}] und eine AHTP von 1.6205 [μm^{-1}].

Das wirklich entscheidende dies Kapitels 5.2 besteht darin, daß die AHTP zum ersten mal außerhalb der Fehlergrenze nachgewiesen werden konnte bei gleichzeitiger Existenz einer meßbaren HTP. Die Eindeutigkeit des später abgeleiteten Ergebnisses erkennt man bereits in Abb. 5.2.1. Sowohl die Messungen mit R-1-(2-Naphthyl)ethanol als auch die mit S-1-(2-Naphthyl)ethanol sind gegenüber der entsprechenden Messung der reinen Wirtsphase nach links verschoben und haben somit alle eine niedrigere nematische Temperatur. Die Messungen mit S-1-(2-Naphthyl)ethanol sind dabei bei gleicher Konzentration mehr nach links verschoben als die des R-Enantiomers. Daraus folgt die gleichzeitige Existenz der HTP ungleich Null in diesem System Der Nachweis der AHTP gelang später auch Labes et. al. [5-4]. Es soll auch erwähnt werden, daß die aus den Meßwerten berechnete HTP des 1-(2-Naphthyl)ethanols nur in geringem Maße außerhalb der Fehlergrenze liegt. Für 60 °C liegt die HTP innerhalb der Fehlergrenze. Das liegt daran, daß die HTP, die AHTP und deren Fehler eine Temperaturabhängigkeit besitzen. Die AHTP nimmt mit steigender Temperatur zu, während die HTP abnimmt. Die Fehler der HTP und der AHTP durchlaufen bei T = 30 °C ein Minimum.

5.3 Temperaturabhängige UV- und CD-Spektren von TADDOLen in Acetonitril

Durch das Messen des temperaturabhängigen CD soll das konformative Verhalten von bestimmten TADDOLen untersucht werden. Bei der Auswahl kamen zunächst die TADDOLe in Frage, die im Arylgruppenbereich 4 Naphthylgruppen besitzen und gleichzeitig im Acetalbereich keinen Chromophor haben, der im Bereich der ^1B_b-Bande der Naphthylgruppen mit diesen bzgl. der Absorbtion überlagert. Gleichzeitig sollen die Verbindungen untersucht werden, die auch bzgl. ihrer Ordnung und Orientierung in ZLI-1695 untersucht wurden und von denen Rechnungen mit Hilfe der Exziton-Theorie angefertigt wurden, um über eine bestimmte Gruppe von Molekülen möglichst viele Informationen zusammenzutragen. Zu dieser Gruppe von Verbindungen zählen **3**, **4**, **5**, **6**, **8**, **60**, **61**.

Verbindung **7** und **56** wurden aufgrund ihrer sehr hohen und fast temperaturunabhängigen HTP untersucht. Das Verhalten in der Temperaturabhängigkeit des CD ist bei **56** auch tatsächlich leich verändert gegenüber **3**. Während bei **3** der CD zwischen 5° und 75°C um 41% abnimmt, reduziert er sich bei **56** nur um 34%. Auch **7** hat eine geringere Temperaturabhängigkeit als z. B. **3** oder **8**. Hier sind also gewisse Parallelen zur Temperaturabhängigkeit in der HTP zu erkennen, wodurch wahrscheinlich gemacht wird, daß ein Teil der Temperaturabhängigkeit in der HTP auf konformative Effekte zurückgeführt werden könnte.

42 sollte als Vergleichssubstanz zu den anderen 1-Naphthylverbindungen dienen, um mehr darüber zu erfahren, welche Naphthyl-Naphthyl-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Ausbildung des Exziton-Couplets spielen.

50 wurde aufgrund des selten zu beobachtenden Temperaturverlaufs in der HTP (höhere HTP mit höhere Temperatur) vermessen. Wie bei **56** ist die Temperaturabhängigkeit des Exziton-Couplets geringer als bei vergleichbaren Substanzen wie z. B. **3**. Sie beträgt nur 32%.

Verbindung **45** wurde vermessen, da sie die einzige Verbindung der hier untersuchten Verbindungen ist, die eine Helixinversion macht. Gleichzeitig sollte diese Substanz aber konformativ sehr stabil sein. Dies wird durch die vorliegenden Messungen bestätigt; in der intensiven Bande bei 46189 cm^{-1} beträgt die Temperaturabhängigkeit zwischen 5°C und 75°C nur 10%! Dies stellt die Frage nach dem hier vorliegenden Mechanismus der Helixinversion.

Außerdem sollte bei **4**, **6**, **8** die Gibbssche Enthalpiedifferenz zwischen nur zwei angenommenen Konformeren bestimmt werden.

Die temperaturabhängigen UV-Spektren wurden als Vergleich und zur Kontrolle zu den CD-Messungen gemessen.

Bei den in den Abbildungen 5.3.1-4,6,7,9-13 dargestellten TADDOLen handelt es sich um Naphthyl-TADDOLe. Es wurde jeweils aud die ^1B_b-Bande eingewogen. Diese Bande befindet sich in etwa zwischen 41000 cm^{-1} und 52000 cm^{-1}. Bei dieser Bande läßt sich stets das charkteristische Exziton-Couplet durch die intramolekularen Wechselwirkungen der Naphthylgruppen im CD-Spektrum erkennen. Im Bereich zwischen ca. 34000 cm^{-1} und 41000 cm^{-1} befindet sich die ^1L_a-Bande die im UV-Spektrum ca. 10 mal weniger intensiv ist als die ^1B_b-Bande. Die Amplitude des CD-Couplets hat bei 75°C meistens nur etwa 60% der Größe im Vergleich zur Amplitude des CD-Couplets bei 5°C. Die Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums ist bei den 1-Naphthyl-Verbindungen erheblich größer als bei den 2-Naphthyl-Verbindungen.

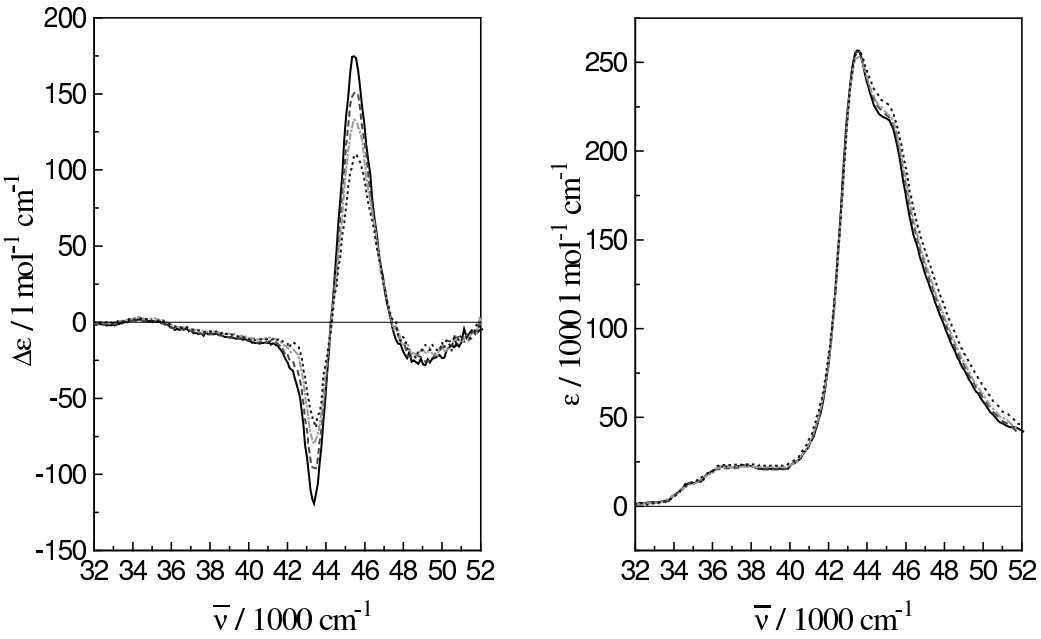


Abb. 5.3.1. CD- und UV-Spektren von **3** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.1a. Zirkulardichroismus von Verbindung **3** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=45455\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$.

Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=45455\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	119.1	174.8	293.9
10	113.6	171.6	285.2
15	110.0	165.6	275.6
20	105.8	158.9	264.7
25	101.7	152.6	254.3
30	96.6	150.6	247.2
35	95.1	141.8	236.9
40	92.3	137.9	230.2
45	94.1	135.0	229.1
50	80.1	133.4	213.5
55	79.9	122.0	201.9
60	79.0	121.7	200.7
65	70.3	116.1	186.4
70	66.2	116.7	182.9
75	65.8	108.8	174.6

Tab. 5.3.1b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **3** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
$\varepsilon(\bar{\nu}=43487\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	256858	256571	253462	255196

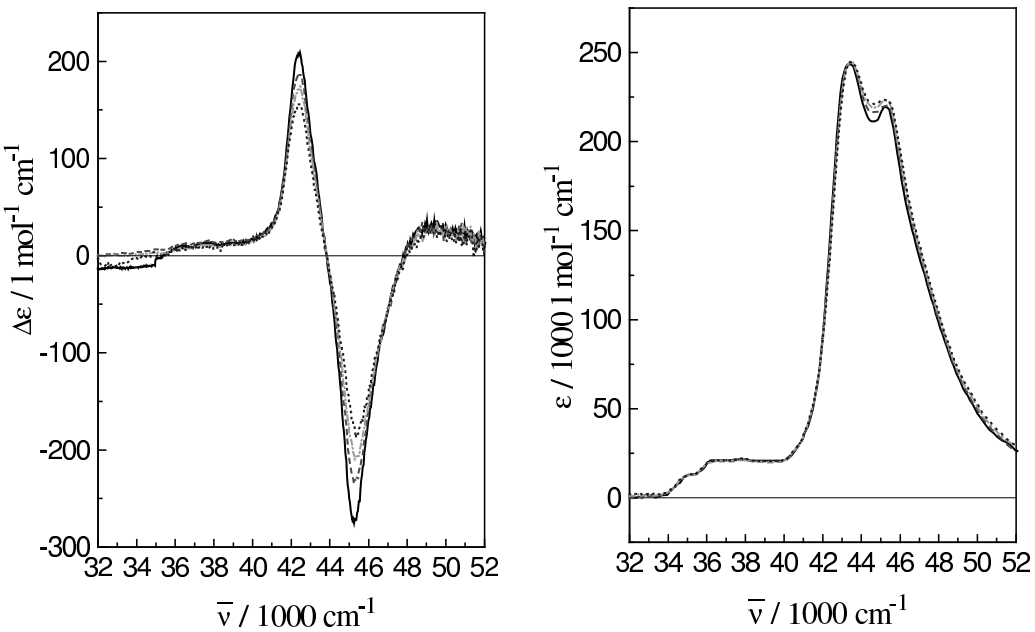


Abb. 5.3.2. CD- und UV-Spektren von S,S-**4** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.-), 75°C (·····).

Tab. 5.3.2a. Zirkulardichroismus von Verbindung S,S-**4** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=42445\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=45249\ cm^{-1})$.

Temperatur/°C	$\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=42445 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$-\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=45249 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	208.5	275.1	483.6
10	205.1	262.3	467.4
15	204.6	258.9	463.5
20	195.0	247.4	442.4
25	194.2	250.4	444.6
30	188.2	235.1	423.3
35	182.9	225.4	408.3
40	181.9	220.3	402.2
45	175.7	210.0	385.7
50	174.7	210.0	384.7
55	171.0	205.1	376.1
60	170.0	193.7	363.7
65	166.6	184.1	350.7
70	170.7	169.9	340.6
75	156.4	187.4	343.8

Tab. 5.3.2b. Extinktionskoeffizienten von Verbindung **4** in Acetonitril bei zwei Wellenzahlen bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=43384 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	243439	244214	244778	244486
ε ($\bar{\nu}$=45249 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	219442	220099	223059	223389

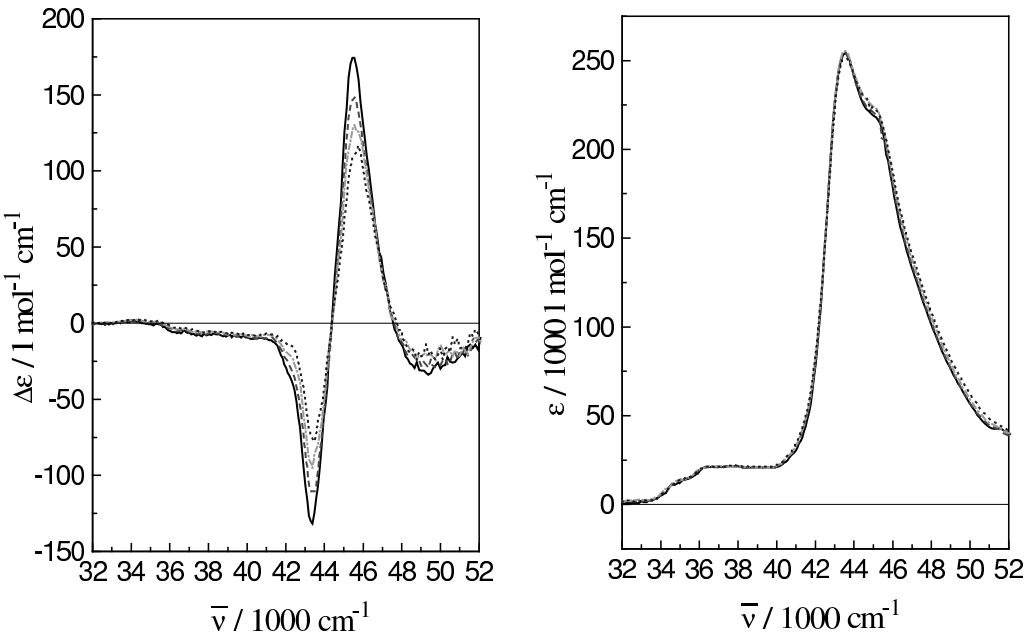


Abb. 5.3.3. CD- und UV-Spektren von **5** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.3a. Zirkulardichroismus von Verbindung **5** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=45558\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$.

Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=45558\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	131.8	174.2	306.0
10	128.5	169.7	298.2
15	121.2	164.6	285.8
20	116.7	159.7	276.4
25	113.0	153.1	266.1
30	111.7	148.7	260.4
35	106.8	144.5	251.3
40	103.8	139.9	243.7
45	98.4	135.5	233.9
50	95.1	130.3	225.4
55	91.3	122.8	214.1
60	86.6	124.7	211.3
65	81.4	116.8	198.2
70	81.4	114.0	195.4
75	76.0	110.8	186.8

Tab. 5.3.3b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **5** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
$\varepsilon(\bar{\nu}=43573\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	254130	254000	255322	251505

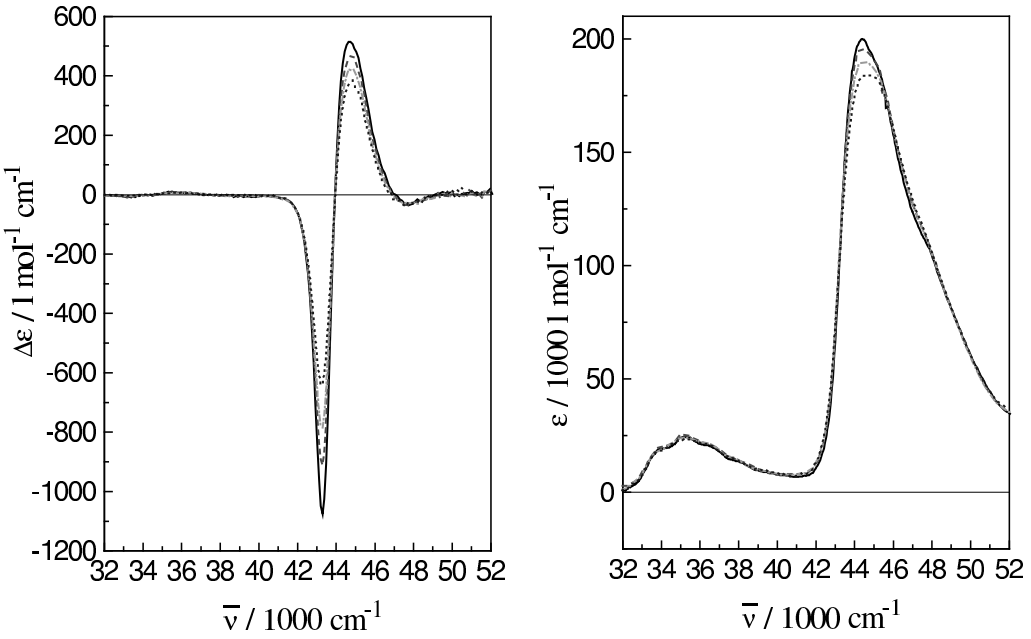


Abb. 5.3.4. CD- und UV-Spektren von **6** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.4a. Zirkulardichroismus von Verbindung **6** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44743\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43290\ cm^{-1})$.

Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43290\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44743\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	1075.6	514.6	1590.2
10	1042.2	502.6	1544.8
15	994.1	488.9	1483.0
20	974.7	487.8	1462.5
25	926.3	482.1	1408.4
30	910.9	468.6	1379.5
35	862.9	456.0	1318.9
40	840.3	447.1	1287.4
45	800.2	434.6	1234.8
50	784.8	423.3	1208.1
55	742.4	414.5	1156.9
60	725.1	401.5	1126.6
65	684.2	396.9	1081.1
70	667.1	386.8	1053.9
75	641.4	385.3	1026.7

Tab. 5.3.4b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **6** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
$\varepsilon(\bar{\nu}=44366\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	199913	195359	189380	183211

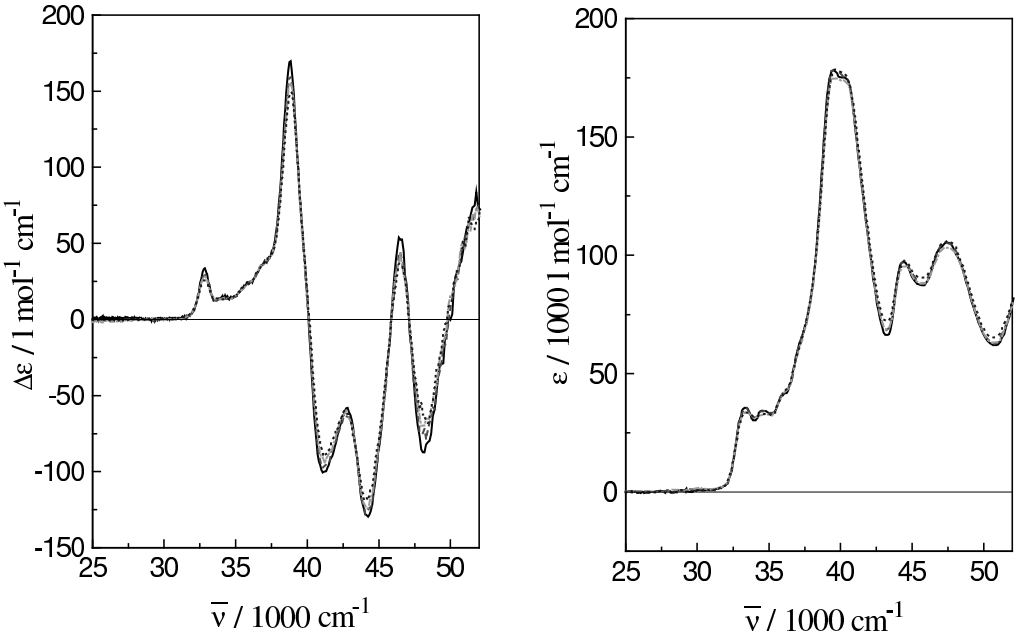


Abb. 5.3.5. CD- und UV-Spektren von **7** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.5a. Zirkulardichroismus von Verbindung **7** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	$\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=32841 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=38835 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$-\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=41068 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	33.6	169.7	100.6
10	32.6	165.7	99.8
15	30.6	163.0	98.3
20	31.6	163.2	97.6
25	30.1	158.2	94.8
30	29.6	160.0	97.6
35	28.8	155.8	95.9
40	29.9	158.7	95.5
45	30.3	155.6	92.0
50	28.3	155.5	90.7
55	26.6	149.4	92.3
60	28.4	153.2	90.3
65	26.4	150.7	89.5
70	25.9	149.8	91.3
75	25.4	149.2	90.4

Tab. 5.3.5b. Zirkulardichroismus von Verbindung **7** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

T/°C	$-\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=42827 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$-\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=44248 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=46512 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$-\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=48077 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	58.1	129.6	52.3	87.3
10	62.9	132.3	49.0	83.5
15	61.7	129.3	48.6	77.8
20	62.1	129.0	50.1	85.5
25	62.3	122.2	45.9	74.0
30	62.9	125.0	44.5	75.2
35	64.8	127.8	41.5	74.3
40	64.2	124.5	43.6	73.1
45	63.7	124.7	43.3	72.4
50	62.7	123.9	43.3	70.4
55	63.7	121.4	36.4	76.0
60	64.0	118.5	42.7	68.0
65	63.2	117.6	39.0	64.0
70	65.2	119.9	34.2	63.1
75	62.2	118.9	37.0	62.7

Tab. 5.3.5c. Extinktionskoeffizient von Verbindung **7** in Acetonitril bei vier Wellenzahlen bei verschiedenen Temperaturen.

emperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=33389 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	35607	35474	33642	33623
ε ($\bar{\nu}$=39526 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	178034	178541	174985	178205
ε ($\bar{\nu}$=44444 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	97071	97791	95508	97361
ε ($\bar{\nu}$=47393 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	105337	105252	103185	105797

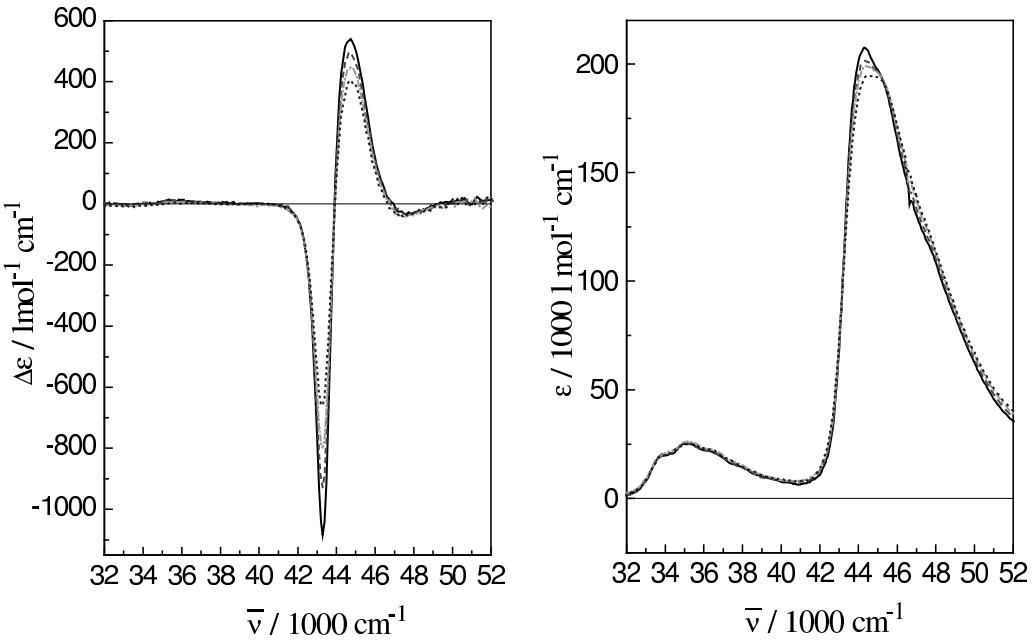


Abb. 5.3.6. CD- und UV-Spektren von **8** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.6a. Zirkulardichroismus von Verbindung **8** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44743\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43290\ cm^{-1})$.

Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43290\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44743\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	1083.7	539.5	1623.2
10	1050.9	525.0	1575.9
15	1015.1	507.7	1522.8
20	994.6	503.2	1497.8
25	943.1	493.1	1436.2
30	928.0	496.7	1424.7
35	876.6	470.1	1346.7
40	864.2	461.3	1325.5
45	822.0	449.2	1271.2
50	802.5	447.1	1249.6
55	773.6	430.9	1204.5
60	747.8	431.8	1179.6
65	703.5	419.2	1122.7
70	686.0	410.1	1096.1
75	660.9	406.9	1067.8

Tab. 5.3.6b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **8** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
$\varepsilon(\bar{\nu}=44366\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	207220	201462	198974	194136

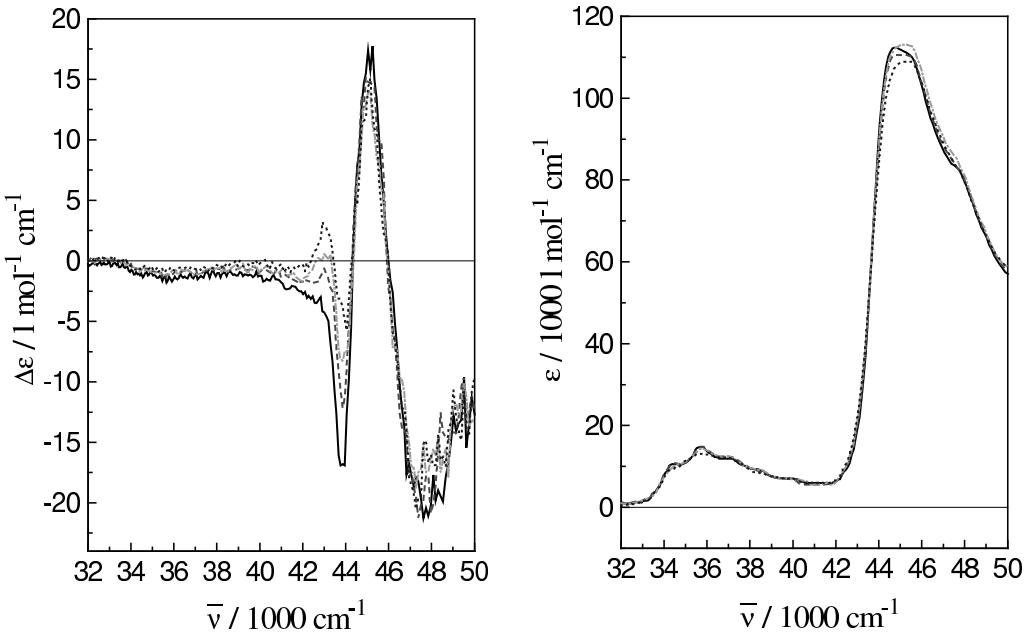


Abb. 5.3.7. CD- und UV-Spektren von **42** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.7a. Zirkulardichroismus von Verbindung **42** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

T/°C	Δε ($\bar{\nu}$=42918 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	−Δε ($\bar{\nu}$=43860 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	Δε ($\bar{\nu}$=45045 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	−Δε ($\bar{\nu}$=47733 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	-4.19	16.8	17.4	20.4
10	-3.25	16.7	17.7	19.4
15	-2.41	15.5	16.2	19.6
20	-2.18	12.9	18.0	20.2
25	-2.53	12.7	15.1	19.5
30	-1.04	12.2	14.8	17.7
35	-1.18	12.2	14.8	20.9
40	-0.07	10.4	13.8	23.3
45	-0.20	9.6	12.4	21.4
50	0.01	8.3	14.1	17.5
55	0.36	7.4	13.9	17.5
60	1.74	6.3	13.5	18.4
65	1.00	5.9	12.3	17.7
70	1.92	5.5	13.6	18.9
75	3.19	3.9	14.3	14.8

Tab. 5.3.7b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **42** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=44944 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	111991	110473	112784	108463

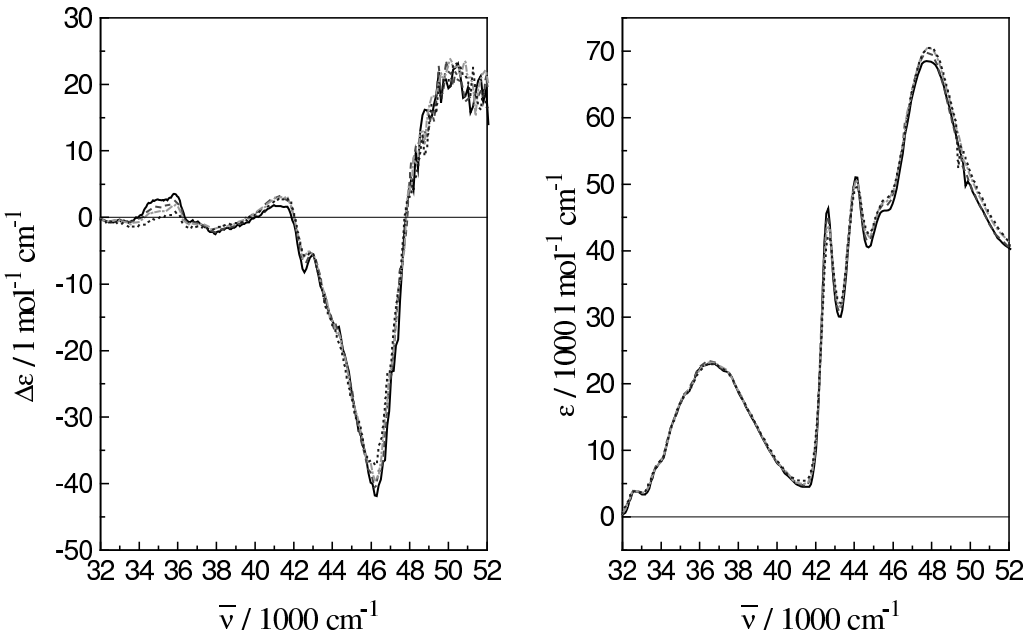


Abb.5.3.8. CD- und UV-Spektren von **45** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (····).

Tab. 5.3.8a. Zirkulardichroismus von Verbindung **45** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	Δε ($\bar{\nu}$=35778 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	Δε ($\bar{\nu}$=41408 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	−Δε ($\bar{\nu}$=46189 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	3.22	2.65	40.9
10	3.31	2.75	41.3
15	2.95	2.97	41.1
20	2.81	3.08	40.9
25	2.27	3.31	39.7
30	2.46	3.06	40.8
35	2.12	3.21	39.8
40	2.08	3.14	38.6
45	1.60	3.04	39.1
50	1.73	2.98	39.6
55	1.20	2.97	38.5
60	129	3.02	38.5
65	0.99	2.73	38.0
70	0.87	3.11	37.8
75	0.84	2.71	37.1

Tab. 5.3.8b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **45** in Acetonitril bei vier Wellenzahlen bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=36563 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	23039	23378	23191	23032
ε ($\bar{\nu}$=42644 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	46321	45165	43870	42220
ε ($\bar{\nu}$=44053 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	51038	50675	50442	49441
ε ($\bar{\nu}$=47847 cm^{-1})	68454	69707	70412	70501

[l mol^{-1} cm^{-1}]				

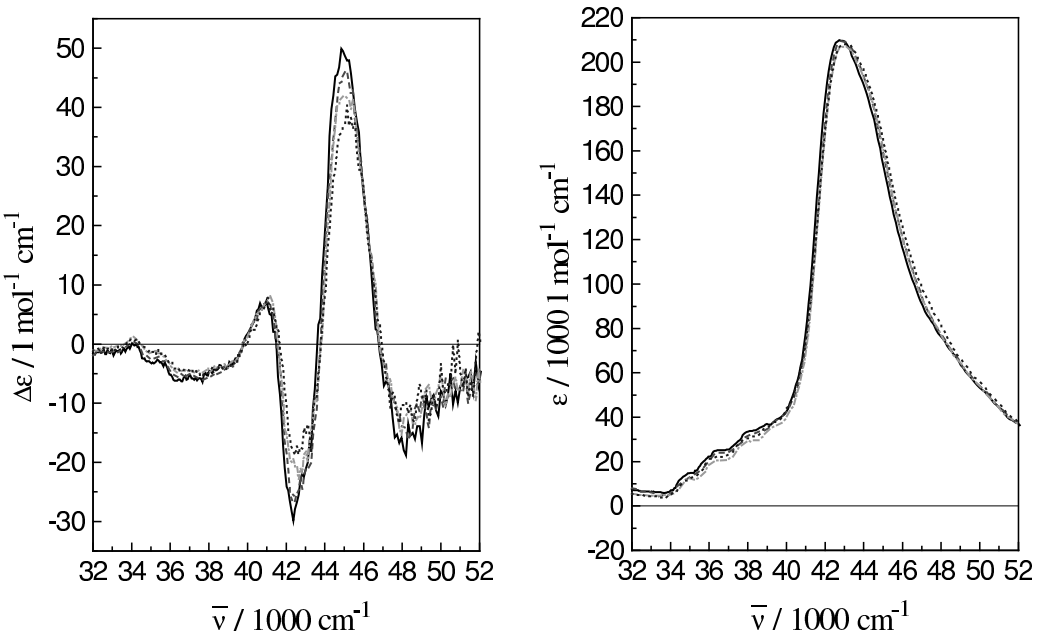


Abb.5.3.9. CD- und UV-Spektren von **50** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.9a. Zirkulardichroismus von Verbindung **50** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	Δε ($\bar{\nu}$=40984 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	−Δε ($\bar{\nu}$=42373 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	Δε ($\bar{\nu}$=44843 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	7.28	29.8	49.9
10	7.57	27.3	47.5
15	8.23	27.8	45.4
20	8.04	26.1	48.2
25	7.47	25.7	43.4
30	6.81	25.2	43.9
35	6.71	25.0	43.7
40	6.65	23.9	46.4
45	7.78	22.4	44.1
50	7.19	19.4	41.9
55	6.28	19.8	41.3
60	8.13	20.4	40.0
65	6.22	20.0	38.2
70	7.42	19.3	38.4
75	7.79	18.2	35.8

Tab. 5.3.9b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **50** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=42918 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	209604	209485	206854	207996

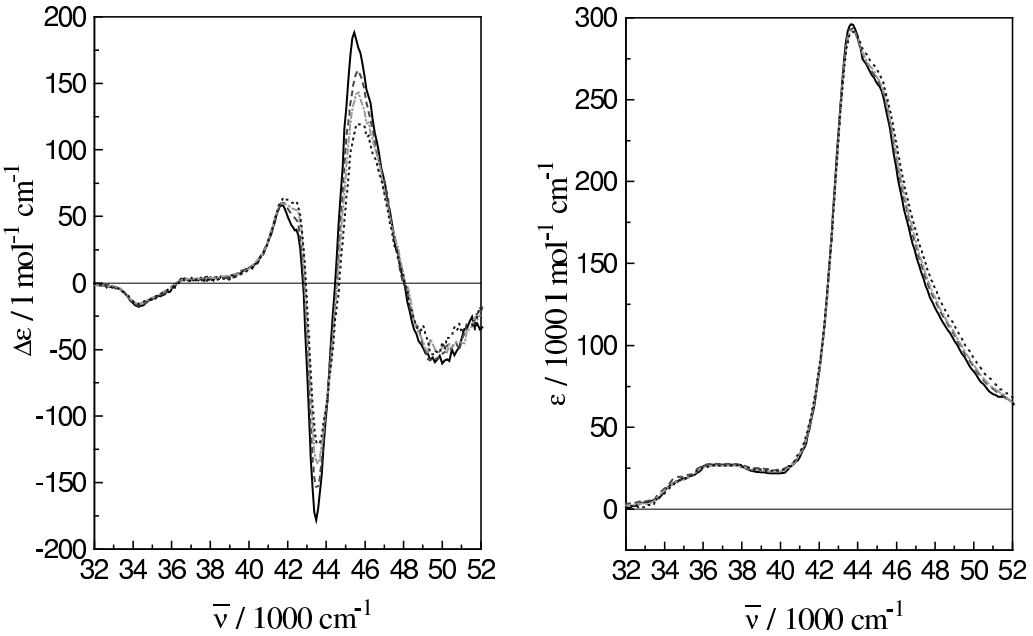


Abb. 5.3.10. CD- und UV-Spektren von **56** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (····).

Tab. 5.3.10a. Zirkulardichroismus von Verbindung **56** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=34305 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon$ ($\bar{\nu}$=41754 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	17.9	58.6
10	18.4	57.8
15	17.6	59.7
20	16.7	58.9
25	16.1	61.2
30	17.3	61.0
35	16.8	59.6
40	16.4	60.9
45	16.8	60.8
50	15.7	60.0
55	15.8	60.2
60	15.5	63.5
65	16.2	63.1
70	15.1	63.3
75	15.8	63.5

Tab. 5.3.10b. Zirkulardichroismus von Verbindung **56** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44558\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43478\ cm^{-1})$.

Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43478\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44558\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	178.1	182.8	360.9
10	170.2	175.4	345.6
15	168.4	165.0	333.4
20	159.3	164.4	323.7
25	153.4	155.8	309.2
30	153.3	157.7	311.0
35	143.9	143.9	287.8
40	140.9	147.8	288.7
45	141.0	141.2	282.2
50	135.1	143.1	278.2
55	128.7	131.9	260.6
60	131.2	127.4	258.6
65	127.0	127.0	254.0
70	120.1	123.1	243.1
75	119.5	118.9	238.4

Tab. 5.3.10c. Extinktionskoeffizient von Verbindung **56** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
$\varepsilon(\bar{\nu}=43764\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	295690	293547	292610	291435

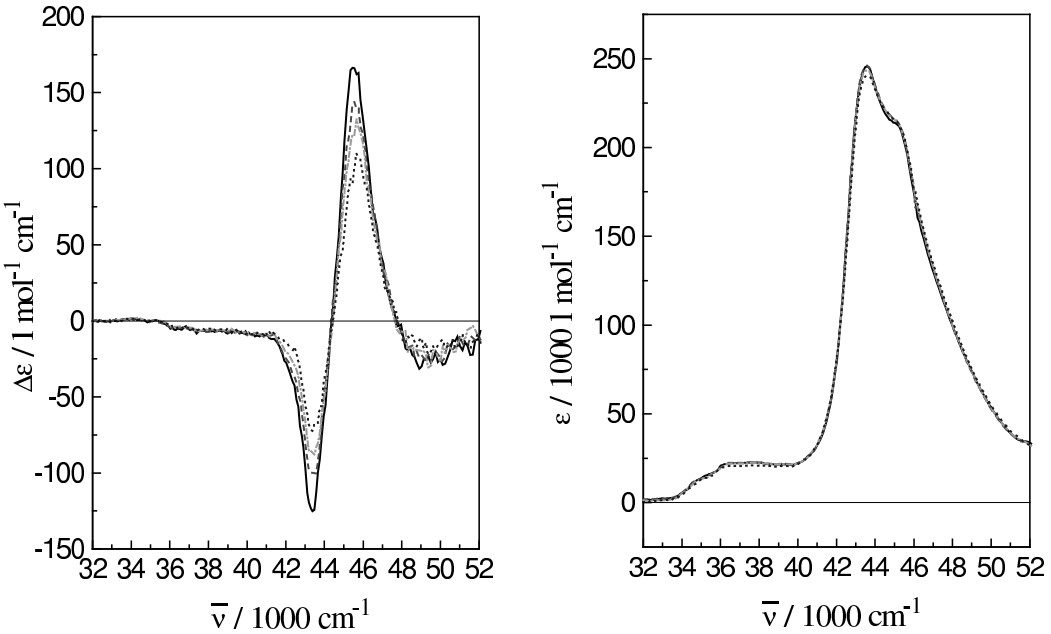


Abb. 5.3.11. CD- und UV-Spektren von **60** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.11a. Zirkulardichroismus von Verbindung **60** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=45558\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$.

Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=45558\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	125.2	168.8	294.0
10	115.3	171.0	286.3
15	109.0	159.9	268.0
20	110.6	156.3	266.9
25	105.5	144.3	249.8
30	100.4	143.9	244.3
35	100.1	129.8	229.9
40	96.6	132.1	228.7
45	92.2	131.1	223.3
50	87.7	133.0	220.7
55	81.8	116.9	198.7
60	78.2	116.7	194.9
65	73.6	111.3	184.9
70	73.7	113.5	187.2
75	72.3	110.0	182.3

Tab. 5.3.11b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **60** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
$\varepsilon(\bar{\nu}=43573\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	245653	246056	243145	240380

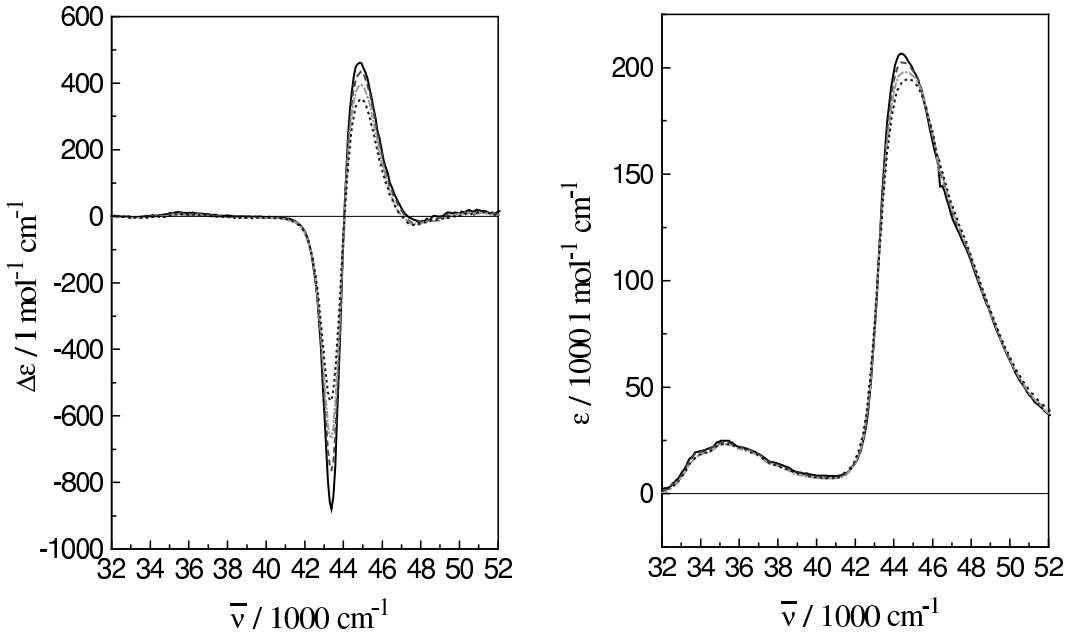


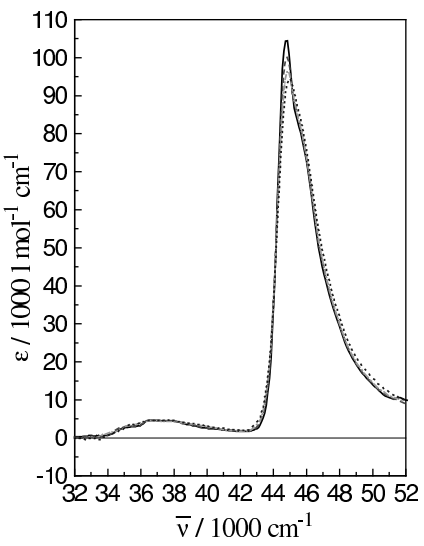
Abb. 5.3.12. CD- und UV-Spektren von **61** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (----), 50°C (-.-.-.), 75°C (·····).

Tab. 5.3.12a. Zirkulardichroismus von Verbindung **61** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen sowie die Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44843\ cm^{-1}) - \Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$.

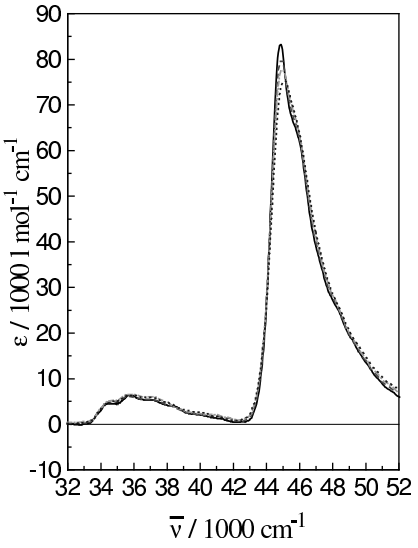
Temperatur/°C	$-\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=43384\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\varepsilon(\bar{\nu}=44843\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	$\Delta\Delta\varepsilon$ [l mol^{-1} cm^{-1}]
5	879.3	465.8	1345.1
10	865.9	466.4	1332.3
15	834.8	461.2	1296.0
20	813.8	448.6	1262.4
25	780.6	430.2	1210.8
30	764.3	431.4	1195.7
35	724.6	414.8	1139.4
40	715.1	412.1	1127.2
45	677.9	396.3	1074.2
50	669.8	394.6	1064.4
55	629.8	383.4	1013.2
60	618.9	378.5	997.4
65	590.3	361.2	951.5
70	574.7	361.3	936.0
75	552.2	350.9	903.1

Tab. 5.3.12b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **61** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

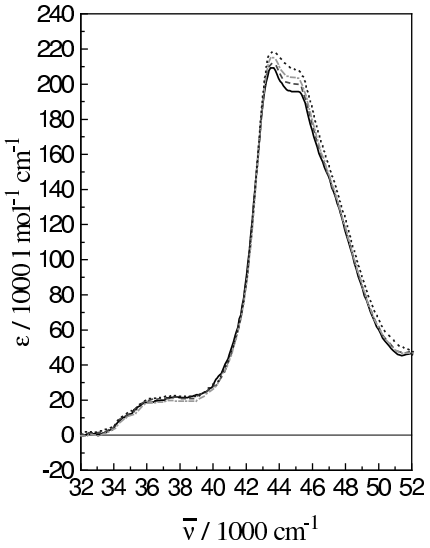
Temperatur/°C	5	30	50	75
$\varepsilon(\bar{\nu}=44444\ cm^{-1})$ [l mol^{-1} cm^{-1}]	206519	202519	197704	193644



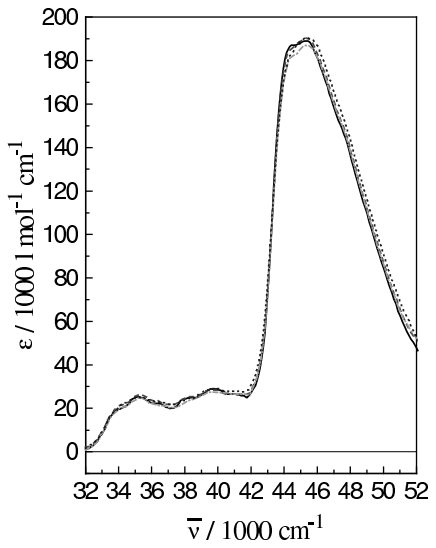
1



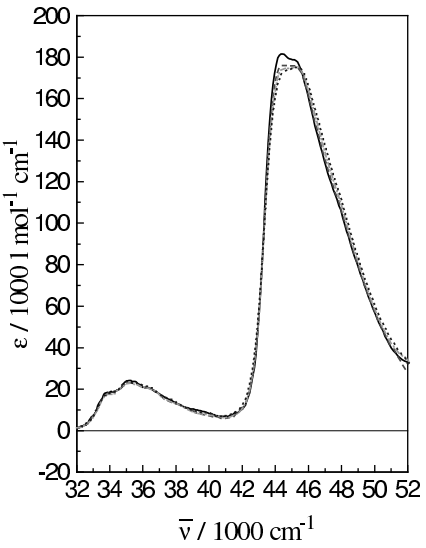
30



19



40



41

Abb. 5.3.13. UV-Spektren von **1**, **30**, **19**, **40**, **41** in Acetonitril bei 5°C (—), 30°C (**----**), 50°C (**-.-.-.**), 75°C (**·····**).

Tab. 5.3.13a. Extinktionskoeffizient von Verbindung **1** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=44843 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	104448	100103	96447	93284

Tab. 5.3.13b. Extinktionskoeffizient von Verbindung **30** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=44883 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	83214	79832	77606 ($\bar{\nu}$=44964 cm^{-1})	75195 ($\bar{\nu}$=45045 cm^{-1})

Tab. 5.3.13c. Extinktionskoeffizient von Verbindung **19** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=43573 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	205875	211231	215034	218140

Tab. 5.3.13d. Extinktionskoeffizient von Verbindung **40** in Acetonitril bei drei Wellenzahlen bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=35211 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	25192	26008	24845	25343
ε ($\bar{\nu}$=39761 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	28990	28321	27463	29048
ε ($\bar{\nu}$=45351 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	188984	190261	186955	190375

Tab. 5.3.13e. Extinktionskoeffizient von Verbindung **41** in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur/°C	5	30	50	75
ε ($\bar{\nu}$=44444 cm^{-1}) [l mol^{-1} cm^{-1}]	181540	176030	175359 ($\bar{\nu}$=45147 cm^{-1})	175069 ($\bar{\nu}$=45147 cm^{-1})

Bestimmung der Konformerenspektren aus der Temperaturabhängigkeit des CD

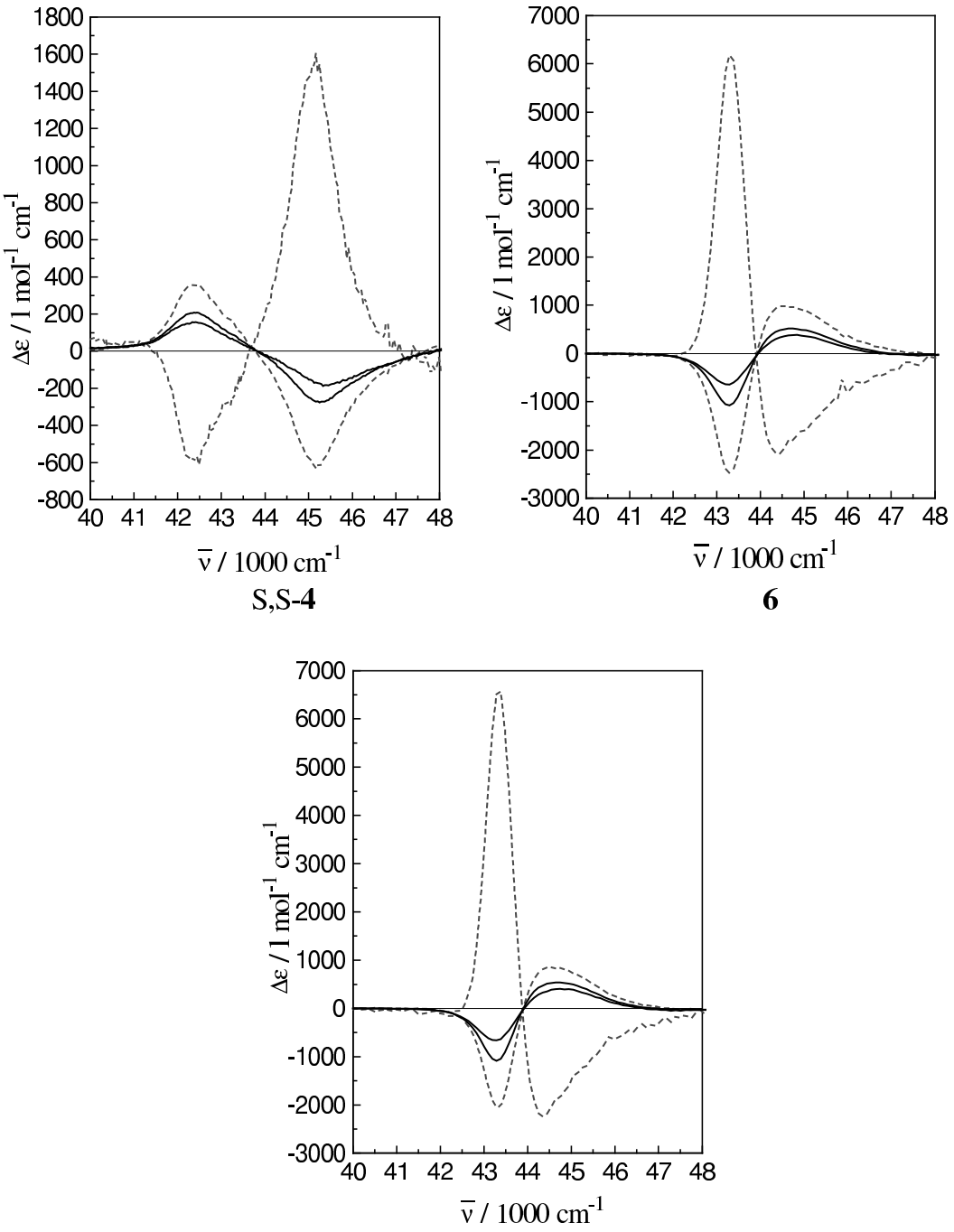


Abb. 5.3.14. Unter der Annahme von 2 Konformeren aus der Temperaturabhängigkeit der CD-Spektren berechnete Spektren der Konformere (----) von S,S-**4**, **6**, und **8**. Zum Vergleich die gemessenen CD-Spektren (—) bei 5°C und bei (75°C).

Für die Berechnung des Unterschiedes in der Gibbsschen Energie nach dem Verfahren von Moscowitz [5-8] zwischen den beiden angenommenen Konformeren wurde bei folgender Gleichung ΔG variiert, um das Minimum der Fehlerquadratsumme zu bestimmen. Der CD-Kurve im Bereich des Couplets ist zumindest im längerwelligen Bereich die 1La-Bande überlagert. Dies ergibt bei der Berechnung der Rotationsstärke einen zusätzlichen Beitrag, der bei der Verwendung der Rotationsstärke anstatt der Amplitude des Couplets in der Moscowitz-Gleichung die Bestimmung des Konformerenverhältnisses verfälschen könnte. Um diesen Fehler zu minimieren, wurden statt der Rotationsstärken mit den Amplituden gearbeitet. Dies erscheint auch daher gerechtfertigt, daß die Halbwertsbreite in dem untersuchten Temperaturintervall fast konstant bleibt, wie man den vorhergehenden Abbildungen entnehmen kann.

$$\Delta\Delta\varepsilon(T) = k/(1+\exp(-\Delta G/(RT))+C$$

k = Steigung, C = Achsenabschnitt, R=Gaskonstante, T=Temperatur / K

$$k = \Delta\Delta\varepsilon_A - \Delta\Delta\varepsilon_B\ ,\ C = \Delta\Delta\varepsilon_B$$

Mit Hilfe des erhaltenen ΔG wurden anschließend ausgehend von folgenden Gleichungen die Konformerenspektren bestimmt. Voraussetzung für alle in diesem Zusammenhang durchgeführten Rechnungen ist, daß man die Vielzahl (laut MM2 16) der Konformere auf zwei Gruppen von Konformeren mit gleichem oder näherungsweise ähnlichem CD-Spektrum reduzieren kann.

$$e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \frac{1 - a(T)}{a(T)}.$$

Für jede Wellenzahl läßt sich dann eine lineare Regression durchführen mit der Gleichung

$$a(T)(\Delta\varepsilon_A - \Delta\varepsilon_B) + \Delta\varepsilon_B = \Delta\varepsilon(T)$$

wobei $\Delta\varepsilon_A$ und $\Delta\varepsilon_B$ die Zirkulardichroismuswerte der Konformere für die entsprechende Wellenzahl sind.

Tab. 5.3.14. Der Unterschied der Gibbsschen Energie der beiden Konformere und Steigung und Achsenabschnitt für vorstehende Gleichung.

Verbindung	ΔG / kJ mol^{-1}	k / l mol^{-1} cm^{-1}	C / l mol^{-1} cm^{-1}
4	3.815	3035	-2068
6	3.792	11337	-7911
8	4.753	11253	-8369

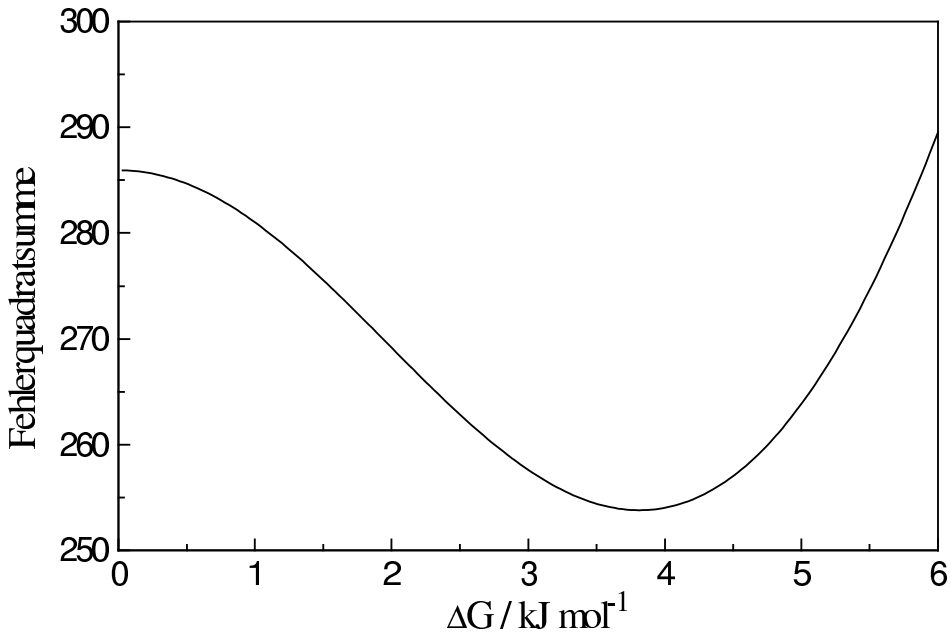


Abb. 5.3.15. Fehlerquadratsumme aus der linearen Anpassung $\Delta\Delta\varepsilon = k/(1+\exp(-\Delta G/(RT))+C$ in Abhängigkeit von ΔG für Verbindung **4.**

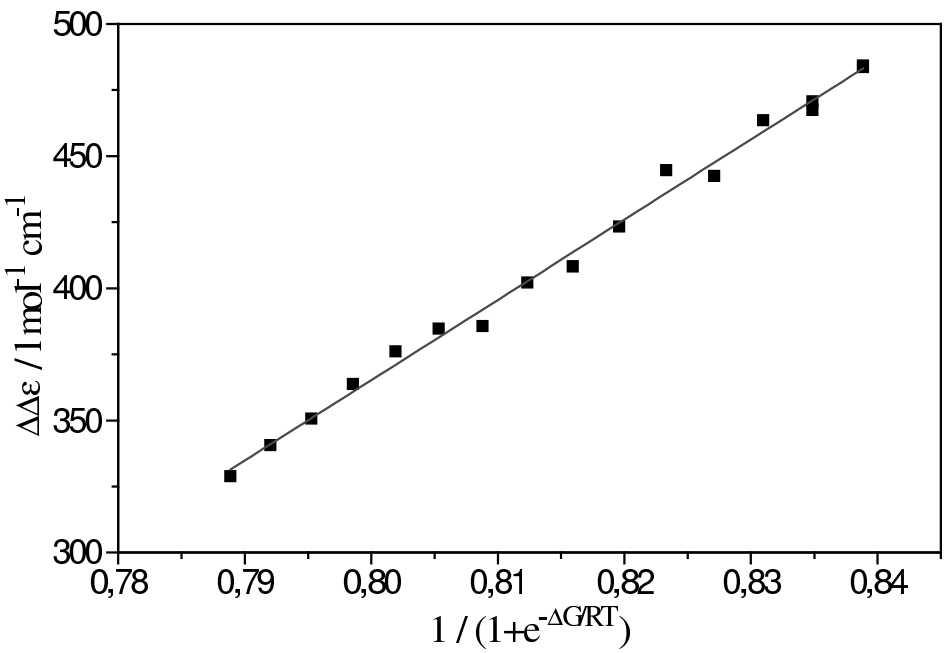


Abb. 5.3.16. Amplitude des Exziton-Couplets $\Delta\Delta\varepsilon$ als Funktion von $1/(1+\exp(-\Delta G/(RT))$ mit ΔG=3.815 kJ mol^{-1} für Verbindung **4.**

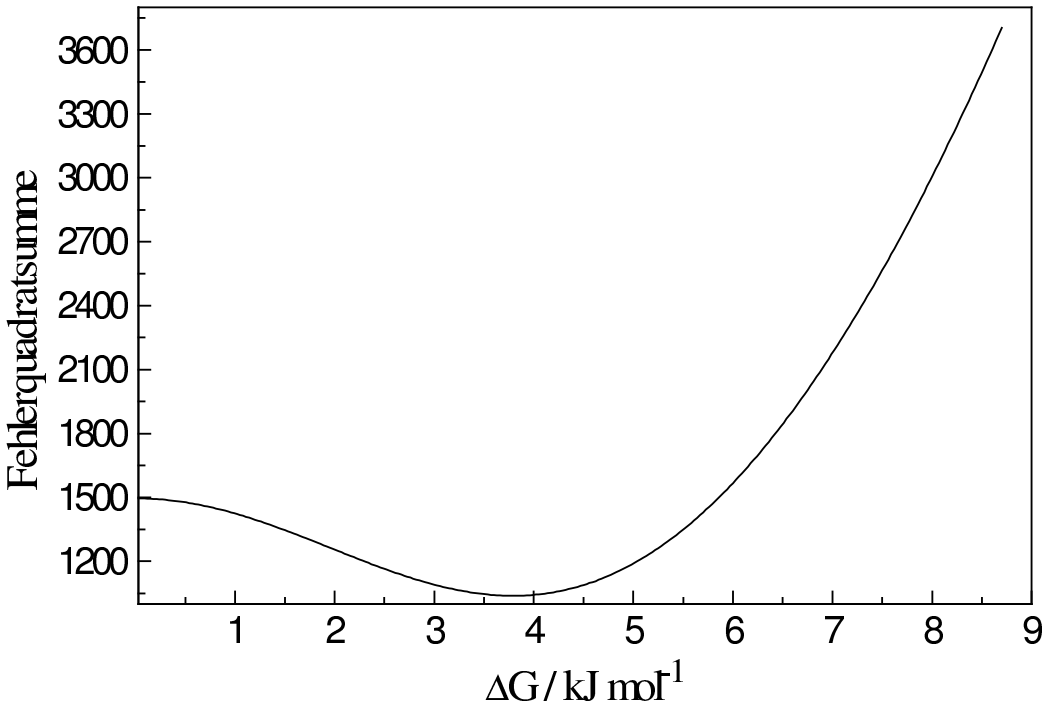


Abb. 5.3.17. Fehlerquadratsumme aus der linearen Anpassung $\Delta\Delta\varepsilon = k/(1+\exp(-\Delta G/(RT))+C$ in Abhängigkeit von ΔG für Verbindung **6**.

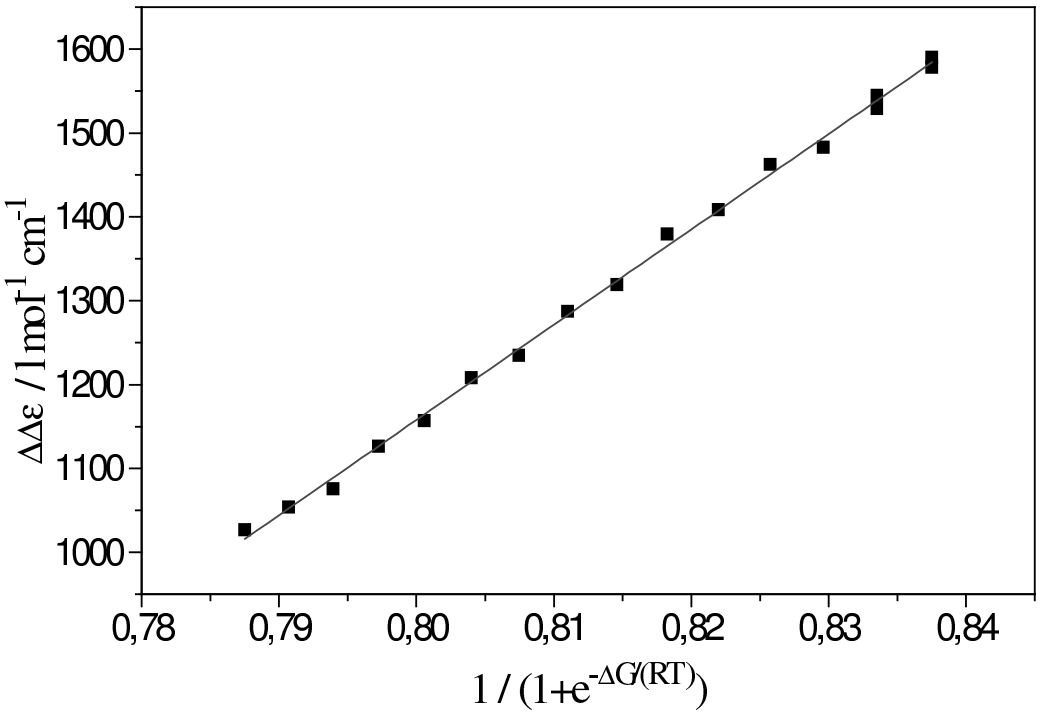


Abb. 5.3.18. Amplitude des Exziton-Couplets $\Delta\Delta\varepsilon$ als Funktion von $1/(1+\exp(-\Delta G/(RT))$ mit ΔG=3.815 kJ mol^{-1} für Verbindung **6**.

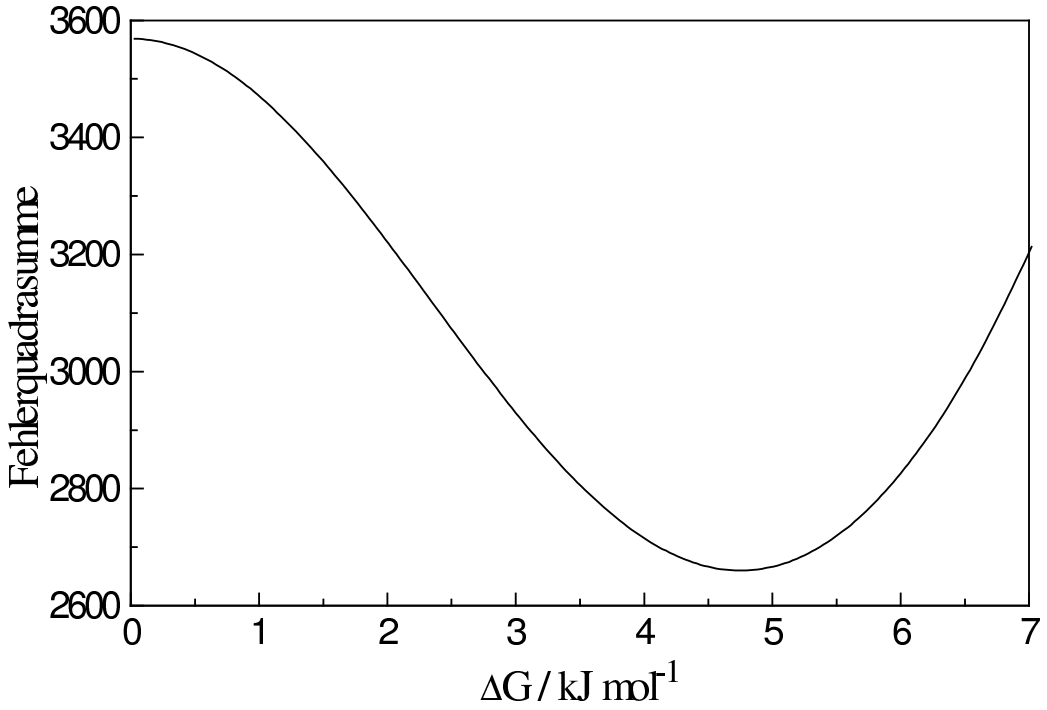


Abb. 5.3.19. Fehlerquadratsumme aus der linearen Anpassung $\Delta\Delta\varepsilon = k/(1+\exp(-\Delta G/(RT))+C$ in Abhängigkeit von ΔG für Verbindung **8**.

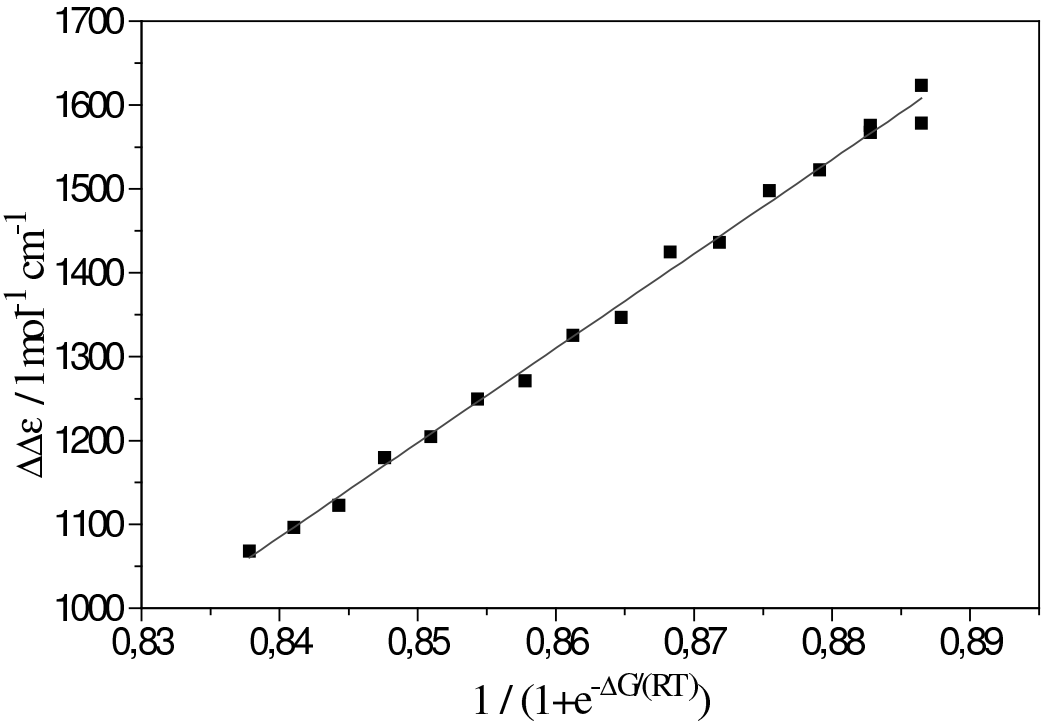


Abb. 5.3.20. Amplitude des Exziton-Couplets $\Delta\Delta\varepsilon$ als Funktion von $1/(1+\exp(-\Delta G/(RT))$ mit ΔG=3.815 kJ mol^{-1} für Verbindung **8**.

5.4 UV- und CD-Spektren von TADDOLen in Acetonitril

Einen wichtigen Einfluß auf die HTP eines TADDOLs hat vermutlich die Stellung der Arylgruppen zueinander in einem TADDOL. Aus dem Vergleich der UV- und insbesondere aus den CD-Spektren von unterschiedlichen TADDOLen mit gleichem oder ähnlichem Chromophor kann darauf geschlossen werden, ob die mittlere Stellung der Arylgruppen gleich geblieben ist oder sich verändert hat. Daher wurden in den folgenden Abbildungen Verbindungen mit gleichem oder ähnlichem Chromophor in einem Bild gemeinsam dargestellt.

In Abb. 5.4.1 sind die Spektren der 2-Naphthyl-TADDOLe dargestellt, die keine weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen. In Abb. 5.4.2 sind die Spektren der 1-Naphthyl-TADDOLe dargestellt, die keine weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen. In Abb. 5.4.1 und 5.4.2 wurde zum Vergleich auch jeweils das Spektrum des Grundkörpers also von **1** und **30** abgebildet.

In Abb. 5.4.4 und Abb. 5.4.5 sind die Spektren der Phenyl-TADDOLe dargestellt, die keine weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen.

In Abb. 5.4.7 sind weitere Spektren für Verbindungen dargestellt, die außer einer oder meheren Phenylgruppen keine weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen.

In Abb. 5.4.8 sind die Spektren der Phenyl-TADDOLe dargestellt, die keine weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen und bei denen die Phenylgruppen mit sauerstoffenhaltenden Gruppen substituiert sind.

In Abb. 5.4.10 sind die Spektren der Phenyl-TADDOLe dargestellt, die keine weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen und bei denen die Phenylgruppen mit Alkyl-Gruppen substituiert sind.

In Abb. 5.4.11 sind die Spektren der 2-Naphthyl-TADDOLe dargestellt, die keine weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen und bei denen die Naphthylgruppen mit sauerstoffenhaltenden Gruppen substituiert sind.

In Abb. 5.4.13 sind die Spektren der Phenyl-TADDOLe dargestellt, die eine 1-Naphthyl-Gruppe im Acetalbereich besitzen.

In Abb. 5.4.14 sind die Spektren der 2-Naphthyl-TADDOLe dargestellt, die Phenyl-Gruppen im Acetalbereich besitzen.

In Abb. 5.4.16 sind die Spektren von Naphthyl-TADDOLen dargestellt, die weitere im UV absorbierende Gruppe besitzen

Die Spektren der übrigen TADDOLe sowie Toluol als Vergleich finden sich in den Abbildungen 5.4.17-31. Die Diskussion der Spektren befindet sich in Kapitel 6.2.

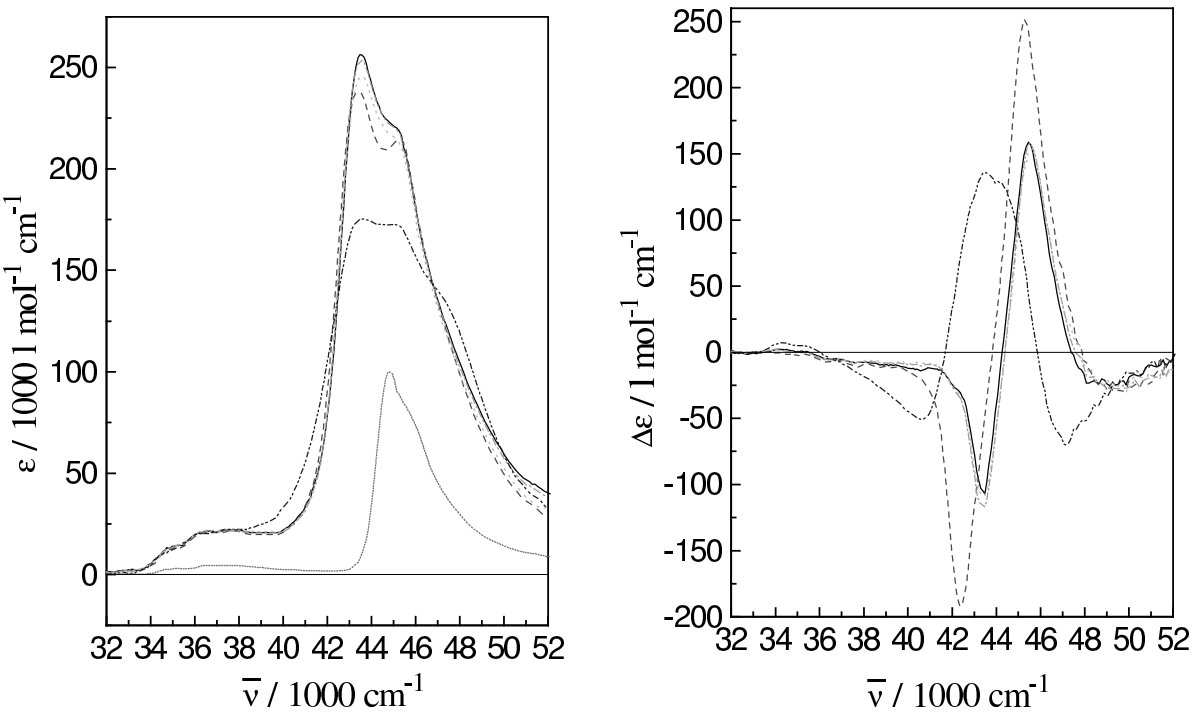


Abb. 5.4.1 UV- und CD-Spektrum von **3** (——), **4** (----), **5** (-.-.-.), **58** (-..-..-..), **60** (.....), **1** (·····) in Acetonitril bei 20°C.

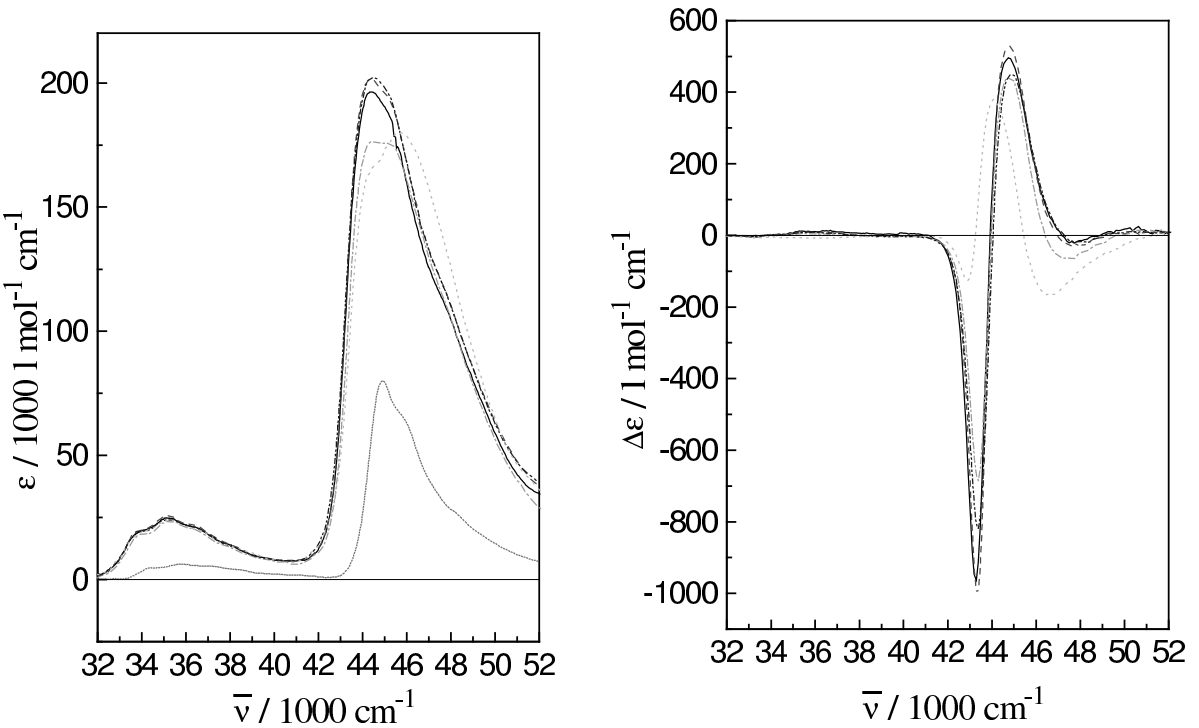


Abb. 5.4.2 UV- und CD-Spektrum von **6** (——), **8** (----), **41** (-.-.-.), **61** (-..-..-..), **63** (.....), **30** (·····) in Acetonitril bei 20°C.

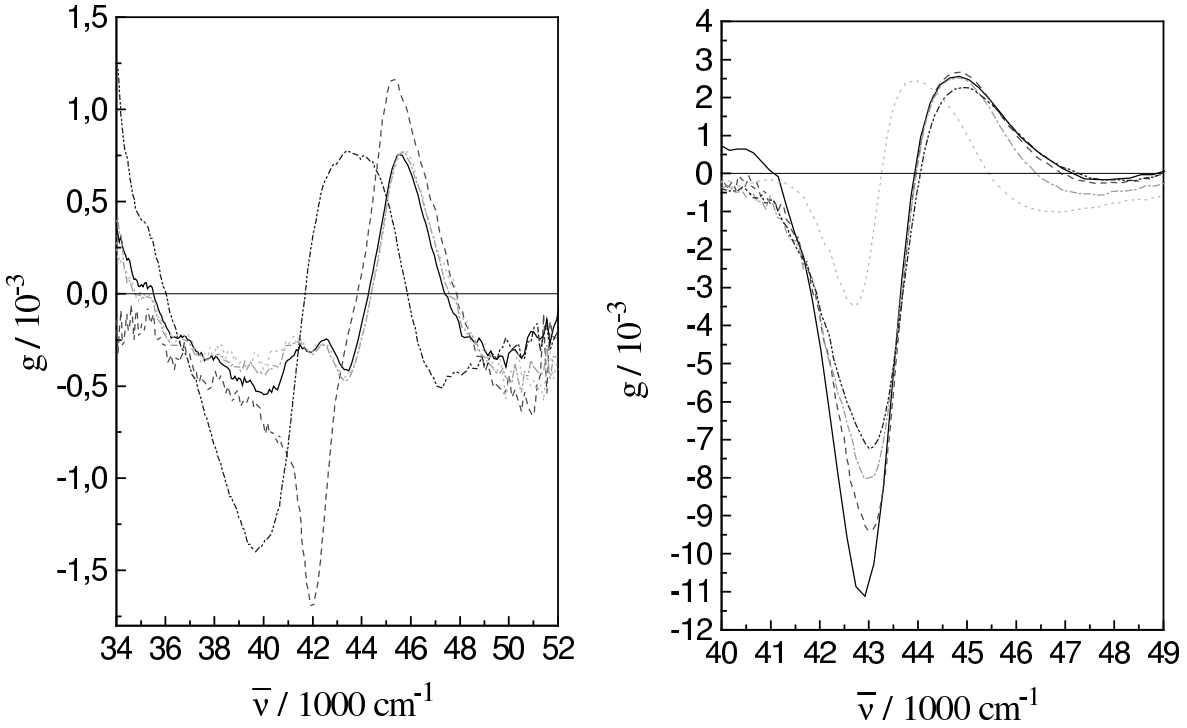


Abb. 5.4.3 g = Δε/ε; links: **3** (——), **4** (----), **5** (-.-.-.), **58** (-..-..-..), **60** (.....), rechts: **6** (——), **8** (----), **41** (-.-.-.), **61** (-..-..-..), **63** (.....) in Acetonitril bei 20°C.

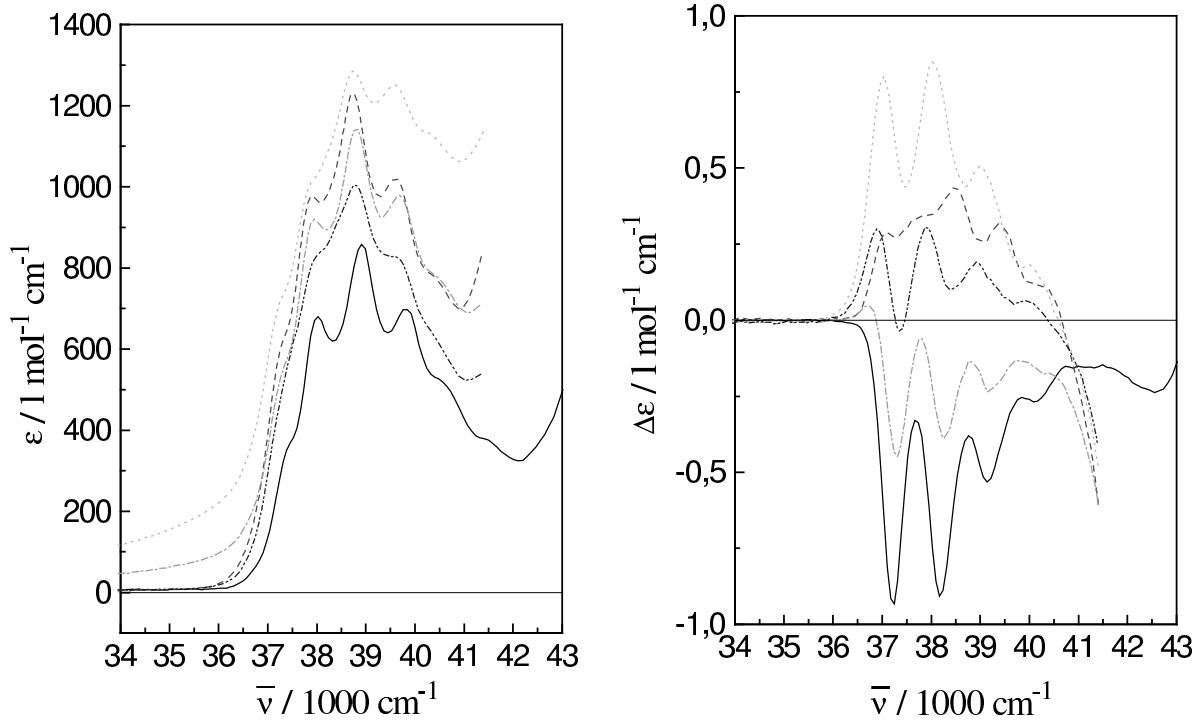


Abb. 5.4.4 UV- und CD-Spektrum von **2** (——), **9** (----), **10** (-.-.-.), **18** (-..-..-..), **62** (.....) in Acetonitril bei 20°C.

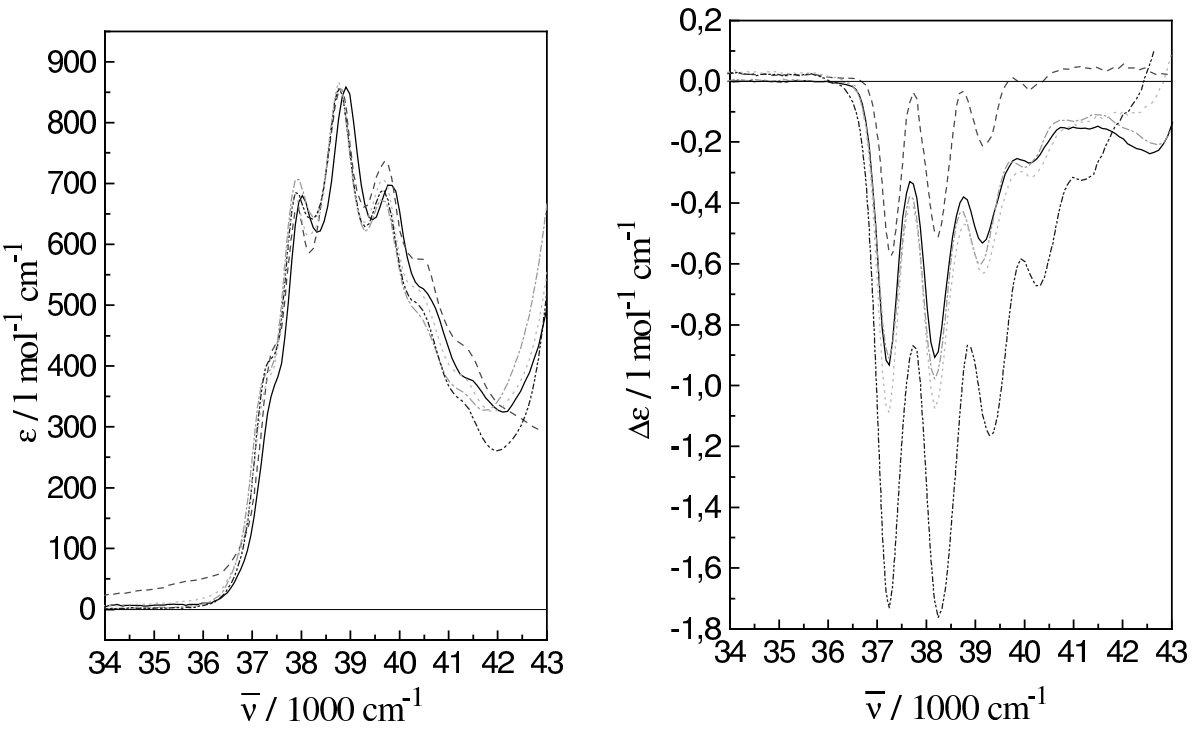


Abb. 5.4.5 UV- und CD-Spektrum von **2** (——), **31** (----), **32** (-.-.-.), **46** (-..-..-..), **57** (.....) in Acetonitril bei 20°C.

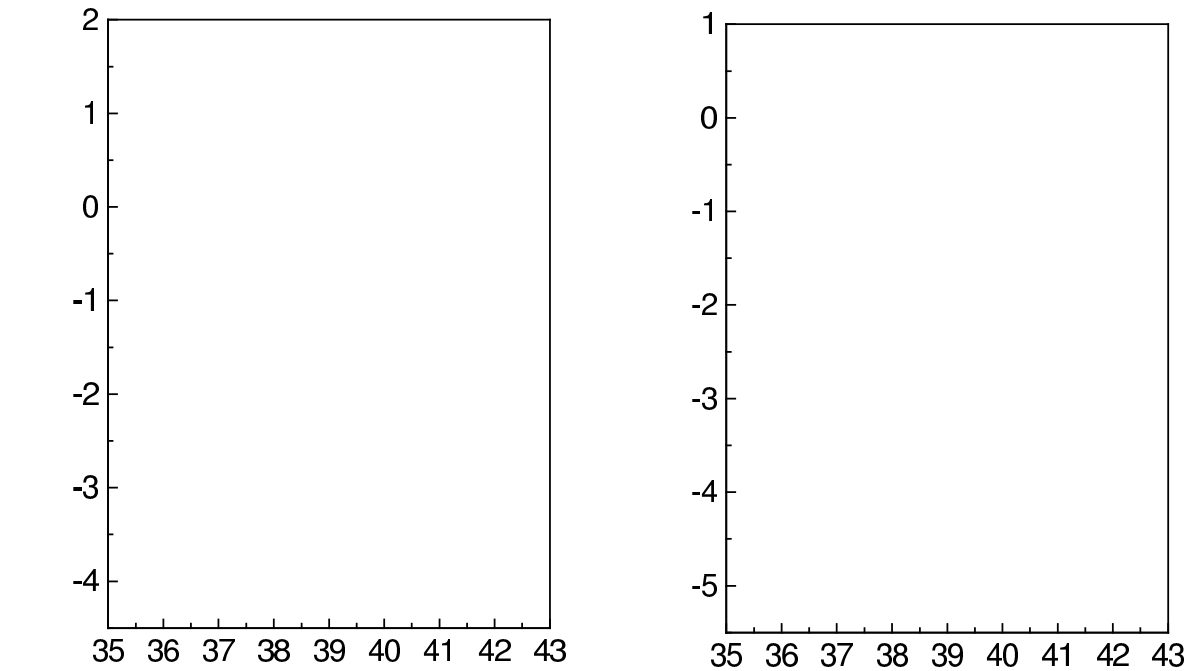


Abb. 5.4.6 g = Δε/ε; links: **2** (——), **9** (----), **10** (-.-.-.), **18** (-..-..-..), **62** (.....), rechts: **2** (——), **31** (----), **32** (-.-.-.), **46** (-..-..-..), **57** (.....) in Acetonitril bei 20°C.

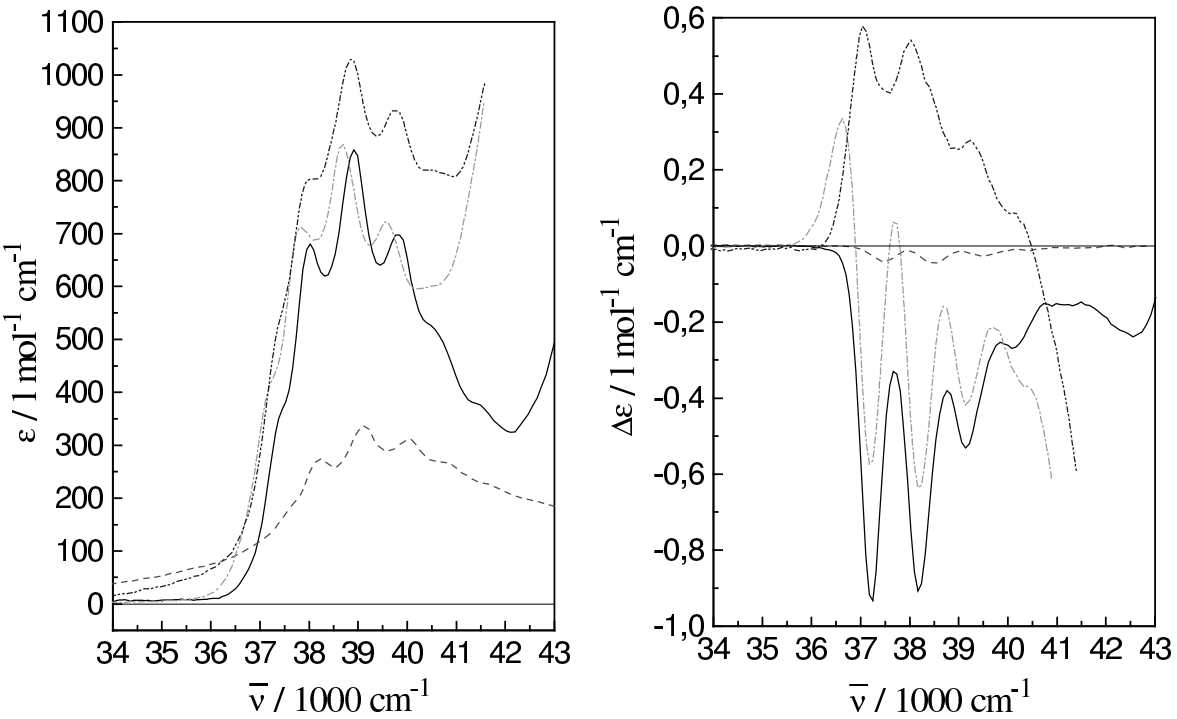


Abb. 5.4.7 UV- und CD-Spektrum von **2** (——), **15** (----), **33** (-.-.-.), **43** (-..-..-..) in Acetonitril bei 20°C.

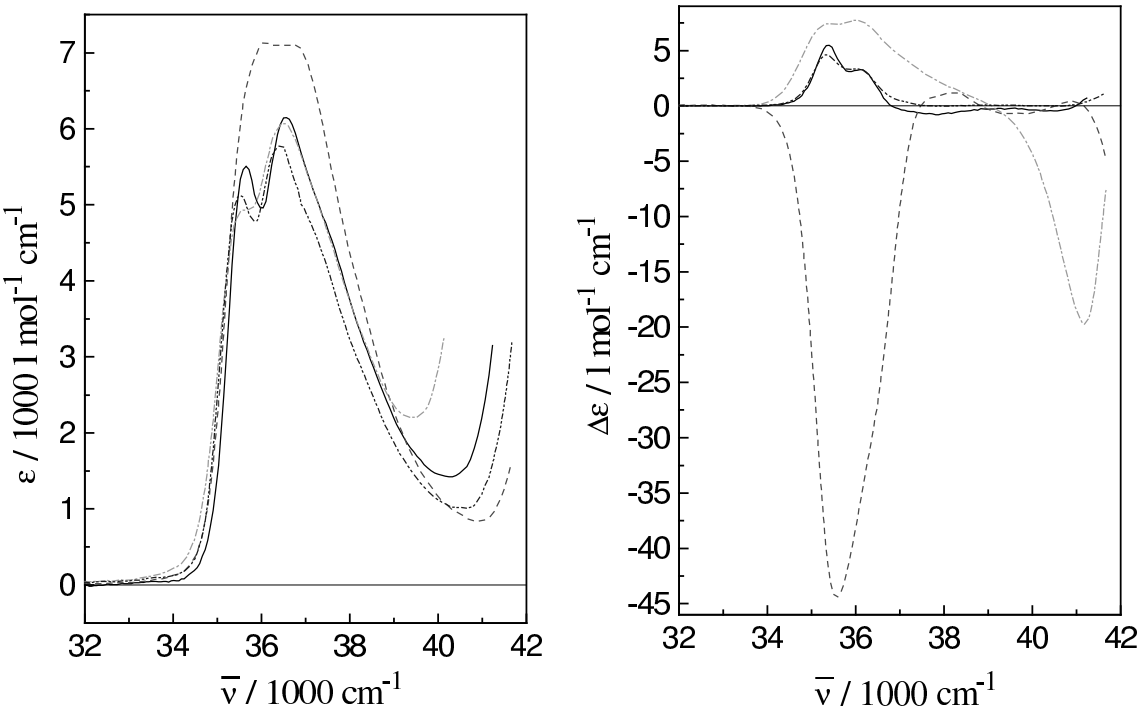


Abb. 5.4.8 UV- und CD-Spektrum von **20** (——), **21** (----), **22** (-.-.-.), **49** (-..-..-..) in Acetonitril bei 20°C.

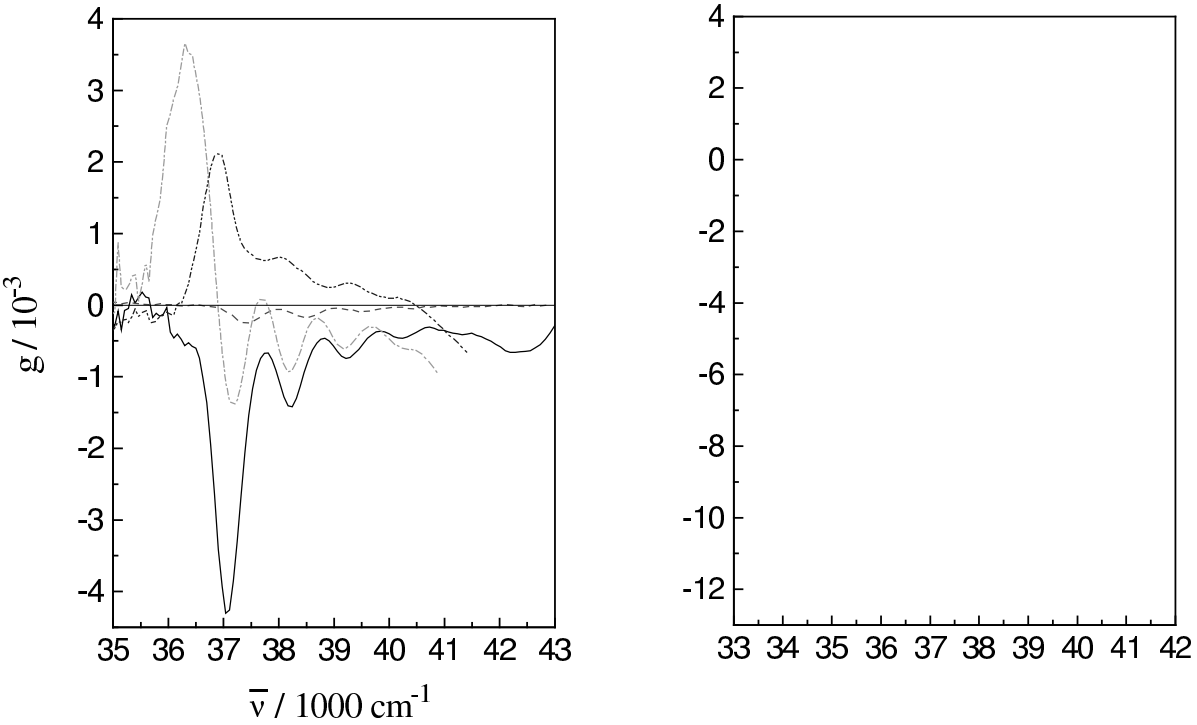


Abb. 5.4.9 g = Δε/ε; links: **2** (—), **15** (----), **33** (-.-.-.), **43** (-..-..-..), rechts: **20** (—), **21** (----), **22** (-.-.-.), **49** (-..-..-..) in Acetonitril bei 20°C.

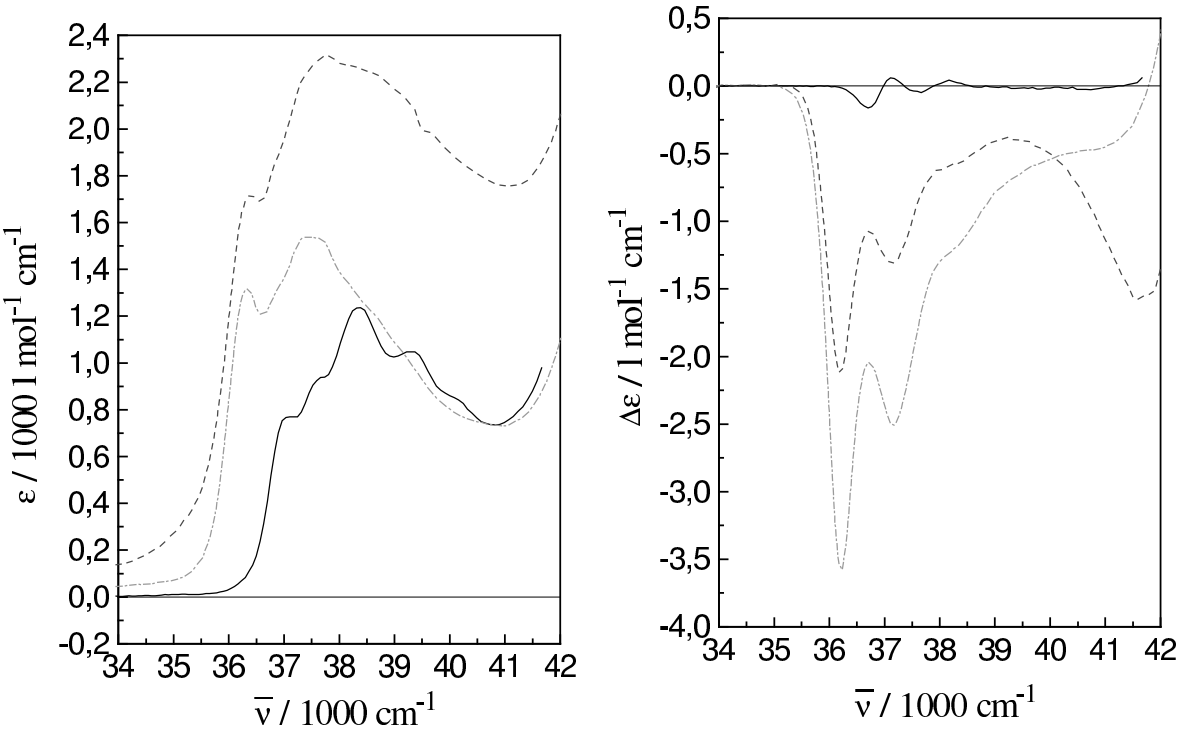


Abb. 5.4.10 UV- und CD-Spektrum von **24** (—), **25** (----), **26** (-.-.-.) in Acetonitril bei 20°C.

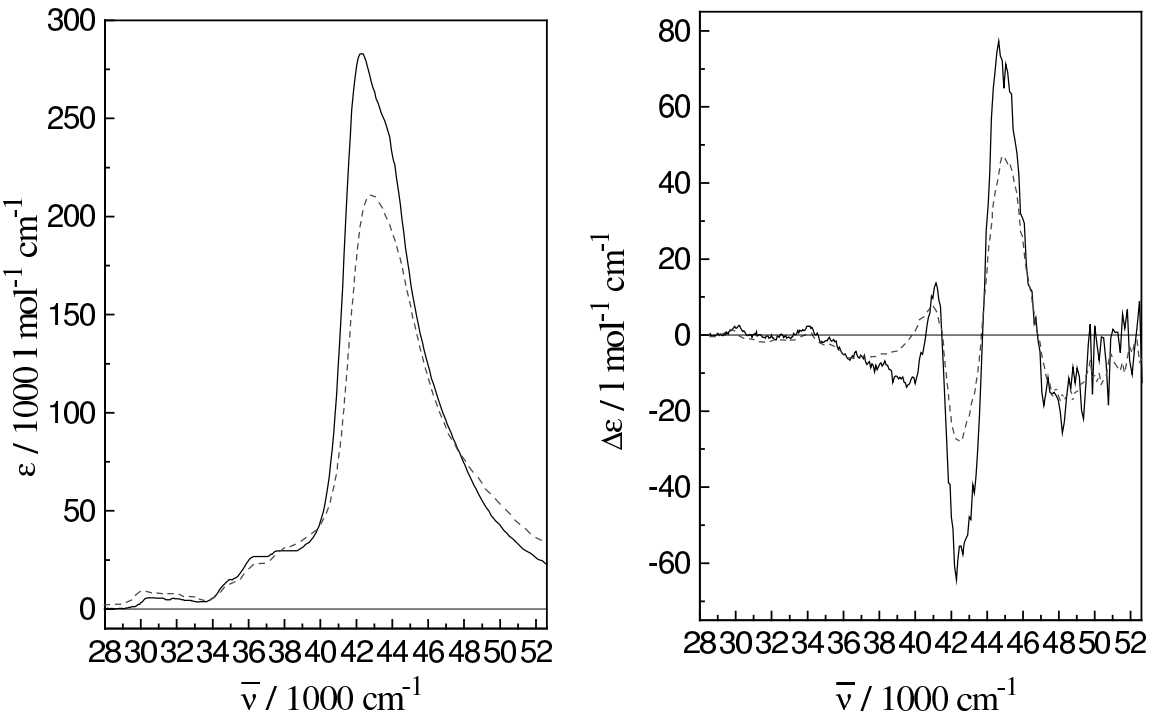


Abb. 5.4.11 UV- und CD-Spektrum von **48** (—), **50** (----) in Acetonitril bei 20°C.

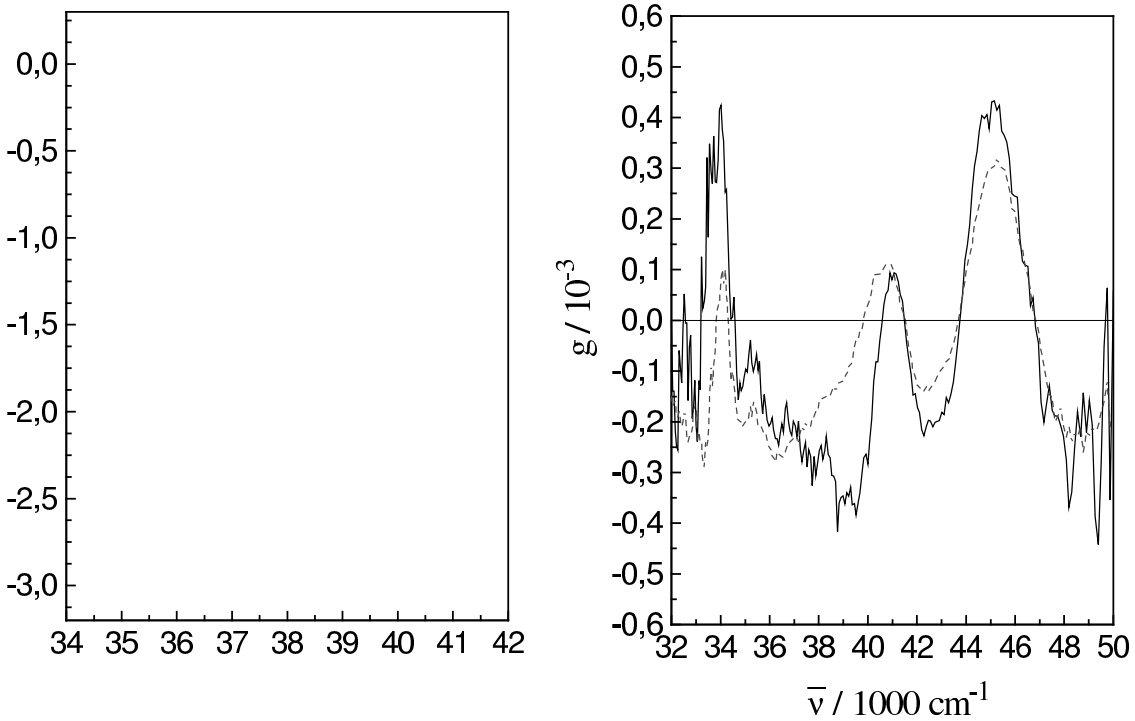


Abb. 5.4.12 g = Δε/ε; links: **24** (—), **25** (----), **26** (-.-.-.), rechts: **48** (—), **50** (----) in Acetonitril bei 20°C.

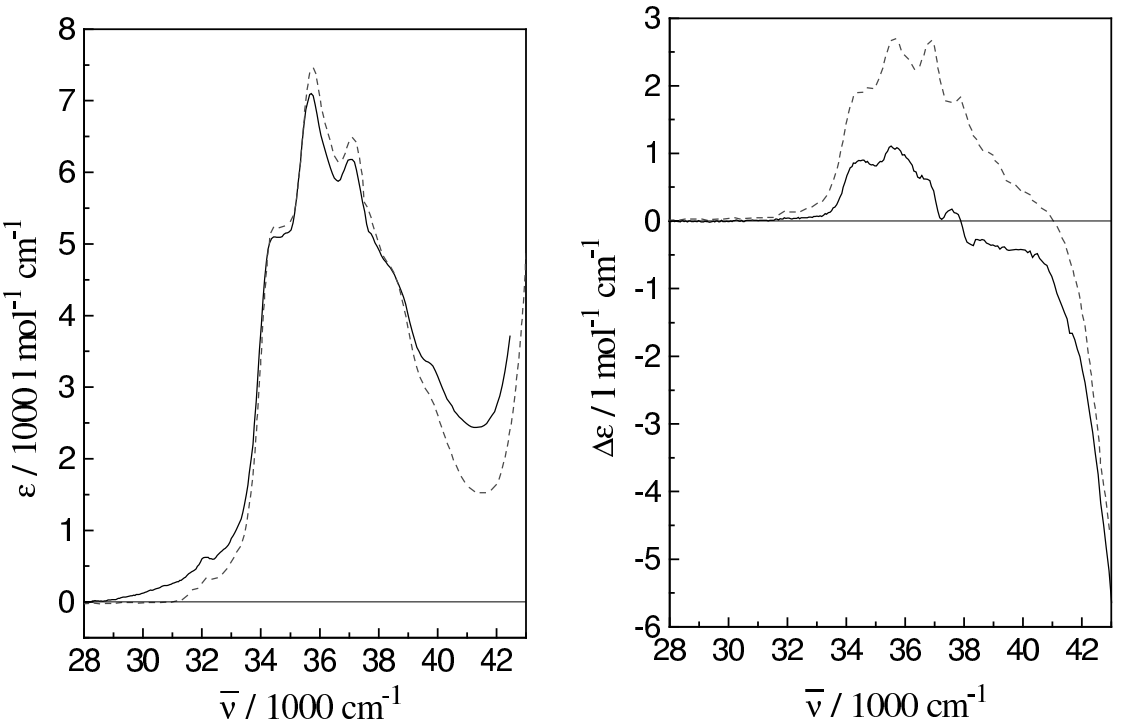


Abb. 5.4.13 UV- und CD-Spektrum von **12** (—), **14** (----) in Acetonitril bei 20°C.

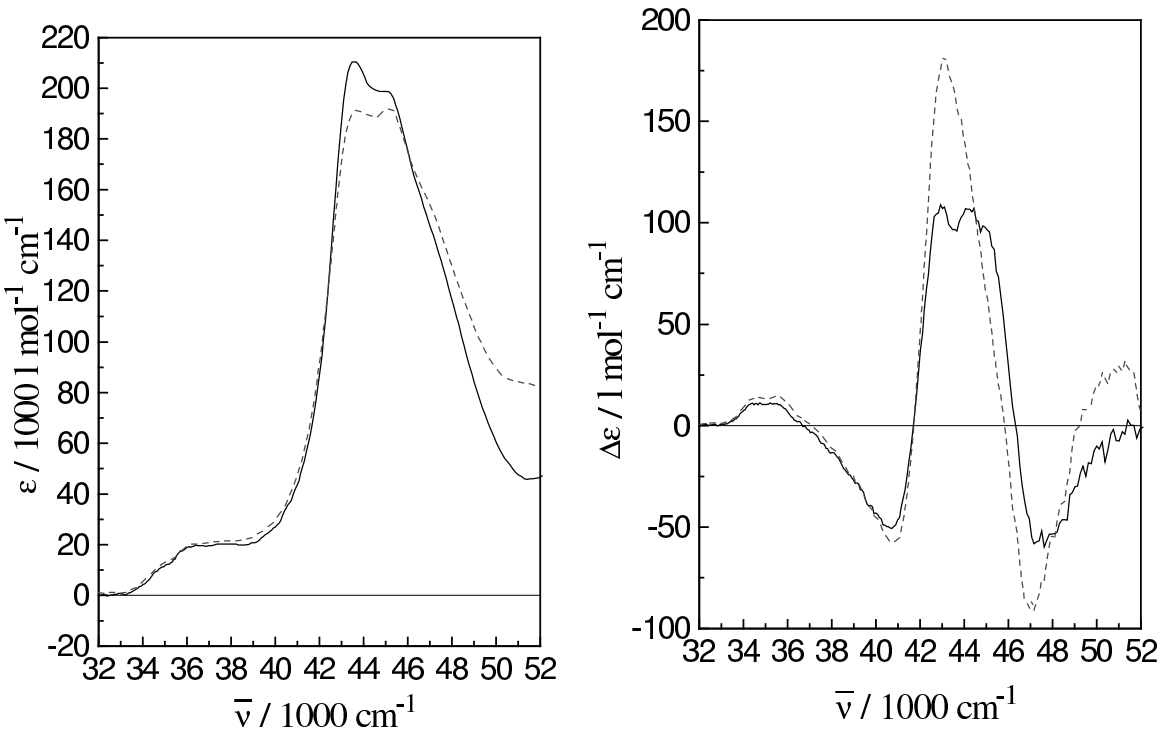


Abb. 5.4.14 UV- und CD-Spektrum von **19** (—), **59** (----) in Acetonitril bei 20°C.

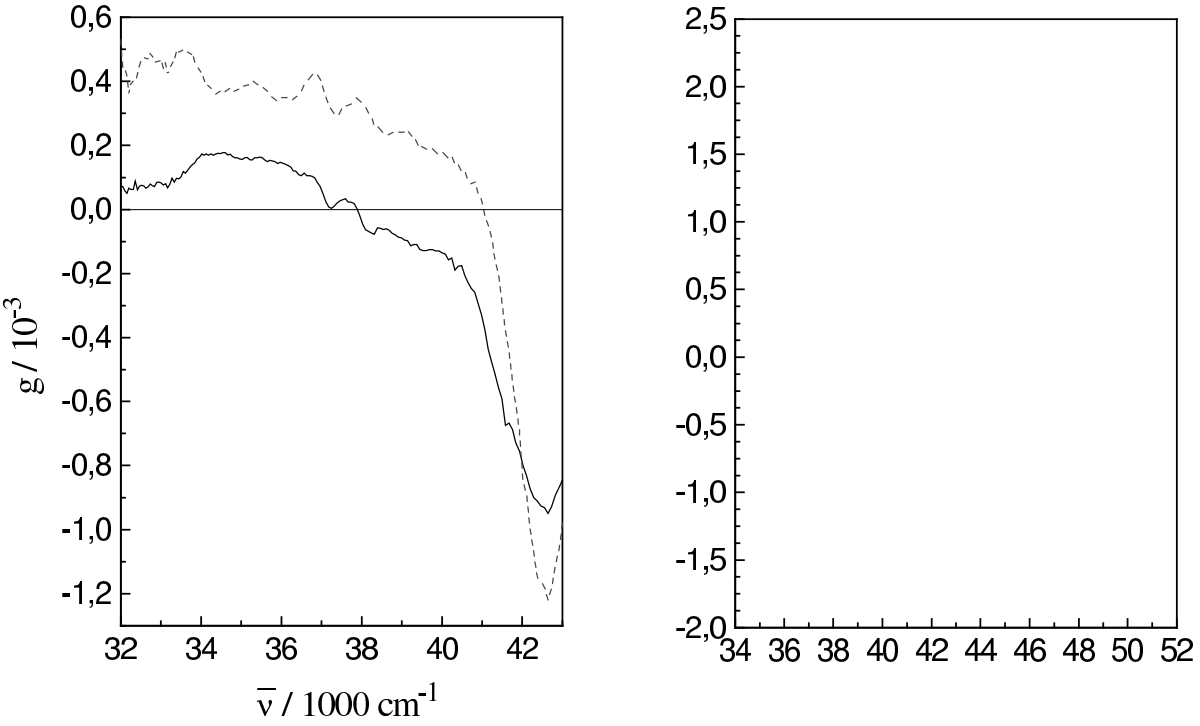


Abb. 5.4.15 g = Δε/ε; links: **12** (—), **14** (----), rechts: **19** (—), **59** (----) in Acetonitril bei 20°C.

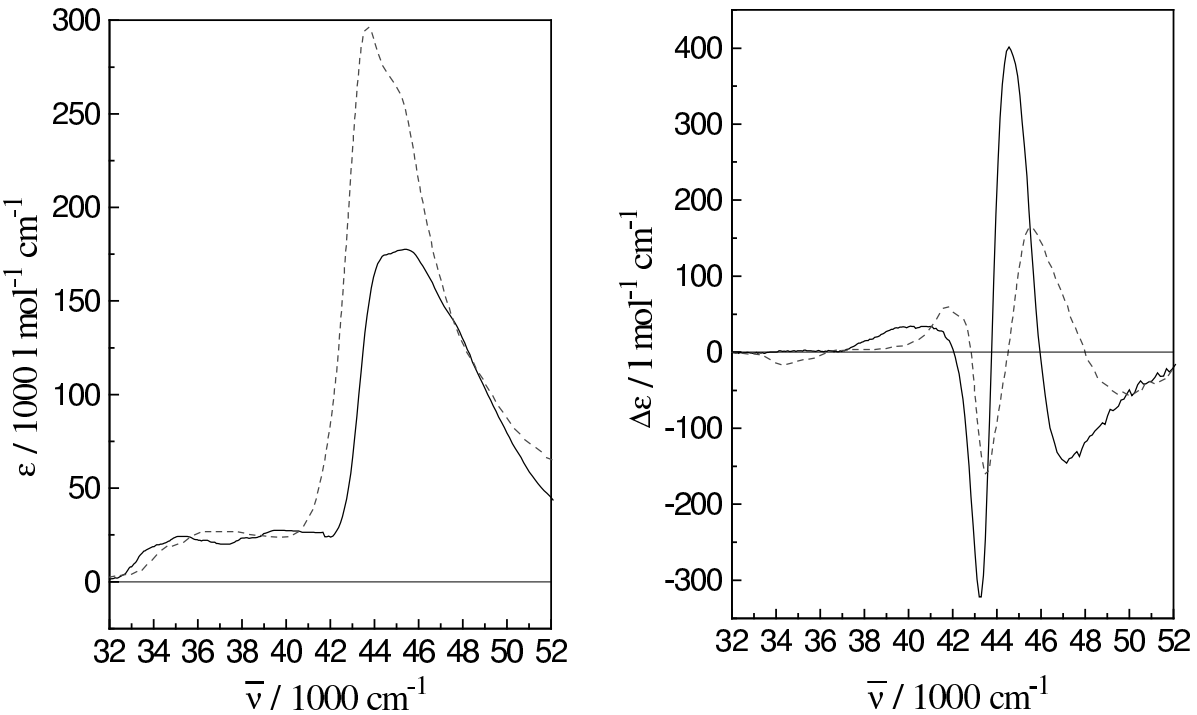


Abb. 5.4.16 UV- und CD-Spektrum von **40** (—), **56** (----) in Acetonitril bei 20°C.

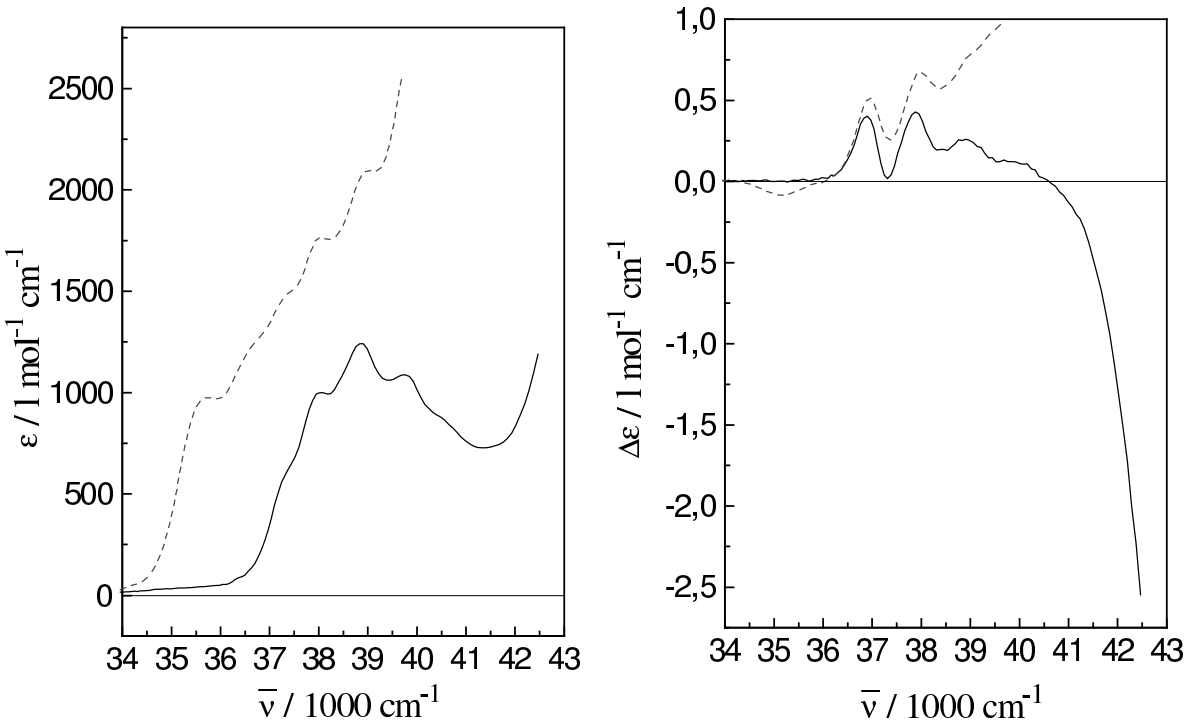


Abb. 5.4.17 UV- und CD-Spektrum von **38** (—), **39** (----) in Acetonitril bei 20°C.

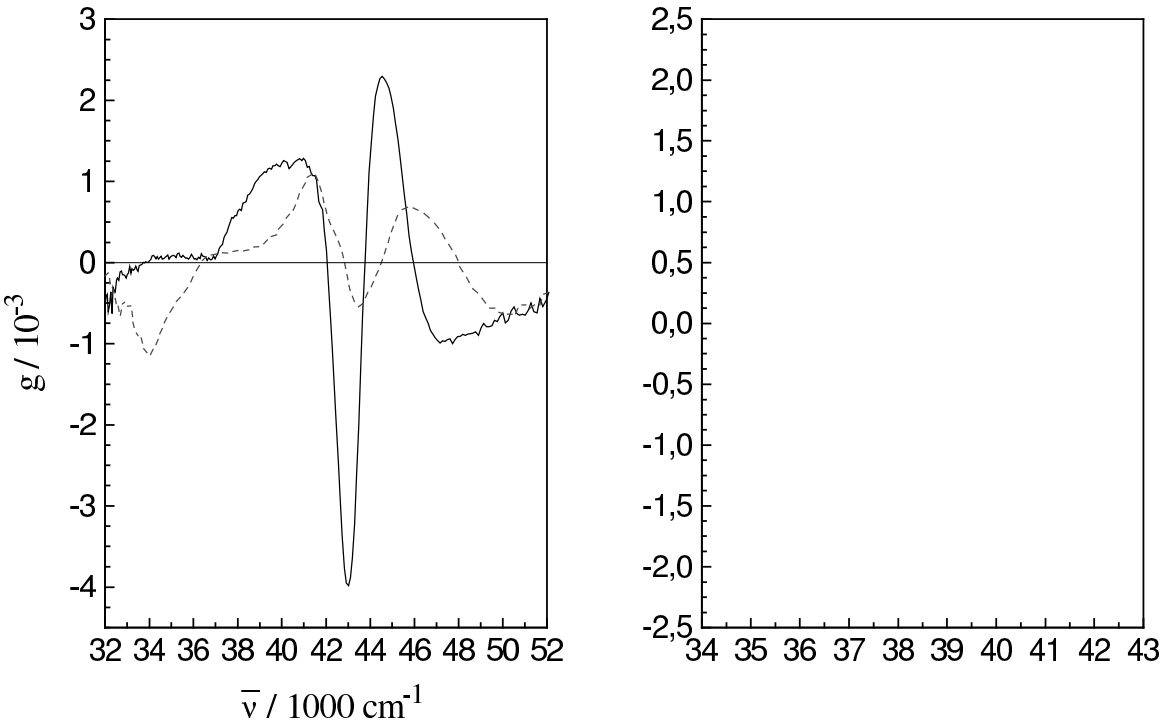


Abb. 5.4.15 g = Δε/ε; links: **40** (—), **56** (----), rechts: **38** (—), **39** (----)in Acetonitril bei 20°C.

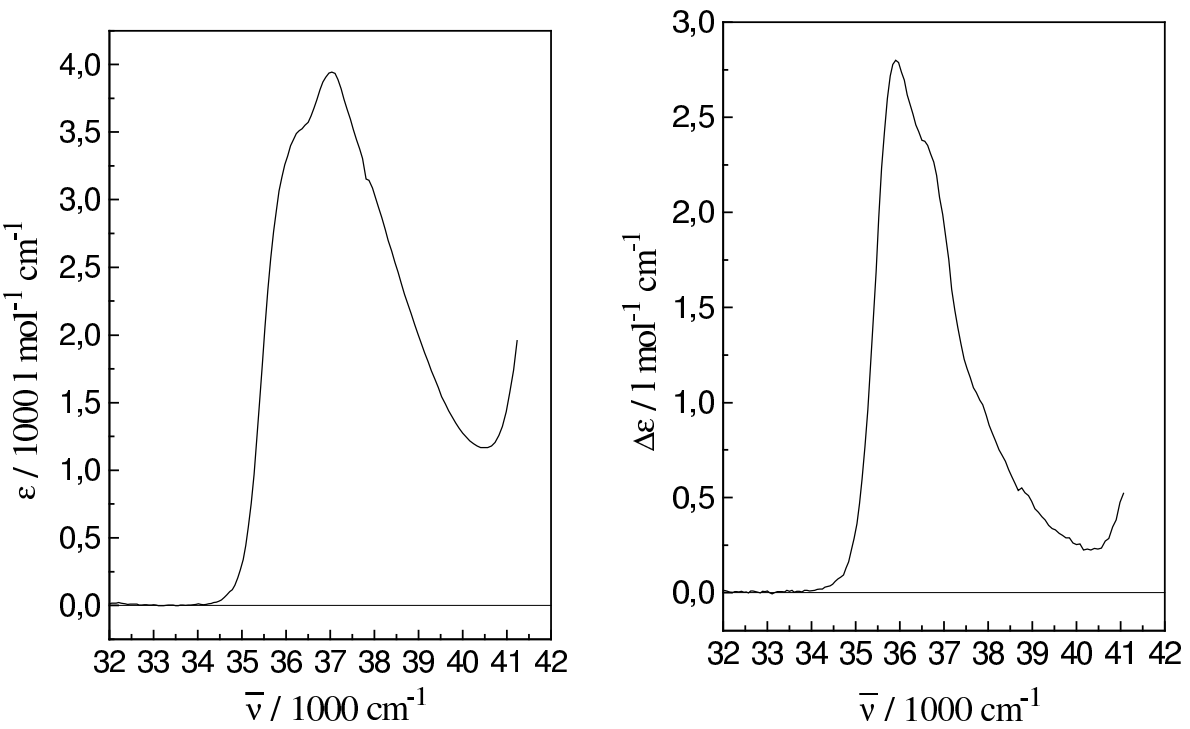


Abb. 5.4.19 UV- und CD-Spektrum von **47** in Acetonitril bei 20°C.

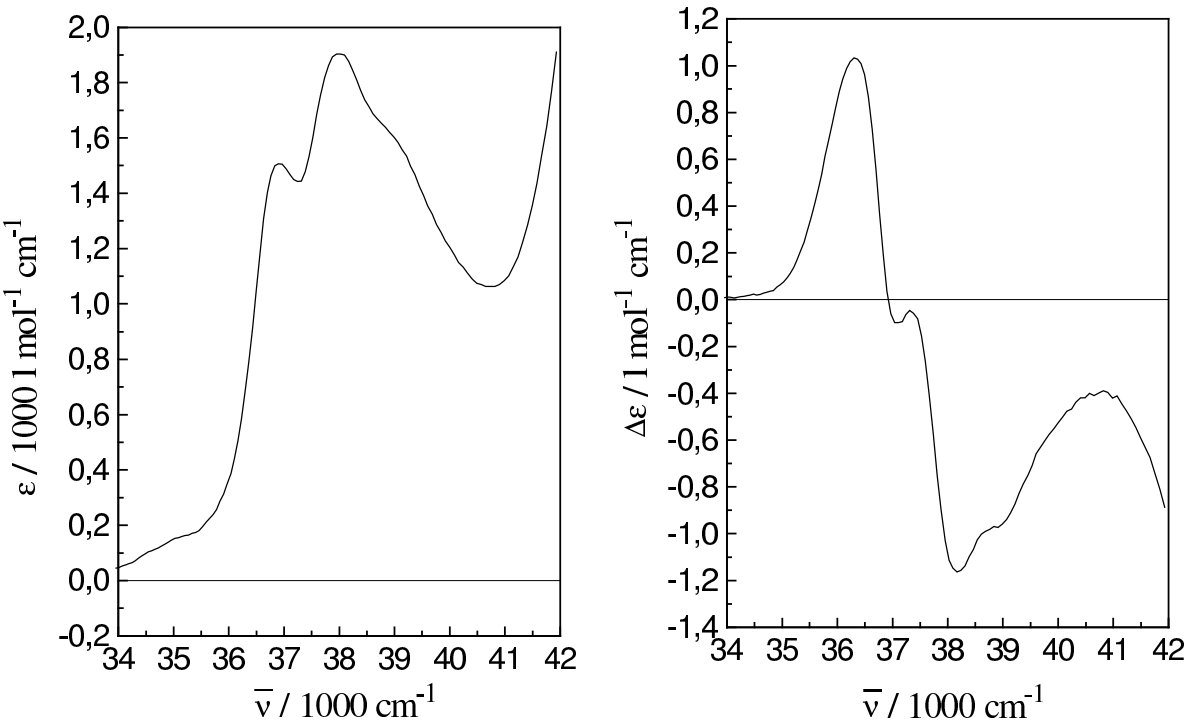


Abb. 5.4.20 UV- und CD-Spektrum von **27** in Acetonitril bei 20°C.

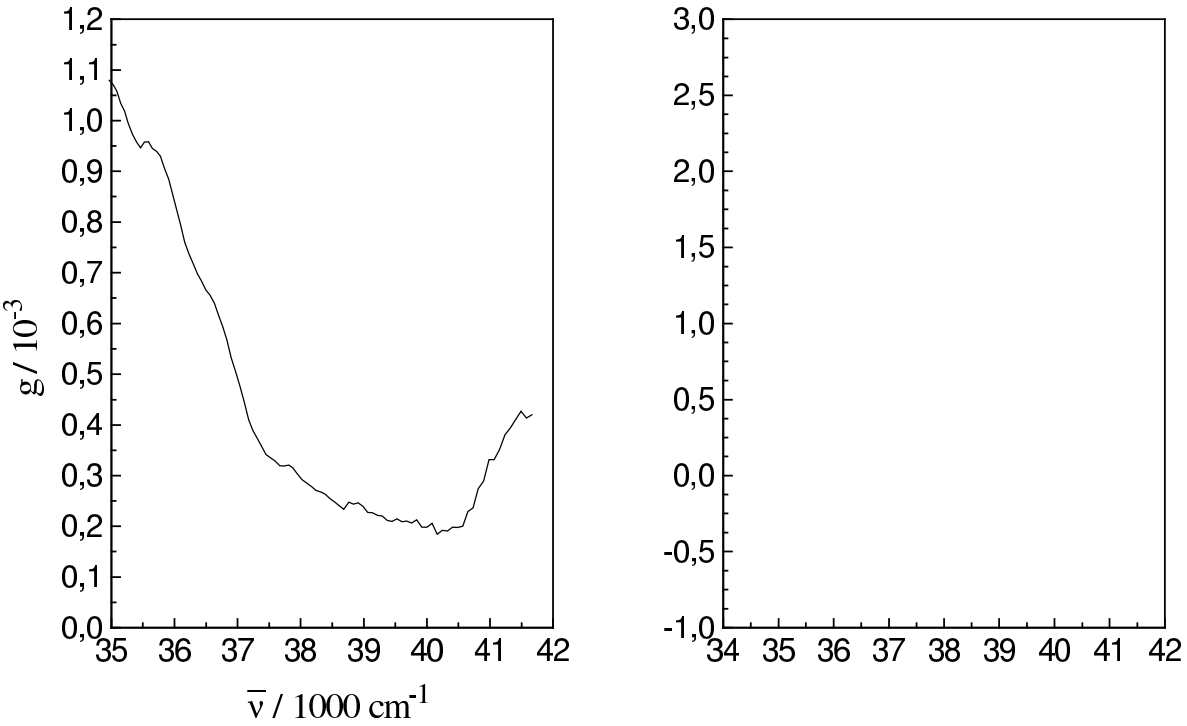


Abb. 5.4.21 g = Δε/ε; links: **47**, rechts: **27** in Acetonitril bei 20°C.

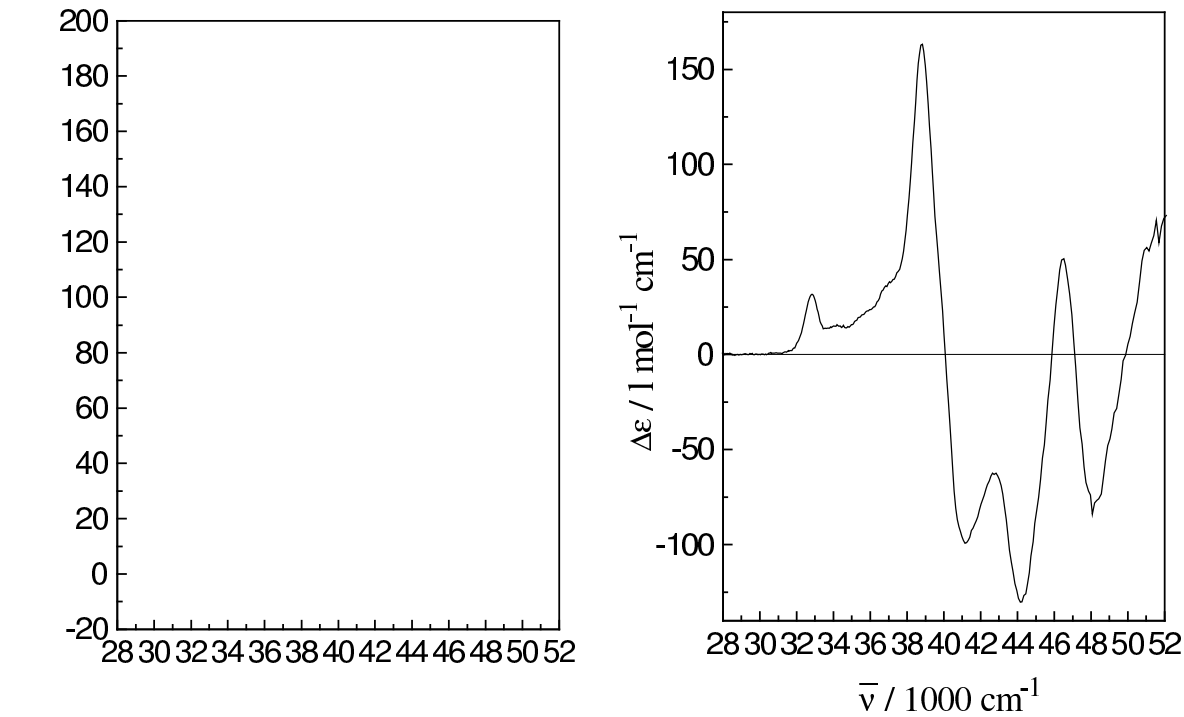


Abb. 5.4.22 UV- und CD-Spektrum von **7** in Acetonitril bei 20°C.

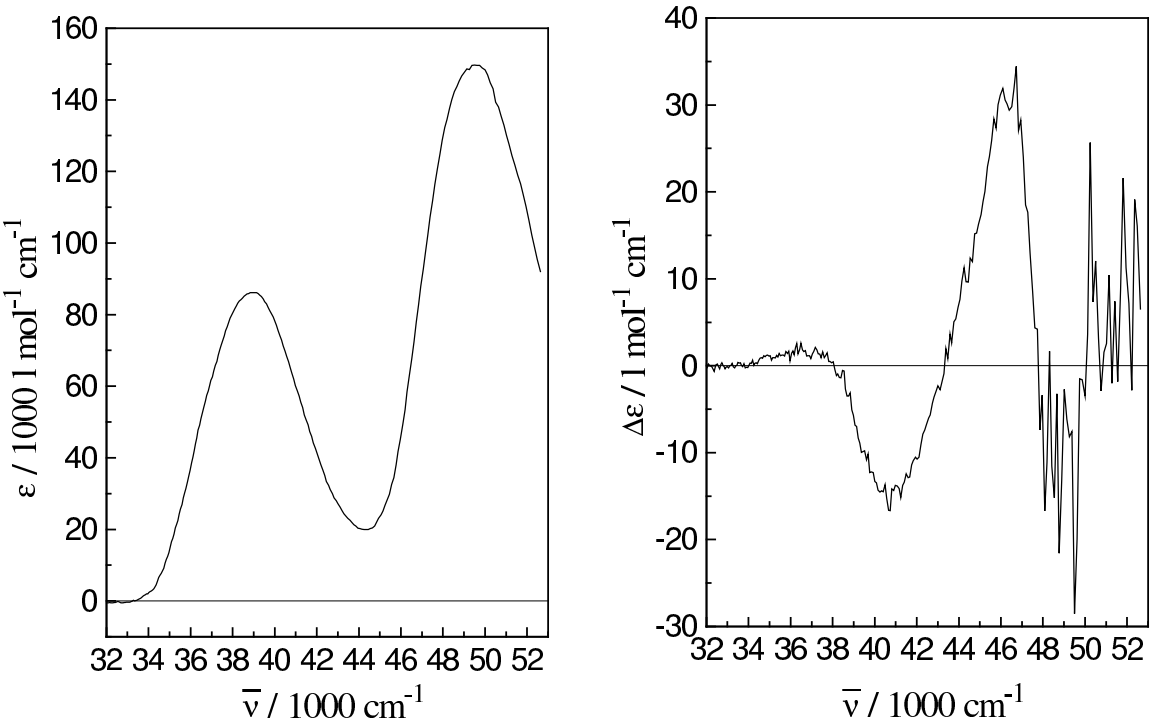


Abb. 5.4.23 UV- und CD-Spektrum von **17** in Acetonitril bei 20°C.

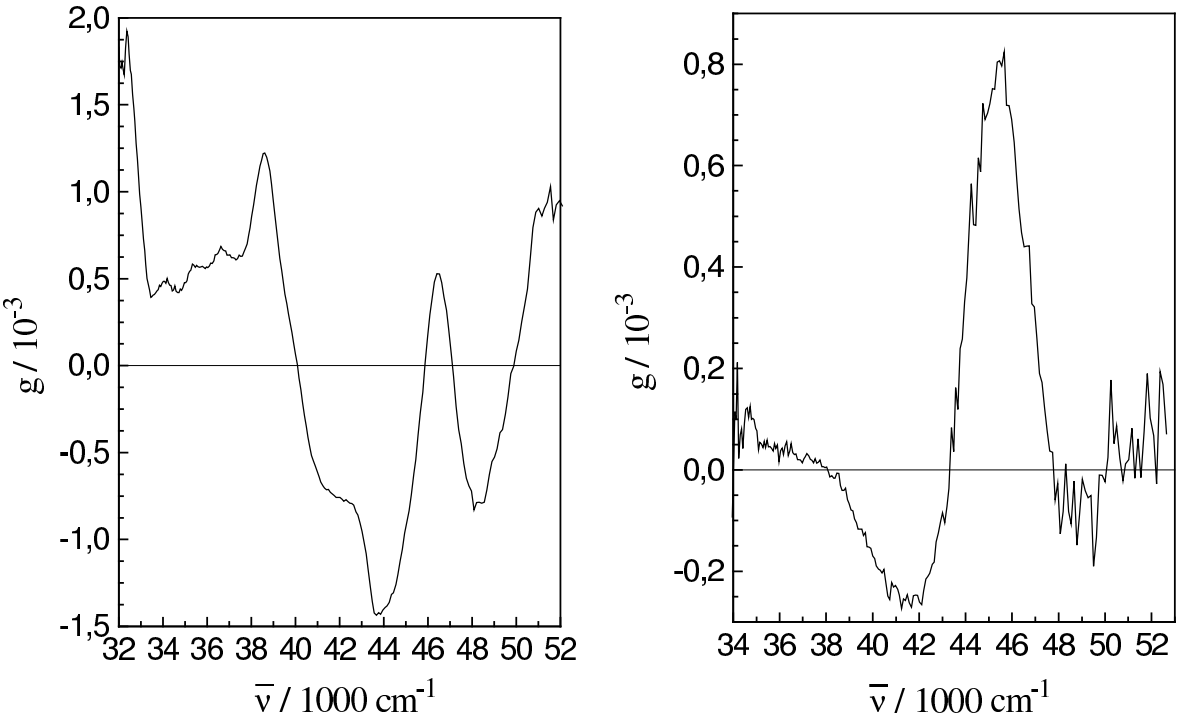


Abb. 5.4.24 g = Δε/ε; links: **7**, rechts: **17** in Acetonitril bei 20°C.

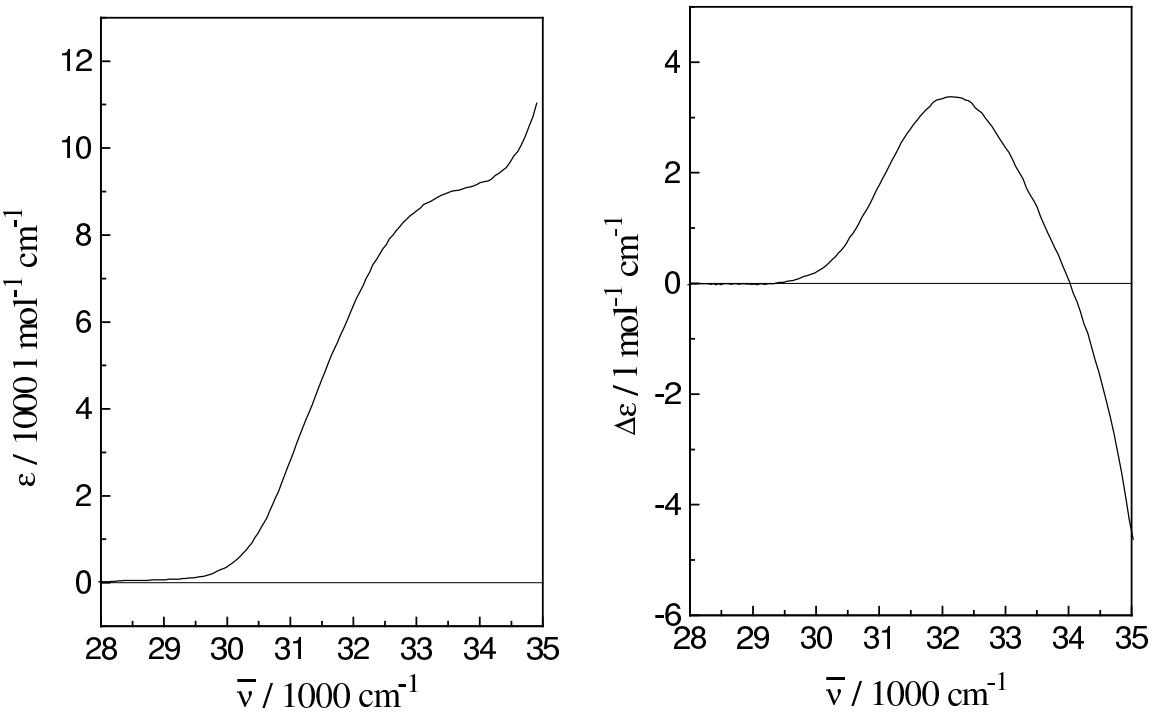


Abb. 5.4.25 UV- und CD-Spektrum von **23** in Acetonitril bei 20°C.

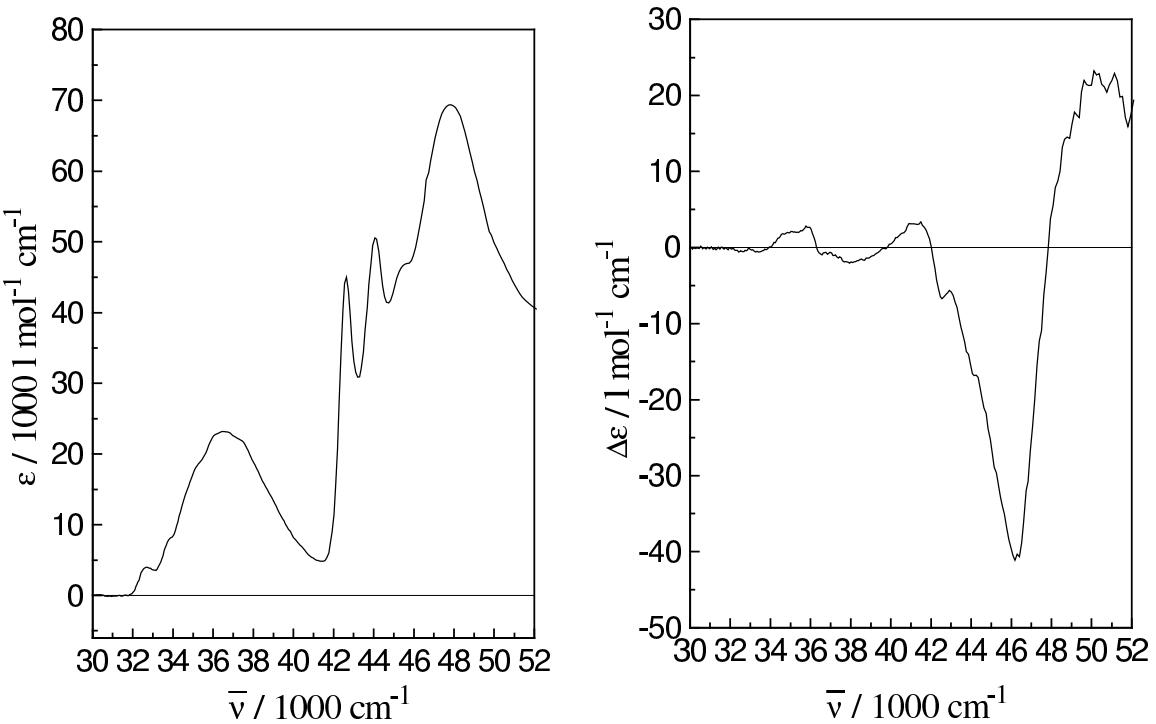


Abb. 5.4.26 UV- und CD-Spektrum von **45** in Acetonitril bei 20°C.

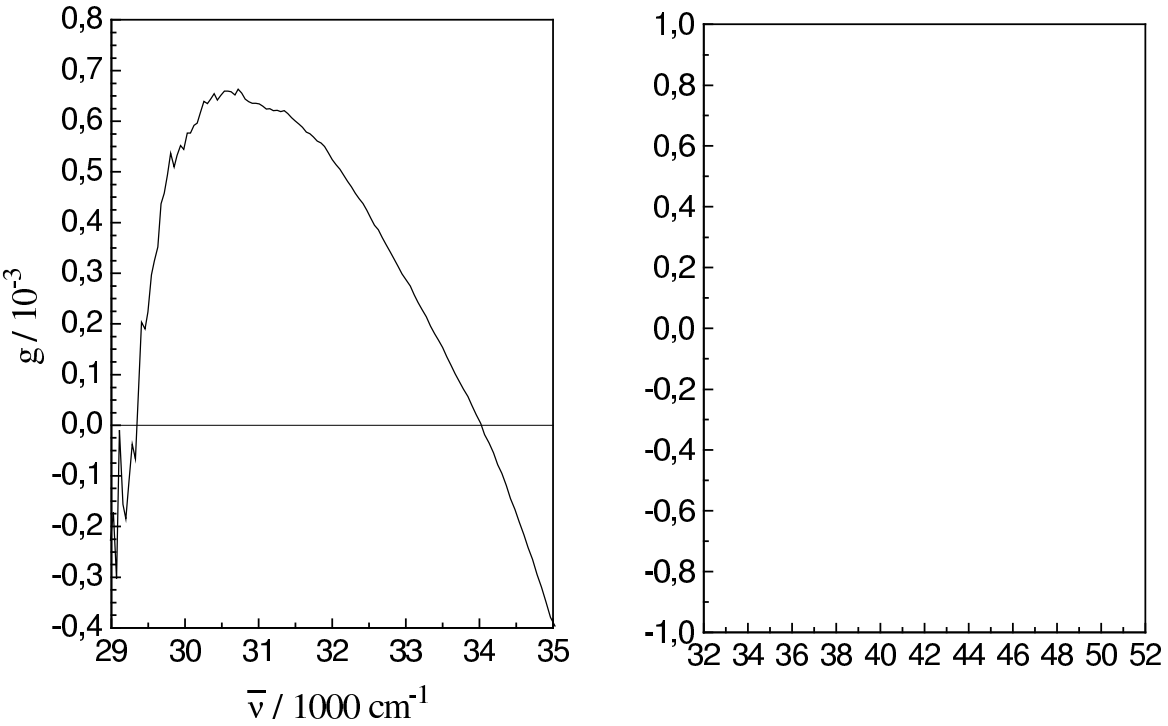


Abb. 5.4.27 g = Δε/ε; links: **23**, rechts: **45** in Acetonitril bei 20°C.

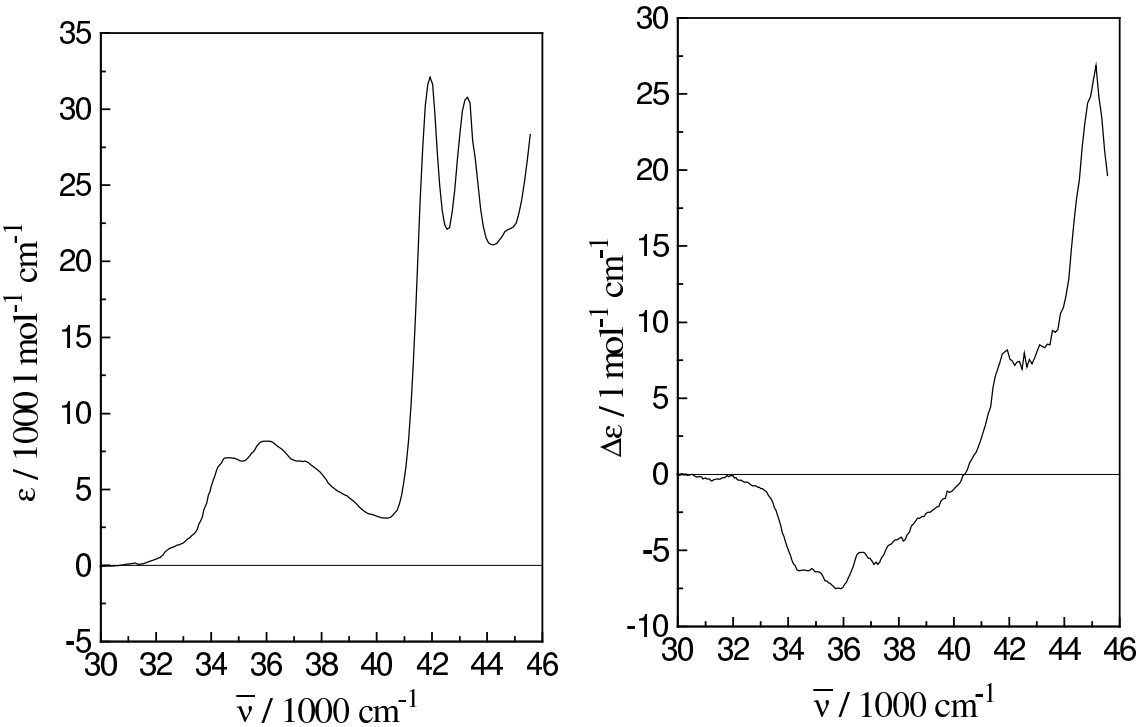


Abb. 5.4.28 UV- und CD-Spektrum von Verbindung **13** in Acetonitril bei 20°C.

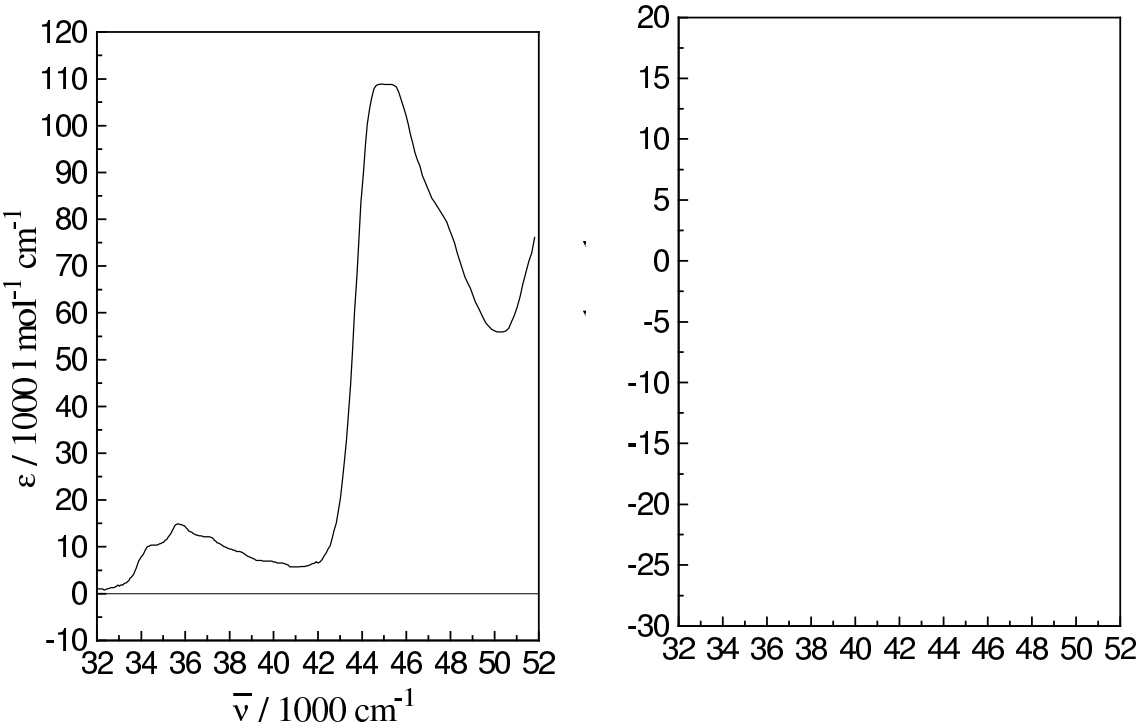


Abb. 5.4.29 UV- und CD-Spektrum von Verbindung **42** in Acetonitril bei 20°C.

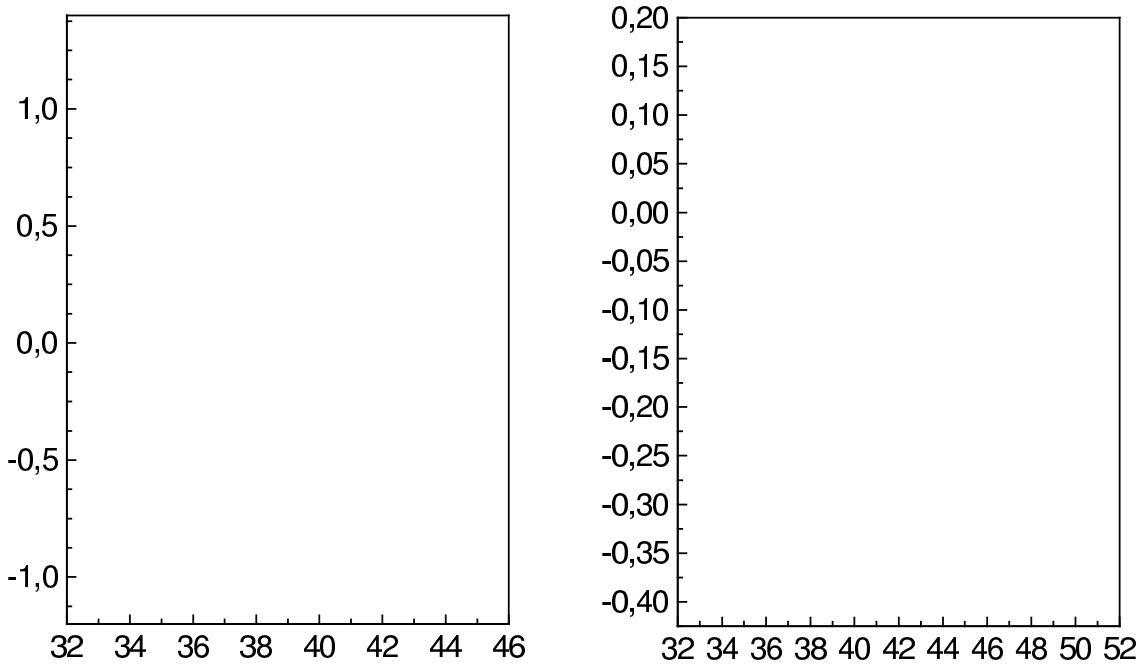


Abb. 5.4.30 g = Δε/ε; links: **13**, rechts: **42** in Acetonitril bei 20°C.

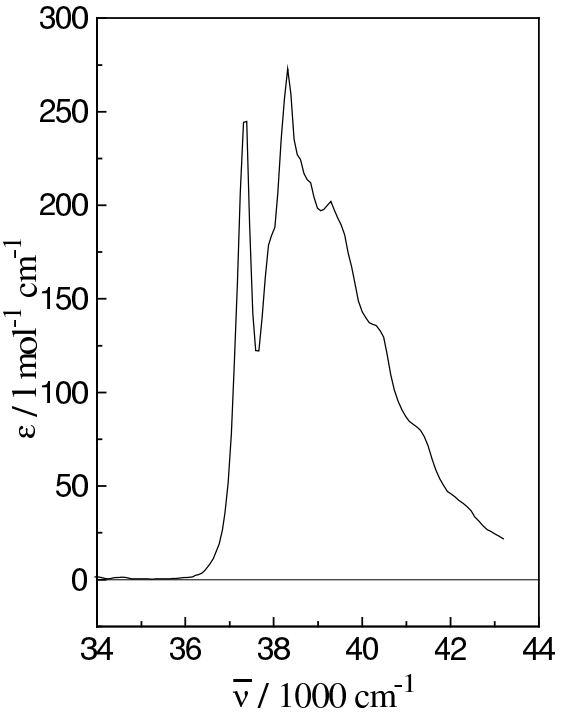


Abb. 5.4.31 UV-Spektrum von Toluol in Acetonitril bei 20°C.

Tab. 5.4.1 Spektroskopische Daten der Verbindungen 1-63 sowie von Toluol in Acetonitril bei 20°C. Die Daten und Anmerkungen gehören zu den Abbildungen 5.4.1-5.4.31.

Verbindung	ε, Δε/l mol^{-1} cm^{-1} (ν/cm^{-1})
1	ε=99961 ± 203 (44843) (*1)
2	ε=680 ± 8 (38023), ε=858 ± 12 (38911), ε=697 ± 9 (39761)
2	Δε=-0.933 ± 0.007 (37244), Δε=-0.330 ± 0.004 (37665)
2	Δε=-0.380 ± 0.000 (38760), Δε=-0.531 ± 0.001 (39139)
3	ε=256297 ± 388 (43478) (*1)
3	Δε=-107.0 ± 1.9 (43478), Δε=158.8 ± 0.0 (45455)
4	ε=237984 ± 3208 (43478), ε=214875 ± 664 (45249)
4	Δε=-192.5 ± 1.9 (42373), Δε=251.4 ± 1.6 (45249)
5	ε=253602 ± 563 (43478)
5	Δε=-117.1 ± 0.5 (43384), Δε=158.1 ± 2.1 (45558)
6	ε=196272 ± 1291 (44405) (*1)
6	Δε=-963.6 ± 15.6 (43290), Δε=495.7 ± 12.2 (44743)

Fortsetzung von Tab. 5.4.1

7	ε=176718 ± 214 (39526), ε=96259 ± 506 (44444)	(*1)
7	ε=104535 ± 108 (47281)	(*1)
7	Δε=163.2 ± 0.0 (38835), Δε=-99.2 ± 0.1 (41152)	
7	Δε=-63.1 ± 0.6 (42735), Δε=-130.3 ± 0.4 (44150)	
7	Δε=50.6 ± 0.6 (46512), Δε=-84.0 ± 2.0 (48077)	
8	ε=201624 ± 230 (44405)	(*1)
8	Δε=-1000.5 ± 42.1 (43328), Δε=527.7 ± 20.2 (44803)	
9	ε=977 ± 3 (37879), ε=1232 ± 4 (38760), ε=1023 ± 5 (39604)	
9	Δε=0.287 ± 0.010 (37106), Δε=0.437 ± 0.005 (38462)	
9	Δε=0.316 ± 0.019 (39370)	
10	ε=921 ± 2 (37951), ε=1143 ± 1 (38835), ε=979 ± 0 (39683)	
10	Δε=-0.450 ± 0.010 (37313), Δε=-0.390 ± 0.018 (38241)	
10	Δε=-0.236 ± 0.010 (39139)	
12	ε=5095 ± 7 (34423), ε=7100 ± 20 (35714), ε=6181 ± 17 (37037)	
12	Δε=0.894 ± 0.011 (34423), Δε=1.108 ± 0.019 (35524)	
12	Δε=0.671 ± 0.004 (36563), Δε=0.175 ± 0.017 (37594)	
13	ε=7089 ± 23 (34662), ε=8175 ± 30 (36036), ε=6859 ± 22 (37383)	
13	ε=32106 ± 23 (41929), ε=30773 ± 101 (43290)	
13	Δε=-6.344 ± 0.089 (34364), Δε=-7.531 ± 0.070 (35907)	
13	Δε=-5.934 ± 0.060 (37244), Δε=8.179 ± 0.085 (41929)	
13	Δε=26.846 ± 0.018 (45147)	
14	ε=5235 ± 7 (34542), ε=7461 ± 19 (35778), ε=6481 ± 21 (37106)	
14	Δε=1.918 ± 0.001 (34423), Δε=2.708 ± 0.044 (35587)	
14	Δε=2.670 ± 0.002 (36832)	
15	ε=274 ± 2 (38241), ε=337 ± 1 (39139), ε=311 ± 2 (40080)	
15	Δε=-0.041 ± 0.000 (37453), Δε=-0.045 ± 0.001 (38536)	
15	Δε=-0.027 ± 0.002 (39526)	
17	ε=86171 ± 404 (38986), ε=149801 ± 553 (49505)	

17	Δε=-16.68 ± 0.43 (40733), Δε=31.89 ± 1.45 (46083)

Fortsetzung von Tab. 5.4.1

18	ε=1005 ± 2 (38760)
18	Δε=0.302 ± 0.010 (36900), Δε=-0.039 ± 0.015 (37383)
18	Δε=0.305 ± 0.011 (37879), Δε=0.192 ± 0.007 (38911)
19	ε=210413 ± 1158 (43573) (*1)
19	Δε=-50.60 ± 0.64 (40733), Δε=108.86 ± 0.75 (42918)
19	Δε=106.69 ± 0.39 (44248), Δε=-58.19 ± 3.69 (47170)
20	ε=5506 ± 9 (35651), ε=6146 ± 9 (36563)
20	Δε=5.47 ± 0.01 (35398), Δε=3.29 ± 0.05 (36101)
20	Δε=-0.782 ± 0.009 (37879)
21	ε=7131 ± 36 (36036), ε=7100 ± 46 (36697)
21	Δε=-44.43 ± 0.20 (35587), Δε=1.18 ± 0.02 (38095)
22	ε=6067 ± 38 (36496)
22	Δε=7.74 ± 0.01 (36036), Δε=-19.75 ± 0.66 (41152)
23	Δε=3.82 ± 0.02 (32154)
24	ε=1236 ± 1 (38388), ε=1048 ± 0 (39293)
24	Δε=-0.163 ± 0.005 (36697), Δε=0.060 ± 0.011 (37106)
24	Δε=-0.048 ± 0.002 (37665), Δε=0.043 ± 0.000 (38168)
25	ε=2313 ± 4 (37736)
25	Δε=-2.11 ± 0.01 (36166), Δε=-1.31 ± 0.01 (37106)
25	Δε=-1.58 ± 0.02 (41580)
26	ε=1319 ± 3 (36364), ε=1537 ± 0 (37453)
26	Δε=-3.58 ± 0.02 (36232), Δε=-2.51 ± 0.02 (37175)
27	ε=1507 ± 1 (36900), ε=1903 ± 6 (38023)
27	Δε=1.03 ± 0.00 (36298), Δε=-1.16 ± 0.02 (38168)
27	Δε=-0.389 ± 0.026 (40816)
30	ε=79926 ± 132 (44883) (*1)

31	ε=659 ± 2 (37951), ε=857 ± 1 (38835), ε=736 ± 3 (39683)
31	Δε=-0.573 ± 0.002 (37313), Δε=-0.511 ± 0.003 (38241)
31	Δε=-0.213 ± 0.004 (39139)

Fortsetzung von Tab. 5.4.1

32	ε=706 ± 6 (37951), ε=859 ± 6 (38760), ε=674 ± 5 (39683)	
32	Δε=-0.911 ± 0.003 (37244), Δε=-0.978 ± 0.002 (38168)	
32	Δε=-0.601 ± 0.006 (39139)	
33	ε=712 ± 1 (37807), ε=871 ± 1 (38685), ε=723 ± 1 (39604)	
33	Δε=0.334 ± 0.003 (36630), Δε=-0.574 ± 0.007 (37175)	
33	Δε=0.066 ± 0.011 (37736), Δε=-0.637 ± 0.004 (38168)	
33	Δε=-0.158 ± 0.003 (38685), Δε=-0.420 ± 0.007 (39139)	
33	Δε=-0.213 ± 0.005 (39761)	
38	ε=999 ± 7 (38095), ε=1242 ± 7 (38835), ε=1087 ± 6 (39761)	
38	Δε=0.402 ± 0.009 (36900), Δε=0.428 ± 0.000 (37879)	
38	Δε=0.260 ± 0.005 (38911)	
39	Δε=-0.086 ± 0.003 (35149), Δε=0.512 ± 0.000 (36969)	
39	Δε=0.678 ± 0.012 (37951)	
40	ε=177626 ± 494 (45455)	(*1)
40	Δε=-321.7 ± 6.8 (43290), Δε=401.5 ± 3.5 (44543)	
40	Δε=-146.0 ± 1.0 (47170)	
41	ε=176161 ± 185 (44444)	(*1)
41	Δε=-685.3 ± 2.0 (43384), Δε=442.0 ± 4.0 (44843)	
41	Δε=-64.7 ± 0.1 (47393)	
42	ε=108881 ± 4474 (44944)	(*1)
42	Δε=-13.2 ± 1.9 (43764), Δε=16.8 ± 1.7 (45045)	
42	Δε=-21.9 ± 3.2 (47619)	
43	ε=1029 ± 1 (38835), ε=933 ± 15 (39761)	
43	Δε=0.579 ± 0.003 (37037), Δε=0.541 ± 0.000 (38023)	

43	Δε=0.281 ± 0.004 (39216)	
45	ε=23195 ± 259 (36563), ε=44979 ± 263 (42644)	(*1)
45	ε=50564 ± 156 (44053), ε=69371 ± 475 (47847)	(*1)
45	Δε=-41.11 ± 0.52 (46189)	

Fortsetzung von Tab. 5.4.1

46	ε=685 ± 0 (37879), ε=857 ± 0 (38760), ε=689 ± 1 (39683)	
46	Δε=-1.73 ± 0.00 (37244), Δε=-1.76 ± 0.00 (38241)	
46	Δε=-1.16 ± 0.01 (39293), Δε=-0.672 ± 0.005 (40241)	
47	ε=3944 ± 8 (37037)	
47	Δε=2.80 ± 0.02 (35907)	
48	ε=283017 ± 40 (42283)	
48	Δε=-64.4 ± 3.8 (42283), Δε=77.3 ± 0.5 (44643)	
49	ε=5121 ± 24 (35524), ε=5783 ± 8 (36430)	
49	Δε=4.63 ± 0.02 (35336), Δε=3.35 ± 0.00 (36036)	
50	ε=211100 ± 2283 (42827)	(*1)
50	Δε=-28.2 ± 1.0 (42463), Δε=47.1 ± 1.6 (44843)	
56	ε=296158 ± 3691 (43668)	(*1)
56	Δε=59.8 ± 1.2 (41754), Δε=-160.6 ± 1.9 (43478)	
56	Δε=165.5 ± 1.5 (45558), Δε=-55.3 ± 1.0 (49383)	
57	ε=682 ± 1 (37879), ε=867 ± 0 (38760), ε=707 ± 1 (39683)	
57	Δε=-1.09 ± 0.01 (37244), Δε=-1.08 ± 0.01 (38168)	
57	Δε=-0.633 ± 0.009 (39139)	
58	ε=175449 ± 2210 (43668)	
58	Δε=-51.4 ± 0.6 (40650), Δε=135.7 ± 4.2 (43478)	(*2)
58	Δε=-70.4 ± 0.3 (47170)	(*2)
59	ε=191393 ± 1232 (43668), ε=191775 ± 1382 (45147)	
59	Δε=-57.5 ± 1.0 (40650), Δε=182.0 ± 1.3 (43103)	

59	Δε=-90.9 ± 2.7 (47170)
60	ε=245468 ± 833 (43573) (*1)
60	Δε=-109.0 ± 2.3 (43384), Δε=154.6 ± 2.4 (45662)
61	ε=202052 ± 661 (44444) (*1)
61	Δε=-819.6 ± 8.2 (43384), Δε=449.0 ± 0.4 (44944)
62	ε=1286 ± 28 (38760), ε=1251 ± 33 (39604)
62	Δε=0.803 ± 0.005 (37037), Δε=0.849 ± 0.004 (38023)
62	Δε=0.506 ± 0.005 (38986)

Fortsetzung von Tab. 5.4.1

63	ε=179878 ± 736 (45662)
63	Δε=-126.1 ± 1.2 (42918), Δε=380.0 ± 0.7 (44053) (*2)
63	Δε=168.2 ± 4.2 (46620) (*2)
Toluol	ε=245.0 ± 0.6 (37383), ε=272.9 ± 2.1 (38314), ε=202.2 ± 1.6 (39293)

(*1): gemessen in Acetonitril bei 30°C

(*2): gemessen in ZLI-1695 bei 80°C

5.5 UV- und CD-Spektren in ZLI-1695, Anisotropiegrade und ACD-Spektren

Durch den Vergleich von gemessenen Anisotropiegraden von TADDOLen mit gleichem Chromophor soll untersucht werden, ob durch eine systematische Verlängerung der TADDOLe in der C_2-Achse ein Kippen der Orientierungsachse in die Richtung der C_2-Achse erreicht werden kann. Es wurden die Naphthyl-TADDOLe ausgesucht, die eine C_2-Symmetrie aufweisen und die sonst keine im UV absorbierenden Gruppen besitzen. Aus der Reihe der 1-Naphthyl-TADDOLe ergab sich so die Auswahl der Verbindungen **8**, **6**, **61**. Analog wurden bei den 2-Nahthyl-TADDOLen die Verbindungen **3**, **5**, **60** ausgesucht. Verbindung **4** wurde als weiterer Vergleich ebenfalls untersucht; auch wegen des ungewöhnlichen Verhaltens im ACD. Hie hat der CD von ein anderes Vorzeichen als der ACD. Die ACD-Spektren wurden von den 1- und 2-Naphthyl-TADDOLen ebenfalls gemessen, um mit einer weiteren Methode die Orientierung der Orientierungsachse innerhalb einer Serie von 1- oder 2-Naphthyl-TADDOLen vergleichen zu können.

Weiterhin wurden nach dem in Kapitel 3 beschriebenen R1R2-Verfahren die Ordnungsprameter S* und D* sowie die relativen spektrokopischen Größen q_{ii}* bestimmt. Insbesondere bei den Werten für D* muß mit hohen Fehlern von 100% und mehr gerechnet werden.

Durch den Vergleich von gemessenem Anisotropiegrad und nach der Exziton-Theorie berechnetem Anisotropiegrad soll versucht werden eine Aussage über die absolute Lage der Orientierungsachse zu machen. Diese soll dann mit Ergebnissen aus der NMR-Spektroskopie verglichen werden.

Es wurden sowohl die Anisotropiegrade in der ^1B_b- als auch in der ^1L_a-Bande durch jeweils mindestens zwei voneinander unabhängige Messungen und somit auch Einwaagen gemessen. In beiden Bereichen der ^1B_b-Bande erkennt man einen stark wellenlängenabhängigen Anistropiegrad. Dies wird bei den TADDOLen vermutlich durch die Überlagerung von unterschiedlich polarisierten Banden verursacht. Die Extremwerte des CD-Spektrums stimmen mit den Extremwrten des Anisotropiegrades in etwa überein. Es ist zu beobachten, daß die Verläufe der Anisotropiegrade innerhalb der Serien der 1-Naphthyl-TADDOLe und der 2-Naphthyl-TADDOLe ähnlich sind. Selbst die Undecylkette bei den Verbindungen **60** und **61** ändert den Anisotropiegrad nicht wesentlich. Das gleiche gilt auch für die ACD-Spektren. Hier stellt allerdings Verbindung **4** eine Ausnahme dar. Warum hier eine Vorzeichenumkehr im Couplet vom CD in isotroper Phase hin zum CD in anisotroper Phase stattfindet, kann nur vermutet werden.

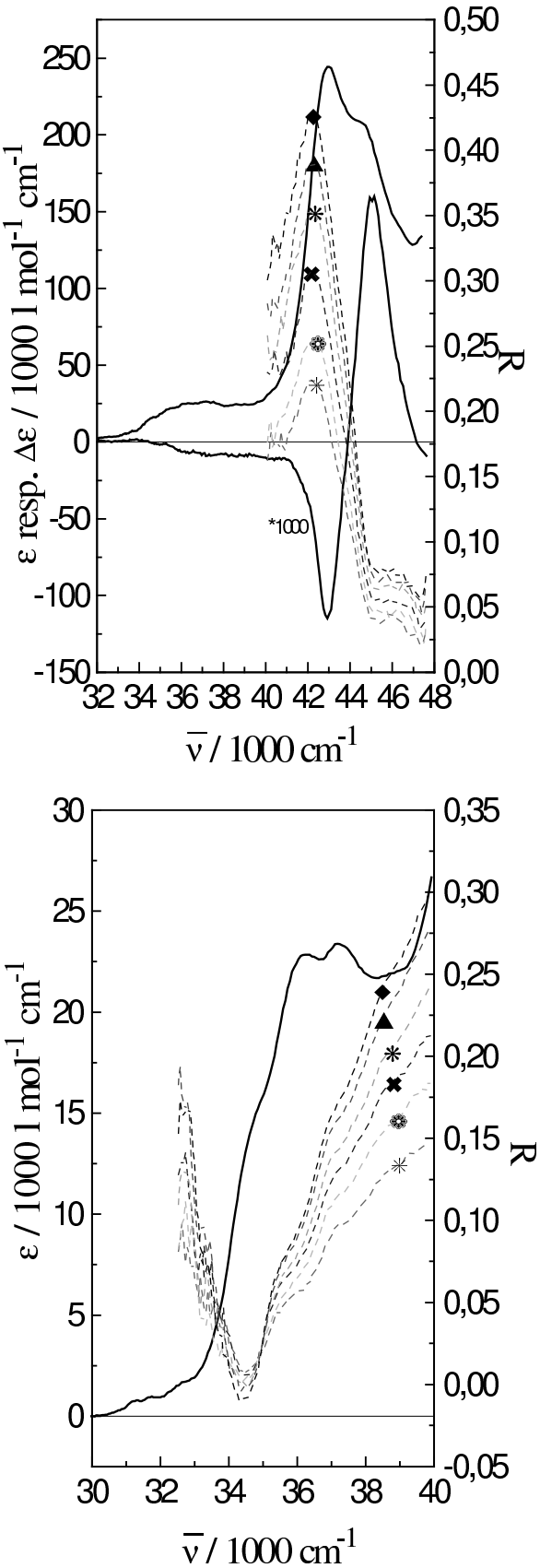


Abb. 5.5.1. UV- und CD-Spektrum (—) von **3** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) von oben gesehen bei 28°C (◆), 38°C (▲), 48°C (✳), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳) in ZLI-1695.

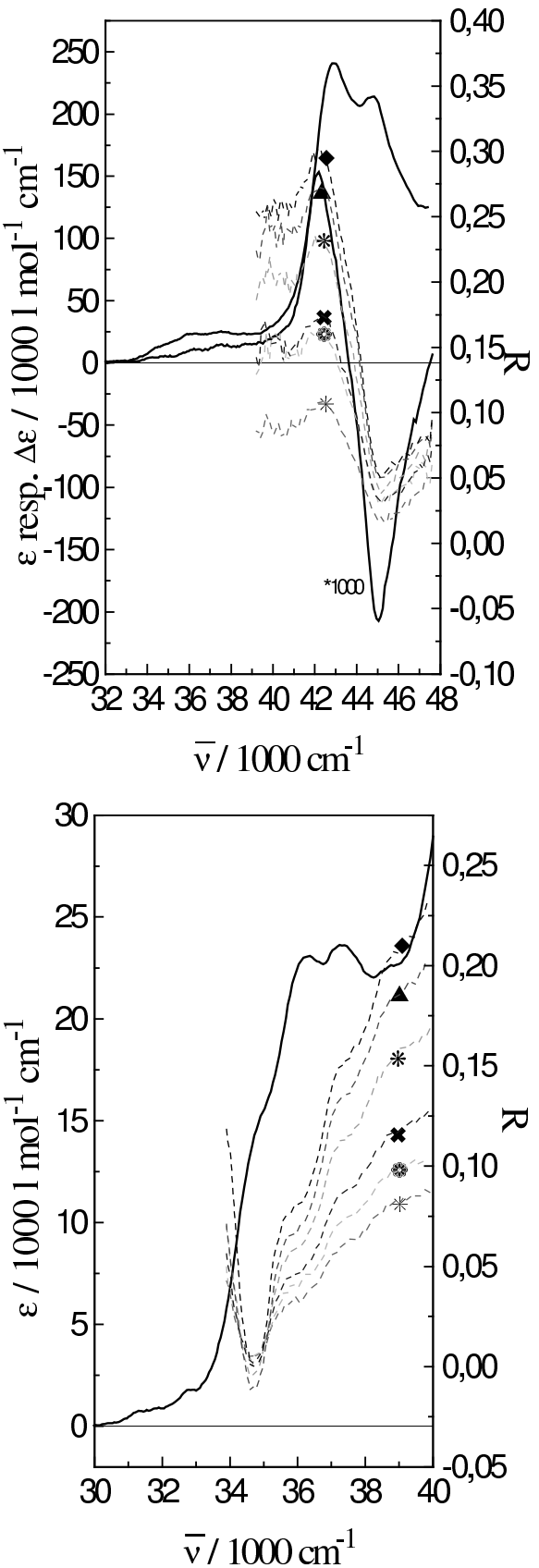


Abb. 5.5.2. UV- und CD-Spektrum (—) von S,S-**4** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) von oben gesehen bei 28°C (◆), 38°C (▲), 48°C (✻), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳) in ZLI-1695.

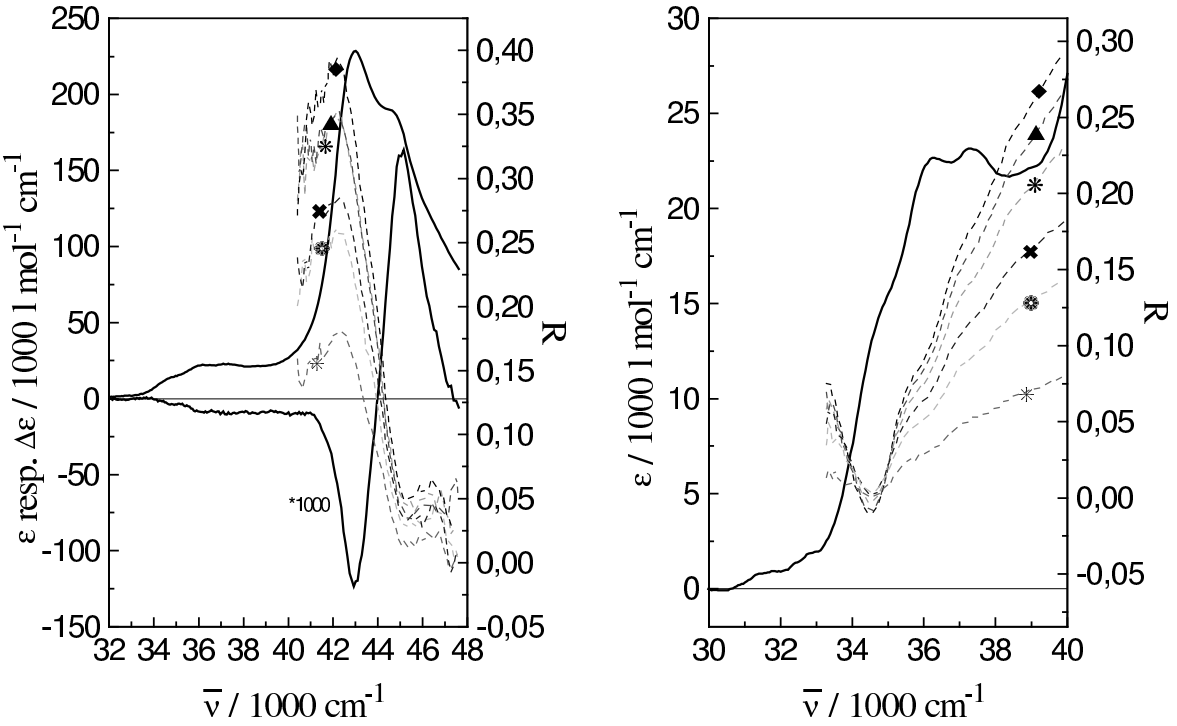


Abb. 5.5.3. UV- und CD-Spektrum (—) von **5** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) von oben gesehen bei 28°C (◆), 38°C (▲), 48°C (✻), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳) in ZLI-1695.

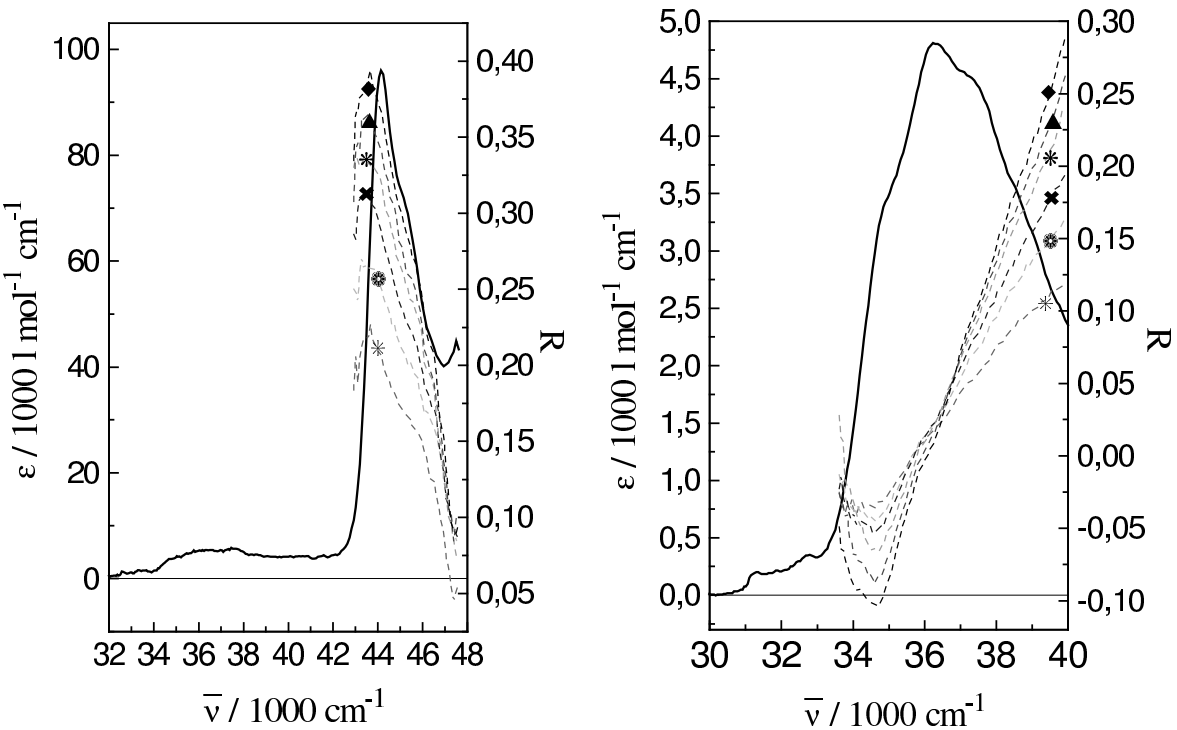


Abb. 5.5.4. UV-Spektrum (—) von **1** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) von oben gesehen bei 28°C (◆), 38°C (▲), 48°C (✻), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳) in ZLI-1695.

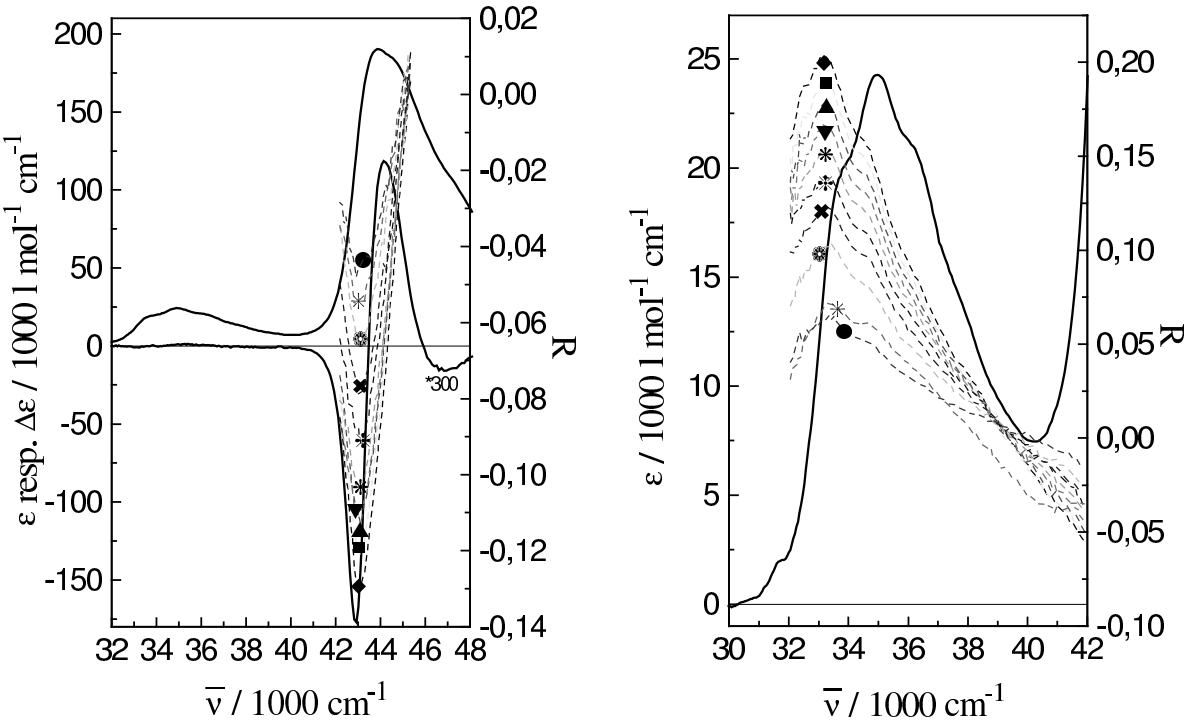


Abb. 5.5.5. UV- und CD-Spektrum (—) von **6** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) links von unten und rechts von oben gesehen bei 28°C (◆), 33°C (■), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (✳), 53°C (✲), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳), 71°C (●) in ZLI-1695.

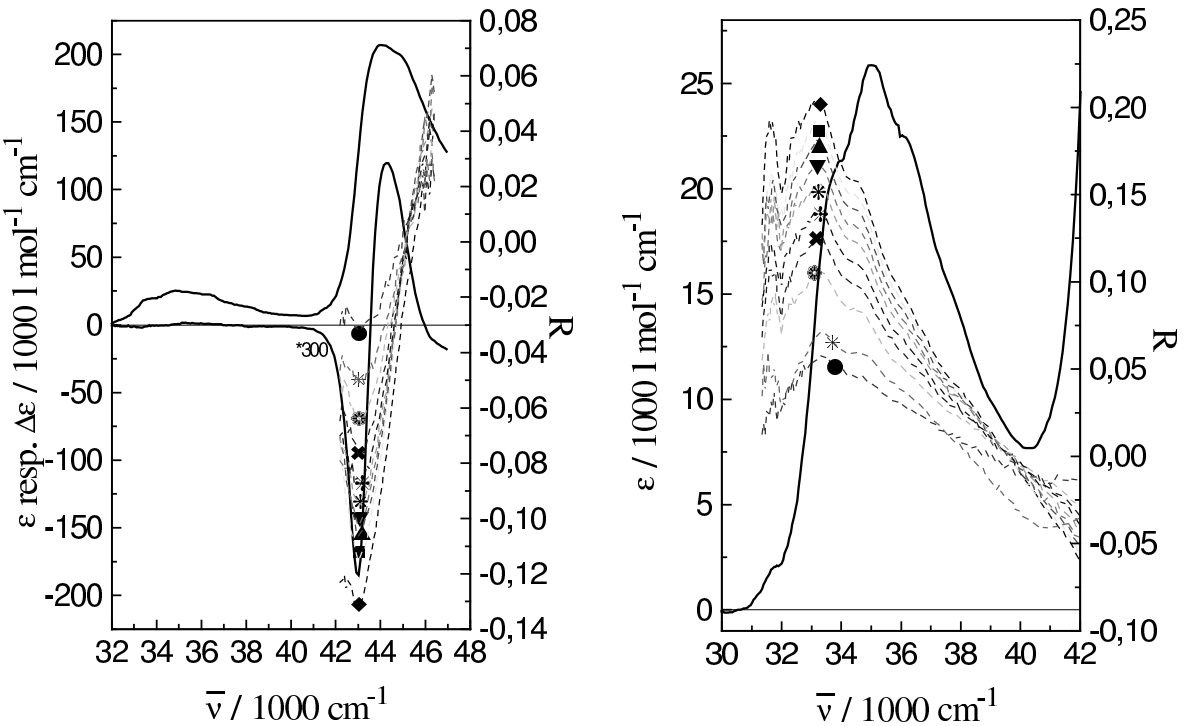


Abb. 5.5.6. UV- und CD-Spektrum (—) von **8** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) links von unten und rechts von oben gesehen bei 28°C (◆), 33°C (■), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (✳), 53°C (✲), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳), 71°C (●) in ZLI-1695.

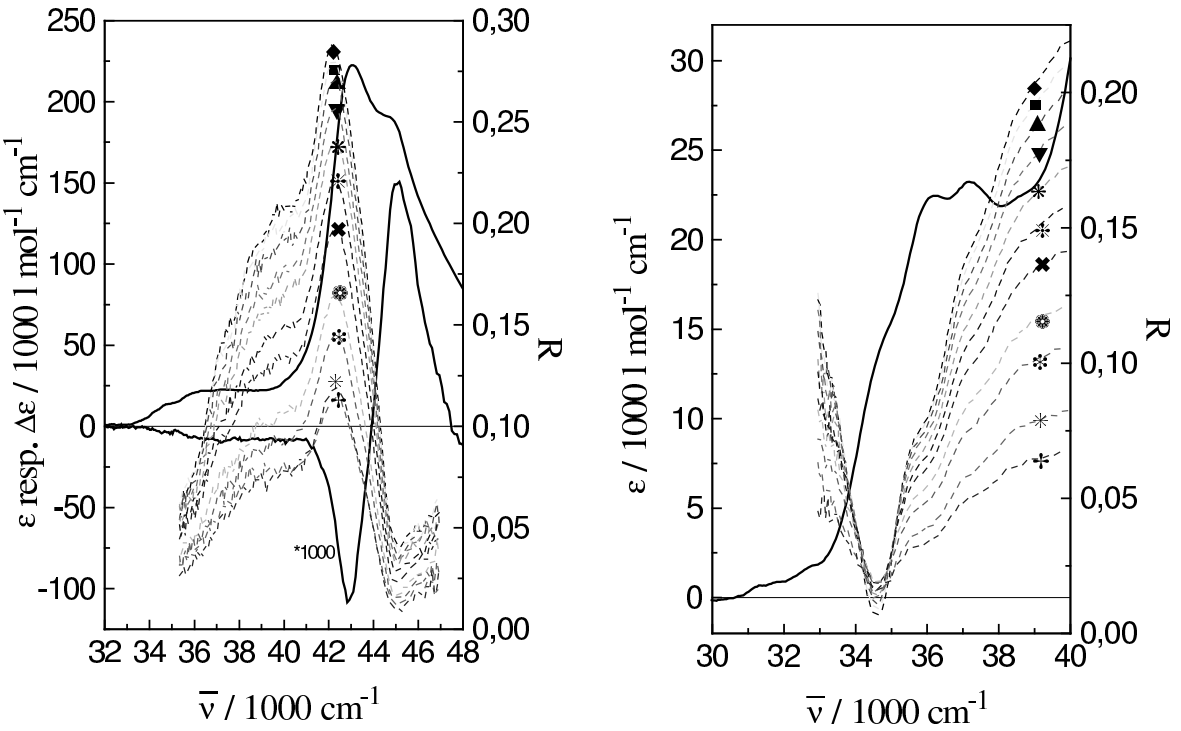


Abb. 5.5.7. UV- und CD-Spektrum (—) von **60** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) von oben gesehen bei 28°C (◆), 33°C (■), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (✱), 53°C (✲), 58°C (✖), 63°C (❁), 65°C (❇), 68°C (✳), 69°C (✢) in ZLI-1695.

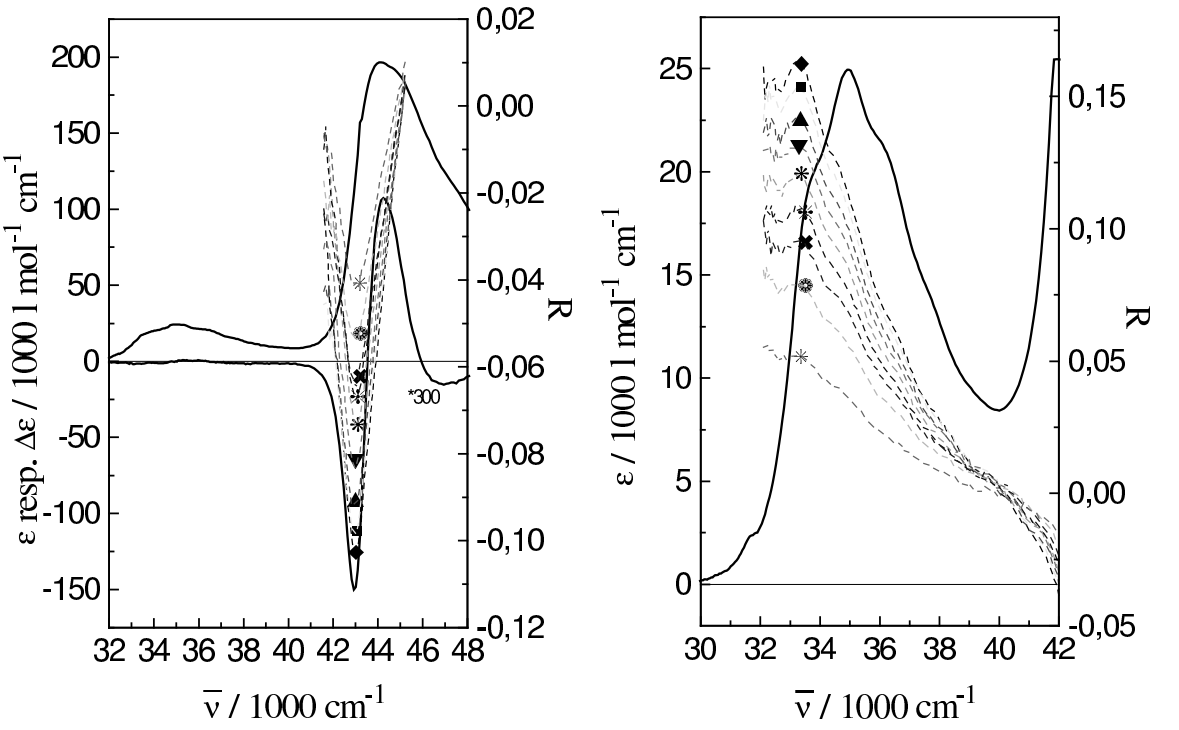


Abb. 5.5.8. UV- und CD-Spektrum (—) von **61** bei 80°C und die Anisotropiegrade (---) links von unten und rechts von oben gesehen bei 28°C (◆), 33°C (■), 38°C (▲), 43°C (▼), 48°C (✱), 53°C (✲), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳) in ZLI-1695.

Tab. 5.5.1. Ordnungsparameter von **3**, **4**, **1, 5** berechnet nach dem R1R2-Verfahren.

	R,R-**3**		*S,S*-**4**		*R,R*-**1**		*R,R*-**5**	
Tempera-tur/°C	S^*	D^*	S^*	D^*	S^*	D^*	S^*	D^*
28	0.69	0.08	0.71?	0.16?	0.45	0.26	0.59	0.23
38	0.61	0.11	0.57	0.03	0.41	0.26	0.52	0.17
48	0.55	0.12	0.52	0.07	0.36	0.32	0.50	0.11
58	0.46	0.14	0.44	0.14	0.33	0.32	0.39	0.02
63	0.38	0.11	0.43	0.17	0.29	0.28	0.35	0.02
68	0.32	0.14	0.29	0.11	0.24	0.25	0.32	0.33
	δ =0.54		δ =0.51		δ =1.05		δ =0.61	

Tab. 5.5.2. Ordnungsparameter von **6, 8** berechnet nach dem R1R2-Verfahren.

	R,R-**6**		*R-R*-**8**	
Temperatur/°C	S^*	D^*	S^*	D^*
28	0.60	0.11	0.46	0.16
33	0.57	0.11	0.44	0.13
38	0.50	0.06	0.42	0.12
43	0.54	0.15	0.38	0.14
48	0.56	0.21	0.34	0.15
53	0.47	0.14	0.31	0.14
58	0.36	0.07	0.28	0.10
63	0.30	0.05	0.24	0.08
68	0.36	0.21	0.10	0.18
71	0.25	0.11	0.09	0.13
	δ =0.53		δ =0.58	

Tab. 5.5.3. Ordnungsparameter von **60, 61** berechnet nach dem R1R2-Verfahren.

	R,R-**60**		*R-R*-**61**	
Temperatur/°C	S^*	D^*	S^*	D^*
28	0.40	0.28	0.71	0.15
33	0.39	0.29	0.70	0.16
38	0.38	0.30	0.68	0.17
43	0.36	0.31	0.58	0.13
48	0.34	0.29	0.40	0.01
53	0.31	0.30	0.43	0.07
58	0.27	0.30	0.51	0.16
63	0.23	0.27	0.44	0.15
65	0.20	0.25		
68	0.16	0.21	0.51	0.27
69	0.16	0.21		
	δ *=1.07*		δ *=0.67*	

Tab. 5.5.4. Relative spektroskopische Größen q_{ii}^* von **3**, **4**, **1**, **6**, **8**, **60**, **61** berechnet nach dem R1R2-Verfahren.

	^1B_b-Bande			^1L_a-Bande		
Verbindung	q_{11}^*	q_{22}^*	q_{33}^*	q_{11}^*	q_{22}^*	q_{33}^*
R,R-**3**	0.00	0.27	0.73	0.25	0.44	0.31
S,S-**4**	0.34	0.0	0.66	0.29	0.39	0.32
R,R-**8**	0.52	0.28	0.20	0.11	0.30	0.59
R,R-**6**	0.32	0.51	0.17	0.40	0.00	0.60
R-**1**	0.00	0.12	0.88	0.34	0.55	0.11
R,R-**5**	0.18	0.00	0.82	0.37	0.28	0.35
R,R-**60**	0.09	0.11	0.80	0.28	0.44	0.28
R,R-**61**	0.28	0.51	0.21	0.46	0.00	0.54

Für das R1R2-Verfahren wurden für die Verbindungen die Anisotropiegrade an den Stellen der ^1B_b- und ^1L_a-Bande benutzt, an denen die Anisotropiegradkurven einen Extremwert aufweisen:

Tab. 5.5.5. Anisotropiegrade von **3**, **4**, die zur Berechnung der Ordnungsparameter und der relativen spektroskopischen Größen verwendet wurden.

	R,*R*-**3**		*S*,*S*-**4**	
Temperatur/°C	R1 (237 nm)	R2 (291.5 nm)	R1 (236.5 nm)	R2 (288 nm)
28	0.42916	-0.01014	0.30183	-0.00016
38	0.38944	-0.00317	0.27080	-0.00901
48	0.35272	0.00001	0.23301	-0.00442
58	0.30730	0.00777	0.17497	0.00294
63	0.25341	0.00498	0.16418	0.00562
68	0.22296	0.01205	0.10911	0.00384

Tab. 5.5.6. Anisotropiegrade von **1**, **5**, die zur Berechnung der Ordnungsparameter und der relativen spektroskopischen Größen verwendet wurden.

	R-**1**		*R*,*R*-**5**	
Temperatur/°C	R1 (229 nm)	R2 (289 nm)	R1 (237 nm)	R2 (290.5 nm)
28	0.39398	-0.10337	0.39386	-0.00339
38	0.36053	-0.08813	0.35133	-0.00011
48	0.33091	-0.06396	0.34919	0.00415
58	0.30668	-0.05384	0.28343	0.00836
63	0.26311	-0.04473	0.25615	0.00749
68	0.22709	-0.03609	0.17970	-0.01805

Tab. 5.5.7. Anisotropiegrade von **6**, **8** die zur Berechnung der Ordnungsparameter und der relativen spektroskopischen Größen verwendet wurden.

	R,*R*-**6**		*R*-R-**8**	
Temperatur/°C	R1 (232 nm)	R2 (300.5 nm)	R1 (232 nm)	R2 (301 nm)
28	-0.12976	0.20354	-0.12548	0.20427
33	-0.12134	0.18989	-0.11587	0.19147
38	-0.11307	0.17973	-0.10835	0.17996
43	-0.10850	0.16541	-0.10407	0.16770
48	-0.10370	0.15274	-0.09875	0.15572
53	-0.09194	0.13879	-0.09095	0.14139
58	-0.07840	0.12293	-0.07781	0.12522
63	-0.06540	0.10273	-0.06444	0.10536
68	-0.05392	0.07165	-0.05781	0.06940
71	-0.04496	0.06500	-0.04556	0.05615

Tab. 5.5.8. Anisotropiegrade von **60**, **61** die zur Berechnung der Ordnungsparameter und der relativen spektroskopischen Größen verwendet wurden.

	R,*R*-**60**		*R*-R-**61**	
Temperatur/°C	R1 (237 nm)	R2 (289 nm)	R1 (233 nm)	R2 (301 nm)
28	0.28822	0.00692	-0.10245	0.16225
33	0.28042	0.00892	-0.09754	0.15303
38	0.27014	0.01125	-0.09181	0.14275
43	0.25664	0.01355	-0.08305	0.13104
48	0.23975	0.01374	-0.07223	0.12023
53	0.22057	0.01633	-0.06617	0.10662
58	0.19654	0.01908	-0.06288	0.09526
63	0.16436	0.01961	-0.053	0.07939
65	0.14461	0.01903		
68	0.11277	0.01701	-0.04122	0.05184
69	0.11819	0.01613		

Tab. 5.5.9. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **3**, S,S-**4**, **5**, **6**, **8**, **60**, **61** in ZLI-1695 bei 80°C. Als Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ wird der Betrag $\Delta\varepsilon_{max1} - \Delta\varepsilon_{max2}$ angegeben.

Verbindung	ε_{max} / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max1}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max2}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}
R,*R*-**3**	244435 (43011 cm^{-1}) 23373 (37175 cm^{-1})	-114.9 (42735 cm^{-1})	160.7 (45045 cm^{-1})	275.3
S,*S*-**4**	240760 (42918 cm^{-1}) 213942 (44843 cm^{-1}) 23619 (37383 cm^{-1})	153.6 (42194 cm^{-1})	-207.5 (45045 cm^{-1})	361.1
R,*R*-**5**	228547 (43011 cm^{-1}) 23156 (37244 cm^{-1})	-123.4 (42918 cm^{-1})	163.5 (45147 cm^{-1})	286.9
R-**1**	96048 (44150 cm^{-1}) 4811 (36232 cm^{-1})			
R,*R*-**6**	190356 (43860 cm^{-1}) 24268 (34965 cm^{-1})	-590.9 (42918 cm^{-1})	395.3 (44150 cm^{-1})	986.2
R,*R*-**8**	207100 (44053 cm^{-1}) 25876 (34965 cm^{-1})	-617.1 (43011 cm^{-1})	398.7 (44248 cm^{-1})	1015.8
R,*R*-**60**	222595 (43011 cm^{-1}) 23251 (37175 cm^{-1})	-108.5 (42827 cm^{-1})	150.7 (45147 cm^{-1})	259.2
R,*R*-**61**	196608 (44053 cm^{-1}) 24947 (34965 cm^{-1})	-499.8 (42918 cm^{-1})	357.7 (44248 cm^{-1})	857.5

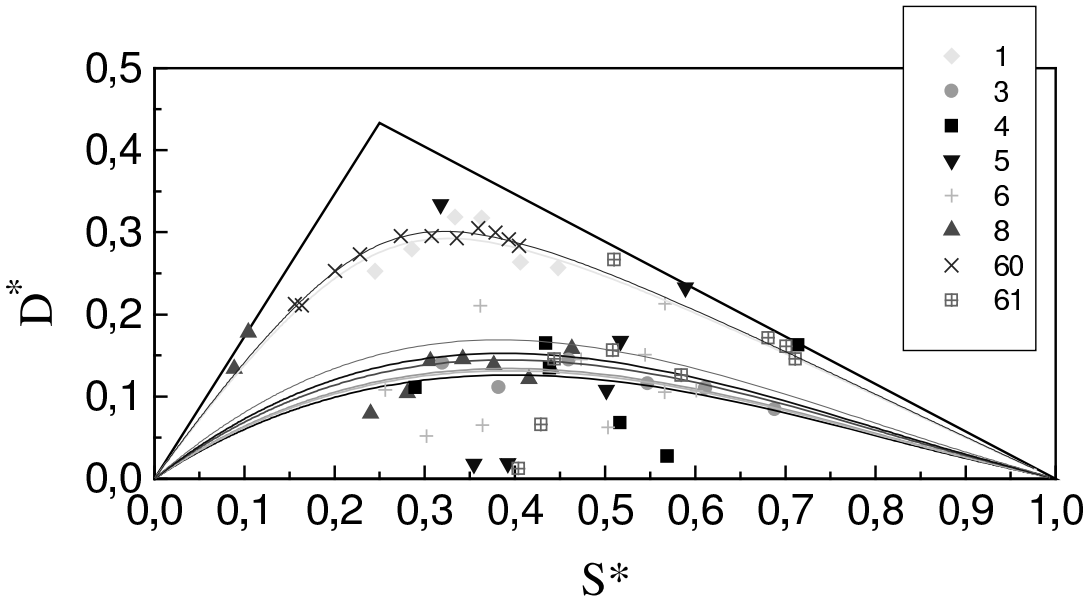


Abb. 5.5.9. Ordnungsparameter und Deltakurven nach Luckhurst für die Verbindungen **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **8**, **60**, **61** in ZLI-1695.

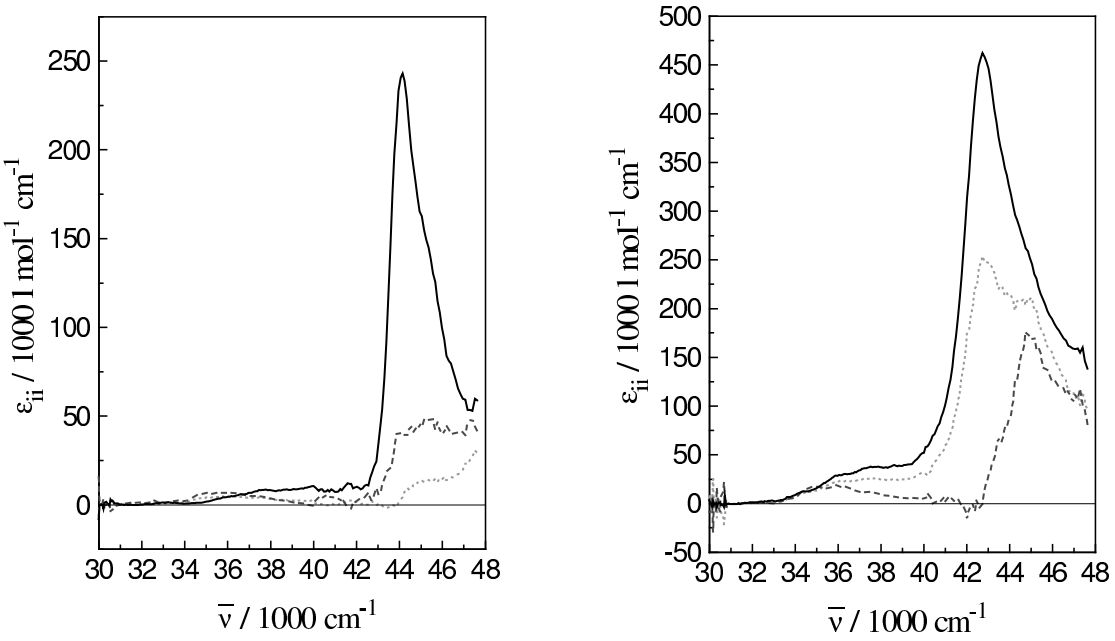


Abb. 5.5.10. ε_{11} (·····), ε_{22} (----), ε_{33} (——) von **1** (links) und **4** (rechts).

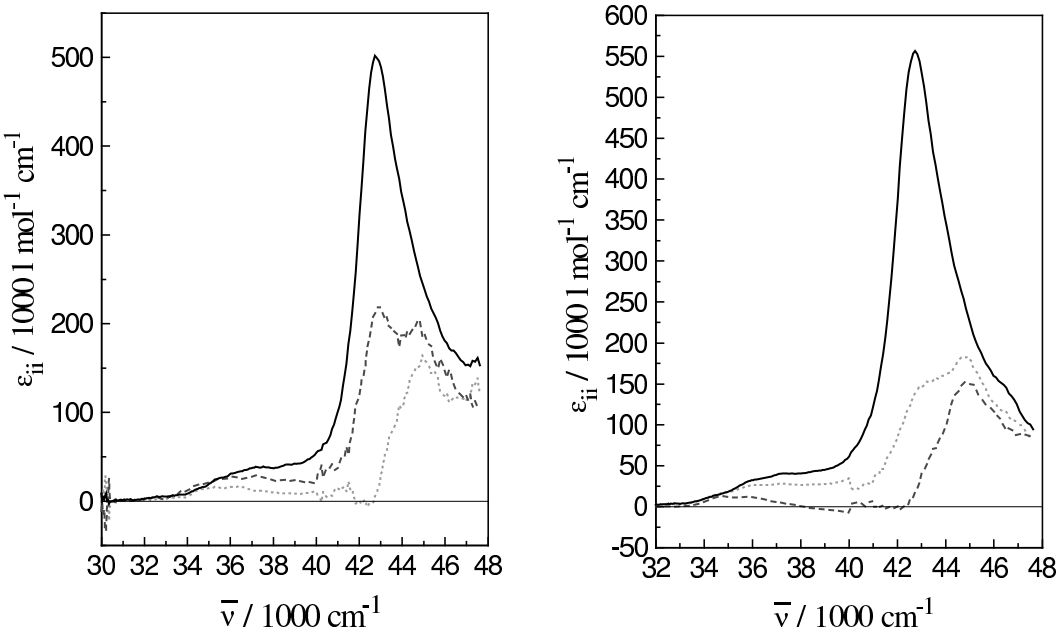


Abb. 5.5.11. ε_{11} (·····), ε_{22} (----), ε_{33} (——) von **3** (links) und **5** (rechts).

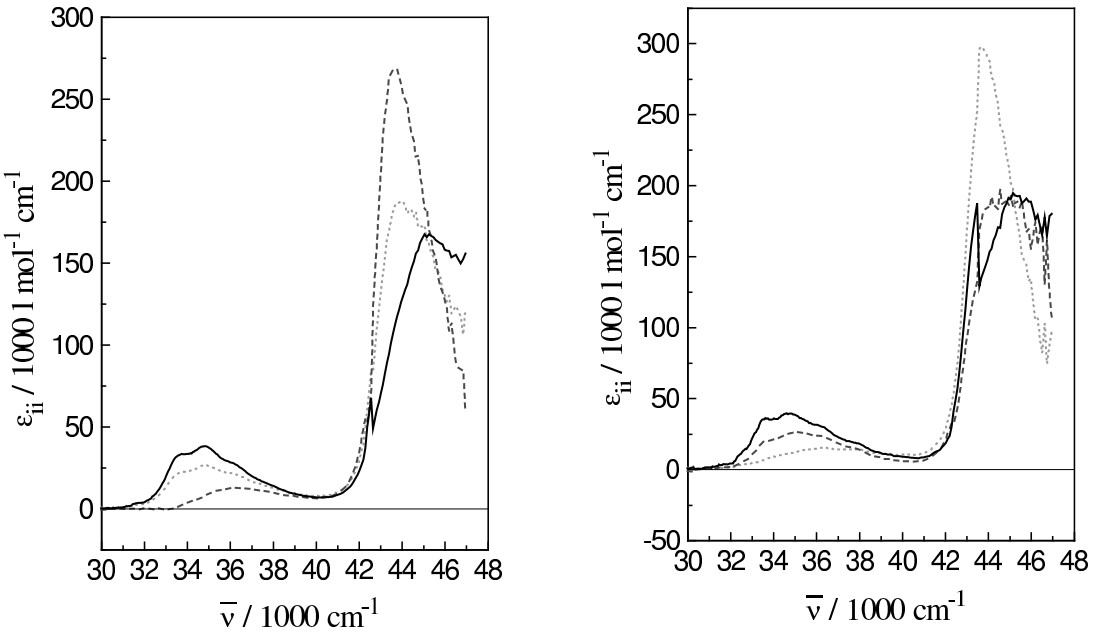


Abb. 5.5.12. ε_{11} (·····), ε_{22} (----), ε_{33} (——) von **6** (links) und **8** (rechts).

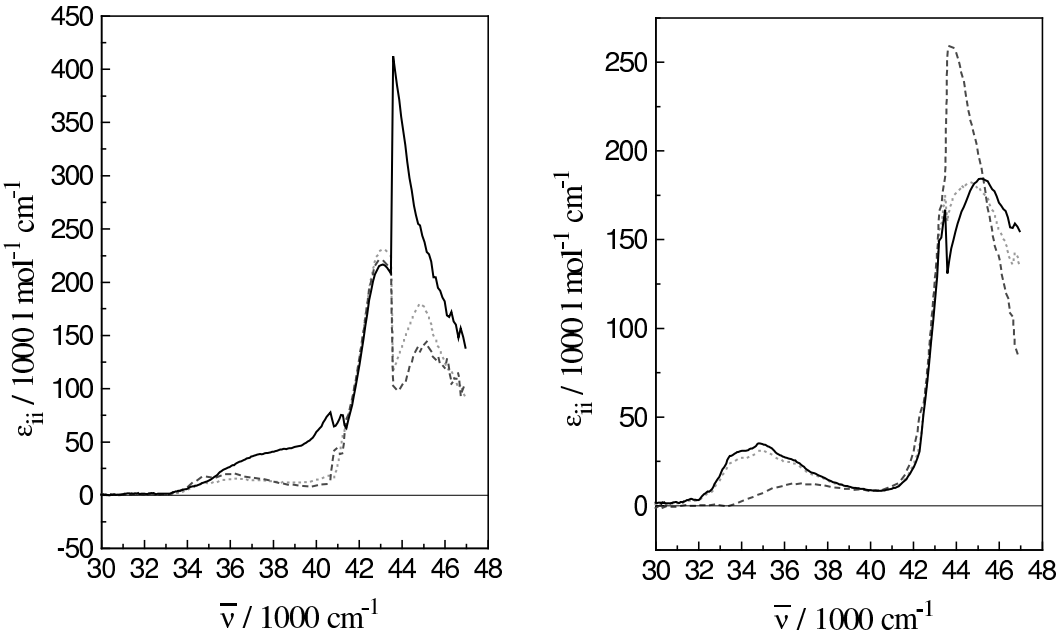


Abb. 5.5.13. ε_{11} (·····), ε_{22} (----), ε_{33} (——) von **60** (links) und **61** (rechts).

ACD-Spektren in ZLI-1695

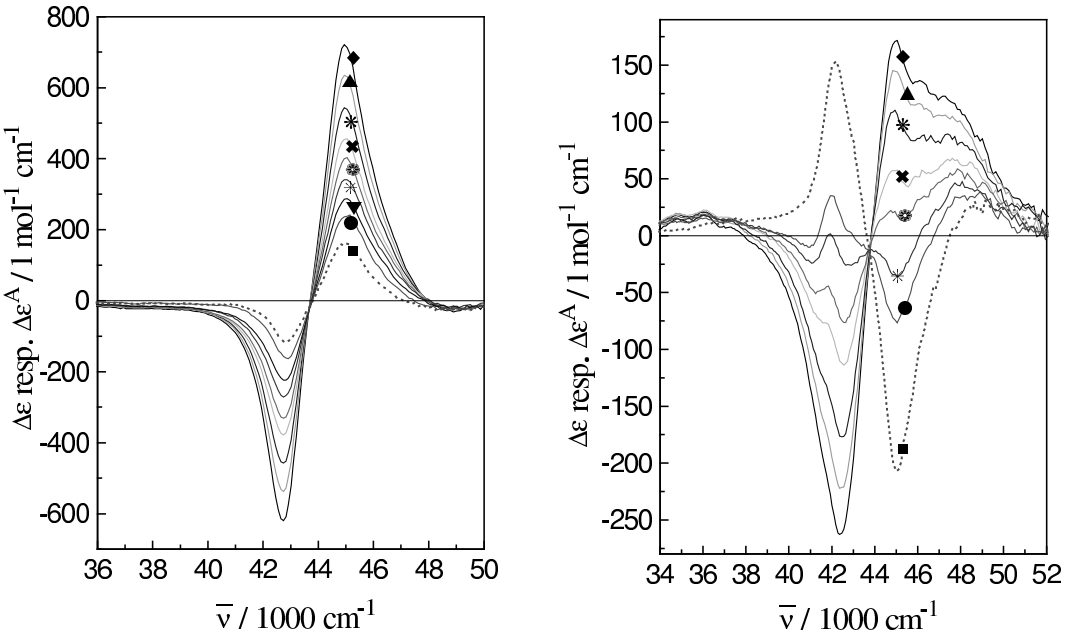


Abb. 5.5.14. CD-Spektrum (.....) bei 80°C (■) und ACD-Spektren (—) links von *R,R*-**3** und rechts von *S,S*-**4** bei 28°C (◆), 38°C (▲), 48°C (✱), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳), 70.5°C (▼), 71°C (●) in ZLI-1695.

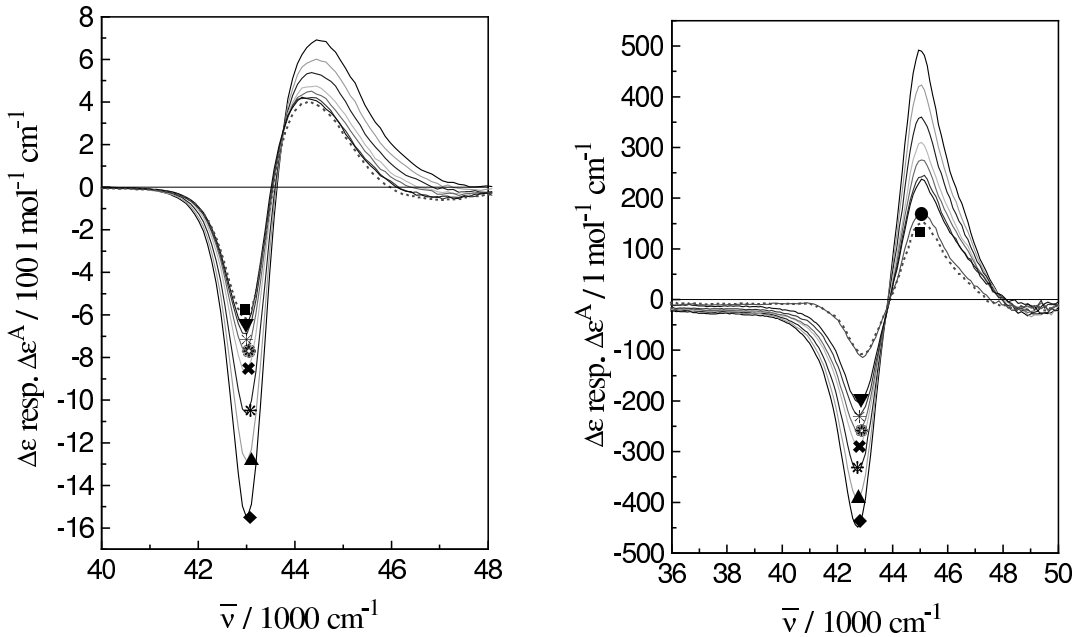


Abb. 5.5.15. CD-Spektrum (.....) bei 80°C (■) und ACD-Spektren (—) links von *R,R*-**8** und rechts von **60** bei 28°C (◆), 38°C (▲), 48°C (✱), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳), 70 °C (▼), 72°C (●) in ZLI-1695.

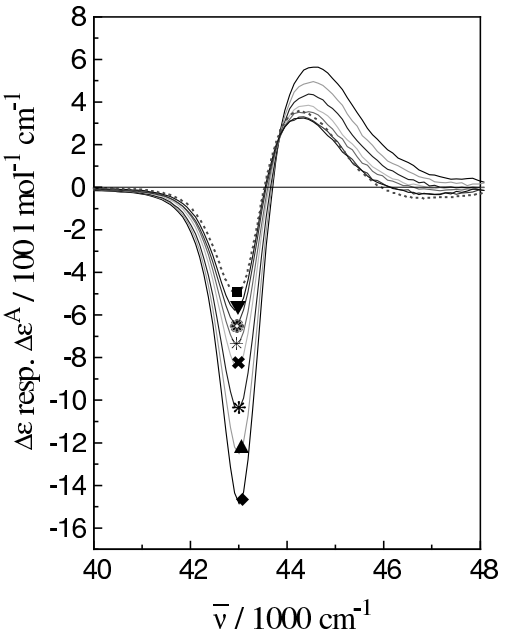


Abb. 5.5.16. CD-Spektrum (.....) bei 80°C (■) und ACD-Spektren (—) von *R,R*-**61** bei 28°C (◆), 38°C (▲), 48°C (✻), 58°C (✖), 63°C (❁), 68°C (✳), 70 °C (▼) in ZLI-1695.

Tab. 5.5.10. Maxima der ACD-Werte und der isotropen Werte bei 80°C von **3** in ZLI-1695. Als Amplitude ΔΔε wird der Betrag $\Delta\varepsilon_{max1}$-$\Delta\varepsilon_{max2}$ angegeben.

Temperatur / °C	$\Delta\varepsilon_{max1}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max2}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	ΔΔε / l mol^{-1} cm^{-1}
28	-619.8 (42735 cm^{-1})	721.2 (44944 cm^{-1})	1341.0
38	-538.1 (42735 cm^{-1})	634.7 (44944 cm^{-1})	1172.8
48	-457.7 (42735 cm^{-1})	543.6 (44944 cm^{-1})	1001.3
58	-377.3 (42735 cm^{-1})	455.8 (45045 cm^{-1})	833.1
63	-331.0 (42735 cm^{-1})	403.3 (45045 cm^{-1})	734.3
68	-271.6 (42735 cm^{-1})	340.9 (44944 cm^{-1})	612.5
70.5	-223.9 (42735 cm^{-1})	287.3 (45045 cm^{-1})	511.2
71	-162.9 (42918 cm^{-1})	241.4 (45147 cm^{-1})	404.3
80	-114.6 (42735 cm^{-1})	160.7 (45045 cm^{-1})	275.3

Tab. 5.5.11. Maxima der ACD-Werte und der isotropen Werte von bei 80°C S,S-**4** in ZLI-1695. Als Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ wird der Betrag $\Delta\varepsilon_{max1}$-$\Delta\varepsilon_{max2}$ angegeben.

Temperatur / °C	$\Delta\varepsilon_{max1}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max2}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}
28	-262.7 (42373 cm^{-1})	171.6 (45045 cm^{-1})	434.3
38	-222.1 (42373 cm^{-1})	145.0 (44843 cm^{-1})	367.1
48	-176.9 (42463 cm^{-1})	110.2 (44944 cm^{-1})	287.1
58	-113.7 (42553 cm^{-1})	57.6 (45045 cm^{-1})	171.3
63	-76.4 (42553 cm^{-1})	22.2 (44743 cm^{-1})	98.6
68	1.64 (41929 cm^{-1}) -26.0 (42918 cm^{-1})	-36.5 (45045 cm^{-1})	38.1
71	35.3 (42017 cm^{-1})	-76.5 (45045 cm^{-1})	111.8
80	153.6 (42194 cm^{-1})	-207.5 (45045 cm^{-1})	361.1

Tab. 5.5.12. Maxima der ACD-Werte und der isotropen Werte bei 80°C von **8** in ZLI-1695. Als Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ wird der Betrag $\Delta\varepsilon_{max1}$-$\Delta\varepsilon_{max2}$ angegeben.

Temperatur / °C	$\Delta\varepsilon_{max1}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max2}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}
28	-1555.7 (43011 cm^{-1})	692.1 (44444 cm^{-1})	2247.8
38	-1288.3 (43011 cm^{-1})	600.9 (44444 cm^{-1})	1889.2
48	-1064.5 (43011 cm^{-1})	538.3 (44346 cm^{-1})	1602.8
58	-862.7 (43011 cm^{-1})	474.7 (44444 cm^{-1})	1337.4
63	-759.5 (43011 cm^{-1})	451.0 (44346 cm^{-1})	1210.5
68	-688.4 (43011 cm^{-1})	420.3 (44346 cm^{-1})	1108.7
70	-647.6 (42918 cm^{-1})	422.5 (44150 cm^{-1})	1070.1
80	-617.1 (43011 cm^{-1})	398.7 (44248 cm^{-1})	1015.8

Tab. 5.5.13. Maxima der ACD-Werte und der isotropen Werte bei 80°C von **60** in ZLI-1695. Als Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ wird der Betrag $\Delta\varepsilon_{max1}$-$\Delta\varepsilon_{max2}$ angegeben.

Temperatur / °C	$\Delta\varepsilon_{max1}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max2}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}
28	-448.9 (42735 cm^{-1})	491.7 (44944 cm^{-1})	940.6
38	-392.6(42735 cm^{-1})	423.2 (45045 cm^{-1})	815.8
48	-338.5 (42735 cm^{-1})	359.5 (45045 cm^{-1})	698.0
58	-289.1 (42735 cm^{-1})	310.3 (45045 cm^{-1})	599.4
63	-260.1 (42735 cm^{-1})	275.1 (45045 cm^{-1})	535.2
68	-228.0 (42735 cm^{-1})	244.6 (45147 cm^{-1})	472.6
70	-201.9 (42735 cm^{-1})	237.2 (45045 cm^{-1})	439.1
72	-114.2 (42918 cm^{-1})	168.5 (44944 cm^{-1})	282.7
80	-108.5 (42827 cm^{-1})	150.7 (45147 cm^{-1})	259.2

Tab. 5.5.14. Maxima der ACD-Werte und der isotropen Werte bei 80°C von **61** in ZLI-1695. Als Amplitude $\Delta\Delta\varepsilon$ wird der Betrag $\Delta\varepsilon_{max1}$-$\Delta\varepsilon_{max2}$ angegeben.

Temperatur / °C	$\Delta\varepsilon_{max1}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\varepsilon_{max2}$ / l mol^{-1} cm^{-1}	$\Delta\Delta\varepsilon$ / l mol^{-1} cm^{-1}
28	-1485.0 (43011 cm^{-1})	563.7 (44643 cm^{-1})	2048.7
38	-1251.0 (43011 cm^{-1})	496.4 (44543 cm^{-1})	1747.4
48	-1043.0 (43011 cm^{-1})	437.3 (44346 cm^{-1})	1480.3
58	-837.9 (43011 cm^{-1})	384.8 (44444 cm^{-1})	1222.7
63	-734.1 (42918 cm^{-1})	353.6 (44444 cm^{-1})	1087.7
68	-638.5 (42918 cm^{-1})	331.1 (44346 cm^{-1})	969.6
70	-577.7 (42918 cm^{-1})	325.1 (44346 cm^{-1})	902.8
80	-499.8 (42918 cm^{-1})	357.7 (44248 cm^{-1})	857.5

UV- und CD-Spektren von 30, 58, 63 in ZLI-1695

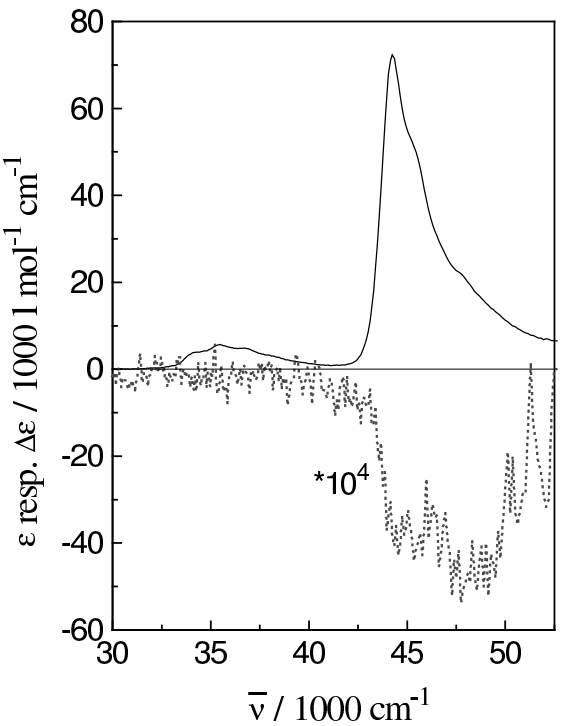


Abb. 5.5.17. UV-Spektrum (—) und CD-Spektrum (.....) von S-**30** in ZLI-1695 bei 80°C.

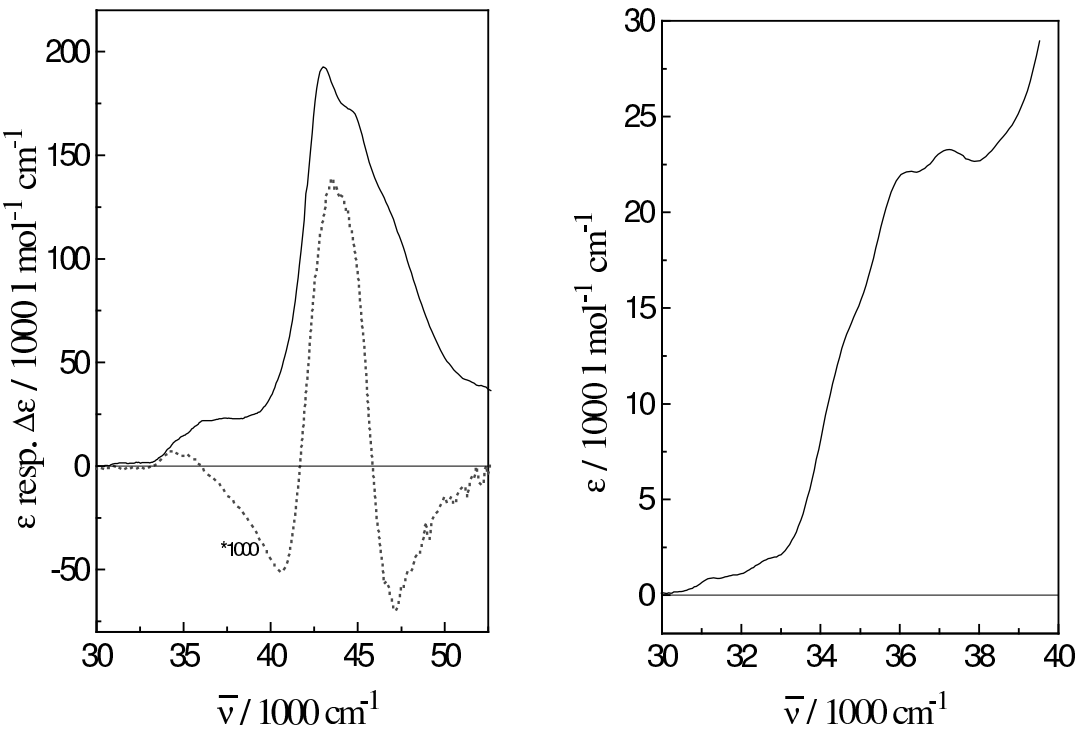


Abb. 5.5.18. UV-Spektren (—) und CD-Spektrum (.....) von **58** in ZLI-1695 bei 80°C.

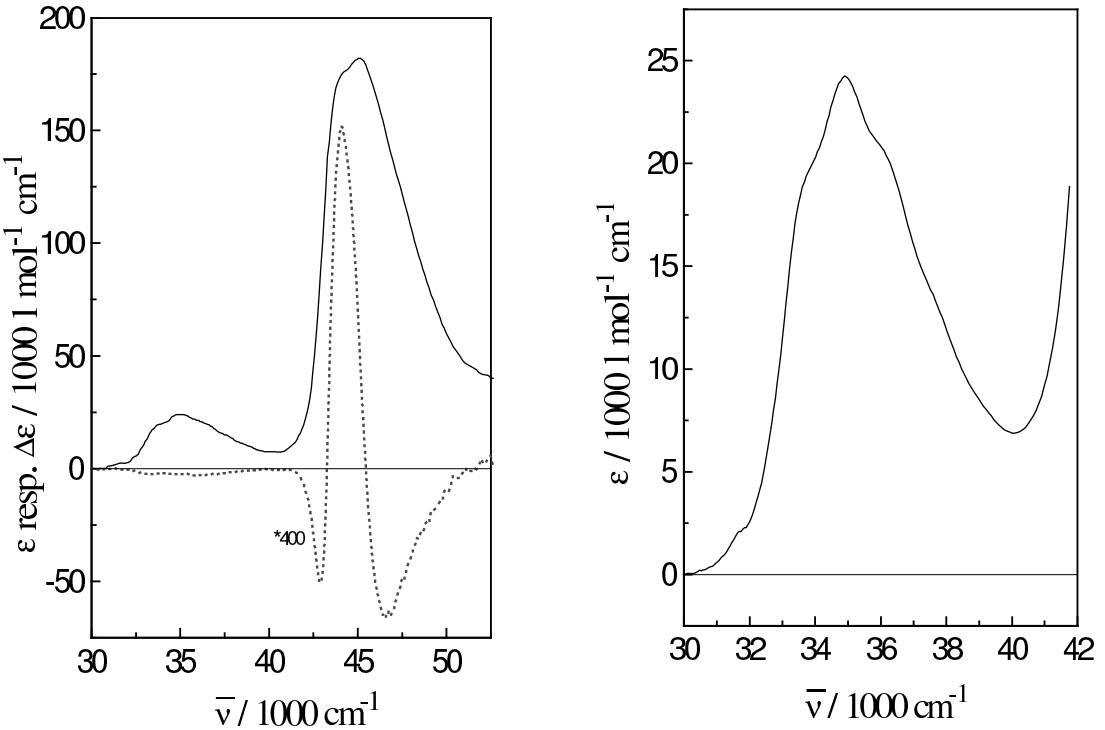


Abb. 5.5.19. UV-Spektren (—) und CD-Spektrum (.....) von **63** in ZLI-1695 bei 80°C.

Tab. 5.5.15. Spektroskopische Daten der Verbihdungen S-**30**, **58**, **63** in ZLI-1695 bei 80°C.

Verbindung	ε / l mol^{-1} cm^{-1}	Δε / l mol^{-1} cm^{-1}
S-**30**	72315 (44248 cm^{-1})	-5.4 (47733 cm^{-1})
58	192646 (43011 cm^{-1}) 23280 (37244 cm^{-1})	7.1 (34305 cm^{-1}) -51.3 (40568 cm^{-1}) 138.6 (43478 cm^{-1})

		-70.1 (47170 cm^{-1})
63	182112 (45045 cm^{-1}) 24253 (34904 cm^{-1})	-127.0 (42918 cm^{-1}) 379.5 (44053 cm^{-1}) 165.3 (46620 cm^{-1})

5.6 Berechnung von UV- und CD-Spektren mittels der Exziton-Theorie

Die Exziton-Theorie kann auf intensive π-π*-Übergänge wie z. B. dem ^1B_b-Übergang einer Naphthylgruppe angewendet werden. Daher wurden im folgenden Naphthyl-TADDOLe untersucht. Weiterhin wurde bei der Auswahl berücksichtigt, von welchen in dieser Arbeit untersuchten Naphthyl-TADDOLen Geomtrien aus Röntgenstrukturanalyse oder aus Kraftfeldrechnungen existierten. Insbesondere im Vergleich zu Kapitel 4.3 und 5.5 ergab sich, daß diese Voraussetzungen von den Verbindungen **3**, **4**, **6** erfüllt werden. Der intensive Übergang der Phenyl-TADDOLe bei ca. 52600 cm^{-1} ist meßtechnisch nur schwierig zugänglich.

Durch den Vergleich von gemessenem und berechnetem UV- und CD-Spektrum können Aussagen darüber abgeleitet werden, ob es wahrscheinlich ist, daß eine bestimmte Geometrie im Mittel in Lösung vorliegt oder nicht. Stimmen die gemessenen Spektren gut mit den berechneten Spektren überein, so ist es wahrscheinlich, daß die für die Rechnung verwendete Geometrie einer mittleren Geometrie in Lösung ähnlich ist. Um so schlechter die gemessenen Spektren mit den berechneten Spektren übereinstimmen um so weitergehender wird die mittlere Geometrie in Lösung sich von der bei der Rechnung verwendeten Geometrie unterscheiden. Dabei ist stets zu berücksichtigen, inwiefern das Molekül überhaupt für eine Rechnung nach der Exziton-Theorie geeignet ist (vgl. Kapitel 3).

Bei den hier vorliegenden Rechnungen ist eine gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Spektren bei der Verwendung der Geometrien von Konformer 9 aus MM2-Rechnungen von **3** und dem Konformer 1 von **6** aus MM2-Rechnungen sowie der Röntgenstruktur von **6** zu beobachten. Daher wurde für die Geometrie der Röntgenstruktur von **6** und für die Geometrie des Konformers 9 von **3** auch der Anisotropiegrad berechnet und in Kapitel 6 mit dem gemessenem verglichen, um einen Hinweis über die Orientierung der Hauptachsen des Ordnungstensors zu erhalten.

Es fällt auf, daß insbesondere die Verwendung der Geometrien der Röntgenstrukturen von **3** und **4** in gleicher Weise zu großen Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Spektren führt.

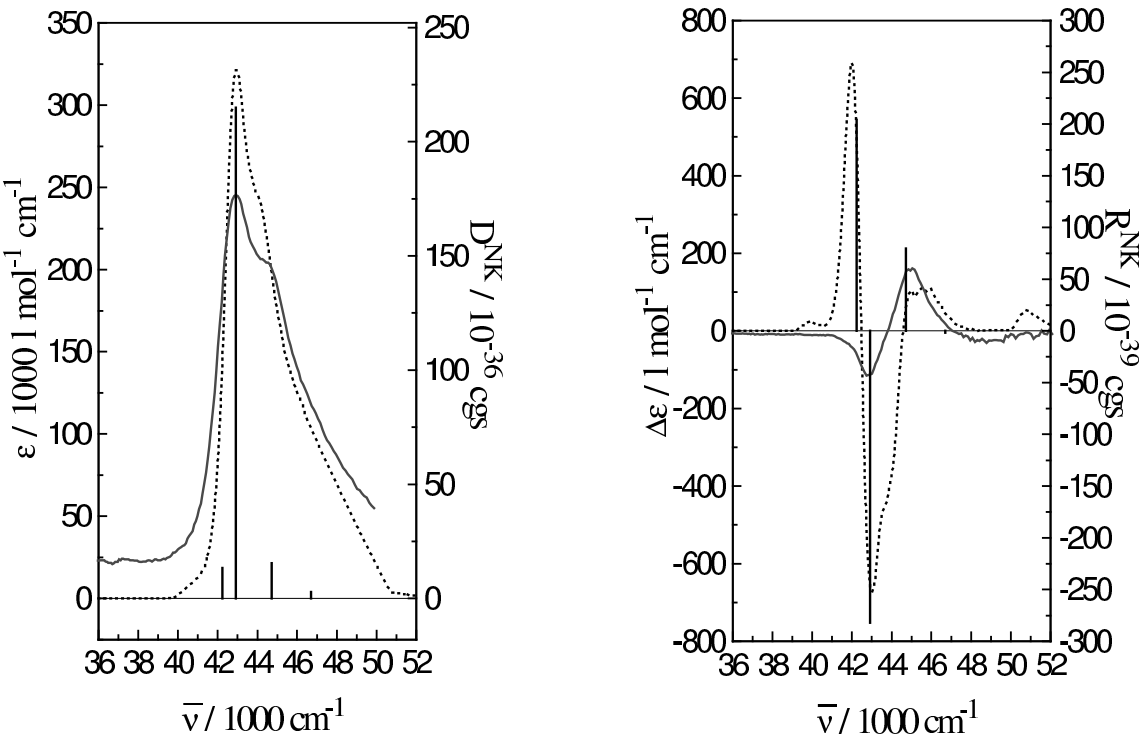


Abb. 5.6.1. Berechnetes UV-Spektrum, CD-Spektrum (.....) für Verbindung **3** und die zugehörigen Dipolstärken und Rotationsstärken der 4 Exziton-Übergänge. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet. Es wurde die Geometrie der Röntgenstruktur verwendet.

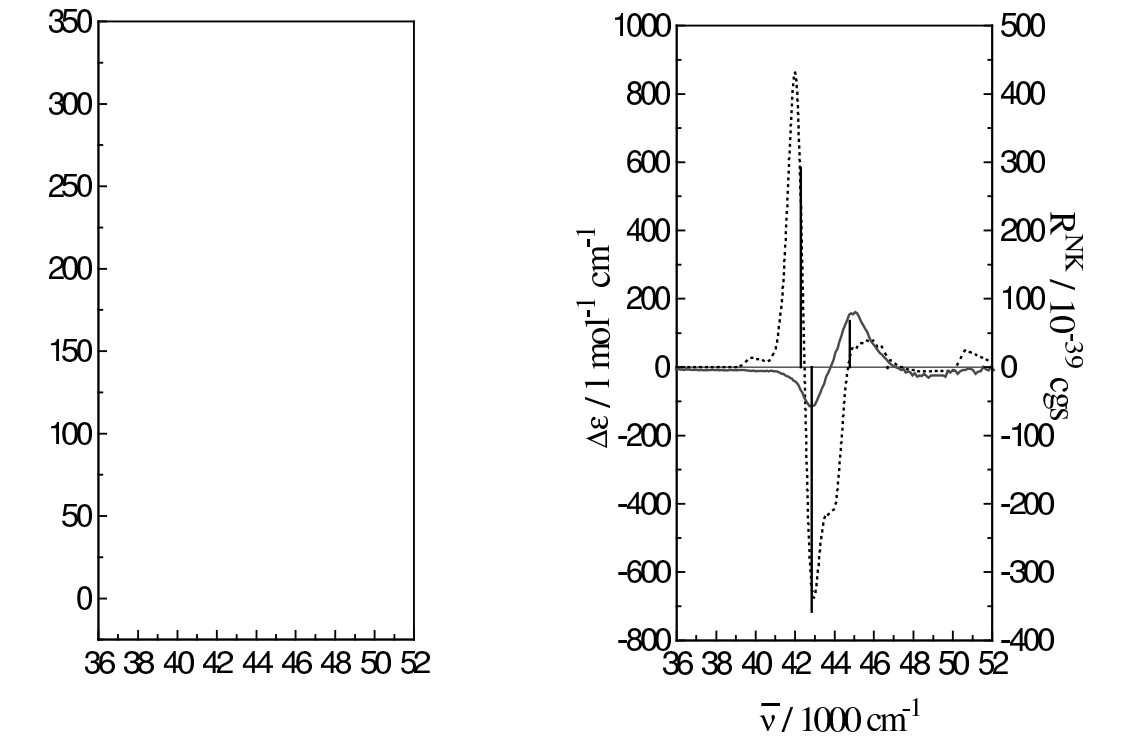


Abb. 5.6.2. Berechnetes UV-Spektrum, CD-Spektrum (.....) für Verbindung **3** und die zugehörigen Dipolstärken und Rotationsstärken der 4 Exziton-Übergänge. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet. Es wurde die Geometrie des Konformers 1 aus MM2-Rechnugen verwendet.

Die als Vergleich dargestellten, gemessenen Spektren wurden stets bei 80°C in ZLI-1695 aufgenommen

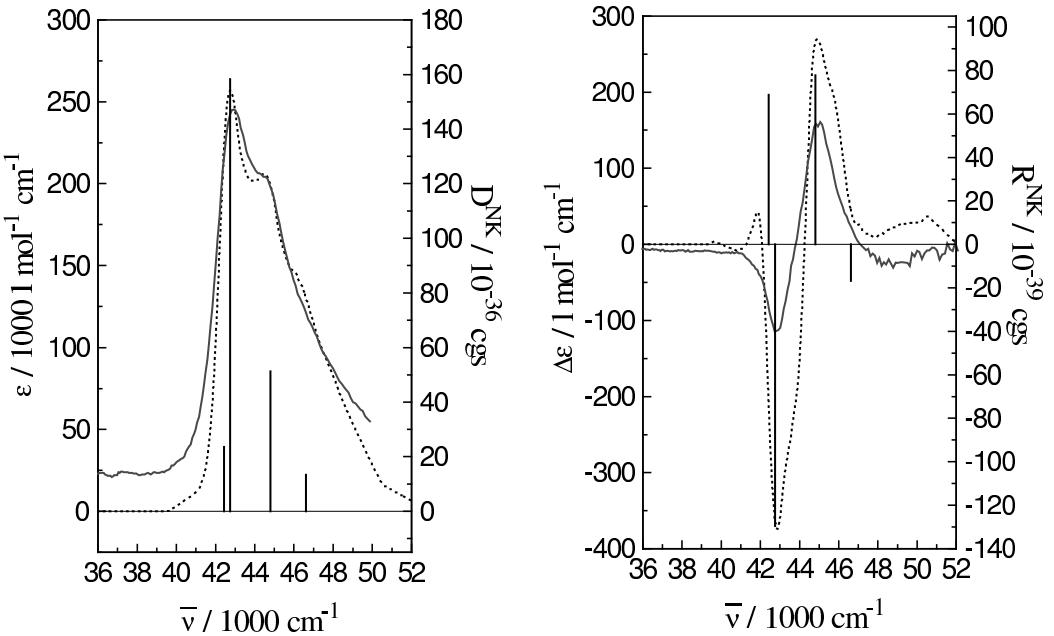


Abb. 5.6.3. Berechnetes UV-Spektrum, CD-Spektrum (.....) für Verbindung **3** und die zugehörigen Dipolstärken und Rotationsstärken der 4 Exziton-Übergänge. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet. Es wurde die Geometrie des Konformers 9 aus MM2-Rechnugen verwendet.

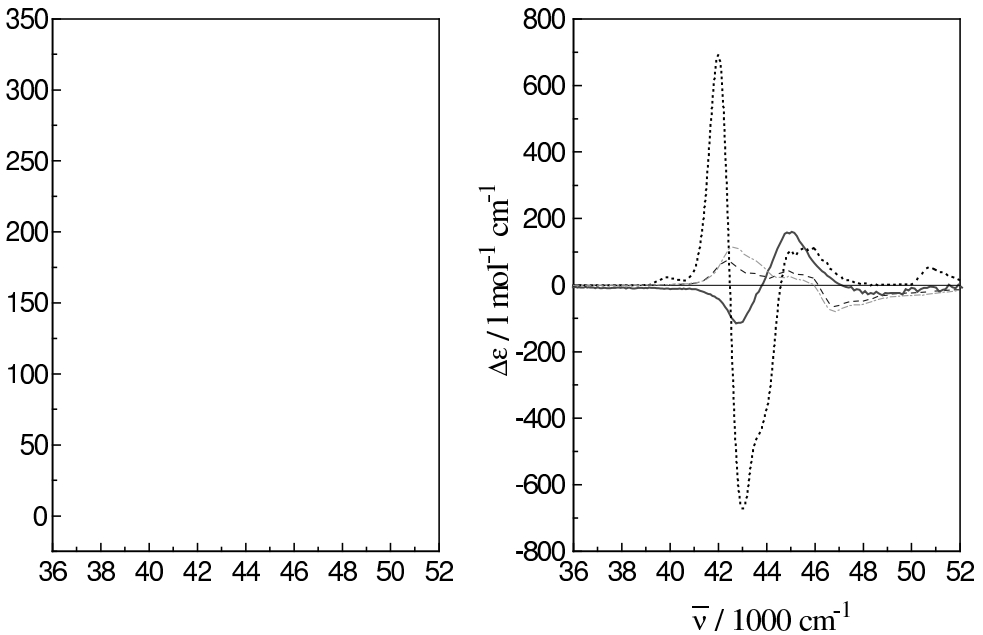


Abb. 5.6.4. Es ist das für 16 Konformere (MM2-Rechnugen) gemittelte (**-----**) und nach Boltzmann bei 25°C gewichtete UV- und CD-Spektrum (-.-.-.) für Verbindung **3** dargestellt. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet sowie das berechnete UV- und CD-Spektrum (.....) unter Verwendung der Geometrie der Röntgenstruktur.

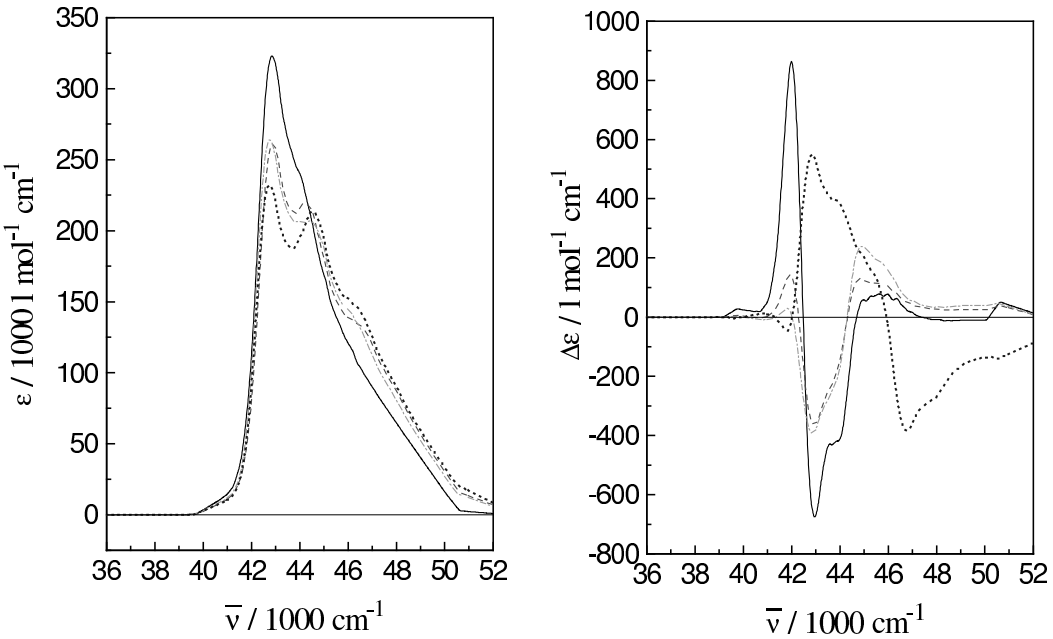


Abb. 5.6.5. UV- und CD-Spektren von Verbindung **3**. Es wurden die Geometrien der Konformere 1 (—), 2 (----), 3 (-.-.-.) und 4 (····) aus MM2-Rechnungen verwendet.

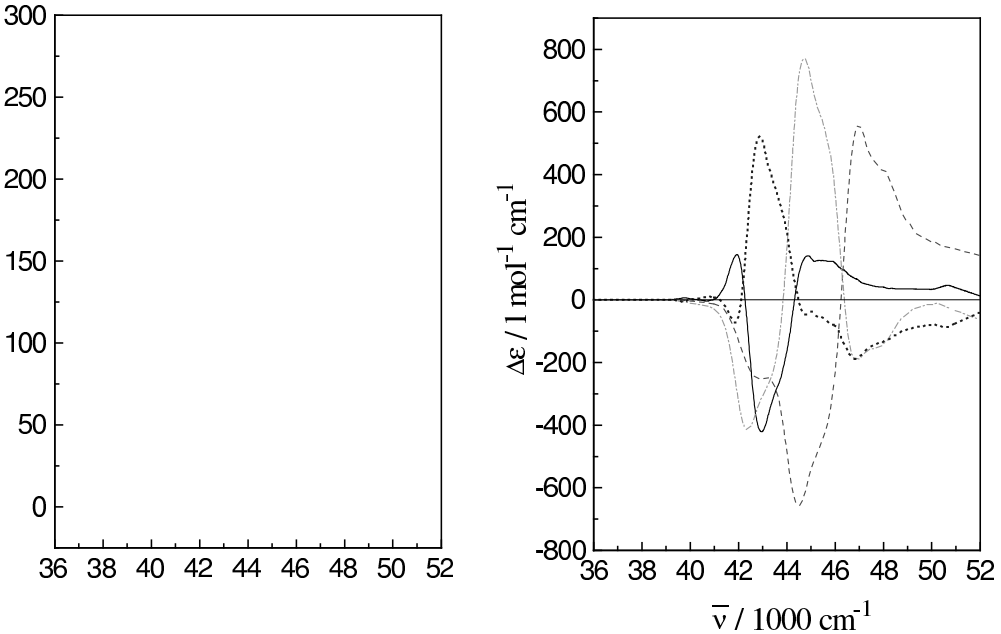


Abb. 5.6.6. UV- und CD-Spektren von Verbindung **3**. Es wurden die Geometrien der Konformere 5 (—), 6 (----), 7 (-.-.-.) und 8 (····) aus MM2-Rechnungen verwendet.

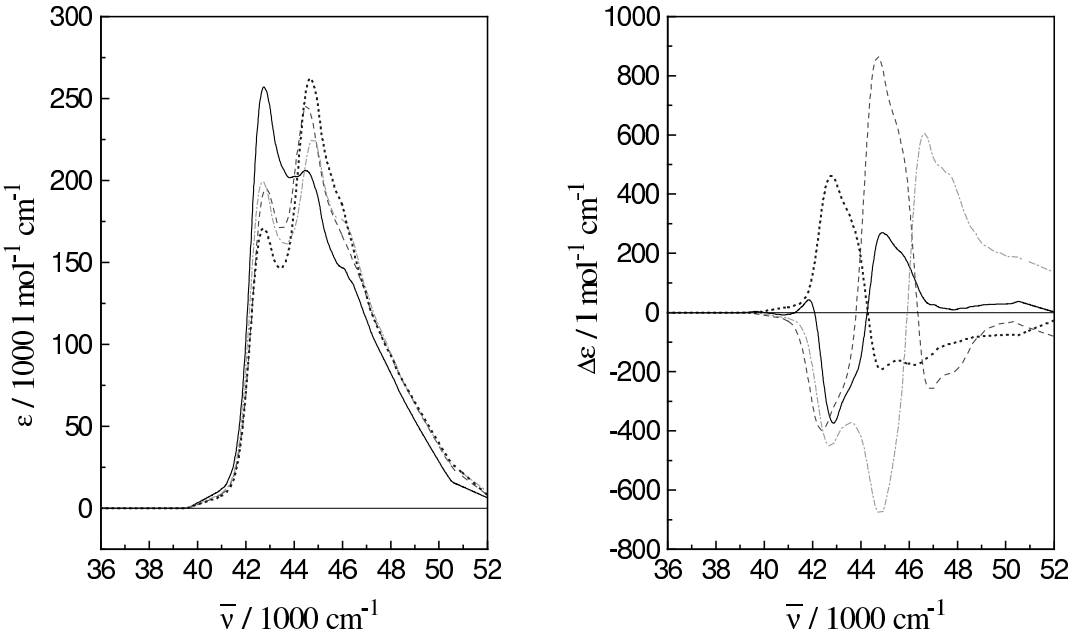


Abb. 5.6.7. UV- und CD-Spektren von Verbindung **3**. Es wurden die Geometrien der Konformere 9 (—), 10 (----), 11 (-.-.-.) und 12 (····) aus MM2-Rechnungen verwendet.

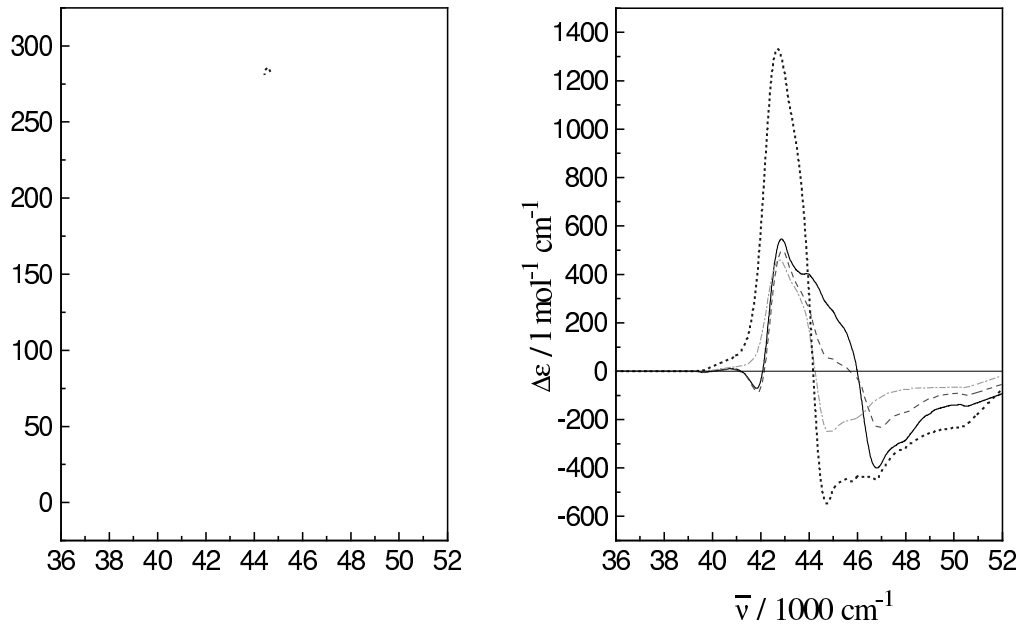


Abb. 5.6.8. UV- und CD-Spektren von Verbindung **3**. Es wurden die Geometrien der Konformere 13 (—), 14 (----), 15 (-.-.-.) und 16 (····) aus MM2-Rechnungen verwendet.

Tab. 5.6.1. Dipolstärken und Rotationsstärken der berechneten UV- und CD-Spektren von Verbindung **3** unter Verwendung der Geometrien der Konformere 1-11.

Geometrie	Wellenzahl / cm^{-1}	Dipolstärke / 10^{-36} cgs	Rotationsstärke / 10^{-40} cgs
1	42293	29,03	2915
1	42841	203,3	-3580
1	44773	13,84	677,2
1	46692	0,3610	-11,65
2	42307	14,49	648,1
2	42857	170,2	-1193
2	44669	43,06	558,5
2	46766	18,72	-13,55
3	42433	19,05	648,3
3	42751	167,5	-1298
3	44810	48,09	736,5
3	46606	11,89	-86,58
4	42411	11,70	-927,3
4	42729	151,1	1795
4	44744	64,78	-43,38
4	46716	18,88	-824,7
5	42283	10,11	631,2
5	42882	177,6	-1278
5	44656	39,86	633,3
5	46780	18,92	13,077
6	42323	0,4148	-182,9
6	42862	136,9	-245,9
6	44523	60,38	-926,7
6	46891	48,82	1356
7	42399	16,01	-824,2
7	42823	128,1	55,62
7	44660	92,18	1651
7	46719	10,21	-882,4
8	42404	17,67	-870,7
8	42770	99,00	1703
8	44562	101,2	-539,8
8	46864	28,65	-292,1
9	42427	23,57	686,8
9	42750	158,4	-1296
9	44811	51,21	777,7
9	46612	13,36	-168,4
10	42388	20,65	-762,4
10	42827	115,8	4,809
10	44645	95,03	1816
10	46740	15,06	-1058
11	42561	0,4622	88,68
11	42671	137,8	-858,4
11	44855	90,07	-884,0
11	46514	18,13	1654

Tab. 5.6.2. Dipolstärken und Rotationsstärken der berechneten UV- und CD-Spektren von Verbindung **3** unter Verwendung der Geometrien der Konformere 11-16 und der Röntgenstruktur.

Geometrie	Wellenzahl / cm^{-1}	Dipolstärke / 10^{-36} cgs	Rotationsstärke / 10^{-40} cgs
12	42477	12,72	-303,9
12	42713	104,4	1128
12	44727	122,3	-708,9
12	46684	7,039	-115,2
13	42368	9,555	-844,5
13	42751	150,7	1691
13	44735	64,96	37,46
13	46745	21,31	-884,1
14	42364	17,24	-755,2
14	42794	93,60	1537
14	44540	102.0	-342,9
14	46902	33,69	-438,5
15	42473	12,08	-296,6
15	42708	107,9	1120
15	44745	122,1	-813,4
15	46674	4,367	-10,01
16	42431	31,40	360,2
16	42711	59,78	2102
16	44588	149,7	-2076
16	46870	5,603	-386,1
Röntgen-struktur	42249	13,41	2038
Röntgen-struktur	42927	214,9	-2819
Röntgen-struktur	44726	15,41	796,9
Röntgen-struktur	46699	2,785	-16,37

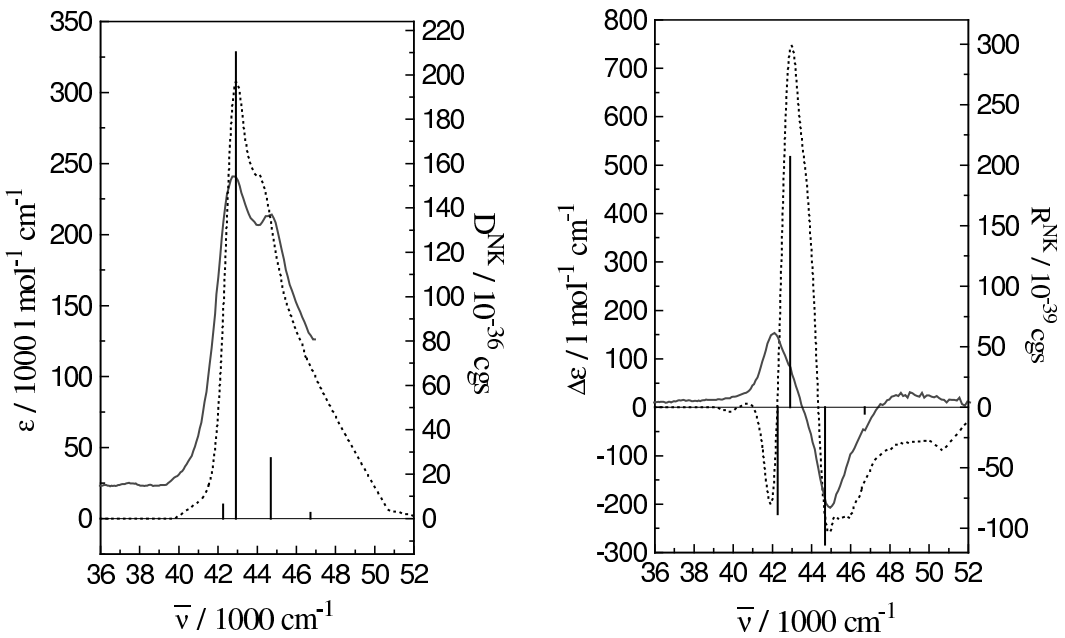


Abb. 5.6.9. Berechnetes UV-Spektrum, CD-Spektrum (.....) für Verbindung S,S-**4** und die zugehörigen Dipolstärken und Rotationsstärken der 4 Exziton-Übergänge. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet. Es wurde die Geometrie der Röntgenstruktur verwendet.

Tab. 5.6.3. Dipolstärken und Rotationsstärken der berechneten UV- und CD-Spektren von Verbindung S,S-**4** unter Verwendung der Geometrie der Röntgenstruktur.

Geometrie	Wellenzahl / cm^{-1}	Dipolstärke / 10^{-36} cgs	Rotationsstärke / 10^{-40} cgs
Röntgen-struktur	42266	6,370	-882,0
Röntgen-struktur	42915	210,2	2067
Röntgen-struktur	44694	27,36	-1133
Röntgen-struktur	46725	2,599	-51,69

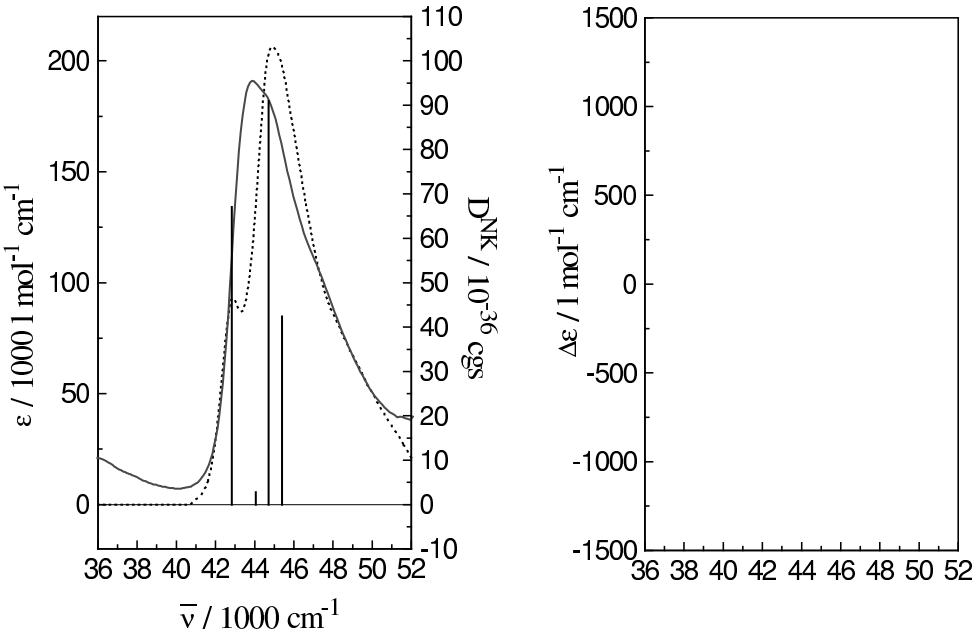


Abb. 5.6.10. Berechnetes UV-Spektrum, CD-Spektrum (.....) für Verbindung **6** und die zugehörigen Dipolstärken und Rotationsstärken der 4 Exziton-Übergänge. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet. Es wurde die Geometrie der Röntgenstruktur verwendet.

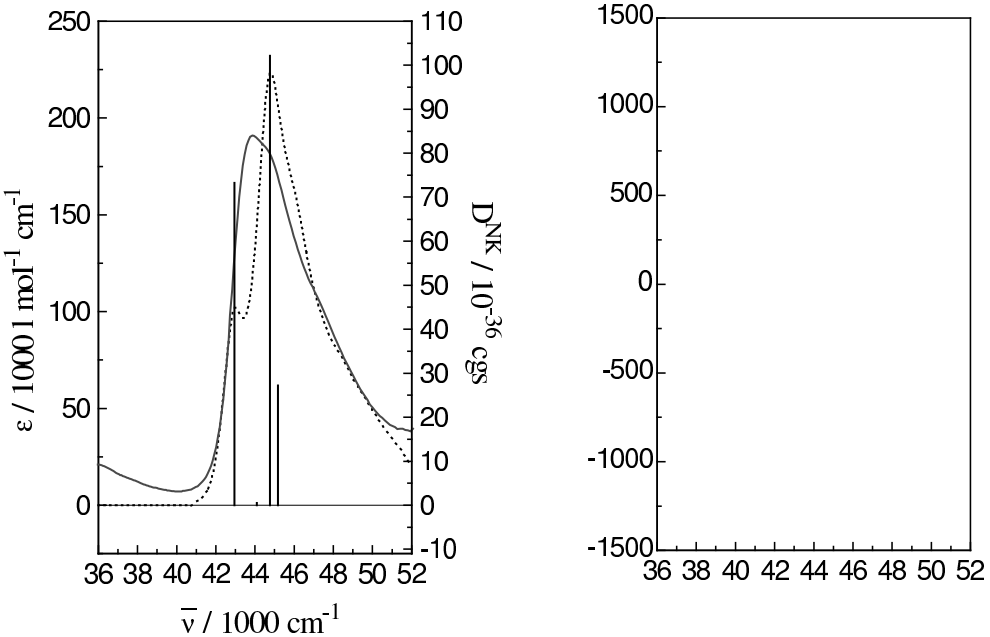


Abb. 5.6.11. Berechnetes UV-Spektrum, CD-Spektrum (.....) für Verbindung **6** und die zugehörigen Dipolstärken und Rotationsstärken der 4 Exziton-Übergänge. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet. Es wurde die Geometrie des Konformers 1 aus MM2-Rechnugen verwendet.

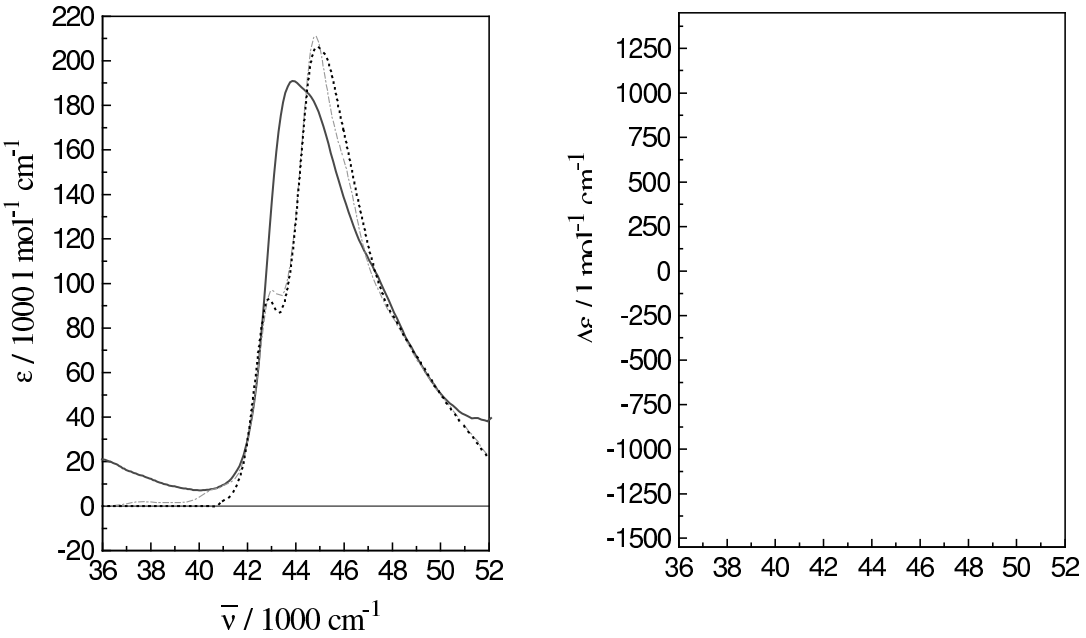


Abb. 5.6.12. Es ist das für 4 Konformere nach Boltzmann bei 80°C gewichtete UV- und CD-Spektrum (-.-.-.) für Verbindung **6** dargestellt. Als Vergleich ist das gemessene UV- und CD-Spektrum (—) abgebildet sowie das berechnete UV- und CD-Spektrum (.....) unter Verwendung der Geometrie der Röntgenstruktur.

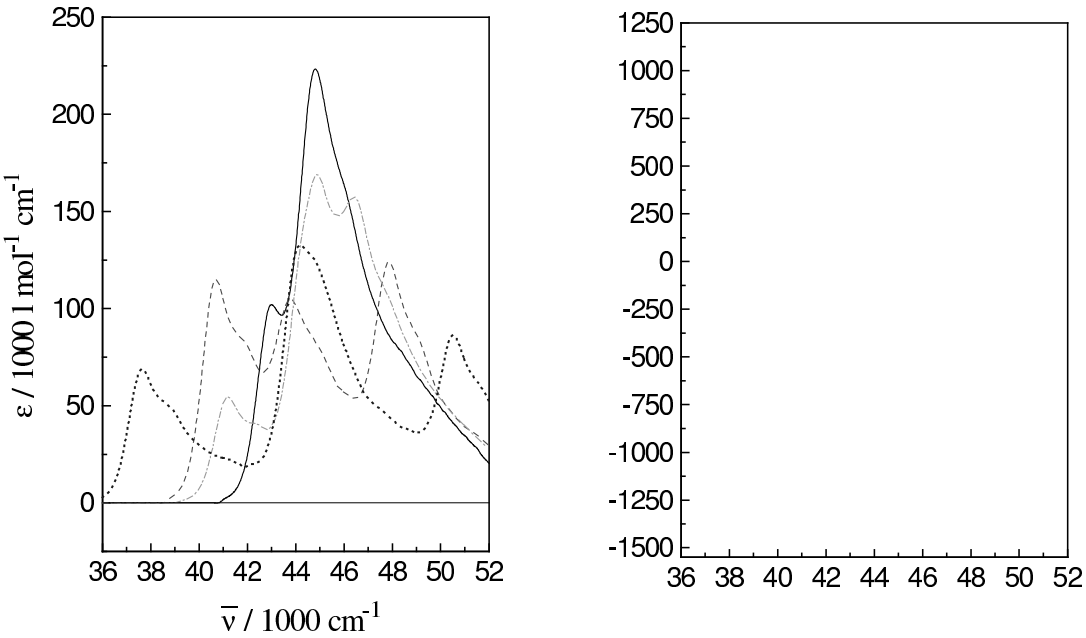


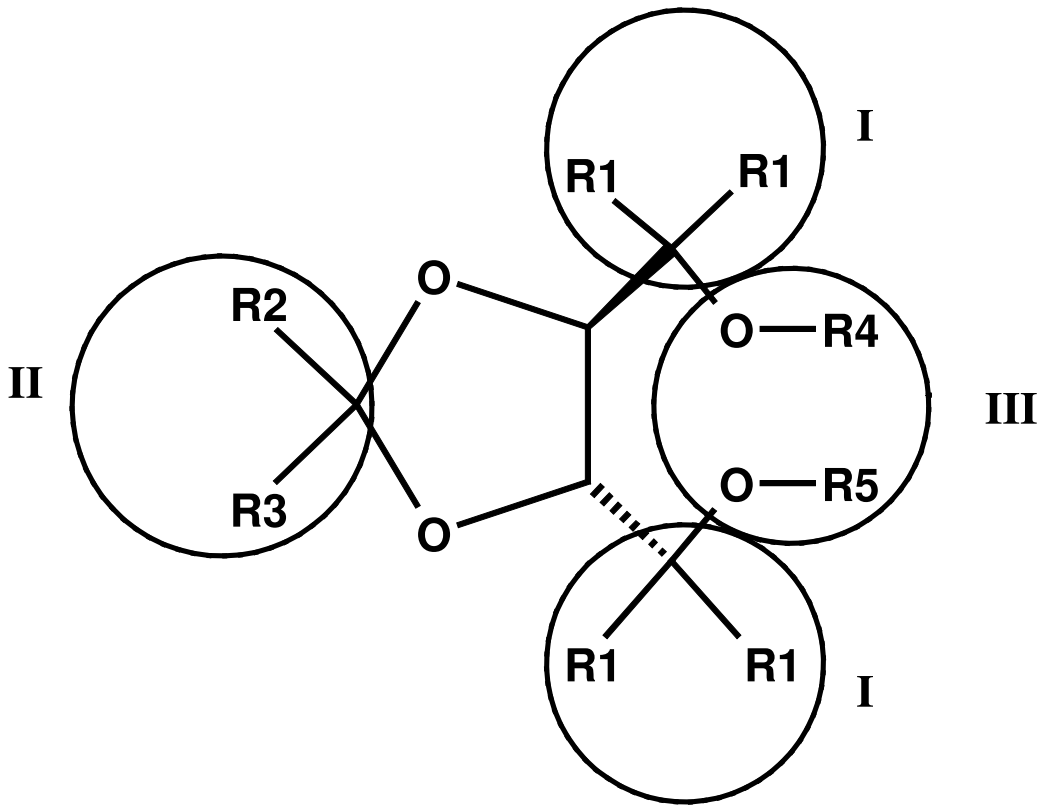
Abb. 5.6.13. UV- und CD-Spektren von Verbindung **6**. Es wurden die Geometrien der Konformere 1 (—), 2 (----), 3 (-.-.-.) und 4 (·····) aus MM2-Rechnungen verwendet.

Tab. 5.6.4. Dipolstärken und Rotationsstärken der berechneten UV- und CD-Spektren von Verbindung **6** unter Verwendung der Geometrien der Konformere 1-4 und der Röntgenstruktur.

Geometrie	Wellenzahl / cm^{-1}	Dipolstärke / 10^{-36} cgs	Rotationsstärke / 10^{-40} cgs
1	42949	73,28	-2882
1	44094	0,5269	155,6
1	44770	102,1	5056
1	45187	27,19	-2328
2	40686	90.98	821.0
2	43794	46.89	-1425
2	44624	2.950	-96.00
2	47895	62.30	700.0
3	41181	42.62	1008
3	44245	56.54	213.5
3	44939	63.34	-1241
3	46635	40.62	20.10
4	37631	58.89	681.3
4	44036	77.44	-1731
4	44788	25.45	835.5
4	50545	41.34	214.4
Röntgen-struktur	42839	67,01	-2785
Röntgen-struktur	44059	2,752	-65,91
Röntgen-struktur	44707	90,94	4587
Röntgen-struktur	45396	42,39	-1736

6. Diskussion

6.1 Empirische Regeln zur Vorhersage des Absolutwertes und des Vorzeichens der HTP von TADDOLen

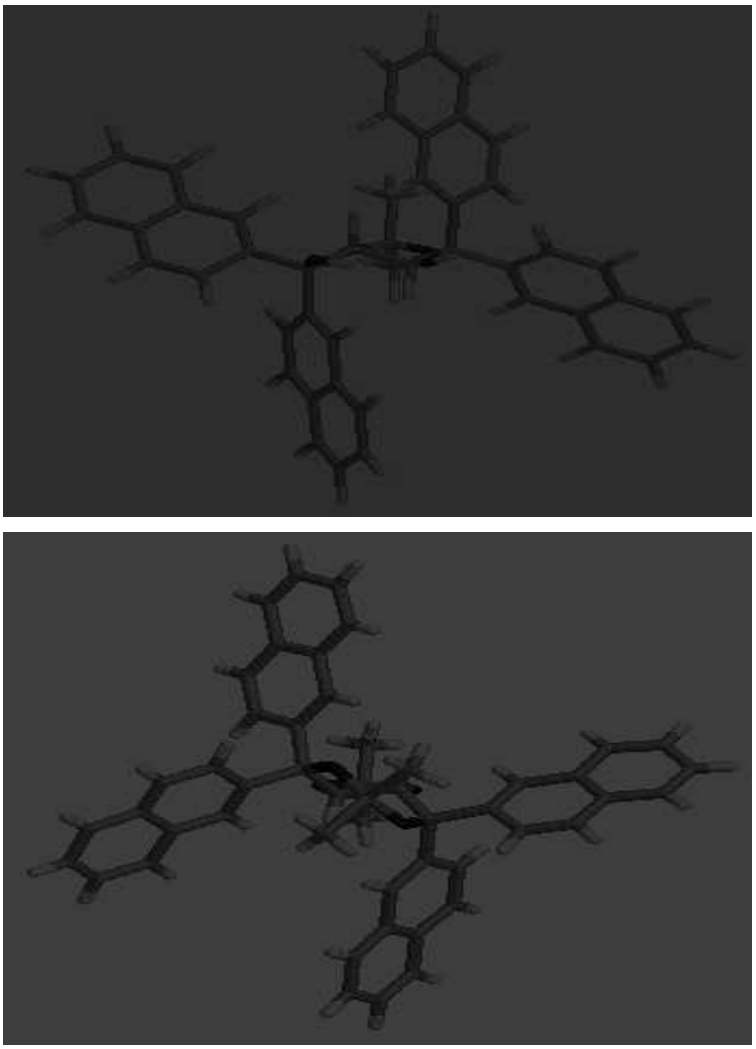


Schematische Darstellung eines TADDOLs und Einteilung des TADDOLs in verschiedene Sektoren.

Regel zur Vorhersage des Vorzeichens der HTP von TADDOLen:

1) Alle hier untersuchten TADDOLe induzieren bei einer R,R-Konfiguration eine Rechtshelix.

2) Diese Regel führt zu einer vergleichbaren Vorhersage für das Vorzeichen der HTP analog zum λ,δ-Konzept von Seebach für die Vorhersage des Vorzeichens bei der asymmetrischen Synthese.



λ-Struktur δ- Struktur

Abb. 6.1 Veranschaulichung einer λ- und einer δ- Struktur: Blickrichtung entlang der C_2-Achse, so daß der Sektor III nach vorne steht.

Man erkennt, daß die axialen Arylgruppen schematisch folgende Formen haben:

λ-Struktur δ- Struktur

Abb. 6.2 Schematische Darstellung der λ- und δ- Struktur.

Im Rahmen des λ,δ-Konzepts wird eine Parallele im Vorzeichen der Induktion zu den überbrückten Binaphthylen sowohl bei der asymmetrischen Synthese als auch der HTP erkannt.

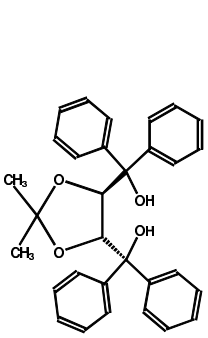
Ausnahme: 1-Naphthyl-TADDOLe?

Entwicklung einer Regel zur Vorhersage des Absolutwertes der HTP bei TADDOLen:

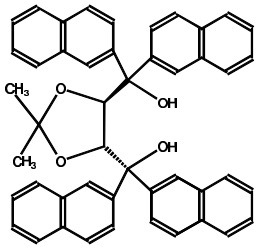
1) Die Flächengröße eines Phenylrings trägt im Bereich R1 mit 25 μm^{-1} für die R,R-Konfiguration positiv zur HTP bei.

Tab. 6.1. Vergleich von gemessenen und nach Regel 1 berechneten HTP-Werten.

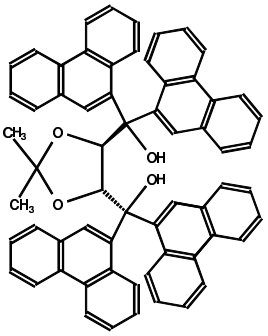
Verbindung	Anzahl der Phenylflächen im Bereich R1	berechnete HTP/μm^{-1}	HTP/μm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 29°C in K15
2	4	100	97.4	96.8
3	8	200	183.9	236.7
7	12	300	315.8	405.4
8	8	200	207.2	210.5
17	8	200	140.0	183.4
24	4	100	92.2	
25	4	100	85.7	
29	4	100	97.0	
50	8	200	215.9	344.5



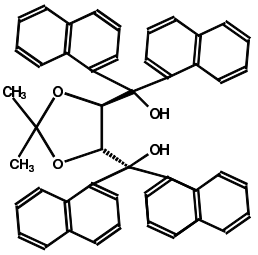
2



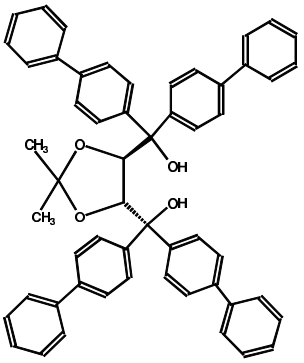
3



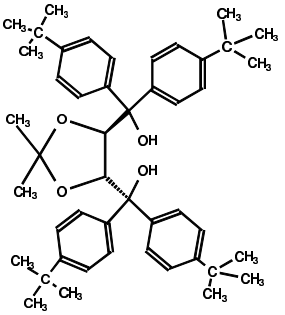
7



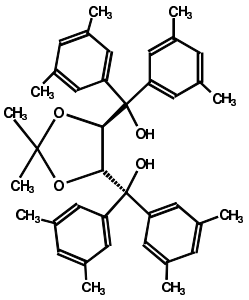
8



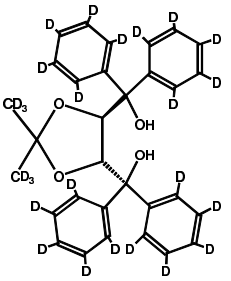
17



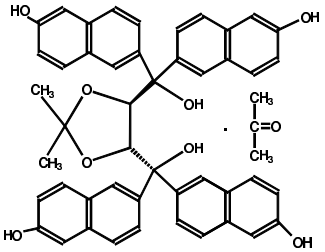
24



25



29



50

Als Gleichung geschrieben lautet Regel 1: $HTP = \sum_i F_i^I$

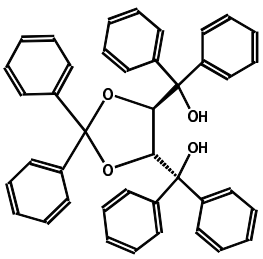
mit $F^I = 25\mu m^{-1}$

2) Die Flächengröße eines Phenylrings im Bereich R2,3 erniedrigt die HTP um 25%:

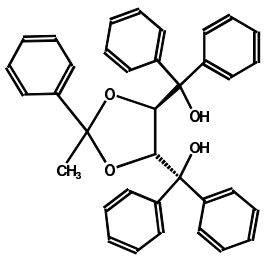
Tab. 6.2. Vergleich von gemessenen und berechneten HTP-Werten.

Verbindung	Anzahl der Phenylflächen im Bereich R1 (Positiv-beitrag)	Anzahl der Phenylflächen im Bereich R2,3 (Nega-tivbeitrag)	berechnete HTP/μm^{-1}	HTP/μm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 29°C in K15
2	4	0	100	97.4	96.8
3	8	0	200	183.9	236.7
7	12	0	300	315.8	405.4
8	8	0	200	207.2	210.5
9	4	2	50	53.1	42.6
10	4	1	75	73.8	68.9
14	4	2	50	56.0	
17	8	0	200	140.0	183.4
18	4	1	75	71.7	

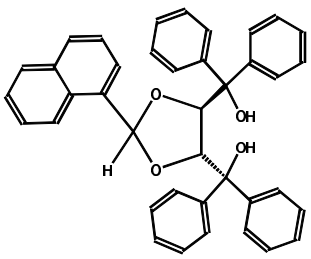
19	8	1	150	136.3	
24	4	0	100	92.2	
25	4	0	100	85.7	
29	4	0	100	97.0	
50	8	0	200	215.9	344.5
59	8	2	100	131.3	



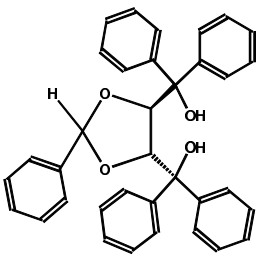
9



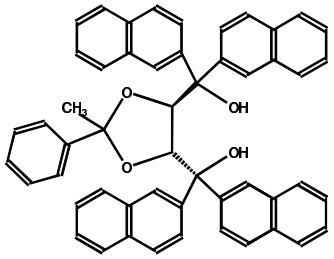
10



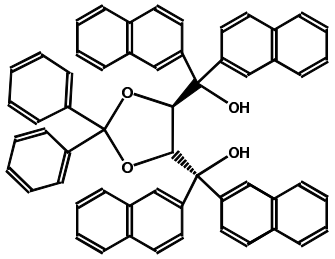
14



18



19



59

Als Gleichung geschrieben lautet Regel 1 und 2: $HTP = \left(1 - 0.25\sum F_i^{II}\right)\sum_i F_i^{I}$

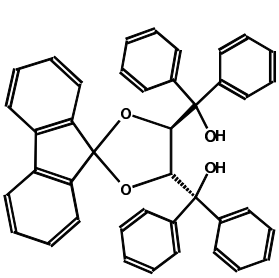
$F^{I} = 25\mu m^{-1}$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$F^{II} = 1$ für die Flächengröße eines Phenylrings

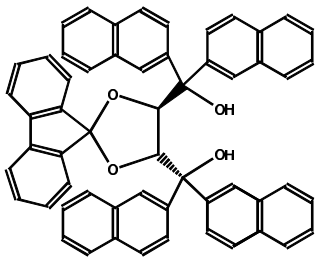
3) Eine Fluorenylidengruppe im Bereich R2,3 verdoppelt die HTP (siehe Tab. 3).

Tab. 6.3. Vergleich von gemessenen und berechneten HTP-Werten.

Verbindung	berechnete HTP/μm^{-1}	HTP/μm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 29°C in K15
2	100	97.4	96.8
13	200	224.7	269.3
3	200	183.9	236.7
56	400	341.3	534.0



13



56

Als Gleichung geschrieben lautet Regel 1-3: $HTP = \left(1 - 0.25\sum F_i^{II}\right)\left(\sum_i F_i^{I}\right)\left(1 + x^{II}\right)$

$F^{I} = 25\mu m^{-1}$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$F^{II} = 1$ für die Flächengröße eines Phenylrings

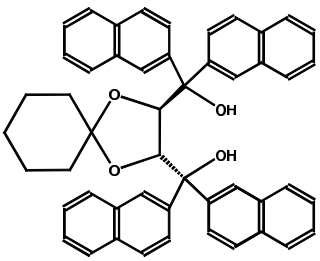
$x^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Fluorenylidengruppe, sonst $x^{II} = 0$

4) Eine Cyclohexylgruppe im Bereich R2,3 erniedrigt die HTP um 20%.

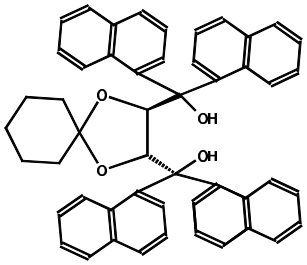
Tab. 6.4. Vergleich von gemessenen und berechneten HTP-Werten.

Verbindung	berechnete HTP/μm^{-1}	HTP/μm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 29°C in K15
2	100	97.4	96.8
3	200	183.9	236.7
5	160	156.4	219.6
6	160	178.5	164.9

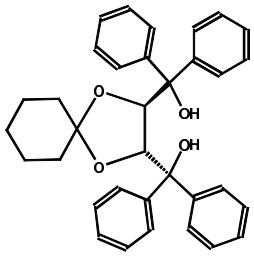
8	200	207.2	210.5
57	80	67.5	



5



6



57

Als Gleichung geschrieben lautet Regel 1-4: $HTP = \left(1 - 0.25\sum F_i^{II}\right)\left(\sum_i F_i^{I}\right)\left(1 + x^{II}\right)(1 - 0.2c^{II})$

$F^{I} = 25\mu m^{-1}$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$F^{II} = 1$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$x^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Fluorenylidengruppe, sonst $x^{II} = 0$

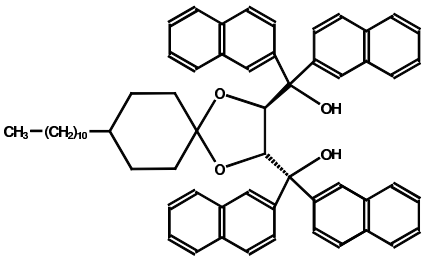
$c^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Cyclohexylgruppe, sonst $c^{II} = 0$

5) Eine Undecylgruppe im Bereich R2,3 erniedrigt die HTP um 68%:

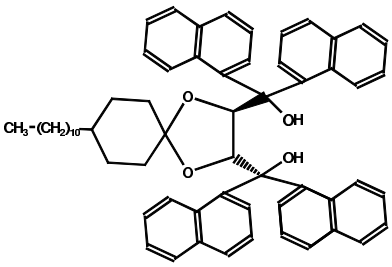
Tab. 6.5. Vergleich von gemessenen und berechneten HTP-Werten.

Verbindung	berechnete HTP/μm^{-1}	HTP/μm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 29°C in K15
3	200	183.9	236.7
5	160	156.4	219.6
6	160	178.5	164.9

8	200	207.2	210.5
60	51.2	27.8	
61	51.2	75.9	



60



61

Als Gleichung geschrieben lautet Regel 1-5:

$$HTP = \left(1 - 0.25\sum F_i^{II}\right)\left(\sum_i F_i^{I}\right)\left(1 + x^{II}\right)(1 - 0.2c^{II})(1 - 0.68u^{II})$$

$F^{I} = 25\mu m^{-1}$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$F^{II} = 1$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$x^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Fluorenylidengruppe, sonst $x^{II} = 0$

$c^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Cyclohexylgruppe, sonst $c^{II} = 0$

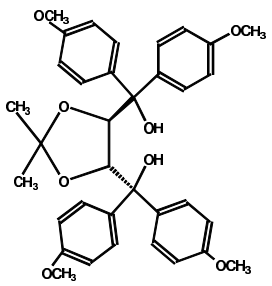
$u^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer an entsprechender Stelle vorhandenen Undecylgruppe, sonst $u^{II} = 0$

6) Zwei Wasserstoffatome im Bereich R2,3 erniedrigt die HTP um 62 %:

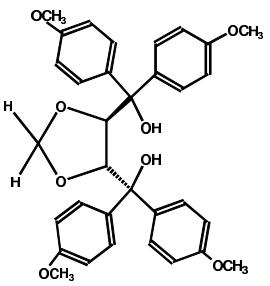
Tab. 6.6. Vergleich von gemessenen und berechneten HTP-Werten.

Verbindung	berechnete HTP/μm^{-1}	HTP/μm^{-1} bei 40°C in ZLI-1695	HTP/μm^{-1} bei 29°C in K15
2	100	97.4	96.8

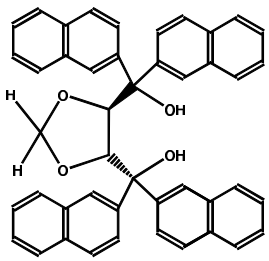
3	200	183.9	236.7
8	200	207.2	210.5
20	---	139.8	151.5
22	53.1	33.1	27.6
58	76	75.0	
62	38	25.1	
63	76	112.5	



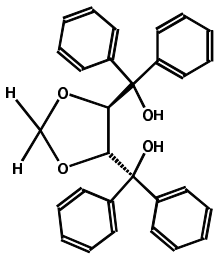
20



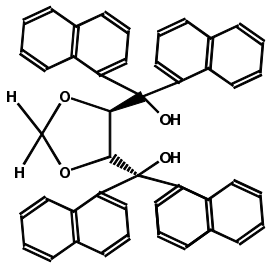
22



58



62



63

Als Gleichung geschrieben lautet Regel 1-6:

$$HTP = \left(1 - 0.25\sum F_i^{II}\right)\left(\sum_i F_i^{I}\right)\left(1 + x^{II}\right)(1 - 0.2c^{II})(1 - 0.68u^{II})(1 - 0.62h^{II})$$

$F^{I} = 25\mu m^{-1}$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$F^{II} = 1$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$x^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Fluorenylidengruppe, sonst $x^{II} = 0$

$c^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Cyclohexylgruppe, sonst $c^{II} = 0$

$u^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer an entsprechender Stelle vorhandenen Undecylgruppe, sonst $u^{II} = 0$

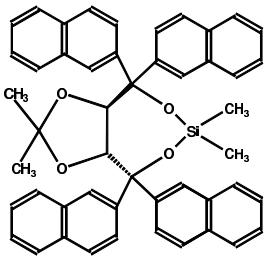
$h^{II} = 1$ für die Anwesenheit von 2 spiroverknüpften Wasserstoffatomen, sonst $h^{II} = 0$

7) Eine $SiMe_2$-Gruppe im Bereich R4,5 erniedrigt die HTP um 80 μm^{-1}. Eine Methyl-Grupp im Bereich R4,5 erniedrigt die HTP um 25 μm^{-1} (siehe Tab. 6.7). Die Regel gilt für die R,R-Konfiguration.

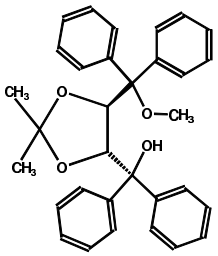
Tab. 6.7. Vergleich von gemessenen berechneten HTP-Werten.

Verbindung	berechnete HTP/μm^{-1}	HTP/µm-1 bei 40°C	HTP/µm-1 bei 29°C

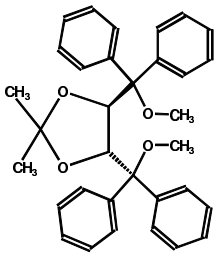
		in ZLI-1695	in K15
2	100	97.4	96.8
46	20	21.0	24.8
3	200	183.9	236.7
4	120	118.6	139.5
32	75	78.2	71.0
33	50	52.5	44.7



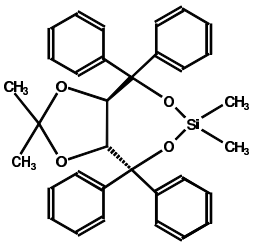
4



32



33



46

Als Gleichung geschrieben lautet Regel 1-7:

$$HTP = \left(1 - 0.25\sum F_i^{II}\right)\left(\sum_i F_i^{I} - 80y^{III} - 25\sum_i z_i^{III}\right)\left(1 + x^{II}\right)(1 - 0.2c^{II})(1 - 0.68u^{II})(1 - 0.62h^{II})$$

$F^{I} = 25\mu m^{-1}$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$F^{II} = 1$ für die Flächengröße eines Phenylrings

$x^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Fluorenylidengruppe, sonst $x^{II} = 0$

$c^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer spiroverknüpften Cyclohexylgruppe, sonst $c^{II} = 0$

$u^{II} = 1$ für die Anwesenheit einer an entsprechender Stelle vorhandenen Undecylgruppe, sonst $u^{II} = 0$

$h^{II} = 1$ für die Anwesenheit von 2 spiroverknüpften Wasserstoffatomen, sonst $h^{II} = 0$

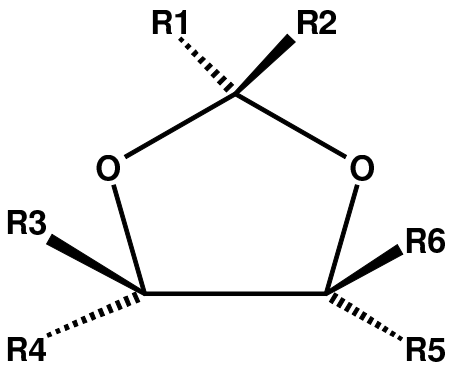
$y^{III} = 1\mu m^{-1}$ für die Anwesenheit verbrückenden Dimethylsilylgruppe, sonst $y^{III} = 0$

$z^{III} = 1\mu m^{-1}$ für die Anwesenheit einer Methylgruppe im Bereich III, sonst $z^{III} = 0$

Geht man von der R,R-Konfiguration zum Enantiomeren, so ändern die Größen im Bereich I und III ihr Vorzeichen. Die Substituenten in diesen beiden Bereichen ändern durch die Spiegelung auch ihre Lage im Raum im Gegensatz zu den Substituenten im Bereich II. Die HTP ändert ihr Vorzeichen, nicht aber den Absolutwert, durch den Übergang von der R,R-Konfiguration zur S,S-Konfiguration.

Gemäß Ruch, Schönhofer [6-1] läßt sich die empirisch ermittelte Gleichung für die HTP für einen Grundkörper mit der Symmetrie C_{2v} ihrer Struktur nach aus gruppentheoretischen Überlegungen herleiten.

Dabei geht man von folgendem Körper aus:



Man erhält folgende Gleichungen, wobei die λ_i ligandenspezifische Parameter der Substituenten R_i des Gerüsts sind und A, B, C, D, E, K_1 Konstanten darstellen.

$$HTP = A(\lambda_3 - \lambda_4 + \lambda_5 - \lambda_6) + B[\lambda_1(\lambda_3 - \lambda_6) + \lambda_2(\lambda_5 - \lambda_4)] + C[\lambda_1(\lambda_4 - \lambda_5) + \lambda_2(\lambda_6 - \lambda_3)]$$
$$+ D(\lambda_3^2 - \lambda_4^2 + \lambda_5^2 - \lambda_6^2) + 2E(\lambda_3\lambda_5 - \lambda_4\lambda_6)$$

Mit der Vereinfachung $\lambda_1 = \lambda_2$ und der Annahme D = E folgt

$$HTP = (A + B\lambda_1 - C\lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_4 + \lambda_5 - \lambda_6) + D[(\lambda_3 + \lambda_5)^2 - (\lambda_3 + \lambda_6)^2]$$

Mit $K_1(\lambda_1) = A + B\lambda_1 - C\lambda_1$ folgt

$$HTP = K_1(\lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_4 + \lambda_5 - \lambda_6) + D[(\lambda_3 + \lambda_5)^2 - (\lambda_3 + \lambda_6)^2]$$

Vernachlässigt man die quadratischen Terme mit D als Faktor, so ergibt sich

$$HTP = K_1(\lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_4 + \lambda_5 - \lambda_6)$$

Nun erkennt man eine Parallele zur empirisch abgeleiteten Gleichung:

$K_1(\lambda_1)$ entspricht dem Term $\left(1 - 0.25\sum F_i^{II}\right)(1 + x^{II})(1 - 0.2c^{II})(1 - 0.68u^{II})(1 - 0.62h^{II})$.

$(\lambda_3 - \lambda_4 + \lambda_5 - \lambda_6)$ entspricht dem Term $\left(\sum_i F_i^{I} - 80y^{III} - 25\sum_i z_i^{III}\right)$.

Weitere TADDOLe sowie TADDOL-ähnliche Verbindungen und ihre HTP

Im Rahmen der Arbeit wurden noch 23 weitere Verbindungen untersucht, die entweder selbst TADDOLe sind oder strukturelle Ähnlichkeiten mit TADDOLen haben.

Als weitere echte TADDOLe gelten die Verbindungen **12**, **20**, **21**, **23**, **26**, **27**, **38**, **39**, **40**, **41**, **42**, **47**, **48** und **49**.

Strukturelle Ähnlichkeiten mit TADDOLen haben die Verbindungen **11**, **15**, **16**, **28**, **31**, **43**, **45**.

Als Arylgrundkörper könnte man die Verbindungen **1** und **30** bezeichnen.

Bei den Verbindungen **1** und **30** liegt keine Propellerstellung von Arylgruppen vor. Somit ist die im Gegensatz zu TADDOLen niedrige HTP verständlich. Bei den Verbindungen **11**, **15**, **28** lassen sich keine Arylgruppen gegeneinander verdrehen, so daß auch hier die niedrige HTP im Gegensatz zu TADDOLen verständlich sein dürfte.

Bei den Verbindungen **16**, **31**, **43** und **45** kann nur spekuliert werden, warum hier ein niedriges Verdrillungsvermögen vorliegt oder sogar die HTP negativ ist. Vergleicht man Verbindung **16** mit Verbindung **2**, so läß sich als Befund festhalten, daß eine Arylgruppe eine bessere Verdrillung ausübt, als ein beweglicherer Körper, der eher wie eine Kugel erscheint.

Bei Verbindung **31** sind mehr und andersartige Konformere als bei Verbindung **2** zu erwarten insbesondere im Hinblick auf die Stellung der Phenylgruppen zueinander.

Bei Verbindung **43** werden die Phenylgruppen ebenfalls im Mittel anders stehen als bei Verbindung **2**.

Verbindung **45** unterscheidet sich grundlegend von Verbindung **2**. Sie ist zum einen erheblich starrer. Außerdem liegen hier nur noch 2 Arylgruppen vor, die durch entsprechende miteinander eingeschlossene Winkel die Verdrillung der Phase verursachen und nicht 4 Arylgruppen wie bei Verbindung **2**. Auffallend ist hier die starke Abhängigkeit der HTP vom flüssigkristallinen Wirt.

Weiterhin ist zu bei den substituierten Phenyl-TADDOLen **20**, **21**, **47**, **49** zu beobachten, daß eine Sauerstoffsubstitution in Parastellung der Phenylgruppen die HTP in etwa um 50 % erhöht, während die gleiche Substitution in Orthostellung die HTP um 80 % erniedrigt. Dies gilt für ZLI-1695. In K15 verursacht auch die orthosubstituierte Verbindung eine Erhöhung der HTP um ca 50 %.

Für Verbindung **23** gibt es keine echte Vergleichsmöglichkeit.

Bei den Verbindungen **38**, **39**, **40**, **41** wurde im Vergleich zu den Verbindungen **2** und **8** eine Substituentenvariation im Acetalbereich durchgeführt. Wie aus den oben aufgestellten Regeln hervorgeht führen Abweichungen von der Dimethylsubstitution im Acetalbereich, so wie sie

bei den Verbindungen **2** und **8** vorhanden ist bis auf Regel 3 zu einer Erniedrigung der HTP. Dies ist auch bei den Verbindungen **38**, **39**, **40**, **41** der Fall.

Für Verbindung **42** und **48** ist es wiederum schwer Vergleiche zu machen. Bei Verbindung 42 liegt dies daran, daß hier im Gegensatz zu den anderen untersuchten TADDOLen 4 Chiralitätszentren vorliegen.

Verbindung **12** ist die einzige Verbindung, die einen Widerspruch zur einer aufgestellten Regel nämlich der Regel 2 darstellt. Hierauf wird bei der vergleichenden Diskussion Spektroskopie und HTP eingegangen.

6.2 Diskussion der Spektroskopie der TADDOLe

1) Unsubstituierte 1- und 2-Naphthyl-TADDOLe

Vergleicht man die ^1B_b-Bande der UV-Spektren der 2-Naphthyl-TADDOLe **3**, **4**, **5**, **58** und **60** miteinander, so fallen zunächst 3 Tatsachen auf:

a) Eine Verlängerung der Substituenten im Acetalbereich verändert das UV-Spektrum kaum. Der Extinktionskoeffizient ε variiert um 4% wobei die Halbwertsbreite als 1% Abweichung hat (Verbindungen **3**, **5**, **60**).

b) Die Silylüberbrückung der beiden Hydroxylgruppen führt dazu, daß die Schulter der ^1B_b-Bande sich zu einem 2. Maximum innerhalb der ^1B_b-Bande verändert (Verbindung **4**).

c) Die Substitution der beiden Methylgruppen durch 2 Wasserstoffatome im Acetalbereich führt zu einer drastischen Veränderung des UV-Spektrums. ε ist im Vergleich zu **3** um ca. 32% erniedrigt, die Halbwertsbreite um ca. 37% erhöht (Verbindung **58**).

Beim Vergleich der CD-Spekren der 2-Naphthyl-TADDOLe sind in Analogie zu den UV-Spektren die CD-Spektren der Verbindungen **3**, **5**, **60** sehr ähnlich, während das CD-Spektrum von Verbindung **4** deutlich bzgl. der Amplitude abweicht, Δε ist ca. 67% größer und die Halbwertsbreite um ca. 20% größer, und das CD-Spektrum von Verbindung **58** sogar prinzipiell eine andere Form hat, da hier im Gegensatz zu den anderen 2-Naphthyl-TADDOLen keine Couplet-Form mehr erkennbar ist.

Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf eine mittlere Stellung der 4 Naphthylgruppen im Vergleich der 5 2-Naphthyl-TADDOLe ziehen. Die mittlere Stellung der 4 Naphthylgruppen zueinander bei den Verbindungen **3**, **5**, **60** sollte sich kaum unterscheiden. Die mittlere Stellung wird bei Verbindung **4** bereits deutlich abweichen und bei Verbindung **58** sogar wahrscheinlich prinzipiell anders sein. Hier könnte man vermuten, daß die Wasserstoffbrücke nicht mehr zwischen den beiden Hydroxylgruppen besteht, sondern wie es von Verbindung **9** her bekannt ist, daß Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen und den Sauerstoffatomen des Acetalrings bestehen. Hierauf deutet insbesondere eine Ähnlichkeit des CD-Spektrums zwischen Verbindung **59** und **58** hin, wobei ein am Acetalring identisches Substitutionsmuster zwischen Verbindung **9** und **59** existiert. Beim Vergleich der CD-Spektren von **58** und **59** fällt auf, daß 2 von 3 Extremwerten bei identischer Wellenzahl

liegen, alle 3 Extremwerte das gleiche Vorzeichen besitzen und in ihren Absolutwerten sich um maximal 25% unterscheiden. Der 3. Extremwert liegt im Vergleich der beiden Verbindungen um 375 cm^{-1} auseinander.

Beim Vergleich der UV- und CD-Spektren der 1-Naphthyl-TADDOLe untereinander sind ähnliche Effekte zu beobachten wie bei den 2-Naphthyl-TADDOLen. Auch hier verändert eine Verlängerung der Substituenten im Acetalbereich das UV- und CD-Spektrum in der ^1B_b-Bande kaum. ε unterscheidet sich um bis zu 3% und die Amplitude im CD um 5% zwischen **6** und **8** und ca. 17% zwischen **8** und **61**. (Verbindungen **6**, **8**, **61**). Bei Verbindung **41** ist bereits eine deutliche Änderung zu beobachten. ε unterscheidet sich um 12% und die Amplitude im CD um ca. 25% zwischen **41** und **8**. Die Ersetzung der beiden Methylgruppen im Acetalbereich durch 2 Wasserstoffatome (Verbindung **63**) führt auch hier zu einem prinzipiell anderen CD-Spektrum als bei den anderen 1-Naphthyl-TADDOLen. Gleichzeitig ist das CD-Spektrum jedoch vergleichbar dem 2-Naphthylanalogon (Verbindung **58**), denn auch hier sind 3 Extremwerte in der ^1B_b-Bande des CD-Spektrums zu beobachten mit der Abfolge minus, plus, minus mit zunehmender Wellenzahl.

Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf eine mittlere Stellung der 4 Naphthylgruppen im Vergleich der 5 1-Naphthyl-TADDOLe ziehen. Die mittlere Stellung der 4 Naphthylgruppen zueinander bei den Verbindungen **6**, **8**, **61** sollte sich kaum unterscheiden. Die mittlere Stellung wird bei Verbindung **41** bereits deutlich abweichen und bei Verbindung **63** sogar wahrscheinlich prinzipiell anders sein. Hier könnte man vermuten, daß die Wasserstoffbrücke nicht mehr zwischen den beiden Hydroxylgruppen besteht, sondern wie es von Verbindung **9** her bekannt ist, daß Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen und den Sauerstoffatomen des Acetalrings bestehen. Hierauf deutet insbesondere eine Ähnlichkeit (Vorzeichenabfolge minus plus minus, Verhältnis der CD-Werte der 3 Extremwerte) des CD-Spektrums zwischen Verbindung **63** und **58** hin, wobei ein am Acetalring identisches Substitutionsmuster zwischen Verbindung **63** und **58** existiert.

Beim Vergleich der UV- und CD-Spektren der 1- und 2-Naphthyl-TADDOLe fallen 5 Tatsachen auf:

a) Die ^1B_b-Bande der UV-Spektren der 1-Naphthyl-TADDOLe ist gegenüber der ^1B_b-Bande der 2-Naphthyl-TADDOLe blau verschoben.

b) Die ^1L_a-Bande der UV-Spektren der 1-Naphthyl-TADDOLe ist gegenüber der ^1L_a-Bande der 2-Naphthyl-TADDOLe rot verschoben.

c) Der Extinktionskoeffizient im Maximum der ^1B_b-Bande ist bei den 2-Naphthyl-TADDOLen **3**, **4**, **5**, **60** um ca. 25% höher als bei den 1-Naphthyl-TADDOLen **6**, **8**, **61**. Die gleiche prozentuale Abweichung besteht zwischen den jeweiligen Grundkörpern (Verbindung **1**, **30**).

d) Im Gegensatz zu den 2-Naphthyl-TADDOLen ist der CD bei den 1-Naphthyl-TADDOLen im Bereich der ^1L_a-Bande nahezu Null. Dies könnte damit zusammenhängen, daß bei den 1-Naphthyl-TADDOLen laut MM2-Rechnungen ein Konformer existiert, daß in einer sehr viel höheren Konzentration vorliegt als die anderen 15 Konformere. Das nach der Exziton-Theorie berechnete CD-Spektrum für dieses Konformer ist bzgl. des Vorzeichens identisch mit dem gemessenen CD-Spektrum. Die Wellenzahlen der beiden intensivsten Übergänge liegen nur ca 60 cm^{-1} auseinander. Bei den 2-Naphthyl-TADDOLen tragen hingegen 16 Konformere zum CD-Spektrum bei, die sich energetisch laut MM2-Rechnungen kaum unterscheiden. Diesen deutlich unterschiedlichen Besetzungsverhältnissen zwischen den jeweils 16 Konformeren bei den 1- und 2-Naphthyl-TADDOLen widerspricht jedoch, daß bei beiden Klassen der CD bei 75°C in etwa 40% kleiner ist als bei 5°C jeweils in Acetonitril gemessen. Bei den berechneten 16 CD-Spektren der 16 2-Naphthyl-TADDOL-Konformere der Verbindung **3** sind einige dabei, dei denen der CD bis in den Bereich der ^1L_a-Bande hineinreicht.

e) Die Amplitude der CD-Spektren ist bei den 1-Naphthyl-TADDOLen ca 10 mal größer als bei den 2-Naphthyl-TADDOLen. Die Naphthyl-Gruppen stehen also bei den 1-Naphthyl-TADDOLen für eine Exziton-Kopplung besser als bei den 2-Naphthyl-TADDOLen.

Bei dem Vergleich der ACD-Spektren erkennt man , daß sich bei **4** im Gegensatz zu **3** eine Vorzeichenumkehr im Exziton-Couplet bei den anisotropen CD-Spektren im Vergleich zu dem isotropen CD-Spektrum ergibt. Dies könnte auf eine unterschiedliche Orientierung von **4** und **3** im Flüssigkristall schließen lassen. Unterschiedliche Konformere könnten ebenfalls eine Ursache sein.

Verbindung **61** mit einer deutlichen Verlängerung des Substituenten im Acetalbereich weist in der Klasse der 1-Naphthyl-TADDOLen eine Vergrößerung der Amplitude des Exziton-Couplets im anisotropen bei 28°C auf das 2,4-fache im Vergleich zum isotropen CD-Spektrum bei 80°C hin auf. Die Vergleichsverbindung **8** hat hier einen Anstieg auf das 2,2-fache. Somit hat die Verlängerung des Substituenten im Acetalbereich keinen Einfluß auf den ACD und somit wohl auch nicht auf die Orientierung der Orientierungsachse im Flüssigkristall.

Bei den 2-Naphthyl-TADDOLen liegen die Zahlen bei 3,6 für die stark verlängerte Verbindung **60** und bei 4,8 für die Vergleichsverbindung **3**. Auch hier deuten die Werte auf keine wesentliche Änderung der Orientierung der Orientierungsachse durch die Substituentenvariation hin.

Mit Hilfe der Exziton-Theorie wurden die UV- und CD-Spektren der Verbindungen **3**, **4** und **6** im Bereich der ^1B_b-Bande berechnet. Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Exziton-Theorie ist, daß die Näherung „Molekül im Molekül" verwendbar ist d. h. die Wechselwirkung zwischen den einzelnen absorbierenden Gruppen klein ist. Ein Indiz dafür besteht darin, daß die Summe der Spektren der Teile näherungsweise das Gesamtspektrum ergeben. Dies ist dann annähernd erfüllt, wenn die Summe der Dipolstärken D der Grundkörper gleich der Dipolstärke des Gesamtmoleküls sind. Im vorliegenden Fall gilt:

D(**1**)=6.50*10^{-35}cgs

D(**30**)=5.08*10^{-35}cgs

D(**3**)=2.73*10^{-34}cgs

D(**4**)=2.71*10^{-34}cgs

D(**6**)=2.16*10^{-34}cgs

D(**3**):[4*D(**1**)]=1.050:1

D(**4**):[4*D(**1**)]=1.042:1

D(**6**):[4*D(**30**)]=1.063:1

Daraus folgt, daß es ein Indiz dafür gibt, daß die oben genannte Voraussetzung bei den betrachteten Verbindungen erfüllt ist. Bei Verbindung **4** wurde für die Berechnung des CD-Spektrums und des UV-Spektrums als Geometrie die Röntgenstruktur verwendet. Der Vergleich des so berechneten Spektrums mit dem gemessenen Spektrum in Lösung von **4** könnte auf eine in Lösung andere mittlere Orientierung der 4 Naphthylgruppen hindeuten als im Festkörper, da das Vorzeichen des Exziton-Couplets sich unterscheidet. Ein weiterer Hinweis hierauf sind MM2-Rechnungen von Verbindung **3**, bei denen 16 Konformere gefunden wurden.

Bei Verbindung **3** ergibt sich, daß die Geometrie der Röntgenstruktur mit der Geometrie des Konformers 1 aus MM2-Rechnungen nahezu identisch ist. Dies zeigt auch die große Ähnlichkeit der berechneten UV- und CD-Spektren unter Verwendung dieser beiden Geometrien. Wie bei **4** wird in Lösung eine andere mittlere Orientierung der 4 Naphthylgruppen zueinander vorliegen als dies im Festkörper der Fall ist. Auch bei **3** ist

schon das Vorzeichen des Exziton-Couplets der berechneten CD-Spektren unter Verwendung der Geometrien des Konformers 1 oder der Geometrie aus der Röntgenstruktur vom gemessenen CD-Spektrum verschieden. Die aus MM2-Rechnungen erhaltenen Energien für die Gasphase werden hier für die Lösung nochmals in Frage gestellt: Zum einen ist eine so starke Temperaturabhängigkeit des CD in Acetonitril nur schwer mit den Energien aus MM2-Rechnungen vergleichbar, welche sich für die 16 Konformere nur um bis zu 1.23 kJ unterscheiden. Weiterhin stimmt auch das aus allen 16 berechneten CD-Spektren unter Verwendung der 16 MM2-Geometrien gemittelte CD-Spektrum nicht mit dem gemessenen CD-Spektrum überein.

Bei Verbindung **6** liefert die Geometrie der Röntgenstruktur sowie die des Konformers mit der größten Konzentration ein recht ähnliches CD-Spektrum. Auffällig ist, daß die Vorzeichen der Exziton-Couplets der 3 weniger populierten Konformere gegenüber dem gemessenen Spektrum sowie den berechneten Spektren bzgl. der Geometrien aus der Röntgenstruktur und des Konformers mit der größten Konzentration sich ändern. Es bestimmt das Konformer mit der größten Konzentration das Vorzeichen des gemessenen CD-Spektrums.

Zur Bestimmung der Übergangsmomentrichtungen für Verbindung **6** wurde aus der nicht exakt C_2-symmetrischen Röntgen-Struktur artifiziell eine exakte C_2-Symmetrie erzeugt, indem 2 geminale Naphthylgruppen mit einer C_2-Operation an einer vorher optimierten, der C_2-Achse am nächsten kommenden Achse in die 2 gegenüberliegenden geminalen Naphthylgruppen überführt wurden und die Naphthylgruppen aus der Röntgenstruktur somit auf dieser Seite ersetzt wurden. Eine C_2-Symmetrie liegt, wie aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bekannt, in Lösung vor. Für dieses so erzeugte artifizielle Molekül ergibt sich, daß 2 Übergänge parallel zur C_2-Achse und 2 senkrecht dazu polarisiert sind, wobei diese wiederum einen Winkel von 75° einschließen. Hiermit konnte die Methode überprüft werden.

Aus den Anisotropiegraden R der ^1B_b-Bande und ^1L_a-Bande ergeben sich die spektroskopischen Größen $q_{ii}^* = \varepsilon_{ii}^*/(3\varepsilon)$, die die Übergangsmomentrichtung der Banden im Hauptachsensystem des Ordnungstensors angeben. Aus den gegenläufigen Anisotropiegraden zeigt sich zunächst nur, daß bei **3, 5**, **60** im Vergleich zu **6**, **8**, **61** die Übergangsmomentrichtungen in den Naphthylgruppen zueinander gedreht sind. Auf eine Veränderung der Orientierung der Orientierungsachse kann hieraus nicht geschlossen werden. Auch läßt der Verlauf der Anisotropiegrade darauf schließen, daß die Verlängerung der Substituenten im Acetalbereich nicht zu einer wesentlichen Änderung der Orientierung der Orientierungsachse beigetragen hat, da die Verläufe der Anisotropiegrade der Verbindungen

3, **5**, **60** auf der einen Seite und **6**, **8**, **61** auf der anderen Seite, also innerhalb der jeweiligen Gruppe der 1- bzw. 2-Naphthyl-TADDOLe, bzgl. der Wellenlängenabhängigkeit fast gleich sind und die Absoluwerte vermutlich aufgrund der niedrigeren Ordnung der langkettigen Verbindungen **60**, **61** dort um ca. 27% niedriger sind als bei **3** und **8**. Inwiefern Verbindung **4** hier einzuordnen ist, insbesondere auch im Hinblick auf die ACD-Spektren ist fraglich.

Interessant ist die Untersuchung, wie die Orientierung der Orientierungsachse der TADDOLe ist. Nimmt man bei Verbindung **3** eine Achsenlage an, bei der die x_3*-Achse senkrecht zu C_2-Achse liegt, so läßt sich für das Konformer 9 bei Verbindung **3** mit Hilfe der Exziton-Theorie ein Anisotropiegradverlauf ausrechnen, der erheblich besser mit dem gemessenen Verlauf übereinstimmt, als bei der Annahme, daß die Lage der x_3*-Achse parallel zur C_2-Achse liegt. Für die Geometrie des Konformers 9 stimmen gemessenes und berechnetes UV- und CD-Spektrum am besten überein.

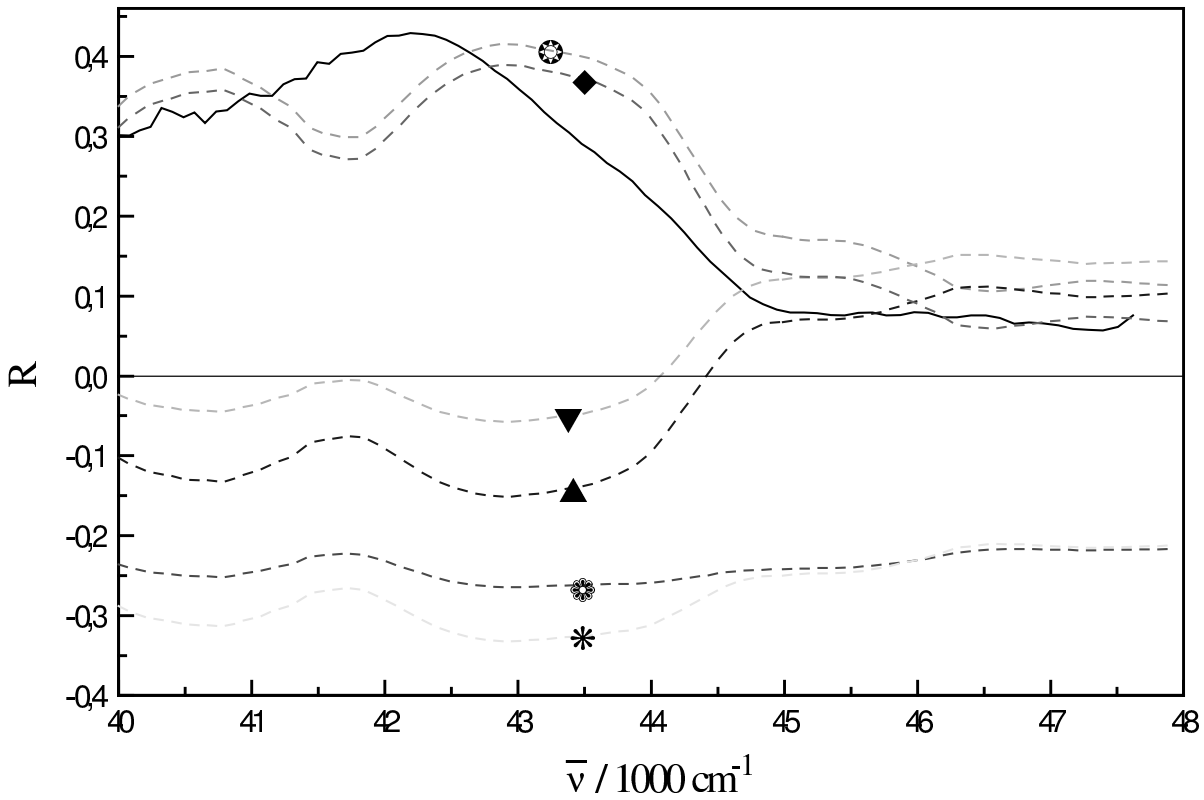


Abb. 6.2.1. Bei 28°C in ZLI-1695 gemessener Anisotropiegrad (—) und für verschiedene Achsenlagen berechneter Anisotropiegrad (------) für Verbindung **3**. Für die Berechnung des Anisotropiegrades wurden die Ordnungsparameter aus dem R1R2-Verfahren bei 28°C sowie die Tensorkoordinaten aus der Exzitontheorie (Geometrie des Konformers 9) verwendet. Für die angenommenen Achsenlagen gilt:
x_3*-Achse parallel C_2, x_2-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ❁

x_2*-Achse parallel C_2, x_1-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ❂
x_1*-Achse parallel C_2, x_3-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ▲
x_1*-Achse parallel C_2, x_2-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ▼
x_2*-Achse parallel C_2, x_3-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ◆
x_3*-Achse parallel C_2, x_1-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ✻

Problematisch bei dieser Rechnung ist, daß die verwendete Geometrie für die Exzitonrechnung von Konformer 9 wie auch alle andere Geometrien aus MM2 oder Röntgenstruktur der Verbindung **3** keine C_2-Symmetrie mehr haben. Daher liegen die Übergangsmomente mit Winkeln zwischen ca. 30° und 50° zwischen den Achsen des in Abb. 6.2.1 definierten Koordinatensystems. Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie in Lösung (C_2-Symmetrie) und der hier verwendeten Geometrie ist eine sichere Aussage über die Achsenlage hier nicht möglich.

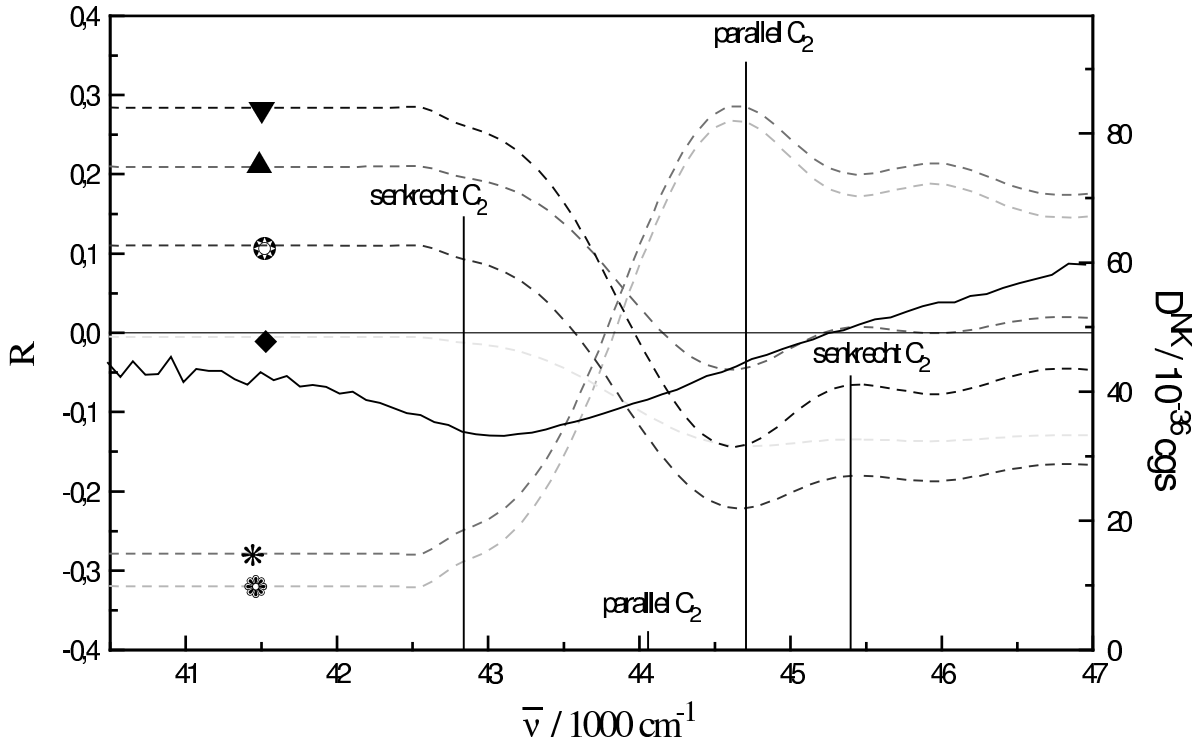


Abb. 6.2.2. Bei 28°C in ZLI-1695 gemessener Anisotropiegrad (—) und für verschiedene Achsenlagen berechneter Anisotropiegrad (------) für Verbindung **6**. Für die Berechnung des Anisotropiegrades wurden die Ordnungsparameter aus dem R1R2-Verfahren bei 28°C sowie die Tensorkoordinaten aus der Exzitontheorie (Geometrie der Röntgenstruktur) verwendet. Für die angenommenen Achsenlagen gilt:
x_3*-Achse parallel C_2, x_2-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ❁

x_2*-Achse parallel C_2, x_1-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ❂
x_1*-Achse parallel C_2, x_3-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ▲
x_1*-Achse parallel C_2, x_2-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ▼
x_2*-Achse parallel C_2, x_3-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ◆
x_3*-Achse parallel C_2, x_1-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome: ❋

Die berechneten Übergangsmomentrichtungen ergeben sich für die Achsenlage für x_3-Achse parallel C_2, x_2-Achse parallel zur Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome zu:

1) 42839 cm^{-1}: (-6.7, -5.3, -0.4) [10^{-18} cgs]

2) 44059 cm^{-1}: (0.0, 0.1, 0.7) [10^{-18} cgs]

3) 44707 cm^{-1}: (-0.7, 0.2, 10.1) [10^{-18} cgs]

4) 45396 cm^{-1}: (4.3, -3.0, 0.1) [10^{-18} cgs]

Aufgrund des negativen gemessenen Anisotropiegrades ergibt sich für den 1. Übergang eine Polarosation in x_1*-Richtung. Für den 3. Übergang ergibt sich eine Polarisation in Richtung der x_2*-Achse, da der gemessene Anisotropiegrad beim intensivsten Übergang nahe Null ist. Der 4. Übergang wird in die Richtung der x_3*-Achse polarisiert sein. Der 2. Übergang wird aufgrund seines vernachlässigbaren Beitrags zum Gesamtspektrum vernachlässigt. Vergleicht man die Polarisationsrichtungen im *-Koordinatensystem mit den nach der Exziton-Theorie berechneten Übergängen, die in einem molekülfesten Koordinatensystem angegeben sind, so ergibt sich, daß die x_2*-Achse parallel zur C_2-Achse liegt. Dieses war auch das Ergebnis für Verbindung **3** (Abb. 6.2.1), wobei bei Verbindung **3** die Probleme der nicht existierenden C_2-Symmetrie der verwendeten Geometrie vorhanden sind. Weiterhin läßt sich für Verbindung **6** schließen, daß die x_3*-Achse um ca. 65° gegenüber der Bindungrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome gedreht ist. Dies ist der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des 4. Übergangs und der Bindungsrichtung der beiden asymmetrischen C-Atome, die in dem gewählten molekülfesten Koordinatensystem parallel zur x_2-Achse liegt.

Diese Lage der x_3*-Achse, nämlich senkrecht zur C_2-Achse liegend, wird mit Hilfe von ^{2}H-NMR und ^{13}C-NMR bei den Verbindungen **2**, **3**, **4**, sowie mit ^{13}C-NMR bei **13**, **43**, **46** bestätigt. Die NMR-Ergebnisse stammen von I. Kiesewalter [6-2].

Somit ergibt sich, daß alle Ergebnisse dafür sprechen, daß die Orientierungsachse selbst bei den in C_2-Richtung stark verlängerten Molekülen **60** und **61** in einer Ebene senkrecht zur C_2-

Achse liegt, da sich hier wie bereits dargelegt, die mittlere Stellung der Arylgruppen im Vergleich zu den nicht verlängerten Analoga **3** und **6** nicht ändert und der Anisotropiegrad einen gleichen Verlauf hat bei in etwa 27% niedrigeren Absolutwerten. Diese Abnahme könnte jedoch aufgrund der zuerwartenden niedrigeren Ordnung aufgrund der langen Ketten erklärt werden.

2) Übrige TADDOLe

Bei den Phenyl-TADDOLen **2**, **9**, **10**, **15**, **18**, **31**, **32**, **33**, **46**, **57**, **62** erkennt man sowohl im UV als auch im CD die für einen Phenylsubstituenten typische ^1L_b-Bande.
Die Verbindungen **2**, **10**, **15**, **31**, **32**, **33**, **46**, **57** weisen in dieser Bande einen negativen oder überwiegend negativen CD auf, die Verbindungen **9**, **18**, **62** einen positiven oder überwiegend positiven CD.
Der CD von **21** unterscheidet sich deutlich von **22**, **49**.
Der CD von **14** ist fast drei mal so groß wie von **12** bei fast identischem UV-Spektrum der beiden Moleküle. Hier deutet sich eine deutlich unterschiedliche mittlere Stellung der Arylgruppen bei diesen beiden Verbindungen im Vergleich an.
Der Verlauf der CD-Spektren der Verbindungen **19** und **59** ist ähnlich dem Verlauf von Verbindung **58**. Eine vergleichbare mittlere Orientierung der Naphthylgruppen untereinander sollte hier die Ursache sein.

6.3 Zusammenhang zwischen experimentellen Befunden bei der HTP auf der einen Seite sowie der Spektroskopie und weiteren Untersuchungen auf der anderen Seite

Es sollen die unter 6.1 untersuchten Regeln mit Erkenntnissen aus anderen Bereichen in Zusammenhang gebracht werden.
Dazu sollen zunächst Ansätze diskutiert werden, warum bei den TADDOLen solche Regeln möglich sind.
a) Oberfläche
- Die Formanisotropie und Oberflächen spielen bei dem Modell von Nordio eine entscheidende Rolle. Somit sollten auch die Größen von Oberflächen einen entscheidenden Einfluß auf die HTP haben.
b) Orientierungsachse
- Aus Anisotropiegradmessungen und NMR-Untersuchungen folgt, daß die Lage der Orientierungsachse immer senkrecht zur C_2-Achse steht.
- Aus dem Vergleich der Anisotropiegradmessungen von **3**, **5** und **60** und **8**, **6** und **61** folgt, daß die Lage der Orientierungsachsen bei den TADDOLen auch bei einer starken Verlängerung der Moleküle in Richtung der C_2-Achse nicht in Richtung der C_2-Achse kippt.
c) Ähnlichkeit der Konformere
1) siehe MM2-Bilder: Unterscheidung der Konformere nur aufgrund von 180°- Drehungen der Arylgruppen um die C-Aryl-Achse.
2) Ähnliches Verhalten im temperaturabhängigem CD: jeweils 30-40%
zwischen 5 und 75°C in Acetonitril.
d) Multiplikatives Wirken im Acetalbereich

- Daß Substituenten multiplikativ wirken im Acetalbereich, wird auch nach der Theorie von Ruch, Schönhofer [6-1] vorhergesagt.

e) Mittlere Stellung der Arylgruppen zueinander

- Die CD-Spektren der Verbindungen **6** und **61** sowie **5** und **60** sind mit den Dimethylanaloga **8** und **3** fast identisch. Ähnliches Verhalten im temperaturabhängigem CD: jeweils ca. 40% zwischen 5 und 75°C in Acetonitril. Das heißt die Stellung der Arylgruppen zueinander wird sich innerhalb der Gruppen **3**, **5** und **60** auf der einen Seite sowie **8**, **6** und **61** auf der anderen Seite und somit vermutlich auch zwischen **2** und **57** fast nicht unterscheiden.

Im folgenden soll versucht werden, weitere HTP-Werte mit spektroskopischen Untersuchungen zu korrelieren.

Der Grund für die starke Abnahme der HTP bei den Verbindungen **22**, **58**, **62**, **63** sollte in der mittleren Stellung der Arylgruppen zueinander liegen, die bei den Verbindungen mit den zwei entsprechenden H-Atomen deutlich anders sein wird als bei den Dimethylanaloga, wie man aus den stark abweichenden CD-Spektren schließen kann.

Die Abnahme der HTP bei den Verbindungen **4** und **46** im Vergleich zu **3** und **2** könnte zum einen in der veränderten mittleren Stellung der Arylgruppen zueinander liegen (deutlich höherer CD bei **4** und **46** im Vergleich zu **3** und **2**) als auch in dem Wegfall der Möglichkeit Wasserstoffbrücken auszubilden. Ähnliche Gründe werden bei der Erniedrigung der HTP von **32** und **33** im Vergleich zu **2** eine Rolle spielen.

Die starke Abweichung der HTP zwischen **12** und **14** kann ebenfalls mit einer stark veränderten mittleren Stellung der Arylgruppen zueinander liegen, worauf der deutlich unterschiedliche CD schließen läßt.

6.4 Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors unter Verwendung der Ordnung aus Messungen des Anisotropiegrades. ^{2}H-NMR-Spektren und ^{13}C-NMR-Spektren

Aus der Dissertation von O. Türk [6-3] ergibt sich, daß bei der Beschreibung und Interpretation der HTP für Binaphthyle es hilfreich sein kann, einen Chiralitätswechselwirkungstensor zu berechnen. Bei den TADDOLen wurden diese Tensoren daher auch berechnet in der Hoffnung, daß dies einem bei der Interpretation der HTP der TADDOLe helfen könnte. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Als Information wurden die Werte dennoch in die Arbeit mit augenommen. In Tabelle 6.4.1 ist dabei jeweils neben dem Verbindungsnamen angegeben, mit welcher Methode die Ordnungsparameter bestimmt wurden. Ordnungsparameter aus der NMR-Methode wurden von I. Kiesewalter [6-2] zur Verfügung gestellt, Ordnungsparameter aus dem UV wurden über das R1R2-Verfahren im Rahmen dieser Arbeit ermittelt.

Tab. 6.4.1 Chiraltätswechselwirkungstensoren bei TADDOLen. Die Chiralitätswechselwirkungstensoren wurden mit Hilfe von Gleichung 3-41 bestimmt.

Verbindung	HTP (40°C)	W	W_{11}	W_{22}	W_{33}	$W_{11}g_{1133}$.(40°C)	$W_{22}g_{2233}$.(40°C)	$W_{33}g_{3333}$.(40°C)
2 (^{2}H-NMR)	97.4	129.1	487.3	-845.7	487.4	46.3	-247.9	298.2
***2** (^{2}H-NMR)	97.4	102.8	2447.0	-3544.6	1200.4	458.4	-999.0	637.2
3 (UV)	183.9	315.9	-14.0	109.5	220.4	-0.96	21.6	161.9
***3** (^{2}H-NMR)	183.9	385.8	-267.8	497.6	156.1	-38.7	129.5	93.0
4 (UV)	118.6	158.5	68.8	-86.2	175.9	8.6	-14.3	124.6
***4** (^{2}H-NMR)	118.6	143.7	157.0	-315.8	302.5	33.8	-78.0	162.8
5 (UV)	156.4	150.9	-58.9	-36.7	246.4	-4.1	-9.3	166.7
6 (UV)	178.5	288.4	125.6	-114.4	277.3	14.5	-24.2	186.8
8 (UV)	207.2	407.6	-19.9	149.9	277.7	-2.5	40.5	168.0
9 (^{13}C-NMR)	53.1	24.7	-231.8	369.6	-113.2	-26.4	138.0	-58.0
***9** (^{13}C-NMR) Geom. **eigene**	53.1	40.8	-108.6	-25.4	174.8	-25.7	-6.9	85.8
***9** (^{13}C-NMR) Geom. von **2**	58.1	42.1	-134.7	-3.8	180.6	-33.4	-1.0	87.6
***13** (^{13}C-NMR)	224.7	344.6	-36.6	126.0	255.2	-2.2	11.7	214.9

Geom. von **2**								
***13** (^{13}C-NMR) Geom. **eigene**	224.7	344.3	-37.3	128.9	252.7	-2.1	11.6	215.5
***43** (^{13}C-NMR) Geom. von **2**	-19.9	-25.2	-38.9	89.5	-75.8	-9.5	25.3	-35.8
45 (^{13}C-NMR)	-4.22	-60.0	-85.6	139.2	-113.7	-9.64	58.2	-53.4
46 (^{13}C-NMR)	21.0	28.6	23.4	-140.2	145.4	6.5	-44.5	58.8
60 (UV)	27.8	-13.1	-13.6	-135.5	136.0	-0.46	-51.5	79.8
61 (UV)	75.9	94.4	95.6	-130.1	128.9	0.82	-26.6	101.4

*unter der Annahme festgelegter Hauptachsen des Ordnungstensors [6-2]

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehr als 50 Verbindungen aus der Klasse der TADDOLe oder ihrer Analoga bzgl. ihrer HTP und ihrer UV- und CD-Spektroskopie untersucht.
Dabei wurde für alle Verbindungen die HTP im Flüssigkristall ZLI-1695 temperaturabhängig bestimmt. Für 30 dieser Verbindungen wurde als Vergleich die HTP temperaturabhängig auch in K15 gemessen.
Es ist erstmals möglich innerhalb einer Verbindungsklasse die HTP von neuen Verbindungen mit Hilfe von empirischen Regeln vorherzusagen. Somit konnte die bislang höchste bekannte HTP durch eine gezielte Synthese um mehr als 100% gesteigert werden (**56** in K15). Es besteht nun die Möglichkeit, TADDOLe je nach gewünschter HTP maßzuschneidern. Aufgrund des hohen Verdrillungsvermögens von einigen TADDOLen wurde die Substanzklasse als „Chirale Verbindungen“ gemeinsam mit Seebach und der BASF patentiert [7-1] sowie an weiteren Stellen veröffentlicht [7-2,3-8].
Das Vorzeichen der HTP der TADDOLe kann mit dem Vorzeichen bei der enantioselektiven Synthese korreliert werden und mit einer einfachen Regel vorhergesagt werden. Alle hier untersuchten TADDOLe mit einer R,R-Konfiguration induzieren eine Rechtshelix.
Der Vergleich von HTP-Werten mit Ergebnissen aus der NMR-, anisotropen UV- und CD-Spektroskopie und Exziton-Theorie geben Ansätze, mit denen man verschiedene Einflüsse auf die HTP der TADDOLe diskutieren kann.
Die Orientierungsachse bei den TADDOLen liegt senkrecht zur C_2-Achse. Dies wurde mit Hilfe von ^{2}H-NMR für die Verbindungen **2**, **3**, **4** und mit Hilfe von ^{13}C-NMR für die Verbindungen **2**, **13**, **43**, **45**, **46** von I. Kiesewalter [7-9] gezeigt. Aus anisotropen UV-Messungen folgt diese Lage der Orientierungsachse für **3**, **4**, **5**, **6**, **8**, **60**, **61**. Selbst bei den in C_2-Richtung stark verlängerten Molekülen **60**, **61** ändert sich der Anisotropiegrad und der ACD im Vergleich zu **3**, **8** nur unwesentlich, was ein starkes Argument dafür ist, daß die Orientierungsachse bei den hier untersuchten TADDOLen immer senkrecht zur C_2-Achse liegt.
Die Mittlere Stellung der Arylgruppen zueinander hat einen Einfluß auf die Parameter der empirischen Regeln für die HTP. Verbindungen **58** und **63** unterscheiden sich nur durch den Austausch Wasserstoff-Methyl im Acetalbereich von den Verbindungen **3**, **8**. Die HTP ändert sich drastisch, ebenso der UV und der CD. Daraus folgt, daß die Arylgruppen im Mittel anders stehen. Anders ist der Fall beim Vergleich **3** mit **5** und **8** mit **6**. Hier gibt es kaum

Änderung im CD und kaum Änderung in der HTP. Ein Fall, der in der Mitte liegt sind **3** und **4.** Eine Änderung im CD führt zu Änderung in der HTP bei gleichem Chromophor.

Durch die Drehbarkeit um 4 C-Arylachsen besitzen die TADDOLe Konformere. Jedoch sind die Konformere sich sehr ähnlich. MM2-Rechnungen zeigen, daß sich die Konformere nur aufgrund von 180°-Drehungen der Arylgruppen um die C-Arylachse unterscheiden. Die MM2-Rechnungen wurden von Plattner [7-10] durchgeführt.

Viele TADDOLe zeigen ein ähnliches konformatives Verhalten. Sie besitzen ca. 37% Temperaturabhängigkeit im CD zwischen 5°C und 75°C. Für diese Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Meßzelle konstruiert, die Langzeitmessungen bei Temperaturen erlaubt, die nur ca. 7°C unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels liegen ohne, daß das Lösungsmittel während der Messung verdampft. Man kann es somit vermeiden, daß man eine zeitabhängige Konzentrationszunahme erhält. Weiterhin muß das verwendete Uvasol-Acetonitril gereinigt werden, um eine Zersetzung der TADDOLe während der Messung zu verhindern.

Für die Bestimmung des Ordnungstensors werden bei der NMR-Methode Geometrien benötigt. Dazu wurden von den Verbindungen **4**, **13**, **46** Röntgenstrukturen angefertigt [7-11]. Die Verbindungen **4** und **46** bilden wegen der Überbrückung gleichzeitig einen guten Vergleich zu den Metallkomplexen, wie sie bei der enantioselektiven Synthese eingesetzt werden. Mit der Geometrie aus der Röntgenstruktur von **4** wurde mit Hilfe der Exziton-Theorie das CD- und UV-Spektrum berechnet.

Durch den Vergleich von gemessenen und nach der Exziton-Methode berechneten UV- und CD-Spektren ist man in der Lage mehr über eine mögliche Geometrie in Lösung zu sagen als nur mit der Röntgengeometrie und MM2-Rechnungen. Hierbei wurden Rechnungen an den Verbindungen **3**, **4**, **6** durchgeführt. Die Exziton-Methode wurde erstmals auf ein 4-Körperproblem eines organischen Nicht-Polymer-Moleküls angewendet. Das 3-Körperproblem [7-12] sowie die Beschreibung von Polymermolekülen sind in der Literatur bekannt[7-13].

Einige TADDOLe wurden, um große Effekte von kleinsten Verunreinigungen auszuschließen, ausgehend von einer Reinheit größer 99% (HPLC) so weit aufgereinigt, daß mit HPLC keine Verunreinigung mehr nachweisbar war.

Verbindung **4** wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert.

Die AHTP konnte erstmals für ein chirales Molekül außerhalb des experimentellen Fehlers nachgewiesen werden.

8. Literaturverzeichnis

Kapitel 1

[1-1] W. T. Kelvin, Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light, London, **1904**, 439, 618-619.

[1-2] F. Reinitzer, Monatshefte **1888**, 9, 421.

[1-3] F. Reinitzer, History of Liquid Crystals, Ann. Physik. **1908**, 27, 213.

[1-4] O. Lehmann, Liquid Crystals, Ber. **1908**, 41, 3774.

[1-5] Friedel, G., Ann. Phys. **1922**, 18, 273.

[1-6] G. W. Gray and J.W.Goodby, Smectic liquid crystals - textures and structures, (Leonard Hill, Glasgow and London, 1984).

[1-7] L. J.Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **1980**, 45, 1000.

[1-8] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, B. R. Ratna, V. N. Raja, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1988**, 165, 123.

[1-9] H. T. Nguyen, C. Destrade, H. Gasparoux, Phys. Lett. **1979**, 72 A, 251.

[1-10] H. T. Nguyen, J. Malthete, C. Destrade, J. de Phys. Lett. **1981**, 42, 147.

[1-11] J. R. Hughes, G. Kothe, G. R. Luckhurst, J. Malthete, M. E. Neubert und I. Shenouda, B. A. Timini, M. Tittelbach, J. Chem. Phys. 1997, 107, 9252.

[1-12] Kelker, H., Scheuerle, B., Angew. Chem. **1969**, 81, 903.

[1-13] B. Needham, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **1983**, A309, 179.

[1-14] Kelker, H., Hatz, R., Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

[1-15] D. Pauluth, A.E.F. Wächtler, in 'Chirality in Industry', Eds. A.N. Collins, G.N. Sheldrake, and J. Crosby, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997**, 263.

[1-16] M. Freemantle, Chem. Eng. News **1996**, Dez. 16, 33.

[1-17] M. Schadt, in 'Liquid Crystals', Ed. H. Stegemeyer, Steinkopf Darmstadt/Springer New York, **1994**, 195.

[1-18] H.-J. Eberle, A. Miller, F.H. Kreuzer, Liq. Cryst. **1989**, 5, 907.

[1-19] M. Schadt, W. Helfrich, Appl. Phys. Lett. **1971**, 18, 127.

Kapitel 2

[2-1] H.-G. Kuball, H. Brüning, Chirality, 1997, 9, 407.

[2-2] D. Seebach, R. Dahinden, R.E. Marti, A.K. Beck, D.A. Plattner, F.N.M. Kühnle, J. Org. Chem. **1995**, 60, 1788.

[2-3] R. Dahinden, Diss. ETH Zürich No. 11822, **1996.**

[2-4] F. Toda, H. Takumi, Enantiomer **1996**, 1, 29.

[2-5] Ch. von dem Bussche-Hünnefeld, A.K. Beck, U. Lengweiler, D. Seebach, Helv. Chim. Acta **1992**, 75, 438.

[2-6] K. Tanaka, M. Ootani, F. Toda, Tetrahedron Assymmetry **1992**, 3, 709.

[2-7] A.K. Beck, M. Dobler, D.A. Plattner, Helv. Chim. Acta **1997**, 80, 2073.

[2-8] D. Seebach, A. K. Beck, M. Schiess, L. Widler, A. Wonnacott, Pure Appl. Chem. **1983**, 55, 1807-1822.

[2-9] A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. LaVechia, Chimia **1991**, 45,238.

[2-10] D. Seebach, M. Hayakawa, J. Sakaki, W. B. Schweizer, Tetrahedron **1993**, 49, 1711

[2-11] R. Dahinden, A.K. Beck, D. Seebach in 'Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis', Ed. L. Paquette, J. Wiley & Sons, Chichester, **1995**, Vol. 3, 2167.

[2-12] Y. N. Ito, X. Ariza, A. K. Beck, A. Bohac, C. Ganter, R. E. Gawley, F. N. M. Kühnle, J. Tuleja, Q. M. Wang, D. Seebach, Helv. Chim. Acta **1994**, 77, 2071.

[2-13] B. Weber, D. Seebach, Tetrahedron **1994**, 50, 6117.

[2-14] T. Sato, H. Shima, J. Otera, J. Org. Chem. **1995**, 60, 3936.

[2-15] H. Schäfer, D. Seebach, Tetrahedron **1995**, 51, 2305.

[2-16] A. Bernardi, K. Karamfilova, G. Boschin, C. Scolastico, Tetrahedron Lett. **1995**, 36, 1363.

[2-17] K. V. Gothelf, K. A. Jörgensen, J. Org. Chem. **1994**, 59, 5687; K. V. Gothelf, I. Thomsen, K. A. Jörgensen, J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 59.

[2-18] C. Haase, C. R. Sarko, M. DiMare, J. Org. Chem. **1995**, 60, 1777.

[2-19] L. F. Tieze, C. Ott, U. Frey, Liebigs Ann. **1996**, 63.

[2-20] E. Wada, H. Yasouka, S. Kanemasa, Chem. Lett. **1994**, 1637.

[2-21] D. Seebach, G. Jaeschke, Y. M. Wang, Angew. Chem. **1995**, 107, 2605.

[2-22] D. J. Ramon, G. Guillena, D. Seebach, Helv. Chim. Acta **1996**, 79, 875.

[2-23] D. Seebach, A. K. Beck, R. Dahinden, M. Hoffmann, F. N. M. Kühnle, Croatica Chim. Acta **1996**, 69, 459.

[2-24] G. Giffels, C. Dreisbach, U. Kragl, M. Weigerding, H. Waldmann, C. Wandrey, Angew. Chem. **1995**, 107 2165.

[2-25] C. W. Lindsley, M. DiMare, Tetrahedron Lett. **1994**, 35, 5141.

[2-26] D. Seebach, E. Devaquet, A. Ernst, M. Hyakawa, F. N. M. Kühnle, W. B. Schweizer, B. Weber, Helv. Chim. Acta **1995**, 78, 1636.

[2-27] F. Toda, H. Takumi, K. Tanaka, Tetrahedron Asymmetry **1995**, 6, 1059.

[2-28] F. Toda, K. Tanaka, T. Okada, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 639.

[2-29] F. Toda, K. Tanaka, M. Watanabe, T. Abe, N. Harada, Tetrahedron Asymmetry **1995**, 6, 1495.

[2-30] G. Kaupp, Angew. Chem. **1994**, 106, 768-770.

[2-31] F. Toda, Acc. Chem. Res. **1995**, 28, 480.

[2-32] Schrader, Angew. Chem. **1995**, 107, 1001.

[2-33] D. Seebach, A.K. Beck, Chimia **1997**, 51, 293.

Kapitel 3

[3-1] Kelker, H., Hatz, R., Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chmie, Weinheim 1980.

[3-2] Vögtle, F., Supramolekulare Chemie, Teubner, Stuttgart 1989.

[3-3] de Gennes, P. G., The Physics of Liquid Crystals, Oxford University Press 1974.

[3-4] Solladie, G., Zimmermann, R.G., Angew. Chem. **1984**, 96, 335.

[3-5] H.-G. Kuball, J. Altschuh, R. Kulbach, A. Schönhofer, Helv. Chim. Acta **1978**, 61, 571.

[3-6] H. Brüning, Dissetation, Universität Kaiserslautern, **1997**.

[3-7] H.-G. Kuball, T. Karstens, A. Schönhofer, J. Chem. Phys. **1976**, 12, 1.

[3-8] H.-D. Schwaben, R. Weiland, V. Dolle, P. Kau, A. Strauss, J. Altschuh, H.-G. Kuball, A. Schönhofer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1984**, 113, 341.

[3-9] H.-G. Kuball, A. Strauss, M. Kappus, E. Fechter-Rink, A. Schönhofer, G. Scherowsky, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **1987**, 91, 1266.

[3-10] G. R. Luckhurst, C. Zannoni, P. L. Nordio, U. Segre, Mol. Phys., **1975**, 30(5), 1345.

[3-11] Hl. de Vries, Acta Cryst., **1951**, 4, 219.

[3-12] Sackmann, E., Meiboom, S., Snyder, L. C., Meixner, A.E., Dietz, R.E., J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 3567.

[3-13] Baessler, H., Laronge, T.M., Labes, M.M., J. Chem. Phys., **1969**, 51, 3213.

[3-14] K. Weber, in „Bergmann Schaefer - Lehrbuch der Experimentalphysik“, Bd. 3 Optik, Kap. 4, H. Niedrig (Hrsg), W. de Gruyter, Berlin, 9. Auflage, 1993.

[3-15] S. Chandrasekhar, J. Shashidhara Prasad, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1971**, 14, 115.

[3-16] Finkelmann, H., Stegemeyer, H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **1978**, 82, 869

[3-17] Baessler, H., Labes, M., M., J. Chem. Phys., **1970**, 52, 631.

[3-18] H.-G. Kuball, Th. Müller, H. Brüning, A. Schönhofer, Mol. Cryst. Liq. Crystals **1995**, 261, 205.

[3-19] H.-G. Kuball, H. Brüning, Th. Müller, O. Türk, A. Schönhofer, J. Mater. Chem. **1995**, 5, 2167.

[3-20] H.-G. Kuball, H. Friesenhahn, M. Junge, P. Müller, J. Spang, H.-G. Weyland, S. Neubrech, A. Schönhofer, Poster und Tagungsband der 13. Internationalen Flüssigkristallkonferenz, Vancouver, Kanada, (1990).

[3-21] C. Rosini, G.P. Spada, G. Proni, S. Masiero, S. Scamuzzi, J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 506.

[3-22] G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladie, G.P. Spada, R. Zimmermann, J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 7318.

[3-23] G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, B. Samori, A. Forni, G. Solladie, H. Hibert, Tetrahedron **1983**, 39, 1344.

[3-24] G. Gottarelli, G. P. Spada, R. Bartsch, G. Solladie, R. Zimmermann, J. Org. Chem. **1986**, 51, 589.

[3-25] G. Gottarelli, G. P. Spada, K. Seno, S. Hagishita, K. Kuriyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1986**, 59, 1607.

[3-26] C. Arnone, G. Gottarelli, G. P. Spada, D. Spinelli, O. Exner, J. Mol. Structure **1986**, 147, 307.

[3-27] J. Naciri, G. P. Spada, G. Gottarelli, R. G. Weiss, J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 4352.

[3-28] B. Suchod, A. Renault, J. Lajzerowicz, G. P. Spada, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1992**, 1839.

[3-29] C. Rosini, L. Franzini, P. Salvadori, G. P. Spada, J. Org. Chem. **1992**, 57, 6820.

[3-30] I. Rosati, C. Rosini, G. P. Spada, Chirality **1995**, 7, 353.

[3-31] G. Gottarelli, G. Proni, G. P. Spada, D. Fabbri, S. Gladiali, C. Rosini, J. Org. Chem. **1996**, 61, 2013.

[3-32] G. Gottarelli, M. A. Osipov, G. P. Spada, J. Phys. Chem. **1991**, 95, 3879.

[3-33] G. Gottarelli, H. J. Hansen, G. P. Spada, R. H. Weber, Helv. Chim. Acta **1987**, 70, 430.

[3-34] G. P. Spada, A. Tampieri, G. Gottarelli, I. Moretti, G. Torre, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1989**, 513.

[3-35] I. Dierking, F. Gießelmann, P. Zugenmaier, K. Mohe, H. Zaschke, W. Kuczynski, Liq. Cryst. **1995**, 18, 443.

[3-36] I. Dierking, F. Gießelmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zaschke, W. Kuczyski, Z. Naturforsch. A: Phys. Sci. **1994**, 49 (11), 1081.

[3-37] I. Dierking, F. Gießelmann, P. Zugenmaier, K. Mohr, H. Zaschke, W. Kuczyski, Liquid Crystals **1995**, 18 (3), 443.

[3-38] G. Heppke, D. Lötzsch, F. Oestreicher, Z. Naturforsch. **1986**, 41a, 1214-1218.

[3-39] J. Cheung, L.D. Field, S. Sternhell, J. Org. Chem. **1997**, 62, 7044.

[3-40] H.-J. Deußen, P.V. Shibaev, R. Vinokur, T. Björnholm, K. Schaumburg, K. Bechgaard, V.P. Shibaev, Liq. Cryst. **1996**, 21, 327.

[3-41] A. Yoshizawa, Y. Soeda, I. Nishiyama, J. Mater. Chem., **1995**, 5, 675.

[3-42] A. Yoshizawa, K. Matsuzawa, I. Nishiyama, J. Mater. Chem., **1995**, 5, 2131.

[3-43] I. Nishiyama, A. Yoshizawa, Ferroelectrics, **1996**, 179, 103.

[3-44] H. Shi, S.H. Chen, Liq. Cryst. **1995**, 7, 353.

[3-45] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, Liq. Cryst., **1995**, 117, 462.

[3-46] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, Phys. Rev. E **1996**, 53, 681.

[3-47] L. Feltre, A. Ferrarini, F. Pacchiele, P.L. Nordio, Mol. Cryst. Liq. Crystal **1996**, 290, 109.

[3-48] A. Ferrarini, G.J. Moro, P.L. Nordio, Mol. Phys. **1996**, 87, 485.

[3-49] A. Ferrarini, P.L. Nordio, P.V. Shibaev, V.P. Shibaev, Liq. Cryst., 1998, 24, 219.

[3-50] A. Ferrarini, P.L. Nordio, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, **1998**, 455.

[3-51] H.-G. Kuball, Th. Müller, H. Brüning, A. Schönhofer, Mol. Cryst. Liq. Crystals **1995**, 261, 205.

[3-52] H.-G. Kuball, H. Brüning, Th. Müller, O. Türk, A. Schönhofer, J. Mater. Chem. **1995**, 5, 2167.

[3-53] H.-G. Kuball, H. Brüning, Chirality **1997**, 9, 407.

[3-54] H.-G. Kuball, R. Kolling, H. Brüning, B. Weiß, Liquid Crystals: Physics, Technology and Applications, Proceedings of SPIE **1998**, 3318, 53.

[3-55] H.-G. Kuball, O.Türk, Liq. Cryst., submitted.

[3-56] O. Türk, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1998.**

[3-57] H.-G. Kuball, A. Schönhofer, Circular Dichroism of oriented molecules in „Circular Dichroism“ R. W. Woody, N. Berova, K. Nakanishi (Hrsg.), Verlag Chemie 1994.

[3-58] H.-G. Kuball, M. Junge, B. Schultheis, A. Schönhofer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1991**, 95, 1219.

[3-59] H.-G. Kuball, B. Schultheis, M. Klasen, J. Frelek, A. Schönhofer, Tetrahedron Assymm. **1993**, 4, 517

[3-60] H.-G. Kuball, R. Memmer, A. Strauss, M. Junge, G. Scherowsky, A. Schönhofer, Liq. Cryst. **1989**, 5, 969.

[3-61] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. **1958**, 13a, 564.

[3-62] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. **1960**, 15a, 287.

[3-63] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, J. Chem. Phys. **1979**, 43, 67.

[3-64] H.-G. Kuball, S. Neubrech, G. Sieber, B. Schultheis, A. Schönhofer, J. Chem. Phys. **1993**, 169, 335.

[3-65] C. Killet, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**.

[3-66] N. Harada, K. Nakanishi (Ed.), Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Chemistry -, University Science Books, Oxford University Press, 1983.

[3-67] Fleischhauer, Universität Aachen, Persönliche Mitteilung, **1999**.

[3-68] E. Dorr, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**.

[3-69] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, Chem. Phys. **1979**, 101, 20-27.

Kapitel 4

[4-1] J. Spang, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**.

[4-2] Cano, R., Bull. Soc. Fr. Mineral. **1968**, 91, 20.

[4-3] Heppke, G., Oestreicher, F., Z. Naturforsch. **1977**, A32, 899.

[4-4] Heppke, G., Oestreicher, F., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **1978**, 41, 245.

[4-5] M. Kappus, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1988**.

[4-6] H.-G. Kuball, H. Brüning, Th. Müller, O. Türk, A.Schönhofer, J. Mater. Chem. **1995**, 5(12), 2167.

[4-7] B. Weiß, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, **1994**.

[4-8] H. Brüning, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1997**.

[4-9] U. Vogt, P. Zugenmaier, Makromol. Chem., Rapid Commun. **1983**, 4, 759.

[4-10] H.-D. Schwaben, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1984**.

[4-11] H.-G. Kuball, J. Altschuh, T. Karstens, J. Phys. E: Sci Instrum. **1981**, 14, 43.

[4-12] J. Brechtel, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1998**.

[4-13] B. Schultheis, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1996**.

[4-14] C. Killet, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**.

[4-15] H.-G. Kuball, S. Neubrech, A. Schönhofer, Chem. Phys. **1992**, 163, 115.

[4-16] S. Kiesewalter, Dissertation, Universität Kaiserslautern **1999**.

[4-17] A. K. Beck, M. Dobler, D. A. Plattner, Helv. Chim. Acta **1997**, 80, 2073.

[4-18] D. Seebach, R. Dahinden, R.E. Marti, A.K. Beck, D.A. Plattner, F.N.M. Kühnle, J. Org. Chem. **1995**, 60, 1788.

[4-19] A.K. Beck, B. Bastani, D.A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. LaVeccia, Chimia **1991**, 45, 238.

[4-20] D. Seebach, P.B. Rheiner, A.K. Beck, F.N.M. Kühnle, B. Jaun, Pol. J. Chem. **1994**, 68, 2397.

Kapitel 5

[5-1] H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys. **1969**, 51, 3213.

[5-2] J. Spang, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**.

[5-3] B. Weiß, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, **1994**.

[5-4] Y.K. Yarovoy, M.M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1995**, 270, 101.

[5-5] H.-D. Schwaben, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1988**.

[5-6] P. Müller, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.

[5-7] R. Barlow, Statistics, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989.

[5-8] A. Moscowitz, K. Wellmann, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 3515.

Kapitel 6

[6-1] E. Ruch, Angew. Chem. **1977**, 89, 67.

[6-2] I. Kiesewalter, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**.

[6-3] O. Türk, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1998**.

Kapitel 7

[7-1] F. Meyer (BASF), K. Siemensmeyer (BASF), H.-G. Kuball, B. Weiß, D. Seebach, Chirale Verbindungen, Deutsche Patentanmeldung 196 11 101.3-O.Z. 0050/46706, **1996**; DF, 19611101 A1 (25.9.**1997**).

[7-2] H.-G. Kuball, B. Weiß, A. K. Beck, D. Seebach, Helv. Chim. Acta **1997**, 80, 2507.

[7-3] H.-G. Kuball, R. Kolling, H. Brüning, B. Weiß, Liquid Crystals: Physics, Technology and Applications, Proceedings of SPIE **1998**, 3318, 53.

[7-4] Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer in the Formation of Induced Cholesteric Phases, H.-G. Kuball, H. Brüning, B. Weiß, 16th International Liquid Crystal Conference 24.-28. Juni **1996**, Kent, Ohio, USA.

[7-5] Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer in the Formation of Induced Cholesteric Phases , H.-G. Kuball, H. Brüning, B. Weiß, 25. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 27-29. März **1996**, Vortrag 20.

[7-6] Helical Twisting Power and Chirality Observations - The Intramolecular and Intermolecular Chirality Transfer on a Liquid Crystal Phase -, H.-G. Kuball, H. Brüning, B. Weiß, R. Kolling, European Conference on Liquid Crystals in Zakopane (Polen) 3.-8. März **1997**, Vortrag 20.

[7-7] CD-, ACD- und UV-Spektroskopie von TADDOLen, H.-G. Kuball, B. Weiß, Bunsentagung, 21.-23. Mai **1998**, Münster, Poster 108.

[7-8] Helical Twisting Power, CD-, and CD of oriented molecules of TADDOLs, B. Weiß, E. Dorr and H.-G. Kuball, Polish-German Workshop 30. Mai-03. Juni **1998**, Stare Jablonki, Polen, Tagungsband S. 40.

[7-9] I. Kiesewalter, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**.

[7-10]] A. K. Beck, M. Dobler, D. A. Plattner, Helv. Chim. Acta **1997**, 80, 2073.

[7-11] Die Strukturen wurden vom Arbeitskreis Frank, Universität Kaiserslautern bestimmt; Veröffentlichung in Vorbereitung.

[7-12] N. Harada, Y. Tamai, H. Uda, J. Am. Chem. Soc., **1980**, 102, 506.

[7-13] I. Tinoco, Advances in Chemical Physics, Vol. IV, **1962**, John Wiley & Sons, New York - London, 114.

Kapitel 9

[9-1] R.H. Cragg, R.D. Lane, J. Organometallic Chem. **1985**, 289, 23.

[9-2] Die Strukturen wurden vom Arbeitskreis Frank , Universität Kaiserslautern, bestimmt; Veröffentlichung in Vorbereitung.

9. Anhang

9.1 Synthese Von 1S,7S-9,9-dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetra(2-naphthyl)-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo[5.3.0]-decan (S,S-4)

Die Synthese wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit getrockneten Lösungsmitteln entsprechend einer allgemeinen Silylierungsvorschrift [9-1] durchgeführt.
In einem 50 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 0.232 g, entsprechend 0.23 ml, entsprechend 0.0018 mol Dimethyldichlorsilan vorgelegt. Dazu gibt man 25 ml Toluol und 0.5 ml Pyridin. Über den Tropftrichter werden 1 g entsprechend 0.0015 mol von Verbindung S,S-**3** in 15 ml Toluol zugegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur für 90 Minuten gerührt. Dann wird für 150 Minuten bei 100°C gerührt. Nun werden 0.5 ml Dimethyldichlorsilan zugegeben und für 40 Minuten bei 140°C unter Rückfluß gerührt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt erneut 0.5 ml Dimethyldichlorsilan zu. Man läßt über Nacht rühren.
Das Toluol wird vollständig entfernt. Es bleibt ein festes weißes Pulver zuück. Man gibt Ether dazu und dekantiert nach Rühren die Etherfraktion ab. Der verbleibende Rückstand, der sich nicht in Ether löst wird verworfen. Es wird mit n-Pentan umkristallisiert und über einer Aluminiumoxid-Säule mit 4% Desaktivierung aufgereinigt.
Als Elutionsmittel wird Ether verwendet. Nach Entfernen des Ethers wird das weiße Pulver mit Ether gewaschen. Laut HPLC hat das Produkt eine Reinheit von 99%. Die Verunreinigung von 1% entspricht dem Edukt.
Die Ausbeute beträgt 60% entsprechend 650 mg.

^{1}H-NMR: ($CDCl_3$) δ[ppm] = 0.05 (s, 6H, $Si(C\underline{H}_3)_2$), 0.53 (s, 6H, $C(C\underline{H}_3)_2$), 5.47 (s, 2H, C<u>H</u>), 7.26-8.22 (m, 28H).
^{13}C-NMR (entkoppelt): ($CDCl_3$) δ[ppm] = 0.00 (s, 2C, $Si(\underline{C}H_3)_2$), 27.09 (s, 2C, $C(\underline{C}H_3)_2$), 81.79 (s, 2C, <u>C</u>(Naphthyl)$_2$), 82.36 (s, 2C, <u>C</u>H), 114.14 (s, 1C, $\underline{C}(CH_3)_2$), 124.71-144.5 (m, 40C).
Elementaranalyse:
$C_{49}H_{42}O_4Si$:
berechnet: C: 81.4% H: 5.9% N: 0.0%

gefunden: C: 81.3% H: 6.0% N: 0.0%

9.2 Kristallstrukturdaten der Verbindungen S,S-4, R,R-13, R,R-46

a) Kristallstrukturdaten der Verbindung S,S-**4** [9-2]

Summenformel: $C_{49}H_{42}O_4Si$ Molekulargewicht: 722.96 g/mol

Kristallsystem: monoklin Raumgruppe: $P2_1$

Elementarzelle: a=12.779(3) Å b=11.946(2) Å c=14.770(3) Å

α=90° β=114.17(3) γ=90°

V=2057.1(7) Å^3 Z=2

Tab. 9.1 Lageparameter von S,S-**4** in karthesischen Koordinaten im CHARMm File Format.

```
*weissn
*
*
  96
   1    1 SIME SI12   0.00000   0.00000   0.00000 SIME 1      0.00000
   2    1 SIME O3    -0.51621   3.06997   3.33733 SIME 1      0.00000
   3    1 SIME O4     1.35732   1.85323   3.94335 SIME 1      0.00000
   4    1 SIME O10   -1.19062   0.36172   0.99509 SIME 1      0.00000
   5    1 SIME O11    1.37257   0.59100   0.54681 SIME 1      0.00000
   6    1 SIME C1    -0.20749   2.19646   2.24918 SIME 1      0.00000
   7    1 SIME H11    0.20228   2.71129   1.52286 SIME 1      0.00000
   8    1 SIME C2     0.81588   1.21068   2.81603 SIME 1      0.00000
   9    1 SIME H21    0.38090   0.37100   3.07295 SIME 1      0.00000
  10    1 SIME C5     0.47725   2.95192   4.29770 SIME 1      0.00000
  11    1 SIME C6    -0.19047   2.56924   5.64961 SIME 1      0.00000
  12    1 SIME H61   -0.60491   1.70703   5.56891 SIME 1      0.00000
  13    1 SIME H62   -0.85546   3.22397   5.87479 SIME 1      0.00000
  14    1 SIME H63    0.47662   2.54050   6.33918 SIME 1      0.00000
  15    1 SIME C7     1.31223   4.18432   4.42677 SIME 1      0.00000
  16    1 SIME H71    1.80065   4.32667   3.61269 SIME 1      0.00000
  17    1 SIME H72    1.92839   4.07856   5.15521 SIME 1      0.00000
  18    1 SIME H73    0.74416   4.93967   4.59538 SIME 1      0.00000
```

19	1	SIME	C9	1.96868	0.94523	1.83839	SIME 1	0.00000
20	1	SIME	C12	-1.52832	1.57795	1.75809	SIME 1	0.00000
21	1	SIME	C13	0.02593	-1.82693	0.00360	SIME 1	0.00000
22	1	SIME	H131	-0.14575	-2.14761	0.89189	SIME 1	0.00000
23	1	SIME	H132	0.88736	-2.13532	-0.28711	SIME 1	0.00000
24	1	SIME	H133	-0.65016	-2.15774	-0.59232	SIME 1	0.00000
25	1	SIME	C14	-0.22095	0.74082	-1.65880	SIME 1	0.00000
26	1	SIME	H141	-0.25092	1.69791	-1.59048	SIME 1	0.00000
27	1	SIME	H142	0.52180	0.48233	-2.20932	SIME 1	0.00000
28	1	SIME	H143	-1.03681	0.42237	-2.05194	SIME 1	0.00000
29	1	SIME	C27	2.87690	-0.19169	2.28154	SIME 1	0.00000
30	1	SIME	C28	2.95681	-0.63213	3.54174	SIME 1	0.00000
31	1	SIME	H281	2.40668	-0.25368	4.18915	SIME 1	0.00000
32	1	SIME	C29	3.86591	-1.66999	3.92061	SIME 1	0.00000
33	1	SIME	C30	3.98252	-2.13078	5.26005	SIME 1	0.00000
34	1	SIME	H301	3.41904	-1.78770	5.91553	SIME 1	0.00000
35	1	SIME	C31	4.92376	-3.08267	5.59839	SIME 1	0.00000
36	1	SIME	H311	4.96990	-3.39205	6.47413	SIME 1	0.00000
37	1	SIME	C32	5.81159	-3.58866	4.63688	SIME 1	0.00000
38	1	SIME	H321	6.49239	-4.17159	4.88526	SIME 1	0.00000
39	1	SIME	C33	5.66448	-3.21728	3.34118	SIME 1	0.00000
40	1	SIME	H331	6.20038	-3.61520	2.69344	SIME 1	0.00000
41	1	SIME	C34	4.72027	-2.24273	2.94705	SIME 1	0.00000
42	1	SIME	C35	4.59007	-1.74355	1.65356	SIME 1	0.00000
43	1	SIME	H35	5.13384	-2.10624	0.99202	SIME 1	0.00000
44	1	SIME	C36	3.73279	-0.77441	1.29709	SIME 1	0.00000
45	1	SIME	H361	3.69605	-0.48379	0.41453	SIME 1	0.00000
46	1	SIME	C44	2.84930	2.24250	1.60627	SIME 1	0.00000
47	1	SIME	C45	2.73046	2.97245	0.44921	SIME 1	0.00000
48	1	SIME	H451	2.10911	2.69978	-0.18675	SIME 1	0.00000
49	1	SIME	C46	3.51674	4.12808	0.18100	SIME 1	0.00000
50	1	SIME	C47	3.40249	4.87298	-1.01346	SIME 1	0.00000
51	1	SIME	H471	2.78357	4.61245	-1.65687	SIME 1	0.00000

52	1	SIME	C48	4.17858	5.96034	-1.23829	SIME	1 0.00000
53	1	SIME	H481	4.10231	6.42816	-2.03854	SIME	1 0.00000
54	1	SIME	C49	5.09627	6.38095	-0.26623	SIME	1 0.00000
55	1	SIME	H491	5.61292	7.13944	-0.41724	SIME	1 0.00000
56	1	SIME	C50	5.23636	5.69331	0.88871	SIME	1 0.00000
57	1	SIME	H501	5.86036	5.98047	1.51562	SIME	1 0.00000
58	1	SIME	C51	4.45174	4.54070	1.16713	SIME	1 0.00000
59	1	SIME	C52	4.56711	3.78449	2.34063	SIME	1 0.00000
60	1	SIME	H521	5.17555	4.05206	2.99111	SIME	1 0.00000
61	1	SIME	C53	3.79830	2.64375	2.56321	SIME	1 0.00000
62	1	SIME	H531	3.91257	2.14923	3.34259	SIME	1 0.00000
63	1	SIME	C61	-2.48358	1.12365	2.93325	SIME	1 0.00000
64	1	SIME	C62	-2.62093	-0.20766	3.20997	SIME	1 0.00000
65	1	SIME	H621	-2.08297	-0.82332	2.76689	SIME	1 0.00000
66	1	SIME	C63	-3.57969	-0.67407	4.17126	SIME	1 0.00000
67	1	SIME	C64	-3.73166	-2.06571	4.42223	SIME	1 0.00000
68	1	SIME	H641	-3.18579	-2.68202	3.98972	SIME	1 0.00000
69	1	SIME	C65	-4.69375	-2.49404	5.31110	SIME	1 0.00000
70	1	SIME	H651	-4.78944	-3.40150	5.49080	SIME	1 0.00000
71	1	SIME	C66	-5.54099	-1.54876	5.95405	SIME	1 0.00000
72	1	SIME	H661	-6.18849	-1.83882	6.55526	SIME	1 0.00000
73	1	SIME	C67	-5.41061	-0.27713	5.70140	SIME	1 0.00000
74	1	SIME	H671	-5.98861	0.32139	6.11684	SIME	1 0.00000
75	1	SIME	C68	-4.40948	0.23952	4.80650	SIME	1 0.00000
76	1	SIME	C69	-4.22744	1.61007	4.49273	SIME	1 0.00000
77	1	SIME	H691	-4.75666	2.24085	4.92510	SIME	1 0.00000
78	1	SIME	C70	-3.29528	2.04710	3.56970	SIME	1 0.00000
79	1	SIME	H701	-3.21437	2.95355	3.37809	SIME	1 0.00000
80	1	SIME	C79	-1.95365	3.82485	0.68985	SIME	1 0.00000
81	1	SIME	H791	-1.24564	4.18819	1.17116	SIME	1 0.00000
82	1	SIME	C78	-2.29954	2.54075	0.87527	SIME	1 0.00000
83	1	SIME	C80	-2.66272	4.62749	-0.23570	SIME	1 0.00000
84	1	SIME	C81	-2.30085	5.95025	-0.49427	SIME	1 0.00000

85	1	SIME	H811	-1.58483	6.33886	-0.04575	SIME 1 0.00000
86	1	SIME	C82	-3.02865	6.68429	-1.43668	SIME 1 0.00000
87	1	SIME	H821	-2.78051	7.56291	-1.61402	SIME 1 0.00000
88	1	SIME	C83	-4.08341	6.15331	-2.09813	SIME 1 0.00000
89	1	SIME	H831	-4.54340	6.66480	-2.72409	SIME 1 0.00000
90	1	SIME	C84	-4.46444	4.90074	-1.85509	SIME 1 0.00000
91	1	SIME	H841	-5.19967	4.55394	-2.30678	SIME 1 0.00000
92	1	SIME	C85	-3.77254	4.07987	-0.91962	SIME 1 0.00000
93	1	SIME	C86	-4.12709	2.79875	-0.66562	SIME 1 0.00000
94	1	SIME	H861	-4.86317	2.43458	-1.10174	SIME 1 0.00000
95	1	SIME	C87	-3.42630	2.03120	0.21747	SIME 1 0.00000
96	1	SIME	H871	-3.70003	1.15832	0.38493	SIME 1 0.00000

b) Kristallstrukturdaten der Verbindung R,R-**13** [9-2]

Summenformel: $C_{41}H_{32}O_4$ Molekulargewicht: 588.70 g/mol

Kristallsystem: orthorhombisch Raumgruppe: $P2_12_12_1$

Elementarzelle: a= 10.463(2) Å b= 17.602(4) Å c=18.603(4) Å

α=90° β=90° γ=90°

V=3426.1(13) Å^3 Z=4

Tab. 9.2 Lageparameter von R,R-**13** in karthesischen Koordinaten im CHARMm File Format.

```
*weis2
*8.10.98
*
  83
   1  1 TPF1 O2     0.00000   0.00000   0.00000 TPF1 1      0.00000
   2  1 TPF1 O1     0.54554  -0.72186   2.08149 TPF1 1      0.00000
   3  1 TPF1 O4    -2.29297  -2.73799  -0.68794 TPF1 1      0.00000
   4  1 TPF1 H4O   -2.06561  -3.21042   0.04130 TPF1 1      0.00000
   5  1 TPF1 O3    -1.42788  -3.69782   1.67018 TPF1 1      0.00000
   6  1 TPF1 H3O   -1.93074  -4.26742   2.23776 TPF1 1      0.00000
```

7	1	TPF1	C22	-1.21004	-1.86757	-1.00438	TPF1	1	0.00000
8	1	TPF1	C6	-0.07774	-1.81335	1.40471	TPF1	1	0.00000
9	1	TPF1	H6A	0.61470	-2.37081	0.99247	TPF1	1	0.00000
10	1	TPF1	C29	-1.80204	-0.89893	-2.03368	TPF1	1	0.00000
11	1	TPF1	C10	-1.90395	-1.80983	3.15767	TPF1	1	0.00000
12	1	TPF1	C8	-0.86696	-1.10523	0.30490	TPF1	1	0.00000
13	1	TPF1	H8A	-1.69720	-0.75529	0.69073	TPF1	1	0.00000
14	1	TPF1	C17	-0.41611	-4.16885	4.40463	TPF1	1	0.00000
15	1	TPF1	H17A	-1.33644	-4.29928	4.43421	TPF1	1	0.00000
16	1	TPF1	C23	-0.01360	-2.64734	-1.55521	TPF1	1	0.00000
17	1	TPF1	C35	2.13749	0.70303	0.90986	TPF1	1	0.00000
18	1	TPF1	C2	0.68355	0.37774	1.19170	TPF1	1	0.00000
19	1	TPF1	C11	-1.56139	-0.98906	4.23013	TPF1	1	0.00000
20	1	TPF1	H11A	-0.68459	-0.98553	4.54025	TPF1	1	0.00000
21	1	TPF1	C30	-2.88329	-0.11863	-1.66776	TPF1	1	0.00000
22	1	TPF1	H30A	-3.19247	-0.15630	-0.79137	TPF1	1	0.00000
23	1	TPF1	C9	-0.83515	-2.64681	2.45131	TPF1	1	0.00000
24	1	TPF1	C16	0.11677	-3.29773	3.46835	TPF1	1	0.00000
25	1	TPF1	C34	-1.38499	-0.80511	-3.34463	TPF1	1	0.00000
26	1	TPF1	H34A	-0.66335	-1.31751	-3.63019	TPF1	1	0.00000
27	1	TPF1	C36	2.42208	2.00734	1.28677	TPF1	1	0.00000
28	1	TPF1	C24	1.15846	-1.99835	-1.92690	TPF1	1	0.00000
29	1	TPF1	H24A	1.22773	-1.07706	-1.82087	TPF1	1	0.00000
30	1	TPF1	C46	-1.07015	1.93992	2.33486	TPF1	1	0.00000
31	1	TPF1	H46A	-1.74983	1.30537	2.32333	TPF1	1	0.00000
32	1	TPF1	C12	-2.49657	-0.18306	4.83920	TPF1	1	0.00000
33	1	TPF1	H12A	-2.24703	0.36067	5.55114	TPF1	1	0.00000
34	1	TPF1	C18	0.39111	-4.84530	5.29236	TPF1	1	0.00000
35	1	TPF1	H18A	0.01392	-5.43972	5.90012	TPF1	1	0.00000
36	1	TPF1	C31	-3.51661	0.71553	-2.56852	TPF1	1	0.00000
37	1	TPF1	H31A	-4.24557	1.22458	-2.29561	TPF1	1	0.00000
38	1	TPF1	C40	3.11400	-0.12902	0.41279	TPF1	1	0.00000
39	1	TPF1	H40A	2.92200	-1.00507	0.16668	TPF1	1	0.00000

40	1	TPF1	C41	0.17588	1.65987	1.81267	TPF1	1	0.00000
41	1	TPF1	C21	1.48773	-3.10481	3.47523	TPF1	1	0.00000
42	1	TPF1	H21A	1.87581	-2.52272	2.86244	TPF1	1	0.00000
43	1	TPF1	C15	-3.22187	-1.78713	2.72888	TPF1	1	0.00000
44	1	TPF1	H15A	-3.48386	-2.32223	2.01470	TPF1	1	0.00000
45	1	TPF1	C42	1.20388	2.60773	1.83090	TPF1	1	0.00000
46	1	TPF1	C33	-2.01517	0.03257	-4.24204	TPF1	1	0.00000
47	1	TPF1	H33A	-1.71238	0.07745	-5.12030	TPF1	1	0.00000
48	1	TPF1	C28	-0.07293	-4.01079	-1.72915	TPF1	1	0.00000
49	1	TPF1	H28A	-0.83944	-4.47548	-1.48136	TPF1	1	0.00000
50	1	TPF1	C19	1.74335	-4.64763	5.28474	TPF1	1	0.00000
51	1	TPF1	H19A	2.28794	-5.10476	5.88413	TPF1	1	0.00000
52	1	TPF1	C14	-4.15339	-0.97250	3.35673	TPF1	1	0.00000
53	1	TPF1	H14A	-5.03479	-0.96863	3.05982	TPF1	1	0.00000
54	1	TPF1	C38	4.68753	1.66761	0.65333	TPF1	1	0.00000
55	1	TPF1	H38A	5.55690	1.98533	0.56291	TPF1	1	0.00000
56	1	TPF1	C32	-3.07727	0.79509	-3.85510	TPF1	1	0.00000
57	1	TPF1	H32A	-3.49610	1.36187	-4.46174	TPF1	1	0.00000
58	1	TPF1	C37	3.71478	2.50177	1.15096	TPF1	1	0.00000
59	1	TPF1	H37A	3.91672	3.37712	1.39150	TPF1	1	0.00000
60	1	TPF1	C25	2.22475	-2.71018	-2.45374	TPF1	1	0.00000
61	1	TPF1	H25A	3.00487	-2.26186	-2.68888	TPF1	1	0.00000
62	1	TPF1	C26	2.14512	-4.04582	-2.62954	TPF1	1	0.00000
63	1	TPF1	H26A	2.86236	-4.51456	-2.99118	TPF1	1	0.00000
64	1	TPF1	C39	4.40670	0.39217	0.29132	TPF1	1	0.00000
65	1	TPF1	H39A	5.08617	-0.14680	-0.04410	TPF1	1	0.00000
66	1	TPF1	C27	1.00936	-4.69991	-2.27459	TPF1	1	0.00000
67	1	TPF1	H27A	0.95276	-5.61996	-2.39699	TPF1	1	0.00000
68	1	TPF1	C45	-1.27564	3.20357	2.87918	TPF1	1	0.00000
69	1	TPF1	H45A	-2.10568	3.41637	3.24082	TPF1	1	0.00000
70	1	TPF1	C20	2.28575	-3.77475	4.39067	TPF1	1	0.00000
71	1	TPF1	H20A	3.20377	-3.62601	4.39421	TPF1	1	0.00000
72	1	TPF1	C43	0.96082	3.86241	2.37206	TPF1	1	0.00000

73 1 TPF1 H43A 1.62867 4.50946 2.38341 TPF1 1 0.00000
74 1 TPF1 C13 -3.79294 -0.18042 4.39961 TPF1 1 0.00000
75 1 TPF1 H13A -4.42490 0.36208 4.81353 TPF1 1 0.00000
76 1 TPF1 C44 -0.28219 4.13348 2.89090 TPF1 1 0.00000
77 1 TPF1 H44A -0.44834 4.97134 3.25850 TPF1 1 0.00000
78 1 TPF1 C1A -0.23395 2.58803 -1.87742 TPF1 1 0.00000
79 1 TPF1 H1AA -0.12545 3.12066 -2.66861 TPF1 1 0.00000
80 1 TPF1 H1AB -0.46748 1.69050 -2.12540 TPF1 1 0.00000
81 1 TPF1 H1AC 0.58834 2.57940 -1.38202 TPF1 1 0.00000
82 1 TPF1 C2A -1.27743 3.14671 -1.06354 TPF1 1 0.00000
83 1 TPF1 N1 -2.09898 3.57902 -0.44741 TPF1 1 0.00000

c) Kristallstrukturdaten der Verbindung R,R-**46** [9-2]

Summenformel: $C_{33}H_{34}O_4Si$ Molekulargewicht: 522.6 g/mol

Kristallsystem: orthorhombisch Raumgruppe: $P2_12_12_1$

Elementarzelle: a=10.002(2) Å b=17.059(3) Å c=17.260(3) Å

α=90° β=90° γ=90°

V=2945.0(9) $Å^3$ Z=4

Tab. 9.3 Lageparameter von R,R-**46** in karthesischen Koordinaten im CHARMm File Format.

*TITL weisrr1 in P2(1)2(1)2(1)
*CELL 1
*
81
1 1 DMS1 SI14 0.00000 0.00000 0.00000 DMS1 1 0.00000
2 1 DMS1 O6 -1.80576 4.10969 -0.65916 DMS1 1 0.00000
3 1 DMS1 O7 0.13993 4.54742 0.48604 DMS1 1 0.00000
4 1 DMS1 O8 0.18114 0.99045 1.26671 DMS1 1 0.00000
5 1 DMS1 O9 -0.29316 0.87087 -1.34007 DMS1 1 0.00000
6 1 DMS1 C1A -1.09852 5.06568 0.15500 DMS1 1 0.00000
7 1 DMS1 C10A -0.74905 6.14773 -0.86853 DMS1 1 0.00000

8	1	DMS1	H10A	-0.33846	6.89099	-0.42080	DMS1	1	0.00000
9	1	DMS1	H10B	-1.54951	6.44200	-1.30900	DMS1	1	0.00000
10	1	DMS1	H10C	-0.13983	5.78915	-1.51784	DMS1	1	0.00000
11	1	DMS1	C11A	-1.97609	5.51159	1.32625	DMS1	1	0.00000
12	1	DMS1	H11A	-2.36147	4.74070	1.74896	DMS1	1	0.00000
13	1	DMS1	H11B	-2.67644	6.08256	1.00212	DMS1	1	0.00000
14	1	DMS1	H11C	-1.44088	5.99147	1.96246	DMS1	1	0.00000
15	1	DMS1	C1B	-0.90058	5.16308	-0.30844	DMS1	1	0.00000
16	1	DMS1	C10B	-1.62802	6.14653	0.60980	DMS1	1	0.00000
17	1	DMS1	H10D	-2.44178	6.43449	0.18969	DMS1	1	0.00000
18	1	DMS1	H10E	-1.06581	6.90736	0.77325	DMS1	1	0.00000
19	1	DMS1	H10F	-1.83287	5.71528	1.44242	DMS1	1	0.00000
20	1	DMS1	C11B	-0.30486	5.87103	-1.52769	DMS1	1	0.00000
21	1	DMS1	H11D	0.15533	5.23149	-2.07586	DMS1	1	0.00000
22	1	DMS1	H11E	0.31266	6.54572	-1.23582	DMS1	1	0.00000
23	1	DMS1	H11F	-1.00910	6.28028	-2.03582	DMS1	1	0.00000
24	1	DMS1	C2	-1.24064	2.84561	-0.33951	DMS1	1	0.00000
25	1	DMS1	H2	-1.76285	2.43689	0.38196	DMS1	1	0.00000
26	1	DMS1	C3	0.16104	3.15984	0.17951	DMS1	1	0.00000
27	1	DMS1	H3	0.81166	2.99881	-0.53558	DMS1	1	0.00000
28	1	DMS1	C4	0.59422	2.36984	1.45122	DMS1	1	0.00000
29	1	DMS1	C5	-1.27035	1.90686	-1.57808	DMS1	1	0.00000
30	1	DMS1	C12	-1.39058	-1.10542	0.45032	DMS1	1	0.00000
31	1	DMS1	H12A	-1.13872	-1.64636	1.20234	DMS1	1	0.00000
32	1	DMS1	H12B	-1.60292	-1.67229	-0.29480	DMS1	1	0.00000
33	1	DMS1	H12C	-2.15843	-0.57659	0.67918	DMS1	1	0.00000
34	1	DMS1	C13	1.54851	-0.92971	-0.38058	DMS1	1	0.00000
35	1	DMS1	H13A	1.77166	-1.49710	0.36091	DMS1	1	0.00000
36	1	DMS1	H13B	2.26436	-0.30928	-0.53575	DMS1	1	0.00000
37	1	DMS1	H13C	1.41479	-1.46656	-1.16522	DMS1	1	0.00000
38	1	DMS1	C27	-2.64683	1.26544	-1.77864	DMS1	1	0.00000
39	1	DMS1	C28	-2.74435	0.11601	-2.57277	DMS1	1	0.00000
40	1	DMS1	H28	-1.98879	-0.23183	-2.96595	DMS1	1	0.00000

41	1	DMS1	C29	-3.95539	-0.49573	-2.76988	DMS1 1 0.00000
42	1	DMS1	H29	-4.00120	-1.25605	-3.28596	DMS1 1 0.00000
43	1	DMS1	C30	-5.08882	0.00564	-2.21325	DMS1 1 0.00000
44	1	DMS1	H30	-5.89768	-0.40941	-2.35426	DMS1 1 0.00000
45	1	DMS1	C31	-5.01730	1.13920	-1.43655	DMS1 1 0.00000
46	1	DMS1	H31	-5.78106	1.48414	-1.05699	DMS1 1 0.00000
47	1	DMS1	C32	-3.79756	1.76357	-1.22460	DMS1 1 0.00000
48	1	DMS1	H32	-3.75995	2.52201	-0.70507	DMS1 1 0.00000
49	1	DMS1	C38	-0.83887	2.65149	-2.84359	DMS1 1 0.00000
50	1	DMS1	C39	-1.74905	3.41232	-3.56540	DMS1 1 0.00000
51	1	DMS1	H39	-2.62932	3.42938	-3.29873	DMS1 1 0.00000
52	1	DMS1	C40	-1.37037	4.13920	-4.66538	DMS1 1 0.00000
53	1	DMS1	H40	-1.99040	4.64585	-5.11845	DMS1 1 0.00000
54	1	DMS1	C41	-0.06871	4.10951	-5.08790	DMS1 1 0.00000
55	1	DMS1	H41	0.19524	4.60849	-5.81437	DMS1 1 0.00000
56	1	DMS1	C42	0.82907	3.33657	-4.42460	DMS1 1 0.00000
57	1	DMS1	H42	1.70014	3.30280	-4.71871	DMS1 1 0.00000
58	1	DMS1	C43	0.45489	2.59332	-3.30563	DMS1 1 0.00000
59	1	DMS1	H43	1.07332	2.06414	-2.87672	DMS1 1 0.00000
60	1	DMS1	C49	-0.13023	2.87888	2.71569	DMS1 1 0.00000
61	1	DMS1	C50	0.31157	4.03395	3.36691	DMS1 1 0.00000
62	1	DMS1	H50	1.04201	4.49130	3.04501	DMS1 1 0.00000
63	1	DMS1	C51	-0.34557	4.49010	4.49209	DMS1 1 0.00000
64	1	DMS1	H51	-0.05681	5.26066	4.90322	DMS1 1 0.00000
65	1	DMS1	C52	-1.41018	3.82088	5.00126	DMS1 1 0.00000
66	1	DMS1	H52	-1.83176	4.13545	5.75603	DMS1 1 0.00000
67	1	DMS1	C53	-1.85657	2.68322	4.39699	DMS1 1 0.00000
68	1	DMS1	H53	-2.57832	2.22809	4.74115	DMS1 1 0.00000
69	1	DMS1	C54	-1.20694	2.21136	3.24626	DMS1 1 0.00000
70	1	DMS1	H54	-1.50720	1.44217	2.84031	DMS1 1 0.00000
71	1	DMS1	C60	2.10222	2.41948	1.66352	DMS1 1 0.00000
72	1	DMS1	C61	2.71514	1.39475	2.38412	DMS1 1 0.00000
73	1	DMS1	H61	2.21004	0.69055	2.69291	DMS1 1 0.00000

74	1	DMS1	C62	4.07102	1.42596	2.63905	DMS1	1 0.00000
75	1	DMS1	H62	4.45739	0.74156	3.11733	DMS1	1 0.00000
76	1	DMS1	C63	4.83757	2.44132	2.19926	DMS1	1 0.00000
77	1	DMS1	H63	5.74205	2.44336	2.36721	DMS1	1 0.00000
78	1	DMS1	C64	4.26186	3.47850	1.49609	DMS1	1 0.00000
79	1	DMS1	H64	4.78006	4.18218	1.20906	DMS1	1 0.00000
80	1	DMS1	C65	2.89368	3.46195	1.21907	DMS1	1 0.00000
81	1	DMS1	H65	2.51641	4.14926	0.73786	DMS1	1 0.00000