Ordnungstensoren für flüssigkristalline Gast/Wirt-Systeme via ^{2}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie

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

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ingrid Kiesewalter

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5.11.1999
Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. H.-G. Kuball

Kaiserslautern 1999

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

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5.11.1999

Promotionskommission:
Vorsitzender: Prof. Dr. G. Himbert
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-G. Kuball
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Wortmann

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

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Theoretischer Teil 4

2.1. Grundlagen zur Beschreibung von Ordnungszuständen flüssigkristalliner Phasen .. 4

2.2. NMR-spektroskopische Methoden zur Bestimmung von Ordnungstensoren 11

2.2.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie [**42**] 11

2.2.2. ^{2}H-NMR-Spektroskopie 12

2.2.3. ^{13}C-NMR-Spektroskopie 16

2.3. Verfahren zur Bestimmung der Ordnungstensoren 20

2.3.1. Bestimmung des Ordnungstensors im Falle der ^{2}H-NMR-Spektroskopie 20

2.3.1.1. Die Basisgleichungen und ihre Eigenschaften 20

2.3.1.2. Problem der Zuordnung und der Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$. 25

2.3.1.2.1. Die Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ zur q-ten C-D-Bindung 25

2.3.1.2.2. Die Festlegung der Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ 26

2.3.1.3. Auswahlkriterien für die aus nicht festgelegten Zuordnungen und Vorzeichen resultierenden Lösungen 27

2.3.2. Bestimmung des Ordnungstensors im Falle der ^{13}C-NMR-Spektroskopie 34

3. Experimenteller Teil 36

3.1. ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Messungen 36

3.2. Substanzklassen der Gastmoleküle 38

3.2.1. Steroide 38

3.2.2. Naphthalin und Naphthalinderivate ("Grundkörper") 39

3.2.3. Binaphthyle 40

3.2.4. TADDOLe ($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-**T**etra**a**ryl-1,3-**d**ioxolan-4,5-**d**imethan**ol**e) 42

3.3. Wirtssubstanzen 45

3.4. Auswertung der Meßergebnisse 46

4. Spektroskopische Daten 47

4.1. Steroide - ^{2}H-NMR-spektroskopische Daten und z.T. ^{13}C-NMR-spektroskopische Wirtsdaten 47

4.1.1. 17β-Methoxyandrost-4-en-3-on (**K2**) 47

4.1.2. Cholest-4-en-3-on (**K1**) 49

4.1.3. Androst-4-en-3-on (**K3**) 51

4.1.4. Androst-4,16-dien-3-on (**K4**) 53
4.1.5. Androst-4-en-3,17-dion (**K5**) 56
4.1.6. 19-Nor-Androst-4-en-3,17-dion (**K6**) 57
4.1.7. 2α-Methyl-17β-methoxy-androst-4-en-3-on (**K7**) 60
4.1.8. B-Nor-Androst-4-en-3,17-dion (**K9**) 61
4.2. Naphthalin und Naphthalinderivate ("Grundkörper") - ^{2}H-NMR- und/oder ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten 63
4.2.1. Naphthalin (**G1**) 63
4.2.2. 2-Naphthol (**G2**) 67
4.2.3. 2-Naphthylethanol (**G3**) 72
4.3. Binaphthyle - ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten 75
4.3.1. 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**B1**) 75
4.3.2. 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl (**B3**) 80
4.3.3. Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f] [1,3]-dioxepin (**B4**) 84
4.3.4. Spiro-[cyclohexan-1,2' dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f] [1,3]-dioxepin] (**B5**) 89
4.3.5. [2,2]-Di-tert.-butyl- dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f]-[2]-sila-[1,3]-dioxepin] (**B6**) 94
4.3.6. Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f] [1,3]-dioxepin] (**B7**) 99
4.4. TADDOLe (α,α,α',α'-Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole) - ^{2}H-NMR- und/oder ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten 105
4.4.1. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T2**) 105
4.4.2. 2,2-Diphenyl-α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T9**) 109
4.4.3. 2,2-(9,9-Fluorenyliden-α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T13**) 112
4.4.4. α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3,5-trioxepan-6,7-dimethanol (**T43**) 115
4.4.5. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-di(9,9-fluorenyliden)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T45**) 118
4.4.6. 9,9-Dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetraphenyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan (**T46**) 120
4.4.7. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T3**) 123
4.4.8. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-tetra(naphth-1-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T8**) 126
4.4.9. 9,9-Dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetra-2-naphthyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan (**T4**) 127
4.5. ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten der Wirtssubstanz ZLI-1695 ohne Dotierstoff 130
5. Ergebnisse 132
5.1. Steroide 132

5.1.1. Bestimmung des Ordnungstensors von Methoxytestosteron (**K2)** 132
5.1.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **K1** 158
5.1.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **K3** 165
5.1.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **K4** 170
5.1.5. Bestimmung des Ordnungstensors von **K5** 173
5.1.6. Bestimmung des Ordnungstensors von **K6** 179
5.1.7. Bestimmung des Ordnungstensors von **K7** 184
5.1.8. Bestimmung des Ordnungstensors von **K9** 188
5.1.9. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **K1**, **K3** und **K4** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff 192
5.2. Naphthalin und Naphthalinderivate („Grundkörper“) 195
5.2.1. Molekülgeometrien zur Bestimmung der Ordnungstensoren von **G1 - G3** 195
5.2.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **G1** 195
5.2.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **G2** 202
5.2.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **G3** 206
5.2.5. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **G1 - G3** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff 209
5.3. Binaphthyle 212
5.3.1. Molekülgeometrien zur Bestimmung der Ordnungstensoren von **B1** und **B3 - B7** [**61**, **73**] 212
5.3.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **B4** 215
5.3.5. Bestimmung des Ordnungstensors von **B7** 227
5.3.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **B5** 234
5.3.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **B6** 239
5.3.6. Bestimmung des Ordnungstensors von **B1** 246
5.3.7. Bestimmung des Ordnungstensors von **B3** 251
5.3.8. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **B1** und **B3 - B7** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff 259
5.4. TADDOLe 264
5.4.1. Bestimmung des Ordnungstensors von **T2** 264
5.4.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **T9** 269
5.4.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **T13** 272
5.4.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **T43** 276
5.4.5. Bestimmung des Ordnungstensors von **T45** 278

5.4.6. Bestimmung des Ordnungstensors von **T46** 281
5.4.7. Bestimmung des Ordnungstensors von **T3** 284
5.4.8. Bestimmung des Ordnungstensors von **T4** 287
5.4.9. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **T2**, **T9**, **T13**, **T43**, **T45**, **T46** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff 290
5.5. Bestimmung der Wirtsordnung von ZLI-1695 ohne Dotierstoff 295
6. Diskussion 297
6.1. Steroide 297
6.2. Binaphthyle 301
6.3. TADDOLe 309
7. Zusammenfassung 311
8. Literatur 313
9. Anhang 317
9.1. Anhang 1 317
9.2. Anhang 2 318

1. Einleitung und Problemstellung

Flüssigkristalline Systeme, die sowohl die anisotropen Eigenschaften eines Festkörpers als auch die Fluidität einer Flüssigkeit besitzen, bilden Domänen aus, in denen eine molekulare Orientierungs- bzw. Positionsfernordnung vorliegt. Durch Anlegen von elektrischen bzw. magnetischen Feldern können die einzelnen Domänen in eine Unidomäne überführt werden. Maier und Saupe entwickelten bereits in den sechziger Jahren eine Theorie für nematische Phasen auf einer molekularstatistischen Basis [1 - 4]. Den später gefundenen Hinweisen, daß Flüssigkristallmoleküle nicht rotationssymmetrisch sind, wurde durch Erweiterung der Theorie Rechnung getragen [5, 6]. Durch die Orientierungs- und Positionsfernordnung und die anisotropen Moleküleigenschaften werden thermodynamische, dielektrische, magnetische und optische Eigenschaften flüssigkristalliner Phasen bestimmt. Umgekehrt kann man zur Untersuchung anisotroper Moleküleigenschaften Moleküle in flüssigkristallinen Phasen lösen und die anisotropen Eigenschaften des Gast/Wirt-Systems bestimmen, wenn die Ordnungszustände bekannt sind. In dieser Arbeit sollen Ordnungszustände nematischer und induziert cholesterischer Gast/Wirt-Systeme untersucht werden.

Arbeiten von Collings et al. und Carr et al. [7 - 10] deuten darauf hin, daß die Ordnungszustände in den beiden genannten Systemen näherungsweise als gleich angenommen werden können. In neueren Untersuchungen von Loewenstein et al. [11] wurde gefunden, daß man bei Einlagerung der R- bzw. der S-Form eines Moleküls in eine chirale Wirtsphase unterschiedliche Ordnungszustände erhält. Da jedoch die Unterschiede sehr klein sind und möglicherweise auf eine unterschiedliche Wechselwirkung der beiden enantiomeren Formen mit der chiralen Wirtsphase zurückzuführen sind, scheint es gerechtfertigt, die Ordnungszustände nematischer und induziert cholesterischer Gast/Wirt-Systeme weiterhin als gleich anzunehmen. Zur Beschreibung cholesterischer Phasen werden neben den Ordnungsparametern S und D zwei weitere Ordnungsparameter benötigt (s. Kap. 2.2), die jedoch bei den in Tab. 1-1 aufgeführten Methoden keine Rolle spielen. Welche meßbaren anisotropen Eigenschaften solcher Systeme über den Ordnungstensor mit welchen anisotropen Moleküleigenschaften verknüpft sind (s. Kap. 2.3) zeigt Tab. 1-1 in einer Übersicht. Hier sind nur Zusammenhänge erwähnt, die durch Tensoren 2. Stufe bestimmt werden.

Tab. 1-1. Zuordnung richtungsabhängiger Meßinformationen zu anisotropen Moleküleigenschaften in einer Unidomäne [12 - 17].

Methode	Meßgröße	Moleküleigenschaft	Unidomäne z.B. durch
Brechungsindexmessung	Doppelbrechung (Δn)	optischer Polarisierbarkeits-tensor (α_{ij})	Reiben der Prismen-Oberfläche bei einem Abbé-Refraktometer
IR-Spektroskopie	Anisotropiegrad (R)	Absorptionstensor (ε_{ij})	Oberflächenbehand-lung und/oder elektri-sches Feld
UV-Spektroskopie	Anisotropiegrad (R)	Absorptionstensor (ε_{ij})	elektrisches Feld und/ oder Oberflächen-behandlung
CD-Spektroskopie	anisotroper Circu-lardichroismus ($\Delta\varepsilon$)	Circulardichroismus-tensor ($\Delta\varepsilon_{ij}$)	elektrisches Feld
^{1}H-NMR-Spektroskopie	dipolare Kopp-lungen ($\langle D_{kk} \rangle$)	Tensor der dipolaren Kopplung (D_{ij})	Magnetfeld
^{2}H-NMR-Spektroskopie	Quadrupolaufspal-tungen ($\Delta\nu$)	Kernquadrupoltensor (ξ_{ij})	Magnetfeld
^{13}C-NMR-Spektroskopie	Verschiebungs-anisotropie ($\Delta\sigma$)	Abschirmungstensor (σ_{ij})	Magnetfeld
Messung der HTP	helical twisting power (HTP)	Chiralitätswechsel-wirkungstensor (W_{ij})	Oberflächenbehand-lung

Die simultane Bestimmung des Ordnungstensors und der molekularen Eigenschaft aus einer Meßgröße ist nicht möglich. Ist aber bei einer Methode die Moleküleigenschaft bekannt (NMR), so kann mit der Meßgröße der Ordnungstensor bestimmt werden.

In unserer Arbeitsgruppe ist zum einen die Untersuchung der optischen Aktivität anisotroper Systeme und damit die Bestimmung des Circulardichroismustensors und des Absorptionstensors, zum anderen die Untersuchung der chiralen Induktion cholesterischer Phasen und die Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors von besonderer Bedeutung. Dazu wurden früher Ordnungstensoren mit Hilfe der IR-, UV- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei der IR-Spektroskopie überwiegen trotz des Vorteils der

simultanen Bestimmung der Gast- und Wirtsordnung die Probleme, z. B. teilweise Überlagerung von Gast- und Wirtsbanden, Fehler durch Lösungsmittelkorrekturen, Oberflächenbehandlung und unvollständige Polarisation des Meßlichtes. Die UV-Spektroskopie hat neben des Vorteils der geringen Gastkonzentration folgende Nachteile: die Übergangsmomentrichtungen sind nicht oder nur teilweise bekannt; es sind wenige unterschiedlich polarisierte Übergänge im zugänglichen Spektralbereich vorhanden; es treten Bandenüberlagerungen auf. Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie kann jedoch aufgrund der Komplexität der Aufspaltungsmuster nur auf Moleküle mit einfachen Spinsystemen angewendet werden. Daher war es Ziel dieser Arbeit, daß Verfahren zur Bestimmung der Ordnungstensoren zu verbessern, wobei die Methoden ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie entweder kombiniert oder alleine eingesetzt werden (s. Kap. 2.2).

Angewendet werden die Verfahren auf Verbindungen der Substanzklasse der Ketosteroide, Binaphthyle [17, 18, 19] und der TADDOLe [20], die im Hinblick auf die Untersuchung der chiralen Induktion und der Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors von besonderem Interesse sind. Die Beschreibung der HTP mit dem Chiralitätswechselwirkungstensor ermöglicht neben der Ableitung qualitativer Struktur-/Wirkungsbeziehungen quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der HTP von physikalischen Größen. Neben dem experimentellen Ansatz haben Nordio et al. [21 - 27] eine Theorie der HTP, basierend auf Strukturparametern, dargestellt über die Wechselwirkung der Oberfläche des chiralen Moleküls mit dem Quasikontinuum des Flüssigkristalls, entwickelt. Dieser Ansatz kann als Grenzfall der Beschreibung der HTP mit dem Chiralitätswechselwirkungstensor angesehen werden, da bei einer isotropen Verteilung der Gastmoleküle die HTP Null wird. Der bei chiralen Eigenschaften erforderliche pseudoskalare Beitrag wird in der Theorie von Nordio et al. nicht berücksichtigt. Einige Binaphthyle bzw. TADDOLe werden erfolgreich in der asymmetrischen Synthese eingesetzt [28, 29]. Bei den Ketosteroiden [30] steht die Untersuchung des ACD und die Bestimmung des Circulardichroismustensors als Informationsquelle für die Untersuchung und Überprüfung des Gültigkeitsbereiches von Sektoren- und Helizitätsregeln im Vordergrund.

2. Theoretischer Teil

2.1. Grundlagen zur Beschreibung von Ordnungszuständen flüssigkristalliner Phasen

Zur Beschreibung der Orientierungsfernordnung eines Moleküls in einer anisotropen, z.B. flüssigkristallinen, Phase benötigt man den Zusammenhang zwischen einem raumfesten (x_i') und molekülfesten (x_i) Koordinatensystem (KOS), ausgedrückt über die Eulerschen Winkel α, β und γ (Abb. 2-1) [31]. Das raumfeste KOS kann durch die folgenden drei Drehungen in das molekülfeste KOS überführt werden, wenn neben x_i' die Hilfskoordinatensysteme x_i'' und x_i''' eingeführt werden:

- Drehung um die x_3'-Achse um den Winkel α: $x_i' \rightarrow x_i''$
- Drehung um die Knotenlinie K (x_2''-Achse) um den Winkel β: $x_i'' \rightarrow x_i'''$
- Drehung um x_3-Achse um den Winkel γ: $x_i''' \rightarrow x_i$.

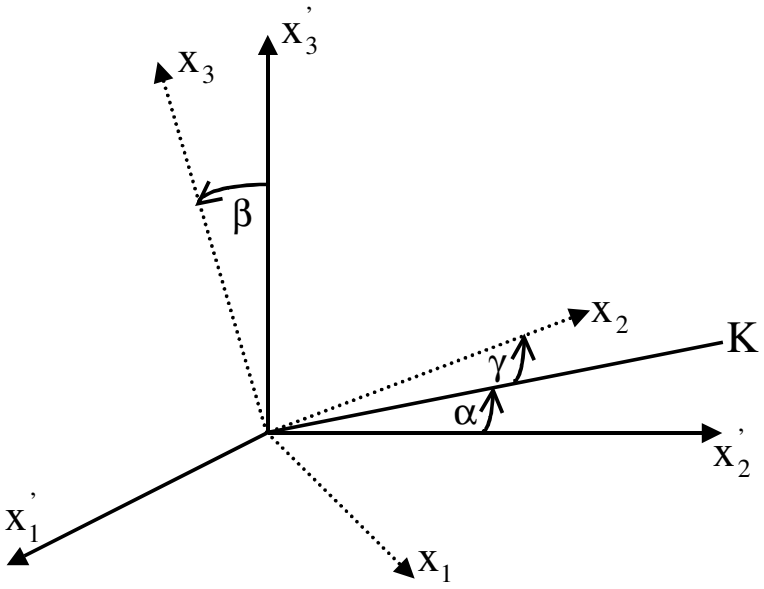


Abb. 2-1. Definition der Eulerschen Winkel.

Die in der Arbeit benutzte Konvention führt zu der Transformation vom raumfesten zum molekülfesten KOS, die durch die orthogonale Transformationsmatrix [32]

$$a_{ij}(\Omega)=\begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma+\cos\alpha\sin\gamma & -\sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma-\sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma+\cos\alpha\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \quad (2\text{-}1)$$

beschrieben wird, wobei Ω für α, β und γ steht.

Für die Transformation eines Vektors bzw. eines Tensors zweiter Stufe gelten die Gleichungen (2-2) bzw. (2-3)

$$A_i^{'}=\sum_{j=1}^{3} a_{ji}(\Omega)\,A_j \quad (2\text{-}2)$$

$$A_{kl}^{'}=\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} a_{ik}(\Omega)\,a_{jl}(\Omega)\,A_{ij}\,. \quad (2\text{-}3)$$

$A_{kl}^{'}$ kann eine Moleküleigenschaft, dargestellt im raumfesten KOS, sein, deren Scharmittelwert, die Meßgröße, mit dieser über eine Orientierungsverteilungsfunktion f(Ω) gemäß Gl. (2-4)

$$\left\langle A_{kl}^{'}\right\rangle=\frac{1}{8\pi^2}\int f(\Omega)\,A_{kl}^{'}(\Omega)\,d\Omega \quad (2\text{-}4)$$

verknüpft ist. f(Ω) stellt eine Wahrscheinlichkeitsdichte für die Orientierungsverteilung dar. Es gilt folgende abkürzende Schreibweise:

$$\int ...d\Omega=\frac{1}{8\pi^2}\int_{\alpha=0}^{2\pi}\int_{\beta=0}^{\pi}\int_{\gamma=0}^{2\pi} .... \sin\beta\,d\alpha\,d\beta\,d\gamma\,. \quad (2\text{-}5)$$

Beschreibt man die Meßgröße im raumfesten und die molekulare Größe im molekülfesten KOS, dann erhält man mit Hilfe von Gl. (2-3) und (2-4) folgenden Zusammenhang

$$\left\langle A_{kl}^{'}\right\rangle=\frac{1}{8\pi^2}\int f(\Omega)\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} a_{ik}(\Omega)\,a_{jl}(\Omega)\,A_{ij}\,d\Omega\,. \quad (2\text{-}6)$$

A_{ij} bezeichnet eine tensorielle Moleküleigenschaft im molekülfesten KOS, wobei die $a_{ij}(\Omega)$ die Elemente der Transformationsmatrix vom raumfesten zum molekülfesten KOS (Gl. (2-1)) sind. Unter Einführung der Orientierungsverteilungskoeffizienten (OVK)

$$g_{ijkl} = \frac{1}{8\pi^2} \int f(\Omega)\, a_{ik}(\Omega)\, a_{jl}(\Omega)\, d\Omega \tag{2-7}$$

ergibt sich folgender Zusammenhang

$$Y_{kl} = \left\langle A'_{kl} \right\rangle = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} g_{ijkl}\, A_{ij} = \sum_{i,j} g_{ijkl}\, A_{ij}\,. \tag{2-8}$$

Von den insgesamt 81 OVK sind im Falle einer Phase ohne Symmetrie aufgebaut aus Molekülen ohne Symmetrie 25 OVK unabhängig, wenn die Moleküleigenschaft mit einem symmetrischen Tensor beschrieben werden kann [**33**]. Tab. 2-1 gibt einen Überblick über die unabhängigen OVK je nach Phasen- und Molekülsymmetrie [34].

Tab. 2-1. Anzahl der unabhängigen OVK für eine Phase mit der Kristallklasse G' und der Punktsymmetriegruppe der Moleküle G [34].

G' \ G	A	B	C	D	E
A'	25 biaxial	15 biaxial	10 biaxial	5 biaxial	0 isotrop
B'	15 biaxial	9 biaxial	6 biaxial	3 biaxial	0 isotrop
C'	10 biaxial	6 biaxial	4 biaxial	2 biaxial	0 isotrop
D'	5 uniaxial	3 uniaxial	2 uniaxial	1 uniaxial	0 isotrop
E'	0 isotrop	0 isotrop	0 isotrop	0 isotrop	0 isotrop

Es gelten in Tab. 2-1 folgende Abkürzungen:

$\mathsf{A} = \{C_1, C_i\}$; $\mathsf{B} = \{C_2, C_s, C_{2h}\}$; $\mathsf{C} = \{C_{2v}, D_2, D_{2h}\}$;

$\mathsf{D} = \{C_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}(n>2); S_{2n}, D_{nd}(n>1); C_\infty, C_{\infty h}, C_{\infty v}, D_\infty, D_{\infty h}\}$;

$\mathsf{E} = \{T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h, K, K_h\}$.

Für eine cholesterische Phase mit der lokalen Symmetrie D_2 und Molekülen mit D_2-Symmetrie müssen 4 Ordnungsparameter definiert werden [35]. Als Beispiel für eine Berechnung der 4 Ordnungsparameter kann das Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulation angegeben werden [36]. Beschreibt man die cholesterische Phase unter Berücksichtigung der Inhomogenität der Phase und der Mittelung über den Weg längs der optischen Achse, so liegt eine uniaxiale Phase mit D_∞-Symmetrie vor. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit beschäftigen sich ausschließlich mit uniaxialen nematischen ($D_{\infty h}$-Symmetrie) oder uniaxial cholesterischen (D_∞-Symmetrie) Phasen.

Im Falle der optischen Meßmethoden (UV-, CD-Spektroskopie) wird für die Behandlung die raumfeste x_3'-Achse parallel zur Lichtausbreitungsrichtung gelegt. Analog ist die NMR-Spektroskopie zu behandeln. Da bei der CD-Spektroskopie die raumfeste x_3'-Achse parallel zur C_∞-Achse der Phase, dem Direktor, liegt, folgt aus Gl. (2-8)

$$Y_{33} = \sum_{i,j} g_{ij33}\, \Delta\varepsilon_{ij}. \tag{2-9}$$

Bei der UV-Spektroskopie liegt die raumfeste x_1'-Achse parallel zum Direktor, wobei das Licht in der x_1', x_3'-Ebene bzw. in der x_2', x_3'-Ebene polarisiert ist. Es folgt aus Gl. (2-8)

$$\varepsilon_1 = Y_{11} = \sum_{i,j} g_{ij11}\, \varepsilon_{ij} \qquad \text{und} \qquad \varepsilon_2 = Y_{22} = \sum_{i,j} g_{ij22}\, \varepsilon_{ij}. \tag{2-10}$$

Die im Falle der NMR-Spektroskopie resultierenden Gleichungen sind in Kap. 2.2 angegeben. Für die Spur des symmetrischen Tensors g_{ij33} gilt

$$\sum_{i=1}^{3} g_{ii33} = 1. \tag{2-11}$$

Je nach Molekülsymmetrie und Symmetrie der Phase (s. Tab. 2-1) müssen unterschiedlich viele Koordinaten des Ordnungstensors bestimmt werden (s. Kap. 2.3.1).
Die OVK sind über die Beziehung

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(3\, g_{ij33} - \delta_{ij}\right) \tag{2-12}$$

mit den Koordinaten des Saupeschen Ordnungstensors verknüpft.
Die Diagonalisierung des Ordnungstensors liefert dessen Hauptachsensystem x_i^* und die entsprechenden Eigenwerte g_{ii33}^*. Die Saupeschen Ordnungsparameter S^* und D^* sind mit den OVK über die Gl. (2-13) und (2-14)

$$S^* = \frac{1}{2}\left(3\, g_{3333}^* - 1\right) = \left\langle \frac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right)\right\rangle = \langle P_2 \rangle \tag{2-13}$$

$$D^* = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(g_{2233}^* - g_{1133}^*\right) = \left\langle -\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\sin^2\beta\cos 2\gamma\right)\right\rangle = \langle Q \rangle \tag{2-14}$$

verknüpft.
Mit Hilfe der Gleichungen (2-15) – (2-17) können aus S^* und D^* die OVK berechnet werden

$$g_{3333}^* = \frac{2}{3}S^* + \frac{1}{3} \tag{2-15}$$

$$g_{2233}^* = \frac{1}{\sqrt{3}}D^* - \frac{1}{3}S^* + \frac{1}{3} \tag{2-16}$$

$$g_{2233}^* = -\frac{1}{\sqrt{3}}D^* - \frac{1}{3}S^* + \frac{1}{3}. \tag{2-17}$$

D^* und S^* sind für nematische und cholesterische Phasen unabhängige Ordnungsparameter, wobei für den Wertebereich von S^* $-1/2 \le S^* \le 1$ und für den von D^* $-\frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 - S^*\right) \le D^* \le \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 - S^*\right)$ gilt. Mit der Annahme, daß die auf der Ebene der Beschreibung der Ordnung gemäß Gl. 2-13 bis 2-17 im Rahmen der Mean-Field-Theorie [**5**, **37** - **39**] erforderlichen Potentialparameter ein temperaturunabhängiges Verhältnis δ bilden kann ein

Zusammenhang $D^* = f(S^*, \delta)$ zwischen den Ordnungsparametern D^* und S^* angegeben werden, der in Teildreieck I für einige Werte von δ dargestellt ist.

Für die im Rahmen von Gl. 2-13 und 2-14 möglichen Orientierungsfernordnungen kann der Wertebereich aller S^*,D^*-Wertepaare mit dem Ordnungsdreieck (Abb. 2-2) dargestellt werden. Das Ordnungsdreieck kann in 6 Teildreiecke unterteilt werden, die jeweils die gleichen Ordnungszustände beschreiben, aber eine andere Nummerierung der Koordinatenachsen des Hauptachsensystems besitzen. Aufgrund dieser unterschiedlichen Nummerierung der Achsen ändert sich die Hierarchie der Größe der Eigenwerte g^*_{ii33}. Jedes S^*,D^*-Wertepaare in Teildreieck I gehört zu einem bestimmten Ordnungszustand. Zu jedem S^*,D^*-Wertepaar für einen Ordnungszustand in einem Dreieck gehört ein entsprechender Punkt in einem der übrigen 5 anderen Teildreiecke, der den gleichen Ordnungszustand beschreibt. Betrachtet man einen Punkt (●/ Abb. 2-2), der einem S^*,D^*-Wertepaar in dem Teildreieck I entspricht, so kann man durch Vertauschung der Achsen des x_i^*-Systems diesen in einen anderen Punkt in einem anderen Teildreieck überführen [**40**] ohne den Ordnungszustand zu ändern.

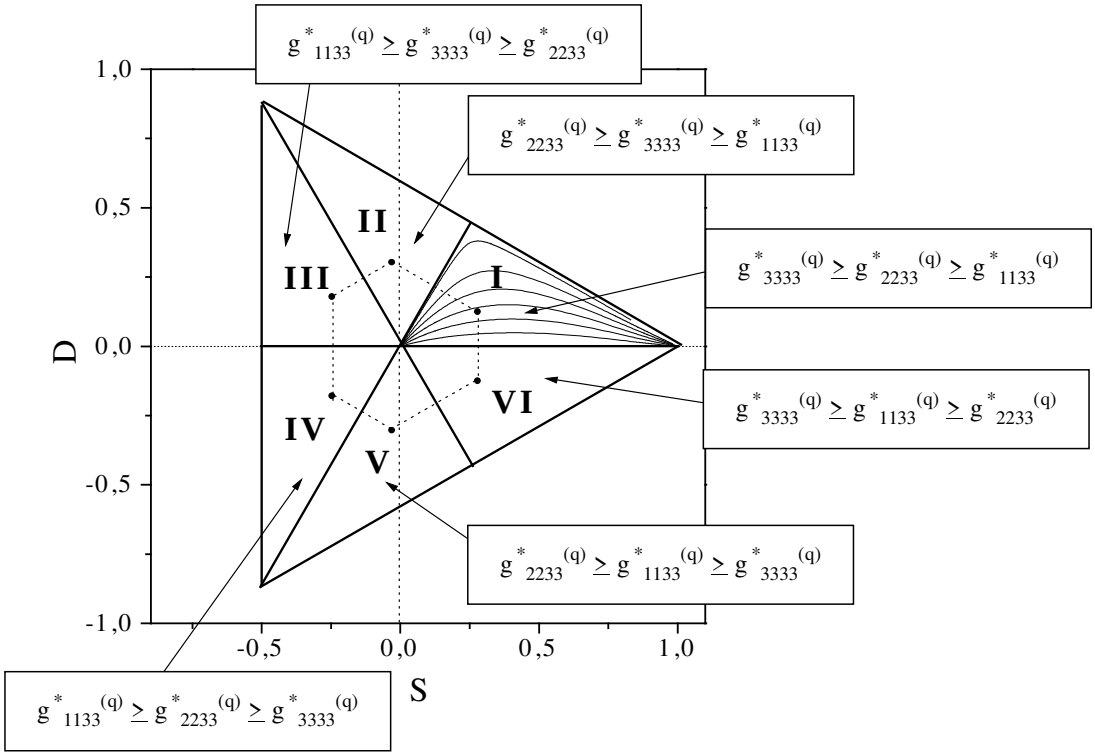


Abb. 2-2. Wertebereich von S^* und D^* im Ordnungsdreieck mit den berechneten Kurven $D^* = f(S^*, \delta)$ für δ = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 und 1.2 in Teildreieck I. q = I-VI bezeichnet die unterschiedlichen Achsennummerierungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Teildreieck I mit der Größenhierarchie $g^*_{3333} \geq g^*_{2233} \geq g^*_{1133}$ verwendet, wobei im folgenden nur noch $g^*_{3333} \geq g^*_{2233} \geq g^*_{1133}$ anstelle von $g^{*\,(I)}_{3333} \geq g^{*\,(I)}_{2233} \geq g^{*\,(I)}_{1133}$ geschrieben wird. Die Achse x^*_3 wird dann als Orientierungsachse bezeichnet. S^* charakterisiert die Ordnung der Orientierung der molekülfesten x^*_3-Achse in Bezug auf den Direktor (optische Achse) der uniaxialen Phase, während D^* ein Maß für die Abweichung der rotationssymmetrischen Verteilung der Moleküle um ihre Orientierungsachse darstellt. $D^* = 0$ entspricht hier der Verteilung eines um die x^*_3-Achse rotationssymmetrischen Moleküls oder einer rotationssymmetrischen Verteilung eines nicht rotationssymmetrischen Moleküls um diese Achse.

Das Dreieck Abb.2-2 kann auch zur Beschreibung der Änderung in der Angabe der Ordnung bei fester vorhandener Ordnung verwendet werden, wenn das molekülfeste KOS in alle möglichen Richtungen zur Molekülgeometrie orientiert ist. Hier ist in den Achsen der Figur S^* und D^* durch S und D zu ersetzen. Ein Punkt (S^*, D^*) in Teildreieck I führt dann bei gleicher Ordnung zu allen Werten in dem eingezeichneten Hexagon – die Eckpunkte ● entsprechen S^*-Werten im umnummerierten Achsensystem.

2.2. NMR-spektroskopische Methoden zur Bestimmung von Ordnungstensoren

Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie in isotropen Medien können an orientierten Proben, z.B. an flüssigkristallinen Phasen, anisotrope Wechselwirkungen beobachtet werden, die sich in der isotropen Phase herausmitteln. Der Hamiltonoperator eines Kerns in einem statischen Magnetfeld kann als Summe der folgenden Operatoren ausgedrückt werden [**41**]

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_S + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_Q \tag{2-18}$$

$\hat{H}_Z$ = Operator für die Zeeman-Aufspaltung,

$\hat{H}_S$ = Operator für die Anisotropie der chemischen Verschiebung,

$\hat{H}_D$ = Operator für die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung,

$\hat{H}_J$ = Operator für die indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung,

$\hat{H}_Q$ = Operator für die Quadrupolwechselwirkung.

Beim Einstrahlen eines Hochfrequenzimpulses muß die Gl. 2-18 um den Operator $\hat{H}_F$ erweitert werden ($\hat{H}_F$ = Operator für Hochfrequenzfelder).

2.2.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie [**42**]

Bei dieser Methode beobachtet man die direkten Kopplungen zwischen verschiedenen Protonen. Ersetzt man Y_{33} bzw. X_{ij} in Gl. (2-9) durch die gemessene dipolare Kopplung $\left\langle D_{33}^{pq} \right\rangle$ bzw. D_{ij}^{pq}, das die Wechselwirkung zweier Kerne p und q im molekülfesten KOS beschreibt, so erhält man

$$Y_{33}^{pq} = \left\langle D_{33}^{pq} \right\rangle = k \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij33} D_{ij}^{pq} \tag{2-19}$$

mit $k=\frac{1}{2}\left(3\cos^2\beta-1\right)$, wobei β der Winkel zwischen der Magnetfeldrichtung und dem Direktor ist. Für Flüssigkristalle mit $\Delta\chi > 0$ gilt $\beta = 0°$, d.h. k = 1, während für solche mit $\Delta\chi < 0$ $\beta = 90°$ gilt, d.h. k = -1/2. $\Delta\chi=\chi_{\parallel}-\chi_{\perp}$ ($\chi_{\parallel}$ = magnetische Suszeptibilität parallel zum Direktor, $\chi_{\perp}$ = magnetische Suszeptibilität senkrecht zum Direktor) ist die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität des Gast/Wirt-Systems.

2.2.2. ^{2}H-NMR-Spektroskopie

Der Deuterium-Kern (Kernspinquantenzahl I = 1) besitzt aufgrund seiner unsymmetrischen Ladungsverteilung im Kern ein elektrisches Quadrupolmoment $\underline{\underline{Q}}$ [**43**], das mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) $\underline{\underline{V}}$, resultierend aus der elektronischen Ladungsverteilung, wechselwirkt. Die Quadrupol-Wechselwirkung, die andere Effekte wie z.B. Effekte der chemischen Verschiebung, direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und indirekte Spin-Spin-Wechselwirkungen überwiegt, führt zu einer Anhebung bzw. Absenkung der 2 I+1 Zeeman-Energieniveaus (Abb. 2-3). Obwohl die Quadrupolwechselwirkung überwiegt, kann man dennoch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bzw. Effekte der chemischen Verschiebung in den ^{2}H-NMR-Spektren beobachten. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Deuteriumatomen führt zu einer Triplett-Aufspaltung [**16**, 44] des Signals (Abb. 2-4). Die gemessene dipolare Kopplung (D_{DD}) ist über Gl. (2-20)

$$\frac{D_{DD}}{k}=\frac{\gamma^2 h\mu_0}{8\pi^3}\cdot\frac{1}{|\underline{r}_{DD}|^3}\left[\underline{\tilde{r}}_{DD}\,\underline{\underline{S}}\,\underline{r}_{DD}\right] \qquad (2\text{-}20)$$

mit dem Saupeschen Ordnungstensor $\underline{\underline{S}}$ verknüpft. $\underline{r}_{DD}$ ist der Abstandsvektor zwischen den beiden benachbarten Deuteriumatomen, γ das gyromagnetische Verhältnis, h die Plancksche Konstante und μ_0 die magnetische Feldkonstante im Vakuum.

Zwei Peaks des Tripletts sind gegenüber dem nichtaufgespaltenen Peak um $\frac{3}{2}D_{DD}$, einer um $\frac{1}{2}D_{DD}$ verschoben. Das Vorzeichen der Verschiebung hängt davon ab, welcher der beiden nichtaufgespaltenen Peaks betrachtet wird, und ob Fall (a) oder (b) (s. Abb. 2-4) vorliegt.

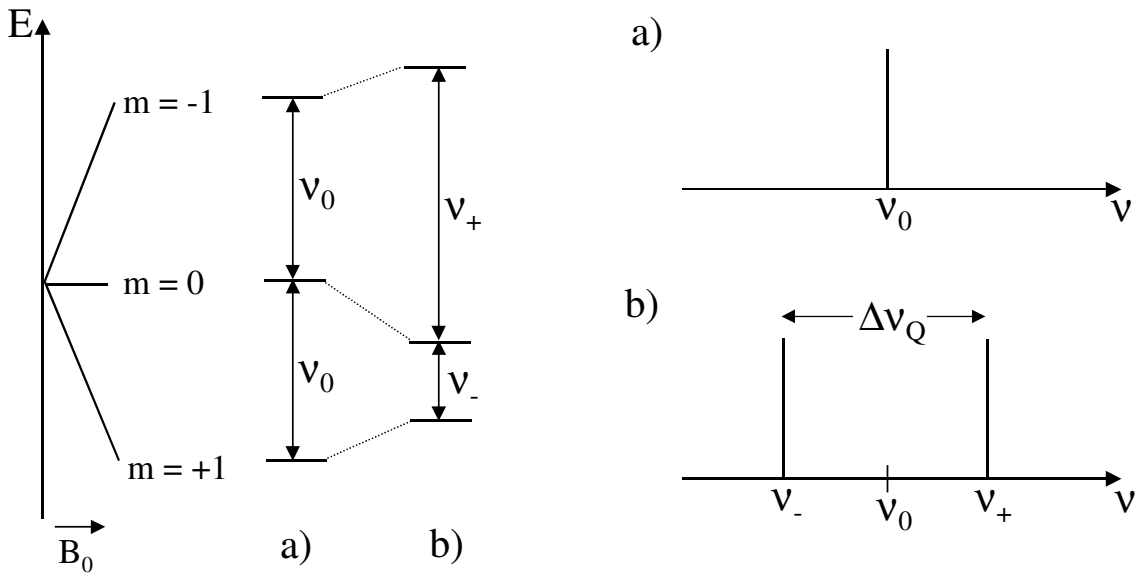


Abb. 2-3. Einfluß der Quadrupol-Wechselwirkung auf die Zeeman-Energie-Zustände.

a) Ohne Quadrupol-Wechselwirkung (isotropes Medium) resultiert aufgrund des gleichen Abstands der Energieniveaus (m = magnetische Spinquantenzahl) eine Linie bei der Resonanzfrequenz ν_0.

b) Durch die Anhebung bzw. Absenkung der Energieniveaus aufgrund der Quadrupolwechselwirkung (anisotropes Medium) beobachtet man mit der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ eine Aufspaltungen des Signals in zwei Signale, die symmetrisch zur Resonanzlinie der Zeeman-Aufspaltung liegen. Diese wird als Quadrupolaufspaltung ($\Delta\nu_Q$) bezeichnet.

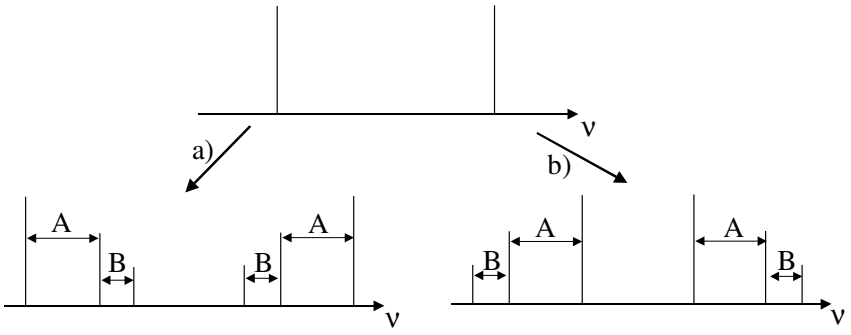


Abb. 2-4. Schematische Darstellung der Triplettaufspaltung bei gleichem Vorzeichen der Quadrupol-Wechselwirkung und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (a) und bei ungleichem Vorzeichen der Quadrupol-Wechselwirkung und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (b). $A = 2\ D_{DD}$ und $B = D_{DD}$.

Abweichungen von dem idealen Aufspaltungsmuster ergeben sich durch Einfluß der Quadrupolwechselwirkung auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Effekte der chemischen Verschiebung äußern sich in der Lage der Aufspaltungsschwerpunkte zueinander, die der Lage der Signale im isotropen ^{2}H-NMR-Spektrum zueinander entspricht [**45**]. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Aufspaltungsschwerpunkte läßt sich über die Anisotropie der chemischen Verschiebung erklären, wobei das Vorzeichen der Verschiebungsdifferenz ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$) mit dem Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung korreliert ist. Wenn die Tensorkomponente in Richtung der C-D-Bindung für den Abschirmungstensor und den Quadrupoltensor ein unterschiedliches Vorzeichen besitzt, so bedeutet eine negative Abweichung vom isotropen Wert, daß die Quadrupolaufspaltung ein positives Vorzeichen besitzt bzw. bei positiver Abweichung ein negatives [49].
Zwischen den Tensoren $\underline{\underline{Q}}$ und $\underline{\underline{V}}$ besteht der in Gl. (2-21) angegebene Zusammenhang [**46**]

$$\underline{\underline{Q}} = \frac{eQ}{2I(2I-1)\eta^2}\underline{\underline{V}}. \qquad (2\text{-}21)$$

Der symmetrische, in seinem Hauptachsensystem (x_i^+) spurlose Quadrupoltensor $\underline{\underline{\xi}}^+$ ist mit dem EFG-Tensor $\underline{\underline{V}}$ über

$$\underline{\underline{\xi}}^+ = \frac{eQ}{h}\underline{\underline{V}} \qquad (2\text{-}22)$$

verknüpft [**47**]. Mit der Definition des Asymmetrieparameters $\eta = (\xi_{22}^+ - \xi_{11}^+)/\xi_{33}^+$ erhält man für den Quadrupoltensor

$$\underline{\underline{\xi}}^+ = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\xi_{33}^+(1+\eta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\xi_{33}^+(1-\eta) & 0 \\ 0 & 0 & \xi_{33}^+ \end{pmatrix}, \qquad (2\text{-}23)$$

wobei in den meisten Fällen ein axialsymmetrischer Quadrupoltensor, d.h. $\eta = 0$ angenommen wird, so daß gilt $\xi_{11}^+ = \xi_{22}^+ = -\frac{1}{2}\xi_{33}^+$. Wie aus Einkristalluntersuchungen bekannt, liegt die Hauptachse x_3^+ in guter Näherung parallel zu der Richtung der C-D-Bindung; der

Wert für die ξ_{33}^{+}-Komponente hängt von der Hybridisierung des C-Atoms der C-D-Bindung ab und kann der Literatur [**47**] entnommen werden:

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

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

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

Löst man die Schrödinger-Gleichung $\hat{H} \cong \hat{H}_Z + \hat{H}_D$, so erhält man die in Gl. (2-24) – (2-26) angegebenen Energieeigenwerte

$$E_{-1} = +\gamma\eta B_0 + \frac{\eta\pi\xi_{33}^{+}}{4}\left(3\cos^2\beta - 1\right), \tag{2-24}$$

$$E_0 = -\frac{\eta\pi\xi_{33}^{+}}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right), \tag{2-25}$$

$$E_{+1} = -\gamma\eta B_0 + \frac{\eta\pi\xi_{33}^{+}}{4}\left(3\cos^2\beta - 1\right), \tag{2-26}$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis, B_0 die magnetische Flußdichte und β der Winkel zwischen der x_3^{+}-Achse des Quadrupoltensors und dem Magnetfeld bezeichnet [**45**]. Mit der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ resultieren die in Gl. (2-27) und (2-28) angegebenen Resonanzfrequenzen

$$\nu_{+} = \frac{E_{-1} - E_0}{h} = \nu_0 + \frac{3}{8}\xi_{33}^{+}\left(3\cos^2\beta - 1\right) \tag{2-27}$$

und $$\nu_{-} = \frac{E_0 - E_{+1}}{h} = \nu_0 - \frac{3}{8}\xi_{33}^{+}\left(3\cos^2\beta - 1\right) \tag{2-28}$$

mit $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$. Für die Quadrupolaufspaltung ($\Delta\nu_Q(\beta)$) folgt aus den Gl. (2-27) und (2-28)

$$\Delta\nu_Q(\beta) = \frac{3}{4}\xi_{33}^{+}\left(3\cos^2\beta - 1\right), \tag{2-29}$$

wobei die gemessene Quadrupolaufspaltung ($\Delta\nu_Q$) als Mittelwert über alle Orientierungen erhalten wird

$$\Delta\nu_Q = \frac{3}{4}\xi_{33}^{+}\left\langle\left(3\cos^2\beta - 1\right)\right\rangle. \tag{2-30}$$

Ersetzt man Y_{33} bzw. X_{ij} in Gl. (2-9) durch die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu$ einer C-D-Bindung bzw. ξ_{ij} in einem beliebigen molekülfesten KOS, so gilt folgender Zusammenhang [**47**]

$$Y_{33} = \Delta\nu = k' \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij33}\,\xi_{ij} \tag{2-31}$$

mit $k' = \frac{3}{4}\left(3\cos^2\beta - 1\right)$, wobei β der Winkel zwischen dem Magnetfeldrichtung und dem Direktor ist. Für Flüssigkristalle mit $\Delta\chi > 0$ gilt $\beta = 0°$, d.h. $k' = 3/2$, während für solche mit $\Delta\chi < 0$ $\beta = 90°$ gilt, d.h. $k' = -3/4$.
Die ^{2}H-NMR-Spektroskopie ermöglicht lediglich die Bestimmung der Gastordnung, da die flüssigkristalline Wirtsphase in der Regel nicht deuteriert vorliegt.

2.2.3. ^{13}C-NMR-Spektroskopie

Im isotropen Medium ist die Resonanzfrequenz (ν) eines Kernes und somit dessen chemische Verschiebung mit der magnetischen Flußdichte (B_0) des äußeren Magnetfeldes über Gl. 2-32

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) = \frac{\gamma}{2\pi} B \tag{2-32}$$

verknüpft, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis, σ die von der Elektronenverteilung abhängige Abschirmungskonstante und B die magnetische Flußdichte am Ort des Kerns ist. σ ist die Summe aus einem diamagnetischen Anteil (σ^d) und einem paramagnetischen Anteil (σ^p), dessen Vorzeichen zu σ^d entgegengesetzt ist und der im Falle des ^{13}C-Kerns überwiegt. σ^p ist abhängig von den angeregten Zuständen des Moleküls, wobei die Anregungsenergie und σ^p sich umgekehrt proportional zueinander verhalten.

Im anisotropen Medium wird der Abschirmungseffekt über den Abschirmungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ [**48**] beschrieben werden. Zwischen der magnetische Flußdichte am Ort des Kerns (B) und der magnetischen Flußdichte (B_0) des äußeren Magnetfeldes gilt der Zusammenhang $\underline{B} = \underline{\underline{\sigma}}\,\underline{B}_0$.

Der Abschirmungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ ist ein symmetrischer Tensor und ist in seinem Hauptachsensystem (x_i^+) über Gl. (2-33)

$$\underline{\underline{\sigma}}^+ = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^+ & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}^+ & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}^+ \end{pmatrix} \tag{2-33}$$

definiert. Für die Spur von $\underline{\underline{\sigma}}^+$ gilt $\sigma_{iso} = \frac{1}{3}\left(\sigma_{11}^+ + \sigma_{22}^+ + \sigma_{33}^+\right)$, wobei im folgenden $\underline{\underline{\sigma}}^+$ in seiner spurlosen Form verwendet wird. Der Asymmetrieparameter η kann im Gegensatz zur ^{2}H-NMR-Spektroskopie nicht vernachlässigt werden und ist für den spurlosen $\underline{\underline{\sigma}}^+$-Tensor in Gl. (2-34) angegeben

$$\eta = \frac{\sigma_{22}^+ - \sigma_{11}^+}{\sigma_{33}^+}\,. \tag{2-34}$$

Die Lage der Hauptachsen (x_i^+) und die Tensorwerte (σ_{ii}^+) sind für einige Moleküle aus der Literatur [**49**] bekannt; in allen anderen Fällen müssen die Lage der Hauptachsen und die Tensorwerte von ähnlichen Molekülen übertragen werden.

Die x_3^+-Richtung ist die Richtung geringster Abschirmung (stärkster Entschirmung), x_2^+ die Richtung mittlerer Abschirmung und x_1^+ die Richtung stärkster Abschirmung. In der Literatur ist die Bezeichnung der 1- und 3-Achse vertauscht; die Nomenklatur wurde wegen der Analogie zur ^{2}H-NMR-Spektroskopie geändert. Abb. 2-5 gibt näherungsweise die Lage der Hauptachsen des Abschirmungstensors für aromatische, olefinische und aliphatische ^{13}C-Kerne bzw. ^{13}C-Kerne in Carbonylgruppen wieder, wenn diese nicht durch die Symmetrie festgelegt sind.

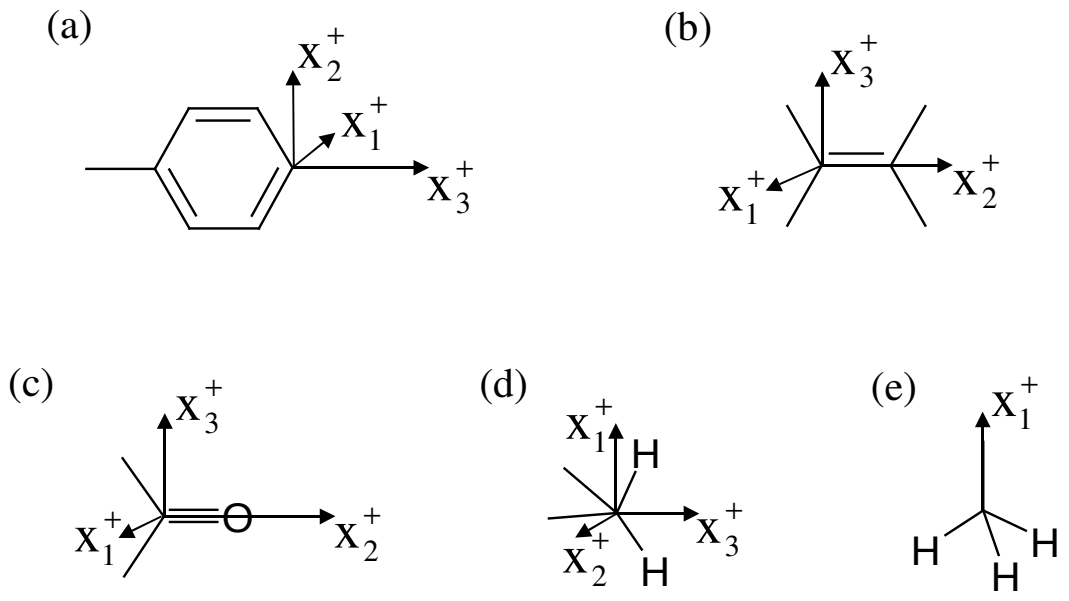


Abb. 2-5. Schematische Darstellung der Näherungen bezüglich der Hauptachsen des Abschirmungstensors für aromatische ^{13}C-Kerne (a), olefinische ^{13}C-Kerne (b), ^{13}C-Kerne in Carbonylgruppen (c) und aliphatische ^{13}C-Kerne (d, e) [**46**, **48**, **50**, **51**]. Je nach Molekül können kleine Abweichungen von der dargestellten Achsenlage auftreten. Bei (e) sind die beiden anderen Achsen nicht angegeben, da der Abschirmungstensor durch die Rotation der Methylgruppen in diesem Fall axialsymmetrisch ist.

Zur Bestimmung von Abschirmungstensoren können experimentelle (A) und rechnerische (B) Methoden eingesetzt werden. Im Fall (B) handelt es sich größtenteils um Ab-Initio-Rechnungen, die jedoch nur für kleine, symmetrische Moleküle durchführbar sind [**52**, **53**]. Im experimentellen Bereich gibt es einerseits Messungen an Einkristallen, andererseits an Pulvern [**48**]. Aus den Einkristallmessungen, bei denen NMR-Spektren des Kristalls in verschiedenen Orientierungen zum Magnetfeld aufgenommen werden, erhält man unter Verwendung von Geometriedaten die Lage der Hauptachsen (x_i^+) und die Tensorwerte (σ_{ii}^+). Dagegen können aus den Pulverspektren über eine Analyse der Linienform nur die Tensorwerte σ_{ii}^+ ermittelt werden wie in Abb. 2-6 gezeigt.

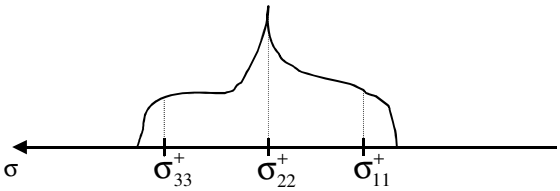


Abb. 2-6. Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Linienform und den Tensorwerten (σ_{ii}^{+}).

Durch die Messung entkoppelter, d.h. in Gl. (2-18) sind nur der Zeeman-Term und der Term für die Anisotropie der chemischen Verschiebung zu berücksichtigen, ^{13}C-NMR-Spektren sowohl in der isotropen als auch in der anisotropen Phase lassen sich die Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) nicht äquivalenter Kerne ermitteln. $\Delta\sigma$ ist als die Differenz der chemischen Verschiebung in der anisotropen und der isotropen Phase (σ_{aniso} - σ_{iso}) definiert. Ersetzt man Y_{33} bzw. X_{ij} in Gl. (2-9) durch die gemessene Verschiebungsdifferenz $\Delta\sigma$ eines ^{13}C-Kerns bzw. den Abschirmungstensor σ_{ij} in einem beliebigen molekülfesten KOS, so erhält man [**47**]

$$Y_{33} = \Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso} = k \sum_{i,j=1}^{3} g_{ij33}\, \sigma_{ij} \qquad (2\text{-}35)$$

mit $k = \frac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right)$, wobei β der Winkel zwischen der Magnetfeldrichtung und dem Direktor ist. Für Flüssigkristalle mit $\Delta\chi > 0$ gilt $\beta = 0°$, d.h. k = 1, während für solche mit $\Delta\chi < 0$ $\beta = 90°$ gilt, d.h. k = -1/2. k hat den gleichen Wert wie in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie, da es sich in beiden Fällen um Kerne mit einem Kernspin I = ½ handelt.

Die ^{13}C-NMR-Spektroskopie ermöglicht die simultane Bestimmung der Gast- und der Wirtsordnung, wobei sich aus der Überlagerung der Signale der Gastmoleküle und der Wirtsphase auch Probleme ergeben können, zumal aufgrund der Konzentrationsverhältnisse die Signale der Wirtsphase wesentlich intensiver sind. Weiterhin kann die ^{13}C-NMR-Spektroskopie in Fällen Anwendung finden, in denen eine Deuterierung der Verbindung zu aufwendig oder zu kostspielig ist.

2.3. Verfahren zur Bestimmung der Ordnungstensoren

2.3.1. Bestimmung des Ordnungstensors im Falle der ^{2}H-NMR-Spektroskopie

2.3.1.1. Die Basisgleichungen und ihre Eigenschaften

Ausgehend von der Gleichung 2-31 ergibt sich für die gemessene Quadrupolaufspaltung ($\Delta\nu^{(q)}$) für eine C-D-Bindung (q) folgender Zusammenhang

$$\frac{\Delta\nu^{(q)}}{k'} = \sum_{i,j} g_{ij33}\, \xi_{ij}^{(q)} = \sum_{i,j}\sum_{k} g_{ij33}\, a_{ki}^{(q)}\, a_{kj}^{(q)}\, \xi_{kk}^{+\,(q)}. \qquad (2\text{-}36)$$

k' ist eine Konstante, die sich aus der Meßanordnung ergibt und die von der Magnetfeldrichtung in Bezug auf die des Direktors und von der Probeorientierung abhängt (s. Kap. 2.2). g_{ij33} sind die Koordinaten des Ordnungstensor ($\underline{\underline{g}}$). $\xi_{ij}^{(q)}$ sind die Koordinaten des Quadrupoltensors, wobei $\xi_{kk}^{+\,(q)}$ die Koordinaten des Quadrupoltensors sind, die sich auf dessen Hauptachsensystem beziehen. $a_{ki}^{(q)}$ und $a_{kj}^{(q)}$ beschreiben die Transformation zwischen dem Hauptachsensystem des Quadrupoltensors und dem molekülfesten KOS. Aus Gleichung 2-36 folgt, wenn man den Asymmetrieparameter $\eta = \left(\xi_{22}^{+} - \xi_{11}^{+}\right) / \xi_{33}^{+}$ vernachlässigt und $\xi_{11}^{+} = \xi_{22}^{+} = -\frac{1}{2}\xi_{33}^{+}$ gilt,

$$Q^{(q)} = \frac{1}{3}\left(\frac{2\,\Delta\nu^{(q)}}{\xi_{33}^{+\,(q)}\, k'} + 1\right) = \underline{\tilde{b}}^{(q)}\, \underline{\underline{g}}\, \underline{b}^{(q)}. \qquad (2\text{-}37)$$

Die reduzierte Größe $Q^{(q)}$ der q-ten C-D-Bindung kann gemäß Gl. (2-37) aus der gemessenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu^{(q)}$) berechnet werden. $\xi_{33}^{+\,(q)}$ ist die Koordinate des axialsymmetrischen Quadrupoltensors bezogen auf die x_3^+-Achse des Hauptachsensystems, für die angenommen wird, daß sie in Richtung der C-D-Bindung liegt. $\underline{b}^{(q)}$ ist der normierte Vektor in Richtung der q-ten C-D-Bindung. Er wird immer so gewählt, daß er vom C-Atom zum D-Atom zeigt. Die Orientierung der C-D-Bindungen und damit die der Vektoren können

für die Moleküle im kristallinen Zustand aus einer Röntgenstrukturanalyse (RSA), für die Moleküle im Gaszustand aus einer Mikrowellenanalyse erhalten werden. Da letztere nicht immer möglich ist, kann die Orientierung der C-D-Bindungen auch aus einer semiempirischen Rechnung (z.B. AM1) oder einer Kraftfeldrechnung (z.B. MM2) erhalten werden. Die Molekülgeometrie im flüssigkristallinen Zustand ist nicht bekannt und muß daher aus RSA-Daten oder aus theoretischen Rechnungen abgeleitet werden. Diese Übertragung der Geometrie von einem Aggregatzustand zum anderen wird eines im folgenden immer wieder zu diskutierendes Problem sein.

$\underline{\tilde{b}}^{(q)}\,\underline{\underline{g}}\,\underline{b}^{(q)}$ besitzt einen Wertebereich zwischen 0 und 1 und mit $0 \le Q^{(q)} \le 1$ folgt

$$-0.5 \le \frac{\Delta\nu^{(q)}}{\xi_{33}^{+\,(q)}\,k'} \le 1 .$$

Die für eine q-te C-D-Bindung gemessene Quadrupolaufspaltung ($\Delta\nu^{(q)}$) ist wegen $S_{ij} = \frac{1}{2}\left(3\,g_{ij33} - \delta_{ij}\right)$ mit dem Saupeschen Ordnungstensor ($\underline{\underline{S}}$) (s. Kap. 2.1) über

$$\frac{\Delta\nu^{(q)}}{\xi_{33}^{+\,(q)}\,k'} = \underline{\tilde{b}}^{(q)}\,\underline{\underline{S}}\,\underline{b}^{(q)} \tag{2-38}$$

verknüpft.

Durch Umformung von Gl. 2-37 unter Berücksichtigung der Bedingungen $g_{3333} + g_{2233} + g_{1133} = 1$ und $g_{ij33} = g_{ji33}$ (symmetrischer Tensor) wird Gl. (2-39)

$$\begin{aligned} Q'^{(q)} &= Q^{(q)} - b_3^{(q)\,2} \\ &= \left(b_1^{(q)\,2} - b_3^{(q)\,2}\right) g_{1133} + \left(b_2^{(q)\,2} - b_3^{(q)\,2}\right) g_{2233} + 2\,b_1^{(q)}\,b_2^{(q)}\,g_{1233} + 2\,b_1^{(q)}\,b_3^{(q)}\,g_{1333} + 2\,b_2^{(q)}\,b_3^{(q)}\,g_{2333} \end{aligned} \tag{2-39}$$

erhalten. Man definiert $Q'^{(q)}$ um alle nicht mit Koordinaten des Ordnungstensors behafteten Terme zusammenzufassen.

Gl. (2-39) ist so umgeschrieben, daß sie nur die 5 unabhängigen Koordinaten des Ordnungstensors enthält. Für alle Moleküle, die nicht der Symmetriegruppe C_1, C_2, C_i, C_s und C_{2h} angehören, sind die Hauptachsen des Ordnungstensors durch die Symmetrie festgelegt. Für C_2, C_s und C_{2h} ist noch eine der Achsen durch die Symmetrie bestimmt. Bei Molekülen der Punktgruppen C_2 oder C_{2h} liegt diese Hauptachse des Ordnungstensors parallel zur

C_2-Achse, während für die Punktgruppen C_s oder C_{2h} diese Hauptachse senkrecht auf der Spiegelebene steht. In diesen Fällen kann man dann eine der molekülfesten Achsen x_1, x_2 oder x_3 parallel zu dieser Hauptachse legen, wodurch in Gl. (2-39) zwei der Nichtdiagonalelemente des Ordnungstensors ($\underline{\underline{g}}$) Null werden. Definiert man die durch die Symmetrie festgelegte Hauptachse als 3-Achse des molekülfesten KOS, so erhält man aus Gl. (2-39) Gl. (2-40)

$$Q'^{(q)} = \left(b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{1133} + \left(b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{2233} + 2\, b_1^{(q)} b_2^{(q)} g_{1233} \quad . \tag{2-40}$$

Definiert man die durch die Symmetrie festgelegte Hauptachse als 2-Achse bzw. als 1-Achse des molekülfesten KOS, so resultieren Gl. (2-41) bzw. Gl. (2-42)

$$Q'^{(q)} = \left(b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{1133} + \left(b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{2233} + 2\, b_1^{(q)} b_3^{(q)} g_{1333} \quad , \tag{2-41}$$

$$Q'^{(q)} = \left(b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{1133} + \left(b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{2233} + 2\, b_2^{(q)} b_3^{(q)} g_{2333} \quad . \tag{2-42}$$

Damit bleibt für den Ordnungstensor nur jeweils ein Diagonalelement g_{ij33} mit $i \neq j$ verschieden von Null, aus dem der Winkel zwischen den verbleibenden Hauptachsen und den Achsen für das in Gl. (2-40)-(2-42) festgelegten molekülfesten KOS bestimmt werden kann.
Zur Bestimmung des Ordnungstensors müssen die Quadrupolaufspaltungen von mindestens 5 Richtungen, d.h. C-D-Bindungen im Molekül, bekannt sein. Hierfür wird vorausgesetzt, daß das Molekül starr ist, oder dynamisch gleichwertige Bindungen besitzt. Um unabhängige Informationen aus den Quadrupolaufspaltungen der 5 C-D-Bindungen zu erhalten, dürfen nicht mehr als drei C-D-Bindungen eine gemeinsame Normale besitzen resp. dürfen nicht mehr als 3 C-D-Bindungen in einer Ebene liegen und dort nicht kollinear sein.
Für das zu lösende Gleichungssystem muß man prinzipiell 3 Fälle unterscheiden:

1) Die Anzahl der Gleichungen ist kleiner als die Anzahl der Unbekannten, d.h. das System ist unterbestimmt und hat eine unendliche Lösungsmannigfaltigkeit.
2) Die Anzahl der Gleichungen ist größer als die Anzahl der Unbekannten, d.h. das System ist überbestimmt. Die Überbestimmung kann zur Verkleinerung des Fehlers über das Gauß'sche Quadratsummenminimumverfahren genutzt werden.

3) Die Anzahl der Gleichungen ist gleich der Anzahl der Unbekannten. Hier muß man 2 Fälle unterscheiden: 1) Die Determinante (2-44) ist gleich Null. 2) Die Determinante (2-44) ist verschieden von Null.

Ist die Determinante verschieden von Null, dann kann mit 5 unabhängigen Quadrupolaufspaltungen das lineare Gleichungssystem (Fall 3), gelöst werden. Hierzu müssen die in den Gleichungen 2-37 – 2-39 enthaltenen Vektoren der C-D-Bindungen $\underline{b}^{(q)}$ und die Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ einschließlich deren Vorzeichen bekannt sein. Die Koordinaten des Ordnungstensors können dann über die Cramersche Regel wie am Beispiel von g_{1133} gezeigt

$$g_{1133} = \frac{\begin{vmatrix} Q'^{(1)} & b_2^{(1)2} - b_3^{(1)2} & 2b_1^{(1)}b_2^{(1)} & 2b_1^{(1)}b_3^{(1)} & 2b_2^{(1)}b_3^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ Q'^{(q)} & b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} & 2b_1^{(q)}b_2^{(q)} & 2b_1^{(q)}b_3^{(q)} & 2b_2^{(q)}b_3^{(q)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} b_1^{(1)2} - b_3^{(1)2} & b_2^{(1)2} - b_3^{(1)2} & 2b_1^{(1)}b_2^{(1)} & 2b_1^{(1)}b_3^{(1)} & 2b_2^{(1)}b_3^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} & b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} & 2b_1^{(q)}b_2^{(q)} & 2b_1^{(q)}b_3^{(q)} & 2b_2^{(q)}b_3^{(q)} \end{vmatrix}} \qquad (2\text{-}43)$$

berechnet werden; zur Berechnung der anderen Koordinaten des Ordnungstensors werden analog die entsprechenden Spalten der Koeffizientenmatrix durch die $Q'^{(q)}$ ersetzt.

Wie bereits erwähnt ist das Gleichungssystem nur dann über die Cramersche Regel lösbar, wenn die Determinante der Koeffizientenmatrix

$$\begin{vmatrix} b_1^{(1)2} - b_3^{(1)2} & b_2^{(1)2} - b_3^{(1)2} & 2b_1^{(1)}b_2^{(1)} & 2b_1^{(1)}b_3^{(1)} & 2b_2^{(1)}b_3^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} & b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} & 2b_1^{(q)}b_2^{(q)} & 2b_1^{(q)}b_3^{(q)} & 2b_2^{(q)}b_3^{(q)} \end{vmatrix} \qquad (2\text{-}44)$$

verschieden von Null ist.

Ist die Determinante gleich Null, so muß, um Aussagen über die Lösbarkeit des Gleichungssystems zu machen, zusätzlich zum Rang r der Koeffizientenmatrix der Rang R der Matrix $\underline{\underline{B}}$

$$\underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} b_1^{(1)2} - b_3^{(1)2} & b_2^{(1)2} - b_3^{(1)2} & 2\,b_1^{(1)} b_2^{(1)} & 2\,b_1^{(1)} b_3^{(1)} & 2\,b_2^{(1)} b_3^{(1)} & Q^{(1)'} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} & b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} & 2\,b_1^{(q)} b_2^{(q)} & 2\,b_1^{(q)} b_3^{(q)} & 2\,b_2^{(q)} b_3^{(q)} & Q^{(q)'} \end{pmatrix} \qquad (2\text{-}45)$$

untersucht werden. Gilt R = r, so besitzt das System eine (5-r)-fach unendliche Lösungsmannigfaltigkeit. Für R = r + 1 ergibt sich ein Widerspruch und das Gleichungssystem ist nicht lösbar.

Die Matrix (2-45) erlaubt für Moleküle ohne Symmetrie die Bestimmung von 5 Koordinaten des Ordnungstensors (s. Gl. (2-39)), wenn der Rang 5, d.h. die Gleichungen linear unabhängig sind. Wenn aufgrund der Symmetrie des Moleküls nur die Bestimmung von 3 Koordinaten erforderlich ist, so ist der Rang der Matrix (2-45) drei (s. Gl. (2-40) – (2-42)).

Sind die Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ zur q-ten C-D-Bindung, deren Vorzeichen und die Geometrie in Lösung bekannt, so liefert die Lösung des Gleichungssystems die Koordinaten des Ordnungstensors $\underline{\underline{g}}$ bezogen auf das gewählte molekülfeste KOS. Die Matrix der Eigenvektoren ($\underline{\underline{A}}$) diagonalisiert den Ordnungstensor ($\underline{\underline{g}}$) gemäß der allgemeinen Vorschrift $\underline{\underline{g}}^* = \underline{\underline{A}}^{-1}\,\underline{\underline{g}}\,\underline{\underline{A}}$, wobei hier $\underline{\underline{A}}^{-1} = \underline{\underline{\tilde{A}}}$ gilt. Man erhält die Eigenwerte (g^*_{ii33}) und die Eigenvektoren, die im gewählten molekülfesten Koordinatensystem die Hauptachsen des Ordnungstensors (x_i^*) angeben. Damit resultiert eine Lösung des Gleichungssystems, die die Ordnung im Bereich einer der 6 Teildreiecke im Ordnungsdreieck angibt (s. Kap. 2.1 Abb. 2-2). Will man die Ordnung in Teildreieck I beschreiben, dann ist eine Transformation des KOS in der Weise durchzuführen, daß die Konvention $g^*_{3333} \geq g^*_{2233} \geq g^*_{1133}$ erfüllt ist (s. Kap. 9, Anhang 2). Die x_3^*-Achse als Achse mit dem größten Eigenwert wird dann als Orientierungsachse bezeichnet.

2.3.1.2. Problem der Zuordnung und der Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$

2.3.1.2.1. Die Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ zur q-ten C-D-Bindung

a) chemische Zuordnung: Die Untersuchung selektiv deuterierter Verbindungen ergibt eine eindeutige Zuordnungsmöglichkeit. Der einfachste Weg der Zuordnung ist, wenn 5 einfach deuterierte Verbindungen zur Verfügung stehen. Existiert noch eine mehrfach oder die entsprechende fünffachdeuterierte Verbindung, so kann man noch überprüfen, ob die Deuterierung einen Einfluß auf die Geometrie und die Ordnung in der flüssigkristallinen Phase hat. Da nicht jede Verbindung an allen C-H-Bindungen selektiv deuteriert werden kann oder dies mit zu hohen Kosten und hohem Aufwand verbunden ist, ist diese eindeutige Zuordnung nicht immer möglich.

b) NMR-spektroskopische Zuordnung: Ist die Information aus a) nicht vollständig, kann eine Analyse der ^{2}H-NMR-Spektren zusätzliche Informationen zur Zuordnung ergeben.

α) Intensität: Im Fall von Molekülen mit symmetrieäquivalenten oder kollinearen Bindungsvektoren $\underline{b}^{(q)}$ kann die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse der NMR-Signale zu einer eindeutigen Zuordnung führen. Um zufällige Gleichheit auszuschließen, muß das Signal über den gesamten gemessenen Temperaturbereich zusammenfallen. Weitere Voraussetzung ist, daß für alle anderen Signale vergleichbare Intensitäten gefunden werden, d.h. annähernd gleiche Relaxationszeiten vorliegen.

β) Linienbreite: Aus den Linienbreiten der NMR-Signale in protonengekoppelten und protonenentkoppelten ^{2}H-NMR-Spektren können Informationen bezüglich dipolarer Kopplungen (s. Kap. 2.2.2) gewonnen werden, was unter Berücksichtigung der Molekülgeometrie, d.h. der Entfernung benachbarter Deuterium-Kerne, weitere Hinweise zur Zuordnung liefern kann. Sind beispielsweise 2 Deuterium-Kerne an ein und dasselbe C-Atom gebunden, so besitzen die Signale dieser beiden C-D-Bindungen eine größere Linienbreite als das Signal einer C-D-Bindung, bei der nur ein Deuterium-Kern an das C-Atom gebunden ist.

γ) Schwerpunkt der Aufspaltung (chemische Verschiebung): Weitere Zuordnungen können aus der Lage der Aufspaltungsschwerpunkte (s. Kap. 2.2.2) der einzelnen Quadrupolaufspaltungen, die der Lage der Signale im isotropen ^{2}H-NMR-Spektrum entspricht, getroffen werden. Eine Zuordnung auf diesem Weg kann insbesondere

auf Moleküle angewendet werden, deren Deuterium-Kerne deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen in der isotropen Phase aufweisen.

δ) ^{13}C-NMR-Spektren: Untersucht man die Unterschiede in der Größenordnung der Anisotropie der chemischen Verschiebung ($\Delta\sigma$) von ^{13}C-Kernen mit vergleichbaren Koordinaten des Abschirmungstensors, so müssen die Unterschiede in der Größenordnung der Quadrupolaufspaltungen an den gleichen Molekülpositionen vergleichbar sein. Besitzt beispielsweise in einem aromatischen System ein ^{13}C-Kern einen großen Wert für $\Delta\sigma$, so muß eine C-D-Bindung, die sich an diesem ^{13}C-Kern befindet, ebenfalls eine große Aufspaltung liefern.

c) Abschätzung des Aufspaltungsmusters [30]: Zunächst muß ein Hauptachsensystem des Ordnungstensors in Bezug auf das Molekülgerüst abgeschätzt werden. Als Näherung für die Orientierungsachse x_3^* kann zum einen die "lange Molekülachse", zum anderen die Hauptachse des Trägheitstensors, die zum kleinsten Eigenwert (I_{ii}) gehört, verwendet werden [54, 55]. Die x_1^*- und die x_2^*-Achse müssen ebenfalls abgeschätzt werden, da dieser Beitrag eine Veränderung der Zuordnung bewirken kann. Unter der zusätzlichen Annahme von Ordnungsparametern können für eine bestimmte Zuordnung die Quadrupolaufspaltungen berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden. Bei Übereinstimmung wäre die getroffene Zuordnung richtig.

d) Ein weiteres Verfahren zur Festlegung von Zuordnungen ist der Vergleich der Temperaturabhängigkeiten zweier Signale analog zu dem Vergleich zweier Anisotropiegrade in der UV- und IR-Spektroskopie [39]. Die Zuordnung der C-D-Bindungen erfolgt hierbei durch Vergleich der Wertebereiche der beiden Bindungsordnungen ($S^{(1)}$, $S^{(2)}$) [56] mit einer unter Annahme des Hauptachsensystems berechneten $S^{(1)}/S^{(2)}$-Ebene. Dieses Verfahren liefert für $S^{(q)} < 0.5$ nicht immer eindeutige Ergebnisse und ist daher nicht bei allen Verbindungen anwendbar. Die Bindungsordnung $S^{(q)}$ ist definiert als $S^{(q)} = \frac{\Delta\nu^{(q)}}{k'\xi_{33}^{+(q)}}$.

2.3.1.2.2. Die Festlegung der Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$

a) NMR-spektroskopische Vorzeichenbestimmung: Hinweise für die Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ können NMR-spektroskopisch aus der Anisotropie der chemischen Verschiebung ($\Delta\sigma$) der Deuterium-Kerne gewonnen werden (s. Kap.

2.2). Da die Tensorkoordinate (σ_{33}) des Abschirmungstensors, der für den Deuterium-Kern axialsymmetrisch ist und parallel zum Quadrupoltensor liegt, und die des Quadrupoltensors ein unterschiedliches Vorzeichen haben, besitzt die Quadrupolaufspaltung ein positives Vorzeichen, wenn $\Delta\sigma$ negativ ist bzw. ein negatives Vorzeichen, wenn $\Delta\sigma$ positiv ist.

b) Abschätzung des Vorzeichenmusters: Mit den unter 2.3.1.2.1 c) genannten Annahmen kann für eine bestimmte Vorzeichenkombination die Quadrupolaufspaltungen berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen werden. Bei Übereinstimmung wären die gewählten Vorzeichen richtig.

c) Die Vorzeichenbestimmung erfolgt analog zur Festlegung der Zuordnung beim Vergleich der Temperaturabhängigkeiten zweier Signale.

Mit den unter 2.3.1.2.1 genannten Verfahren können entweder alle Zuordnungen oder ein Teil der Zuordnungen festgelegt werden. Bezüglich der Vorzeichen kann man gemäß 2.3.1.2.2 nur Hinweise erhalten.

2.3.1.3. Auswahlkriterien für die aus nicht festgelegten Zuordnungen und Vorzeichen resultierenden Lösungen

Sind die Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ $(1 \le q \le n)$ zur q-ten C-D-Bindung, deren Vorzeichen und die Geometrie in Lösung bekannt, so erhält man eine eindeutige Lösung des linearen Gleichungssystems (s. Kap. 9, Anhang 1). Gemäß 2.3.1.2 können aber nicht alle Zuordnungen und Vorzeichen erhalten werden. Sind b von n C-D-Bindungen nicht zugeordnet und sind die Vorzeichen von a Quadrupolaufspaltungen nicht bekannt, so erhält man p Lösungen, wobei

$$p = 2^a \cdot b! . \tag{2-46}$$

Damit wären für eine Temperatur (n-b) C-D-Bindungen zugeordnet und (n-a) Vorzeichen bekannt. Solange sich die Quadrupolaufspaltungen als Funktion der Temperatur nicht schneiden bzw. nicht durch oder gegen Null gehen, folgt, daß sich weder die Zuordnung noch das Vorzeichen in Abhängigkeit von der Temperatur ändert, d.h. die gewählte Zuordnung und die gewählten Vorzeichen sind über den untersuchten Temperaturbereich gleich anzusetzen.

Gibt es Überschneidungen der $\Delta\nu^{(q)}(T)$-Kurven, dann sind die Zuordnungen im Einzelfall zu diskutieren.

Die p Lösungen, die sich aus den Zuordnungspermutationen und Vorzeichenkombinationen ergeben, entsprechen physikalischen Lösungen des Problems, wobei davon nur eine Lösung das vorliegende Gast/Wirt-System beschreibt. Daher muß man Kriterien finden, die es erlauben, nicht zutreffende Lösungen auszuschließen. Für ein Molekül ohne Symmetrie kann man 3 Fälle unterscheiden:

1) Man hat weniger als 5 unabhängige C-D-Bindungen, wodurch der Ordnungstensor nicht vollständig bestimmbar ist, d.h. man muß z.B. auf die Bestimmung der Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors verzichten oder deren Temperaturabhängigkeit vernachlässigen.
2) Man hat 5 unabhängige C-D-Bindungen.
3) Man hat mehr als 5 unabhängige C-D-Bindungen.

Um Kriterien zum Ausschluß falscher Zuordnungen zu finden, kann man für den zweiten Fall aufgrund der Symmetrie der Gleichung (2-38) die Zuordnungen in zwei Gruppen, bestehend aus p/2 Zuordnungen, dadurch aufteilen, daß man die 5 Quadrupolaufspaltungen in zwei Gruppen unterteilt, die durch Umkehr des Vorzeichenmusters ineinander überführbar sind.

Schreibt man Gl. (2-38) analog zu Gl. (2-39) dann ergibt sich das lineare Gleichungssystem zu

$$\underline{Q}'^{(q)} = \underline{B}^{(q)}\,\underline{S} = \begin{pmatrix} B_{11}^{(q)} & B_{22}^{(q)} & B_{12}^{(q)} & B_{13}^{(q)} & B_{23}^{(q)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{12} \\ S_{13} \\ S_{23} \end{pmatrix} \quad ; \quad q = 1-5 \tag{2-47}$$

$\underline{Q}'^{(q)}$ ist ein Satz von 5 Quadrupolaufspaltungen als Vektor geschrieben (Gl. 2-47); die Koordinaten des Ordnungstensors sind ebenfalls als Vektor geschrieben. Die Koordinaten von $\underline{S}$ ergeben sich über die Cramersche Regel, woraus sofort folgt, daß beim Übergang $\underline{Q} \rightarrow -\underline{Q}$ die Koordinaten des Saupeschen Ordnungstensors von $\underline{S} \rightarrow -\underline{S}$ übergehen. Man erhält zwei Ordnungstensoren $\underline{\underline{S}}^{+}$ und $\underline{\underline{S}}^{-} = -\underline{\underline{S}}^{+}$, die mit den folgenden Eigenwertgleichungen

$$\left(\underline{\underline{S}}^{-} - \lambda^{-(i)}\,\underline{\underline{E}}\right)\underline{e}^{-(i)} = 0 \text{ und } \left(\underline{\underline{S}}^{+} - \lambda^{+(i)}\,\underline{\underline{E}}\right)\underline{e}^{+(i)} = 0 \tag{2-48}$$

diagonalisiert werden können.

$\underline{e}^{-(i)}$ und $\underline{e}^{+(i)}$ sind die Eigenvektoren, die zu den Eigenwerten $\lambda^{-(i)}$ und $\lambda^{+(i)}$ gehören. Die charakteristischen Polynome resultieren aus

$$\det\left|\underline{\underline{S}}^{-} - \lambda^{-(i)}\,\underline{\underline{E}}\right| = 0 \text{ und } \det\left|\underline{\underline{S}}^{+} - \lambda^{+(i)}\,\underline{\underline{E}}\right| = 0\,. \tag{2-49}$$

und können, wenn die Koordinaten von $\underline{\underline{S}}^{+}$ als S_{ij}^{+} und Koordinaten von $\underline{\underline{S}}^{-}$ als S_{ij}^{-} bezeichnet werden und die Beziehung $S_{ij}^{-} = -S_{ij}^{+}$ verwendet wird, wie folgt angegeben werden:

$$\begin{aligned}
&\lambda^3 + \left(S_{11}^{+}S_{22}^{+} + S_{11}^{+}S_{33}^{+} + S_{22}^{+}S_{33}^{+} - {S_{12}^{+}}^2 - {S_{13}^{+}}^2 - {S_{23}^{+}}^2\right)\lambda - \det\left|\underline{\underline{S}}^{+}\right| = 0 \quad ; \quad \lambda = \lambda^{+(i)} \\
&\lambda^3 + \left(S_{11}^{+}S_{22}^{+} + S_{11}^{+}S_{33}^{+} + S_{22}^{+}S_{33}^{+} - {S_{12}^{+}}^2 - {S_{13}^{+}}^2 - {S_{23}^{+}}^2\right)\lambda + \det\left|\underline{\underline{S}}^{+}\right| = 0 \quad ; \quad \lambda = \lambda^{-(i)}
\end{aligned}\,. \tag{2-50}$$

Aufgrund der Spurlosigkeit von $\underline{\underline{S}}$ verschwindet das quadratische Glied in den Gl. (2-50). Löst man die charakteristischen Polynome, so erhält man die folgenden Eigenwerte:

$$\lambda^{+(1)} = S_{11}^{*}; \lambda^{+(2)} = S_{22}^{*}; \lambda^{+(3)} = S_{33}^{*} \text{ und } \lambda^{-(1)} = -S_{11}^{*}; \lambda^{-(2)} = -S_{22}^{*}; \lambda^{-(3)} = -S_{33}^{*}\,, \tag{2-51}$$

die als Funktion der Koordinaten S_{ij} im ursprünglich gewählten KOS dargestellt werden können. Die Eigenvektoren ($\underline{e}^{+(i)} = \left\{e_1^{+(i)}, e_2^{+(i)}, e_3^{+(i)}\right\}$), dargestellt im molekülfesten KOS, folgen aus Gl. (2-48) und können über Gl. (2-52) bis (2-54) für i = 1,2,3 (s. Gl. (2-51) angegeben werden:

$$e_1^{+(i)} = \frac{-\left(S_{22}^{+} - \lambda^{+(i)}\right)S_{13}^{+} + S_{12}^{+}S_{23}^{+}}{\left(S_{11}^{+} - \lambda^{+(i)}\right)\left(S_{22}^{+} - \lambda^{+(i)}\right) - {S_{12}^{+}}^2}\, e_3^{+(i)} \tag{2-52}$$

$$e_2^{+(i)} = \frac{-\left(S_{11}^{+} - \lambda^{+(i)}\right)S_{23}^{+} + S_{12}^{+}S_{13}^{+}}{\left(S_{11}^{+} - \lambda^{+(i)}\right)\left(S_{22}^{+} - \lambda^{+(i)}\right) - {S_{12}^{+}}^2}\, e_3^{+(i)} \tag{2-53}$$

$$e_3^{+(i)} = \frac{S_{13}^{+}}{\left(S_{33}^{+} - \lambda^{+(i)}\right)} e_1^{+(i)} + \frac{S_{23}^{+}}{\left(S_{33}^{+} - \lambda^{+(i)}\right)} e_2^{+(i)} = \text{const.}, \qquad (2\text{-}54)$$

wobei die Koordinate $e_3^{+(i)}$ willkürlich festgelegt werden kann. Analog ergeben sich die Eigenvektoren für $\underline{e}^{-(i)}$. In die Gl. (2-52) bis (2-54) gehen dann entsprechend die S_{ij}^{-} und die $\lambda^{-(i)}$ ein. Da $S_{ij}^{-} = -S_{ij}^{+}$ und $\lambda^{-(i)} = -\lambda^{+(i)}$ gilt, liegen die Eigenvektoren $\underline{e}^{+(i)}$ und $\underline{e}^{-(i)}$ parallel.

D.h. da die Gl. (2-52) bis (2-54) die Koordinaten des Ordnungstensors sowohl im Zähler als auch im Nenner in der gleichen Potenz enthalten und die Eigenwerte ebenfalls ihr Vorzeichen ändern, kann ein Vorzeichenwechsel der Koordinaten S_{ii}^{+*} oder S_{ii}^{-*} keine Änderung der Eigenvektoren zur Folge haben.

Aus den Gl. 2-50 und 2-51 ergeben sich jetzt für den Satz der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu^{(1)}$, $\Delta\nu^{(2)}$, $\Delta\nu^{(3)}$, $\Delta\nu^{(4)}$, $\Delta\nu^{(5)}$) die Werte $\underline{\underline{S}}^{+}$ und damit S_{ii}^{+*} und für den Satz der Quadrupolaufspaltungen ($-\Delta\nu^{(1)}$, $-\Delta\nu^{(2)}$, $-\Delta\nu^{(3)}$, $-\Delta\nu^{(4)}$, $-\Delta\nu^{(5)}$) die Werte $\underline{\underline{S}}^{-}$ und damit $S_{ii}^{-*} = -S_{ii}^{+*}$, d.h. es folgt

$$S_{ii}^{+} = \frac{1}{2}\left(3 g_{ii33}^{+} - 1\right) \Rightarrow g_{ii33}^{+} = \frac{2S_{ii}^{+} + 1}{3}$$

$$S_{ii}^{-} = \frac{1}{2}\left(3 g_{ii33}^{-} - 1\right) \Rightarrow g_{ii33}^{-} = \frac{-2S_{ii}^{+} + 1}{3}$$

$$\Rightarrow g_{ii33}^{+} + g_{ii33}^{-} = \frac{2}{3}$$

und damit aus $S^{+*} = \frac{1}{2}\left(3 g_{3333}^{+*} - 1\right)$ und $S^{-*} = \frac{1}{2}\left(3 g_{3333}^{-*} - 1\right)$

$\Rightarrow S^{+*} = S_{33}^{+*}$ bzw. $S^{-*} = S_{33}^{-*} = -S_{33}^{+*} \Rightarrow S^{+*} = -S^{-*}$

und aus $D^{+*} = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(g_{2233}^{+*} - g_{1133}^{+*}\right)$ und $D^{-*} = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(g_{2233}^{-*} - g_{1133}^{-*}\right)$

$\Rightarrow D^{+*} = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(S_{22}^{+*} - S_{11}^{+*}\right)$ und $D^{-*} = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(S_{22}^{-*} - S_{11}^{-*}\right) = -\frac{\sqrt{3}}{2}\left(S_{22}^{+*} - S_{11}^{+*}\right) \Rightarrow D^{+*} = -D^{-*}$.

Damit erhält man im Ordnungsdreieck (Abb. 2-8) zu jedem Punkt i mit S^{+*}, D^{+*} einen Punkt i‘ mit S^{-*}, D^{-*} unabhängig davon, in welchem der 6 Teildreiecke bei einem vorgegebenen Zuordnungsmuster der Vorzeichen der Punkt liegt. Liegen die S^{*},D^{*}-Werte innerhalb des

äußeren Hexagons (◆), so sind beide Vorzeichenmuster möglich. Die Punkte 1, 2, 3, 4, 5, 6 gehören zu einem und die Punkte 1‘, 2‘, 3‘, 4‘, 5‘, 6‘ zu einem anderen Ordnungszustand.

Man kann in Bezug auf das Ordnungsdreieck 3 Klassen von Lösungen unterscheiden:

1) Die S^*,D^*-Wertepaare eines Vorzeichenmusters liegen innerhalb des äußeren Hexagons (◆), d.h. es gilt S^* kleiner 0.5 für das Teildreieck I und VI. In diesem Fall liegt die Lösung mit dem entgegengesetzten Vorzeichenmuster noch innerhalb des Wertebereiches.
2) Resultieren für ein Vorzeichenmuster S^*-Werte größer 0.5 für das Teildreieck I und VI, so liegen die mit dem entgegengesetzten Vorzeichenmuster erhaltenen S^*,D^*-Werte außerhalb des Wertebereiches, und können gemäß Punkt 3) behandelt werden.
3) Sowohl die Lösung des einen Vorzeichenmusters als auch die Lösung des entgegengesetzten Vorzeichenmusters liegen außerhalb des Wertebereiches. Um zu beurteilen, inwieweit der Wertebereich überschritten wird, kann folgende Maßzahl (GMS) für einen Meßpunkt, d.h. eine Temperatur, definiert werden: $GMS(T_i) = \left(\left|g^*_{1133}\right| + \left|g^*_{2233}\right| + \left|g^*_{3333}\right| - 1\right)$. Hat man diese Maßzahl für eine Verbindung für mehrere Temperaturen, dann können die Werte für alle T_i aufsummiert werden: $GMS' = \sum_{i=1}^{n} GMS(T_i)$. Teilt man GMS‘ durch die Anzahl der Messungen, so erhält man: $\overline{GMS} = \frac{1}{i}\sum_{i=1}^{n} GMS(T_i)$. Da GMS‘ abhängig von der Anzahl der Messungen ist, ist diese Maßzahl für den Vergleich von Messungen mit unterschiedlich vielen Temperaturen in der Regel ungeeignet. Da aber innerhalb eines untersuchten Systems immer gleich viele Temperaturen gemessen wurden, wird in den späteren Tabellen GMS‘ verwendet. Liegen die Werte im Ordnungsdreieck, so ist GMS‘ gleich Null, ansonsten ist GMS‘ größer Null. Je größer der GMS‘-Wert, desto mehr wird der Wertebereich überschritten. Bei kleinen Werten von GMS‘ ist zu prüfen, ob Meßfehler der Grund sein können.

Für die Klasse 1 können bei vollständiger Zuordnung $2^a/2$ Lösungen verworfen werden.

Der Verlauf der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten ist durch zwei Fixpunkte (S^*,D^*) gekennzeichnet: (0,0) und (1,0). Betrachtet man den gesamten Temperaturbereich, so wären folgende Fälle zwischen den beiden Fixpunkten für einen Wechsel mit einer kleinstmöglichen Anzahl an Wendepunkten denkbar:

- nur konvexe Krümmung (0 Wendepunkte)
- Wechsel von konvex nach konkav (1 Wendepunkt)
- Wechsel von konkav nach konvex (1 Wendepunkt)
- Wechsel von konkav nach konvexer nach konkav (2 Wendepunkte).

Weiterhin wäre ein Verlauf mit einer größeren Anzahl an Wendepunkten denkbar. Es stellt sich hier die Frage, ob ein Wechsel der Krümmungen zulässig ist. Da man immer nur Meßwerte über einen kleinen Temperaturbereich hat, kann auch bei konkaver Krümmung des Verlaufs der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten in diesem Bereich das Erreichen der beiden Fixpunkte gewährleistet sein. Ein konkaver Verlauf über den gesamten Temperaturbereich ist nicht möglich, da auf diese Weise die beiden Fixpunkte nicht erreicht werden können.

Die Verläufe der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten zweier entgegengesetzter Vorzeichenkombinationen sind entgegengesetzt gekrümmt. Ein Schnittpunkt der beiden Verläufe ist möglich, wenn die Linie B in Abb. 2-7 geschnitten wird.

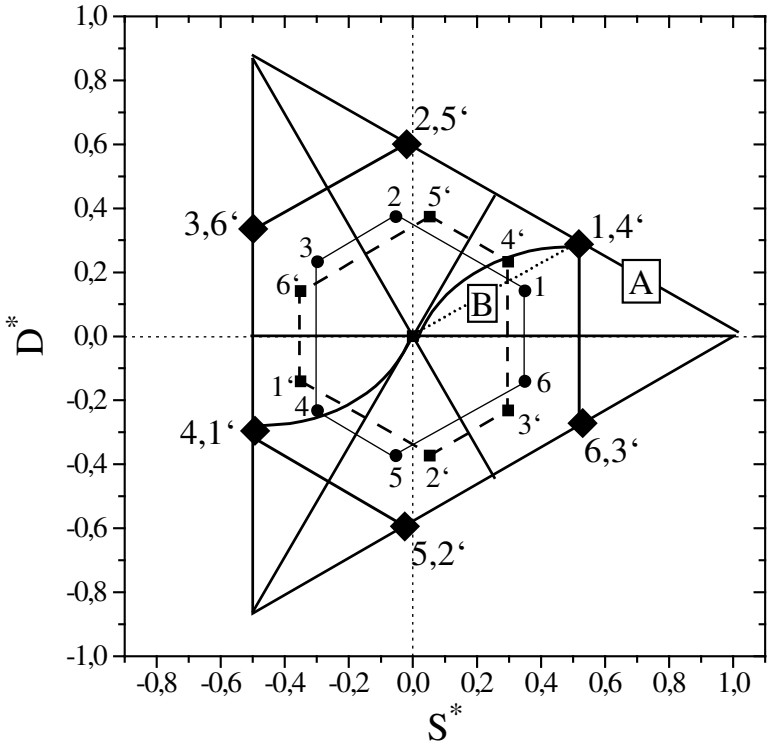


Abb. 2-8. Punkte in den verschiedenen Teildreiecken für entgegengesetzte Vorzeichenkombinationen (●, ■). ◆ markiert das Hexagon, bei dem die Hexagone zweier entgegengesetzter Vorzeichenmuster, d.h. konkave und konvexe Krümmung, zusammenfallen. Für die Linie A gilt $D^* = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(1 - S^*\right)$. Für die Linie B gilt $D^* = \frac{1}{\sqrt{3}} S^*$.

Für den dritten Fall (S. 25), in dem mehr als 5 C-D-Bindungen in verschiedenen Richtungen liegen, kann man versuchen das überbestimmte Gleichungssystem zum Ausschluß falscher Zuordnungen zu benutzen. Im einfachsten Fall kann man – unter der Annahme, daß die

Geometrie des Moleküls in der flüssigkristallinen Phase bekannt ist – die Aufspaltung der sechsten C-D-Bindung berechnen und mit dem experimentellen Ergebnis vergleichen. Eine Abweichung der zurückgerechneten Aufspaltung $\Delta\nu^{(q)}$ außerhalb der Fehlergrenze des Experiments bedeutet, daß die Zuordnung nicht richtig ist. Liegt $\Delta\Delta\nu^{(q)}$ innerhalb der Fehlergrenze, so könnte dies, wenn es zufällig wäre, immer noch eine falsche Zuordnung beinhalten. Für eine gute Rückrechnung sollte $\Delta\Delta\nu^{(q)} \leq 0.12$ kHz sein, was dem Meßfehler entspricht. Ist dies nicht der Fall so kann man oft durch geringfügige Veränderungen ausgewählter Geometrieparameter eine gute Rückrechnung erzielen. Bei gutem Ergebnis und der berechtigten Annahme, daß die Zuordnung richtig ist, kann man dann die Überbestimmung des Gleichungssystems nutzen, um über ein Gauß-Verfahren ($\sum_q \left(\Delta\Delta\nu^{(q)}\right)^2 = \sum_q \left(\Delta\nu^{(q)}\,(\text{exp.}) - \Delta\nu^{(q)}\,(\text{ber.})\right)^2$) die Bestimmung des Ordnungstensors durch Fehlerminimierung zu verbessern.

Es ist bei der gegebenen Analyse für das überbestimmte Gleichungssystem aber auch die Frage zu stellen, ob man nicht mit den 6., 7. u.s.w. C-D-Bindungen grundsätzlich aus dem Gleichungssystem heraus sagen kann, ob ein Widerspruch entsteht.

Dazu erhebt sich die Frage, ob die Analyse der Matrix $\underline{\underline{B}}$ (s. Gl. (2-45)) zur Lösung dieses Problems genutzt werden kann. Liegt ein Gleichungssystem mit 5 Gleichungen mit 5 Unbekannten (x_1,.....x_5) vor (S. 20), so ist dies eindeutig lösbar, wenn die Determinante der Koeffizientenmatrix verschieden von Null ist. Erweitert man beide Seiten jeder Gleichung mit $-Q'^{(q)}\,x_6$ und fügt eine 6. Gleichung hinzu (s.u.), was einer 6. Bindung, so resultiert aus dem alten Gleichungssystem

$$\begin{aligned} &a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 + a_{15}x_5 = Q'^{(1)} \\ &\text{M} \quad \text{M} \quad \text{M} \quad \text{M} \quad \text{M} \quad \text{M} \\ &a_{51}x_1 + a_{52}x_2 + a_{53}x_3 + a_{54}x_4 + a_{55}x_5 = Q'^{(5)} \end{aligned}$$

ein neues Gleichungssystem, das für $x_6 = 1$ in ein homogenes Gleichungssystem der folgenden Form übergeht

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 + a_{15}x_5 - Q'^{(1)}x_6 = Q'^{(1)} - Q'^{(1)}x_6 = 0$$
$$\text{M} \quad \text{M} \quad \text{M} \quad \text{M} \quad \text{M} \quad \text{M}$$
$$a_{51}x_1 + a_{52}x_2 + a_{53}x_3 + a_{54}x_4 + a_{55}x_5 - Q'^{(5)}x_6 = Q'^{(5)} - Q'^{(5)}x_6 = 0$$
$$a_{61}x_1 + a_{62}x_2 + a_{63}x_3 + a_{64}x_4 + a_{65}x_5 - Q'^{(6)}x_6 = Q'^{(6)} - Q'^{(6)}x_6 = 0.$$

Zur Lösung des homogenen Gleichungssystems muß man folgende Möglichkeiten unterscheiden:

1) Ist die Determinante der Koeffizientenmatrix verschieden von Null, so besitzt das Gleichungssystem nur eine triviale Lösung. Aus dem alten Gleichungssystem ergibt sich, daß mindestens ein x_i ungleich Null sein muß. Ferner gilt $x_6 = 1$, d.h. die triviale Lösung ist nicht möglich. Daher kann die Möglichkeit 1 ausgeschlossen werden.
2) Ist die Determinante der Koeffizientenmatrix des neuen Systems gleich Null, so erhält man neben der trivialen Lösung eine unendliche Lösungsmannigfaltigkeit, die durch Vorgabe von $x_6 = 1$ die Lösung des alten Systems (x_1,.....x_5) ergibt. Das setzt voraus, daß die über die 6. Gleichung mit den Lösungen x_1,.....x_5 und $x_6 = 1$ berechnete reduzierte Größe $Q'^{(6)}$ diese Gleichung erfüllt, d.h. die 6. Gleichung ist linear abhängig von den 5 anderen Gleichungen.

Aufgrund von Meßfehlern und Geometriefehlern ist die Determinante der Matrix $\underline{\underline{B}}$ in der Regel ungleich Null, d.h. man muß das System mit der kleinstmöglichen Determinante suchen. Das Prüfen der Determinante kann als gleichbedeutend zur Prüfung der Rückrechnung angesehen werden.

Im letzten Schritt kann für die erhaltene Lösung oder die erhaltenen Lösungen festgestellt werden, ob der Vergleich mit den Daten aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie widersprüchliche Ergebnisse liefert.

2.3.2. Bestimmung des Ordnungstensors im Falle der ^{13}C-NMR-Spektroskopie

Im Falle der ^{13}C-NMR-Spektroskopie kann die molekulare Eigenschaft nicht in sehr guter Näherung über einen axialsymmetrischen Tensor, wie es bei der ^{2}H-NMR-Spektroskopie möglich ist, beschrieben. Die für einen Kern (q) gemessene Verschiebungsdifferenz ($\Delta\sigma^{(q)}$) ist mit dem nichtdiagonalisierten Ordnungstensor ($\underline{\underline{g}}$) über

$$S^{(q)} = \frac{\Delta\sigma^{(q)}}{k} = \frac{1}{2}\left[\sigma_{33}^{+\,(q)}\left(3\,\tilde{\underline{b}}^{3(q)}\,\underline{\underline{g}}\,\underline{b}^{3(q)} - 1\right) + \left(\sigma_{22}^{+\,(q)} - \sigma_{11}^{+\,(q)}\right)\left(\tilde{\underline{b}}^{2(q)}\,\underline{\underline{g}}\,\underline{b}^{2(q)} - \tilde{\underline{b}}^{1(q)}\,\underline{\underline{g}}\,\underline{b}^{1(q)}\right)\right] \quad (2\text{-}55)$$

verknüpft ist. $S^{(q)}$ ist die reduzierte Verschiebungsdifferenz der i-ten Kerns, $\sigma_{ii}^{+(q)}$ die Koordinaten des Abschirmungstensors bezogen auf sein Hauptachsensystem (x_i^+), k eine Konstante für den Zusammenhang zwischen der Magnetfeldrichtung und der Richtung des Direktors und $\underline{b}^{j(q)}$ (j = 1, 2, 3) die Vektoren der Hauptachsen des Abschirmungstensors des q-ten Kerns in einem beliebig gewählten molekülfesten KOS.

In Analogie zu Gl. (2-37) kann Gl. (2-55) unter Berücksichtigung der Bedingung $g_{3333} + g_{2233} + g_{1133} = 1$ zu Gl. (2-56)

$$\begin{aligned} S^{(q)'} &= S^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)} \\ &= \left(\sigma_{11}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right) g_{1133} + \left(\sigma_{22}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right) g_{2233} + 2\,\sigma_{12}^{(q)}\, g_{1233} + 2\,\sigma_{13}^{(q)}\, g_{1333} + 2\,\sigma_{23}^{(q)}\, g_{2333} \end{aligned} \quad (2\text{-}56)$$

umgeformt werden. $\sigma_{ij}^{(q)}$ sind die Koordinaten des Abschirmungstensors, transformiert gemäß $\underline{\underline{\sigma}} = \tilde{\underline{\underline{T}}}\,\underline{\underline{\sigma}}^{+}\,\underline{\underline{T}}$ in ein beliebig gewähltes molekülfestes KOS. Je nach Punktgruppe des Moleküls kann Gl. (2-56) analog zu den Gleichungen (2-40)-(2-42) vereinfacht werden.

Im Gegensatz zu den Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu^{(q)}$ sind die Vorzeichen der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma^{(q)}$ und deren Zuordnung zu den Kohlenstoffkernen bekannt, wodurch man nur eine Lösung bei der Berechnung des Ordnungstensors erhält. Unsicherheiten bei der Bestimmung des Ordnungstensors aus den Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma^{(q)}$ resultieren daraus, daß die Koordinaten bzw. die Lage der Hauptachsen des Abschirmungstensors nicht bekannt sind und daher angenommen werden müssen.

3. Experimenteller Teil

3.1. ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Messungen

Die ^{2}H-NMR-Spektren wurden an einem FT-NMR-Spektrometer AMX 400 (B=9.4T) der Firma Bruker, Karlsruhe unter Verwendung des ^{2}H-NMR-Probenkopfes JPH-D60 [57] bei einer Resonanzfrequenz von 61.425 aufgenommen. Aufgrund der Probengeometrie (die Spule steht senkrecht zum Magnetfeld) wurden als Meßzellen 2 cm lange NMR-Röhrchen (∅=5mm) benutzt. Das Ausgangssignal des AMX 400 von 0.25 Watt wurde mit dem Hochfrequenzverstärker DSI 1000A der Firma DOTY Scientific, Columbia, auf 900 Watt verstärkt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte entweder mit der folgenden Quadrupolecho-Pulssequenz [58]

τ_{RD} (=Recycle-Delay=150ms) -P1 (=2.5µs) -τ_1 (=45µs) -P2 (=2.5µs) -τ_2 (=45µs) –ACQ

oder mit einem Π/2-Puls von 2.5µs.

Die protonenentkoppelten ^{2}H-NMR-Messungen (^{2}H{^{1}H}) wurden innerhalb der Kooperation mit Dr. S. Grande, Universität Leipzig, an einem Bruker MSL 500 FT-NMR-Spektrometer (Resonanzfrequenz = 76.773) mit Π/2-Puls und kontinuierlicher Einstrahlung der Entkopplungsfrequenz während der Signalaquisition durchgeführt [59].

Akkumuliert wurden zwischen 1000 und 4000 Free Induction Decays (FID's) über einen Frequenzbereich von 125 kHz, der jedoch in einigen Fällen zur Verbesserung der Auflösung verkleinert wurde.

Die temperaturabhängigen Spektren wurden ausgehend von der isotropen Phase mit fallender Temperatur bis zur Raumtemperatur aufgenommen. Die Temperierzeit beträgt 15min., wobei eine Absolutgenauigkeit der Temperatureinstellung von ±0.5 °C erreicht wird. Die Temperierung wurde über die Temperiereinheit B-VT1000 des AMX 400 gesteuert. Die Temperatureichung erfolgte mittels eines Pt100-Thermofühlers.

Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden größtenteils am oben genannten FT-NMR-Spektrometer AMX 400 (Resonanzfrequenz = 100.61) oder in einigen Fällen in Kooperation mit Dr. S. Grande an einem Bruker MSL 500 FT-NMR-Spektrometer (Resonanzfrequenz = 125.77) gemessen. Die Spektrenaufnahme erfolgt mit „inverse gated"-Entkopplung, d.h. die Einstrahlung der Entkopplungsfrequenz findet nur während der Spektrenaquisition statt:

d1 (Wartezeit = 3-5s) -P1 (Π/2-Puls = 17µs) –ACQ.

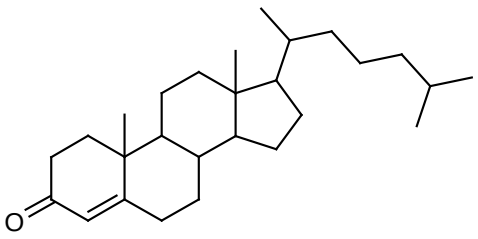
Anstelle der kontinuierlichen Breitbandentkopplung wird mit gepulster WALTZ-Entkopplung gearbeitet.
Die Aquisitionsparameter (z.B. die Entkopplerleistung) wurden den Gegebenheiten des jeweils zu untersuchenden Gast/Wirt-Systems angepaßt. Die Entkopplerleistung muß bei Verwendung der WALTZ-Pulssequenz mit einem exakten Π/2-Puls eingestrahlt werden, was eine Bestimmung des Pulswinkels in Abhängigkeit von der Entkopplerleistung voraussetzt.
Die Anzahl der akkumulierten FID's beträgt in der isotropen Phase 200, in der Anisotropen 400.
Es wurden NMR-Röhrchen mit 5mm Durchmesser verwendet, in die eine mit D_2O gefüllte Koaxialkapillare der Firma Spintec, Remshalden eingebracht wurde. Das D_2O, welches als Locksubstanz fungiert, kann der Probe nicht direkt zugegeben werden, da es die flüssigkristalline Phase zerstören würde. Die Probenröhrchen stehen in diesem Fall parallel zum Magnetfeld.
Die Temperierung erfolgte über die bereits genannte Temperiereinheit des AMX 400, wobei die Temperierzeit ebenfalls 15 min. beträgt und die gleiche Absolutgenauigkeit erreicht wird. Die Temperatureichung erfolgte NMR-spektroskopisch mit Ethylenglykol [60].
In den isotropen Spektren wurde die Methylgruppe der aliphatischen Kette der Komponente 1 der Wirtsphase ZLI-1695 (s. Kap. 3.3. Abb. 3-5) auf 15 ppm gesetzt; die chemischen Verschiebungen sind auf diese Calibrierung bezogen.

Als Phasenübergangstemperaturen (T_c) isotrop/ nematisch werden sowohl bei den ^{2}H-NMR- als auch bei den ^{13}C-NMR-Messungen die Mittelwerte der Temperatur, bei der noch keine anisotropen Anteile zu erkennen waren, und der Temperatur, bei der zum ersten Mal anisotrope Anteile zu beobachten waren, angegeben. Diese werden zur Berechnung der reduzierten Temperaturen (T^*) gemäß $T^* = T/T_c$ benötigt. Die Genauigkeit der Phasenübergangstemperatur (T_c) beträgt ± 0.6°.
Die Bearbeitung der ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm WINNMR der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen.

3.2. Substanzklassen der Gastmoleküle

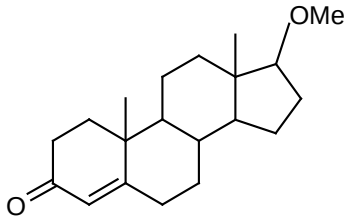
3.2.1. Steroide

Zur Messung der ^{2}H-NMR-Spektren wurden selektiv- bzw. perdeuterierte Substanzen, von denen 3 Gew.% in die Wirtsphase eingelagert wurden, zur Messung der ^{13}C-NMR-Spektren undeuterierte Substanzen, von denen 5 Gew.% eingelagert wurden, eingesetzt. Abb. 3-1 zeigt die untersuchten Steroide **K1**, **K2**, **K3**, **K6**, **K7** und **K9**. Die genannten Substanzen wurden alle bis auf die undeuterierte Verbindung **K1**, die von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz gekauft wurde, von Frau Dr. J. Frelek und Herrn Dr. M. Masnyk, Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau, synthetisiert. Die Messungen der ^{2}H-NMR-Spektren wurden bis auf die selektiv deuterierten Verbindungen **K2e**, **K2f** und **K6** von Frau Dr. M. Klasen im Rahmen ihrer Dissertation [30] durchgeführt. Die Nummerierung der Steroidgerüste erfolgt nach der üblichen Nomenklatur [30]. Substituenten oberhalb der Ringebene bezeichnet man mit β, die unterhalb mit α.



K1 Cholest-4-en-3-on

K1a 2,2,4,6,6-d_5-**K1**



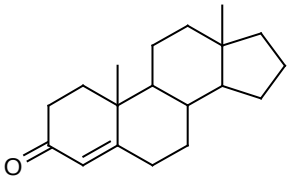
K2 17β-Methoxyandrost-4-en-3-on

K2a 1α,2,2,4,6,6-d_6-**K2**

K2b 2,2,4,6,6-d_5-**K2**

K2c 1α,2α-d_2-**K2**; **K2d** 1α-d_1-**K2**

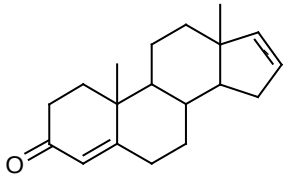
K2e 6α-d_1-**K2**; **K2f** 6β-d_1-**K2**



K3 Androst-4-en-3-on

K3a 2,2,4,6,6, 17β-d_6-**K3**

K3b 17β-d_1-**K3**; **K3c** 16α,17,17-d_3-**K3**

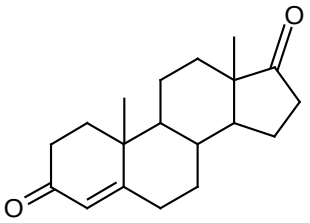


K4 Androsta-4,16-dien-3-on

K4a 2,2,4,6,6, 17-d_6-**K4**

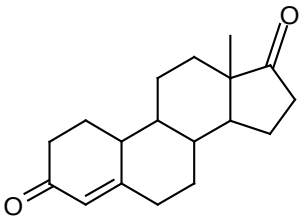
K4b 17-d_1-**K4**

Abb. 3-1. Strukturformeln der Verbindungen **K1**, **K2**, **K3** und **K4**.



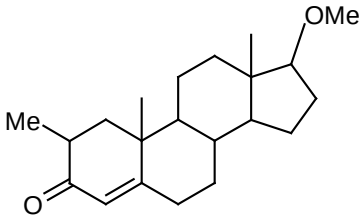
K5 Androst-4-en-3,17-dion

K5a 2,2,4,6,6,16,16-d_7-**K5**



K6 19-Nor-Androst-4-en-3,17-dion

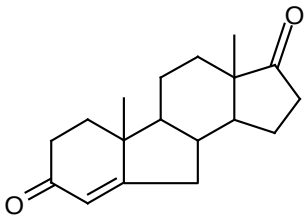
K6a 2,2,4,6,6,10,16,16-d_8-**K6**



K7 2α-Methyl-17β-methoxyandrost-4-en-3-on

K7a 1α,2β,4,6,6-d_5-**K7**

K7b 2β,4,6,6-d_5-**K7**



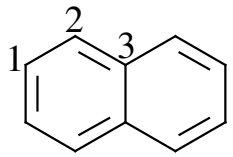
K9 B-Nor-Androst-4-en-3,17-dion

K9a 2,2,4,6,6,16,16-d_7-**K9**

Abb. 3-2. (Fortsetzung) Strukturformeln der Verbindungen **K5**, **K6**, **K7** und **K9**.

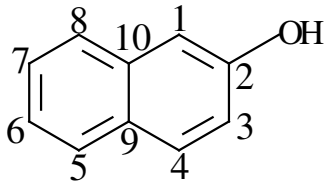
3.2.2. Naphthalin und Naphthalinderivate ("Grundkörper")

Zur Messung der ^{2}H-NMR-Spektren wurden perdeuterierte Substanzen, von denen 3 Gew.% (bei **G1** auch 1 Gew.% bzw. 0.1 Gew.%) in die Wirtsphase eingelagert wurden, zur Messung der ^{13}C-NMR-Spektren undeuterierte Substanzen, von denen 3-5 Gew.% eingelagert wurden, eingesetzt. Abb. 3-3 zeigt die untersuchten "Grundkörper" **G1**-**G3**. **G1** wurde im Fall der perdeuterierten Verbindung von der Firma Merck Sharp&Dohme, Canada, im Fall der undeuterierten von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz käuflich erworben. **G2** (perdeuteriert) wurde von H. Zimmermann, MPI für medizinische Forschung, Heidelberg, zur Verfügung gestellt, während **G2** (undeuteriert) bei der Firma Merck, Darmstadt gekauft wurde. **G3** (undeuteriert) wurde von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz käuflich erworben. Die Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.



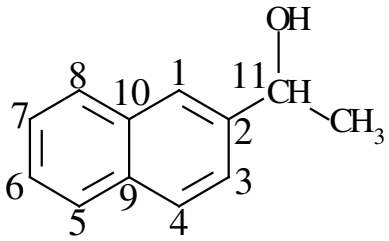
G1 Naphthalin

G1a d_8-Naphthalin



G2 2-Naphthol

G2a d_7-2-Naphthol

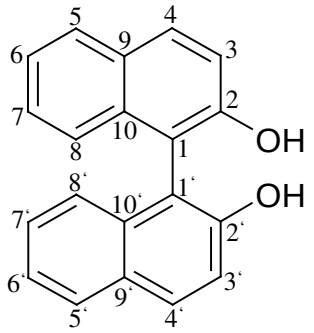


G3 2-Naphthylethanol

Abb. 3-3. Strukturformeln und Nummerierung der relevanten, nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen der "Grundkörper" **G1**-**G3**.

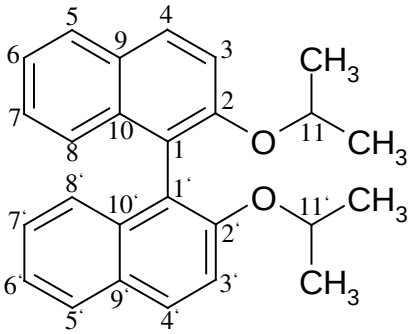
3.2.3. Binaphthyle

Zur Messung der ^{2}H-NMR-Spektren wurden selektiv- bzw. perdeuterierte Substanzen, von denen je nach Löslichkeit 2-3 Gew.% in die Wirtsphase eingelagert wurden, zur Messung der ^{13}C-NMR-Spektren undeuterierte Substanzen, von denen 3.5-5 Gew.% eingelagert wurden, eingesetzt. Abb. 3-4 zeigt die untersuchten Binaphthyle **B1** und **B3**-**B7**. Die Substanzen dieser Verbindungsklasse wurden alle bis auf die undeuterierte Verbindung **B1**, die von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz gekauft wurde, von Herrn Dr. O. Türk im Rahmen seiner Dissertation [61] synthetisiert.



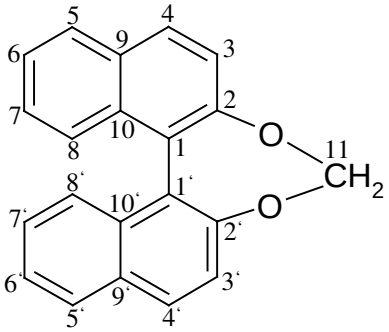
B1 2,2‘-Dihydroxy-1,1‘-binaphthyl

B1a 3,3‘,4,4‘,5,5‘,6,6‘,7,7‘,8,8‘-d_{12}-**B1**



B3 2,2‘-Diisopropoxy-1,1‘-binaphthyl

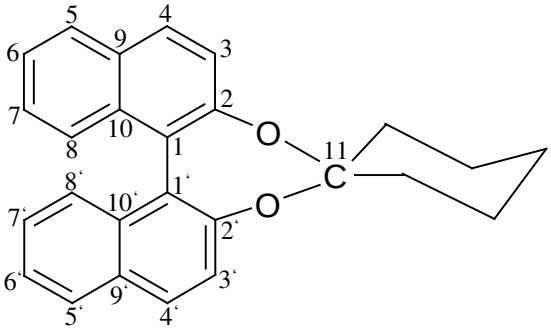
B3a 3,3‘,4,4‘,5,5‘,6,6‘,7,7‘,8,8‘-d_{12}-**B3**



B4 Dinaphtho-[2,1-d:1‘,2‘-f] [1,3]-dioxepin

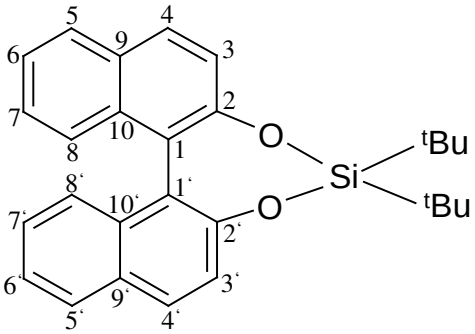
B4a 3,3‘,4,4‘,5,5‘,6,6‘,7,7‘,8,8‘-d_{12}-**B4**

B4b 6,6‘-d_2-**B4**; **B4c** 11- d_2-**B4**



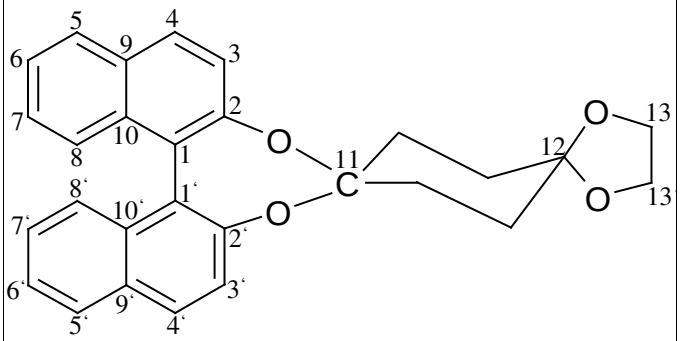
B5 Spiro-[cyclohexan-1,2‘ dinaphtho-[2,1-d:1‘,2‘-f] [1,3]-dioxepin]

B5a 3,3‘,4,4‘,5,5‘,6,6‘,7,7‘,8,8‘-d_{12}-**B5**



B6 [2,2]-Di-tert.-butyl- dinaphtho-[2,1-d:1‘,2‘-f]-[2]-sila-[1,3]-dioxepin]

B6a 3,3‘,4,4‘,5,5‘,6,6‘,7,7‘,8,8‘-d_{12}-**B6**



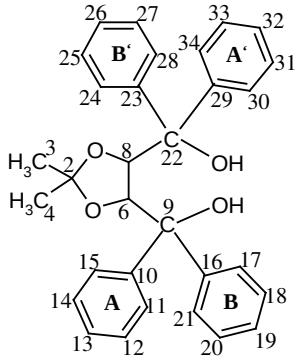
B7 Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal-dinaphtho-[2,1-d:1‘,2‘-f] [1,3]-dioxepin]

B7a 3,3‘,4,4‘,5,5‘,6,6‘,7,7‘,8,8‘-d_{12}-**B7**

Abb. 3-4. Strukturformeln und Nummerierung der relevanten Molekülpositionen der Binaphthyle **B1**, **B3**, **B4**, **B5**, **B6** und **B7**. Die mit x‘ (x = 1 - 10) nummerierten Positionen sind zu denen mit x (x = 1 - 10) nummerierten Positionen symmetrieäquivalent.

3.2.4. TADDOLe (α,α,α‘,α‘-**T**etra**a**ryl-1,3-**d**ioxolan-4,5-**d**imethan**ol**e)

Zur Messung der ^{2}H-NMR-Spektren wurden selektiv- bzw. perdeuterierte Substanzen, von denen 1 Gew.% in die Wirtsphase eingelagert wurden, zur Messung der ^{13}C-NMR-Spektren undeuterierte Substanzen, von denen 3 Gew.% eingelagert wurden, eingesetzt. Abb. 3-5 zeigt die untersuchten TADDOLe **T2**, **T9**, **T13**, **T43**, **T45**, **T46**, **T3**, **T8** und **T4**. Die genannten Substanzen wurden alle im Arbeitskreis von Prof. Seebach, ETH Zürich, synthetisiert.

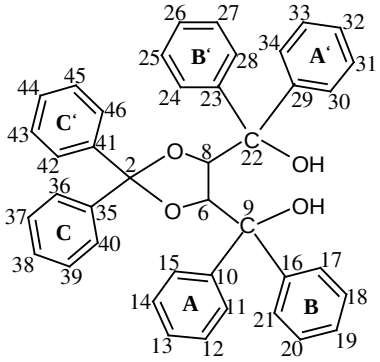


T2 2,2-Dimethyl-α,α,α‘,α‘-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

T2a 2,2-Di- d_3-methyl-α,α,α‘,α‘-tetra-d_5-phenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

T2b 2,2-Di-d_3-methyl-α,α,α‘,α‘-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

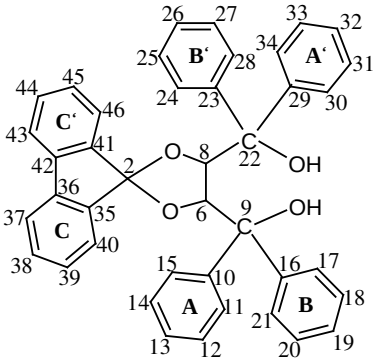
Folgende Positionen sind symmetrieäquivalent: 3/4, 6/8, 9/22, **A/A‘**, **B/B‘**.



T9 2,2-Diphenyl-α,α,α‘,α‘-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

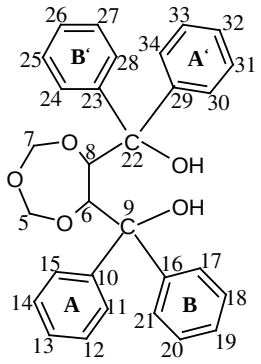
Folgende Positionen sind symmetrieäquivalent: 6/8, 9/22, **A/A‘**, **B/B‘**, **C/C‘**.

Abb. 3-5. Strukturformeln und Nummerierung der relevanten Molekülpositionen der TADDOLe **T2** und **T9**. Ist die Rotation der Phenylgruppen nicht eingeschränkt, so sind die ortho- und meta-Positionen zueinander NMR-spektroskopisch äquivalent.



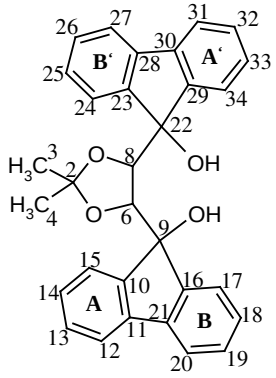
T13 2,2-(9,9-Fluorenyliden-α,α,α‘,α‘-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

Folgende Positionen sind symmetrieäquivalent: 6/8, 9/22, **A/A‘**, **B/B‘**, **C/C‘**.



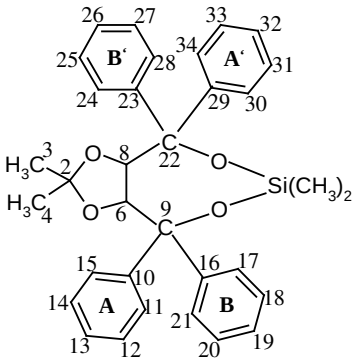
T43 α,α,α‘,α‘-tetraphenyl-1,3,5-trioxepan-6,7-dimethanol

Folgende Positionen sind symmetrieäquivalent: 5/7, 6/8, 9/22, **A/A‘**, **B/B‘**.



T45 2,2-Dimethyl-α,α,α‘,α‘-di(9,9-fluorenyliden)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

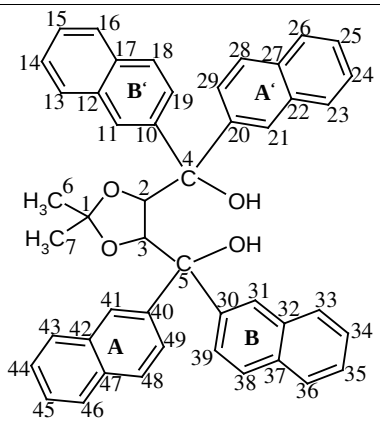
Folgende Positionen sind symmetrieäquivalent: 3/4, 6/8, 9/22, **A/A‘**, **B/B‘**.



T46 9,9-Dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetraphenyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan

Folgende Positionen sind symmetrieäquivalent: 3/4, 6/8, 9/22, **A/A‘**, **B/B‘**.

Abb. 3-5. (Fortsetzung) Strukturformeln und Nummerierung der relevanten Molekülpositionen der TADDOLe **T13**, **T43**, **T45** und **T46**. Ist die Rotation der Phenylgruppen nicht eingeschränkt, so sind die ortho- und meta-Positionen zueinander NMR-spektroskopisch äquivalent.

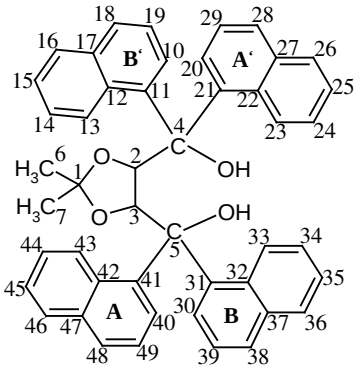


T3 2,2-Dimethyl-α,α,α‘,α‘-tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

T3a 2,2-Dimethyl-α,α,α‘,α‘-tetra-d_7-(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

T3b 2,2-Di-d_3-methyl-α,α,α‘,α‘-tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

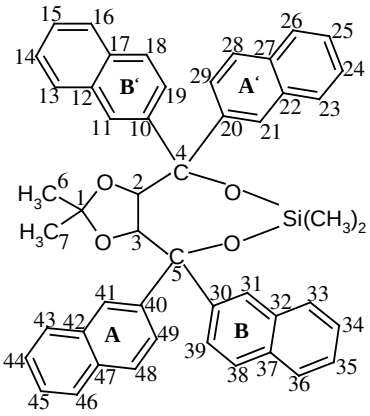
Folgende Positionen sind symmetrie-äquivalent: 2/3, 6/7, 4/5, **A/A‘**, **B/B‘**.



T8 2,2-Dimethyl-α,α,α‘,α‘-tetra(naphth-1-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

T8a 2,2-Di-d_3-methyl-α,α,α‘,α‘-tetra-d_7-(naphth-1-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol

Folgende Positionen sind symmetrie-äquivalent: 2/3, 6/7, 4/5, **A/A‘**, **B/B‘**.



T4 9,9-Dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetra-2-naphthyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan

T4a 9,9-Dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetra-d_7-2-naphthyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan

T4b 9,9-Di-d_3-methyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetra-2-naphthyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan

Folgende Positionen sind symmetrie-äquivalent: 2/3, 6/7, 4/5, **A/A‘**, **B/B‘**.

Abb. 3-5. (Fortsetzung) Strukturformel und Nummerierung der relevanten Molekülpositionen des TADDOLe **T3**, **T4** und **T8**. Ist die Rotation der Naphthylgruppen nicht eingeschränkt, so sind die ortho- und meta-Positionen zueinander NMR-spektroskopisch äquivalent.

3.3. Wirtssubstanzen

Als Wirtssubstanz wurde die in Abb. 3-6 dargestellte Mehrkomponenten-Flüssigkristall-Mischung ZLI-1695 der Firma Merck, Darmstadt, die aus 4 verschiedenen 4-n-Alkyl-4'-carbonitrilbicyclohexanen besteht, verwendet.

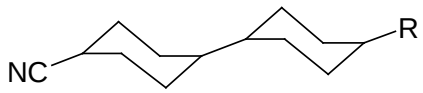


Abb. 3-6. ZLI-1695 mit R = C_7H_{15} für Komponente (1), R = C_4H_9 für Komponente (2), R = C_3H_7 für Komponente (3) und R = C_2H_5 für Komponente (4).

ZLI-1695 hat einen nematischen Bereich von 13-72 °C und eine diamagnetische Suszeptibilität $\Delta\chi$ (20 °C) = $-3.0 \bullet 10^{-8}$ cm^3 g^{-1}.

Die Verbindung **B7a** wurde auch in der Mehrkomponenten-Flüssigkristall-Mischung ZLI-1132 (Abb. 3-7) der Firma Merck, Darmstadt, die aus 3 verschiedenen n-Alkyl-(4-cyanophenyl)-cyclohexanen und 4-Pentyl-1- (4'-cyanobiphenyl-4-yl)-cyclohexan besteht, und dem reinen Flüssigkristall K15 (Abb. 3-8) der Firma BDH, Poole, England vermessen. ZLI-1132 hat einen nematischen Bereich zwischen –6-71 °C und eine diamagnetische Suszeptibilität $\Delta\chi$ (20 °C) = $4.5 \bullet 10^{-8}$ cm^3 g^{-1}. K15 liegt zwischen 23-35 °C nematisch vor.

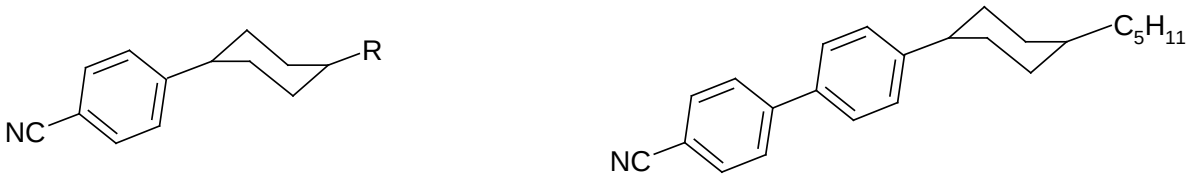


Abb. 3-7. ZLI-1132 mit R = C_7H_{15} für Komponente (1), R = C_5H_{11} für Komponente (2) und R = C_3H_7 für Komponente (3).

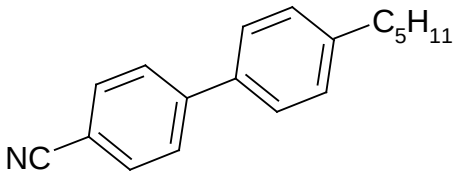


Abb. 3-8. K15.

3.4. Auswertung der Meßergebnisse

Alle Programme zur Berechnung und Analyse des Ordnungstensors wurden von Herrn Dr. H. Schulze erstellt. Zur graphischen Darstellung der Molekülgerüste wurde das Programm RASMOL von Raswin Molecular Graphics, Microsoft Version v2.5. (1993) der Firma Glaxo Research and Development, Greenford, UK verwendet.

4. Spektroskopische Daten

Für die Abbildungsunterschriften gilt folgende Nomenklatur: $\Delta\nu_x$ bzw. $\Delta\sigma_x$ (Symbol, Y) mit x = Nummer der Quadrupolaufspaltung bzw. der Verschiebungsdifferenz und Y = Position im Molekül, wobei Y Kap. 3.2 entnommen werden kann; $\Delta\sigma_x$ (Symbol, (Y)) mit (Y) = Komponente der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 (s. Kap. 3.3).

4.1. Steroide - ^{2}H-NMR-spektroskopische Daten und z.T. ^{13}C-NMR-spektroskopische Wirtsdaten

4.1.1. 17β-Methoxyandrost-4-en-3-on (**K2**)

Für die Spektrenanalyse wird vorausgesetzt, daß einerseits der Deuterierungsgrad keinen Einfluß auf die Ordnung besitzt, andererseits für alle Kerne vergleichbare Relaxationszeiten vorliegen. Über die Spektren der selektiv deuterierten Verbindungen **K2c-d** (s. Kap. 3.2.1) kann ein Teil der Aufspaltungen (Tab. 4-1) wie folgt zugeordnet werden:

1) **K2d** liefert die Aufspaltung $\Delta\nu_2$, d.h. $\Delta\nu_2$ ist der C-D-Bindung 1α zugeordnet,
2) **K2c** liefert die Aufspaltungen $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_3$, d.h. $\Delta\nu_3$ ist der C-D-Bindung 2α zugeordnet,
3) **K2e** liefert die Aufspaltung $\Delta\nu_5$, d.h. $\Delta\nu_5$ ist der C-D-Bindung 6α zugeordnet,
4) **K2f** liefert die Aufspaltung $\Delta\nu_1$, d.h. $\Delta\nu_1$ ist der C-D-Bindung 6β zugeordnet.

Aus dem protonengekoppelten ^{2}H-NMR-Spektrum resultieren, die in Tab. 4-2 angegebenen Linienbreiten (b). Die Aufspaltung mit der kleinsten Linienbreite, d.h. $\Delta\nu_4$, muß aufgrund der fehlenden dipolaren Wechselwirkung mit benachbarten Deuterium-Kernen der C-D-Bindung der Position 4 zugeordnet werden. Dipolare Kopplungen äußern sich in der Aufspaltung der Linien zu einem Triplett [44], das jedoch meist nicht aufgelöst werden kann. Die Überlagerung der Triplettlinien führt dann zu einer Verbreiterung des Signals. Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_3$, $\Delta\nu_4$ und $\Delta\nu_5$ besitzen die Signalintensitäten 1:2:1:1:1, d.h. die bislang nicht zugeordnete C-D-Bindung 2β muß $\Delta\nu_2$ zugeordnet werden.

Tab. 4-1. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K2a** und **K2b** (die Messungen stimmen in Rahmen des Meßfehlers von 1% überein) in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 65.5°C [30].

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
64.8	0.9978	17.383	14.974	5.516	0.923	2.266
63.4	0.9937	20.180	17.302	6.392	1.710	2.514
62.0	0.9895	22.512	19.277	7.186	1.924	2.626
60.6	0.9854	24.497	21.048	7.944	2.397	2.519
59.2	0.9813	25.770	22.065	8.428	2.646	2.646
57.9	0.9774	26.788	23.042	8.875	2.850	2.850
56.3	0.9727	28.178	24.304	9.431	3.080	3.080
55.5	0.9703	28.660	24.670	9.608	3.175	3.175
53.8	0.9653	29.881	25.810	10.177	3.338	3.338
51.9	0.9597	31.082	26.808	10.676	3.837	3.837
50.4	0.9553	31.917	27.439	10.991	4.071	3.419
49.1	0.9514	32.242	27.683	11.073	3.746	3.746
45.9	0.9420	33.678	29.062	11.791	4.702	3.303
43.8	0.9358	34.197	29.555	11.968	4.804	3.664
42.5	0.9320	34.847	30.044	12.294	5.211	3.583
39.7	0.9237	35.713	30.808	12.793	5.862	2.718
38.3	0.9196	36.394	31.428	13.109	6.270	2.443
35.0	0.9098	37.189	31.917	13.495	6.595	2.331
32.7	0.9030	37.861	32.650	13.760	7.165	2.035
28.5	0.8906	38.620	33.233	14.181	7.498	1.954

Tab. 4-2. Linienbreiten der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K2a** bei 28.5 °C.

	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$
b/ kHz	0.977	1.221	1.139	0.651	1.302

Die C-D-Bindungsrichtungen werden aus RSA-Daten [62, 63] berechnet, d.h. eine Übertragbarkeit der Geometrie im Festkörper wird angenommen. Dabei besteht das Problem, daß die Geometrie in Lösung nicht der im Festkörper entspricht, zumal das Molekül insbesondere im A-Ring flexibel ist [64].

4.1.2. Cholest-4-en-3-on (**K1**)

Die experimentellen ^{2}H-NMR-Daten wurden im Rahmen der Dissertation von Fr. Dr. M. Klasen [30] aufgenommen; daher sind im folgenden nur die Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K1a** (s. Kap. 3.2.1) angegebenen, die zu einer neuen Auswertung herangezogen werden (Tab. 4-3).

Tab. 4-3. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K1a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 68.8°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
66.0	0.9918	20.885	15.633	8.366	5.618	0.000
65.3	0.9900	22.309	16.773	8.549	5.781	0.488
64.6	0.9877	25.342	18.930	9.709	6.900	0.916
63.2	0.9836	27.846	20.945	10.748	7.755	1.222
62.1	0.9804	29.311	22.228	11.562	8.223	1.384
61.8	0.9796	29.800	22.594	11.602	8.488	1.466
60.5	0.9757	31.622	24.142	12.559	9.262	1.710
57.7	0.9674	33.662	25.818	13.595	10.081	2.021
53.5	0.9551	36.227	27.827	14.817	11.153	2.417
50.2	0.9456	37.974	29.060	15.832	11.966	2.686
49.3	0.9430	38.726	29.841	16.111	12.305	2.788
45.8	0.9327	39.918	30.635	16.913	12.849	2.935
45.2	0.9308	39.936	30.837	16.793	12.885	3.115
43.2	0.9250	40.955	31.509	17.424	13.434	3.175
41.9	0.9213	41.287	31.734	17.711	13.535	3.215
41.0	0.9187	41.707	32.120	17.831	13.617	3.276
37.1	0.9073	42.762	32.859	18.626	14.201	3.464
35.4	0.9024	43.540	33.342	18.930	14.411	3.664
32.7	0.8943	43.900	33.762	19.436	14.753	3.653
29.7	0.8857	44.445	34.188	19.862	15.019	3.704

Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) besitzen gleiche Signalintensität. Aus einer Analyse der Linienbreiten (b) des protonengekoppelten ^{2}H-NMR-Spektrums resultieren, die in Tab. 4-4 angegebenen Werte.

Tab. 4-4. Linienbreiten der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K1a** bei 29.7 °C.

	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$
b/ kHz	0.895	0.895	1.139	0.651	1.139

Tab. 4-5 und Abb. 4-1 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

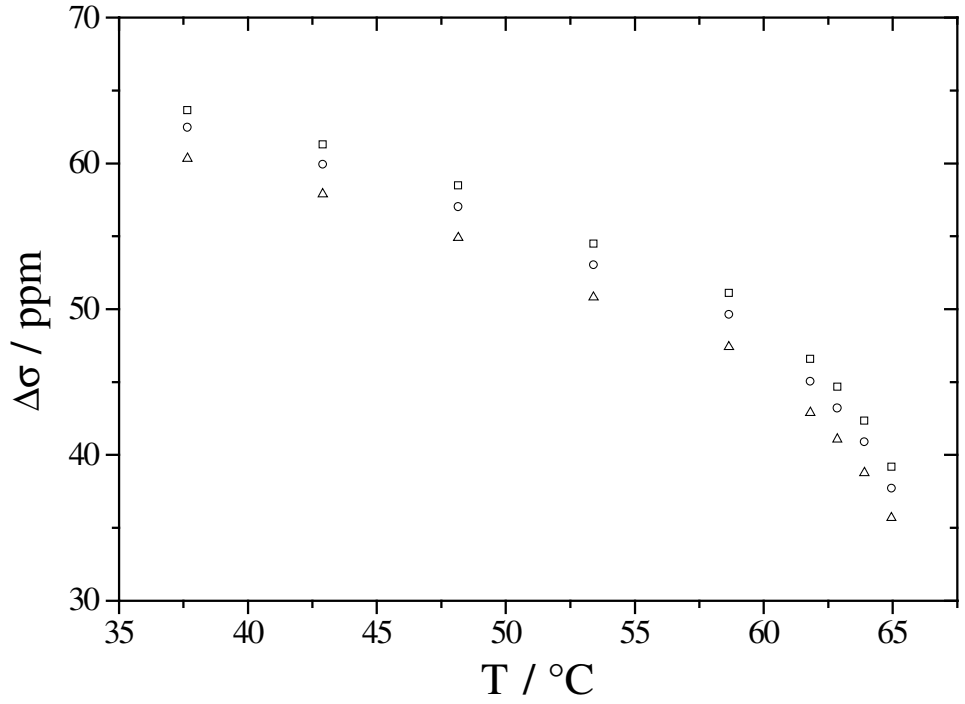


Abb. 4-1. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K1** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

Tab. 4-5. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K1** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
65.0	0.9962	39.179	37.719	35.679
63.9	0.9931	42.360	40.900	38.770

Tab. 4-6. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
62.9	0.9900	44.671	43.211	41.081
61.8	0.9869	46.592	45.042	42.902
58.7	0.9776	51.105	49.645	47.415
53.4	0.9621	54.500	53.040	50.810
48.2	0.9467	58.485	57.025	54.895
42.9	0.9312	61.300	59.940	57.900
37.7	0.9157	63.635	62.465	60.335

4.1.3. Androst-4-en-3-on (**K3**)

Die experimentellen ^{2}H-NMR-Daten wurden im Rahmen der Dissertation von Fr. Dr. M. Klasen [30] aufgenommen; daher sind im folgenden nur die Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K3a** (s. Kap. 3.2.1) angegebenen, die zu einer neuen Auswertung herangezogen werden (Tab. 4-7).

Tab. 4-7. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K3a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 67.3°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
63.2	0.9880	14.961	14.045	4.214	0.000	0.000
61.8	0.9839	18.563	17.343	5.374	0.427	0.427
60.6	0.9804	20.437	18.889	6.025	1.792	0.407
57.7	0.9717	22.961	21.129	7.511	2.443	0.000
54.9	0.9635	25.037	23.205	8.244	2.931	0.000
52.1	0.9554	26.991	24.915	9.470	3.664	0.000
47.9	0.9431	28.884	26.991	10.259	4.275	0.000
45.9	0.9372	29.392	27.439	10.748	4.153	0.489
43.8	0.9309	30.533	28.701	11.419	4.641	0.000
39.7	0.9191	31.347	29.393	11.887	4.804	0.651
37.5	0.9125	32.059	30.167	12.335	5.190	0.000

Tab. 4-8. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
31.3	0.8942	33.585	31.876	13.251	6.046	0.550
26.9	0.8812	34.359	32.323	13.923	5.943	1.059
20.2	0.8616	35.662	33.585	14.900	6.473	1.221

Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) besitzen gleiche Signalintensität. Aus einer Analyse der Linienbreiten (b) des protonengekoppelten ^{2}H-NMR-Spektrums resultieren, die in Tab. 4-9 angegebenen Werte.

Tab. 4-9. Linienbreiten der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K3a** bei 20.2 °C.

	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$
b/ kHz	1.058	1.221	0.651	1.058	1.465

Tab. 4-10 und Abb. 4-2 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-10. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K3** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
62.7	0.9957	-	36.975	34.645
61.6	0.9924	41.190	39.880	37.820
60.5	0.9891	43.905	42.455	40.075
57.2	0.9793	-	47.430	45.010
53.8	0.9694	51.835	50.475	48.105
50.5	0.9595	54.810	53.360	51.030
46.1	0.9463	57.900	56.440	54.210
40.5	0.9299	60.985	59.525	57.395
25.0	0.8838	67.415	66.155	64.315

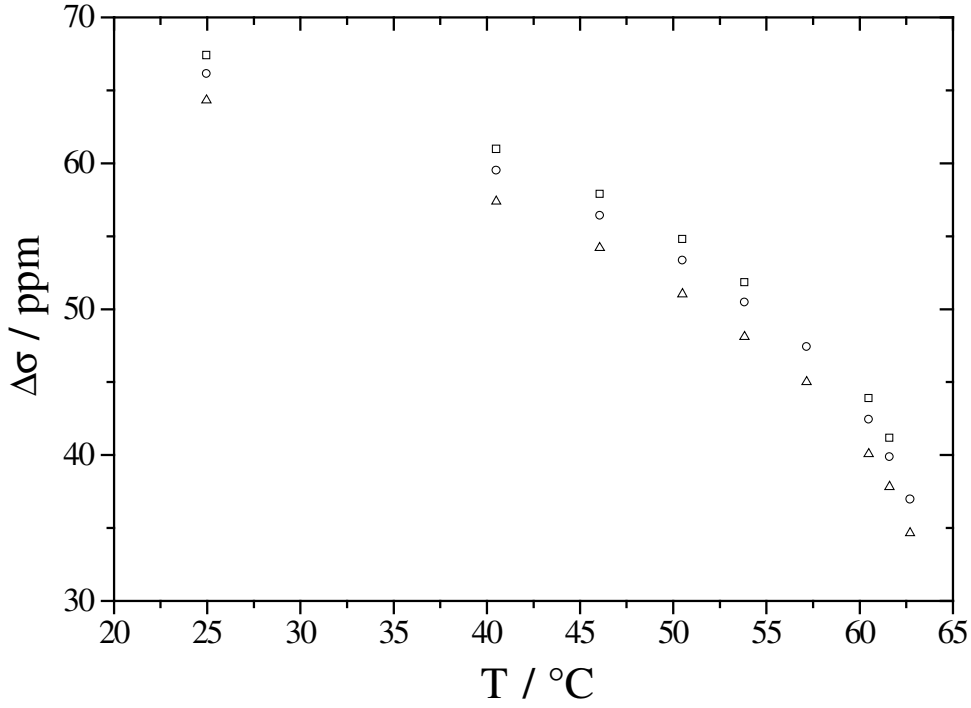


Abb. 4-2. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K3** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

4.1.4. Androst-4,16-dien-3-on (**K4**)

Die experimentellen ^{2}H-NMR-Daten wurden im Rahmen der Dissertation von Fr. Dr. M. Klasen [30] aufgenommen; daher sind im folgenden nur die Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K4a** (s. Kap. 3.2.1) angegebenen, die zu einer neuen Auswertung herangezogen werden (Tab. 4-11).

Tab. 4-11. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K4a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.4°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz
64.8	0.9951	16.854	15.388	2.809	0.549
63.4	0.9910	19.114	17.068	3.420	0.611
62.0	0.9869	20.609	18.289	3.878	0.610
60.6	0.9828	22.747	20.182	4.488	0.611
59.2	0.9787	23.622	20.885	4.773	1.160
57.8	0.9745	25.047	22.310	5.334	1.150
56.3	0.9701	25.993	23.327	5.873	1.323
54.9	0.9660	26.961	24.338	6.338	1.581
51.9	0.9572	28.793	25.979	7.186	1.843
47.4	0.9439	31.006	28.054	8.320	2.234
41.3	0.9259	32.935	29.881	9.343	2.585
36.6	0.9121	34.278	31.428	9.800	2.931
35.0	0.9074	34.746	31.693	10.503	3.053
33.4	0.9027	35.112	31.998	10.931	3.053
28.5	0.8883	36.151	33.213	11.982	3.413

Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) besitzen das Intensitätsverhältnis 1:1:1:2. Aus der Analyse eines protonengekoppelten ^{2}H-NMR-Spektrums [30] folgt das $\Delta\nu_4$ aus einem Singulett und einem Triplett (Triplettaufspaltung durch dipolare Kopplungen) besteht, d.h. $\Delta\nu_4$ kann der C-D-Bindung in Position 4, die aufgrund fehlender dipolarer Kopplungen ein Singulett liefern muß, zugeordnet werden. $\Delta\nu_2$ ist ebenfalls zu einem Triplett aufgespalten, d.h. $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_4$ können der gleichen Position (2 oder 6) zugeordnet werden.

Tab. 4-12 und Abb. 4-3 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-12. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K4** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
61.8	0.9963	-	39.718	37.718
59.7	0.9900	-	42.686	40.186
56.6	0.9807	-	47.288	44.778
53.4	0.9713	-	50.310	48.170
50.3	0.9619	54.472	52.772	50.542
46.1	0.9494	56.388	55.258	52.908
40.8	0.9338	59.618	58.208	56.148
35.6	0.9182	62.088	60.678	58.488
26.1	0.8901	65.494	64.124	62.134

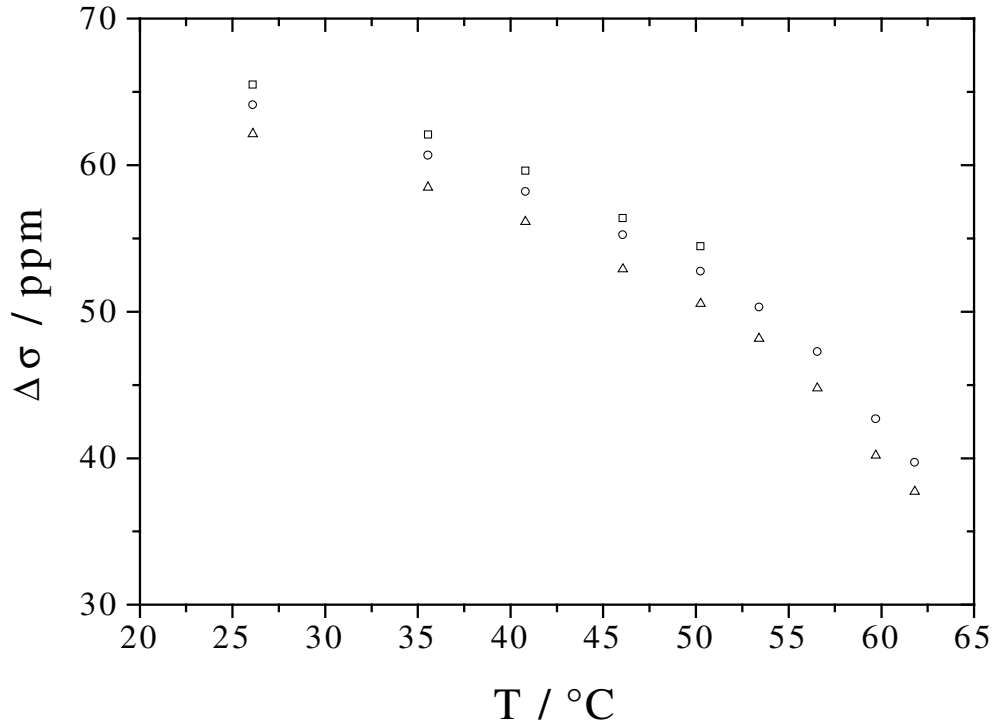


Abb. 4-3. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K4** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

4.1.5. Androst-4-en-3,17-dion (**K5**)

Die experimentellen ^{2}H-NMR-Daten wurden im Rahmen der Dissertation von Fr. Dr. M. Klasen [30] aufgenommen; daher sind im folgenden nur die Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K5a** (s. Kap. 3.2.1) angegebenen, die zu einer neuen Auswertung herangezogen werden (Tab. 4-13).

Tab. 4-13. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K5a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.9°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
63.2	0.9890	15.145	15.145	3.358	1.832	0.000
61.8	0.9849	18.930	16.853	4.091	2.199	0.367
60.4	0.9807	20.457	18.136	4.611	2.352	0.642
59.0	0.9766	22.227	19.785	5.190	2.565	0.855
57.7	0.9728	23.083	20.640	5.496	2.626	0.977
56.3	0.9687	24.670	22.045	6.107	2.808	1.344
54.9	0.9646	25.342	22.594	6.473	2.809	1.527
53.5	0.9605	26.258	23.510	6.778	2.992	1.648
50.7	0.9522	27.540	24.915	7.389	3.236	1.954
47.9	0.9440	28.640	25.952	7.938	3.236	2.321
46.5	0.9399	29.006	26.258	8.182	3.359	2.442
41.0	0.9237	30.349	27.602	8.733	3.176	3.176
35.4	0.9072	31.510	28.883	9.404	3.420	3.420
34.0	0.9031	31.754	29.067	9.587	3.481	3.481
27.1	0.8828	33.036	30.471	10.290	3.756	3.756

Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) besitzen das Intensitätsverhältnis 1:3:1:2(1:1 bei hohen Temperaturen). Aus einer Analyse der Linienbreiten (b) des protonengekoppelten ^{2}H-NMR-Spektrums resultieren, die in Tab. 4-14 angegebenen Werte.

Tab. 4-14. Linienbreiten der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K5a** bei 27.1 °C.

	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$
b/ kHz	1.648	1.038	0.794	1.526

4.1.6. 19-Nor-Androst-4-en-3,17-dion (**K6**)

Die Signale der $^2H\{^1H\}$-NMR-Spektren (Abb. 4-4), gemessen im Rahmen der Kooperation mit Dr. S. Grande, besitzen gleiche Intensität, wobei die Signale von $\Delta\nu_3$ und $\Delta\nu_4$ gerade noch aufgelöst werden können.

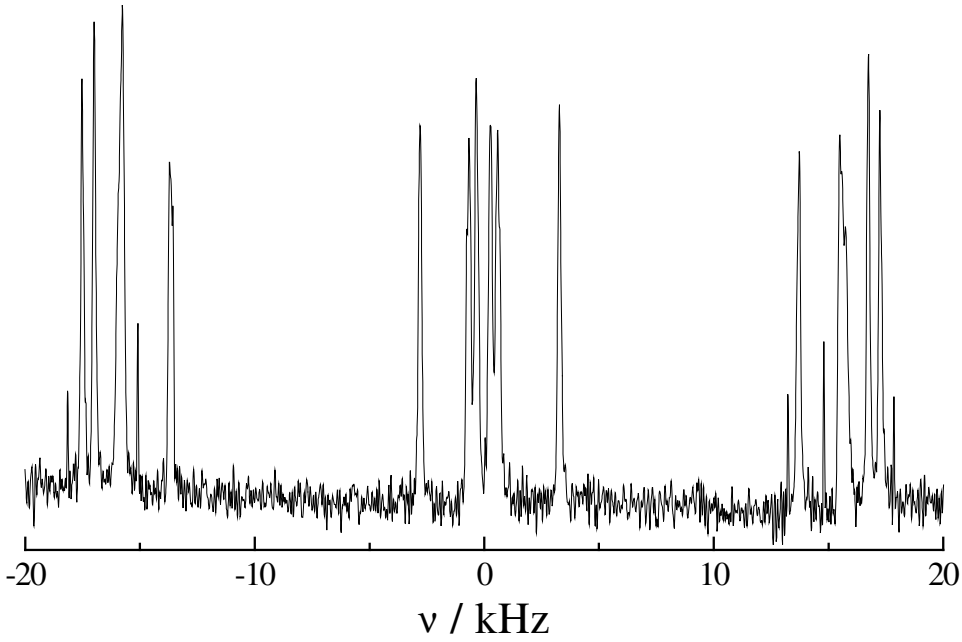


Abb. 4-4. $^2H\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **K6a** in ZLI-1695 bei 31.8°C. Die schwachen Signale mit einer Aufspaltung von ≈ 25-40 kHz sind auf Verunreinigungen des Flüssigkristalls zurückzuführen.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-5 und Tab. 4-15 wiedergegeben. Die Aufspaltung $\Delta\nu_8$ wird nicht zur Auswertung herangezogen, da diese fast Null ist und einen Vorzeichenwechsel aufweist.

Tab. 4-15. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K6a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 68.9 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz	$\Delta\nu_6$/ kHz	$\Delta\nu_7$/ kHz
68.7	0.9993	16.283	15.706	14.089	14.421	11.056	1.005	0.321
68.1	0.9975	18.502	18.013	16.172	16.549	12.726	1.272	0.336
67.2	0.9950	20.391	19.729	17.725	18.100	14.096	1.547	0.430
66.8	0.9937	21.258	20.594	18.427	18.823	14.731	1.690	0.452

Tab. 4-15. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz	$\Delta\nu_6$/ kHz	$\Delta\nu_7$/ kHz
65.7	0.9904	22.407	21.702	19.555	19.882	15.677	1.916	0.483
64.5	0.9871	23.380	22.630	20.451	20.736	16.476	2.123	0.519
63.4	0.9838	24.188	23.393	21.163	21.437	17.115	2.308	0.550
62.3	0.9805	24.875	24.070	21.793	22.079	17.710	2.477	0.539
61.1	0.9772	25.573	24.739	22.446	22.731	18.300	2.652	0.585
58.9	0.9706	26.743	25.863	23.546	23.722	19.342	2.976	0.660
55.7	0.9613	28.177	27.270	25.039	25.039	20.640	3.411	0.750
53.2	0.9541	29.153	28.222	25.854	25.973	21.580	3.731	0.823
50.3	0.9455	30.153	29.206	26.885	26.885	22.566	4.075	0.923
47.0	0.9359	31.190	30.225	27.864	27.864	23.603	4.478	0.998
43.5	0.9256	32.124	31.151	28.876	28.756	24.592	4.852	1.064
39.7	0.9144	33.135	32.086	29.778	29.653	25.580	5.276	1.114
36.3	0.9045	33.849	32.819	30.600	30.394	26.406	5.626	1.180
31.8	0.8913	34.772	33.729	31.669	31.261	27.446	6.069	1.251
27.5	0.8787	35.563	34.551	32.524	32.104	28.337	6.469	1.340
25.0	0.8715	35.941	34.971	32.981	32.489	28.838	6.691	1.383

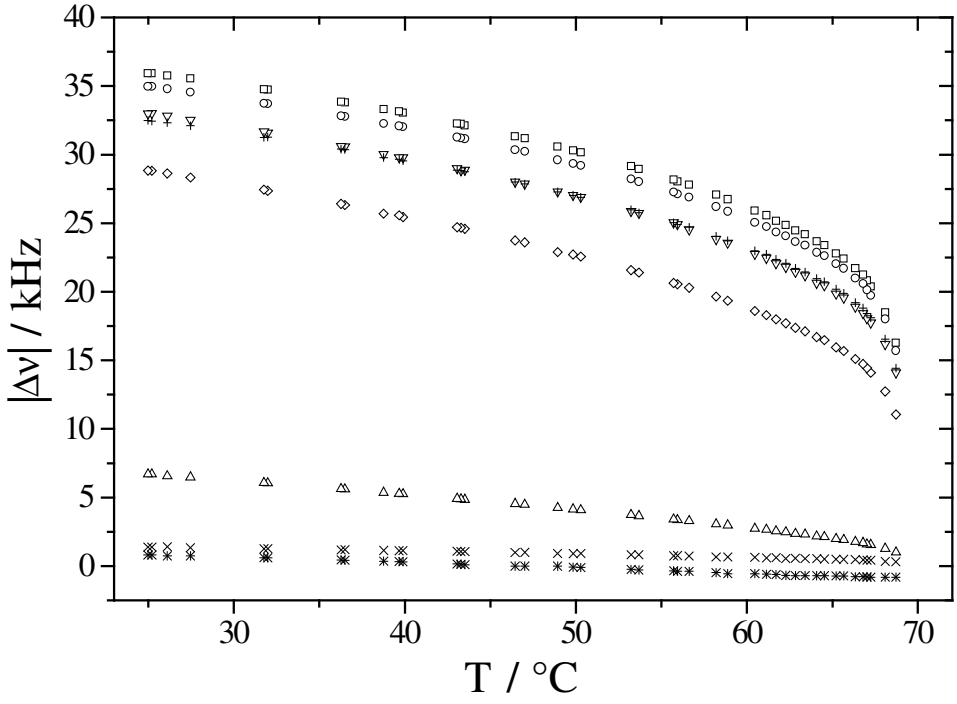


Abb. 4-5. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (+), $\Delta\nu_5$ (◇), $\Delta\nu_6$ (△), $\Delta\nu_7$ (×), $\Delta\nu_8$ (✳) von **K6a** in ZLI-1695.

Aus einer Analyse der Linienbreiten (b) des protonengekoppelten (A) bzw. protonenentkoppelten (B) ^{2}H-NMR-Spektrums resultieren, die in Tab. 4-16 angegebenen Werte. a bedeutet, daß die Signale durch dipolare Kopplungen aufgespalten sind, wobei dieser Effekt nicht in allen Spektren in gleicher Weise ausgeprägt ist. D'_{DD} (s. Kap. 2.2.2) beträgt für $\Delta\nu_1$ 0.176 kHz, für $\Delta\nu_5$ und andeutungsweise auch für $\Delta\nu_3$ 0.100 kHz und für $\Delta\nu_7$ 0.161 kHz.

Tab. 4-16. Linienbreiten der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K6a**.

		$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$	$\Delta\nu_6$	$\Delta\nu_7$	$\Delta\nu_8$
A	b/ kHz	0.320	0.340	0.320	0.320	0.480	0.218	0.530	0.250 (a)
B	b/ kHz	0.150 (a)	0.120	0.170	0.170	0.105 (a)	0.125	0.085 (a)	0.130

Analysiert man die Aufspaltungsschwerpunkte, d.h. die chemischen Verschiebungen, (Abb. 4-6), so erhält man die in Tab. 4-17 und Abb. 4-7 angegebenen Vorzeichen der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Nummerierung erfolgt analog zu den Aufspaltungen, deren Vorzeichen entgegengesetzt zu denen der Verschiebungsdifferenzen sind (s. Kap. 2.2.2). Der Aufspaltungsschwerpunkt σ_6 unterscheidet sich deutlich von allen anderen. Aufgrund der gewählten isotropen Bezugsverschiebungen (σ_{iso}) könnten die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_7$ und $\Delta\sigma_8$ ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

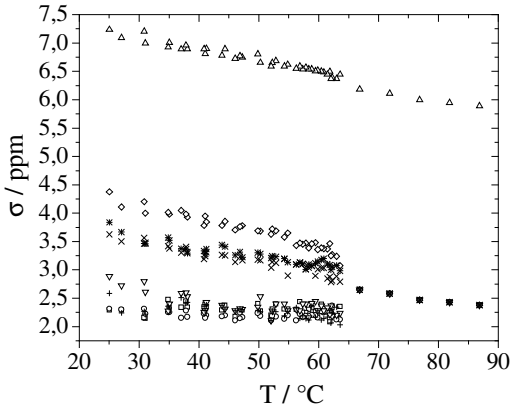


Abb. 4-6. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen σ_1 (□), σ_2 (○), σ_3 (▽), σ_4 (+), σ_5 (◇), σ_6 (△), σ_7 (×), σ_8 (✳) von **K6a** in ZLI-1695.

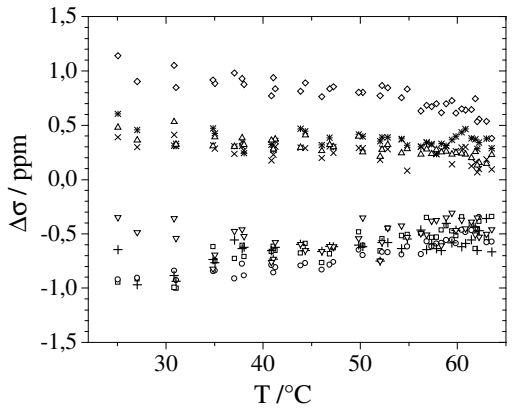


Abb. 4-7. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□), $\Delta\sigma_2$ (○), $\Delta\sigma_3$ (▽), $\Delta\sigma_4$ (+), $\Delta\sigma_5$ (◇), $\Delta\sigma_6$ (△), $\Delta\sigma_7$ (×), $\Delta\sigma_8$ (✳) von **K6a** in ZLI-1695.

Tab. 4-17. Vorzeichen der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **K6a** in ZLI-1695.

$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_2$	$\Delta\sigma_3$	$\Delta\sigma_4$	$\Delta\sigma_5$	$\Delta\sigma_6$	$\Delta\sigma_7$	$\Delta\sigma_8$
−	−	−	−	+	+	+	+

4.1.7. 2α-Methyl-17β-methoxy-androst-4-en-3-on (**K7**)

Die experimentellen ^{2}H-NMR-Daten wurden im Rahmen der Dissertation von Fr. Dr. M. Klasen [30] aufgenommen; daher sind im folgenden nur die Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K7a** (s. Kap. 3.2.1) angegebenen, die zu einer neuen Auswertung herangezogen werden (Tab. 4-18).

Tab. 4-18. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K7a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 65.1°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz
64.6	0,9985	17.037	16.122	0.771	0.000
63.4	0,9950	18.320	17.465	1.039	0.000
62.0	0,9908	20.335	18.790	1.344	0.000
59.2	0,9826	23.083	21.739	2.259	0.000
54.9	0,9698	27.175	25.556	3.603	0.000
49.0	0,9524	30.624	28.670	4.977	0.000
42.9	0,9344	32.669	30.532	6.045	0.549
36.6	0,9157	34.716	32.426	7.328	1.405
28.5	0,8918	37.158	34.563	9.130	2.443

Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_3$ und $\Delta\nu_4$ besitzen gleiche Signalintensität, während die Signale von $\Delta\nu_2$ eine doppelte Intensität im Vergleich zu den anderen Signalen aufweisen. Aus einer Analyse der Linienbreiten (b) des protonengekoppelten ^{2}H-NMR-Spektrums resultieren, die in Tab. 4-19 angegebenen Werte.

Tab. 4-19. Linienbreiten der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K7a** bei 28.5 °C.

	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$
b/ kHz	1.282	0.916	0.732	1.038

Dem $^2H\{^1H\}$-NMR-Spektrum kann man vier Quadrupolaufspaltungen entnehmen, deren Signale keine deutlichen Unterschiede in der Linienbreite aufweisen. Tab. 4-20 enthält die Aufspaltungsschwerpunkte, wobei der Wert σ_3 sich deutlich von allen anderen unterscheidet.

Tab. 4-20. Aufspaltungsschwerpunkte der Signale bei 25.0 °C.

σ_1/ ppm	σ_2/ ppm	σ_3/ ppm	σ_4/ ppm
-0.33	1.33	4.31	0.67

Da nur das $^2H\{^1H\}$-NMR-Spektrum bei 25.0 °C vorliegt, kann keine temperaturabhängige Analyse der Aufspaltungsschwerpunkte durchgeführt werden; somit ist keine Aussage bezüglich der Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen möglich.

4.1.8. B-Nor-Androst-4-en-3,17-dion (**K9**)

Die experimentellen ^2H-NMR-Daten wurden im Rahmen der Dissertation von Fr. Dr. M. Klasen [30] aufgenommen; daher sind im folgenden nur die Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K9a** (s. Kap. 3.2.1) angegebenen, die zu einer neuen Auswertung herangezogen werden (Tab. 4-21).

Tab. 4-21. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K9a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.9°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
61.8	0.9850	17.129	16.335	12.213	9.832	0.855
60.4	0.9809	19.419	18.047	13.832	11.328	1.160
57.7	0.9730	21.373	19.480	15.389	12.763	1.343
56.3	0.9688	22.288	20.212	16.006	13.373	1.648

Tab. 4-21. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
54.9	0.9647	23.449	21.129	16.915	14.167	1.710
53.5	0.9606	24.059	21.556	17.404	14.655	1.893
52.1	0.9565	25.037	22.410	18.197	15.449	1.954
49.3	0.9482	26.900	23.968	19.846	17.068	2.382
44.8	0.9350	28.396	25.281	21.251	18.564	2.745
39.7	0.9200	29.860	26.442	22.594	19.907	3.114
34.4	0.9044	30.564	27.144	23.388	20.824	3.297
25.7	0.8788	32.365	28.640	25.098	22.594	3.817

Die gemessenen Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_3$, $\Delta\nu_4$ und $\Delta\nu_5$ besitzen gleiche Signalintensität, während die Signale von $\Delta\nu_1$ eine dreifache Intensität im Vergleich zu den anderen Signalen aufweisen. Aus einer Analyse der Linienbreiten (b) des protonengekoppelten ^{2}H-NMR-Spektrums resultieren, die in Tab. 4-22 angegebenen Werte.

Tab. 4-22. Linienbreiten der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **K9a** bei 18.8 °C.

	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	$\Delta\nu_3$	$\Delta\nu_4$	$\Delta\nu_5$
b/ kHz	1.404	5.859	3.296	0.855	1.465

Dem ^{2}H{^{1}H}-NMR-Spektrum kann man sieben Quadrupolaufspaltungen entnehmen, deren Signale keine deutlichen Unterschiede in der Linienbreite aufweisen. Das Signal mit der dreifachen Intensität ist in drei Signale aufgelöst. Tab. 4-23 enthält die Aufspaltungsschwerpunkte, wobei der Wert σ_4 sich deutlich von allen anderen unterscheidet.

Tab. 4-23. Aufspaltungsschwerpunkte der Signale bei 25.0 °C.

σ_{1a}/ ppm	σ_{1b}/ ppm	σ_{1c}/ ppm	σ_2/ ppm	σ_3/ ppm	σ_4/ ppm	σ_5/ ppm
-1.33	-1.33	-1.99	0.00	0.33	2.98	0.00

Da nur das ^{2}H{^{1}H}-NMR-Spektrum bei 25.0 °C vorliegt, kann keine temperaturabhängige Analyse der Aufspaltungsschwerpunkte durchgeführt werden; somit ist keine Aussage bezüglich der Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen möglich.

4.2. Naphthalin und Naphthalinderivate ("Grundkörper") - ^{2}H-NMR- und/oder ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten

4.2.1. Naphthalin (**G1**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum enthält zwei Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) gleicher Signalintensität, deren Temperaturabhängigkeit in Abb. 4-8 und Tab. 4-24 wiedergegeben ist.
Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-9 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen aufgrund der Lage der Hauptachsen des Abschirmungstensors zum Hauptachsensystem des Ordnungstensors und der diamagnetischen Suszeptibilität ($\Delta\chi$) der Wirtsphase eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.2 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-25) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet.

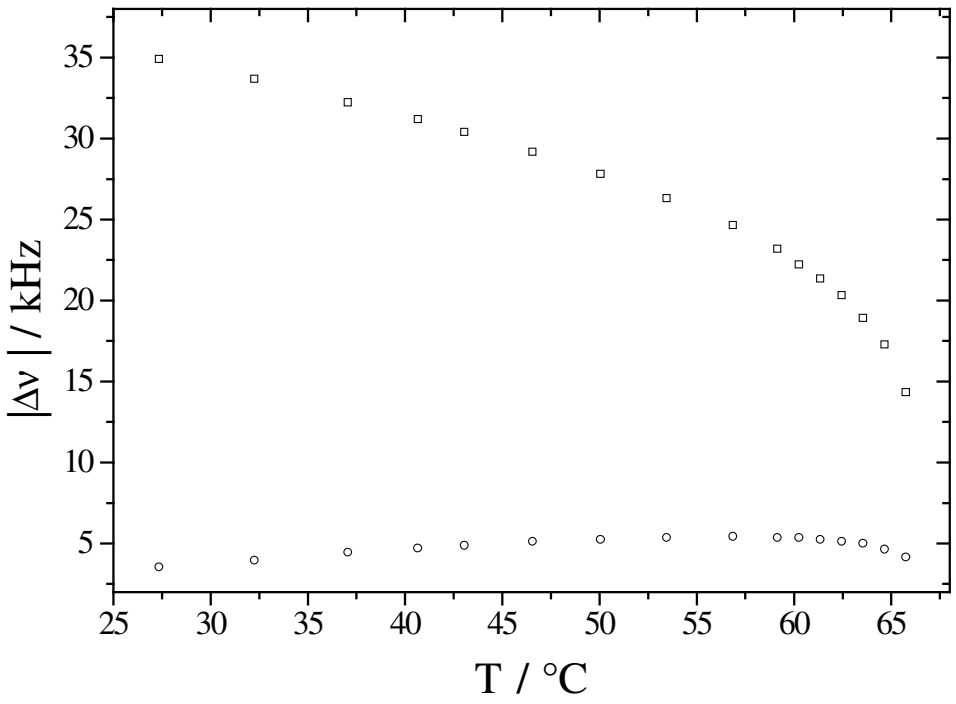


Abb. 4-8. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□, 1), $\Delta\nu_2$ (○, 2) von **G1a** in ZLI-1695.

Tab. 4-24. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **G1a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.4 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz
65.8	0.9982	14.343	4.150
64.7	0.9950	17.273	4.639
63.6	0.9918	18.921	5.005
62.5	0.9885	20.325	5.127
61.4	0.9853	21.362	5.249
60.3	0.9820	22.217	5.371
59.2	0.9788	23.193	5.371
56.9	0.9720	24.658	5.432
53.5	0.9620	26.306	5.371
50.1	0.9520	27.822	5.249
46.6	0.9417	29.175	5.127
43.1	0.9314	30.396	4.883
40.7	0.9243	31.189	4.700
37.1	0.9137	32.227	4.456
32.3	0.8996	33.691	3.967
27.4	0.8851	34.912	3.540

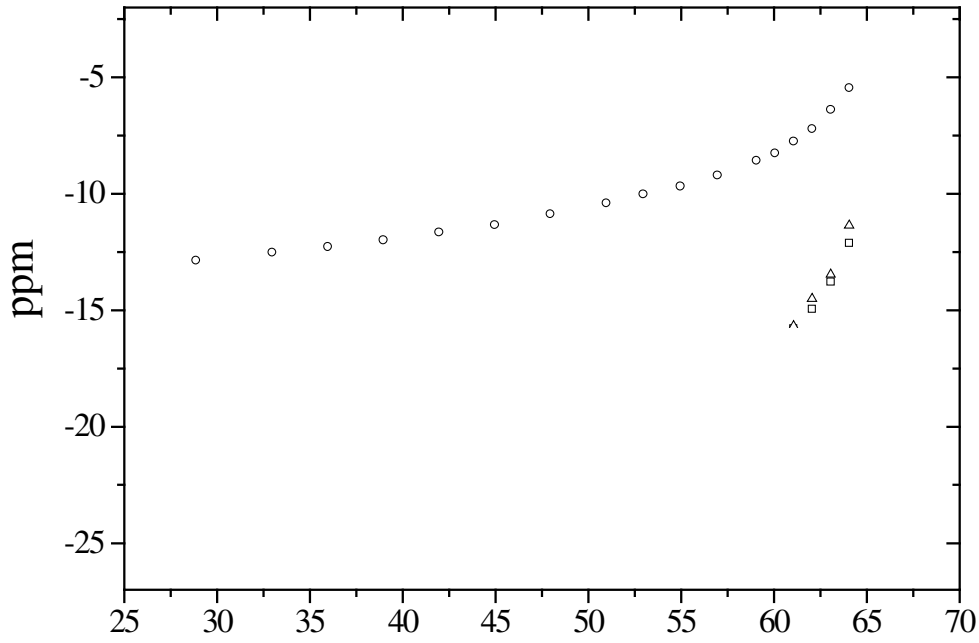


Abb. 4-9. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, 1), $\Delta\sigma_2$ (○, 2), $\Delta\sigma_3$ (△, 3) von **G1** in ZLI-1695.

Tab. 4-25. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **G1** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.4 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_3$/ ppm
65.8	0.9982	-12.298	-5.543	-11.617
64.7	0.9950	-14.034	-6.542	-13.748
63.6	0.9918	-15.219	-7.386	-14.829
62.5	0.9885	-16.052	-7.936	-15.947
61.4	0.9853	-16.741	-8.419	-16.551
60.3	0.9820	-17.280	-8.739	-17.452
59.2	0.9788	-17.743	-9.076	-17.851
56.9	0.9720	-18.637	-9.639	-18.756
53.5	0.9620	-19.649	-10.251	-19.937
50.1	0.9520	-20.572	-10.799	-20.911
46.6	0.9417	-21.408	-11.343	-21.876
43.1	0.9314	-22.104	-11.705	-22.662
40.7	0.9243	-22.607	-11.979	-23.171
37.1	0.9137	-23.202	-12.310	-23.820
32.3	0.8996	-23.970	-12.699	-24.655

Tab. 4-26 und Abb. 4-10 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-26. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G1** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
64.1	0.9985	32.272	31.092	29.172
63.1	0.9956	36.960	35.330	34.070
62.1	0.9926	40.498	39.288	37.118
61.1	0.9896	43.376	41.846	39.666
60.1	0.9867	45.324	43.814	41.644
59.1	0.9837	47.012	45.482	43.182
57.0	0.9775	49.528	47.998	45.758

Tab. 4-27. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
55.0	0.9716	51.824	50.294	47.994
53.0	0.9657	53.450	51.950	49.710
51.0	0.9597	55.006	53.476	51.276
48.0	0.9508	57.170	55.670	53.440
45.0	0.9420	58.764	57.454	55.284
42.0	0.9331	60.388	59.078	56.938
39.0	0.9242	61.782	60.472	58.402
36.0	0.9153	63.086	61.776	59.736
33.0	0.9064	64.330	63.080	61.040
28.9	0.8943	65.752	64.572	62.562

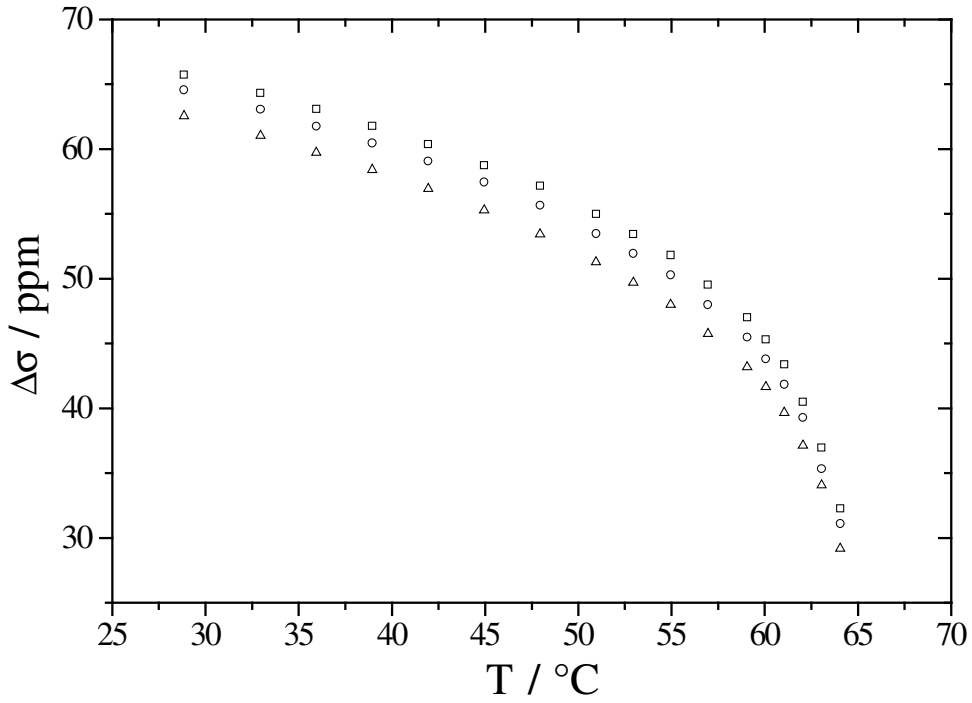


Abb. 4-10. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G1** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.2.2. 2-Naphthol (**G2**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-11) enthält sechs Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1:3:3:1:2 ,wobei eigentlich ein Intensitätsverhältnis von 2:1:4:4:1:2 vorliegen müßte. Dies folgt aus einem H/D-Austausch an Molekülposition 1, der beim Vorgang des Lösens des Dotierstoffes in der Wirtsphase stattfindet. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.2 entnommen werden.

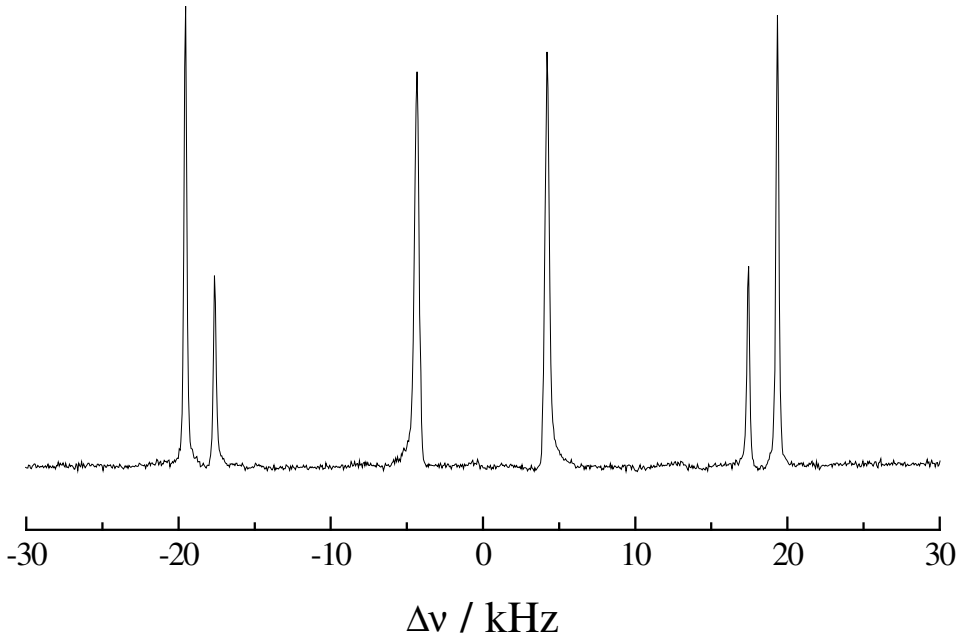


Abb. 4-11. ^{2}H-NMR-Spektrum von **G2a** in ZLI-1695 bei 27.4 °C.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen (Δν) ist in Abb. 4-12 und Tab. 4-28 wiedergegeben.

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-13 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **G1** eine Hochfeldverschiebung, d.h. Δσ hat ein negatives Vorzeichen. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen (Δσ) (Tab. 4-29) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

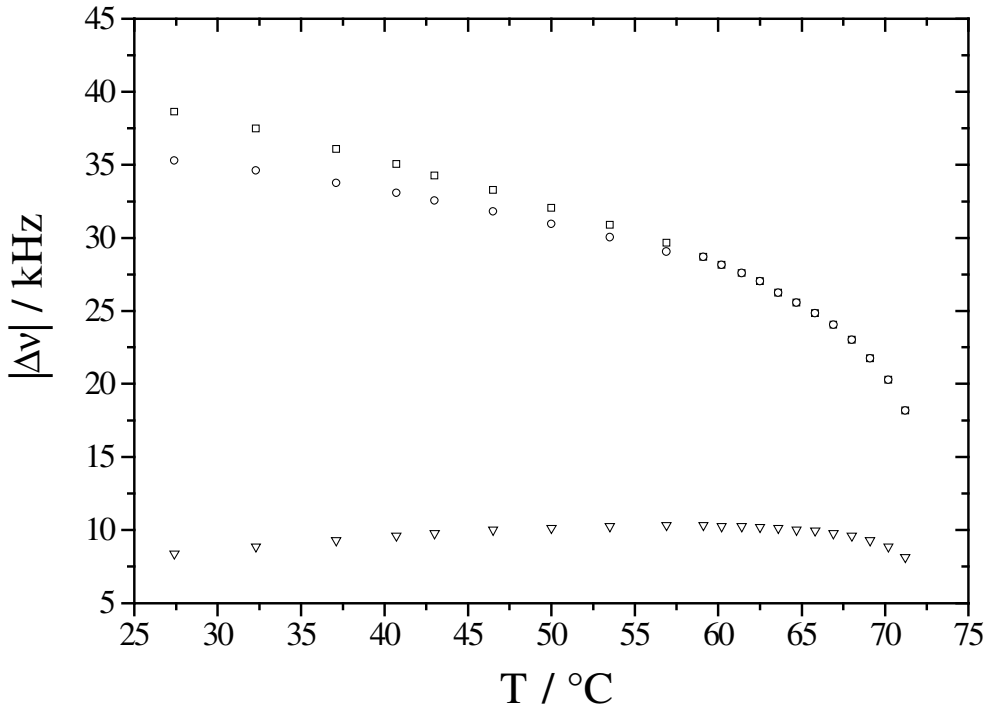


Abb. 4-12. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽) von **G2a** in ZLI-1695.

Tab. 4-28. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **G2a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 71.8 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz
71.2	0.9984	18.189	18.189	8.118
70.2	0.9955	20.264	20.264	8.850
69.1	0.9923	21.729	21.729	9.277
68.0	0.9891	23.010	23.010	9.583
66.9	0.9859	24.048	24.048	9.766
65.8	0.9820	24.841	24.841	9.949
64.7	0.9796	25.574	25.574	10.010
63.6	0.9764	26.245	26.245	10.132
62.5	0.9732	27.039	27.039	10.193
61.4	0.9700	27.588	27.588	10.254
60.2	0.9665	28.137	28.137	10.254
59.1	0.9633	28.687	28.687	10.315
56.9	0.9569	29.663	29.053	10.315
53.5	0.9471	30.884	30.029	10.254
50.0	0.9369	32.044	30.945	10.132

Tab. 4-28 Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz
46.5	0.9268	33.264	31.799	10.01
43.0	0.9166	34.241	32.532	9.766
40.7	0.9100	35.034	33.081	9.583
37.1	0.8995	36.072	33.752	9.277
32.3	0.8856	37.476	34.607	8.850
27.4	0.8714	38.635	35.278	8.362

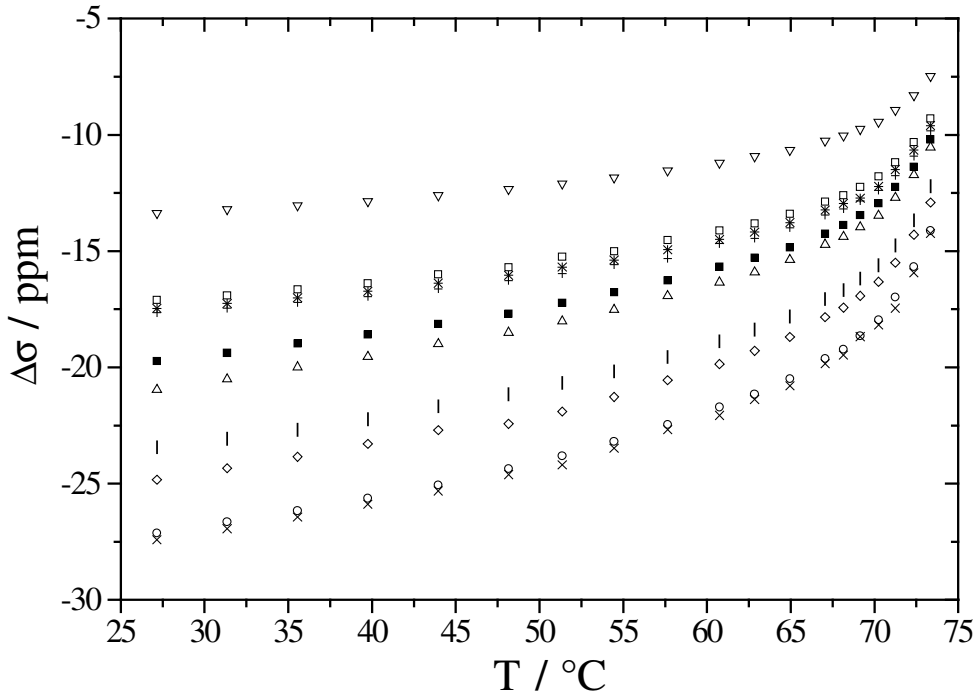


Abb. 4-13. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3) von **G2** in ZLI-1695.

Tab. 4-29. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **G2** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 71.8 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm
70.2	0.9955	-10.880	-13.621	-15.616
69.1	0.9923	-11.727	-14.725	-16.938
68.0	0.9891	-12.421	-15.660	-18.016
66.9	0.9859	-12.866	-16.214	-18.696

Tab. 4-29. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm
65.8	0.9820	-13.241	-16.756	-19.306
64.7	0.9796	-13.498	-17.130	-19.697
63.6	0.9764	-13.798	-17.546	-20.188
62.5	0.9732	-14.066	-17.903	-20.606
61.4	0.9700	-14.325	-18.199	-20.954
60.2	0.9665	-14.526	-18.507	-21.306
59.1	0.9633	-14.607	-18.765	-21.591
56.9	0.9569	-15.083	-19.267	-22.135
53.5	0.9471	-15.475	-19.969	-22.942
50.0	0.9369	-15.891	-20.556	-23.672
46.5	0.9268	-16.233	-21.103	-24.294
43.0	0.9166	-16.538	-21.538	-24.892
40.7	0.9100	-16.727	-21.834	-25.241
37.1	0.8995	-17.000	-22.307	-25.721
32.3	0.8856	-17.289	-22.809	-26.324
27.4	0.8714	-17.552	-23.246	-26.877

Tab. 4-30 und Abb. 4-14 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-30. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G2** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
73.4	0.9983	33.592	32.402	30.622
72.4	0.9954	37.604	36.454	34.574
71.3	0.9922	40.885	39.605	37.465
70.3	0.9893	43.367	41.897	39.857
69.2	0.9862	45.308	43.868	41.628
68.2	0.9833	46.670	45.230	43.060
67.1	0.9801	47.582	46.212	43.942
65.0	0.9741	50.155	48.715	46.515

Tab. 4-30. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
62.9	0.9680	51.958	50.458	48.258
60.8	0.9620	53.571	52.161	49.961
57.7	0.9530	55.616	54.216	52.046
54.5	0.9438	57.351	55.981	53.811
51.4	0.9349	58.926	57.586	55.446
48.2	0.9257	60.360	59.020	56.920
44.0	0.9136	62.027	60.747	58.667
39.8	0.9015	63.423	62.213	60.233
35.6	0.8894	64.830	63.590	61.670
31.4	0.8773	66.166	65.016	63.076
27.2	0.8652	67.412	66.292	64.442

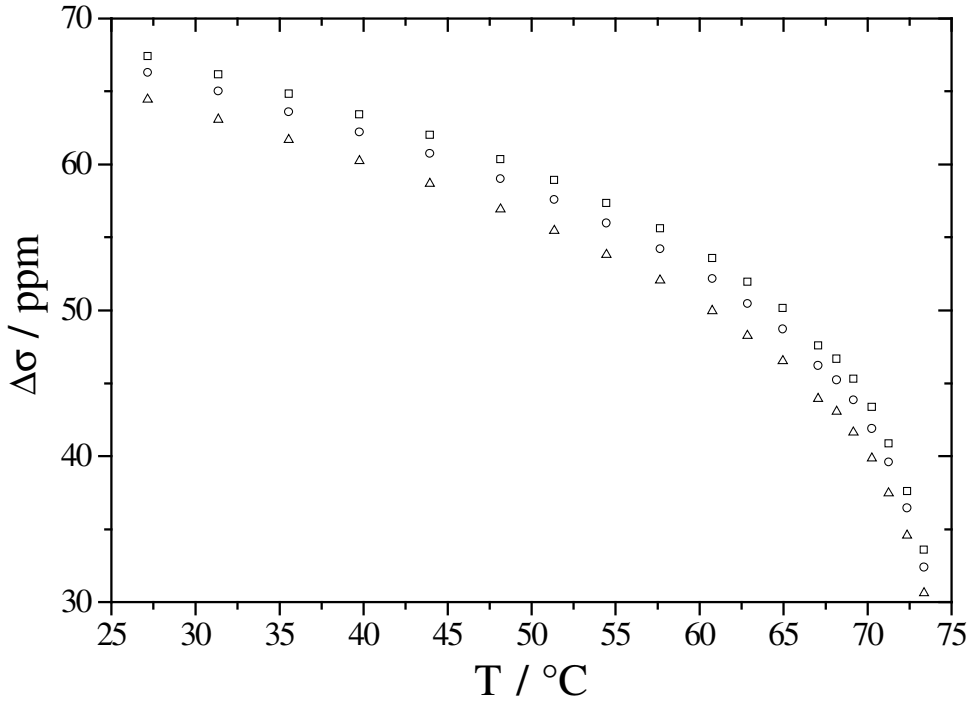


Abb. 4-14. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G2** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.2.3. 2-Naphthylethanol (**G3**)

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-15 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **G2** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.2 entnommen werden. Zum besseren Vergleich der Verbindungen untereinander werden bei den Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-31) auch reduzierte Temperaturen angegeben. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

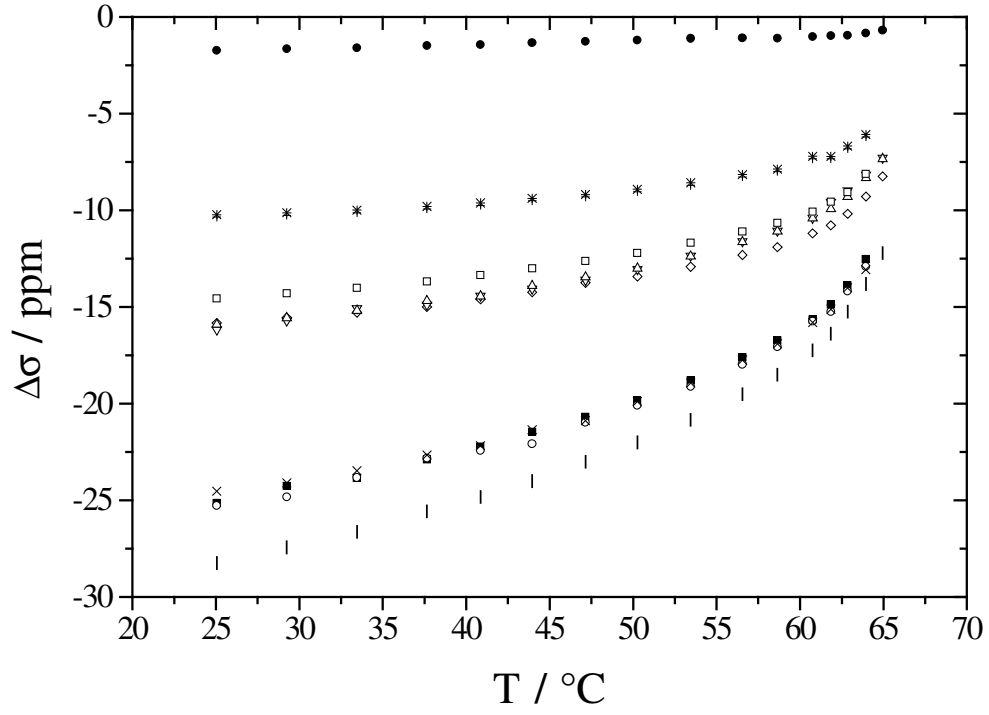


Abb. 4-15. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3), $\Delta\sigma_{11}$ (●, 11) von **G3** in ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

Tab. 4-31. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **G3** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 65.6 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_8$/ ppm
64.0	0.9953	-13.812	-6.212	-9.294
62.9	0.9920	-15.236	-6.816	-10.187
61.9	0.9891	-16.380	-7.350	-10.780
60.8	0.9858	-17.244	-7.344	-11.193
58.7	0.9796	-18.502	-8.002	-11.909
56.6	0.9734	-19.520	-8.280	-12.315
53.5	0.9643	-20.842	-8.712	-12.924
50.3	0.9548	-22.004	-9.044	-13.423
47.2	0.9457	-23.006	-9.316	-13.752
44.0	0.9362	-24.008	-9.518	-14.241
40.9	0.9271	-24.820	-9.750	-14.600
37.7	0.9176	-25.572	-9.932	-14.999
33.5	0.9052	-26.628	-10.128	-15.291
29.3	0.8928	-27.434	-10.264	-15.543
25.1	0.8804	-28.240	-10.360	-15.835

Tab. 4-32 und Abb. 4-16 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-32. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G3** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
65.0	0.9982	33.117	31.777	29.857
64.0	0.9953	36.598	35.508	33.308
62.9	0.9920	39.919	38.449	36.309
61.9	0.9891	42.700	41.170	39.030
60.8	0.9858	44.801	43.211	40.971
58.7	0.9796	47.423	45.923	43.663
56.6	0.9734	49.885	48.355	46.055

Tab. 4-32. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
53.5	0.9643	52.858	51.328	49.058
50.3	0.9548	55.191	53.661	51.391
47.2	0.9457	57.044	55.544	53.284
44.0	0.9362	58.837	57.397	55.167
40.9	0.9271	60.340	58.970	56.770
37.7	0.9176	61.683	60.313	58.173
33.5	0.9052	63.377	62.077	59.967
29.3	0.8928	64.851	63.611	61.561
25.1	0.8804	66.265	65.055	63.035

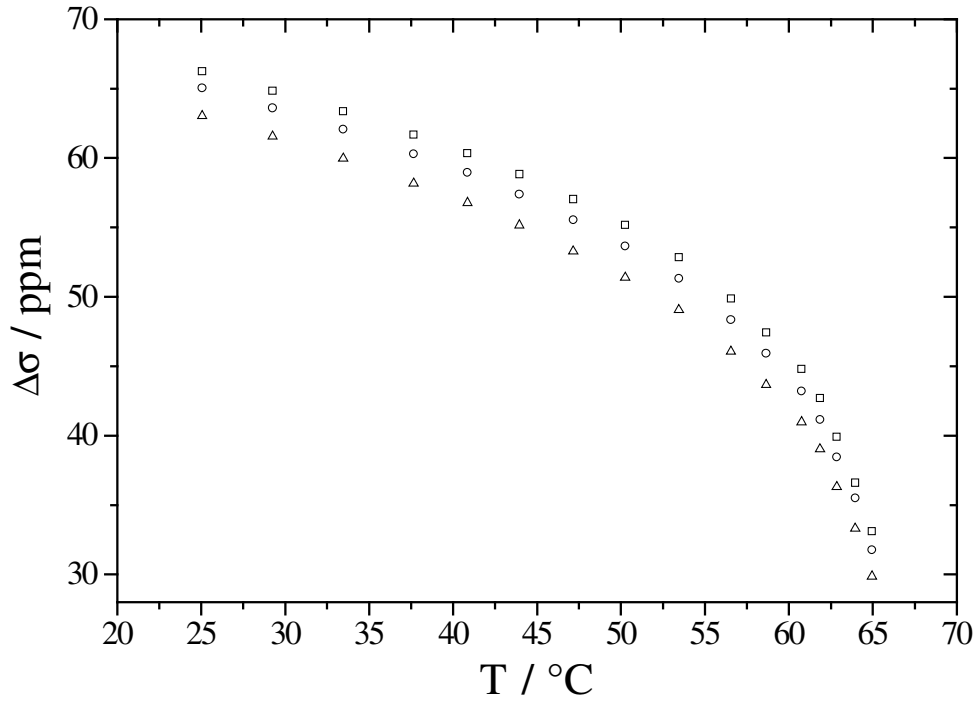


Abb. 4-16. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G3** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.3. Binaphthyle - ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten

4.3.1. 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**B1**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-17) enthält sechs Signale mit dem Intensitätsverhältnis 3:2:1:1:2:3. Die Linienbreiten ändern sich temperaturabhängig in der Größenordnung 61-550 Hz, je nach Signal, wobei mit sinkender Temperatur die Linien breiter werden, was aus der Zunahme dipolarer Wechselwirkungen folgt und nicht aus in Bezug auf die Zeitskala der NMR-Messung langsamen Molekülbewegungen.

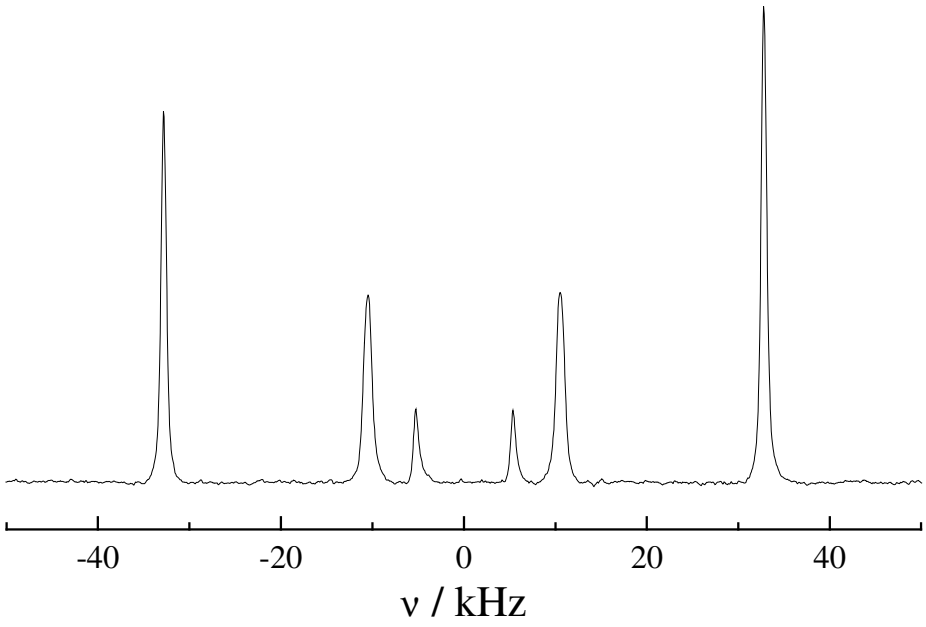


Abb. 4-17. ^{2}H-NMR-Spektrum von **B1a** in ZLI-1695 bei 27.4°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-18 und Tab. 4-33 wiedergegeben.

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-19 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **G2** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-34) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer

Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

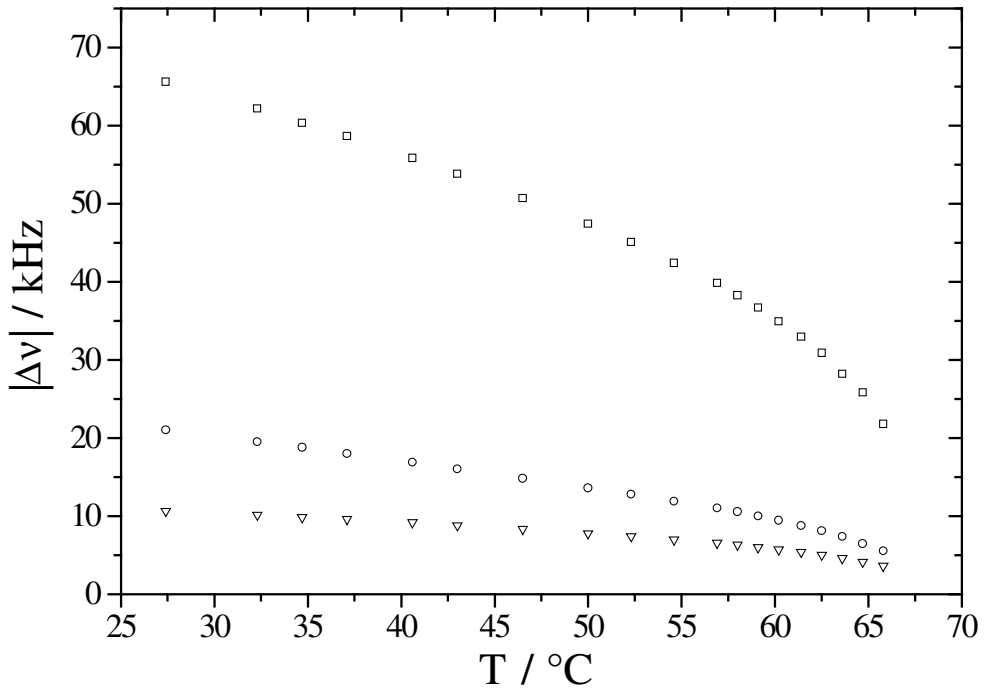


Abb. 4-18. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽) von **B1a** in ZLI-1695.

Tab. 4-33. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **B1a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.4 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz
65.8	0.9984	21.790	5.554	3.601
64.7	0.9951	25.818	6.470	4.089
63.6	0.9919	28.198	7.385	4.578
62.5	0.9887	30.884	8.118	5.005
61.4	0.9854	32.959	8.789	5.371
60.2	0.9819	34.912	9.461	5.676
59.1	0.9787	36.682	10.010	5.982
58.0	0.9754	38.269	10.559	6.287
56.9	0.9722	39.856	11.047	6.531
54.6	0.9654	42.419	11.902	6.958
52.3	0.9586	45.105	12.817	7.385
50.0	0.9518	47.424	13.611	7.752

Tab. 4-33 Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz
46.5	0.9415	50.720	14.832	8.301
43.0	0.9312	53.833	16.052	8.789
40.6	0.9242	55.847	16.907	9.155
37.1	0.9138	58.655	18.005	9.583
34.7	0.9068	60.364	18.799	9.827
32.3	0.8997	62.195	19.531	10.132
27.4	0.8853	65.613	21.057	10.620

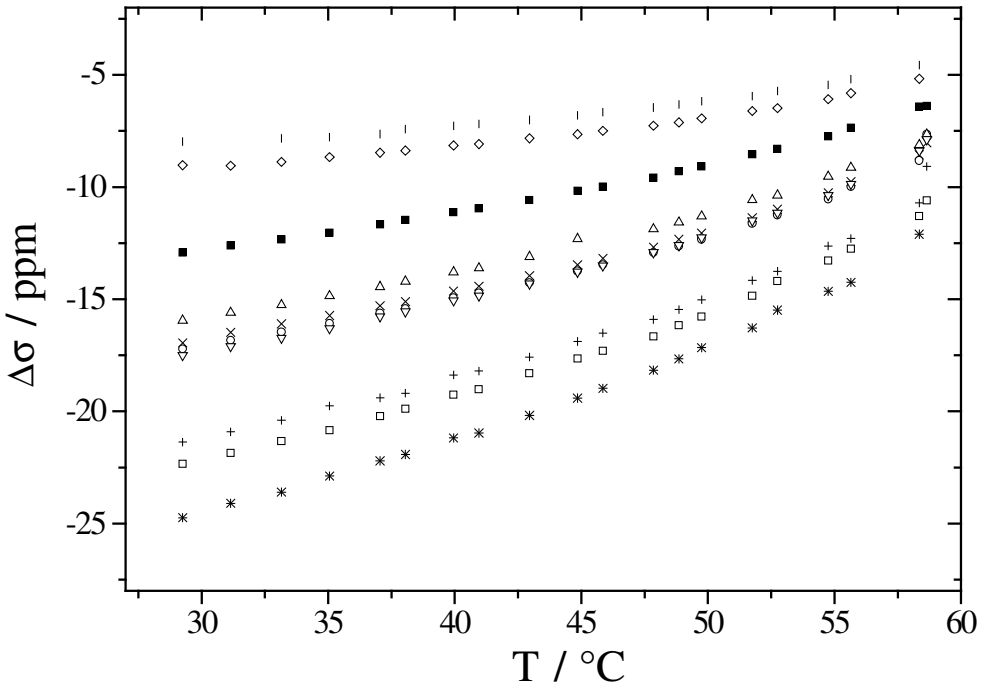


Abb. 4-19. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3) von **B1** in ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

Tab. 4-34. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **B1** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.4 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_1$/ ppm
62.5	0.9887	-11.452	-4.801	-9.202	-6.771
61.4	0.9854	-12.052	-5.060	-9.698	-7.162

Tab. 4-34 Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_1$/ ppm
58.0	0.9754	-13.716	-5.704	-11.219	-8.288
56.9	0.9722	-14.163	-5.945	-11.629	-8.555
54.6	0.9654	-15.152	-6.220	-12.426	-9.157
52.3	0.9586	-16.129	-6.537	-13.093	-9.740
50.0	0.9518	-16.842	-6.789	-13.715	-10.152
46.5	0.9415	-18.063	-7.140	-14.592	-10.845
43.0	0.9312	-19.186	-7.418	-15.417	-11.467
37.1	0.9138	-20.660	-7.869	-16.648	-12.480
34.7	0.9068	-21.237	-7.952	-17.102	-12.834

Tab. 4-35 und Abb. 4-20 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-35. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B1** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
58.7	0.9928	39.460	36.870	34.930
58.4	0.9919	40.230	37.960	36.300
55.7	0.9838	45.690	44.430	41.950
54.8	0.9812	47.410	46.040	43.550
52.8	0.9752	50.000	48.340	46.040
51.8	0.9722	51.150	49.610	47.220
49.8	0.9662	53.160	51.560	49.260
48.9	0.9635	54.210	52.550	50.220
47.9	0.9605	54.980	53.410	51.080
45.9	0.9545	56.290	54.820	52.550
44.9	0.9515	56.960	55.460	53.220
43.0	0.9458	58.200	56.640	54.440
41.0	0.9399	59.350	57.920	55.680
40.0	0.9369	59.860	58.430	56.220
38.1	0.9312	60.880	59.480	57.280

Tab. 4-35. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
37.1	0.9282	61.270	59.860	57.690
35.1	0.9222	62.230	60.880	58.710
33.2	0.9165	63.120	61.780	59.670
31.2	0.9105	63.980	62.640	60.600
29.3	0.9049	64.720	63.470	61.400

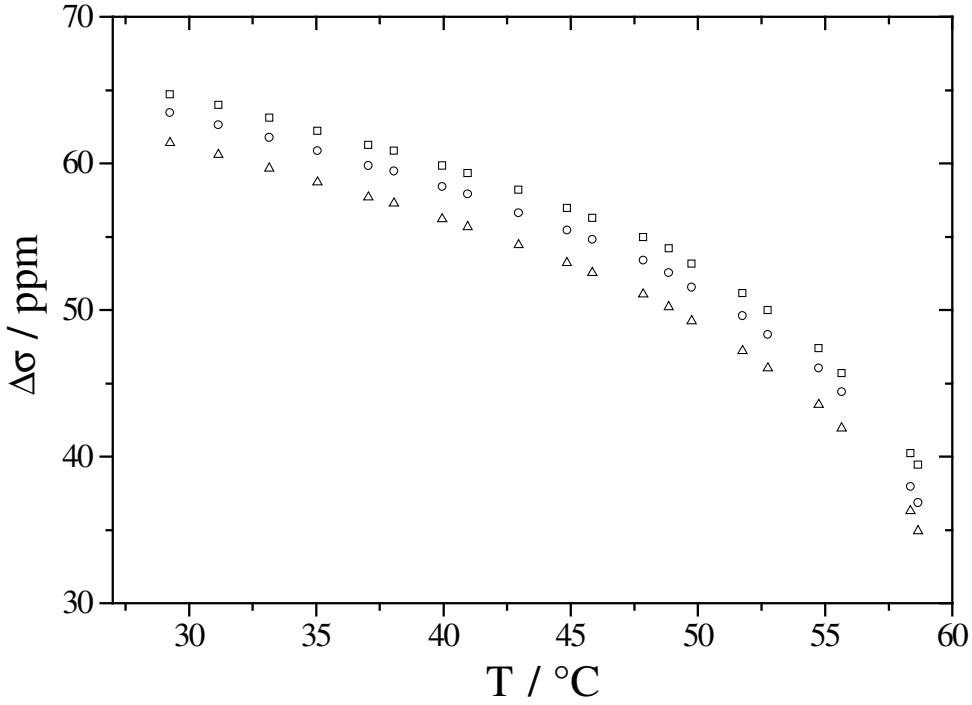


Abb. 4-20. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B1** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.3.2. 2,2'-Diisopropoxy-1,1'-binaphthyl (**B3**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-21) enthält sechs Signale mit dem Intensitätsverhältnis 3:1:2:2:1:3 .

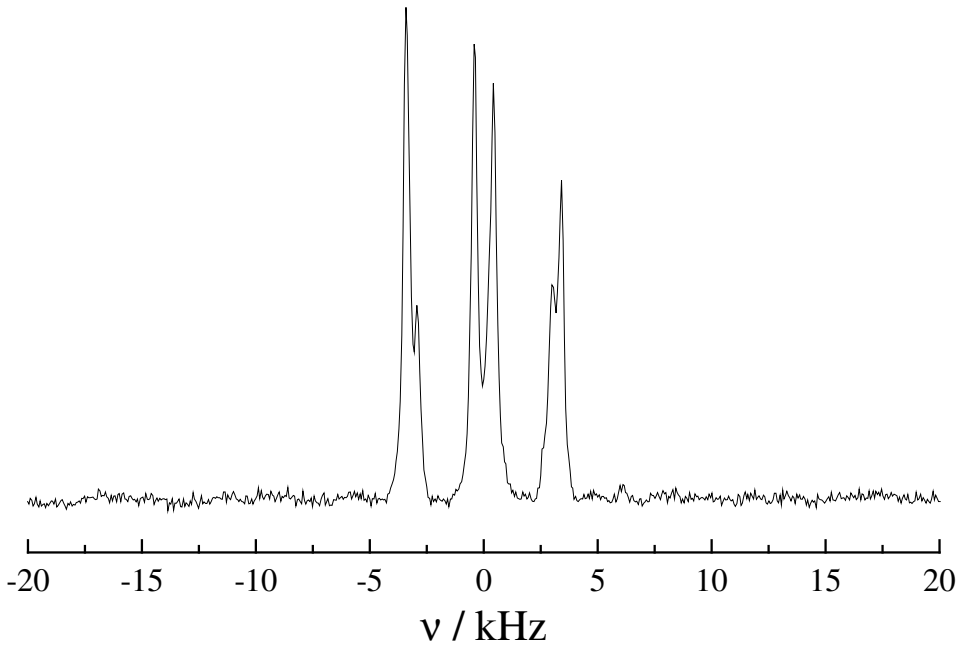


Abb. 4-21. ^{2}H-NMR-Spektrum von **B3a** in ZLI-1695 bei 27.4°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-22 und Tab. 4-36 wiedergegeben.

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-23 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **B1** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-37) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

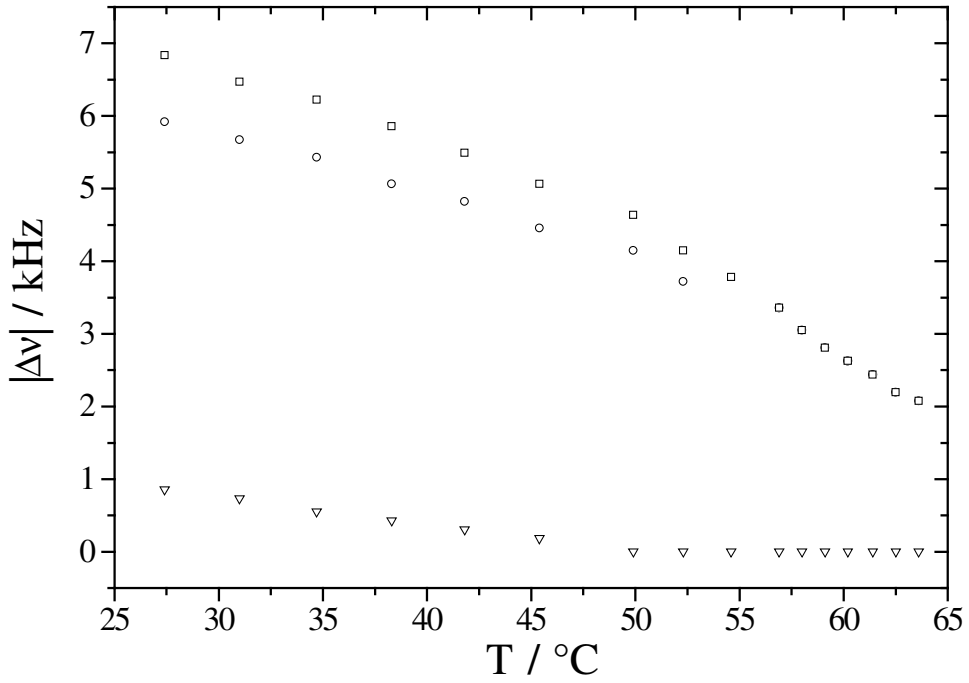


Abb. 4-22. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽) von **B3a** in ZLI-1695.

Tab. 4-36. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **B3a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 64.2 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz
63.6	0.9984	2.075	2.075	0
62.5	0.9951	2.197	2.197	0
61.4	0.9919	2.441	2.441	0
60.2	0.9883	2.625	2.625	0
59.1	0.9850	2.808	2.808	0
58.0	0.9818	3.052	3.052	0
56.9	0.9785	3.357	3.357	0
52.3	0.9649	4.150	3.723	0
49.9	0.9578	4.639	4.150	0
45.4	0.9444	5.066	4.456	0.183
41.8	0.9337	5.493	4.822	0.305
38.3	0.9234	5.859	5.066	0.427
34.7	0.9127	6.226	5.432	0.549
31.0	0.9017	6.47	5.676	0.732
27.4	0.8911	6.836	5.920	0.855

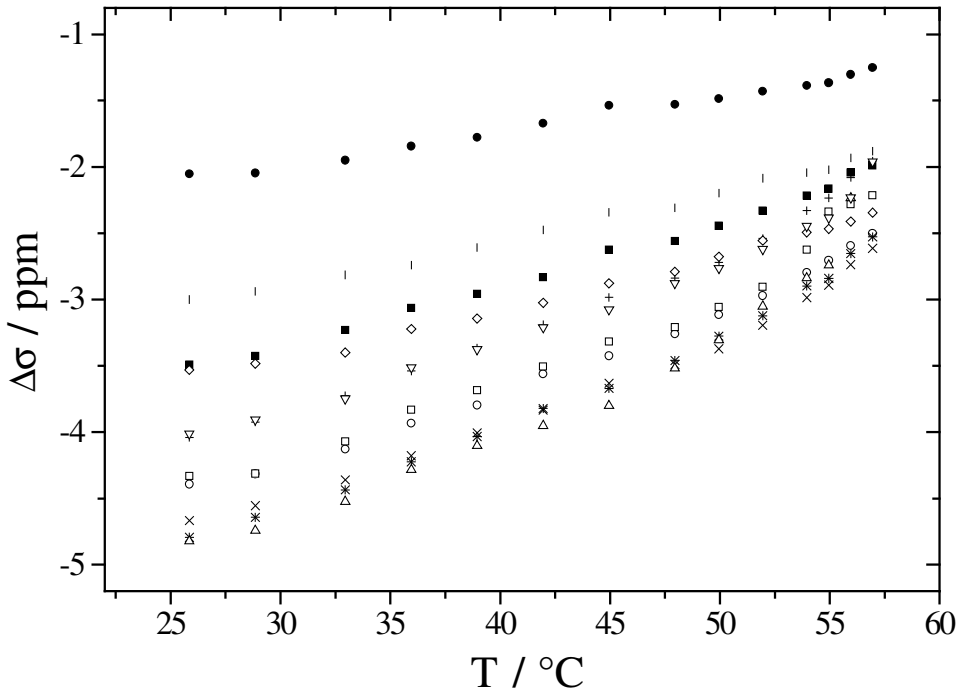


Abb. 4-23. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3), $\Delta\sigma_{11}$ (●, 11) von **B3** in ZLI-1695.

Tab. 4-37. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **B3** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 64.2 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm
52.3	0.9649	-2.789	-2.269	-3.199
49.9	0.9578	-2.917	-2.346	-3.350
45.4	0.9444	-3.186	-2.473	-3.558
41.8	0.9337	-3.394	-2.631	-3.827
38.3	0.9234	-3.599	-2.771	-3.990
34.7	0.9127	-3.806	-2.857	-4.210
31.0	0.9017	-3.969	-2.963	-4.350

Tab. 4-38 und Abb. 4-24 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

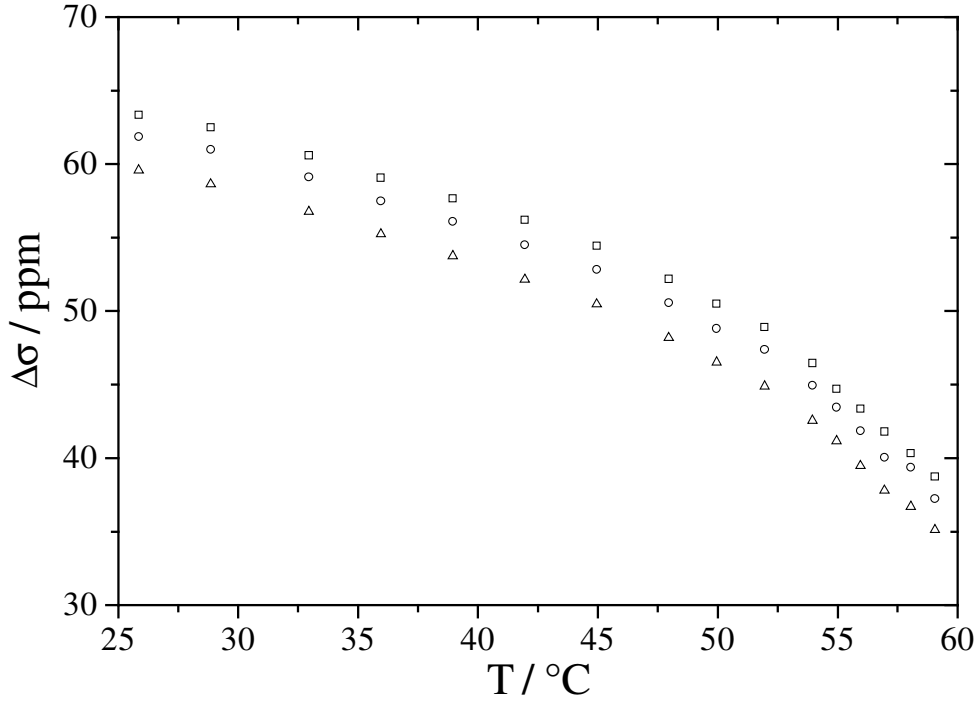


Abb. 4-24. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B3** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

Tab. 4-38. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B3** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
59.1	0.9955	38.742	37.242	35.132
58.1	0.9925	40.340	39.380	36.700
57.0	0.9892	41.798	40.048	37.808
56.0	0.9862	43.366	41.866	39.466
55.0	0.9832	44.704	43.454	41.164
54.0	0.9802	46.462	44.952	42.562
52.0	0.9742	48.908	47.378	44.888
50.0	0.9682	50.504	48.814	46.514
48.0	0.9622	52.190	50.560	48.170
45.0	0.9533	54.424	52.824	50.464
42.0	0.9443	56.198	54.508	52.148

Tab. 4-38 Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
39.0	0.9353	57.662	56.102	53.742
36.0	0.9263	59.066	57.496	55.236
33.0	0.9173	60.590	59.120	56.760
28.9	0.9050	62.502	61.002	58.632
25.9	0.8960	63.346	61.856	59.586

4.3.3. Dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f] [1,3]-dioxepin (**B4**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-25) von **B4a** enthält acht Signale mit dem Intensitätsverhältnis 3:1:1:1:1:1:1:3. Die Aufspaltungsschwerpunkte unterscheiden sich kaum aufgrund der nahezu identischen chemischen Verschiebung der aromatischen Deuterium-Kerne. Die Linienbreiten ändern sich temperaturabhängig in der Größenordnung 61-244 Hz, je nach Signal, wobei in der Regel mit sinkender Temperatur die Linien breiter werden, was aus der Zunahme dipolarer Wechselwirkungen folgt. In Bezug auf die Zeitskala der NMR-Messung relevante Molekülbewegungen sind nicht zu erwarten, da es sich bei **B4** um ein starres Molekül handelt.

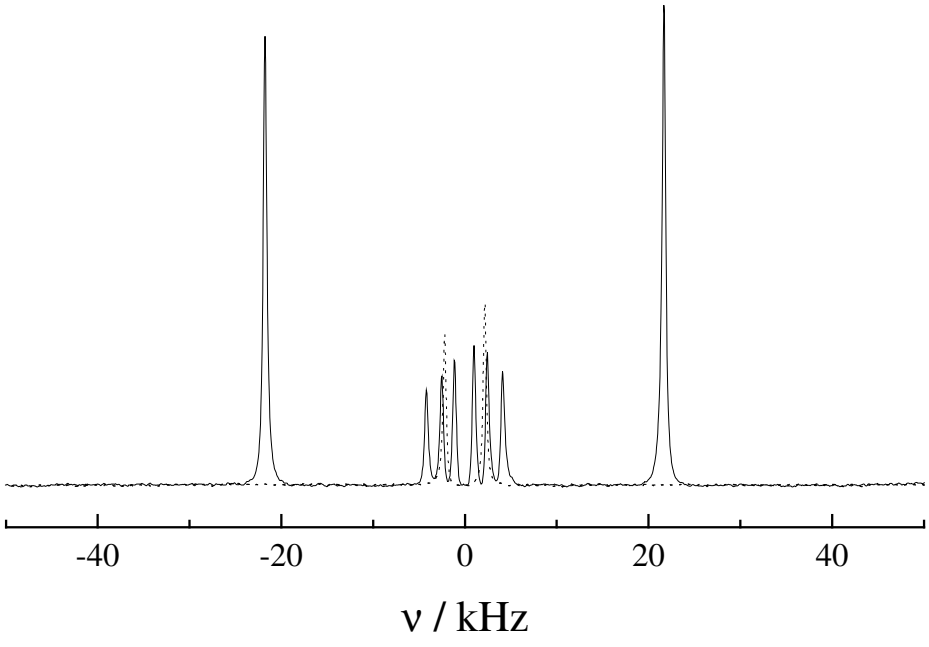


Abb. 4-25. ^{2}H-NMR-Spektrum von **B4a** (—) und **B4c** (----) in ZLI-1695 bei 27.4°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-26 und Tab. 4-39 wiedergegeben. Bei **B4b** mißt man Quadrupolaufspaltungen, deren Temperaturabhängigkeit identisch zu $\Delta\nu_2$ von **B4a** ist. Die Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_5$ werden für **B4c** gemessen.
Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-27 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **B1** bis auf $\Delta\sigma_{11}$ eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-40) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

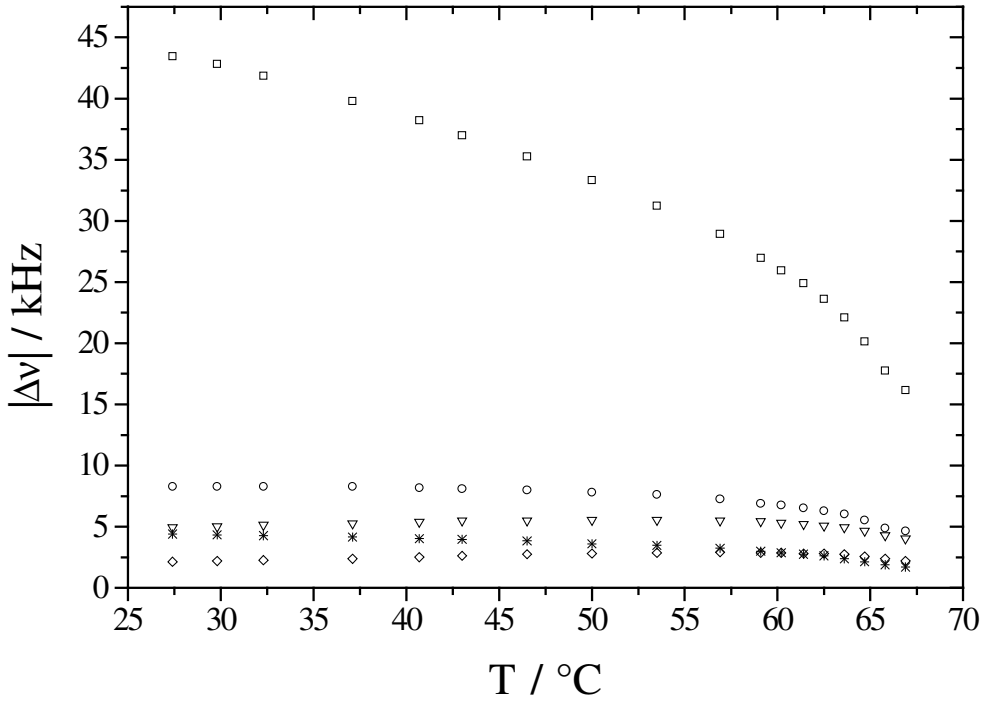


Abb. 4-26. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (◇) von **B4a** und $\Delta\nu_5$ (✳) von **B4c** in ZLI-1695.

Tab. 4-39. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **B4a** und **B4c** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 67.7 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
66.9	0.9978	16.174	4.639	4.028	2.197	1.709
65.8	0.9946	17.761	4.883	4.273	2.380	1.892
64.7	0.9913	20.142	5.554	4.639	2.564	2.136
63.6	0.9881	22.095	6.043	4.944	2.747	2.380
62.5	0.9849	23.621	6.287	5.066	2.808	2.625
61.4	0.9817	24.902	6.531	5.188	2.808	2.747
60.2	0.9781	25.940	6.775	5.310	2.869	2.869
59.1	0.9749	26.978	6.897	5.432	2.869	2.991
56.9	0.9685	28.931	7.263	5.493	2.930	3.235
53.5	0.9585	31.250	7.629	5.554	2.869	3.479
50.0	0.9482	33.325	7.813	5.554	2.808	3.601
46.5	0.9379	35.278	7.996	5.493	2.747	3.845
43.0	0.9277	36.987	8.118	5.493	2.625	3.967
40.7	0.9209	38.208	8.179	5.371	2.502	4.028
37.1	0.9104	39.795	8.301	5.249	2.380	4.150
32.3	0.8963	41.870	8.301	5.127	2.258	4.273
29.8	0.8889	42.847	8.301	5.005	2.197	4.334
27.4	0.8819	43.457	8.301	4.944	2.136	4.395

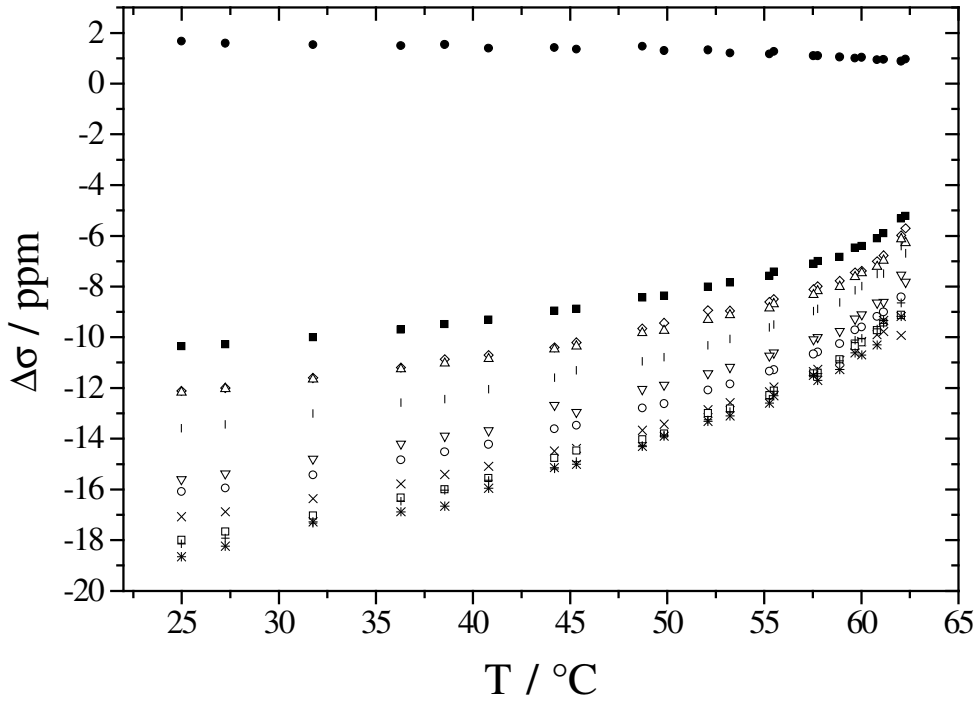


Abb. 4-27. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3), $\Delta\sigma_{11}$ (●, 11) von **B4** in ZLI-1695.

Tab. 4-40. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **B4** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 67.7 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_1$/ ppm	$\Delta\sigma_3$/ ppm
63.6	0.9881	-10.085	-8.013	-9.626	-6.426	-10.206
62.5	0.9849	-10.930	-8.636	-10.255	-6.834	-10.912
61.4	0.9817	-11.416	-8.871	-10.571	-6.996	-11.248
60.2	0.9781	-11.914	-9.186	-10.928	-7.235	-11.652
59.1	0.9749	-12.353	-9.549	-11.274	-7.537	-12.082
56.9	0.9685	-12.910	-10.047	-11.822	-7.834	-12.566
53.5	0.9585	-13.933	-10.728	-12.543	-8.277	-13.392
50.0	0.9482	-14.764	-11.291	-13.207	-8.694	-14.103
46.5	0.9379	-15.366	-11.746	-13.818	-9.073	-14.694
43.0	0.9277	-15.839	-12.196	-14.414	-9.421	-15.288
40.7	0.9209	-16.276	-12.463	-14.696	-9.612	-15.632
37.1	0.9104	-16.987	-12.816	-15.177	-9.868	-16.192
32.3	0.8963	-17.713	-13.288	-15.782	-10.183	-16.697
29.8	0.8889	-17.996	-13.487	-15.997	-10.306	-16.947

Tab. 4-41 und Abb. 4-28 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-41. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B4** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T / °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
62.3	0.9950	37.390	35.550	34.190
62.0	0.9943	--	35.436	34.236
61.1	0.9916	41.550	39.990	37.660
60.8	0.9906	--	40.374	37.924
60.0	0.9883	43.760	42.210	39.880
58.9	0.9849	45.840	44.490	42.270
57.8	0.9816	47.410	45.760	43.520
57.5	0.9809	47.696	46.056	43.726
55.5	0.9749	49.990	48.430	46.110
55.3	0.9742	50.246	48.726	46.396
53.2	0.9681	51.830	50.420	48.200
52.1	0.9648	53.130	51.580	49.250
49.8	0.9581	54.550	52.970	50.670
48.7	0.9547	55.590	54.040	51.710
45.3	0.9447	57.490	55.980	53.680
44.2	0.9413	58.330	56.870	54.540
40.8	0.9313	59.970	58.460	56.150
38.5	0.9246	61.140	59.690	57.450
36.3	0.9179	62.120	60.570	58.340
31.8	0.9045	63.840	62.530	60.330
27.2	0.8911	65.520	64.180	62.020
25.0	0.8843	66.340	65.080	62.940

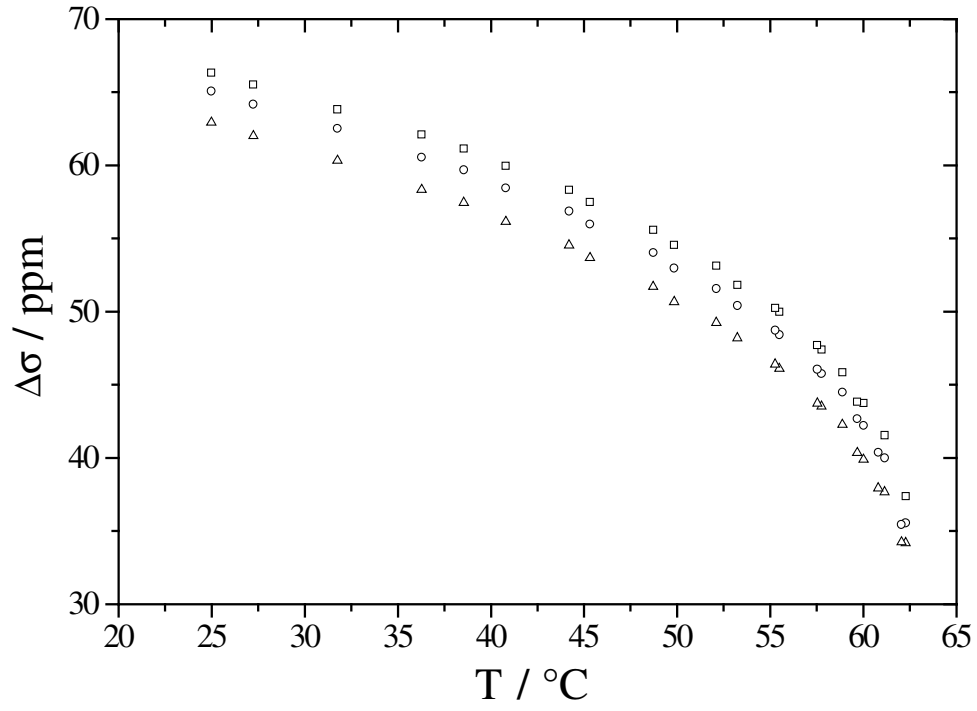


Abb. 4-28. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B4** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.3.4. Spiro-[cyclohexan-1,2' dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f] [1,3]-dioxepin] (**B5**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-29) von **B5a** enthält acht Signale im gleichen Intensitätsverhältnis wie bei **B4a**. Im Vergleich zu **B4a** ist eine Veränderung der Auflösung der Signale der kleinen Aufspaltungen bei tiefen Temperaturen (32.2°C und 27.4°C) zu erkennen. Aufgrund der C_2-Symmetrie von **B5** muß eine der Hauptachsen des Ordnungstensors in Richtung der C_2-Achse, d.h. in Richtung zum Substituenten, orientiert sein. Verlangsamt sich die Bewegung des Substituenten auf $\approx 10^{-5}$ s, so kann dies zu einer Fluktuation der zur C_2-Achse parallelen Hauptachse des Ordnungstensors führen und daher eine Signalveränderung bewirken.

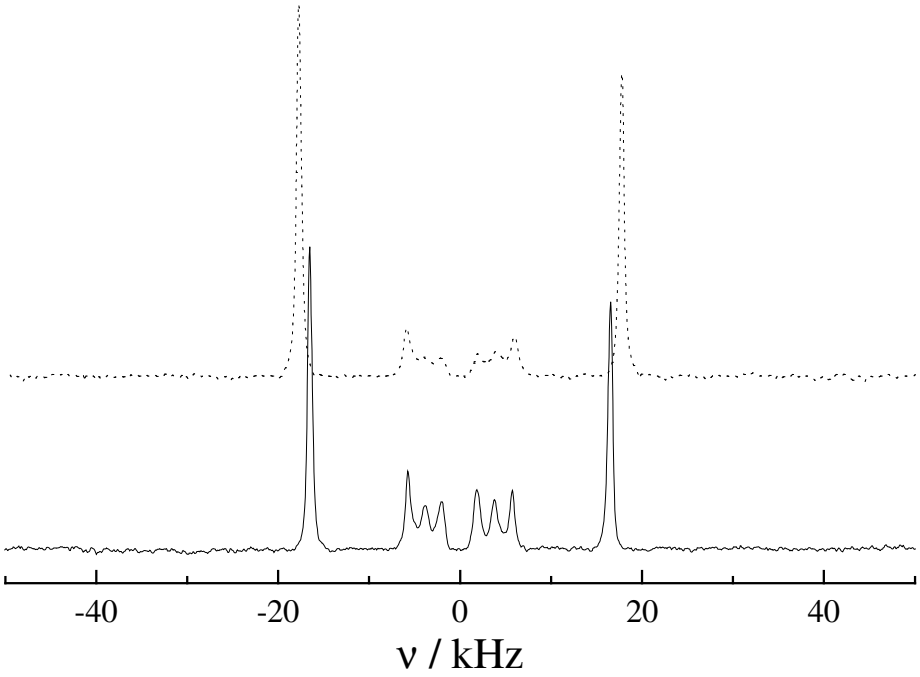


Abb. 4-29. ^{2}H-NMR-Spektrum von **B5a** in ZLI-1695 bei 37.1°C (—) und 27.4°C (----).

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-30 und Tab. 4-42 wiedergegeben.

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-31 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **B1** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Signale der Position 11 können nicht aufgelöst werden. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-43) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

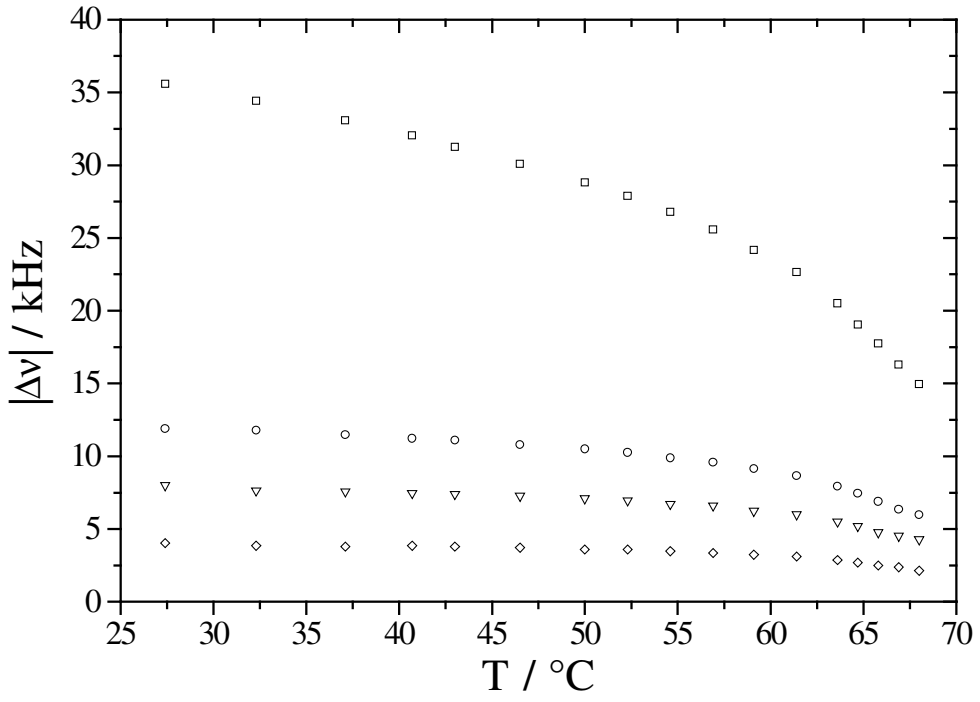


Abb. 4-30. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (◇) von **B5a** in ZLI-1695.

Tab. 4-42. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **B5a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 68.6 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz
68.0	0.9984	14.954	5.981	4.273	2.136
66.9	0.9952	16.296	6.348	4.517	2.380
65.8	0.9920	17.761	6.897	4.761	2.503
64.7	0.9887	19.043	7.446	5.188	2.686
63.6	0.9855	20.508	7.935	5.493	2.869
61.4	0.9791	22.644	8.667	5.981	3.113
59.1	0.9723	24.170	9.155	6.226	3.235
56.9	0.9659	25.574	9.583	6.592	3.357
54.6	0.9592	26.794	9.888	6.714	3.479
52.3	0.9524	27.893	10.254	6.958	3.601
50.0	0.9457	28.809	10.498	7.080	3.601
46.5	0.9355	30.091	10.803	7.263	3.723
43.0	0.9252	31.250	11.108	7.385	3.784
40.7	0.9185	32.044	11.231	7.446	3.845
37.1	0.9080	33.081	11.475	7.568	3.784

Tab. 4-42. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz
32.3	0.8939	34.424	11.780	7.629	3.845
27.4	0.8796	35.584	11.902	7.996	4.028

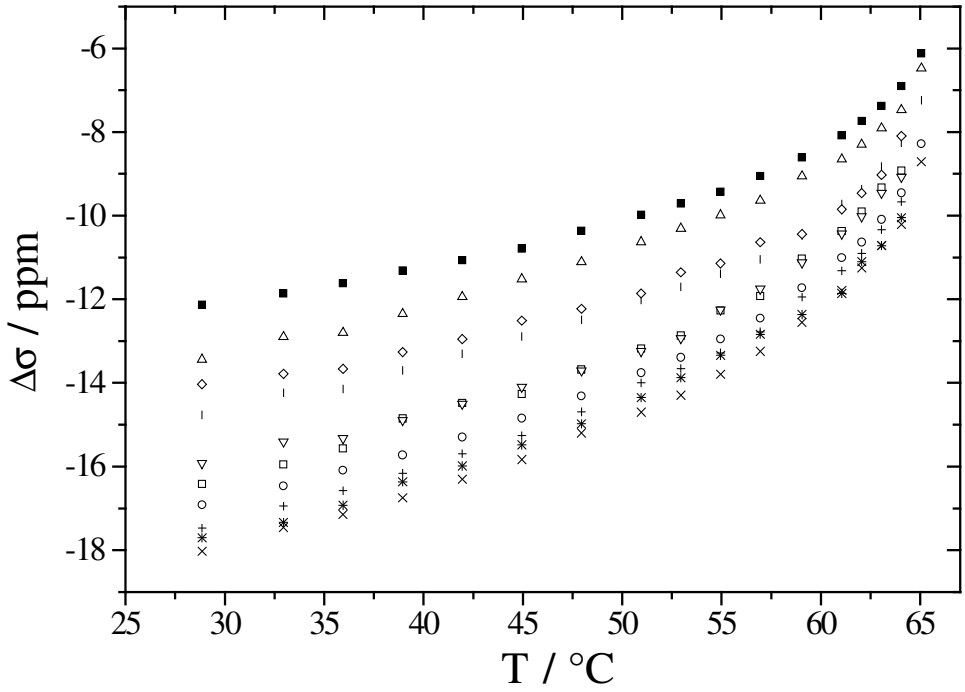


Abb. 4-31. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3) von **B5** in ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

Tab. 4-43. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **B5** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 68.6 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_1$/ ppm
64.7	0.9887	-10.533	-9.007	-10.279	-7.511
63.6	0.9855	-11.096	-9.543	-10.812	-7.883
61.4	0.9791	-11.807	-10.341	-11.587	-8.518
59.1	0.9723	-12.709	-11.001	-12.392	-9.015
56.9	0.9659	-13.276	-11.387	-12.947	-9.424
54.6	0.9592	-13.703	-11.747	-13.443	-9.747
52.3	0.9524	-14.111	-12.106	-13.860	-10.055

Tab. 4-43. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_1$/ ppm
50.0	0.9457	-14.657	-12.467	-14.281	-10.339
46.5	0.9355	-15.313	-12.934	-14.893	-10.824
43.0	0.9252	-15.813	-13.409	-15.410	-11.135
40.7	0.9185	-16.175	-13.715	-15.737	-11.322
37.1	0.9080	-16.660	-14.194	-16.169	-11.681
32.3	0.8939	-17.256	-14.493	-16.738	-12.030

Tab. 4-44 und Abb. 4-32 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-44. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B5** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
65.1	0.9956	36.511	34.601	32.841
64.1	0.9926	38.968	37.308	35.238
63.1	0.9897	41.105	39.415	37.145
62.1	0.9868	42.792	41.322	39.152
61.1	0.9838	44.329	42.729	40.589
59.1	0.9779	46.683	45.373	43.103
57.0	0.9717	49.457	47.917	45.617
55.0	0.9659	51.491	49.861	47.591
53.0	0.9600	53.045	51.515	49.215
51.0	0.9541	54.419	52.919	50.679
48.0	0.9453	56.390	54.920	52.620
45.0	0.9364	58.001	56.541	54.331
42.0	0.9276	59.462	57.992	55.792
39.0	0.9188	60.833	59.393	57.223
36.0	0.9099	62.004	60.664	58.494
33.0	0.9011	63.175	61.835	59.725
28.9	0.8890	64.662	63.352	61.242

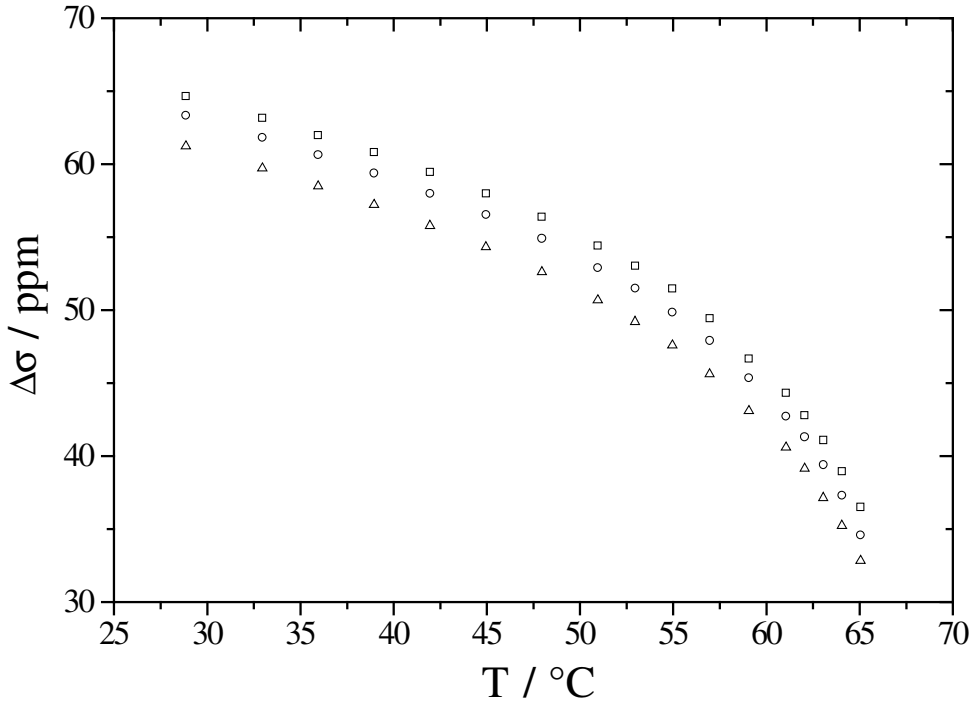


Abb. 4-32. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B5** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.3.5. [2,2]-Di-tert.-butyl- dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f]-[2]-sila-[1,3]-dioxepin] (**B6**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-33) von **B6a** enthält acht Signale im gleichen Intensitätsverhältnis wie bei **B4a**.

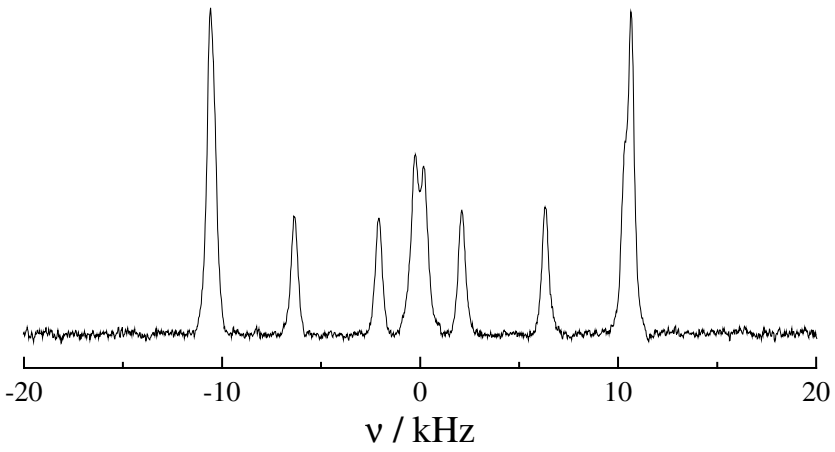


Abb. 4-33. ^{2}H-NMR-Spektrum von **B6a** in ZLI-1695 bei 27.4°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-34 und Tab. 4-45 wiedergegeben.

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-35 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **B1** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-46) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

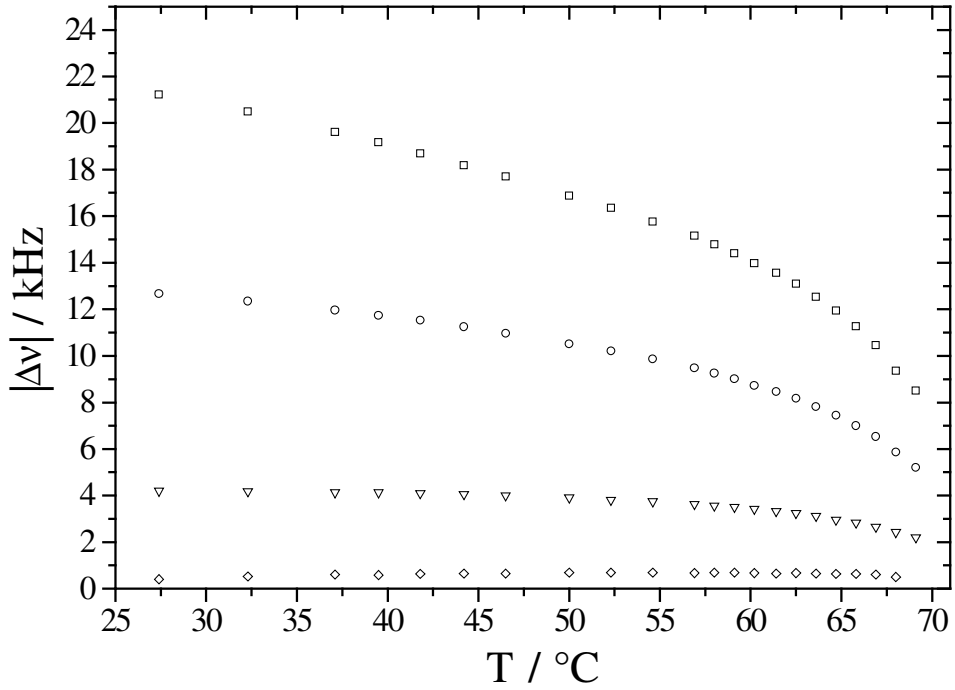


Abb. 4-34. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (◇) von **B6a** in ZLI-1695.

Tab. 4-45. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **B6a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 70.3 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz
68.0	0.9935	9.359	5.870	2.421	0.509
66.9	0.9902	10.457	6.531	2.645	0.610
65.8	0.9870	11.271	6.999	2.828	0.631
64.7	0.9838	11.943	7.446	2.950	0.631
63.6	0.9806	12.533	7.813	3.113	0.651
62.5	0.9774	13.102	8.179	3.235	0.671
61.4	0.9742	13.570	8.464	3.316	0.651
60.2	0.9707	13.977	8.728	3.418	0.671
59.1	0.9675	14.404	9.013	3.499	0.692
58.0	0.9643	14.791	9.257	3.560	0.692
56.9	0.9611	15.157	9.481	3.621	0.671
54.6	0.9544	15.767	9.867	3.744	0.692
52.3	0.9477	16.357	10.213	3.805	0.692
50.0	0.9410	16.886	10.518	3.906	0.692
46.5	0.9308	17.700	10.966	3.988	0.651
44.2	0.9241	18.189	11.251	4.049	0.651
41.8	0.9172	18.697	11.536	4.089	0.631
39.5	0.9105	19.165	11.739	4.130	0.590
37.1	0.9035	19.613	11.963	4.130	0.610
32.3	0.8895	20.488	12.350	4.171	0.529
27.4	0.8752	21.220	12.675	4.191	0.407

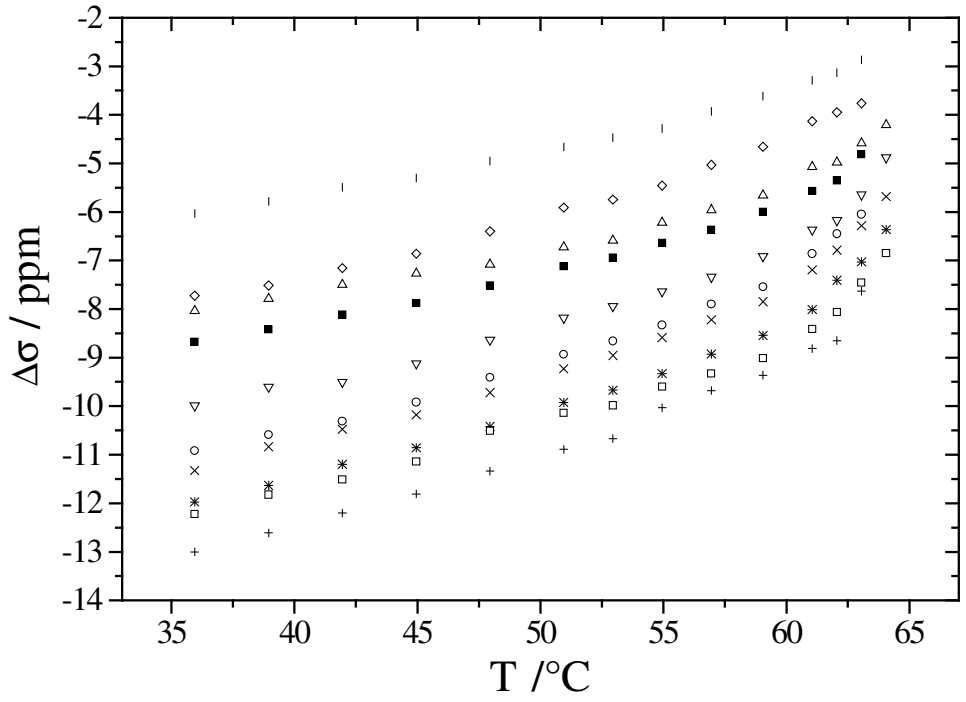


Abb. 4-35. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3) von **B6** in ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

Tab. 4-46. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **B6** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 70.3 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_5$/ ppm	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm
61.4	0.9742	-9.701	-3.951	-7.924
60.2	0.9707	-9.904	-4.172	-8.191
59.1	0.9675	-10.106	-4.337	-8.404
58.0	0.9643	-10.323	-4.470	-8.591
56.9	0.9611	-10.616	-4.523	-8.709
54.6	0.9544	-11.032	-4.740	-9.060
52.3	0.9477	-11.358	-4.962	-9.428
50.0	0.9410	-11.719	-5.240	-9.822
46.5	0.9308	-12.177	-5.476	-10.289
44.2	0.9241	-12.488	-5.697	-10.499
41.8	0.9172	-12.802	-5.907	-10.743

Tab. 4-47 und Abb. 4-36 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-47. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B6** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
64.1	0.9956	34.818	33.378	31.468
63.1	0.9926	38.455	36.855	34.405
62.1	0.9897	40.852	38.992	36.982
61.1	0.9867	42.859	41.609	39.659
59.1	0.9808	46.363	44.893	42.563
57.0	0.9746	48.587	47.057	44.727
55.0	0.9687	50.531	48.971	46.701
53.0	0.9628	52.315	50.755	48.485
51.0	0.9569	53.839	52.309	50.039
48.0	0.9480	55.970	54.410	52.170
45.0	0.9392	57.691	56.281	53.981
42.0	0.9303	59.302	57.842	55.702
39.0	0.9215	60.793	59.363	57.253
36.0	0.9126	62.004	60.694	58.454

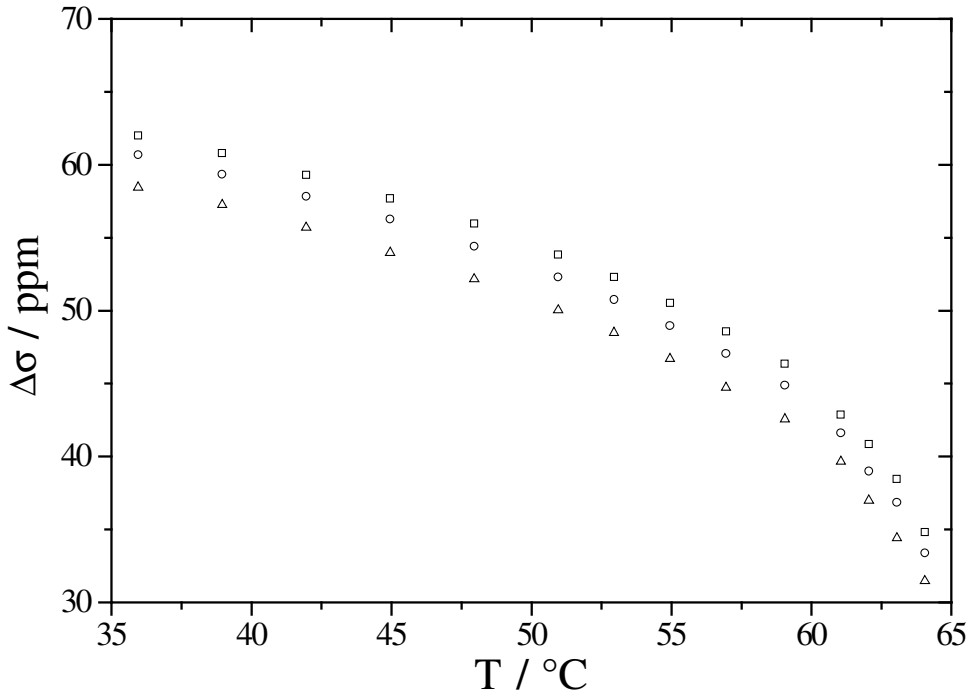


Abb. 4-36. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B6** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.3.6. Spiro-[cyclohexanon-ethylenacetal-dinaphtho-[2,1-d:1',2'-f] [1,3]-dioxepin] (**B7**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-37) von **B7a** enthält acht Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1:3:3:1:1:1. Analog zu **B5a** ist eine Veränderung der Auflösung der Signale der großen Aufspaltungen bei tiefen Temperaturen (45.4°C bis 27.4°C) zu erkennen. Deshalb wurden die Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_3$ für die beiden letzten Temperaturen extrapoliert. Aufgrund der C_2-Symmetrie von **B7** muß eine der Hauptachsen des Ordnungstensors in Richtung der C_2-Achse, d.h. in Richtung zum Substituenten, orientiert sein. Verlangsamt sich die Bewegung des Substituenten auf $\approx 10^{-5}$ s, so kann dies zu einer Fluktuation der zur C_2-Achse parallelen Hauptachse des Ordnungstensors führen und daher eine Signalveränderung bewirken. **B7a** zeigt in den Wirtsphasen ZLI-1132 und K15 das gleiche Verhalten.

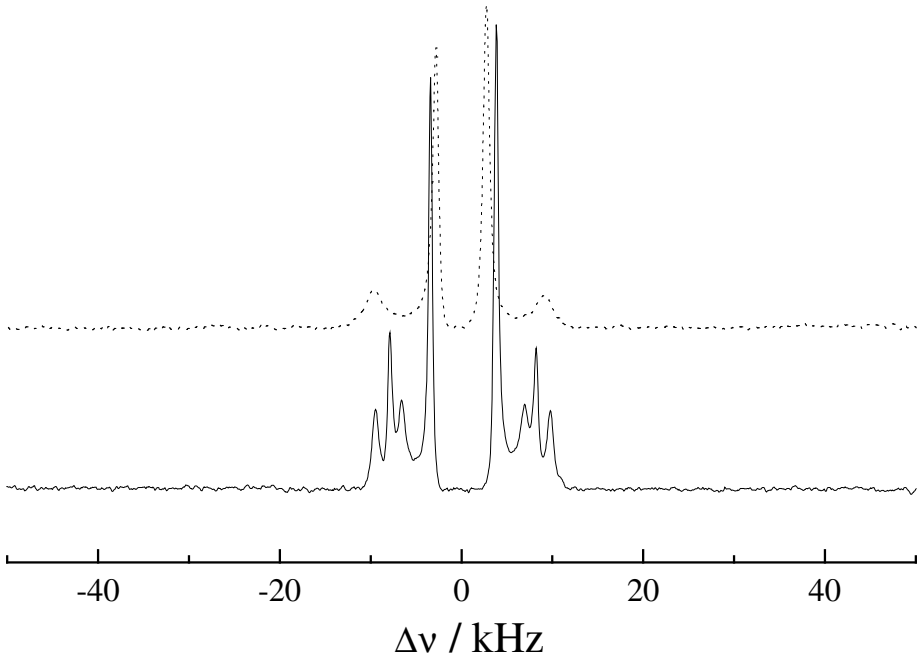


Abb. 4-37. ^{2}H-NMR-Spektrum von **B7a** in ZLI-1695 bei 48.9°C (—) und 27.4°C (---).

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-38 und Tab. 4-48 wiedergegeben.

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-39 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **B1** bis auf $\Delta\sigma_{12}$ eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-49) auf die reduzierten Temperaturen (T^{*}) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

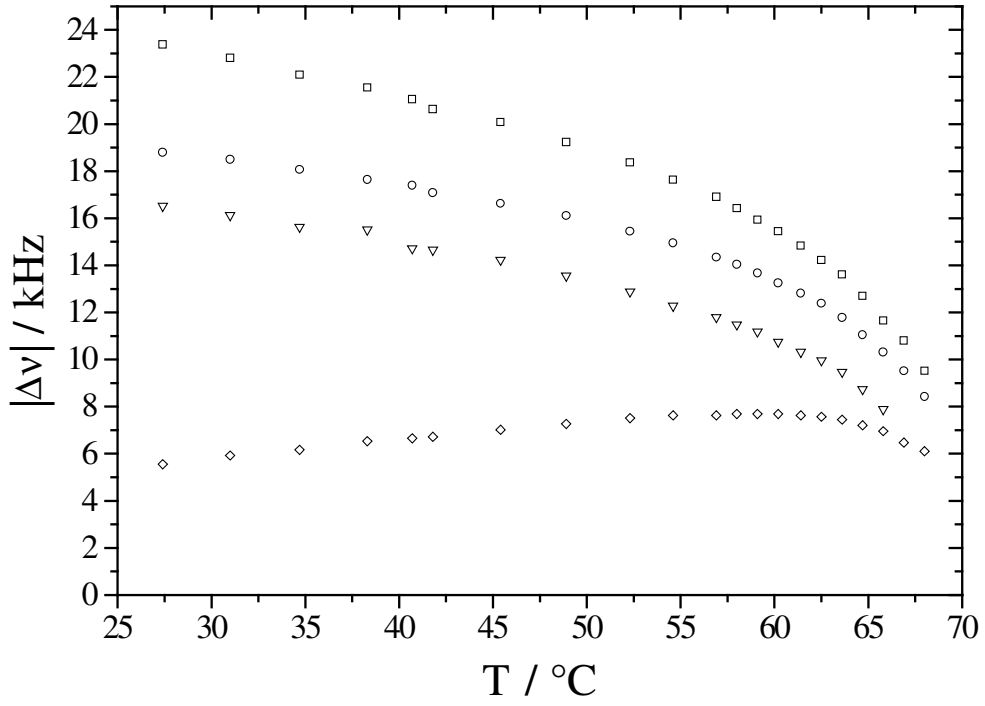


Abb. 4-38. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (◇) von **B7a** in ZLI-1695.

Tab. 4-48. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **B7a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 68.6 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz
65.8	0.9920	11.658	10.315	7.874	6.958
64.7	0.9887	12.695	11.047	8.728	7.202
63.6	0.9855	13.611	11.780	9.461	7.446
62.5	0.9823	14.221	12.390	9.949	7.568
61.4	0.9791	14.832	12.817	10.315	7.629
60.2	0.9756	15.442	13.245	10.742	7.690
59.1	0.9723	15.930	13.672	11.169	7.690
58.0	0.9691	16.419	14.038	11.475	7.690
56.9	0.9659	16.907	14.343	11.780	7.629
54.6	0.9592	17.639	14.954	12.268	7.629
52.3	0.9524	18.372	15.442	12.878	7.507
48.9	0.9425	19.226	16.114	13.550	7.263
45.4	0.9323	20.081	16.626	14.221	7.019
41.8	0.9217	20.630	17.090	14.648	6.714
40.7	0.9185	21.057	17.395	14.710	6.653

Tab. 4-48. Fortsetzung.

T/ °C	T*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz
38.3	0.9115	21.545	17.639	15.503	6.531
34.7	0.9009	22.095	18.066	15.625	6.165
31.0	0.8901	22.808	18.494	16.114	5.920
27.4	0.8796	23.378	18.799	16.512	5.554

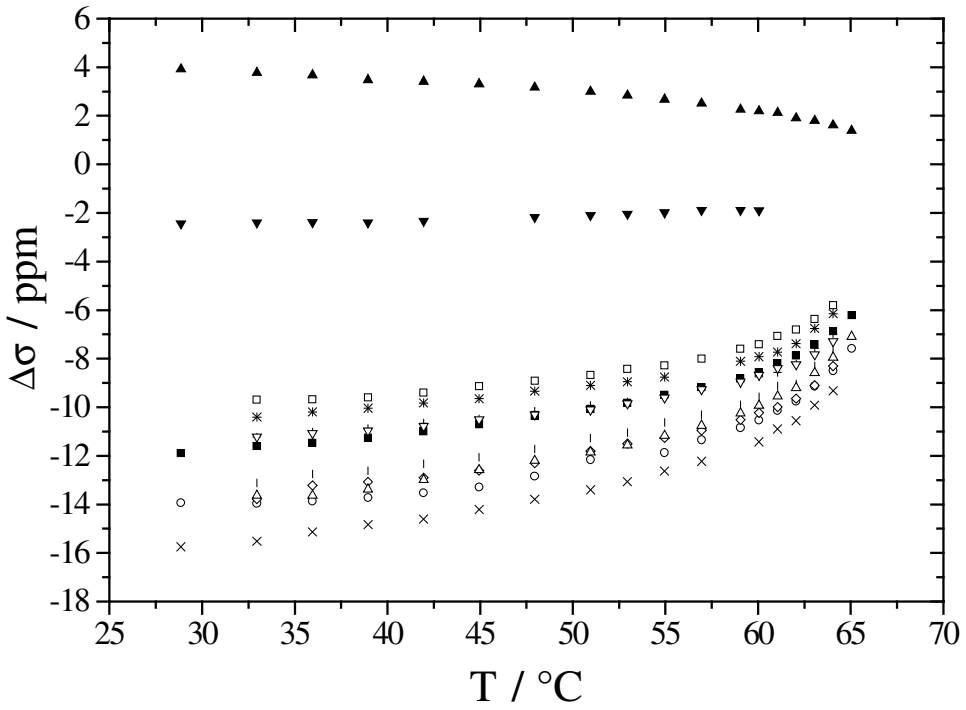


Abb. 4-39. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (■, 2), $\Delta\sigma_2$ (○, 9), $\Delta\sigma_3$ (×, 10), $\Delta\sigma_4$ (□, 8), $\Delta\sigma_5$ (+, 5), $\Delta\sigma_6$ (✳, 4), $\Delta\sigma_7$ (▽, 1), $\Delta\sigma_8$ (◇, 7), $\Delta\sigma_9$ (|, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 3), $\Delta\sigma_{11}$ (▼, 12), $\Delta\sigma_{12}$ (▲, 13) von **B7** in ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

Tab. 4-49. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **B7** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 68.6 °C

T/ °C	T*	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_4$/ ppm	$\Delta\sigma_1$/ ppm	$\Delta\sigma_3$/ ppm
65.8	0.9920	-8.525	-6.485	-6.999	-10.089
64.7	0.9887	-9.139	-6.907	-7.562	-10.692
63.6	0.9855	-9.270	-7.192	-8.024	-11.087
62.5	0.9823	-9.765	-7.553	-8.348	-11.642

Tab. 4-49. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_9$/ ppm	$\Delta\sigma_4$/ ppm	$\Delta\sigma_1$/ ppm	$\Delta\sigma_3$/ ppm
61.4	0.9791	-9.989	-7.741	-8.777	-11.865
60.2	0.9756	-10.248	-7.954	-9.109	-12.158
59.1	0.9723	-10.447	-8.121	-9.331	-12.397
58.0	0.9691	-10.604	-8.262	-9.466	-12.606
56.9	0.9659	-10.816	-8.364	-9.643	-12.837
54.6	0.9592	-11.178	-8.593	-9.980	-13.282
52.3	0.9524	-11.509	-8.804	-10.217	-13.592
48.9	0.9425	-11.950	-9.050	-10.579	-14.061
45.4	0.9323	-12.272	-9.354	-10.936	-14.530
41.8	0.9217	-12.604	-9.590	-11.250	-14.830
40.7	0.9185	-12.670	-9.632	-11.332	-14.930
38.3	0.9115	-12.775	-9.677	-11.487	-15.178

Tab. 4-50 und Abb. 4-40 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-50. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B7** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
65.1	0.9985	33.074	32.084	30.424
64.1	0.9956	37.022	35.812	33.772
63.1	0.9926	39.830	38.840	36.770
62.1	0.9897	41.878	40.498	38.298
61.1	0.9867	44.106	42.516	40.586
60.1	0.9838	46.054	44.334	42.124
59.1	0.9808	47.552	45.892	43.692
57.0	0.9746	49.718	48.218	45.888
55.0	0.9687	51.794	50.194	47.924
53.0	0.9628	53.420	51.880	49.650
51.0	0.9569	54.756	53.216	51.016

Tab. 4-50. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
48.0	0.9480	56.760	55.290	53.090
45.0	0.9392	58.504	57.004	54.804
42.0	0.9303	59.908	58.538	56.328
39.0	0.9215	61.272	59.902	57.702
36.0	0.9126	62.476	61.136	58.996
33.0	0.9038	63.720	62.440	60.300
28.9	0.8916	65.182	63.902	61.892

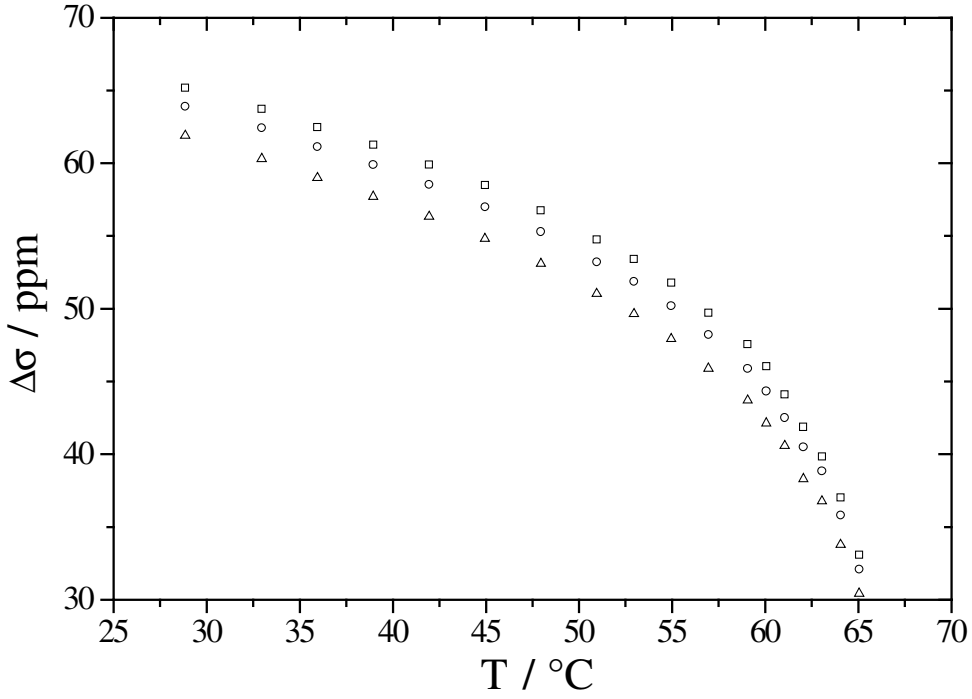


Abb. 4-40. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B7** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.4. TADDOLe (α,α,α',α'-Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanole) - ^{2}H-NMR- und/oder ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten

4.4.1. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T2**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-41) von **T2a** enthält neun Signale mit dem Intensitätsverhältnis $1:4:(3+1):4:4:3:1:4:1$. Die zu $\Delta\nu_5$ gehörenden Signale zeigen eine Aufspaltung aufgrund von dipolaren Kopplungen, wobei D'_{DD} (s. Kap. 2.2.2) bei niedrigen Temperaturen ≈ 0.4 kHz beträgt. Analysiert man die Aufspaltungsschwerpunkte, so erhält man die in Tab. 4-51 angegebenen chemischen Verschiebungen, deren Nummerierung analog zu den Aufspaltungen erfolgt. Der Aufspaltungsschwerpunkt σ_4 unterscheidet sich deutlich von allen anderen.

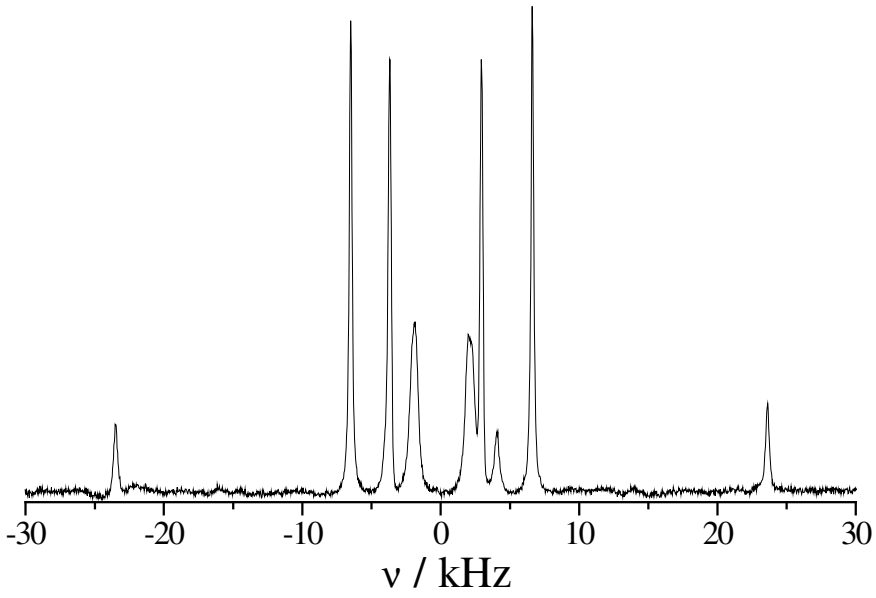


Abb. 4-41. ^{2}H-NMR-Spektrum von **T2a** in ZLI-1695 bei 27.4°C.

Tab. 4-51. Aufspaltungsschwerpunkte der Signale bei 27.4 °C.

σ_1/ ppm	σ_2/ ppm	σ_3/ ppm	σ_4/ ppm	σ_5/ ppm
0.75	1.00	2.99	-6.23	1.62

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-42 und Tab. 4-52 wiedergegeben. Bei **T2b** mißt man Quadrupolaufspaltungen, deren Temperaturabhängigkeit identisch zu $\Delta\nu_4$ von **T2a** ist.

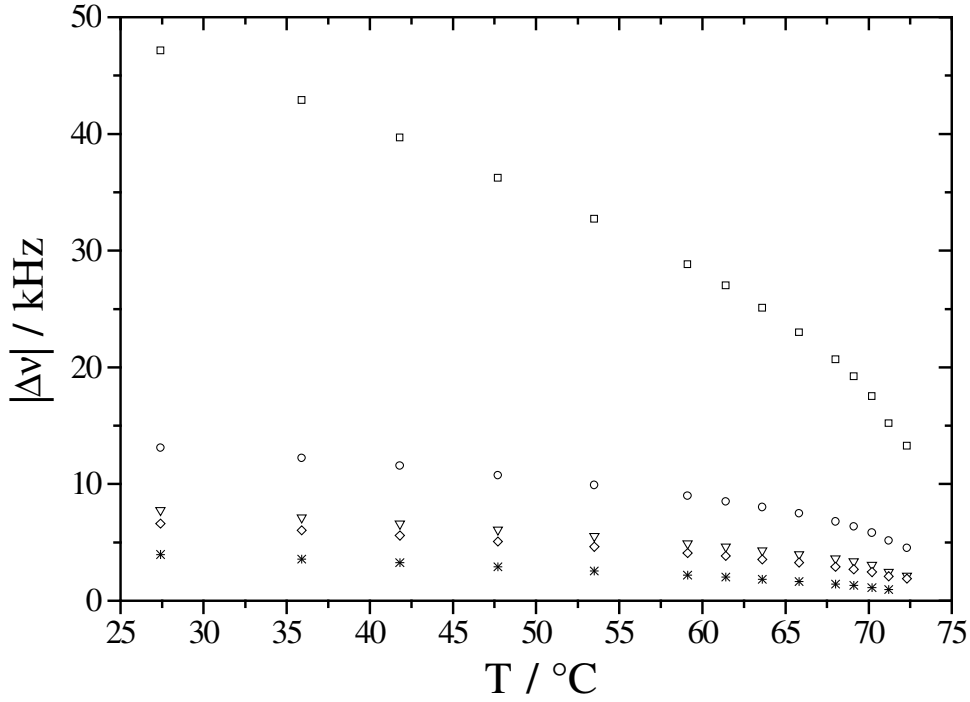


Abb. 4-42. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (◇), $\Delta\nu_5$ (✳) von **T2a** in ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

Tab. 4-52. Temperaturabhängigkeit der gemessenen Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) von **T2a** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 72.4 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz
72.3	0.9999	13.275	4.547	2.136	1.892	--
71.2	0.9967	15.228	5.158	2.472	2.106	0.962
70.2	0.9938	17.517	5.829	3.052	2.472	1.145
69.1	0.9906	19.257	6.378	3.357	2.716	1.312
68.0	0.9874	20.691	6.805	3.601	2.930	1.434
65.8	0.9810	23.010	7.477	3.967	3.265	1.648
63.6	0.9747	25.116	8.026	4.303	3.540	1.847
61.4	0.9683	27.039	8.514	4.639	3.845	2.030
59.1	0.9617	28.839	9.003	4.913	4.089	2.197
53.5	0.9454	32.715	9.918	5.524	4.639	2.564
47.7	0.9287	36.224	10.773	6.073	5.096	2.930
41.8	0.9116	39.673	11.566	6.592	5.585	3.266
35.9	0.8945	42.908	12.238	7.111	6.043	3.586
27.4	0.8699	47.150	13.123	7.752	6.622	3.983

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-43 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden. Zum Vergleich der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* werden die zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-53) auf die reduzierten Temperaturen (T^*) der ^{2}H-NMR-Messung umgerechnet. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

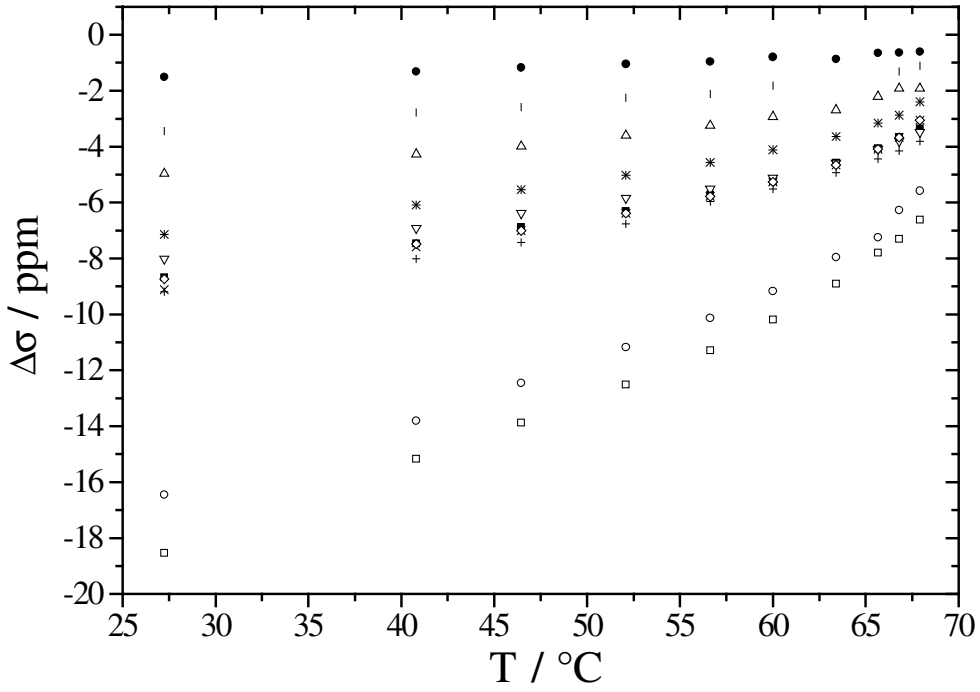


Abb. 4-43. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen von **T2** $\Delta\sigma_1$ (■, 16*****), $\Delta\sigma_2$ (○, 10), $\Delta\sigma_3$ (×, 19), $\Delta\sigma_4$ (□, 13), $\Delta\sigma_5$ (+, 17/21), $\Delta\sigma_6$ (✳, 12/14), $\Delta\sigma_7$ (▽, 18/20), $\Delta\sigma_8$ (◇, 11/15), $\Delta\sigma_9$ (|, 2), $\Delta\sigma_{10}$ (△, 6), $\Delta\sigma_{11}$ (●, 9). Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

*****) Die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kap. 3.2.4 entnommen werden.

Tab. 4-53. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **T2** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 72.4 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_4$/ ppm	$\Delta\sigma_3$/ ppm
68.0	0.9874	-8.378	-4.387
65.8	0.9810	-9.354	-4.874
63.6	0.9747	-10.141	-5.239
61.4	0.9683	-10.863	-5.575
59.1	0.9617	-11.554	-5.905
53.5	0.9454	-12.999	-6.614
47.7	0.9287	-14.342	-7.226
41.8	0.9116	-15.685	-7.828
35.9	0.8945	-17.116	-8.476

Tab. 4-54 und Abb. 4-44 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-54. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T2** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
67.9	0.9974	37.639	36.469	35.119
66.8	0.9941	41.600	40.240	37.910
65.7	0.9908	44.101	42.651	40.511
63.4	0.9841	47.753	46.203	43.973
60.0	0.9742	51.486	49.926	47.696
56.6	0.9643	54.339	52.879	50.549
52.1	0.9511	57.373	55.913	53.583
46.5	0.9346	60.278	58.928	56.688
40.8	0.9181	62.803	61.453	59.313
27.2	0.8784	68.405	67.235	65.205

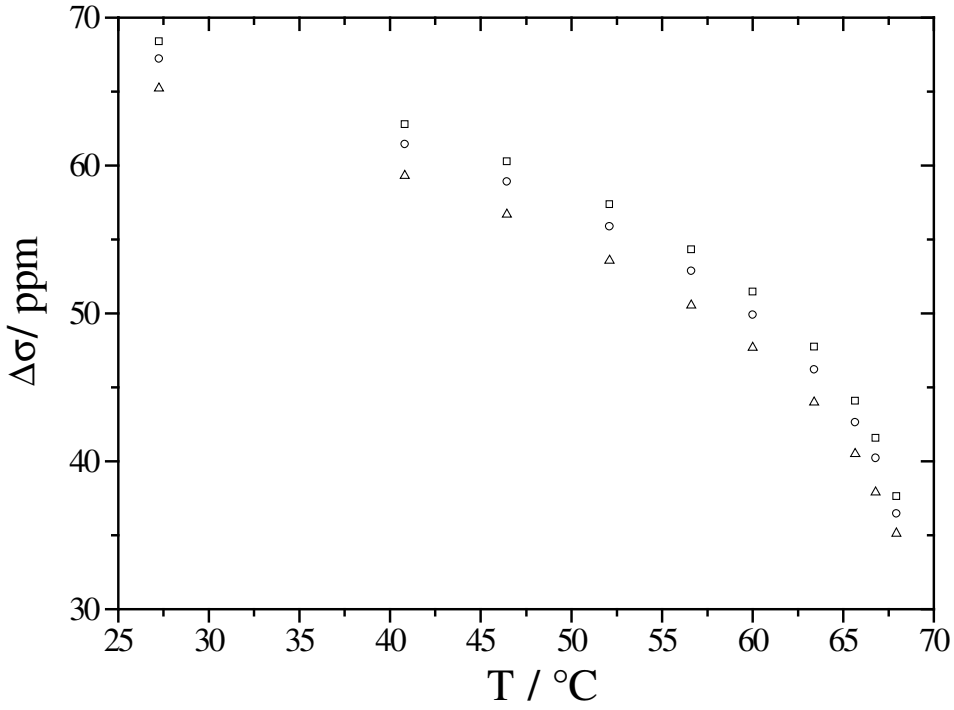


Abb. 4-44. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T2** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.4.2. 2,2-Diphenyl-α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T9**)

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-45 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **T2** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden. Zum besseren Vergleich der Verbindungen untereinander werden bei den zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-55) auch reduzierte Temperaturen angegeben. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

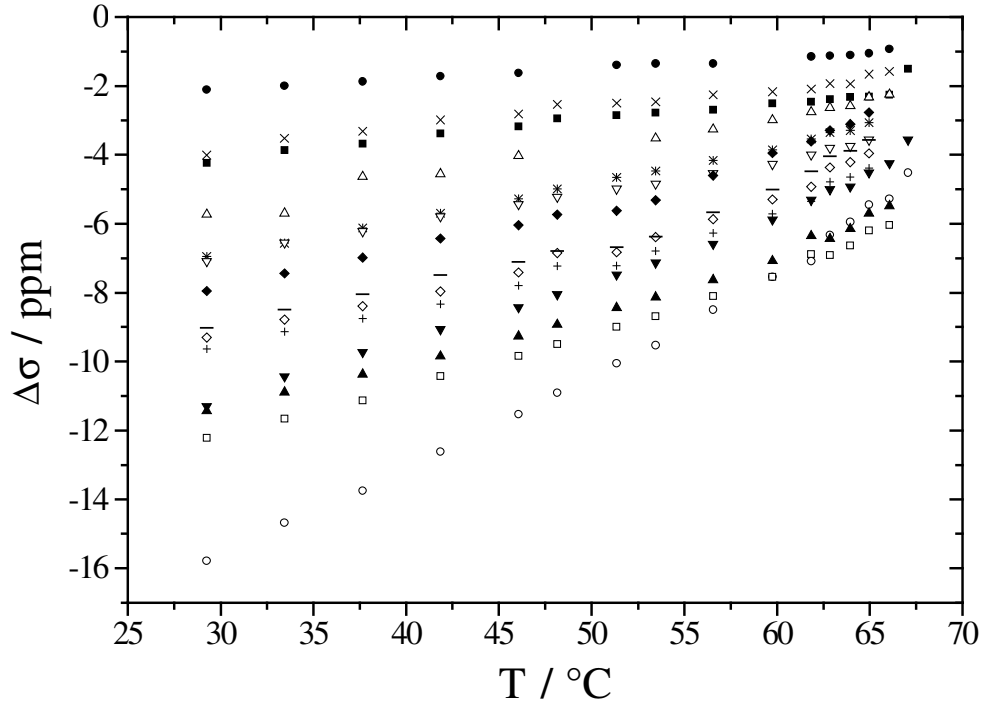


Abb. 4-45. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen von **T9** $\Delta\sigma_1$ (■, 16*****), $\Delta\sigma_2$ (○, 10), $\Delta\sigma_3$ (×, 19), $\Delta\sigma_4$ (□, 13), $\Delta\sigma_5$ (+, 17/21), $\Delta\sigma_6$ (✳, 12/14), $\Delta\sigma_7$ (▽, 18/20), $\Delta\sigma_8$ (◇, 11/15), $\Delta\sigma_9$ (△, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (●, 9), $\Delta\sigma_{11}$ (▼, 40), $\Delta\sigma_{12}$ (▲, 43), $\Delta\sigma_{13}$ (–, 42/44), $\Delta\sigma_{14}$ (◆, 41/45). Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

*****) Die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kap. 3.2.4 entnommen werden.

Tab. 4-55. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **T9** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 69.8 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_3$/ ppm	$\Delta\sigma_4$/ ppm
59.8	0.9708	-2.170	-7.540
56.6	0.9615	-2.255	-8.095
53.5	0.9525	-2.460	-8.690
51.4	0.9463	-2.490	-9.000
48.2	0.9370	-2.535	-9.495
46.1	0.9309	-2.815	-9.835
41.9	0.9186	-2.985	-10.425
37.7	0.9064	-3.315	-11.135
33.5	0.8941	-3.515	-11.665
29.3	0.8819	-4.005	-12.215

Tab. 4-56 und Abb. 4-46 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-56. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T9** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
65.0	0.9860	37.833	36.493	34.293
64.0	0.9831	40.232	39.012	36.682
62.9	0.9799	42.051	40.481	37.451
61.9	0.9770	44.120	42.400	39.410
59.8	0.9708	47.158	45.318	42.368
56.6	0.9615	49.815	47.985	45.775
53.5	0.9525	52.322	50.912	48.682
51.4	0.9463	53.980	52.380	50.080
48.2	0.9370	55.927	54.547	52.187
46.1	0.9309	56.875	55.725	53.305
41.9	0.9186	59.191	57.801	55.531
37.7	0.9064	61.057	59.717	57.637
33.5	0.8941	62.903	61.563	59.073
29.3	0.8819	64.189	63.119	60.849

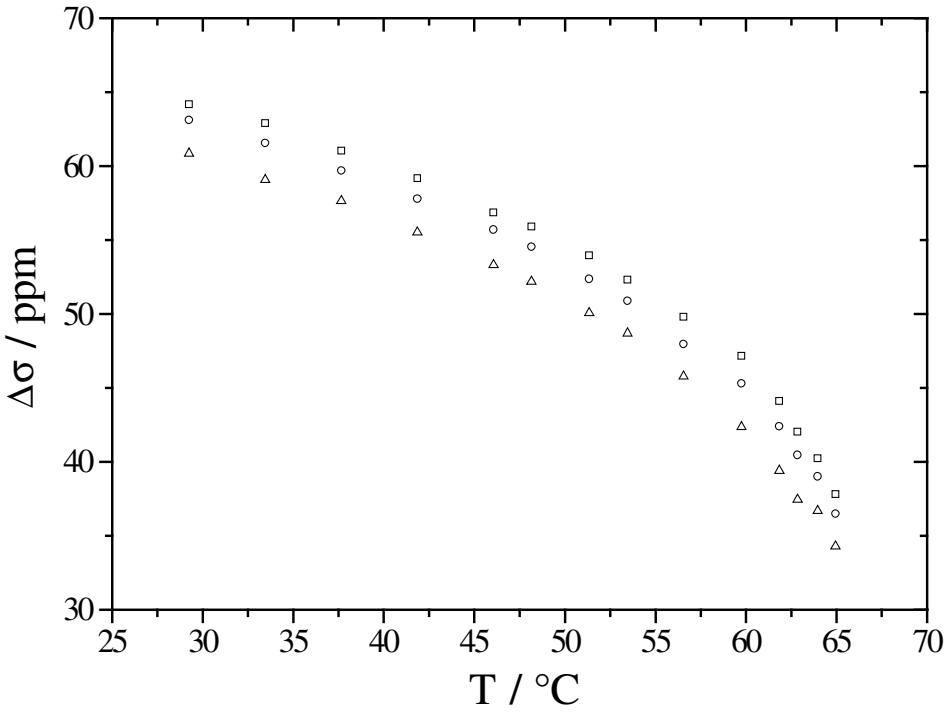


Abb. 4-46. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T9** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.4.3. 2,2-(9,9-Fluorenyliden-α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T13**)

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-47 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **T2** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden. Zum besseren Vergleich der Verbindungen untereinander werden bei den zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-57) auch reduzierte Temperaturen angegeben. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

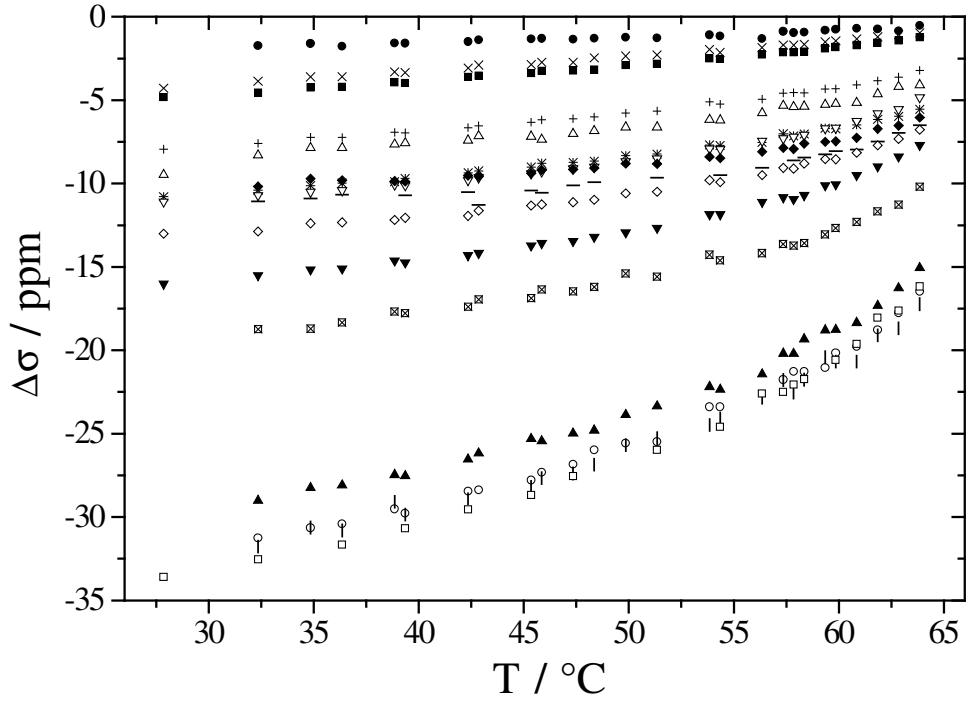


Abb. 4-47. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen von **T13** $\Delta\sigma_1$ (■, 16*****), $\Delta\sigma_2$ (○, 10), $\Delta\sigma_3$ (×, 19), $\Delta\sigma_4$ (□, 13), $\Delta\sigma_5$ (+, 17/21), $\Delta\sigma_6$ (✳, 12/14), $\Delta\sigma_7$ (▽, 18/20), $\Delta\sigma_8$ (◇, 11/15), $\Delta\sigma_9$ (△, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (●, 9), $\Delta\sigma_{11}$ (▼, 35), $\Delta\sigma_{12}$ (▲, 36), $\Delta\sigma_{13}$ (–, 40), $\Delta\sigma_{14}$ (◆, 37), $\Delta\sigma_{15}$ (|, 39), $\Delta\sigma_{16}$ (⊠, 38). Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

*****) Die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kap. 3.2.4 entnommen werden.

Tab. 4-57. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **T13** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 69.6 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_3$	$\Delta\sigma_4$
69.1	0.9983	-0.960	-16.180
67.9	0.9950	-1.070	-17.630
64.5	0.9851	-1.440	-20.590
62.8	0.9801	-1.655	-21.725
58.3	0.9669	-2.145	-24.585
54.9	0.9570	-2.295	-25.975
50.4	0.9439	-2.725	-27.555
48.2	0.9373	-2.865	-28.675
44.8	0.9274	-3.075	-29.545
41.4	0.9175	-3.335	-30.685
38.0	0.9076	-3.585	-31.655
33.5	0.8944	-3.855	-32.545

Tab. 4-58 und Abb. 4-48 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-58. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T13** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
69.1	0.9983	38.980	37.650	35.660
67.9	0.9950	41.360	40.520	38.530
66.8	0.9917	43.580	42.450	39.950
65.7	0.9884	46.110	44.310	42.090
64.5	0.9851	47.540	46.080	43.850
64.0	0.9834	47.775	46.525	44.255
62.8	0.9801	--	48.215	--
62.3	0.9785	50.400	48.830	--
61.7	0.9768	50.285	48.935	46.535
60.6	0.9735	51.675	49.875	47.875
58.3	0.9669	53.555	51.925	49.795
57.8	0.9653	53.570	52.060	49.770
54.9	0.9570	55.945	54.635	52.325
53.2	0.9521	56.970	55.530	53.370
51.5	0.9472	58.175	56.715	54.415
50.4	0.9439	58.675	57.225	54.995
48.7	0.9389	59.720	58.260	56.050
48.2	0.9373	60.005	58.575	56.395
45.3	0.9290	61.420	60.040	57.830
44.8	0.9274	61.625	60.265	58.065
41.4	0.9175	63.065	61.725	59.595
40.8	0.9158	63.430	62.070	59.960
38.0	0.9076	64.485	63.125	61.025
36.3	0.9027	65.250	63.940	61.840
33.5	0.8944	66.125	64.855	62.765
28.4	0.8800	67.520	66.430	64.400

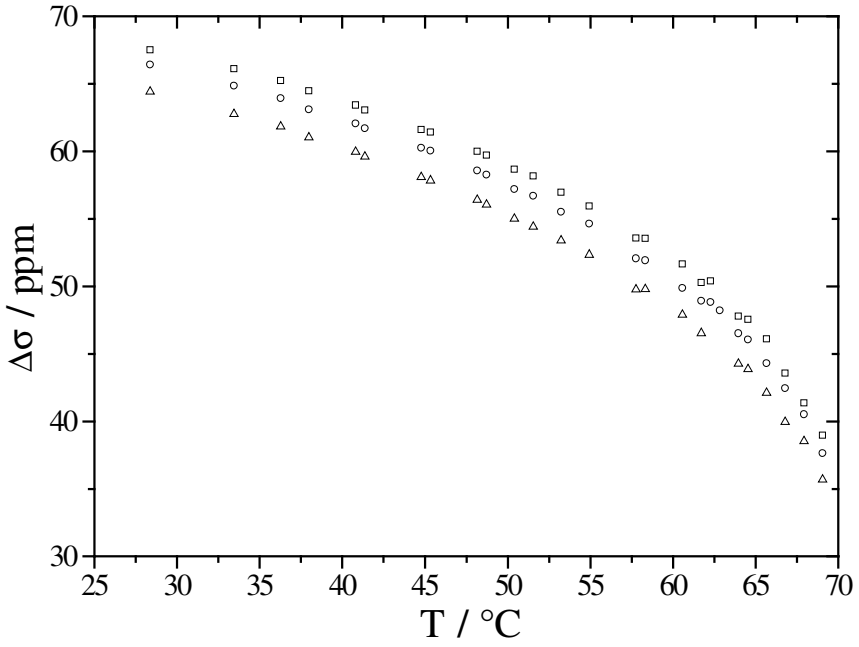


Abb. 4-48. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T13** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.4.4. α,α,α',α'-tetraphenyl-1,3,5-trioxepan-6,7-dimethanol (**T43**)

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-49 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **T2** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden. Zum besseren Vergleich der Verbindungen untereinander werden bei den zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-59) auch reduzierte Temperaturen angegeben. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

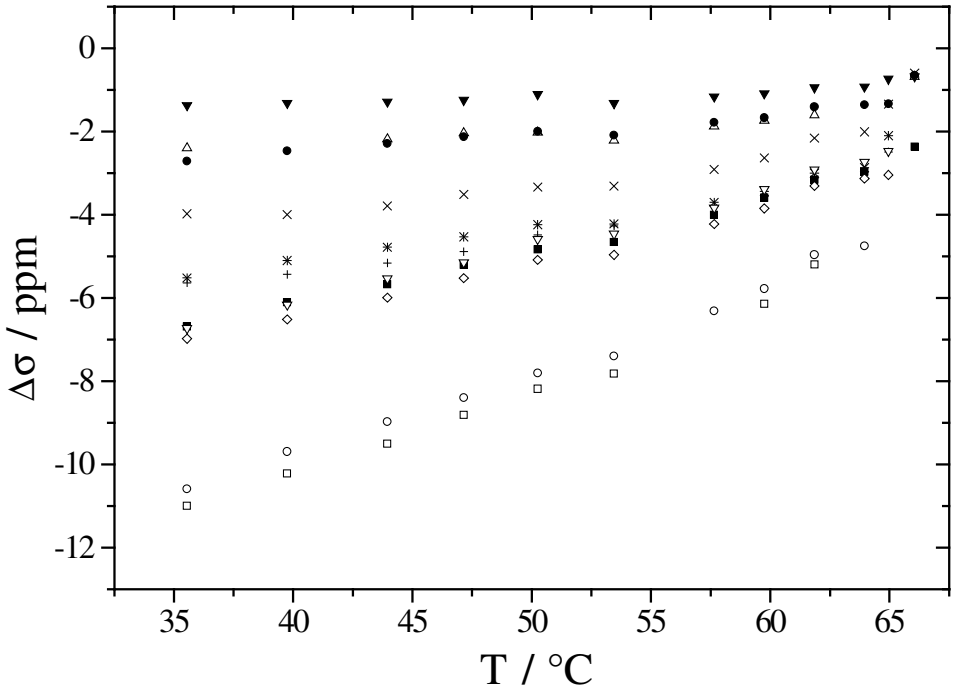


Abb. 4-49. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen von **T43** $\Delta\sigma_1$ (■, 16*****), $\Delta\sigma_2$ (○, 10), $\Delta\sigma_3$ (×, 19), $\Delta\sigma_4$ (□, 13), $\Delta\sigma_5$ (+, 17/21), $\Delta\sigma_6$ (✳, 12/14), $\Delta\sigma_7$ (▽, 18/20), $\Delta\sigma_8$ (◇, 11/15), $\Delta\sigma_9$ (△, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (●, 9), $\Delta\sigma_{11}$ (▼, 5). Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

*****) Die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kap. 3.2.4 entnommen werden.

Tab. 4-59. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **T43** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 67.7°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_4$/ ppm	$\Delta\sigma_3$/ ppm
61.9	0.9830	-5.199	-2.159
59.8	0.9768	-6.141	-2.631
53.5	0.9583	-7.817	-3.307
50.3	0.9489	-8.185	-3.335
47.2	0.9399	-8.813	-3.513
44.0	0.9305	-9.500	-3.790
39.8	0.9183	-10.214	-3.994
35.6	0.9058	-10.998	-3.978

Tab. 4-60 und Abb. 4-50 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-60. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T43** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
61.9	0.9830	37.840	36.440	34.720
59.8	0.9768	42.566	41.256	39.056
57.7	0.9707	45.912	44.322	41.992
53.5	0.9583	50.344	48.784	46.384
50.3	0.9489	53.147	51.587	49.217
47.2	0.9399	55.411	53.751	51.381
44.0	0.9305	57.155	55.885	53.395
39.8	0.9181	59.577	58.007	55.807
35.6	0.9058	61.579	60.179	57.969

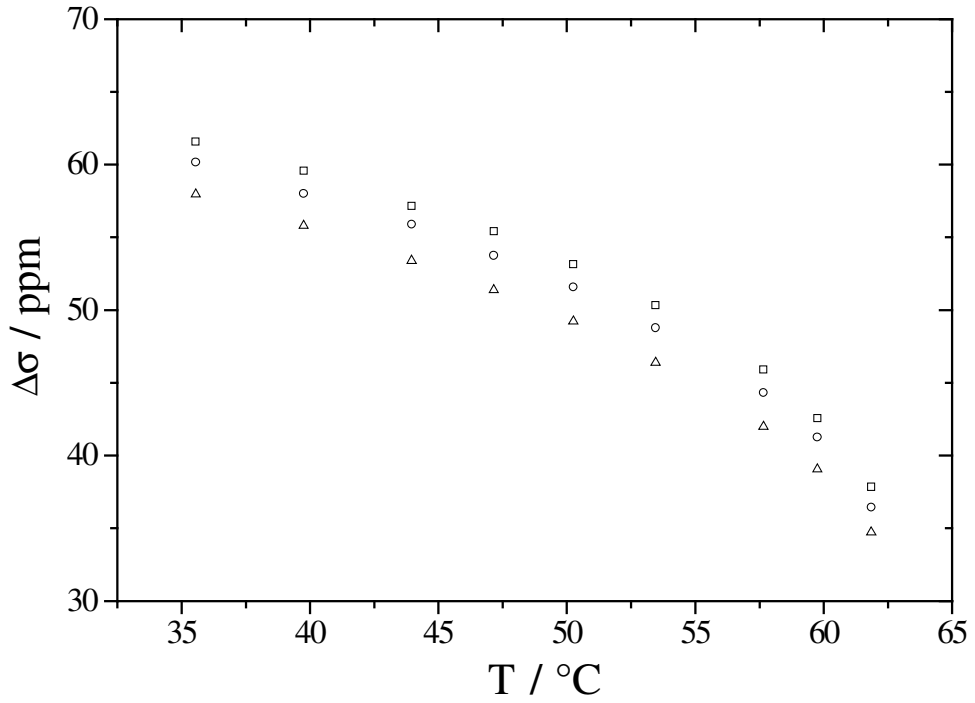


Abb. 4-50. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T43** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.4.5. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-di(9,9-fluorenyliden)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T45**)

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-51 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **T2** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden. Zum besseren Vergleich der Verbindungen untereinander werden bei den zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-61) auch reduzierte Temperaturen angegeben. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

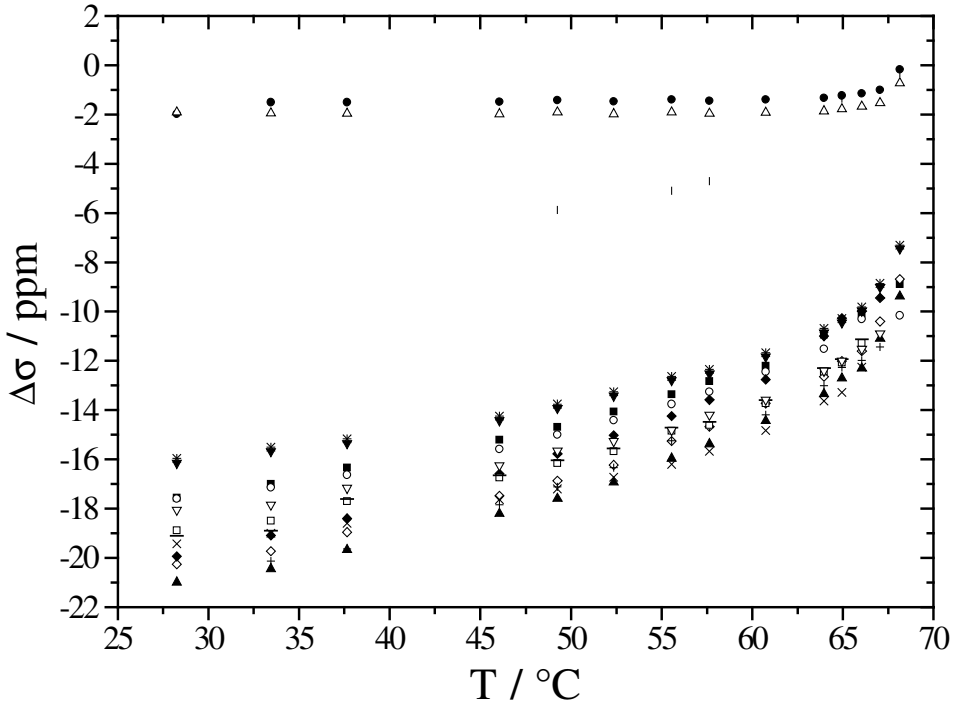


Abb. 4-51. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen von **T45** $\Delta\sigma_1$ (■, 16*), $\Delta\sigma_2$ (○, 10), $\Delta\sigma_3$ (×, 19), $\Delta\sigma_4$ (□, 13), $\Delta\sigma_5$ (+, 17), $\Delta\sigma_6$ (✳, 12), $\Delta\sigma_7$ (▽, 18), $\Delta\sigma_8$ (◇, 11), $\Delta\sigma_9$ (△, 6), $\Delta\sigma_{10}$ (●, 9), $\Delta\sigma_{11}$ (▼, 20), $\Delta\sigma_{12}$ (▲, 21), $\Delta\sigma_{13}$ (–, 14), $\Delta\sigma_{14}$ (◆, 15), $\Delta\sigma_{15}$ (|, 2). Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

*) Die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kap. 3.2.4 entnommen werden.

Tab. 4-61. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **T45** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 68.7°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_7$/ ppm	$\Delta\sigma_6$/ ppm	$\Delta\sigma_{13}$/ ppm	$\Delta\sigma_{11}$/ ppm
66.1	0.9924	-11.530	-9.810	-11.134	-9.976
65.0	0.9892	-12.005	-10.285	-11.928	-10.452
64.0	0.9863	-12.410	-10.690	-12.302	-10.858
60.8	0.9769	-13.585	-11.665	-13.594	-11.836
57.7	0.9678	-14.200	-12.350	-14.476	-12.524
55.6	0.9617	-14.830	-12.630	-14.714	-12.806
52.4	0.9523	-15.265	-13.255	-15.556	-13.434
49.3	0.9432	-15.660	-13.750	-16.048	-13.932
46.1	0.9339	-16.255	-14.245	-16.640	-14.430
37.7	0.9093	-17.175	-15.165	-17.612	-15.358
33.5	0.8970	-17.855	-15.495	-18.898	-15.692
28.3	0.8818	-18.060	-15.950	-19.098	-16.152

Tab. 4-62 und Abb. 4-52 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-62. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T45** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
68.2	0.9985	33.706	32.526	30.586
67.1	0.9953	36.165	34.735	33.325
66.1	0.9924	39.774	38.754	35.874
65.0	0.9892	42.163	40.663	38.593
64.0	0.9863	43.472	42.322	40.062
60.8	0.9769	47.179	45.919	43.379
57.7	0.9678	50.876	49.406	46.826
55.6	0.9617	52.794	51.134	48.894
52.4	0.9523	54.831	53.391	51.161
49.3	0.9432	56.708	55.308	53.038

Tab. 4-62. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
46.1	0.9339	58.335	56.965	54.795
37.7	0.9093	62.067	60.727	58.587
33.5	0.8970	63.623	62.353	60.243
28.3	0.8818	65.308	64.158	62.088

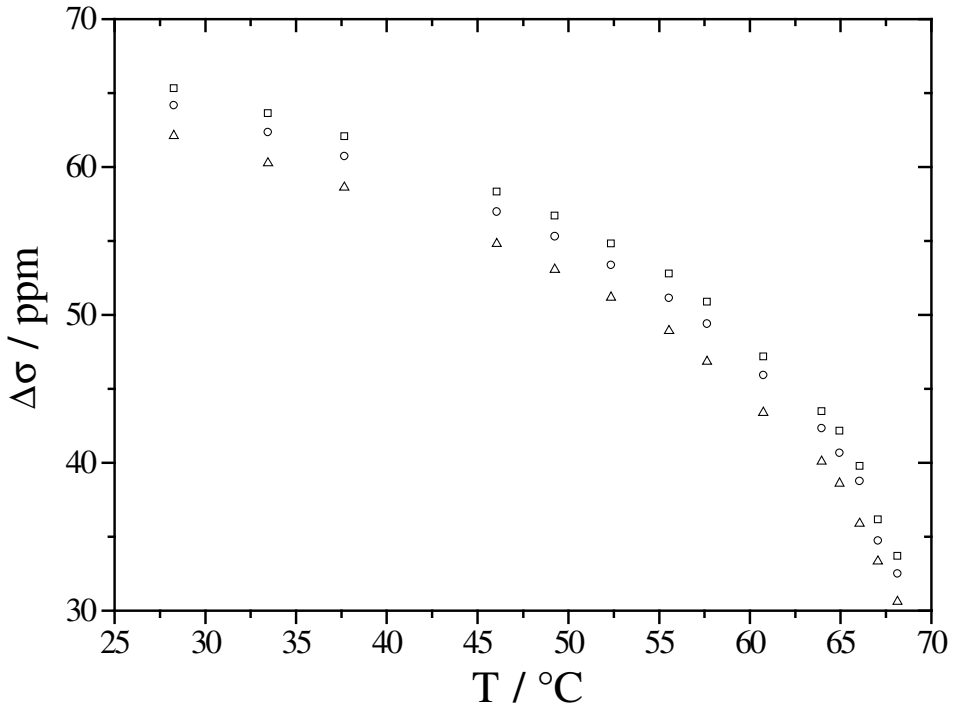


Abb. 4-52. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T45** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.4.6. 9,9-Dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetraphenyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan (**T46**)

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Abb. 4-53 gezeigten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$). Die Signale zeigen analog zu **T2** eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein negatives Vorzeichen. Die Nummerierung der nicht

symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden. Zum besseren Vergleich der Verbindungen untereinander werden bei den zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) (Tab. 4-63) auch reduzierte Temperaturen angegeben. Aufgrund der mehr oder minder guten Übertragbarkeit der Abschirmungstensoren bzw. aufgrund spektroskopischer Aspekte wie z.B. Linienüberlagerungen wird nur ein Teil der Verschiebungsdifferenzen zur Auswertung verwendet.

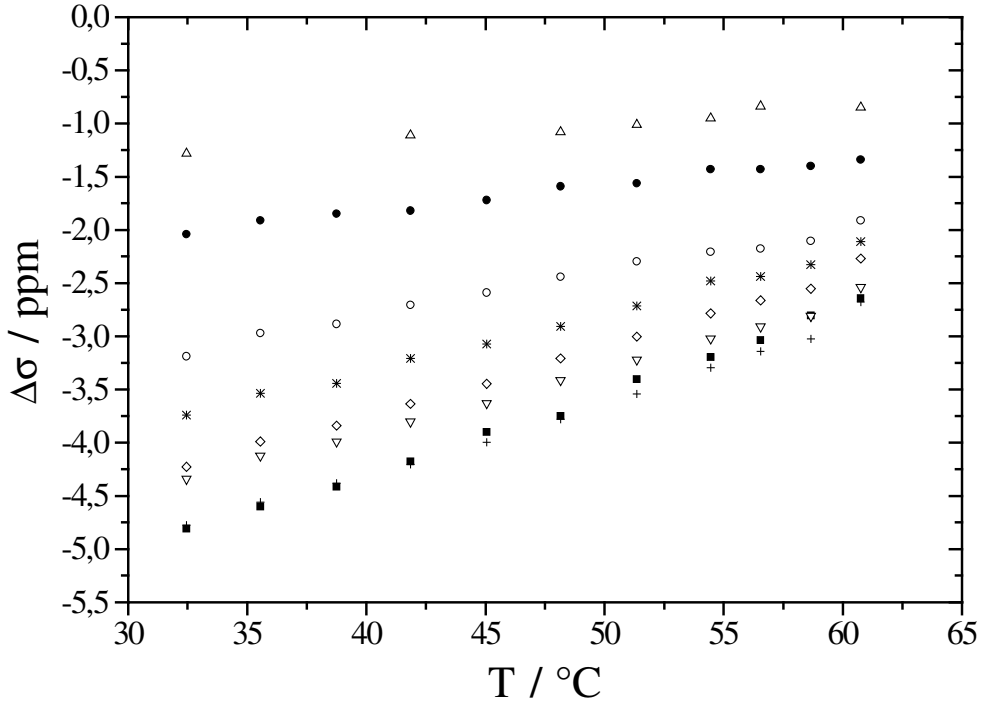


Abb. 4-53. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen von **T46** $\Delta\sigma_1$ (■, 16*****), $\Delta\sigma_2$ (○, 10), $\Delta\sigma_3$ (+, 17/21), $\Delta\sigma_4$ (✳, 12/14), $\Delta\sigma_5$ (▽, 18/20), $\Delta\sigma_6$ (◇, 13, 19, 11/15), $\Delta\sigma_7$ (△, 6), $\Delta\sigma_8$ (●, 9). Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

*****) Die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kap. 3.2.4 entnommen werden.

Tab. 4-63. Temperaturabhängigkeit der zur Auswertung herangezogenen Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) von **T46** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 66.6°C.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_6$/ ppm
60.8	0.9829	-2.641	-1.911	-2.270
58.7	0.9767	-2.803	-2.103	-2.552
56.6	0.9706	-3.035	-2.175	-2.663

Tab. 4-63. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm	$\Delta\sigma_2$/ ppm	$\Delta\sigma_6$/ ppm
54.5	0.9644	-3.196	-2.206	-2.785
51.4	0.9553	-3.404	-2.294	-3.002
48.2	0.9458	-3.751	-2.441	-3.209
45.1	0.9367	-3.899	-2.589	-3.447
41.9	0.9273	-4.176	-2.706	-3.634
38.8	0.9182	-4.414	-2.884	-3.841
35.6	0.9087	-4.601	-2.971	-3.988
32.5	0.8996	-4.809	-3.189	-4.226

Tab. 4-64 und Abb. 4-54 enthalten die Daten, die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden.

Tab. 4-64. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T46** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2), (3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
65.0	0.9953	36.620	35.180	33.040
64.0	0.9924	38.250	36.620	35.340
62.9	0.9891	40.200	38.410	37.260
61.9	0.9862	42.170	40.510	38.730
60.8	0.9829	43.420	41.580	39.540
58.7	0.9767	45.940	44.010	42.110
56.6	0.9706	47.840	46.410	44.510
54.5	0.9644	50.030	48.820	46.640
51.4	0.9553	53.060	51.370	49.170
48.2	0.9458	55.090	53.570	51.270
45.1	0.9367	57.020	55.460	53.220
41.9	0.9273	58.520	57.150	54.820
38.8	0.9182	60.120	58.620	56.380
35.6	0.9087	61.400	59.990	57.790
32.5	0.8996	62.610	61.270	59.100

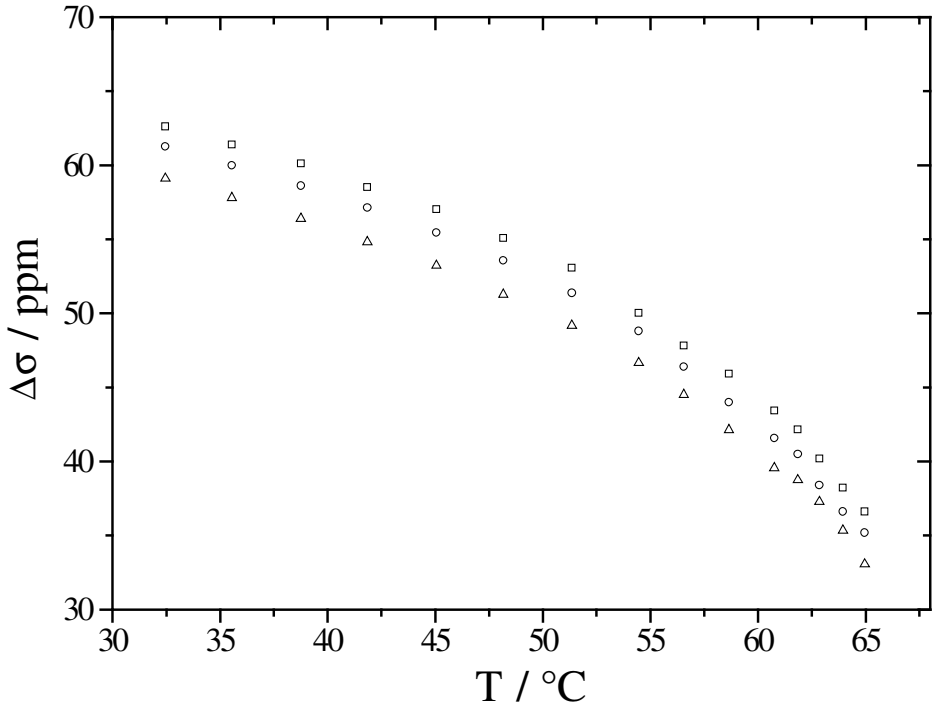


Abb. 4-54. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T46** in ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

4.4.7. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-tetra(naphth-2-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T3**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-55 und 4-56) von **T3a** enthält sechs Signalgruppen mit dem Intensitätsverhältnis $1:2:(8+2+1):(8+2+1):2:1$. Im Gegensatz zu dem Spektrum bei Raumtemperatur sind bei 59.1°C noch alle Aufspaltungen aufgelöst.

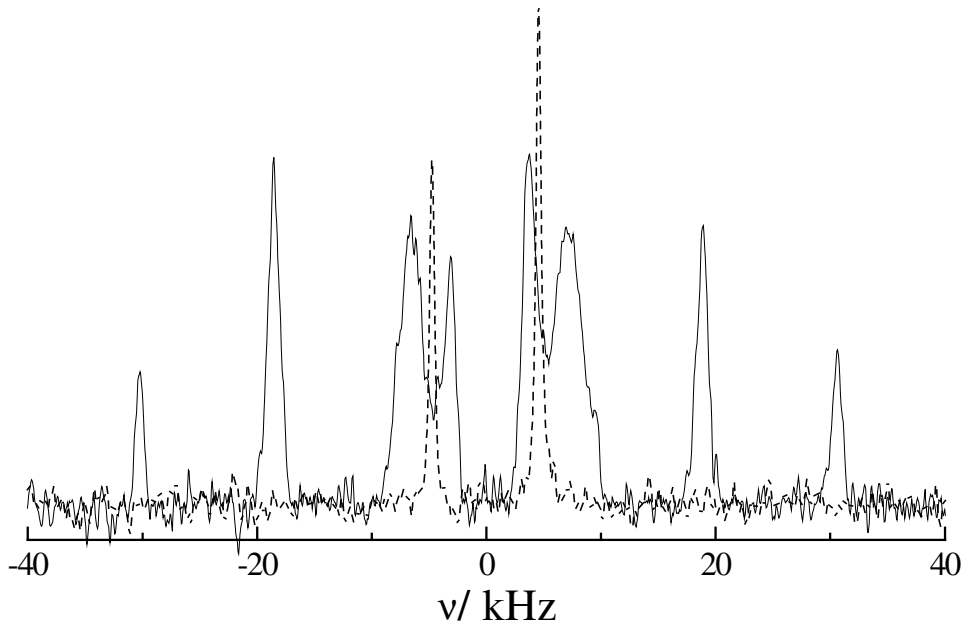


Abb. 4-55. ^{2}H-NMR-Spektrum von **T3a** (—) und **T3b** (----) in ZLI-1695 bei 27.4°C.

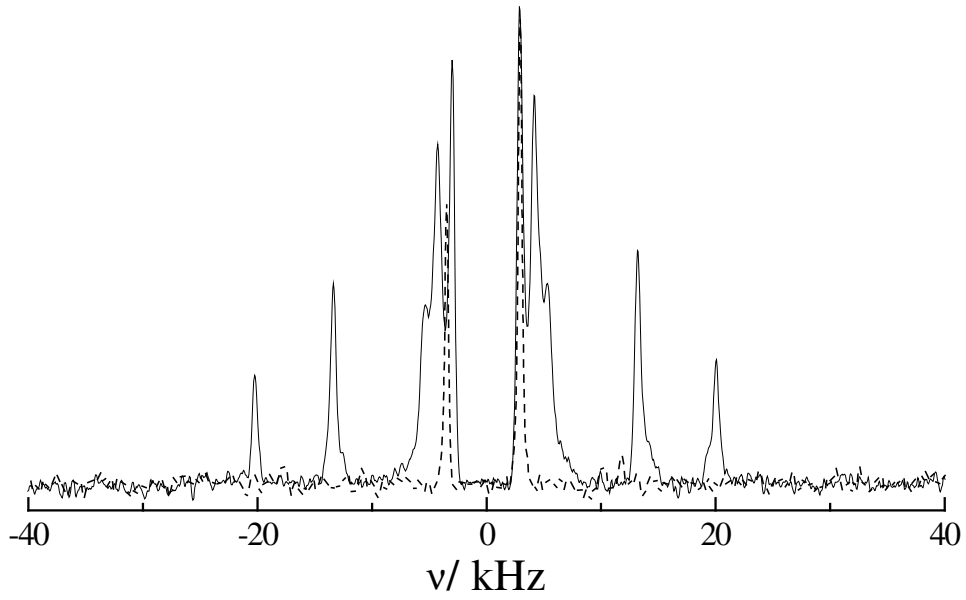


Abb. 4-56. ^{2}H-NMR-Spektrum von **T3a** (—) und **T3b** (----) in ZLI-1695 bei 59.1°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen ($\Delta\nu$) ist in Abb. 4-57 und Tab. 4-65 wiedergegeben.

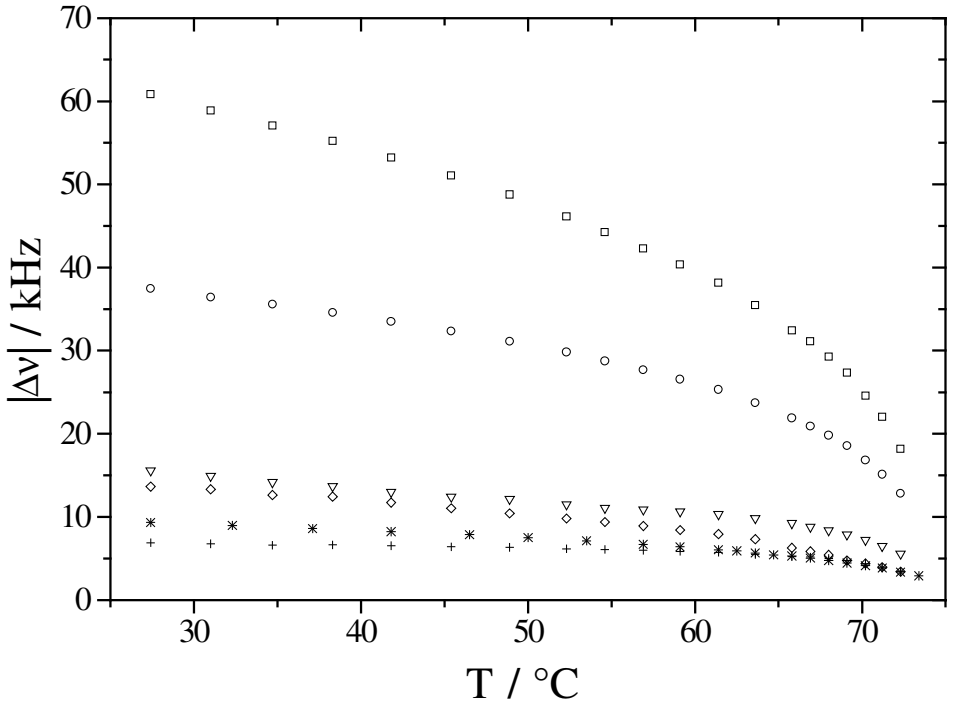


Abb. 4-57. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (◇) und $\Delta\nu_6$ (+) von **T3a** und $\Delta\nu_5$ (✳) von **T3b** in ZLI-1695.

Tab. 4-65. Temperaturabhängigkeit der gemessenen Aufspaltungen ($\Delta\nu$) von **T3a** und **T3b** in ZLI-1695, wobei die gemessenen Aufspaltungen von **T3b** auf die reduzierten Temperaturen (T^*) von **T3a** umgerechnet sind. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 73.4 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz	$\Delta\nu_6$/ kHz
72.3	0.9970	18.189	12.817	5.554	3.418	3.274	3.418
71.2	0.9938	22.034	15.137	6.470	3.967	3.768	3.967
70.2	0.9909	24.597	16.846	7.202	4.395	4.092	4.395
69.1	0.9877	27.344	18.555	7.874	4.761	4.401	4.761
68.0	0.9846	29.297	19.836	8.362	5.432	4.706	5.005
66.9	0.9814	31.128	20.935	8.789	5.859	5.016	5.188
65.8	0.9782	32.410	21.912	9.216	6.287	5.276	5.249
63.6	0.9719	35.461	23.743	9.827	7.324	5.633	5.493
61.4	0.9655	38.147	25.330	10.315	7.935	6.019	5.737
59.1	0.9589	40.344	26.550	10.620	8.423	6.381	5.859
56.9	0.9525	42.297	27.710	10.864	8.911	6.688	5.981
54.6	0.9459	44.251	28.748	11.047	9.399	6.987	6.104
52.3	0.9393	46.143	29.846	11.475	9.827	7.255	6.165
48.9	0.9294	48.767	31.128	12.146	10.437	7.603	6.348

Tab. 4-65. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz	$\Delta\nu_6$/ kHz
45.4	0.9193	51.086	32.349	12.390	11.047	7.957	6.409
41.8	0.9090	53.223	33.508	13.001	11.719	8.226	6.531
38.3	0.8989	55.237	34.607	13.672	12.451	8.497	6.653
34.7	0.8885	57.068	35.584	14.160	12.634	8.776	6.592
31.0	0.8778	58.899	36.438	14.893	13.336	9.057	6.775
27.4	0.8674	60.852	37.476	15.565	13.641	9.325	6.897

4.4.8. 2,2-Dimethyl-α,α,α',α'-tetra(naphth-1-yl)-1,3-dioxolan-1,4-dimethanol (**T8**)

Abb. 4-58 zeigt das ^{2}H-NMR-Spektrum von **T8a**. Wie bereits aus ^{1}H-NMR-Untersuchungen bekannt [65], ist aus sterischen Gründen die freie Beweglichkeit der Naphthylgruppen eingeschränkt, wodurch Rotamere vorliegen, was zu einer Verbreiterung der Signale der Naphthylgruppen führt. Für die Methylgruppen, deren Beweglichkeit nicht eingeschränkt ist, erhält man scharfe Signale (gekennzeichnet durch die beiden Pfeile in Abb. 4-58). Gemäß Abb. 4-58 besitzen die Methylgruppen eine kleine Aufspaltung. Eine Bestimmung des Ordnungstensors ist bei dieser Verbindung nicht möglich.

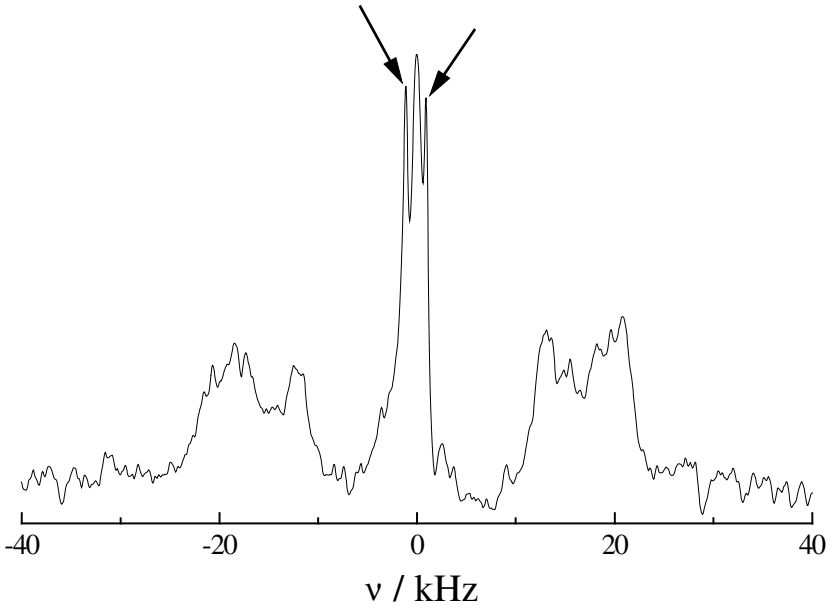


Abb. 4-58. ^{2}H-NMR-Spektrum von **T8a** in ZLI-1695 bei 27.5°C. Das Signal bei ≈ 0 kHz ist auf Verunreinigungen des Flüssigkristalls zurückzuführen.

4.4.9. 9,9-Dimethyl-4,4-dimethyl-2,2,6,6-tetra-2-naphthyl-3,5,8,10-tetraoxa-4-silabicyclo [5.3.0]-decan (**T4**)

Das ^{2}H-NMR-Spektrum (Abb. 4-59 und 4-60) von **T4a** enthält neun Signalgruppen mit dem Intensitätsverhältnis $2:2:1:1:(4+4+4+4):1:1:2:2$. Im Gegensatz zu dem Spektrum bei Raumtemperatur sind bei 45.4°C noch alle Aufspaltungen aufgelöst; das Integralverhältnis ist jedoch bei 54.6 °C bestimmt worden, da die Auflösung bei dieser Temperatur optimal war.

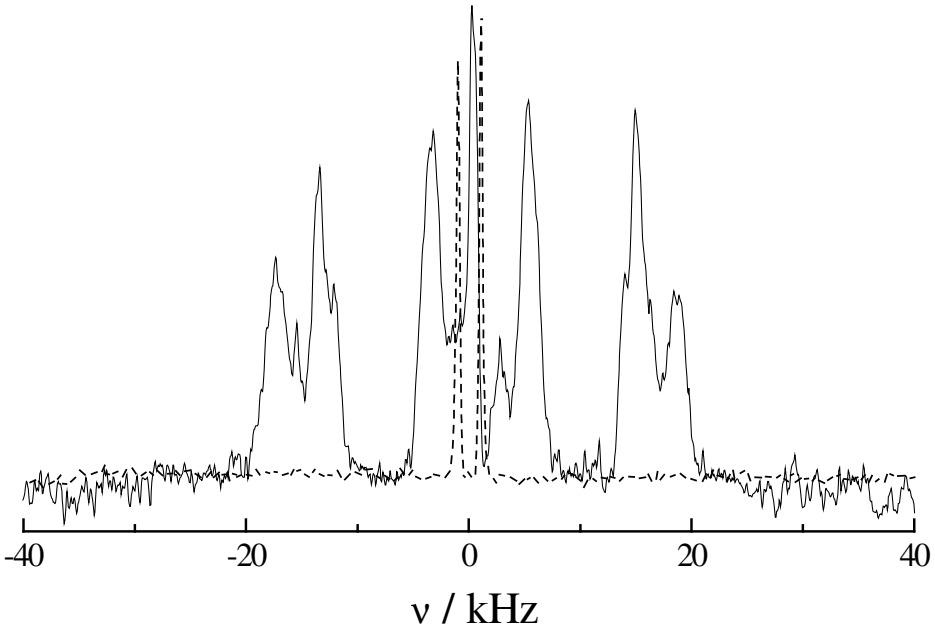


Abb. 4-59. ^{2}H-NMR-Spektrum von **T4a** (—) und **T4b** (---) in ZLI-1695 bei 27.4°C.

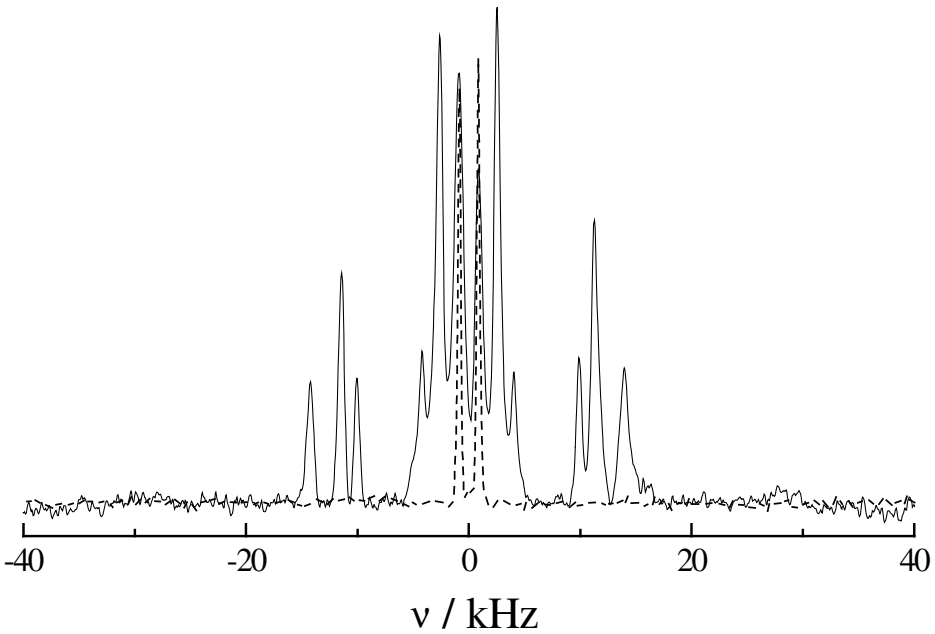


Abb. 4-60. ^{2}H-NMR-Spektrum von **T4a** (—) und **T4b** (---) in ZLI-1695 bei 45.4°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen (Δν) ist in Abb. 4-61 und Tab. 4-66 wiedergegeben.

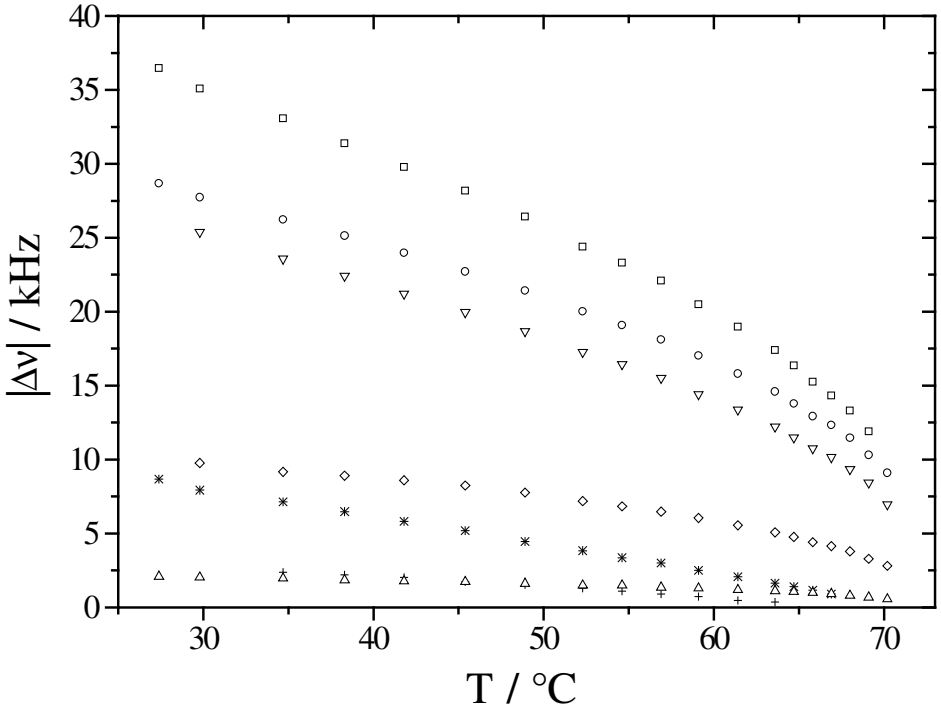


Abb. 4-61. Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen $\Delta\nu_1$ (□), $\Delta\nu_2$ (○), $\Delta\nu_3$ (▽), $\Delta\nu_4$ (◇), $\Delta\nu_5$ (✳) und $\Delta\nu_6$ (+) von **T4a** und $\Delta\nu_7$ (△) von **T4b** in ZLI-1695. Scheinbar fehlende Punkte entsprechen nicht aufgelösten Signalen.

Tab. 4-66. Temperaturabhängigkeit der gemessenen Aufspaltungen (Δν) von **T4a** und **T4b** in ZLI-1695. Der Phasenübergang (T_c) isotrop/ nematisch liegt bei 71.0 °C.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz	$\Delta\nu_6$/ kHz	$\Delta\nu_7$/ kHz
70.2	0.9977	-	9.094	6.958	2.808	-	-	0.549
69.1	0.9945	11.902	10.315	8.423	3.296	-	-	0.671
68.0	0.9913	13.306	11.475	9.338	3.784	-	-	0.794
66.9	0.9881	14.343	12.329	10.132	4.150	0.916	-	0.916
65.8	0.9849	15.259	12.94	10.742	4.395	1.160	-	0.977
64.7	0.9817	16.357	13.794	11.475	4.761	1.404	-	1.038
63.6	0.9785	17.395	14.587	12.207	5.066	1.648	0.366	1.099
61.4	0.9721	18.982	15.808	13.367	5.554	2.075	0.488	1.160
59.1	0.9654	20.508	17.029	14.404	6.043	2.502	0.732	1.282
56.9	0.9590	22.095	18.127	15.503	6.470	2.991	0.916	1.343
54.6	0.9524	23.315	19.104	16.419	6.836	3.357	1.099	1.465

Tab. 4-66. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	$\Delta\nu_1$/ kHz	$\Delta\nu_2$/ kHz	$\Delta\nu_3$/ kHz	$\Delta\nu_4$/ kHz	$\Delta\nu_5$/ kHz	$\Delta\nu_6$/ kHz	$\Delta\nu_7$/ kHz
52.3	0.9457	24.414	20.020	17.273	7.202	3.845	1.282	1.465
48.9	0.9358	26.428	21.423	18.677	7.752	4.456	1.526	1.587
45.4	0.9256	28.198	22.705	19.959	8.240	5.188	1.709	1.709
41.8	0.9152	29.785	23.987	21.179	8.606	5.798	2.014	1.770
38.3	0.9050	31.372	25.147	22.400	8.911	6.470	2.197	1.831
34.7	0.8945	33.081	26.245	23.560	9.155	7.141	2.380	1.953
29.8	0.8803	35.095	27.741	25.391	9.766	7.935	-	2.023
27.4	0.8733	36.469	28.687	-	-	8.667	-	2.075

4.5. ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten der Wirtssubstanz ZLI-1695 ohne Dotierstoff

Aus den isotropen und anisotropen ^{13}C-NMR-Spektren resultieren die in Tab. 4-67 und Abb. 4-62 gezeigten Temperaturabhängigkeiten der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma = \sigma_{aniso} - \sigma_{iso}$) des ^{13}C-Kerns der Cyanogruppe der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 (s. Kap. 3.3), die zur Bestimmung der Wirtsordnung verwendet werden. Die Signale zeigen aufgrund der Lage der Hauptachsen des Abschirmungstensors und der diamagnetischen Suszeptibilität ($\Delta\chi$) der flüssigkristallinen Phase eine Hochfeldverschiebung, d.h. $\Delta\sigma$ hat ein positives Vorzeichen. Zum besseren Vergleich der Wirtsordnungen mit und ohne Dotierstoff werden auch die reduzierten Temperaturen angegeben. Die Verschiebungsdifferenzen der aliphatischen ^{13}C-Kerne der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 sind nicht zur Bestimmung der Wirtsordnung geeignet, da die Linien z.T. nicht gut aufgelöst sind, und die Verschiebungsdifferenzen sehr klein sind bzw. ihre Temperaturabhängigkeit durch intramolekulare Bewegungen beeinflußt wird.

Tab. 4-67. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	$\Delta\sigma_1$/ ppm (1)	$\Delta\sigma_2$/ ppm (2),(3)	$\Delta\sigma_3$/ ppm (4)
72.4	0.9986	37.350	35.980	33.550
67.1	0.9832	48.110	46.640	44.410
61.9	0.9682	53.220	51.790	49.680
56.6	0.9529	56.730	55.300	53.190
51.4	0.9379	59.160	57.950	55.900
46.1	0.9225	61.520	60.310	58.200
40.9	0.9075	63.420	62.160	60.410
35.6	0.8922	65.290	64.170	62.100
30.4	0.8772	66.540	65.670	63.790

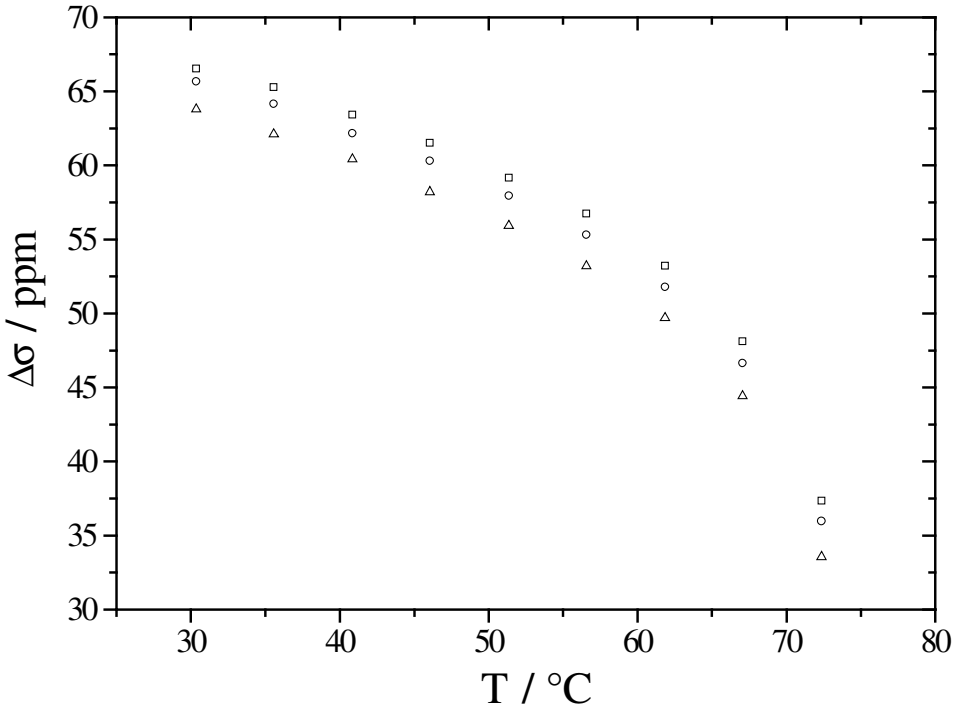


Abb. 4-62. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, (1)), $\Delta\sigma_2$ (○, (2), (3)), $\Delta\sigma_3$ (△, (4)) der ^{13}C-Kerne der Cyanogruppen der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695. (1)-(4) bezeichnet die Komponenten der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

5. Ergebnisse

5.1. Steroide

5.1.1. Bestimmung des Ordnungstensors von Methoxytestosteron (**K2)**

Für die Berechnung des Ordnungstensors sind gemäß Kap. 4.1.1. alle fünf Aufspaltungen eindeutig den sechs C-D-Bindungen zugeordnet: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 6\beta$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 2\beta$, 1α; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 2\alpha$; $\Delta\nu_4 \Rightarrow 4$, $\Delta\nu_5 \Rightarrow 6\alpha$. **K2** ist die einzige Verbindung aus der Steroidreihe, bei der alle 6 C-D-Bindungen chemisch und NMR-spektroskopisch zugeordnet sind. Aufgrund der eindeutigen Zuordnung der Aufspaltungen von **K2** soll diese Verbindung zur Analyse der Methode genauer diskutiert werden.

Da die Geometrie in Lösung nicht bekannt ist, müssen Geometrien aus Röntgenstrukturanalysen verwendet werden. Im Falle von **K2** stehen 4 RSA's [62, 63] zur Verfügung: die des Methoxytestosterons (A1-A4) und die des Testosterons (B). A1 wurde ausgehend von einer abgeschätzten Startgeometrie aus den experimentellen Daten ohne Einschränkungen bezüglich der Bindungsabstände und Bindungswinkel optimiert, A2 wurde ausgehend von einer abgeschätzten Startgeometrie aus den experimentellen Daten mit vorgegebenen CH-Bindungsabständen und freien Bindungswinkeln optimiert und A3 wurde ausgehend von einer abgeschätzten Startgeometrie aus den experimentellen Daten der RSA unter Vorgabe idealisierter Bindungsabstände und Winkel optimiert. Die vorliegenden Strukturen können die Situation in Lösung nicht wiedergeben. Im Kristall (Abb. 5-1) ergibt sich ein Winkel von ca. 4-8° zwischen der C-D-Bindung 2β und der C-D-Bindung 1α (Tab. 5-1). Für diese beiden Bindungen werden jedoch experimentell die gleichen Aufspaltungen gefunden, obwohl man aufgrund des Winkels im Kristall einen Unterschied in der Aufspaltung von ≈ 1,9 (A3) – 3,2 (B) kHz finden müßte (wenn die Winkeldifferenz als Abweichung vom Winkel zur Orientierungsachse aufgefaßt wird). Es besteht die Möglichkeit, daß der A-Ring flexibel ist und Konformere im dynamischen Gleichgewicht vorliegen, oder eine Deformation des Rings den Winkel zwischen den beiden Bindungsrichtungen verkleinert. Die stabilste Konformation für Steroide mit 10β-Methyl-4-en-3-on-Gruppen in Lösung ist eine Sessel/Halbsessel-Form, die durch einen Substituenten in 2α-Position (z.B. **K7**) zur Halbsessel-Form stabilisiert werden kann [66].

Zur Beurteilung der Bedingungen im A-Ring sind in Tab. 5-1 für **K1** - **K7** die Winkel zwischen der C-D-Bindung 2β und der C-D-Bindung 1α zusammengestellt.

Tab. 5-1. Winkel zwischen der C-D-Bindung 2β und der C-D-Bindung 1α für die Verbindungen **K1**-**K7** im Kristall, die gemessenen Aufspaltungen (Δν) und die Aufspaltungsdifferenz (ΔΔν), die für **K2** und **K7** gefunden werden müßte. Bei den Verbindungen **K1**, **K3**, **K4**, **K5** und **K6** liegt keine Deuterierung in der 1α-Position vor.

Verbindung	Winkel 2β/1α	Δν (2β/ 1α)/ kHz	ΔΔν/ kHz
K1	9.9°	34.188	-
K2	4.3° (B) und 6.6°, 6.4°, 8.0°, 7.2° (A1-A4)	33.233	1.9/ 3.2
K3	4.5°	35.585	-
K4	3.0°	36.151	-
K5	10.2°	33.036	-
K6	10.9°	35.941	-
K7	1.4°	34.563	0.003

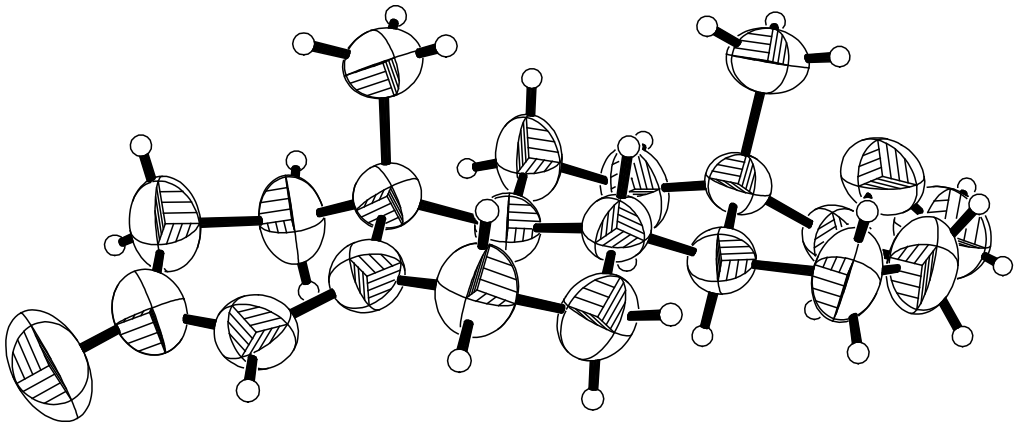


Abb. 5-1. Molekülstruktur von A3.

Außerdem geben die Tab. 5-2 und 5-3 Bindungswinkeländerungen für die verschiedenen Geometrien von **K2** und den Vergleich von **K2** mit **K1** – **K5** und **K7** an, wobei hier der Vergleich so erfolgt, daß für alle Moleküle die in Bezug auf das zur CO-Gruppe festgelegten KOS parallel gelegt werden. Die Koordinatensysteme werden immer so festgelegt, daß die z-Achse parallel zur C-O-Bindung und die y-Achse in der Ebene des En-On-Chromophors liegt. Geometrieunterschiede im Gerüst wirken sich somit auf diese Angaben aus.

Tab. 5-2. Winkel zwischen den Bindungsrichtungen 2β, 1α, 6β, 2α, 6α und 4 von **K2** (A3) und denen von **K2** (A1), **K2** (A2), und **K2** (B).

	K2 (A1)	**K2** (A2)	**K2** (B)
K2 (A3)/ 2β	8.69	9.18	10.00
K2 (A3)/ 1α	2.53	3.58	9.88
K2 (A3)/ 6β	6.38	4.26	5.73
K2 (A3)/ 2α	5.13	5.98	2.47
K2 (A3)/ 6α	3.54	4.81	1.45
K2 (A3)/ 4	7.49	7.93	3.52

Tab. 5-3. Winkel zwischen den Bindungsrichtungen 2β, 1α, 6β, 2α, 6α und 4 von **K2** (A3) und denen von **K1**, **K3**, **K4**, **K5** und **K7**.

	K1	**K3**	**K4**	**K5**	**K7**
K2 (A3)/ 2β	5.12	7.28	6.29	6.24	6.54
K2 (A3)/ 1α	4.87	4.37	6.34	4.68	6.32
K2 (A3)/ 6β	4.65	6.53	11.73	7.08	12.95
K2 (A3)/ 2α	5.89	7.24	4.62	6.60	—
K2 (A3)/ 6α	5.07	6.29	9.52	5.37	13.07
K2 (A3)/ 4	6.35	3.51	5.14	12.9	7.79

Da die Vorzeichen der Aufspaltungen unbekannt sind, werden zur Bestimmung der Ordnungsparameter zunächst alle Kombinationen der Vorzeichen zugelassen. Verwendet man für **K2** alle sechs CD-Bindungen, so erhält man aufgrund der Vorzeichenkombinationen $2^6 = 64$ Zuordnungsmöglichkeiten, d.h. es liegen 64 Sätze von Ordnungsparametern und Hauptachsensystemen als Lösungen vor. Rechnet man mit einem mittleren Vektor für die 1α- und 2β-Bindung (die beiden Vektoren b stehen antiparallel), dann verbleiben 32 Zuordnungen zwischen denen unterschieden werden muß.

Für die 5 Geometrien (4 Geometrien des Methoxytestosterons und die des Testosterons) wurden jeweils für alle möglichen 64 Zuordnungen die Hauptachsensysteme und die Ordnungsparameter S^* und D^* berechnet. Für den Fall, daß ein mittlerer Vektor für die 1α- und 2β-Bindung verwendet wird, d.h. die Geometrie ist derart verändert, daß die beiden Bindungen die gleiche Richtung im Raum besitzen, wurden für alle möglichen 32 Zuordnungen die Hauptachsensysteme und die Ordnungsparameter S^* und D^* berechnet.

Gemäß einiger der in Kap. 2.3 zur Selektion der Zuordnungen angesprochenen Kriterien sind die Ergebnisse jeweils für 28.5° C in den Tab. 5-4 bis 5-13 zusammengefaßt.

Tab. 5-4. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ bei 28.5°C für alle Vorzeichenkombinationen von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A1).

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/0*	++++++	innerhalb	-	konkav	53°	5.1 kHz	0.455	0.259
1/63*	– – – – – –	innerhalb	-	konvex	88°	5.1 kHz	0.452	0.265
1/1*	+++++ –	außerhalb	0.009	konkav	59°	27.6	0.491	0.302
1/62*	– – – – – +	innerhalb	-	konvex	87°	1.4 kHz	0.507	0.274
1/2*	++++ – +	innerhalb	-	konkav	39°	29.8 kHz	0.302	0.212
1/61	– – – – + –	innerhalb	-	konvex	67°	29.8 kHz	0.334	0.155
1/3*	++++ – –	innerhalb	-	konkav	50°	5.5 kHz	0.313	0.226
1/60*	– – – – ++	innerhalb	-	konvex	73°	5.5 kHz	0.352	0.158
1/4	+++ – ++	außerhalb	0.8	konkav	73°	—	0.805	0.292
1/59	– – – + – –	außerhalb	2.8	konvex	65°	—	0.656	0.219
1/5	+++ – + –	außerhalb	2.4	konkav	75°	—	0.867	0.347
1/58	– – – + – +	außerhalb	4.8	konvex	64°	—	0.733	0.577
1/6*	+++ – – +	innerhalb	-	konvex	74°	1.1 kHz	0.624	0.108
1/57*	– – – ++ –	außerhalb	0.8	konkav	73°	—	0.406	0.486
1/7*	+++ – – –	innerhalb	-	konvex	76°	19.2 kHz	0.684	0.158
1/56	– – – +++	außerhalb	2.4	konkav	67°	—	0.479	0.513
1/8	++ – +++	außerhalb	130.2	konkav	85°	—	7.525	2.741
1/55	– – + – – –	außerhalb	143.5	konvex	47°	—	6.136	5.146
1/9	++ – ++ –	außerhalb	133.1	konkav	86°	—	7.598	2.786
1/54	– – + – – +	außerhalb	146.4	konvex	48°	—	6.212	5.187
1/10	++ – + – +	außerhalb	127.4	konvex	86°	—	7.331	2.575
1/53	– – + – + –	außerhalb	140.7	konkav	46°	—	5.896	5.061
1/11	++ – + – –	außerhalb	130.3	konvex	86°	—	7.404	2.620
1/52	– – + – ++	außerhalb	143.6	konkav	46°	—	5.971	5.102
1/12	++ – – ++	außerhalb	138.4	konkav	85°	—	7.941	2.996
1/51	– – ++ – –	außerhalb	151.7	konvex	46°	—	6.565	5.379
1/13	++ – – + –	außerhalb	141.3	konkav	86°	—	8.013	3.041
1/50	– – ++ – +	außerhalb	154.6	konvex	46°	—	6.641	5.419
1/14	++ – – – +	außerhalb	135.6	konvex	86°	—	7.748	2.837
1/49	– – +++ –	außerhalb	148.9	konkav	45°	—	6.331	5.291
1/15	++ – – – –	außerhalb	138.5	konvex	86°	—	7.821	2.881

Tab. 5-4. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/48	– – ++++	außerhalb	151.8	konkav	45°	—	6.406	5.332
1/16	+ – ++++	außerhalb	63.1	konkav	48°	—	3.429	2.168
1/47	– + – – – –	außerhalb	59.9	konvex	89°	—	3.592	1.885
1/17	+ – +++ –	außerhalb	60.2	konkav	48°	—	3.352	2.126
1/46	– + – – – +	außerhalb	56.8	konvex	89°	—	3.517	1.840
1/18	+ – ++ – +	außerhalb	65.9	konvex	49°	—	3.671	2.248
1/45	– + – – + –	außerhalb	63.4	konkav	88°	—	3.783	2.055
1/19	+ – ++ – –	außerhalb	62.9	konvex	49°	—	3.594	2.207
1/44	– + – – ++	außerhalb	60.3	konkav	88°	—	3.708	2.009
1/20	+ – + – ++	außerhalb	55.1	konkav	51°	—	3.008	1.939
1/43	– + – + – –	außerhalb	51.6	konvex	88°	—	3.183	1.636
1/21	+ – + – + –	außerhalb	52.1	konkav	51°	—	2.931	1.897
1/42	– + – + – +	außerhalb	48.5	konvex	89°	—	3.108	1.589
1/22	+ – + – – +	außerhalb	57.9	konvex	52°	—	3.260	2.015
1/41	– + – ++ –	außerhalb	55.3	konkav	89°	—	3.375	1.816
1/23	+ – + – – –	außerhalb	54.9	konvex	52°	—	3.183	1.974
1/40	– + – +++	außerhalb	52.2	konkav	89°	—	3.301	1.769
1/24	+ – – +++	außerhalb	48.4	konkav	85°	—	3.625	0.919
1/39	– ++ – – –	außerhalb	61.7	konvex	35°	—	2.608	2.680
1/25	+ – – ++ –	außerhalb	51.3	konvex	85°	—	3.697	0.953
1/38	– ++ – – +	außerhalb	64.6	konkav	36°	—	2.674	2.725
1/26	+ – – + – +	außerhalb	45.6	konvex	85°	—	3.429	0.825
1/37	– ++ – + –	außerhalb	58.8	konkav	29°	—	2.429	2.557
1/27	+ – – + – –	außerhalb	48.4	konvex	85°	—	3.502	0.853
1/36	– ++ – ++	außerhalb	61.7	konkav	31°	—	2.490	2.606
1/28	+ – – – ++	außerhalb	56.6	konkav	85°	—	4.038	1.210
1/35	– +++ – –	außerhalb	69.8	konvex	34°	—	3.067	2.892
1/29	+ – – – + –	außerhalb	59.4	konkav	85°	—	4.111	1.244
1/34	– +++ – +	außerhalb	72.7	konvex	35°	—	3.133	2.938
1/30	+ – – – – +	außerhalb	53.8	konkav	85°	—	3.845	1.117
1/33	– ++++ –	außerhalb	67.0	konvex	30°	—	2.890	2.771
1/31	+ – – – – –	außerhalb	56.6	konvex	85°	—	3.918	1.146
1/32	– +++++	außerhalb	69.9	konkav	31°	—	2.952	2.820

Tab. 5-5. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ bei 28.5°C für die Vorzeichenkombinationen 1/0 bis 1/7 und 1/56 bis 1/63 von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A1) Verwendung eines mittleren Vektors für 2β und 1α.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	S^*	D^*
1/0*	+++++	innerhalb	-	konvex	20°	0.451	0.096
1/31*	– – – – –	innerhalb	-	konkav	69°	0.308	0.343
1/1*	++++ –	innerhalb	-	konvex	22°	0.428	0.169
1/30*	– – – – +	innerhalb	-	konkav	80°	0.360	0.287
1/2*	+++ – +	innerhalb	-	konvex	37°	0.249	0.213
1/29	– – – + –	außerhalb	0.7	konkav	71°	0.486	0.417
1/3*	+++ – –	innerhalb	-	konkav	31°	0.487	0.162
1/28*	– – – ++	innerhalb	-	konvex	68°	0.348	0.340
1/4	++ – ++	außerhalb	0.7	konkav	64°	0.662	0.387
1/27	– – + – –	außerhalb	0.8	konvex	72°	0.666	0.380
1/5	++ – + –	außerhalb	4.0	konvex	67°	0.764	0.506
1/26	– – + – +	außerhalb	3.0	konkav	70°	0.820	0.409
1/6*	++ – – +	innerhalb	-	konvex	64°	0.389	0.147
1/25*	– – ++ –	innerhalb	-	konkav	80°	0.322	0.264
1/7*	++ – – –	innerhalb	-	konvex	68°	0.488	0.201
1/24	– – +++	außerhalb	0.004	konvex	82°	0.418	0.322

Tab. 5-6. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ bei 28.5°C für alle Vorzeichenkombinationen von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A2).

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/0*	++++++	innerhalb	-	konkav	32°	2.5 kHz	0.382	0.180
1/63*	– – – – – –	innerhalb	-	konvex	78°	2.5 kHz	0.347	0.241
1/1	+++++ –	innerhalb	-	konvex	32°	3.9 kHz	0.373	0.208
1/62	– – – – – +	innerhalb	-	konkav	82°	3.9 kHz	0.366	0.219
1/2	++++ – +	innerhalb	-	konkav	33°	24.3 kHz	0.295	0.204
1/61	– – – – + –	Innerhalb	-	konvex	64°	24.3 kHz	0.324	0.154
1/3	++++ – –	innerhalb	-	konkav	34°	3.5 kHz	0.283	0.206
1/60	– – – – ++	innerhalb	-	konvex	67°	3.5 kHz	0.320	0.142
1/4	+++ – ++	innerhalb	-	konkav	64°	26.2 kHz	0.505	0.172
1/59	– – – + – –	außerhalb	0.006	konvex	76°	524.2 kHz	0.401	0.351

Tab. 5-6. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/5	+++−+−	innerhalb	-	konvex	66°	70.1 kHz	0.509	0.212
1/58	−−−+−+	außerhalb	0.012	konkav	74°	1402.8 kHz	0.438	0.335
1/6	+++−−+	innerhalb	-	konvex	71°	2.3 kHz	0.472	0.077
1/57	−−−++−	innerhalb	-	konkav	78°	2.3 kHz	0.303	0.370
1/7	+++−−−	innerhalb	-	konvex	72°	24.0 kHz	0.479	0.094
1/56	−−−+++	innerhalb	-	konkav	88°	24.0 kHz	0.320	0.368
1/8	++−+++	außerhalb	64.2	konkav	86°	—	4.303	1.710
1/55	−−+−−−	außerhalb	76.9	konvex	48°	—	3.633	2.872
1/9	++−++−	außerhalb	65.2	konkav	87°	—	4.322	1.739
1/54	−−+−−+	außerhalb	77.6	konvex	48°	—	3.667	2.873
1/10	++−+−+	außerhalb	63.7	konvex	87°	—	4.275	1.597
1/53	−−+−+−	außerhalb	76.5	konkav	46°	—	3.521	2.903
1/11	++−+−−	außerhalb	64.5	konvex	87°	—	4.293	1.625
1/52	−−+−++	außerhalb	77.2	konkav	46°	—	3.554	2.906
1/12	++−−++	außerhalb	70.1	konkav	86°	—	4.590	1.920
1/51	−−++−−	außerhalb	82.5	konvex	46°	—	3.957	3.015
1/13	++−−+−	außerhalb	71.1	konkav	86°	—	4.608	1.947
1/50	−−++−+	außerhalb	83.3	konvex	46°	—	3.990	3.017
1/14	++−−−+	außerhalb	69.5	konvex	86°	—	4.563	1.818
1/49	−−+++−	außerhalb	82.2	konkav	44°	—	3.856	3.043
1/15	++−−−−	außerhalb	70.4	konvex	86°	—	4.582	1.844
1/48	−−+++++	außerhalb	82.9	konkav	44°	—	3.887	3.046
1/16	+−++++	außerhalb	35.6	konkav	50°	—	2.506	1.239
1/47	−+−−−−	außerhalb	39.8	konvex	85°	—	2.326	1.551
1/17	+−+++−	außerhalb	34.7	konkav	49°	—	2.470	1.234
1/46	−+−−−+	außerhalb	38.4	konvex	86°	—	2.304	1.522
1/18	+−++−+	außerhalb	36.0	konvex	51°	—	2.625	1.203
1/45	−+−−+−	außerhalb	41.5	konkav	85°	—	2.354	1.672
1/19	+−++−−	außerhalb	35.1	konvex	51°	—	2.589	1.198
1/44	−+−−++	außerhalb	40.1	konkav	86°	—	2.331	1.643
1/20	+−+−++	außerhalb	30.4	konkav	53°	—	2.199	1.111
1/43	−+−+−−	außerhalb	33.8	konvex	83°	—	2.061	1.349
1/21	+−+−+−	außerhalb	29.5	konkav	53°	—	2.162	1.104
1/42	−+−+−+	außerhalb	32.3	konvex	84°	—	2.037	1.320

Tab. 5-6. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/22	+ – + – – +	außerhalb	30.9	konvex	55°	—	2.331	1.071
1/41	– + – ++ –	außerhalb	35.7	konkav	83°	—	2.093	1.483
1/23	+ – + – – –	außerhalb	29.9	konvex	55°	—	2.294	1.064
1/40	– + – +++	außerhalb	34.2	konkav	84°	—	2.069	1.454
1/24	+ – – +++	außerhalb	15.8	konvex	84°	—	1.913	0.476
1/39	– ++ – – –	außerhalb	26.7	konkav	17°	—	1.369	1.419
1/25	+ – – ++ –	außerhalb	16.1	konvex	85°	—	1.930	0.472
1/38	– ++ – – +	außerhalb	27.4	konkav	19°	—	1.374	1.436
1/26	+ – – + – +	außerhalb	16.4	konkav	85°	—	1.881	0.548
1/37	– ++ – + –	außerhalb	26.3	konvex	9°	—	1.416	1.355
1/27	+ – – + – –	außerhalb	16.3	konkav	85°	—	1.899	0.535
1/36	– ++ – ++	außerhalb	26.9	konvex	10°	—	1.412	1.377
1/28	+ – – – ++	außerhalb	22.5	konvex	85°	—	2.197	0.717
1/35	– +++ – –	außerhalb	32.3	konkav	21°	—	1.719	1.545
1/29	+ – – – + –	außerhalb	22.8	konkav	85°	—	2.215	0.718
1/34	– +++ – +	außerhalb	33.0	konvex	22°	—	1.729	1.559
1/30	+ – – – – +	außerhalb	22.9	konkav	85°	—	2.171	0.758
1/33	– ++++ –	außerhalb	32.0	konvex	15°	—	1.742	1.501
1/31	+ – – – – –	außerhalb	23.0	konkav	85°	—	2.188	0.752
1/32	– +++++	außerhalb	32.6	konvex	16°	—	1.746	1.519

Tab. 5-7. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ bei 28.5°C für die Vorzeichenkombinationen 1/0 bis 1/7 und 1/56 bis 1/63 von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A2) Verwendung eines mittleren Vektors für 2β und 1α.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/0*	+++++	innerhalb	-	konkav	31°	0.451	0.096
1/31*	– – – – –	innerhalb	-	konvex	77°	0.308	0.343
1/1	++++ –	außerhalb	1.4	konkav	69°	0.428	0.169
1/30	– – – – +	außerhalb	1.3	konvex	79°	0.360	0.287
1/2	+++ – +	außerhalb	10.2	konvex	40°	0.249	0.213
1/29	– – – + –	außerhalb	11.8	konkav	82°	0.486	0.417

Tab. 5-7. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/3	+++ – –	außerhalb	0.6	konkav	35°	0.487	0.162
1/28	– – – ++	außerhalb	1.3	konvex	78°	0.348	0.340
1/4	++ – ++	außerhalb	15.7	konkav	83°	0.662	0.387
1/27	– – + – –	außerhalb	19.3	konvex	54°	0.666	0.380
1/5	++ – + –	außerhalb	33.1	konkav	84°	0.764	0.506
1/26	– – + – +	außerhalb	36.9	konvex	53°	0.820	0.409
1/6	++ – – +	außerhalb	0.5	konkav	77°	0.389	0.147
1/25	– – ++ –	außerhalb	3.3	konvex	57°	0.322	0.264
1/7	++ – – –	außerhalb	15.6	konkav	81°	0.488	0.201
1/24	– – +++	außerhalb	20.0	konvex	54°	0.418	0.322

Tab. 5-8. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ bei 28.5°C für alle Vorzeichenkombinationen von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A3).

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	$\sum (\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/0*	++++++	innerhalb	-	konvex	21°	0.4 kHz	0.455	0.096
1/63*	– – – – – –	innerhalb	-	konkav	67°	0.4 kHz	0.311	0.346
1/1*	+++++ –	innerhalb	-	konvex	17°	2.9 kHz	0.456	0.084
1/62*	– – – – – +	innerhalb	-	konkav	72°	2.9 kHz	0.301	0.352
1/2*	++++ – +	innerhalb	-	konvex	39°	7.1 kHz	0.453	0.214
1/61	– – – – + –	innerhalb	-	konkav	57°	7.1 kHz	0.412	0.285
1/3*	+++ – –	innerhalb	-	konkav	34°	0.7 kHz	0.407	0.185
1/60*	– – – – ++	innerhalb	-	konvex	60°	0.7 kHz	0.364	0.260
1/4	+++ – ++	innerhalb	-	konkav	39°	15.3 kHz	0.388	0.190
1/59	– – – + – –	innerhalb	-	konvex	87°	15.3 kHz	0.359	0.241
1/5	+++ – + –	innerhalb	-	konvex	37°	36.3 kHz	0.410	0.255
1/58	– – – + – +	innerhalb	-	konkav	82°	36.3 kHz	0.426	0.228
1/6*	+++ – – +	innerhalb	-	konvex	61°	2.8 kHz	0.282	0.201
1/57*	– – – ++ –	innerhalb	-	konkav	62°	2.8 kHz	0.315	0.144
1/7*	+++ – – –	innerhalb	-	konvex	59°	14.9 kHz	0.294	0.175
1/56*	– – – +++	innerhalb	-	konkav	73°	14.9 kHz	0.298	0.167
1/8	++ – +++	außerhalb	4.1	konvex	60°	—	1.174	0.209
1/55	– – + – – –	außerhalb	12.6	konkav	47°	—	0.768	0.912
1/9	++ – ++ –	außerhalb	1.9	konkav	59°	—	1.092	0.179
1/54	– – + – – +	außerhalb	9.4	konvex	48°	—	0.701	0.857

Tab. 5-8. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/10	++−+−+	außerhalb	6.7	konvex	63°	—	1.421	0.278
1/53	−−+−+−	außerhalb	16.2	konkav	38°	—	0.951	1.091
1/11	++−+−−	außerhalb	4.3	konkav	63°	—	1.338	0.246
1/52	−−+−++	außerhalb	12.9	konvex	38°	—	0.882	1.035
1/12	++−−++	außerhalb	2.6	konkav	67°	—	0.813	0.313
1/51	−−++−−	außerhalb	5.6	konvex	38°	—	0.678	0.547
1/13	++−−+−	außerhalb	0.7	konkav	67°	—	0.729	0.281
1/50	−−++−+	außerhalb	2.7	konvex	38°	—	0.607	0.491
1/14	++−−−+	außerhalb	5.4	konkav	69°	—	1.085	0.392
1/49	−−+++−	außerhalb	9.6	konvex	32°	—	0.882	0.744
1/15	++−−−−	außerhalb	3.0	konkav	69°	—	1.002	0.359
1/48	−−++++	außerhalb	6.4	konvex	32°	—	0.812	0.689
1/16	+−++++	außerhalb	21.5	konkav	77°	—	1.500	1.128
1/47	−+−−−−	außerhalb	18.0	konvex	69°	—	1.727	0.735
1/17	+−+++−	außerhalb	24.8	konkav	78°	—	1.519	1.214
1/46	−+−−−+	außerhalb	18.8	konvex	69°	—	1.811	0.708
1/18	+−++−+	außerhalb	17.6	konvex	79°	—	1.467	0.838
1/45	−+−−+−	außerhalb	17.5	konkav	67°	—	1.459	0.851
1/19	+−++−−	außerhalb	20.9	konvex	79°	—	1.487	0.923
1/44	−+−−++	außerhalb	18.3	konkav	68°	—	1.543	0.826
1/20	+−+−++	außerhalb	28.2	konkav	78°	—	1.780	1.355
1/43	−+−+−−	außerhalb	23.6	konvex	64°	—	2.064	0.864
1/21	+−+−+−	außerhalb	31.4	konkav	79°	—	1.799	1.440
1/42	−+−+−+	außerhalb	24.3	konvex	64°	—	2.147	0.838
1/22	+−+−−+	außerhalb	24.5	konkav	79°	—	1.753	1.078
1/41	−+−++−	außerhalb	23.2	konvex	62°	—	1.810	0.979
1/23	+−+−−−	außerhalb	27.7	konvex	80°	—	1.773	1.162
1/40	−+−+++	außerhalb	23.9	konkav	62°	—	1.892	0.954
1/24	+−−+++	außerhalb	1.3	konkav	79°	—	1.114	0.123
1/39	−++−−−	außerhalb	9.9	konvex	44°	—	0.663	0.904
1/25	+−−++−	außerhalb	2.7	konvex	79°	—	1.134	0.186
1/38	−++−−+	außerhalb	10.7	konkav	55°	—	0.729	0.889
1/26	+−−+−+	außerhalb	2.9	konkav	80°	—	1.079	0.248
1/37	−++−+−	außerhalb	9.4	konvex	10°	—	0.755	0.810
1/27	+−−+−−	außerhalb	1.7	konkav	80°	—	1.100	0.177
1/36	−++−++	außerhalb	10.2	konvex	8°	—	0.703	0.864

Tab. 5-8. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	$\sum (\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/28	+ – – – ++	außerhalb	7.8	konkav	80°	—	1.389	0.421
1/35	– +++ – –	außerhalb	15.3	konvex	45°	—	1.059	0.992
1/29	+ – – – + –	außerhalb	10.0	konkav	80°	—	1.409	0.482
1/34	– +++ – +	außerhalb	16.2	konvex	49°	—	1.122	0.979
1/30	+ – – – – +	außerhalb	6.9	konkav	81°	—	1.364	0.339
1/33	– ++++ –	außerhalb	15.0	konvex	24°	—	0.975	1.012
1/31	+ – – – – –	außerhalb	7.9	konvex	81°	—	1.384	0.347
1/32	– +++++	außerhalb	15.8	konkav	30°	—	0.993	1.025

Tab. 5-9. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ bei 28.5°C für die Vorzeichenkombinationen 1/0 bis 1/7 und 1/56 bis 1/63 von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A3) Verwendung eines mittleren Vektors für 2β und 1α.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/0*	+++++	innerhalb	-	konvex	21°	0.451	0.095
1/31*	– – – – –	innerhalb	-	konkav	67°	0.307	0.343
1/1*	++++ –	innerhalb	-	konvex	17°	0.451	0.121
1/30*	– – – – +	innerhalb	-	konkav	77°	0.330	0.330
1/2*	+++ – +	innerhalb	-	konvex	45°	0.231	0.101
1/29	– – – + –	außerhalb	0.3	konkav	59°	0.471	0.377
1/3*	+++ – –	innerhalb	-	konvex	38°	0.457	0.188
1/28*	– – – ++	innerhalb	-	konkav	60°	0.392	0.302
1/4	++ – ++	außerhalb	0.2	konkav	47°	0.519	0.375
1/27	– – + – –	außerhalb	0.028	konvex	76°	0.584	0.262
1/5	++ – + –	außerhalb	2.4	konvex	47°	0.569	0.510
1/26	– – + – +	außerhalb	0.3	konkav	74°	0.726	0.238
1/6*	++ – – +	innerhalb	-	konvex	61°	0.343	0.155
1/25*	– – ++ –	innerhalb	-	konkav	71°	0.306	0.220
1/7*	++ – – –	innerhalb	-	konvex	60°	0.392	0.190
1/24*	– – +++	innerhalb	-	konvex	87°	0.361	0.245
1/8	+ – +++	außerhalb	22.7	konkav	81°	1.940	0.989
1/23	– + – – –	außerhalb	26.6	konvex	63°	1.826	1.185
1/9	+ – ++ –	außerhalb	28.4	konvex	81°	2.005	1.119
1/22	– + – – +	außerhalb	29.2	konkav	63°	1.972	1.177
1/10	+ – + – +	außerhalb	16.7	konvex	81°	1.798	0.597

Tab. 5-9. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	S^*	D^*
1/21	– + – + –	außerhalb	24.5	konkav	58°	1.416	1.259
1/11	+ – + – –	außerhalb	22.4	konvex	82°	1.864	0.723
1/20	– + – ++	außerhalb	27.1	konkav	60°	1.558	1.253
1/12	+ – – ++	außerhalb	34.8	konkav	81°	2.392	1.435
1/19	– ++ – –	außerhalb	35.5	konvex	59°	2.439	1.354
1/13	+ – – + –	außerhalb	40.5	konkav	82°	1.094	1.562
1/18	– ++ – +	außerhalb	38.1	konvex	60°	2.582	1.347
1/14	+ – – – +	außerhalb	29.1	konkav	81°	2.255	1.060
1/17	– +++ –	außerhalb	33.5	konvex	55°	2.046	1.423
1/15	+ – – – –	außerhalb	34.7	konvex	82°	2.321	1.182
1/16	– ++++	außerhalb	36.1	konkav	57°	2.184	1.419

Tab. 5-10. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ bei 28.5°C für alle Vorzeichenkombinationen von **K2** mit der Annahme der Geometrie (B).

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krüm.	$\angle x_3^*/CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/0*	++++++	innerhalb	-	konvex	19°	0.9 kHz	0.620	0.139
1/63	– – – – – –	außerhalb	1.1	konkav	79°	—	0.430	0.467
1/1*	+++++ –	innerhalb	-	konvex	14°	3.2 kHz	0.587	0.045
1/62	– – – – – +	außerhalb	0.4	konkav	76°	63.8 kHz	0.332	0.486
1/2	++++ – +	außerhalb	1.1	konvex	39°	—	0.726	0.303
1/61	– – – – + –	außerhalb	2.5	konkav	80°	—	0.626	0.477
1/3	++++ – –	außerhalb	0.03	konkav	34°	14.3 kHz	0.626	0.238
1/60	– – – – ++	außerhalb	0.6	konvex	79°	14.3 kHz	0.519	0.423
1/4	+++ – ++	innerhalb	-	konkav	36°	5.5 kHz	0.427	0.230
1/59	– – – + – –	innerhalb	-	konvex	87°	5.5 kHz	0.413	0.255
1/5	+++ – + –	außerhalb	0.09	konvex	41°	201.4 kHz	0.480	0.338
1/58	– – – + – +	innerhalb	-	konkav	81°	10.0 kHz	0.533	0.247
1/6	+++ – – +	innerhalb	-	konkav	33°	1.8 kHz	0.207	0.272
1/57	– – – ++ –	innerhalb	-	konvex	68°	1.8 kHz	0.339	0.043
1/7	+++ – – –	innerhalb	-	konvex	45°	4.9 kHz	0.262	0.212
1/56	– – – +++	innerhalb	-	konvex	75°	4.9 kHz	0.314	0.121
1/8	++ – +++	innerhalb	-	konvex	43°	1648.1 kHz	0.409	0.138
1/55	– – + – – –	innerhalb	-	konkav	50°	1684.1 kHz	0.325	0.285
1/9	++ – ++ –	innerhalb	-	konvex	38°	1753.7 kHz	0.320	0.134

Tab. 5-10. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krüm.	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/54	– – + – – +	innerhalb	-	konkav	50°	1753.7 kHz	0.276	0.210
1/10	++ – + – +	innerhalb	-	konvex	58°	1604.6kHz	0.709	0.163
1/53	– – + – + –	außerhalb	2.2	konkav	51°	—	0.495	0.532
1/11	++ – + – –	innerhalb	-	konvex	56°	1672.7 kHz	0.569	0.163
1/52	– – + – ++	außerhalb	0.2	konkav	46°	33453.4 kHz	0.425	0.411
1/12	++ – – ++	innerhalb	-	konvex	69°	1799.9 kHz	0.472	0.045
1/51	– – ++ – –	innerhalb	-	konvex	32°	1799.9 kHz	0.275	0.387
1/13	++ – – + –	innerhalb	-	konkav	71°	1871.9 kHz	0.566	0.069
1/50	– – ++ – +	außerhalb	0.3	konvex	67°	37437.2 kHz	0.343	0.456
1/14	++ – – – +	innerhalb	-	konvex	86°	1717.7 kHz	0.361	0.321
1/49	– – +++ –	innerhalb	-	konkav	29°	1717.7 kHz	0.458	0.152
1/15	++ – – – –	innerhalb	-	konkav	79°	1788.1 kHz	0.405	0.238
1/48	– – ++++	innerhalb	-	konvex	26°	1788.1 kHz	0.409	0.232
1/16	+ – ++++	außerhalb	6.9	konkav	72°	—	1.115	0.586
1/47	– + – – – –	außerhalb	8.8	konvex	77°	—	1.065	0.672
1/17	+ – +++ –	außerhalb	12.3	konkav	73°	—	1.213	0.692
1/46	– + – – – +	außerhalb	12.7	konvex	75°	—	1.205	0.705
1/18	+ – ++ – +	außerhalb	1.8	konkav	73°	—	0.902	0.267
1/45	– + – – + –	außerhalb	5.8	konvex	84°	—	0.682	0.648
1/19	+ – ++ – –	außerhalb	6.6	konvex	74°	—	1.002	0.363
1/44	– + – – ++	außerhalb	9.6	konkav	79°	—	0.816	0.686
1/20	+ – + – ++	außerhalb	15.6	konkav	75°	—	1.631	0.810
1/43	– + – + – –	außerhalb	19.0	konvex	65°	—	1.517	1.008
1/21	+ – + – + –	außerhalb	21.3	konkav	76°	—	1.733	0.919
1/42	– + – + – +	außerhalb	23.0	konvex	66°	—	1.662	1.041
1/22	+ – + – – +	außerhalb	10.0	konkav	76°	—	1.431	0.484
1/41	– + – ++ –	außerhalb	16.0	konvex	62°	—	1.135	0.429
1/23	+ – + – – –	außerhalb	15.7	konvex	77°	—	1.533	0.592
1/40	– + – +++	außerhalb	20.1	konkav	63°	—	1.279	1.031
1/24*	+ – – +++	außerhalb	3.8	konkav	77°	—	1.339	0.263
1/39	– ++ – – –	außerhalb	13.5	konvex	66°	—	0.897	1.028
1/25*	+ – – ++ –	außerhalb	8.9	konvex	78°	—	1.442	0.370
1/38	– ++ – – +	außerhalb	17.5	konvex	66°	—	1.041	1.064
1/26	+ – – + – +	außerhalb	1.2	konkav	78°	—	1.131	0.092
1/37	– ++ – + –	außerhalb	10.4	konvex	11°	—	0.645	0.933
1/27*	+ – – + – –	außerhalb	3.8	konvex	79°	—	1.235	0.063

Tab. 5-10. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krüm.	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/36	– ++ – ++	außerhalb	14.5	konkav	39°	—	0.672	1.038
1/28	+ – – – ++	außerhalb	14.0	konkav	78°	—	1.863	0.573
1/35	– +++ – –	außerhalb	23.8	konvex	54°	—	1.427	1.327
1/29	+ – – – + –	außerhalb	19.3	konkav	79°	—	1.967	0.671
1/34	– +++ – +	außerhalb	27.9	konvex	56°	—	1.565	1.368
1/30	+ – – – – +	außerhalb	9.9	konkav	79°	—	1.665	0.344
1/33	– ++++ –	außerhalb	20.9	konvex	38°	—	1.130	1.270
1/31	+ – – – – –	außerhalb	14.5	konvex	80°	—	1.769	0.412
1/32	– +++++	außerhalb	25.0	konkav	44°	—	1.241	1.326

Tab. 5-11. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ bei 28.5°C für die Vorzeichenkombinationen 1/0 bis 1/7 und 1/56 bis 1/63 von **K2** mit der Annahme der Geometrie (B) und Verwendung eines mittleren Vektors für 2β und 1α.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/0*	+++++	innerhalb	-	konvex	18°	0.611	0.121
1/31	– – – – –	außerhalb	0.9	konvex	78°	0.411	0.469
1/1*	++++ –	innerhalb	-	konvex	13	0.579	0.039
1/30	– – – – +	außerhalb	0.3	konkav	75	0.323	0.482
1/2	+++ – +	außerhalb	1.1	konvex	39	0.726	0.304
1/29	– – – + –	außerhalb	2.5	konkav	80	0.626	0.477
1/3	+++ – –	außerhalb	0.017	konkav	33	0.621	0.234
1/28	– – – ++	außerhalb	0.5	konvex	79	0.513	0.421
1/4*	++ – ++	innerhalb	-	konkav	39	0.453	0.263
1/27*	– – + – –	innerhalb	-	konvex	85	0.454	0.261
1/5	++ – + –	außerhalb	0.5	konvex	45	0.515	0.381
1/26	– – + – +	außerhalb	0.022	konkav	80	0.587	0.255
1/6*	++ – – +	innerhalb	-	konkav	38	0.219	0.257
1/25*	– – ++ –	innerhalb	-	konvex	68	0.332	0.061
1/7*	++ – – –	innerhalb	-	konkav	48	0.283	0.206
1/24*	– – +++	innerhalb	-	konvex	77	0.319	0.142

Tab. 5-12. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ bei 28.5°C für alle Vorzeichenkombinationen von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A4).

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krüm.	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/0	++++++	innerhalb	-	konvex	21°	19.6 kHz	0.487	0.072
1/63	– – – – – –	innerhalb	-	konkav	70°	19.6 kHz	0.306	0.386
1/1*	+++++ –	innerhalb	-	konvex	20°	5.6 kHz	0.448	0.148
1/62	– – – – – +	innerhalb	-	konkav	79°	5.6 kHz	0.353	0.314
1/2	++++ – +	außerhalb	0.024	konvex	35°	—	0.612	0.240
1/61	– – – – + –	außerhalb	0.8	konkav	73°	—	0.514	0.410
1/3	++++ – –	innerhalb	-	konkav	30°	18.3 kHz	0.516	0.171
1/60	– – – – ++	außerhalb	0.022	konvex	70°	—	0.406	0.362
1/4	+++ – ++	außerhalb	0.1	konkav	64°	—	0.545	0.320
1/59	– – – + – –	außerhalb	0.1	konvex	79°	—	0.550	0.312
1/5	+++ – + –	außerhalb	1.6	konvex	69°	—	0.630	0.416
1/58	– – – + – +	außerhalb	1.0	konkav	76°	—	0.675	0.338
1/6*	+++ – – +	innerhalb	-	konvex	60°	6.5 kHz	0.314	0.170
1/57*	– – – ++ –	innerhalb	-	konkav	70°	6.5 kHz	0.305	0.187
1/7	+++ – – –	innerhalb	-	konvex	66°	0.4 kHz	0.388	0.174
1/56	– – – +++	innerhalb	-	konvex	85°	0.4 kHz	0.345	0.249
1/8	++ – +++	außerhalb	28.7	konkav	88°	—	2.262	1.127
1/55	– – + – – –	außerhalb	32.5	konvex	65°	—	2.107	1.396
1/9	++ – ++ –	außerhalb	34.0	konkav	88°	—	2.380	1.214
1/54	– – + – – +	außerhalb	37.2	konvex	65°	—	2.241	1.454
1/10	++ – + – +	außerhalb	22.9	konvex	88°	—	1.984	0.826
1/53	– – + – + –	außerhalb	28.5	konkav	64°	—	1.707	1.306
1/11	++ – + – –	außerhalb	28.2	konvex	88°	—	2.102	0.913
1/52	– – + – ++	außerhalb	33.1	konkav	64°	—	1.842	1.364
1/12	++ – – ++	außerhalb	39.5	konkav	88°	—	1.179	1.423
1/51	– – ++ – –	außerhalb	44.1	konvex	60°	—	2.657	1.757
1/13	++ – – + –	außerhalb	44.9	konkav	88°	—	1.315	1.510
1/50	– – ++ – +	außerhalb	48.8	konvex	60°	—	2.791	1.815
1/14	++ – – – +	außerhalb	33.9	konvex	88°	—	2.575	1.133
1/49	– – +++ –	außerhalb	40.1	konkav	58°	—	2.269	1.663
1/15	++ – – – –	außerhalb	39.2	konvex	88°	—	2.692	1.220
1/48	– – ++++	außerhalb	44.8	konkav	59°	—	2.791	1.815
1/16	+ – ++++	außerhalb	0.4	konkav	53°	—	0.495	0.357
1/47	– + – – – –	außerhalb	0.004	konvex	37°	—	0.557	0.250

Tab. 5-12. Fortsetzung.

Lös.	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krüm.	$\angle x_3^* / CO$	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	S^*	D^*
1/17	+ – +++ –	außerhalb	0.1	konvex	57°	—	0.450	0.345
1/46	– + – – – +	innerhalb	-	konkav	37°	1107.3 kHz	0.524	0.218
1/18	+ – ++ – +	außerhalb	2.1	konvex	58°	—	0.776	0.362
1/45	– + – – + –	außerhalb	3.3	konkav	38°	—	0.701	0.491
1/19	+ – ++ – –	außerhalb	1.0	konvex	57°	—	0.645	0.385
1/44	– + – – ++	außerhalb	0.6	konkav	36°	—	0.656	0.367
1/20	+ – + – ++	außerhalb	0.7	konvex	77°	—	0.766	0.229
1/43	– + – + – –	außerhalb	1.9	konkav	22°	—	0.581	0.549
1/21	+ – + – + –	außerhalb	0.3	konvex	78°	—	0.871	0.141
1/42	– + – + – +	außerhalb	5.0	konkav	17°	—	0.557	0.684
1/22	+ – + – – +	außerhalb	2.2	konvex	78°	—	0.503	0.533
1/41	– + – ++ –	außerhalb	0.004	konkav	26°	—	0.713	0.169
1/23	+ – + – – –	außerhalb	1.4	konkav	79°	—	0.606	0.439
1/40	– + – +++	außerhalb	1.5	konvex	24°	—	0.683	0.305
1/24	+ – – +++	außerhalb	25.4	konkav	87°	—	2.537	0.638
1/39	– ++ – – –	außerhalb	38.3	konvex	56°	—	1.821	1.879
1/25	+ – – ++ –	außerhalb	30.2	konvex	87°	—	2.653	0.721
1/38	– ++ – – +	außerhalb	42.9	konkav	57°	—	1.952	1.937
1/26	+ – – + – +	außerhalb	21.3	konvex	87°	—	2.258	0.382
1/37	– ++ – + –	außerhalb	34.2	konkav	46°	—	1.460	1.765
1/27	+ – – + – –	außerhalb	26.0	konvex	87°	—	2.374	0.456
1/36	– ++ – ++	außerhalb	38.8	konkav	49°	—	1.582	1.828
1/28	+ – – – ++	außerhalb	37.0	konkav	87°	—	3.121	0.984
1/35	– +++ – –	außerhalb	49.8	konvex	51°	—	2.412	2.211
1/29	+ – – – + –	außerhalb	41.7	konkav	87°	—	3.238	1.064
1/34	– +++ – +	außerhalb	54.4	konvex	52°	—	2.541	2.272
1/30	+ – – – – +	außerhalb	32.9	konkav	87°	—	2.845	0.745
1/33	– ++++ –	außerhalb	45.8	konvex	45°	—	2.068	2.091
1/31	+ – – – – –	außerhalb	37.6	konvex	87°	—	2.962	0.817
1/32	– +++++	außerhalb	50.4	konkav	47°	—	2.189	2.156

Tab. 5-13. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ bei 28.5°C für die Vorzeichenkombinationen 1/0 bis 1/7 und 1/56 bis 1/63 von **K2** mit der Annahme der Geometrie (A4) und Verwendung eines mittleren Vektors für 2β und 1α.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	GMS‘	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	S^*	D^*
1/0	+++++	außerhalb	3.4	konkav	32°	1.005	0.388
1/31	-----	außerhalb	6.8	konvex	81°	0.838	0.676
1/1*	++++-	innerhalb	-	konkav	16°	0.651	0.125
1/30	----+	außerhalb	1.8	konvex	82°	0.434	0.502
1/2	+++-+	außerhalb	16.0	konkav	50°	1.700	0.762
1/29	---+-	außerhalb	19.8	konvex	83°	1.510	1.091
1/3	+++--	außerhalb	7.2	konvex	42°	1.087	0.415
1/28	---++	außerhalb	10.9	konkav	83	0.903	0.734
1/4	++-++	außerhalb	8.3	konvex	74°	0.957	0.550
1/27	--+--	außerhalb	8.0	konkav	66°	0.955	0.554
1/5	++-+-	außerhalb	18.1	konkav	83°	1.484	1.023
1/26	--+-+	außerhalb	15.6	konvex	65	1.628	0.774
1/6*	++--+	innerhalb	-	konkav	74°	0.423	0.171
1/25*	--++-	innerhalb	-	konvex	49°	0.359	0.281
1/7	++---	außerhalb	1.5	konkav	80°	0.854	0.338
1/24	--+++	außerhalb	3.8	konvex	63°	0.720	0.570

Unabhängig von der verfeinerten Geometrie A1 bis A4, die aus einer RSA erhalten wurden, ist der GMS‘-Wert hier immer nur dann Null oder klein, wenn ein Vorzeichenmuster (s. Spalte 2 der Tab. 5-4 bis 5-13) vorliegt, in dem die großen Aufspaltungen alle das gleiche Vorzeichen (entweder alle positiv oder alle negativ) besitzen. Nur für die Geometrie B, die des Testosterons, sind auch andere Vorzeichenmuster mit GMS‘ = 0 möglich. Die meisten GMS‘-Werte sind sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht. Diese Lage von S^* und D^* außerhalb des Dreiecks kann seine Ursache nicht nur in einer falschen Zuordnung, sondern auch in der Verwendung einer falschen Geometrie haben, was man daran sieht, daß bei Verwendung nicht allzu unterschiedlicher Geometrien die Bereiche GMS‘ ≠ 0 dennoch sehr unterschiedlich sind.

Auch die Rechnungen mit der Annahme, daß die 2β- und 1α-Bindung die gleiche Bindungsrichtung haben, z.B. bei A3 (Tab. 5-9), zeigen unterschiedliche Bereiche, in denen GMS‘ ≠ 0 ist, was bedeuten könnte, daß die Gleichheit der Signale für 2β und 1α doch nicht

nur Folge der Einebnung des A-Rings und somit kollinearer Richtung beider Bindungen ist (s. Tab. 5-14).

Tab. 5-14. Winkel, die die Bindungsrichtungen 2β und 1α mit den Hauptachsen des Ordnungstensors einschließen, für 1/0 und 1/1 (Geometrie A3), wobei $\underline{e}_3$ Einheitsvektoren längs der der x_3^*-Achse, $\underline{e}_2$ der x_2^*-Achse und $\underline{e}_1$ der x_1^*-Achse sind.

C-D-Bindung	1/0			1/1		
	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_2$	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_1$	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_2$	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_1$
2β	104.77	94.58	15.5	100.77	69.44	156.55
1α	75.63	93.36	165.22	80.0	102.7	16.27

Die Auswahl einer bestimmten Zuordnung wird daher entscheidend durch die Bindungsrichtungen 2β und 1α beeinflußt. Andererseits kann man im Vergleich der Rechnungen für A3 mit und ohne unterschiedliche Richtungen von 2β und 1α sehen, daß man kleinen Werten von GMS‘ nicht eindeutig sagen, daß die entsprechende Zuordnung zu verwerfen ist. Man kann die GMS‘-Werte in 3 Bereiche unterteilen: (a) GMS‘ = 0, (b) $0 < GMS' \leq 5$, d.h. die Zuordnungen können nicht eindeutig verworfen werden, und (c) GMS‘ > 5, d.h. diese Zuordnungen sollten nicht berücksichtigt werden. Im Fall (c) sind S^* und D^* in der Regel größer 1.

Es wird aufgrund des Länge-Breite-Verhältnisses des Moleküls und aufgrund von Befunden aus der UV-Spektroskopie [67] angenommen, daß die x_3^*-Achse ungefähr in Richtung der Carbonyl-Bindungsrichtung liegen sollte. Weiterhin kann noch berücksichtigt werden, ob die Quadrupolaufspaltungen innerhalb des Meßfehlers zurück gerechnet werden können.

Unter Verwendung von Geometrie (A1) erhält man 9 mögliche Zuordnungen (Tab. 5-4) innerhalb des Ordnungsdreiecks. Daneben gibt es noch 7 Zuordnungen, die den Wertebereich nur wenig überschneiden. Zu diesen 16 Zuordnungen gehören 1/0 bis 1/7 und die entsprechenden Zuordnungen mit entgegengesetztem Vorzeichen, wobei in diesen Fällen die Vorzeichen der axialen Bindungen entweder alle positiv oder alle negativ sind. Die 9 oder 16 Zuordnungen besitzen alle einen zu großen Winkel zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung. Nur die Zuordnungen 1/0 bis 1/3 zeigen einen deutlich kleineren Winkel $\angle x_3^* / CO$ als die entsprechenden mit entgegengesetzten Vorzeichen. Bezüglich der

Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten bestätigt sich, daß entgegengesetzte Vorzeichenkombinationen unterschiedliche Krümmung aufweisen. Verwendet man einen mittleren Vektor für 2β und 1α, so liegen die mit * markierten Zuordnungen (Tab. 5-5) innerhalb des Ordnungsdreiecks. Aufgrund der genannten Fakten kann mit der vorliegenden Struktur wird keine sinnvolle Zuordnung erhalten werden.

Unter Verwendung der Geometrie (A2) liegen 14 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks (Tab. 5-6). Daneben gibt es noch 2 Zuordnungen, die den Wertebereich nur wenig überschneiden. Es resultieren 16 Zuordnungen, deren Vorzeichen mit denen von A1 übereinstimmen, wobei sich für die Winkel $\angle x_3^*/CO$ und die Krümmung die gleichen Fakten wie bei A1 gefunden werden. Verwendet man einen mittleren Vektor für 2β und 1α, so liegen die mit * markierten Zuordnungen (Tab. 5-7) innerhalb des Ordnungsdreiecks. Aufgrund der genannten Fakten kann mit der vorliegenden Struktur wird keine sinnvolle Zuordnung erhalten werden. Die Zuordnung 1/1 liegt im Gegensatz zu der Rechnung mit der Geometrie A2 unter Verwendung von A1 geringfügig außerhalb des Ordnungsdreiecks.

Unter Verwendung der Geometrie (A3) liegen 16 Zuordnungen (1/0 bis 1/7 und die entsprechenden mit entgegengesetztem Vorzeichen, s. A1 und A2) innerhalb des Ordnungsdreiecks (Tab. 5-8). Einige weitere Zuordnungen überschreiten nur knapp den Wertebereich. Es entfallen 14 Zuordnungen, die einen zu großen Winkel zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung besitzen. Nur die Zuordnungen 1/0 bis 1/5 zeigen einen deutlich kleineren Winkel $\angle x_3^*/CO$ als die entsprechenden mit entgegengesetzten Vorzeichen. Bezüglich der Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten bestätigt sich, daß entgegengesetzte Vorzeichenkombinationen unterschiedliche Krümmung aufweisen. Verwendet man einen mittleren Vektor für 2β und 1α, so liegen die mit * markierten Zuordnungen (Tab. 5-9) innerhalb des Ordnungsdreiecks. Es bleiben 2 Zuordnungen. Bei der Zuordnung 1 (1/0) besitzen alle $\Delta\nu$ ein positives Vorzeichen; bei der Zuordnung 2 (1/1) sind die Vorzeichen von $\Delta\nu_1$ bis $\Delta\nu_4$ positiv, von $\Delta\nu_5$ negativ. Dies steht im Einklang mit der Abschätzung, daß die axialen Bindungen ein positives Vorzeichen haben sollten. Für die Zuordnung 1/1 resultieren die in Tab. 5-15 angegebenen Winkel zwischen der Orientierungsachse (in den Tabellen bezeichnet mit $\underline{e}_3$) und den C-D-Bindungen.

Tab. 5-15. Winkel ($\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$), die die Bindungsrichtungen mit der Orientierungsachse einschließen (Zuordnung 1/1 und 1/0, A3).

	6β	2β	1α	2α	4	6α
$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$ (1/0)	90.97°	104.77°	75.63°	110.05°	115.43°	121.89°
$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$ (1/1)	86.27°	100.77°	80.0°	114.43°	114.51°	122.03°

Unter Verwendung der Geometrie (B) liegen 22 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks (Tab. 5-10), wobei einige Zuordnungen nur knapp außerhalb liegen. 13 Lösungen können verworfen werden, da die mittleren Quadratsummen der Differenzen zwischen den experimentellen und zurückgerechneten Aufspaltungen $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ größer 1000 kHz sind. Es entfallen 7 Zuordnungen, die einen zu großen Winkel zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung besitzen. Bezüglich der Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten bestätigt sich hier größtenteils, daß entgegengesetzte Vorzeichenkombinationen unterschiedliche Krümmung aufweisen. Verwendet man einen mittleren Vektor für 2β und 1α, so liegen die mit * markierten Zuordnungen (Tab. 5-11) innerhalb des Ordnungsdreiecks. Es bleiben 2 Zuordnungen: 1/0 und 1/1.

Tab. 5-16 zeigt für die Vorzeichenkombination 1/1 unter Annahme der Geometrie A3 und B im Vergleich die Winkel ($\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$), die die Bindungsrichtungen 2β und 1α mit der Orientierungsachse einschließen.

Tab. 5-16. Winkel ($\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$), die die Bindungsrichtungen 2β und 1α mit der Orientierungsachse einschließen.

Bindungsrichtung	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$ für B	$\angle \underline{b}^* / \underline{e}_3$ für A3
2β	107.05° (-72.95°)	100.77° (-79.23°)
1α	75.97°	80.0°

Betrachtet man die Winkel zwischen den Bindungsrichtungen 2β bzw. 1α und der Orientierungsachse (Tab. 5-16), so ergibt sich eine Winkeldifferenz von 3° für die Geometrie B und von 0.8° für die Geometrie A3. Diesen Winkeldifferenzen entsprechen Aufspaltungsdifferenzen von 3.0 kHz bzw. 0.4 kHz. Analog zu der Betrachtung auf S.1 führt die Geometrie A3 zu kleineren Aufspaltungsdifferenzen, was eher den experimentellen

Befunden entspricht. Damit könnte eine Bevorzugung dieser Zuordnung unter Annahme der Geometrie A3 begründet werden.

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Geometrie A3 (Tab. 5-17) näher diskutiert werden: Zuordnung 1 (1/0), bei der alle $\Delta\nu$ ein positives Vorzeichen besitzen; Zuordnung 2 (1/1), bei der die Vorzeichen von $\Delta\nu_1$ bis $\Delta\nu_4$ positiv, von $\Delta\nu_5$ negativ sind. Die Differenzen zwischen den experimentellen und zurückgerechneten Aufspaltungen $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ für die Zuordnung 1 betragen bis zu 0,7 kHz, für die Zuordnung 2 maximal 1,4 kHz.

Tab. 5-17. Vergleich von 1 und 2 bei gleichzeitiger Verwendung von 2β und 1α.

	$\angle x_3^* / CO$	S^* (64.8°C)	S^* (28.5°C)	D^* (64.8°C)	D^* (28.5°C)
Zuordnung 1	21.0°	0.193	0.455	0.080	0.096
Zuordnung 2	17.0°	0.180	0.456	0.052	0.084

Da die maximal Werte für $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ bei der Aufspaltung $\Delta\nu_2$ auftreten und diese zwei C-D-Bindungen zugeordnet werden kann, wird die Auswertung zum einen nur mit der C-D-Bindung 2β, zum anderen nur mit 1α durchgeführt. Dabei werden ebenfalls 2 Zuordnungen erhalten, wobei für die Zuordnungen 1 und 2 (Tab. 5-18 und 5-19) analoge Vorzeichenkombinationen zur Auswertung mit sechs C-D-Bindungen vorliegen.

Tab. 5-18. Vergleich von 1 und 2 bei Verwendung von 2β.

	$\angle x_3^* / CO$	S^* (64.8°C)	S^* (28.5°C)	D^* (64.8°C)	D^* (28.5°C)
Zuordnung 1	21.0°	0.197	0.456	0.084	0.095
Zuordnung 2	16.0°	0.186	0.467	0.056	0.096

Tab. 5-19. Vergleich von 1 und 2 bei Verwendung von 1α.

	$\angle x_3^* / CO$	S^* (64.8°C)	S^* (28.5°C)	D^* (64.8°C)	D^* (28.5°C)
Zuordnung 1	21.0°	0.242	0.442	0.096	0.096
Zuordnung 2	20.0°	0.166	0.424	0.096	0.186

Vergleicht man die Ordnungsparameter dieser drei Auswertungen, so stellt man fest, daß die Werte von Tab. 5-19 stärker von denen von Tab. 5-17 und Tab. 5-18 abweichen. Die Aufspaltung $\Delta\nu_2$ stellt eine Überlagerung aus zwei Aufspaltungen dar. Deshalb kann auch ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 2β und 1α verwendet werden. Dabei werden

ebenfalls 2 Zuordnungen erhalten, wobei für die Zuordnungen 1 und 2 (Tab. 5-20) analoge Vorzeichenkombinationen zur Auswertung mit sechs C-D-Bindungen vorliegen.

Tab. 5-20. Vergleich von 1 und 2 bei Verwendung eines mittleren Vektors für die C-D-Bindungen 2β und 1α.

	$\angle x_3^*$ / CO	S^* (64.8°C)	S^* (28.5°C)	D^* (64.8°C)	D^* (28.5°C)
Zuordnung 1	21.0°	0.209	0.451	0.086	0.095
Zuordnung 2	17.0°	0.178	0.451	0.067	0.121

Abb. 5-2 und 5-3 zeigen im Vergleich die Zuordnungen 1 und 2 der vier verschiedenen Auswertungen (Verwendung von 2β und 1α, Verwendung von 2β, Verwendung von 1α, Verwendung eines mittleren Vektors von 2β und 1α).

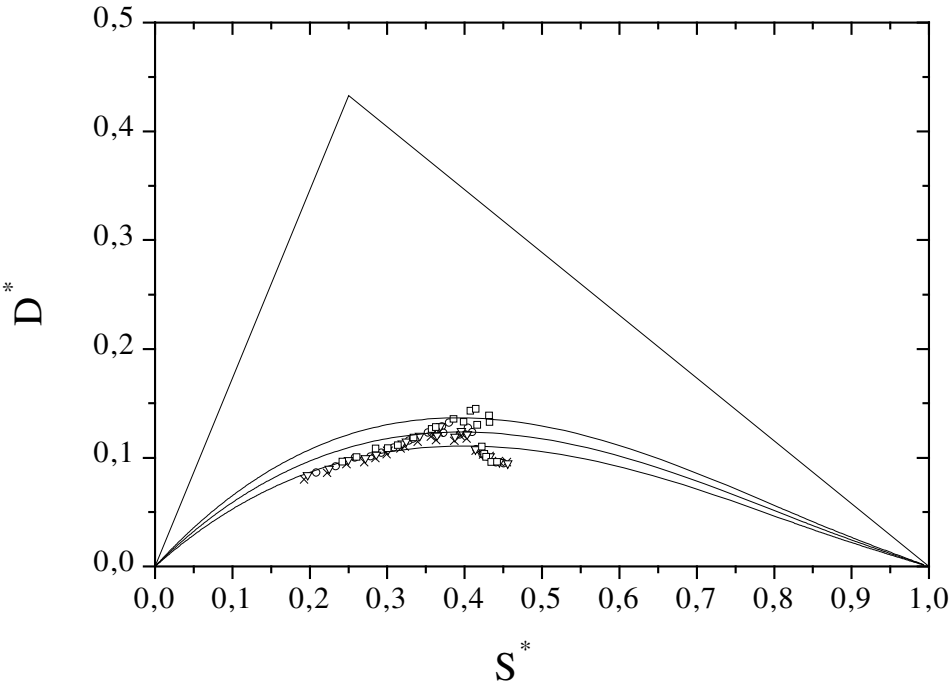


Abb. 5-2. Ordnungsparameter von Zuordnung 1 (×/ Verwendung von 2β und 1α, ▽/ Verwendung von 2β, □/ Verwendung von 1α, ○/ Verwendung eines mittleren Vektors von 2β und 1α) von **K2** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.45, 0.50 \text{ und } 0.55)$.

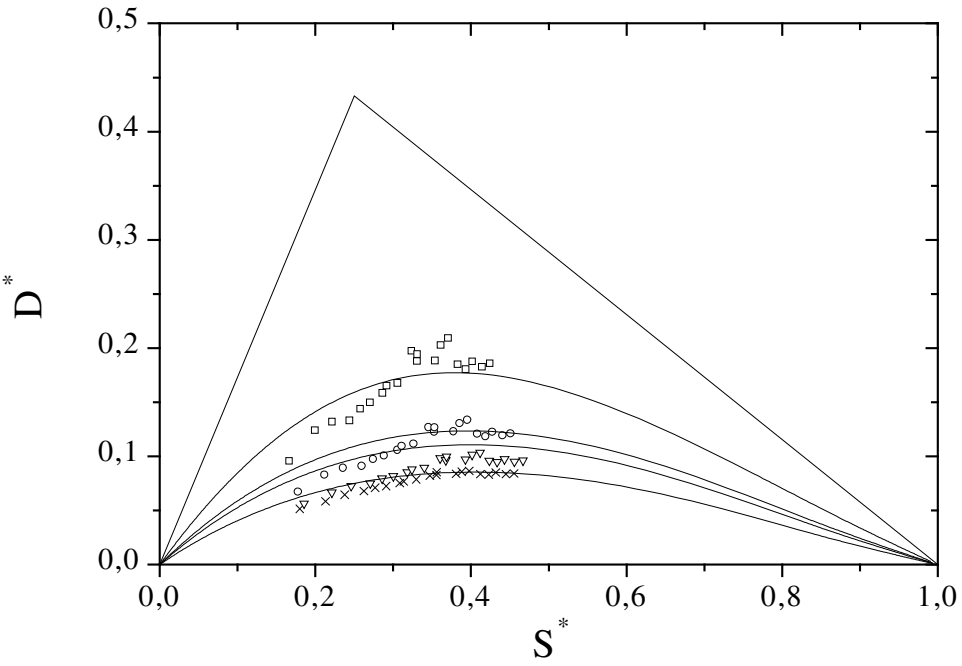


Abb. 5-3. Ordnungsparameter von Zuordnung 2 (×/ Verwendung von 2β und 1α, ▽/ Verwendung von 2β, □/ Verwendung von 1α, ○/ Verwendung eines mittleren Vektors von 2β und 1α) von **K2** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.35, 0.45, 0.50 \text{ und } 0.70)$.

Aufgrund der Abweichung der Ordnungsparameter bei Verwendung der C-D-Bindung 1α ohne Berücksichtigung von 2β ist es nicht sinnvoll einen mittleren Vektor dieser beiden Bindungsrichtungen zu verwenden. Es werden im folgenden lediglich die Rechnungen unter Verwendung beider Vektoren oder des 2β-Vektors betrachtet. Aufgrund des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten kann die Zuordnung 1 (Tab. 5-21) als wahrscheinlicher als die Zuordnung 2 angesehen werden. Für die Zuordnungen 1 und 2 ist die Transformation vom molekülfesten KOS (Koordinatenursprung im C-Atom der CO-Gruppe, die positive z-Achse läuft parallel zur O-C-Bindung, die y-Achse liegt in der Ebene O=C-C(4) des En-On-Chromophors und weist in Richtung des C4-Atoms) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors für 28.5° C durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung 1: $\alpha = 173.0°$, $\beta = 22.2°$, $\gamma = 177.1°$
- Zuordnung 2: $\alpha = 165.2°$, $\beta = 18.1°$, $\gamma = 201.3°$.

Abb. 5-4 gibt die Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel an.

Tab. 5-21. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **K2** in ZLI-1695 für Zuordnung 1 und 2 unter Verwendung aller C-D-Bindungen.

T/ °C	T^*	S^* (1)	D^* (1)	S^* (2)	D^* (2)
64.8	0.9978	0.193	0.080	0.180	0.052
63.4	0.9937	0.222	0.086	0.213	0.058
62.0	0.9895	0.247	0.094	0.238	0.065
60.6	0.9854	0.270	0.096	0.263	0.068
59.2	0.9812	0.285	0.100	0.277	0.071
57.9	0.9774	0.299	0.103	0.291	0.073
56.3	0.9727	0.317	0.109	0.309	0.075
55.5	0.9703	0.323	0.110	0.314	0.077
53.8	0.9653	0.340	0.115	0.330	0.079
51.9	0.9597	0.356	0.119	0.347	0.082
50.4	0.9553	0.363	0.116	0.356	0.083
49.1	0.9514	0.366	0.124	0.356	0.086
45.9	0.9420	0.387	0.116	0.381	0.084
43.8	0.9358	0.395	0.120	0.388	0.086
42.5	0.9319	0.403	0.118	0.398	0.087
39.7	0.9237	0.414	0.107	0.412	0.084
38.3	0.9195	0.424	0.103	0.423	0.083
35.0	0.9098	0.432	0.102	0.432	0.085
32.7	0.9030	0.444	0.097	0.445	0.084
28.5	0.8906	0.455	0.096	0.456	0.084

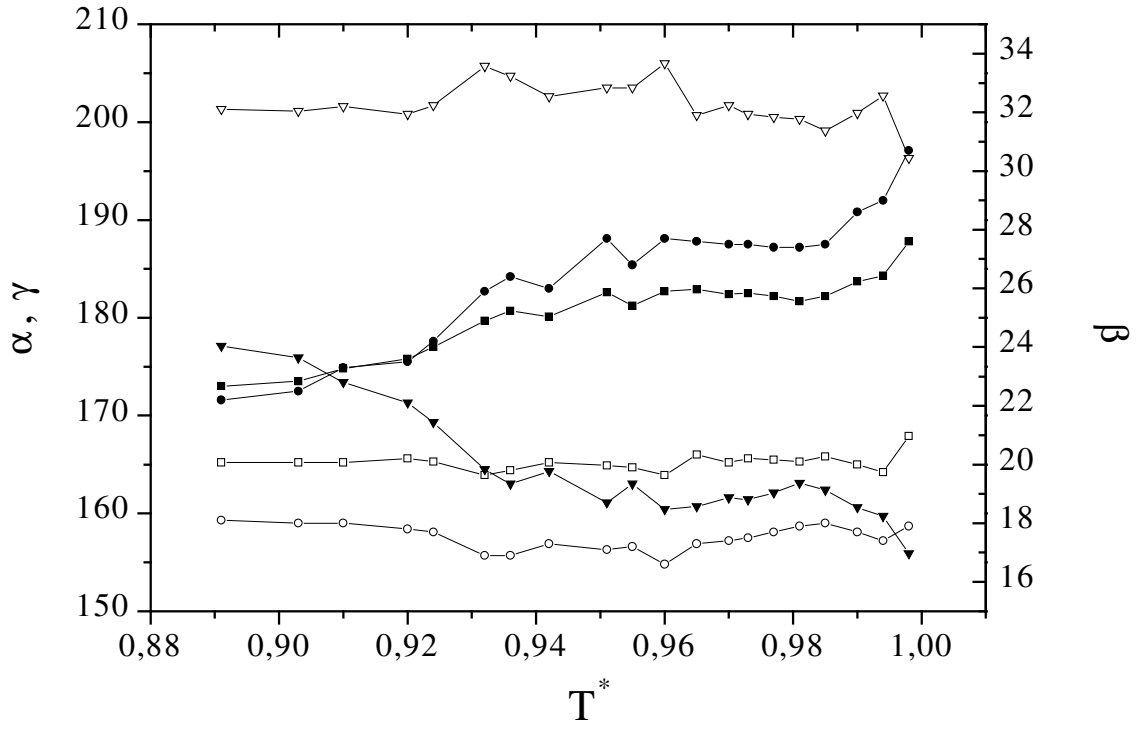


Abb. 5-4. Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel für die Zuordnung 1 (—■—/ α, —●—/ β, —▼—/ γ) und für die Zuordnung 2 (—□—/ α, —○—/ β, —▽—/ γ).

Vernachlässigt man bei der Berechnung des Ordnungstensors die Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel α, β und γ, so erhält man für die Zuordnungen 1 und 2 die in Tab. 5-22 angegebenen Ordnungsparameter. Für die Zuordnung 1 findet man eine größere Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel (α: 14.9°, β: 8.5°, γ: 21.2°) als für die Zuordnung 2 (α: 4.0°, β: 1.5°, γ: 9.7°). Die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit soll im Hinblick auf die folgenden Verbindungen eine Überprüfung sein, inwieweit die Ordnungsparameter durch diese Vernachlässigung verändert werden.

Tab. 5-22. Vergleich von Zuordnung 1 und 2 (Berechnung unter Verwendung aller C-D-Bindungen) mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (A) bzw. ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (B).

	$\angle x_3^* / CO$	S^* (64.8°C)	S^* (28.5°C)	D^* (64.8°C)	D^* (28.5°C)
Zuordnung 1 (A)	21.0°	0.193	0.455	0.080	0.096
Zuordnung 1 (B)	17.0°	0.188	0.454	0.064	0.122
Zuordnung 2 (A)	17.0°	0.180	0.456	0.052	0.084
Zuordnung 2 (B)	17.0°	0.180	0.459	0.053	0.081

Für die Zuordnung 1 stimmen (A) und (B) bezüglich S^* im Rahmen des Fehlers überein, d.h. die Näherung eines temperaturunabhängigen Hauptachsensystems des Ordnungstensors erscheint trotz der Abweichungen bezüglich D^* möglich. Für die Zuordnung 2 stimmen (A) und (B) bezüglich S^* und D^* im Rahmen des Fehlers überein, d.h. die Näherung eines temperaturunabhängigen Hauptachsensystems des Ordnungstensors erscheint sinnvoll. Abb. 5-5 bzw. 5-6 zeigen im Vergleich 2 (A) und 2 (B) bzw. 1 (A) und 1 (B) über den gesamten Temperaturbereich. Im Rahmen der Dissertation von J. Brechtel [67] wurde der Einfluß der Temperaturabhängigkeit der x_i^*-Achsen auf die Tensorkoordinatenanalyse untersucht.

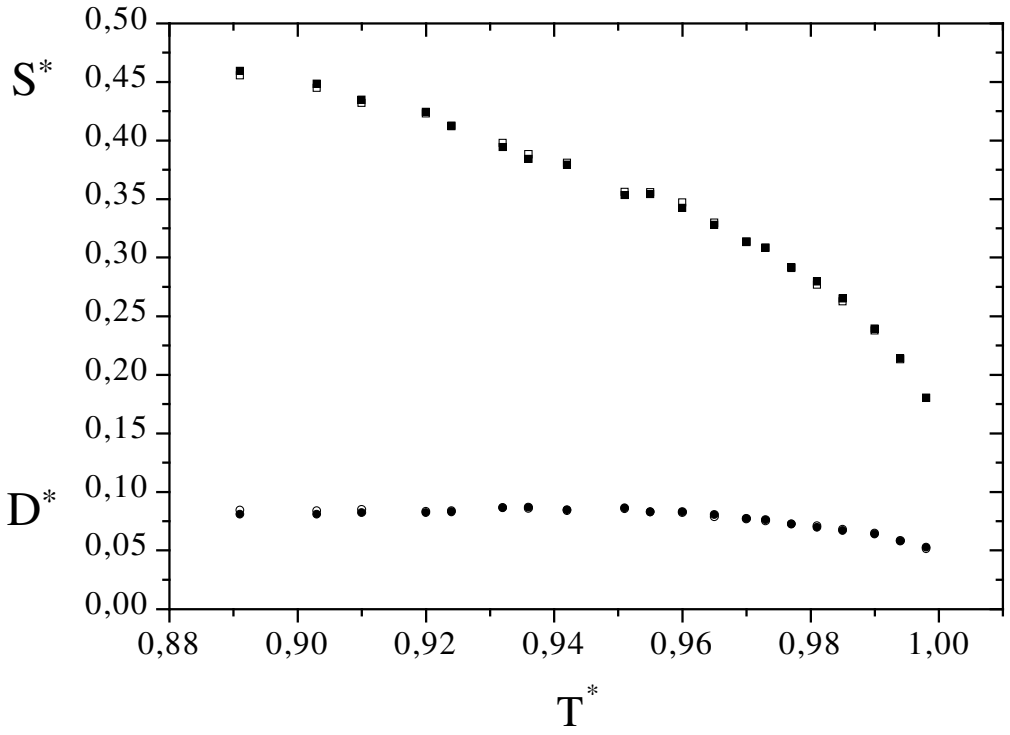


Abb. 5-5. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter (Zuordnung 2) S^* (■/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; □/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) und D^* (●/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; ○/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) von **K2** in ZLI-1695.

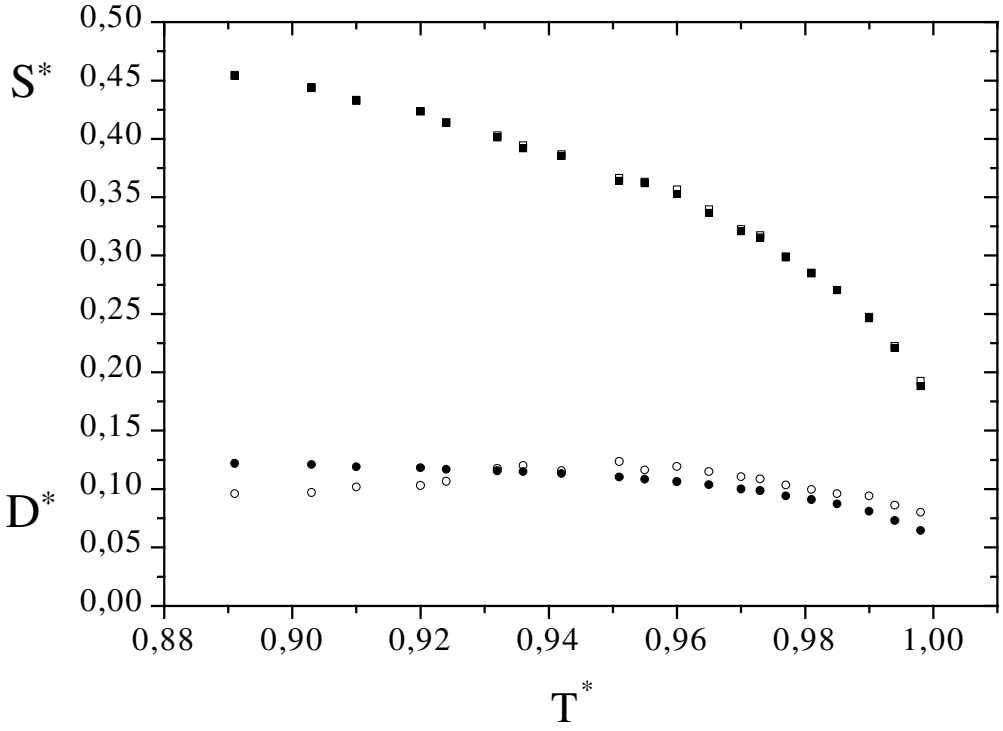


Abb. 5-6. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter (Zuordnung 1) S^* (■/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; □/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) und D^* (●/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; ○/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) von **K2** in ZLI-1695.

5.1.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **K1**

Bei der Verbindung **K1** sind fünf C-D-Bindungen in den Ringen A und B vorhanden, wobei nur die C-D-Bindung der Position 4 NMR-spektroskopisch zugeordnet werden kann, da diese aufgrund der fehlenden Wechselwirkung mit benachbarten Deuterium-Kernen den Signalen mit der kleinsten Linienbreite zugeordnet werden muß: $\Delta\nu_4 \Rightarrow 4$. Die C-D-Bindungsrichtungen werden einer RSA [30] entnommen. Aus der Analyse von **K2** kann man für **K1** das Ergebnis übertragen, daß die großen Aufspaltungen durch die axialen C-D-Bindungen und die kleinen Aufspaltungen durch die äquatorialen C-D-Bindungen verursacht werden. Daher werden die unbekannten Zuordnungen nur innerhalb der Gruppe der großen bzw. kleinen Aufspaltungen permutiert, wodurch folgende vier Zuordnungsmöglichkeiten möglich sind:

(1) $2\beta > 6\beta > 2\alpha > 4 > 6\alpha$,

(2) $6\beta > 2\beta > 2\alpha > 4 > 6\alpha$,

(3) $2\beta > 6\beta > 6\alpha > 4 > 2\alpha$,

(4) $6\beta > 2\beta > 6\alpha > 4 > 2\alpha$.

Da auch die Vorzeichen für alle Aufspaltungen unbekannt sind, müssen zur Bestimmung des Ordnungstensors alle Vorzeichenpermutationen untersucht werden. Damit ergeben sich 32 Vorzeichenkombinationen für jede der 4 Kombinationen der Zuordnungen zu den verschiedenen Bindungen.

Berücksichtigt man bei der Berechnung des Ordnungstensors alle genannten Zuordnungs- und Vorzeichenpermutationen, so erhält man insgesamt 22 Zuordnungen, deren zugehörige S*,D*-Werte im Ordnungsdreieck liegen, d.h. für die die GMS'-Werte gleich Null sind. Diese sind im Überblick in Tab. 5-23 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS'-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS'-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-23. Zusammenfassung der möglichen 22 Zuordnungen der Spektren von **K1** und der Winkel $\angle x_3^* / CO$. S^* und D^* sind bei 29.7°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$
1/1	++++–	konvex/ konkav	10°	0.693	0.127	1.082
1/4	++–++	konkav	22°	0.585	0.210	0.259
1/6	++––+	konvex	74°	0.475	0.262	-
1/7	++–––	konvex	86°	0.293	0.249	-
1/24	––+++	konkav	78°	0.362	0.129	-
1/25	––++–	konkav	62°	0.465	0.280	-
2/0	+++++	konvex	15°	0.559	0.112	0.573
2/3	+++––	konvex	45°	0.493	0.266	-
2/6	++––+	konkav	73°	0.481	0.150	-
2/7	++–––	konvex	65°	0.506	0.211	-
2/25	––++–	konvex	64°	0.370	0.342	-
2/28	–––++	konkav	55	0.477	0.294	-
3/3	+++––	konkav/ konvex	13°	0.386	0.182	0.590
3/7	++–––	konkav/ konvex	5°	0.358	0.223	0.485

Tab. 5-23. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$
3/24	– – +++	konkav	85°	0.372	0.199	-
3/28	– – – ++	konkav	90°	0.350	0.243	-
4/0	+++++	konvex/ konkav	30°	0.399	0.267	0.244
4/4	++ – ++	konvex/ konkav	36°	0.403	0.214	0.470
4/24	– – +++	konvex	76°	0.657	0.145	-
4/27	– – + – –	konvex	64°	0.387	0.242	-
4/28	– – – ++	konvex	81°	0.549	0.134	-
4/31	– – – – –	konvex	61°	0.431	0.212	-

Davon entfallen 15 Zuordnungen, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung im En-On-Bereich gefunden werden. Das Kriterium der Rückrechnung entfällt, da kein überbestimmtes Gleichungssystem vorliegt. Es verbleiben die folgenden 7 Zuordnungen (Abb. 5-7):

(1/1) 2β(+) > 6β(+) > 2α(+) > 4(+) > 6α(-),

(1/4) 2β(+) > 6β(+) > 2α(-) > 4(+) > 6α(+),

(2/0) 6β(+) > 2β(+) > 2α(+) > 4(+) > 6α(+),

(3/3) 2β(+) > 6β(+) > 6α(+) > 4(-) > 2α(-),

(3/7) 2β(+) > 6β(+) > 6α(-) > 4(-) > 2α(-),

(4/0) 6β (+) > 2β (+) > 6α (+) > 4 (+) > 2α(+),

(4/4) 6β (+) > 2β (+) > 6α (-) > 4 (+) > 2α (+).

Die Zuordnung 2/0 würde der bei **K2** gefundenen Zuordnung- und Vorzeichenpermutation entsprechen. Analog zu **K2** findet man für die verbleibenden 7 Zuordnungen positive Vorzeichen für die Quadrupolaufspaltungen, die den axialen C-D-Bindungen zugeordnet sind.

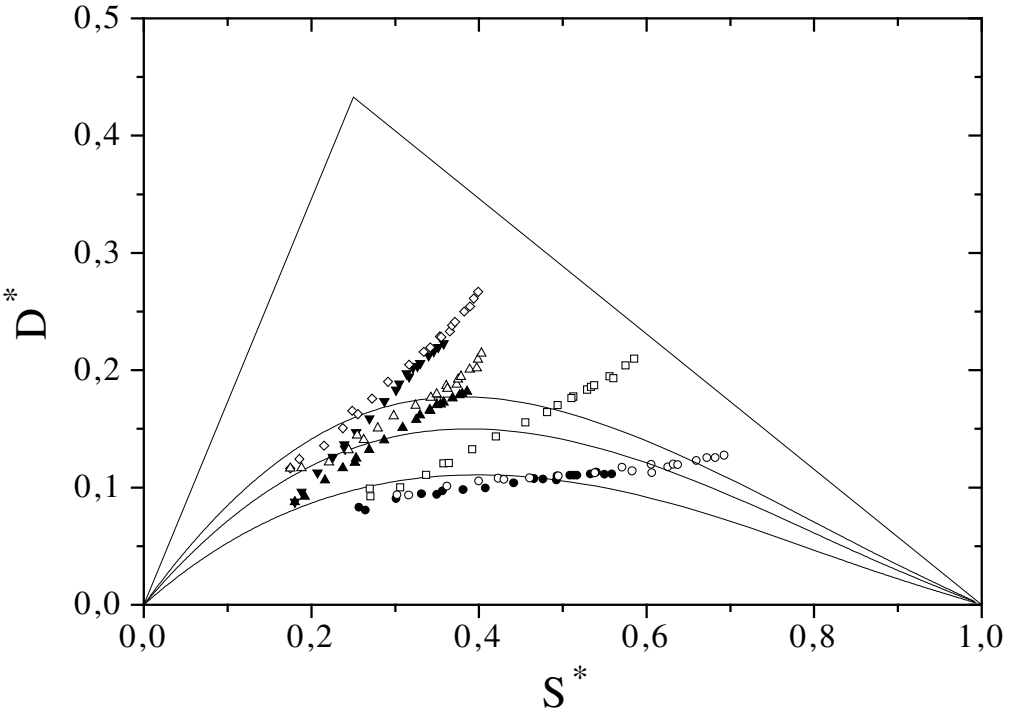


Abb. 5-7. Ordnungsparameter für die Zuordnungen 1-7 (○ 1/1, □ 1/4, ● 2/0, ▲ 3/3, ▼ 3/7, ◇ 4/0, △ 4/4) von **K1** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.45, 0.60 \text{ und } 0.70)$.

Zwischen diesen 7 Zuordnungen kann nur noch mittels Plausibilitätskriterien wie Krümmung der S^*/D^*-Kurven, Lage im Ordnungsdreieck und dem Vergleich mit **K2** unterschieden werden. Eine konvexe Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werte weisen nur die Zuordnungen 1/1, 2/0, 3/3 und 3/7 auf, d.h. diese sollten als wahrscheinlicher angesehen werden. Die Zuordnung 1/1 liegt am Rand des Ordnungsdreiecks und würde bei Extrapolation des S^*,D^*-Verlaufs bei großen S^*-Werten D^*-Werte außerhalb des Ordnungsdreiecks liefern. Für die Zuordnungen 2/0, 3/3 und 3/7 ist die Transformation vom molekülfesten KOS (Definition s. **K2**) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors für 29.7° C durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung 2/0: $\alpha = 142.0°$, $\beta = 15.4°$, $\gamma = 239.6°$
- Zuordnung 3/3: $\alpha = 253.0°$, $\beta = 12.7°$, $\gamma = 269.1°$ oder $89.1°$
- Zuordnung 3/7: $\alpha = 330.3°$, $\beta = 5.2°$, $\gamma = 203.1°$ oder $23.1°$.

Die Zuordnungen 3/3 und 3/7 besitzen im Vergleich zu **K2** niedrigere S^*-Werte und deutlich höhere D^*-Werte. Es gibt keinen plausiblen Grund, warum bei gedrehten x_i^*-Achsen keine höheren D^*-Werte auftreten sollten. Da 3/7 eine extrem starke, bislang für diese

Verbindungen nicht gefundene Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel (α: 59.6°, β: 2.0°, γ: 51.3°) aufweist und bei Extrapolation des S^*,D^*-Verlaufs bei großen S^*-Werten D^*-Werte außerhalb des Ordnungsdreiecks liefern würde, ist diese Zuordnung als unwahrscheinlich anzusehen. Demnach erscheinen nur die Zuordnungen 2/0 und 3/3 (Tab. 5-24) sinnvoll, wobei nur das Zuordnungs- und Vorzeichenmuster der Zuordnung 2/0 mit **K2** identisch ist.

Abb. 5-8 gibt die Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel für 2/0 und 3/3 (teilweise) an.

Tab. 5-24. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **K1** in ZLI-1695 für Zuordnung 2/0 und 3/3.

T/ °C	T^*	S^* (2/0)	D^* (2/0)	S^* (3/3)	D^* (3/3)
66.0	0.9918	0.257	0.083	0.180	0.088
65.3	0.9898	0.264	0.081	0.192	0.092
64.6	0.9877	0.301	0.090	0.216	0.106
63.2	0.9836	0.331	0.095	0.237	0.117
62.1	0.9804	0.349	0.094	0.252	0.121
61.8	0.9796	0.356	0.097	0.253	0.125
60.5	0.9757	0.381	0.098	0.269	0.132
57.7	0.9674	0.408	0.100	0.287	0.140
53.5	0.9551	0.442	0.104	0.309	0.151
50.2	0.9456	0.466	0.107	0.325	0.158
49.3	0.9430	0.477	0.107	0.330	0.162
45.8	0.9327	0.493	0.110	0.342	0.166
45.2	0.9308	0.492	0.106	0.341	0.166
43.2	0.9250	0.509	0.110	0.350	0.170
41.9	0.9213	0.513	0.110	0.354	0.171
41.0	0.9187	0.517	0.110	0.358	0.173
37.1	0.9073	0.533	0.111	0.368	0.176
35.4	0.9024	0.540	0.113	0.377	0.179
32.7	0.8943	0.550	0.111	0.380	0.180
29.7	0.8857	0.559	0.112	0.386	0.182

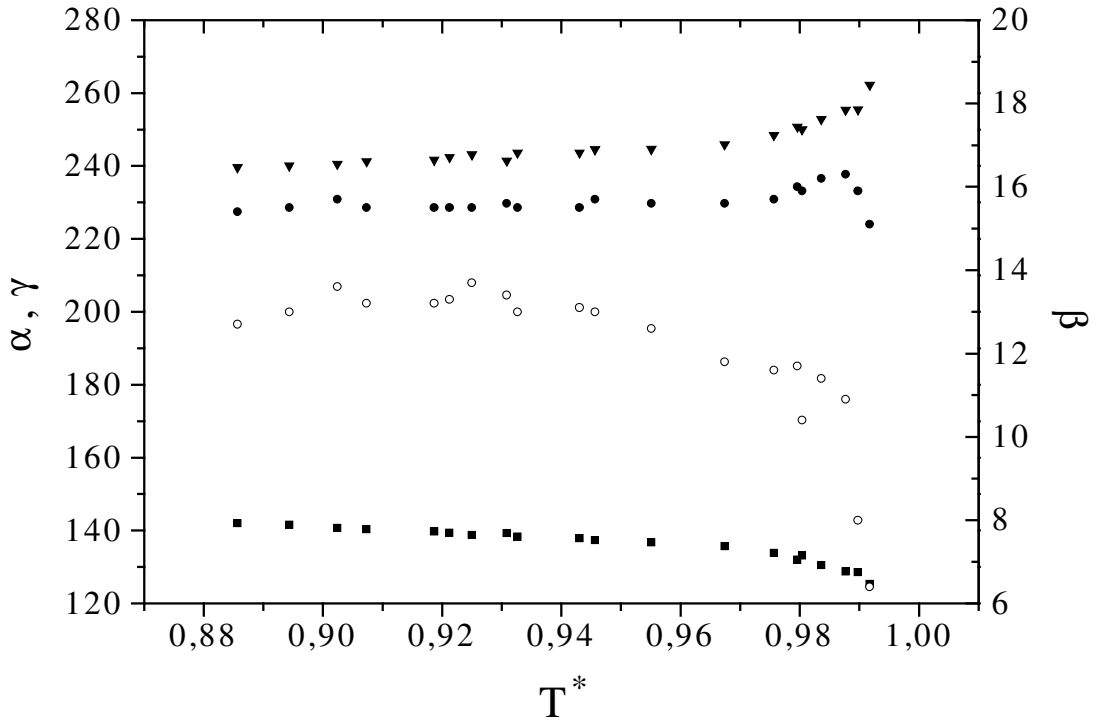


Abb. 5-8. Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel für die Zuordnung 2/0 (■/ α, ●/ β, ▼/ γ) und die Zuordnung 3/3 (○/ β). Für 3/3 wird nur β angegeben, da die Änderungen in α und γ vergleichbar mit denen von 2/0 sind.

Vernachlässigt man bei der Berechnung des Ordnungstensors die Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel (α: 16.7°, β: 1.2°, γ: 22.6° für 2/0; α: 22.5°, β: 7.3°, γ: 18.4° für 3/3), so erhält man im Falle der Zuordnung 2/0 und 3/3 die in Tab. 5-25 angegebenen Ordnungsparameter. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit ist das Gleichungssystem überbestimmt, d.h. eine Rückrechnung ($\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ s. Tab. 5-23) der Aufspaltungen ist möglich.

Tab. 5-25. Vergleich von Zuordnung 2/0 und 3/3 mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (A) bzw. ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (B).

	$\angle x_3^* / CO$	S^* (66.0°C)	S^* (29.7°C)	D^* (66.0°C)	D^* (29.7°C)
2/0 (A)	15.4°	0.257	0.559	0.083	0.112
2/0 (B)	15.6°	0.244	0.554	0.065	0.120
3/0 (A)	13.0°	0.180	0.386	0.088	0.182
3/0 (B)	13.0°	0.164	0.392	0.094	0.181

Die Rechnungen (A) und (B) für 2/0 und 3/3 stimmen im Rahmen des Fehlers überein, d.h. die Näherung eines temperaturunabhängigen Hauptachsensystems des Ordnungstensors ist analog zu **K2** möglich, obwohl das untersuchte Molekül nur im Bereich des Steroidgrundgerüstes, nicht aber in der Kette in 17-Position als konformativ starr angesehen werden kann. Abb. 5-9 zeigt im Vergleich 2/0 (A) und (B) über den gesamten Temperaturbereich.

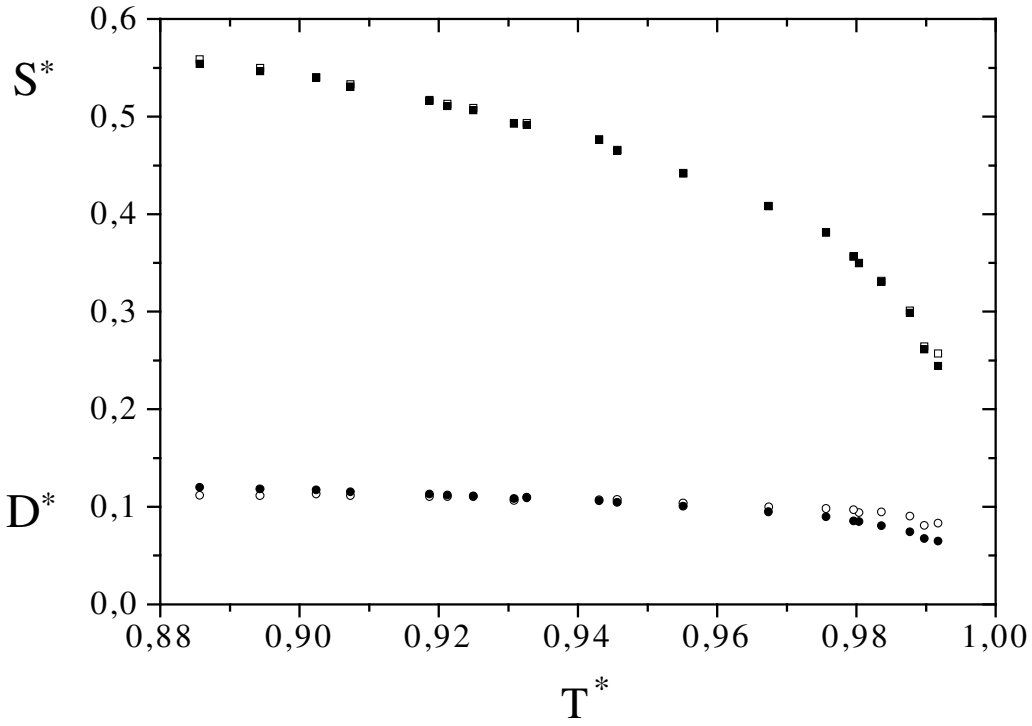


Abb. 5-9. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (■/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; □/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) und D^* (●/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; ○/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) für die Zuordnung 2/0 von **K1** in ZLI-1695.

5.1.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **K3**

Bei der Verbindung **K3a** sind sowohl fünf C-D-Bindungen in den Ringen A und B als auch eine im D-Ring vorhanden. Von den in den Ringen A und B vorhandenen C-D-Bindungen kann nur die C-D-Bindung der Position 4 NMR-spektroskopisch zugeordnet werden, da diese aufgrund der fehlenden Wechselwirkung mit benachbarten Deuterium-Kernen den Signalen mit der kleinsten Linienbreite zugeordnet werden muß: $\Delta\nu_3 \Rightarrow 4$. Aufgrund einer selektiv deuterierten Verbindung kann die C-D-Bindung in der 17β-Position eindeutig zugeordnet werden. Im Rahmen der Dissertation von M. Klasen [30] wurden Hinweise gefunden, daß bei dieser Verbindung die C-D-Bindungen des A- und B-Rings zur Auswertung nicht mit den C-D-Bindungen des D-Rings kombiniert werden können. Die C-D-Bindungsrichtungen werden einer RSA [30] entnommen. Aus der Analyse von **K2** kann man für **K3** das Ergebnis übertragen, daß die großen Aufspaltungen durch die axialen C-D-Bindungen und die kleinen Aufspaltungen durch die äquatorialen C-D-Bindungen verursacht werden. Daher werden die unbekannten Zuordnungen nur innerhalb der Gruppe der großen bzw. kleinen Aufspaltungen permutiert, wodurch folgende Zuordnungsmöglichkeiten vorhanden sind:

(1) 6β > 2β > 17β > 4 > 6α > 2α,
(2) 2β > 6β > 17β > 4 > 2α > 6α,
(3) 2β > 6β > 17β > 4 > 6α > 2α,
(4) 6β > 2β > 17β > 4 > 2α > 6α.

Die vergleichbaren Linienbreiten von $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_4$ bzw. von $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_5$, die auf vergleichbare Dipolwechselwirkung schließen lassen, sind ein möglicher Hinweis darauf, daß $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_4$ bzw. $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_5$ zu der gleichen Molekülposition gehören, d.h. die Zuordnungen (1) und (2) sind wahrscheinlicher als die Zuordnungen (3) und (4). Daher sind hier die Zuordnungsmöglichkeiten in einer anderen Reihenfolge angegeben als bei **K1** [(1) von **K3** vergleichbar mit (4) von **K1**, (2) von **K3** vergleichbar mit (1) von **K1**, (3) von **K3** vergleichbar mit (3) von **K1**, (4) von **K3** vergleichbar mit (2) von **K1**].
Die C-D-Bindung in der 17β-Position wird jedoch nicht zur Auswertung verwendet, da erste Analysen gezeigt haben, daß bei Verwendung dieser Bindung keine sinnvollen Zuordnungen erhalten werden.
Die Vorzeichen müssen bei der Bestimmung des Ordnungstensors alle permutiert werden, wodurch insgesamt 32 Vorzeichenkombinationen pro Zuordnungsmöglichkeit existieren.

Berücksichtigt man bei der Berechnung des Ordnungstensors alle genannten Zuordnungs- und Vorzeichenpermutationen, so erhält man insgesamt 5 Zuordnungen, die im Ordnungsdreieck liegen, d.h. GMS‘-Werte gleich Null besitzen. Diese sind im Überblick in Tab. 5-26 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS‘-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur 12 (weniger als z.T. bei den anderen Steroiden) Zuordnungen GMS‘-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-26. Zusammenfassung der 22 Zuordnungen von **K3** im Wertebereich. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ sind bei 20.2°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	S^*	D^*
1/0	+++++	konkav	26°	0.439	0.159
1/1	++++-	konkav	26°	0.427	0.109
1/30	----+	konvex	76°	0.308	0.315
1/31	-----	konvex	67°	0.357	0.301
2/0	+++++	konvex	23°	0.514	0.178

Davon entfallen 2 Zuordnungen, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung im En-On-Bereich gefunden werden. 2 weitere Zuordnungen besitzen eine stark konkave Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werte und sind daher unwahrscheinlich. Bei der verbleibenden Zuordnung (2/0) (Tab. 5-26 und Abb. 5-10) sind die Quadrupolaufspaltungen gemäß (2) zugeordnet und haben alle ein positives Vorzeichen, d.h. im Vergleich mit **K1** und **K2** findet man eine andere Zuordnung, während die Vorzeichen übereinstimmen.

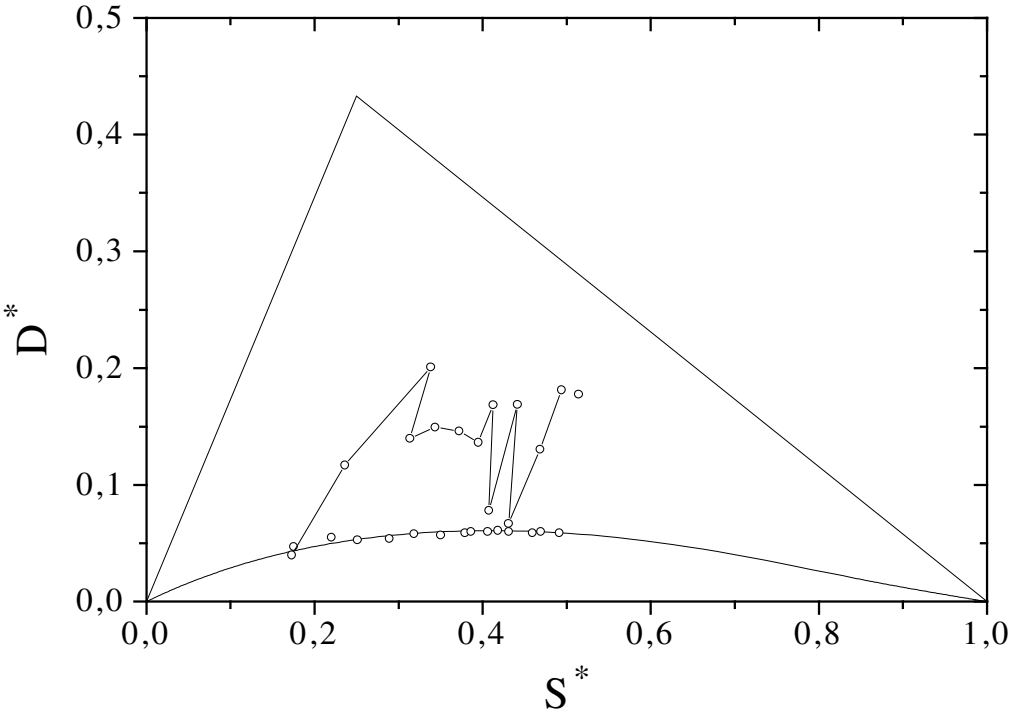


Abb. 5-10. Ordnungsparameter (—○—/ Zuordnung 2/0 unter Berücksichtigung von $\Delta\nu_5$, ○/ Zuordnung 2/0 ohne $\Delta\nu_5$) von **K3** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.25)$.

Analog zu D^* weisen die Eulerschen Winkel wie am Beispiel von β in Abb. 5-11 gezeigt große Streuungen auf. In Abb. 5-12 ist der temperaturabhängige Verlauf von D^* und $\Delta\nu_5$ dargestellt. Daraus kann man schließen, daß die Streuungen eine Konsequenz des Verlaufes von $\Delta\nu_5$ sind, zumal die restlichen Aufspaltungen, die zur Auswertung verwendet werden, keinen derartigen Verlauf zeigen.

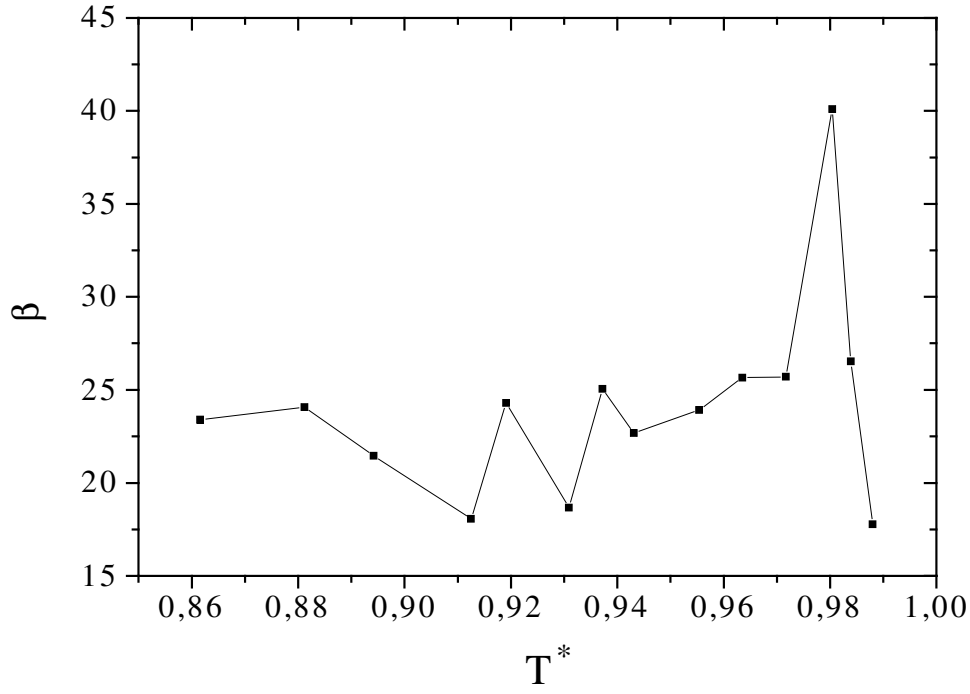


Abb. 5-11. Temperaturabhängiger Verlauf des Eulerschen Winkels β (—■—) für die Zuordnung 2/0 unter Berücksichtigung von $\Delta\nu_5$.

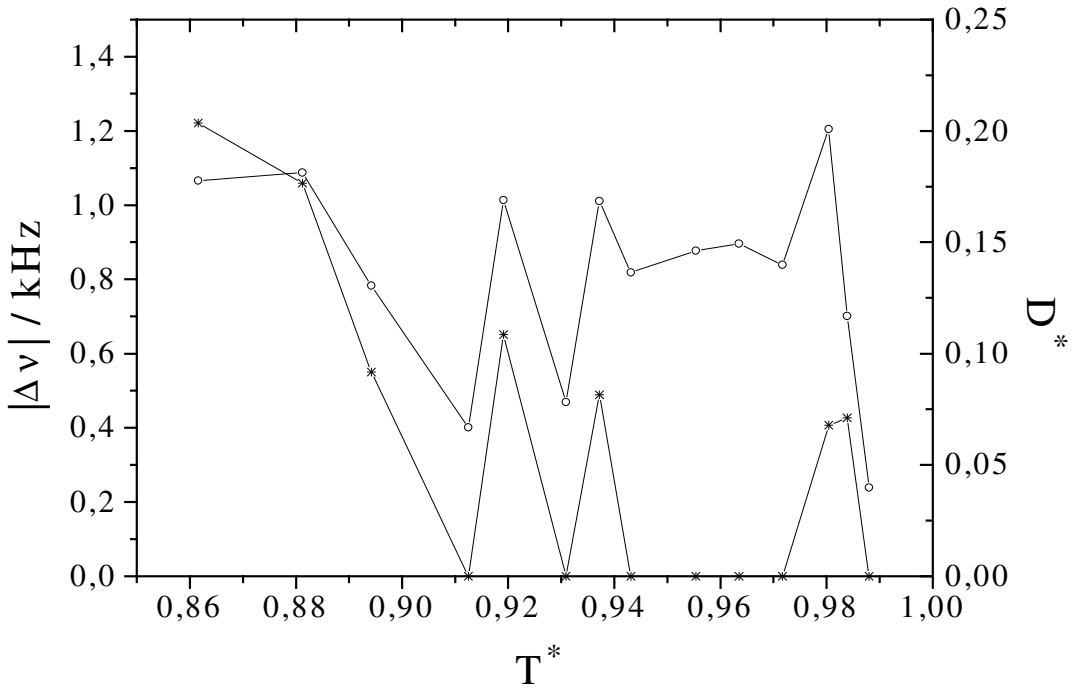


Abb. 5-12. Temperaturabhängiger Verlauf von D^* (—○—/ Zuordnung 2/0 unter Berücksichtigung von $\Delta\nu_5$) und $\Delta\nu_5$ (—✳—).

Aufgrund der durch die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_5$ verursachten Artefakte sollte diese bei einer Berechnung des Ordnungstensors nicht berücksichtigt werden, was jedoch nur unter der

Annahme eines temperaturunabhängigen Hauptachsensystems möglich ist, da die Bedingung Anzahl der Gleichungen ≥ Anzahl der Unbekannten gelten muß. Diese Näherung ist unter Betrachtung der Ergebnisse von **K2** und **K1** möglich. Unter Verwendung dieser Näherung und der oben genannten Zuordnungs- und Vorzeichenmöglichkeiten erhält man 2 Zuordnungen:

1) Zuordnung (2), alle Vorzeichen positiv (2/0),
2) Zuordnung (4), alle Vorzeichen positiv (4/0).

Gegen die Zuordnung 4/0 sprechen einerseits das Argument vergleichbarer Linienbreiten (s.o.) andererseits die Tatsache, daß diese Zuordnung unter der Berücksichtigung von $\Delta\nu_5$ sogar außerhalb des Ordnungsdreiecks liegt. Tab. 5-27 und Abb. 5-10 zeigen die Ordnungsparameter von Zuordnung 2/0. Der $\angle x_3^*/CO$ beträgt 23.4° unter Berücksichtigung von $\Delta\nu_5$ und 17.7° ohne $\Delta\nu_5$. Die Transformation vom molekülfesten KOS (Definition s. **K2**) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung 2/0 unter Berücksichtigung von $\Delta\nu_5$ für 20.2°C: α = 187.2°, β = 23.4°, γ = 130.1°,
- Zuordnung 2/0 ohne $\Delta\nu_5$: α = 167.6°, β = 17.7°, γ = 169.1°.

Tab. 5-27. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* von **K3** in ZLI-1695 für Zuordnung 2/0 unter Berücksichtigung von $\Delta\nu_5$ (2) bzw. ohne $\Delta\nu_5$ (1).

T/ °C	T^*	S^* (1)	D^* (1)	S^* (2)	D^* (2)
63.2	0.9880	0.175	0.047	0.173	0.040
61.8	0.9839	0.220	0.055	0.236	0.117
60.6	0.9804	0.251	0.053	0.338	0.201
57.7	0.9717	0.289	0.054	0.314	0.140
54.9	0.9635	0.318	0.058	0.343	0.149
52.1	0.9554	0.350	0.057	0.372	0.146
47.9	0.9431	0.379	0.059	0.395	0.136
45.9	0.9372	0.386	0.060	0.412	0.168
43.8	0.9309	0.406	0.060	0.407	0.078
39.7	0.9191	0.418	0.061	0.441	0.169
37.5	0.9125	0.431	0.060	0.431	0.067
31.3	0.8942	0.459	0.059	0.468	0.131
26.9	0.8812	0.469	0.060	0.494	0.181
20.2	0.8616	0.491	0.059	0.514	0.178

5.1.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **K4**

Bei der Verbindung **K4** sind sechs C-D-Bindungen in den Ringen A, B und D vorhanden, wobei das Deuterium im D-Ring an der Position 17 an der Doppelbindung gebunden ist. Aus der Analyse von **K2** kann man für **K4** das Ergebnis übertragen, daß die großen Aufspaltungen durch die axialen C-D-Bindungen und die kleinen Aufspaltungen durch die äquatorialen C-D-Bindungen verursacht werden. Daher werden die unbekannten Zuordnungen nur innerhalb der Gruppe der großen bzw. kleinen Aufspaltungen permutiert. Es kann NMR-spektroskopisch (s. Kap. 4.1.4) folgende eindeutige Zuordnung getroffen werden: $\Delta\nu_4 \Rightarrow 4$. Die vergleichbaren dipolaren Effekte von $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_3$ bzw. von $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_4$ lassen aufgrund der vorhandenen hochaufgelösten Spektren [30] den eindeutigen Schluß zu, daß $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_3$ bzw. $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_4$ zu der gleichen Molekülposition (2 oder 6) gehören. Es ergeben sich 2 Zuordnungsmöglichkeiten, wobei in den zur Auswertung verwandten Spektren die 5. Und 6. Linie zusammenfallen, d.h. $6\alpha = 4$ oder $2\alpha = 4$ ist:

$$(1)\ 2\beta > 6\beta > 17 > 2\alpha > 6\alpha > 4$$
$$(2)\ 6\beta > 2\beta > 17 > 6\alpha > 2\alpha > 4.$$

Die C-D-Bindung im D-Ring wird nicht zur Auswertung herangezogen, da die Kombination von C-D-Bindungen aus den Ringen A und B mit denen aus dem D-Ring in der Auswertung nach Klasen [30] keine brauchbaren Lösungen der linearen Gleichungssysteme ergeben (s. **K3**).

Zur Berechnung der C-D-Bindungsrichtungen wird eine RSA [30] von **K4** verwendet.

Für beide Zuordnungen (1) und (2) liegen jeweils eine Rechnung mit temperaturabhängigen (a) und temperaturunabhängigen (b) Eulerschen Winkeln vor.

Führt man die Bestimmung des Ordnungstensors unter der Voraussetzung temperaturabhängiger Eulerscher Winkel durch, so erhält man keine Zuordnungen im Ordnungsdreieck. Dieser bereits in der Dissertation von M. Klasen erwähnte Befund kann nur mit der schlechten Konditionierung des Gleichungssystems erklärt werden. Diese kann verbessert werden, wenn die Eulerschen Winkel als temperaturunabhängig angenommen werden, wodurch die Anzahl der Unbekannten verringert wird. Die Annahme eines temperaturunabhängigen Hauptachsensystems des Ordnungstensors wird gestützt durch die Ergebnisse der anderen Steroide.

64 Zuordnungen sind aufgrund der 2 Zuordnungsmöglichkeiten und der 32 Vorzeichenkombinationen möglich. Berücksichtigt man bei der Berechnung des

Ordnungstensors alle genannten Zuordnungs- und Vorzeichenpermutationen, so erhält man insgesamt 7 Zuordnungen, die im Ordnungsdreieck liegen, d.h. GMS'-Werte gleich Null besitzen. Diese sind im Überblick in Tab. 5-28 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS'-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS'-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-28. Zusammenfassung der 7 Zuordnungen von **K4** im Wertebereich. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ sind bei 28.5°C angegeben.

Zuordnung	Vorzeichen	Krümmung	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/4	++-++	konvex	3.4	32°	0.345	0.159
1/7	++---	konkav	0.7	23°	0.225	0.241
1/24	--+++	konvex	0.7	65°	0.321	0.074
1/25	--++-	konkav	2.6	89°	0.464	0.212
1/26	--+-+	konvex	8.4	62°	0.357	0.067
2/4	++-++	konvex	19.9	37°	0.322	0.173
2/27	--+--	konkav	19.9	55°	0.311	0.192

Davon entfallen 4 Zuordnungen, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung gefunden werden. Die Zuordnung 1/7 kann trotz der guten Rückrechnung aufgrund des stark konkaven Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werte, bei dem ein Erreichen des Punktes (1,0) im Ordnungsdreieck nicht möglich ist, und des Befundes $D^* > S^*$ (ein solcher Befund wurde bei keinem der anderen Steroide gefunden) ausgeschlossen werden. Von den beiden verbleibenden Zuordnungen kann eine verworfen werden, da diese eine deutlich schlechtere Rückrechnung aufweist. Für die resultierende Zuordnung (Tab. 5-29, Abb. 5-13, Abb. 5-14) liegt folgende Zuordnungspermutation und Vorzeichenkombination vor:

$$2\beta\,(+) > 6\beta\,(+) > 2\alpha\,(-) > 6\alpha\,(+) = 4\,(+).$$

Der Winkel $\angle x_3^* / CO$ beträgt 32.0°. Die Transformation vom molekülfesten KOS (Definition s. **K2**) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung 2/0: $\alpha = 117.1°$, $\beta = 33.3°$, $\gamma = 243.5°$.

Tab. 5-29. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* der Zuordnung 1/4 von **K4** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
64.8	0.9951	0.146	0.079
63.4	0.9910	0.165	0.089
62.0	0.9869	0.178	0.096
60.6	0.9828	0.196	0.106
59.2	0.9787	0.207	0.108
57.8	0.9745	0.220	0.115
56.3	0.9701	0.231	0.119
54.9	0.9660	0.242	0.123
51.9	0.9572	0.261	0.130
47.4	0.9439	0.284	0.139
41.3	0.9259	0.305	0.147
36.6	0.9121	0.321	0.153
35.0	0.9074	0.326	0.154
33.4	0.9027	0.330	0.155
28.5	0.8883	0.345	0.159

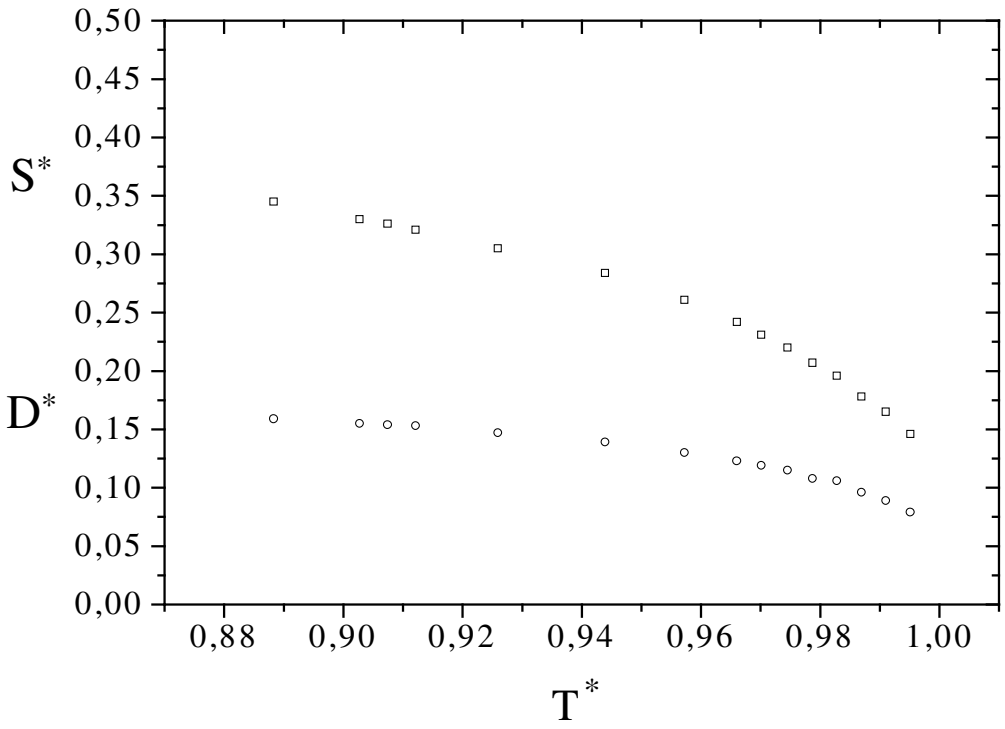


Abb. 5-13. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□) und D^* (○) der Zuordnung 1/4 von **K4** in ZLI-1695.

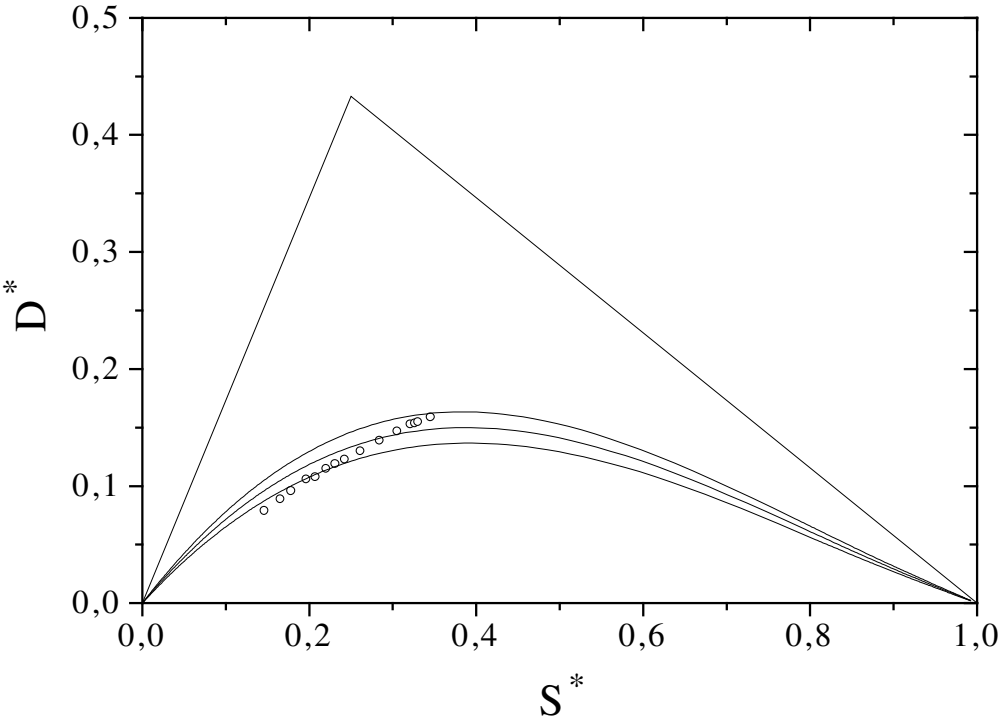


Abb. 5-14. Ordnungsparameter (○) der Zuordnung 1/4 von **K4** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.55, 0.60 \text{ und } 0.65)$.

5.1.5. Bestimmung des Ordnungstensors von **K5**

Bei der Verbindung **K5** sind sieben C-D-Bindungen in den Ringen A, B und D vorhanden, wobei die C-D-Bindungen im D-Ring (16α und 16β) nicht zur Auswertung herangezogen werden, da die Kombination von C-D-Bindungen aus den Ringen A und B mit denen aus dem D-Ring in der Auswertung erfahrungsgemäß zu Problemen führt (s. **K3**). Aus der Analyse von **K2** kann man für **K5** das Ergebnis übertragen, daß die großen Aufspaltungen durch die axialen C-D-Bindungen und die kleinen Aufspaltungen durch die äquatorialen C-D-Bindungen verursacht werden. Daher werden die unbekannten Zuordnungen nur innerhalb der Gruppe der großen bzw. kleinen Aufspaltungen permutiert. Es kann NMR-spektroskopisch (s. Kap. 4.1.5) folgende eindeutige Zuordnung getroffen werden: $\Delta\nu_3 \Rightarrow 4$. Damit ergeben sich 4 Zuordnungsmöglichkeiten:

(1) $2\beta > 6\beta (= 16\alpha = 16\beta) > 4 > 2\alpha > 6\alpha$,

(2) $6\beta > 2\beta (= 16\alpha = 16\beta) > 4 > 2\alpha > 6\alpha$,

(3) $2\beta > 6\beta\ (= 16\alpha = 16\beta) > 4 > 6\alpha > 2\alpha$,

(4) $6\beta > 2\beta\ (= 16\alpha = 16\beta) > 4 > 6\alpha > 2\alpha$,

Zur Berechnung der C-D-Bindungsrichtungen wird eine RSA [30] von **K5** verwendet.
Von den 128 (32 Vorzeichenkombinationen pro Zuordnungsmöglichkeit) Zuordnungen liegen 34 innerhalb des Ordnungsdreiecks, d.h. die GMS'-Werte sind Null. Die 34 Zuordnungen sind im Überblick in Tab. 5-30 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS'-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS'-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-30. Zusammenfassung der 34 Zuordnungen von **K5** im Wertebereich, berechnet unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Hauptachsensystems. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ sind bei 27.1°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/0	+++++	konvex	31°	0.386	0.172
1/1	++++-	konvex	9°	0.604	0.036
1/2	+++-+	konvex	19°	0.340	0.159
1/3	+++--	konkav	8°	0.634	0.072
1/5	++-+-	konkav	68°	0.629	0.136
1/7	++---	konkav	71°	0.529	0.125
1/29	---+-	konkav	72°	0.307	0.215
1/31	-----	konkav	71°	0.342	0.249
2/0	+++++	konkav	24°	0.389	0.131
2/1	++++-	konkav	11°	0.647	0.097
2/2	+++-+	konkav	18°	0.376	0.107
2/3	+++--	konkav	11°	0.683	0.162
2/5	++-+-	konvex	67°	0.533	0.177
2/7	++---	konvex	71°	0.438	0.165
2/24	--+++	konkav	46°	0.362	0.297
2/29	---+-	konvex	70°	0.281	0.272
2/31	-----	konvex	67°	0.307	0.271
3/0	+++++	konvex	31°	0.386	0.172
3/1	++++-	konvex	19°	0.340	0.159
3/2	+++-+	konvex	9°	0.604	0.036
3/3	+++--	konkav	8°	0.634	0.072

Tab. 5-30. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	S^*	D^*
3/6	++--+	konkav	68°	0.629	0.136
3/7	++---	konkav	71°	0.529	0.125
3/30	----+	konkav	72°	0.307	0.215
3/31	-----	konkav	71°	0.342	0.249
4/0	+++++	konvex	24°	0.389	0.131
4/1	++++-	konvex	18°	0.376	0.107
4/2	+++-+	konvex	11°	0.647	0.097
4/3	+++--	konvex	11°	0.683	0.162
4/6	++--+	konvex	67°	0.533	0.177
4/7	++---	konvex	71°	0.438	0.165
4/24	--+++	konkav	46°	0.362	0.297
4/30	----+	konkav	70°	0.281	0.272
4/31	-----	konkav	67°	0.307	0.271

Davon entfallen 18 Zuordnungen, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung gefunden werden. 6 weitere Zuordnungen können nur noch aufgrund der konkaven Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werte ausgeschlossen werden. Vergleicht man nun die Rechnung (a) mit temperaturabhängigem Hauptachsensystem des Ordnungstensors und die Rechnung (b) mit temperaturunabhängigem Hauptachsensystem des Ordnungstensors, so stellt man fest, daß nicht alle der 10 verbleibenden Zuordnungen bei (a) und (b) die gleiche Krümmung besitzen. Werden zusätzlich diese Zuordnungen verworfen, so erhält man nur noch 5 Zuordnungen (Abb. 5-15) mit folgenden Zuordnungspermutationen und Vorzeichenkombinationen:

(1/1) 2β (+) > 6β (+) > 4 (+) > 2α (+) > 6α (-),

(3/0) 2β (+) > 6β (+) > 4 (+) > 6α (+) > 2α (+),

(4/0) 6β (+) > 2β (+) > 4 (+) > 6α (+) > 2α (+),

(4/2) 6β (+) > 2β (+) > 4 (+) > 6α (-) > 2α (+),

(4/3) 6β (+) > 2β (+) > 4 (+) > 6α (-) > 2α (-).

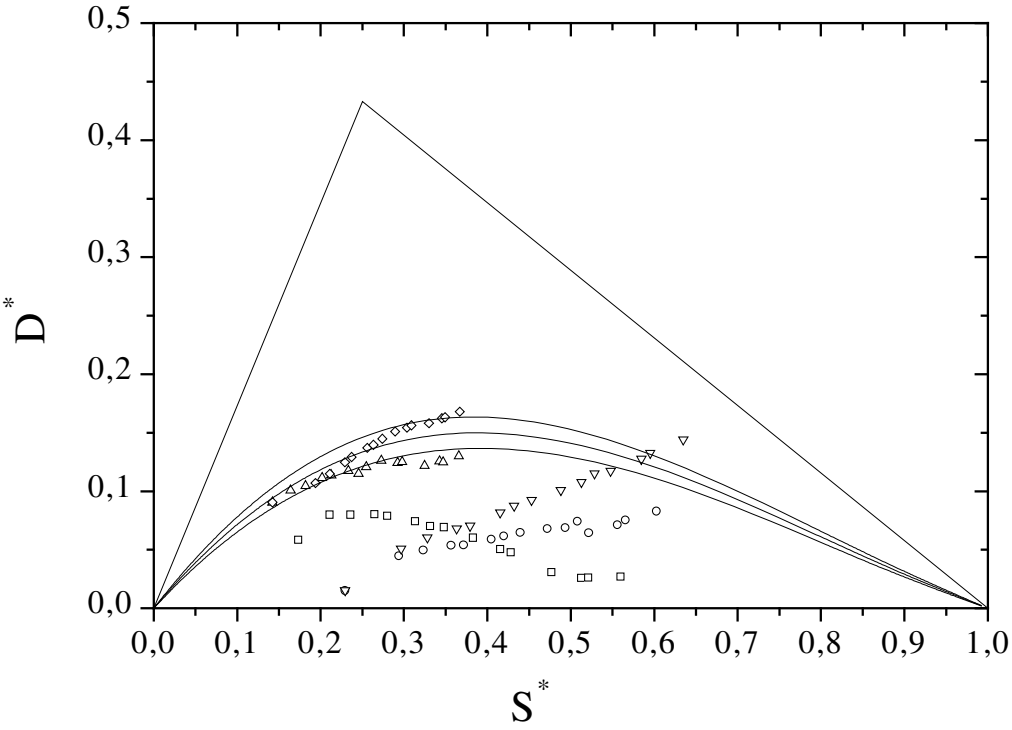


Abb. 5-15. Ordnungsparameter für die Zuordnungen 1-5 (□/ 1/1, ◇/ 3/0, △/ 4/0, ○/ 4/2, ▽/ 4/3) von **K5** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*,$ 0.55, 0.60 und 0.65).

Zwischen diesen Zuordnungen kann nur noch mittels Plausibilitätskriterien unterschieden werden. Dazu gehören, daß die S^*,D^*-Wertepaare nicht am Rand des Ordnungsdreiecks liegen sollten resp. die Extrapolation der S^*,D^*-Verläufe bei großen S^*-Werten keine D^*-Werte außerhalb des Ordnungsdreiecks liefern sollte. Demnach wären nur die Zuordnungen 3/0 und 4/0 sinnvoll. Zwischen diesen beiden Zuordnungen könnte über einen temperaturabhängigen Vergleich der Ordnungsparameter (Abb. 5-16) dieser beiden Lösungen aus der Rechnung (a) und (b) unterschieden werden. Demnach wäre Zuordnung (3/0) vorzuziehen, die jedoch unter Annahme temperaturunabhängiger Hauptachsen eine schlechtere Rückrechnung ($\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ beträgt für die Zuordnung 3/0 1.161 und für die Zuordnung 4/0 0.762) aufweist. Daraus kann man schließen, daß keine Unterscheidung mehr zwischen diesen beiden Lösungen möglich ist.

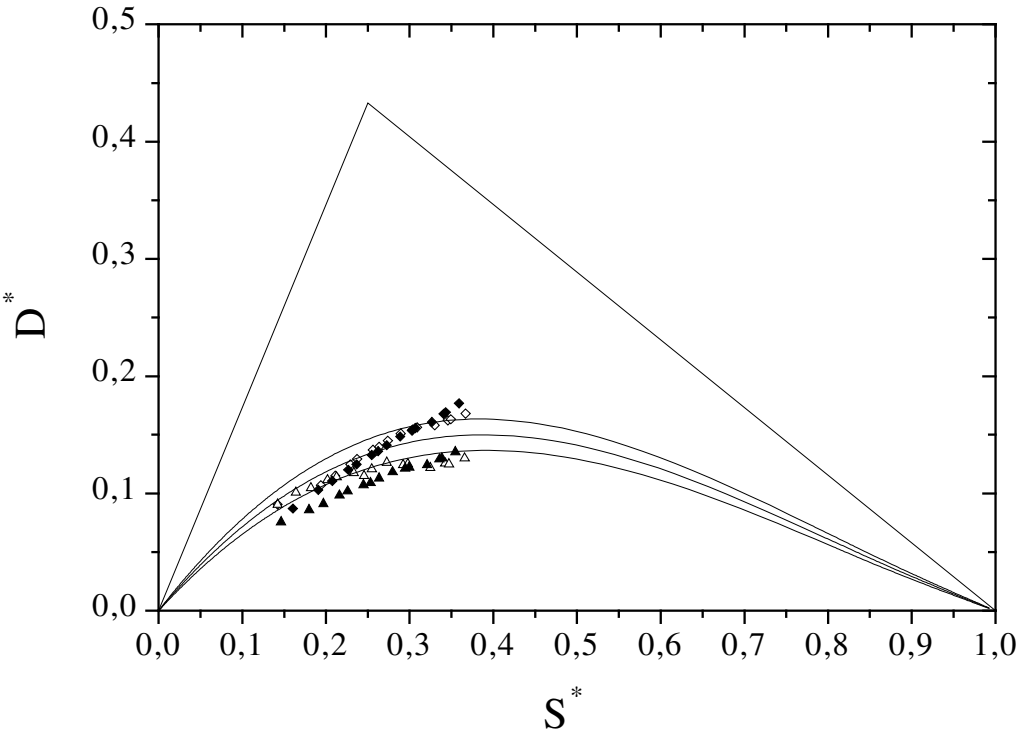


Abb. 5-16. Ordnungsparameter für die Zuordnungen 3/0 und 4/0 (◇/ 3/0 mit temperaturabhängigen Hauptachsen, ◆/ 3/0 mit temperaturunabhängigen Hauptachsen, △/ 4/0 mit temperaturabhängigen Hauptachsen, ▲/ 4/0 mit temperaturunabhängigen Hauptachsen) von **K5** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.55, 0.60 \text{ und } 0.65)$.

Aus Rechnung (a) ergibt sich im Falle der Zuordnung 3/0 (Tab. 5-31, Abb. 5-17) für den Winkel $\angle x_3^* / CO$ 31.0° und im Falle der Zuordnung 4/0 (Tab. 5-32, Abb. 5-17) für den Winkel $\angle x_3^* / CO$ 24.0°. Die Transformation vom molekülfesten KOS (Definition s. **K2**) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist für 27.1°C durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung 3/0: α = 201.5° (8.4°), β = 31.8° (7.3°), γ = 126.7° (3.8°),
- Zuordnung 4/0: α = 185.8° (24.1°), β = 25.6° (13.5°), γ = 150.4° (19.9°).

Die Werte in Klammern geben die temperaturabhängigen Änderungen an.

Tab. 5-31. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* der Zuordnung 3/0 von **K5** in ZLI-1695 aus Rechnung (a).

T/ °C	T^*	S^*	D^*
63.2	0.9890	0.142	0.090
61.8	0.9849	0.194	0.107
60.4	0.9807	0.211	0.115
59.0	0.9766	0.229	0.125
57.7	0.9728	0.237	0.129
56.3	0.9687	0.256	0.137
54.9	0.9646	0.263	0.140
53.5	0.9605	0.274	0.145
50.7	0.9522	0.289	0.151
47.9	0.9440	0.303	0.154
46.5	0.9399	0.309	0.156
41.0	0.9237	0.330	0.158
35.4	0.9072	0.346	0.162
34.0	0.9031	0.349	0.163
27.1	0.8828	0.367	0.168

Tab. 5-32. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* der Zuordnung 4/0 von **K5** in ZLI-1695 aus Rechnung (a).

T/ °C	T^*	S^*	D^*
63.2	0.9890	0.142	0.090
61.8	0.9849	0.164	0.101
60.4	0.9807	0.182	0.105
59.0	0.9766	0.202	0.111
57.7	0.9728	0.213	0.114
56.3	0.9687	0.233	0.118
54.9	0.9646	0.245	0.115
53.5	0.9605	0.255	0.121
50.7	0.9522	0.273	0.126
47.9	0.9440	0.292	0.124
46.5	0.9399	0.298	0.125
41.0	0.9237	0.325	0.122
35.4	0.9072	0.343	0.126
34.0	0.9031	0.347	0.125
27.1	0.8828	0.366	0.130

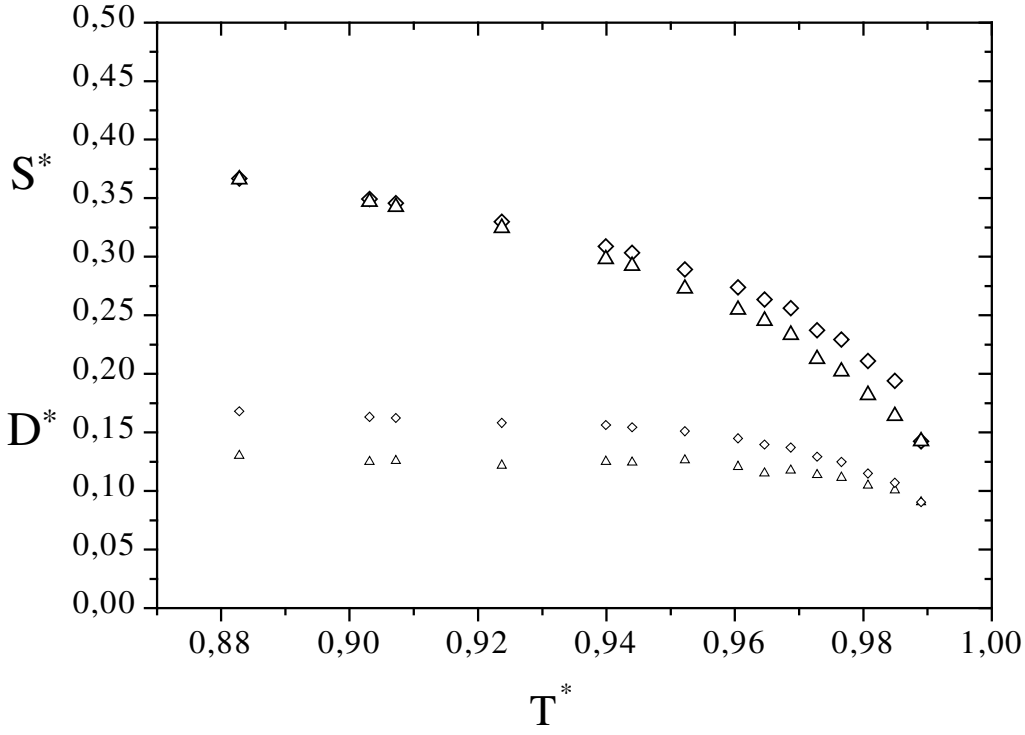


Abb. 5-17. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* (◇) der Zuordnung 3/0 bzw. S^* und D^* (△) der Zuordnung 4/0 von **K5** in ZLI-1695.

5.1.6. Bestimmung des Ordnungstensors von **K6**

Bei der Verbindung **K6** sind acht C-D-Bindungen in den Ringen A, B und D vorhanden, wobei die C-D-Bindungen im D-Ring (16α und 16β) nicht zur Auswertung herangezogen werden. Aus der Analyse von **K2** kann man für **K6** das Ergebnis übertragen, daß die großen Aufspaltungen durch die axialen C-D-Bindungen und die kleinen Aufspaltungen durch die äquatorialen C-D-Bindungen verursacht werden. Daher werden die unbekannten Zuordnungen nur innerhalb der Gruppe der großen bzw. kleinen Aufspaltungen permutiert. Es können NMR-spektroskopisch (s. Kap. 4.1.6) folgende Zuordnungen getroffen werden: $\Delta\nu_2 \Rightarrow 10$ und $\Delta\nu_6 \Rightarrow 4$. Die vergleichbaren dipolaren Effekte von $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_7$ bzw. von $\Delta\nu_4$ und $\Delta\nu_8$ lassen den Schluß zu, daß $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_7$ bzw. $\Delta\nu_4$ und $\Delta\nu_8$ zu der gleichen Molekülposition (2 oder 6) gehören. $\Delta\nu_3$ (teilweise überlagert mit $\Delta\nu_4$) und $\Delta\nu_5$ zeigen ebenfalls vergleichbare dipolare Effekte und können wegen der andersartigen Größenordnung von $\Delta\nu_5$ den C-D-Bindungen 16α und 16β zugeordnet werden. Die Aufspaltungen $\Delta\nu_3$, $\Delta\nu_5$ und $\Delta\nu_8$

(wegen des Vorzeichenwechsels, s. Kap. 4.1.6) werden nicht zur Auswertung verwendet. Für die Aufspaltungen ergeben sich 2 Zuordnungsmöglichkeiten:

(1) 6β > 10 > 16α > 2β > 16β > 4 > 6α > 2α,

(2) 2β > 10 > 16α > 6β > 16β > 4 > 2α > 6α.

Zur Berechnung der C-D-Bindungsrichtungen wurde zunächst die RSA [68] von **K6** verwendet, was jedoch keine sinnvollen Ergebnisse lieferte. Da aus CD-Messungen [67] bekannt ist, daß die Geometrien von **K5** und **K6** in Lösung nahezu gleich sein müssen, wird für die im folgenden diskutierten Ergebnisse die RSA von **K5** zur Berechnung der C-D-Bindungsrichtungen verwendet.

Für beide Zuordnungen (1) und (2) liegen jeweils eine Rechnung mit temperaturabhängigen (a) und temperaturunabhängigen (b) Eulerschen Winkeln vor.

Zunächst soll die Zuordnung (1) diskutiert werden. Sowohl Rechnung (a) als auch (b) liefern 8 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks, d.h. die GMS'-Werte sind Null. Die 8 Zuordnungen sind im Überblick in Tab. 5-33 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS'-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS'-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-33. Zusammenfassung der 8 Zuordnungen von **K6** im Wertebereich. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ sind bei 25.0°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/0	+++++	konvex	23°	0.419	0.155
1/1	++++-	konvex	15°	0.457	0.117
1/2	+++-+	konvex	66°	0.495	0.198
1/3	+++--	konvex	63°	0.397	0.199
1/28	---++	konkav	79°	0.371	0.244
1/29	---+-	konkav	71°	0.419	0.330
1/30	----+	konkav	85°	0.330	0.337
1/31	-----	konkav	88°	0.343	0.285

Davon können 6 verworfen werden, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung gefunden werden. Bei den beiden

verbleibenden Zuordnungen liegen folgende Vorzeichenkombinationen vor: +++++ und ++++-, d.h. in beiden Fällen geht $\Delta\nu_6$ mit positivem Vorzeichen in die Bestimmung des Ordnungstensors ein, was ein Widerspruch zur gemessenen Anisotropie der chemischen Verschiebung des Deuterium-Kerns (s. Kap. 4.3.6 bzw. 2.3.1.2.2) ist. Diese Zuordnung kann also ausgeschlossen werden.

Eine Auswertung mit der Zuordnung (2) liefert unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Eulerschen Winkel 8 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks, d.h. die GMS'-Werte sind Null. Die 8 Zuordnungen sind im Überblick in Tab. 5-34 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS'-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS'-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-34. Zusammenfassung der 8 Zuordnungen von **K6** im Wertebereich. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ sind bei 25.0°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	S^*	D^*	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$
1/0	+++++	konvex	12°	0.464	0.075	0.891
1/1	++++-	konvex	11°	0.441	0.084	1.026
1/2	+++-+	konvex	20°	0.319	0.147	0.827
1/3	+++--	konkav	19°	0.291	0.162	1.057
1/28	---++	konvex	79°	0.285	0.171	-
1/29	---+-	konkav	78°	0.286	0.203	-
1/30	----+	konkav	78°	0.294	0.340	-
1/31	-----	konkav	78°	0.297	0.365	-

Davon können 4 verworfen werden, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung gefunden werden. Die Zuordnungen 1/0 und 1/1 können ausgeschlossen werden, da $\Delta\nu_6$ mit positivem Vorzeichen in die Bestimmung des Ordnungstensors eingeht (s.o.). Die Zuordnung 1/3 entfällt aufgrund der konkaven Krümmung und der schlechteren Rückrechnung im Falle der Rechnung (b) ($\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$ s. Tab. 5-34). Die Ordnungsparameter der verbleibenden Zuordnung (1/2) mit dem Vorzeichenmuster +++-+, bei der die x_3^*-Achse einen Winkel von 20° (a) bzw. 22° (b) mit der Carbonyl-Bindungsrichtung aufweist, sind für Rechnung (a) und (b) in den Abb. 5-18 und 5-19 und Tab. 5-35 enthalten. Die Transformation vom molekülfesten KOS (Definition s. **K2**)

auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist für 25.0°C durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung 1/2: α = 218.4° (11.7°), β = 17.1° (3.8°), γ = 128.4° (7.4°).

Die Werte in Klammern geben die temperaturabhängigen Änderungen an.

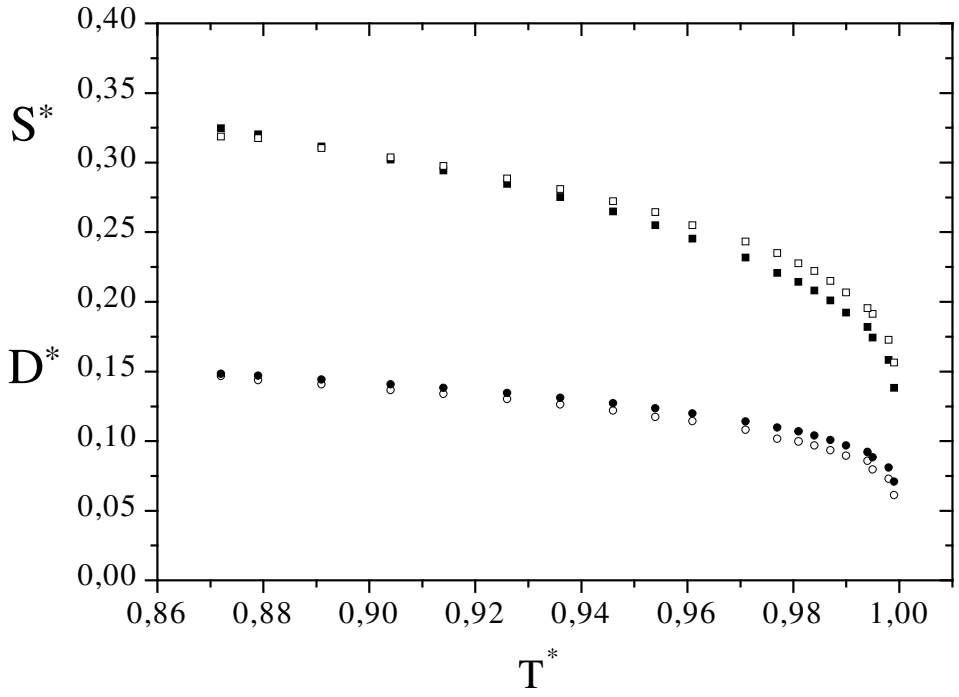


Abb. 5-18. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (■/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; □/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) und D^* (●/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ; ○/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ) für die Zuordnung 1/2 von **K6** in ZLI-1695.

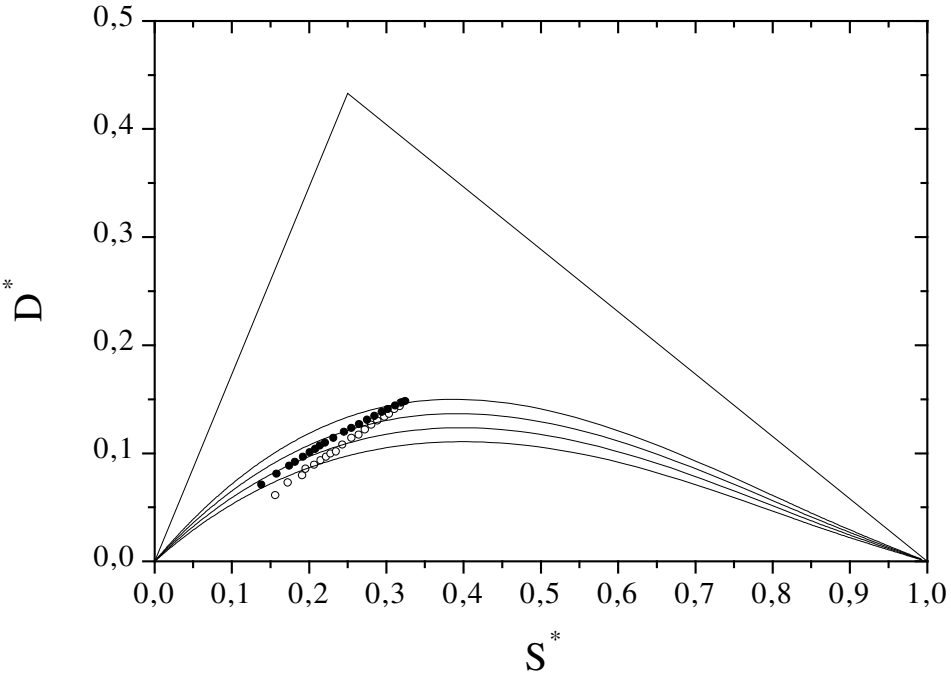


Abb. 5-19. Ordnungsparameter (○/ (a), ●/ (b)) für die Zuordnung 1/2 von **K6** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.45, 0.50, 0.55 \text{ und } 0.60)$.

Tab. 5-35. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung 1/2 von **K6** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^* (a)	S^* (b)	D^* (a)	D^* (b)
68.7	0.9990	0.156	0.138	0.061	0.071
68.1	0.9975	0.173	0.158	0.073	0.081
67.2	0.9950	0.191	0.174	0.080	0.088
66.8	0.9937	0.195	0.182	0.086	0.092
65.7	0.9904	0.207	0.192	0.090	0.097
64.5	0.9871	0.215	0.201	0.094	0.101
63.4	0.9838	0.222	0.208	0.097	0.104
62.3	0.9805	0.228	0.214	0.100	0.107
61.1	0.9772	0.235	0.221	0.102	0.110
58.9	0.9706	0.243	0.232	0.108	0.114
55.7	0.9613	0.255	0.245	0.114	0.120
53.2	0.9541	0.264	0.255	0.117	0.124
50.3	0.9455	0.272	0.265	0.122	0.127
47.0	0.9359	0.281	0.275	0.126	0.131
43.5	0.9256	0.289	0.285	0.130	0.135
39.7	0.9144	0.298	0.294	0.134	0.138
36.3	0.9045	0.304	0.302	0.137	0.141
31.8	0.8913	0.311	0.312	0.141	0.144
27.5	0.8787	0.318	0.320	0.144	0.147
25.0	0.8715	0.319	0.325	0.147	0.148

5.1.7. Bestimmung des Ordnungstensors von **K7**

Für die Berechnung des Ordnungstensors von **K7** kann NMR-spektroskopisch (s. Kap. 4.1.7.) eine Aufspaltung eindeutig zugeordnet werden: $\Delta\nu_3 \Rightarrow 4$. Aus der Analyse von **K2** kann man für **K7** das Ergebnis übertragen, daß die großen Aufspaltungen durch die axialen C-D-Bindungen und die kleinen Aufspaltungen durch die äquatorialen C-D-Bindungen verursacht werden. Daher können die übrigen Aufspaltungen analog zu **K2** zugeordnet werden: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 6\beta$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 2\beta$, 1α; $\Delta\nu_4 \Rightarrow 6\alpha$.

Da die Geometrie in Lösung nicht bekannt ist, muß die Geometrie aus einer Röntgenstrukturanalysen [30] verwendet werden. Die vorliegende Struktur kann die Situation in Lösung vermutlich nicht wiedergeben, zumal der A-Ring eine relativ große Flexibilität besitzt, die jedoch durch den Substituenten in 2α-Position verringert wird. Gemäß Tab. 5-1 findet man einen Winkel von 1.4° zwischen den C-D-Bindungen 2β und 1α, was einem meßbaren Unterschied in der Aufspaltung entsprechen würde. Ein durch die Flexibilität im Mittel kleinerer Winkel kann die Gleichheit der Aufspaltungen der C-D-Bindungen 2β und 1α erklären.

Da die Vorzeichen der Aufspaltungen unbekannt sind, werden zur Bestimmung der Ordnungsparameter zunächst alle Kombinationen der Vorzeichen zugelassen. Verwendet man für **K7** alle fünf CD-Bindungen, so erhält man aufgrund der Vorzeichenkombinationen 32 Gleichungssysteme, d.h. es liegen 32 Sätze von Ordnungsparametern und Hauptachsensystemen als Lösungen vor.

Von den 32 möglichen Zuordnungen erhält man 8 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks, d.h. die GMS‘-Werte sind Null. Die 8 Zuordnungen sind im Überblick in Tab. 5-36 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS‘-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS‘-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-36. Zusammenfassung der 8 Zuordnungen von **K7** im Wertebereich. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ sind bei 28.5°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/0	+++++	konkav	26°	0.377	0.228
1/1	++++-	konvex	27°	0.465	0.196
1/2	+++-+	konvex	72°	0.307	0.211
1/3	+++--	konkav	75°	0.211	0.265
1/28	---++	konvex	59°	0.335	0.051
1/29	---+-	konkav	55°	0.337	0.161
1/30	----+	konkav	67°	0.402	0.305
1/31	-----	konvex	64°	0.386	0.213

Davon entfallen 6 Zuordnungen, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung gefunden werden. Für die beiden resultierenden Lösungen (Abb. 5-20) gelten folgende Vorzeichenkombinationen: (1/0) +++++, (1/1) ++++-. Zuordnung 1/0 weist eine geringfügig konkave Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werte auf. Berechnet man den Ordnungstensor unter der Annahme temperaturunabhängiger Hauptachsen, so erhält man ebenfalls 2 Zuordnungen mit den Vorzeichenkombinationen (1/0) und (1/1), die jedoch schlecht übereinstimmen mit den Zuordnungen 1/0 und 1/1 der Rechnung unter Berücksichtigung temperaturabhängiger Hauptachsen. Im Falle der Rechnung mit temperaturunabhängigen Hauptachsen erhält man für (1/1) eine schlechtere Rückrechnung als für (1/0) ($\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ für 1/0: 0.164; $\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ für 1/1: 0.371). Verwendet man zur Bestimmung des Ordnungstensors einen mittleren Vektor für die Bindungsrichtungen 2β und 1α (dies ist aufgrund der Anzahl der vorhandenen C-D-Bindungen nur unter der Annahme temperaturunabhängiger Hauptachsen möglich), so liegt die Zuordnung (1/1) nicht mehr im Ordnungsdreieck.

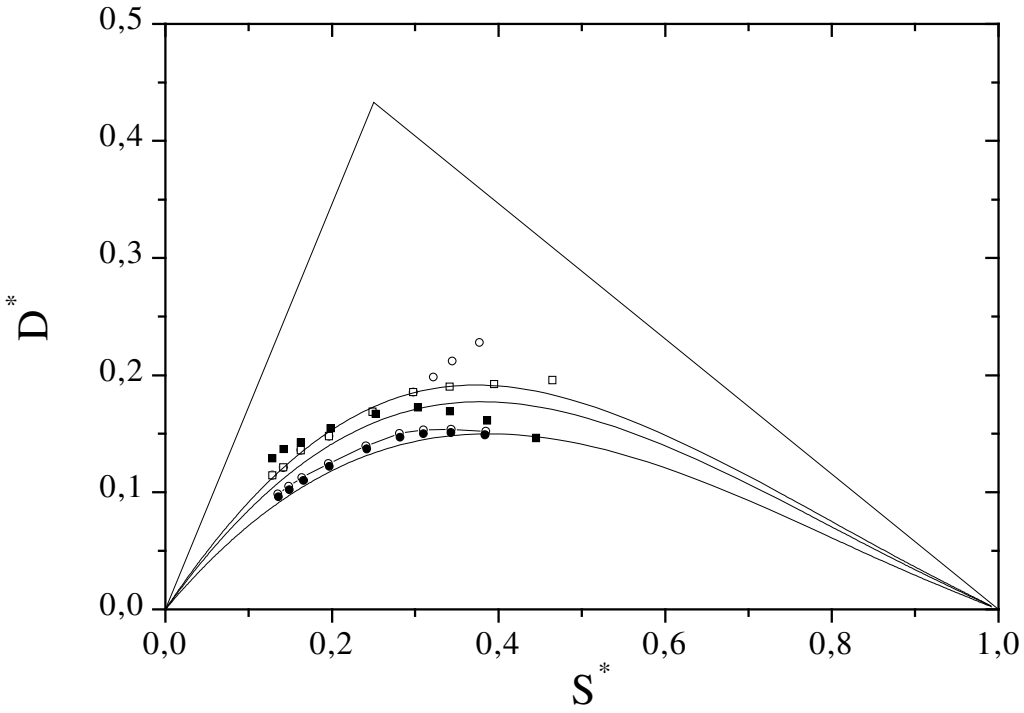


Abb. 5-20. Ordnungsparameter für die Zuordnungen 1/0 und 1/1 (○/ 1/0 mit temperaturabhängigen Hauptachsen, —○— / 1/0 mit temperaturunabhängigen Hauptachsen, ●/ 1/0 mit temperaturunabhängigen Hauptachsen und mittlerem Vektor 2β/1α, □/ 1/1 mit temperaturabhängigen Hauptachsen, ■/ 1/1 mit temperaturunabhängigen Hauptachsen) von **K7** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.60, 0.70 \text{ und } 0.75)$.

Die schlechte Übereinstimmung im Falle der Rechnung mit temperaturabhängigen oder temperaturunabhängigen Hauptachsen könnte zum einen auf eine schlechte Konditionierung des Gleichungssystems zurückgeführt werden, zum anderen aus der Tatsache folgen, daß $\Delta\nu_4$ für 6 Temperaturen den Wert Null annimmt. Unter Berücksichtigung der genannten Fakten erscheint dennoch die Zuordnung 1/0 (Tab. 5-37, Tab. 5-38 und Abb. 5-21) am sinnvollsten.
Im Falle der Rechnung mit temperaturabhängigen bzw. temperaturunabhängigen Hauptachsen beträgt der Winkel $\angle x_3^* / CO$ 26.0°. Die Transformation vom molekülfesten KOS (Definition s. **K2**) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist für 28.5°C durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung 1/0: α = 166.4° (7.1°), β = 27.5° (0.5°), γ = 158.4° (12.7°).

Die Werte in Klammern geben die temperaturabhängigen Änderungen an.

Tab. 5-37. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* der Zuordnung 1/0 mit temperaturabhängigen Hauptachsen von **K7** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
64.6	0.9985	0.129	0.115
63.4	0.9950	0.142	0.121
62.0	0.9908	0.163	0.136
59.2	0.9826	0.197	0.148
54.9	0.9698	0.249	0.169
49.0	0.9524	0.298	0.186
42.9	0.9344	0.322	0.198
36.6	0.9157	0.345	0.212
28.5	0.8918	0.377	0.228

Tab. 5-38. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* der Zuordnung 1/0 mit temperaturunabhängigen Hauptachsen von **K7** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
64.6	0.9985	0.135	0.099
63.4	0.9950	0.148	0.105
62.0	0.9908	0.164	0.113
59.2	0.9826	0.196	0.125
54.9	0.9698	0.241	0.140
49.0	0.9524	0.281	0.150
42.9	0.9344	0.310	0.153
36.6	0.9157	0.343	0.154
28.5	0.8918	0.385	0.152

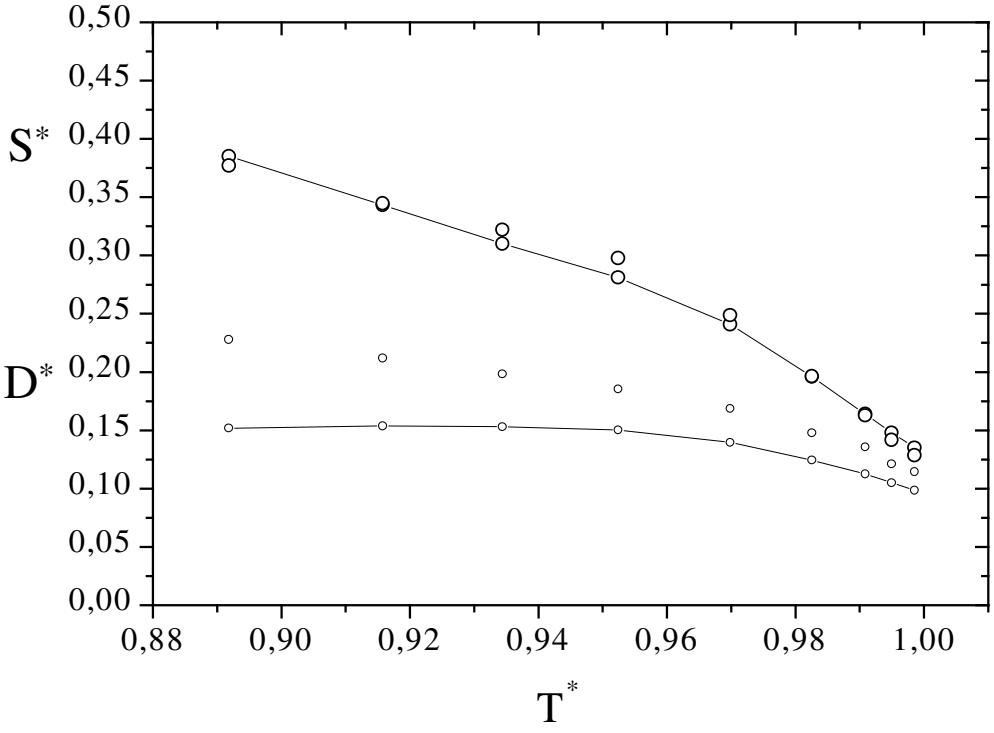


Abb. 5-21. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* (○) der Zuordnung 1/0 mit temperaturabhängigen Hauptachsen bzw. S^* und D^* (—○—) der Zuordnung 1/0 mit temperaturunabhängigen Hauptachsen von **K7** in ZLI-1695.

5.1.8. Bestimmung des Ordnungstensors von **K9**

Bei der Verbindung **K9** sind sieben C-D-Bindungen in den Ringen A, B und D vorhanden, wobei die C-D-Bindungen im D-Ring (16α und 16β) nicht zur Auswertung herangezogen werden, da die Kombination von C-D-Bindungen aus den Ringen A und B mit denen aus dem D-Ring in der Auswertung erfahrungsgemäß zu Problemen führt (s. **K3**). Aus der Analyse von **K2** kann man für **K9** das Ergebnis übertragen, daß die großen Aufspaltungen durch die axialen C-D-Bindungen und die kleinen Aufspaltungen durch die äquatorialen C-D-Bindungen verursacht werden. Bezogen auf den Fünfring sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Unter dieser Voraussetzung kann NMR-spektroskopisch (s. Kap. 4.1.8) folgende eindeutige Zuordnung getroffen werden: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 2\beta, 6\alpha$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 4$ und $\Delta\nu_5 \Rightarrow 2\alpha$. Die axiale 16β-Position würde ebenfalls $\Delta\nu_1$ zugeordnet, da diese Aufspaltung eine dreifache Intensität aufweist. Die Zuordnung von $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_3$ zu den C-D-Bindungen 16α und 6β ist offen. Damit ergeben sich 2 Zuordnungsmöglichkeiten:

$$(1)\ 2\beta = 6\alpha = 16\beta > 6\beta > 16\alpha > 4 > 2\alpha,$$
$$(2)\ 2\beta = 6\alpha = 16\beta > 16\alpha > 6\beta > 4 > 2\alpha,$$

Zur Berechnung der C-D-Bindungsrichtungen wird eine RSA von **K9** [30] verwendet.
Sowohl für (1) als auch für (2) sind 32 Vorzeichenkombinationen möglich.
Im Falle von (1) liegen für die Rechnung (a) mit temperaturabhängigem Hauptachsensystem des Ordnungstensors und die Rechnung (b) mit temperaturunabhängigem Hauptachsensystem des Ordnungstensors 7 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks, d.h. die GMS'-Werte sind Null. Die 7 Zuordnungen sind im Überblick in Tab. 5-39 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS'-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^* und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS'-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-39. Zusammenfassung der 7 Zuordnungen für (1) von **K9** im Wertebereich. S^*, D^* und $\angle x_3^* / CO$ sind bei 25.7°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^* / CO$	S^*	D^*
1/0	+++++	konkav	3°	0.267	0.123
1/1	++++-	konkav	12°	0.498	0.028
1/6	++--+	konvex	44°	0.390	0.141
1/7	++---	konkav	57°	0.301	0.129
1/24	--+++	konvex	89°	0.262	0.196
1/25	--++-	konkav	78°	0.317	0.268
1/30	----+	konvex	81°	0.273	0.417

Davon entfallen 5 Zuordnungen, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung gefunden werden. 2 weitere Zuordnungen könnten aufgrund der konkaven Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werte ausgeschlossen werden, d.h. mit der Zuordnung (1) wird keine Lösung erhalten.
Im Falle von (2) liegen für die Rechnung (a) mit temperaturabhängigem Hauptachsensystem des Ordnungstensors und die Rechnung (b) mit temperaturunabhängigem Hauptachsensystem des Ordnungstensors ebenfalls 7 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks, d.h. die GMS'-Werte sind Null. Die 7 Zuordnungen sind im Überblick in Tab. 5-40 angegeben. Analog zu **K2** sind die meisten GMS'-Werte sehr groß, was für eine deutliche Lage von S^*

und D^* außerhalb des Ordnungsdreiecks spricht, während nur wenige Zuordnungen GMS'-Werte zwischen 0 und 5 aufweisen.

Tab. 5-40. Zusammenfassung der 7 Zuordnungen für (2) von **K9** im Wertebereich. S^*, D^* und $\angle x_3^*/CO$ sind bei 25.7°C angegeben.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	$\angle x_3^*/CO$	S^*	D^*
1/0	+++++	konkav	1°	0.556	0.171
1/1	++++-	konvex	9°	0.489	0.072
1/6	++--+	konvex	43°	0.353	0.124
1/7	++---	konvex	59°	0.273	0.143
1/24	--+++	konkav	84°	0.260	0.164
1/25	--++-	konkav	83°	0.284	0.244
1/30	----+	konkav	82°	0.307	0.388

Davon entfallen 5 Zuordnungen, da für diese Winkel zwischen 45° und 90° zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung gefunden werden. Eine weitere Zuordnung könnte aufgrund der konkaven Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werte ausgeschlossen werden, d.h. es bleibt die Zuordnung (2) mit dem Vorzeichenmuster ++++- übrig.
Im Falle der Rechnung mit temperaturabhängigen Hauptachsen (a) beträgt der Winkel $\angle x_3^*/CO$ 9.0°, im Falle der Rechnung mit temperaturunabhängigen Hauptachsen (b) 8.0°. Die Transformation vom molekülfesten KOS (Definition s. **K2**) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist für 25.7°C durch die folgenden Eulerschen Winkel gegeben:

- Zuordnung (2), Rechnung (a): α = 78.8° (4.3°), β = 10.2° (1.7°), γ = 225.0° (2.1°).
  Die Werte in Klammern geben die temperaturabhängigen Änderungen an.

Abb. 5-22 und 5-23 zeigen die gute Übereinstimmung der Ordnungsparameter für (a) und (b), wobei in Tab. 5-41 die Ordnungsparameter für (a) angegeben sind.

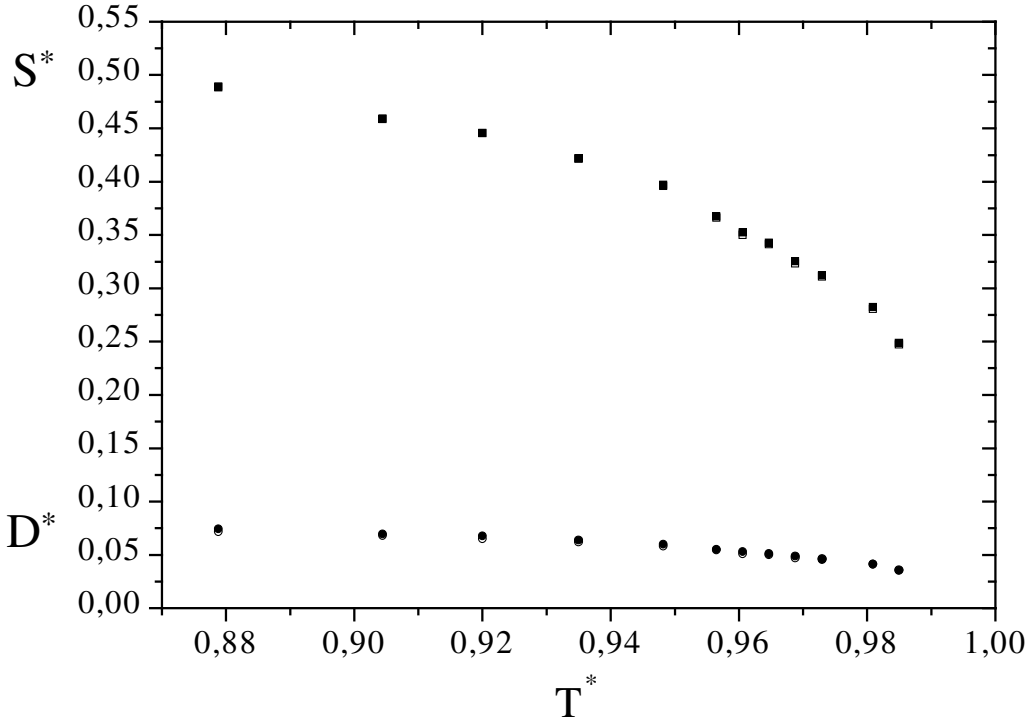


Abb. 5-22. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (■/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (b); □/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (a)) und D^* (●/ ohne Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (b); ○/ mit Temperaturabhängigkeit von α, β und γ (a)) für die Zuordnung (2) von **K9** in ZLI-1695.

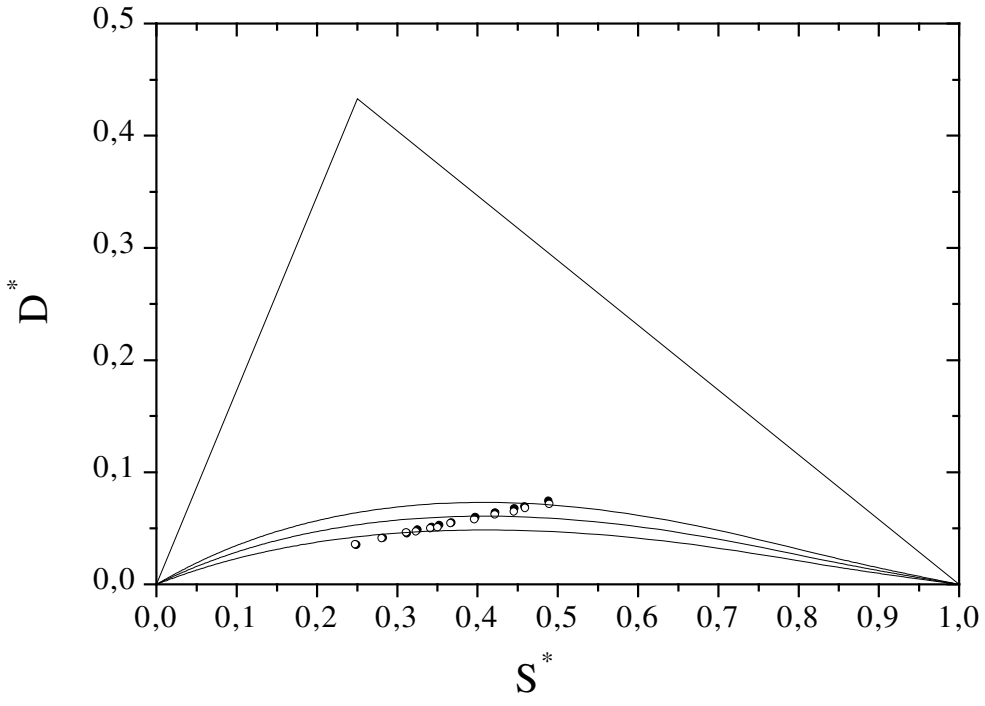


Abb. 5-23. Ordnungsparameter (○/ (a), ●/ (b)) für die Zuordnung (2) von **K9** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.20, 0.25 \text{ und } 0.30)$.

Tab. 5-41. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung (2) von **K9** in ZLI-1695 aus Rechnung (a).

T/ °C	T^*	S^*	D^*
61.8	0.9850	0.247	0.036
60.4	0.9809	0.281	0.041
57.7	0.9730	0.311	0.046
56.3	0.9688	0.323	0.047
54.9	0.9647	0.341	0.050
53.5	0.9606	0.350	0.051
52.1	0.9565	0.366	0.055
49.3	0.9482	0.396	0.058
44.8	0.9350	0.422	0.062
39.7	0.9200	0.445	0.065
34.4	0.9044	0.459	0.068
25.7	0.8788	0.489	0.072

5.1.9. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **K1**, **K3** und **K4** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff

Die Tab. 5-42 bis 5-44 und die Abb. 5-24 enthalten die aus den ^{13}C-NMR-Daten (s. Kap. 4.3) bestimmten Ordnungsparameter S^* (s. dazu Kap. 5.5) für die Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 (s. Kap. 3.3).

Tab. 5-42. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K1**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
65.0	0.9962	0.412	0.399	0.394	0.378
63.9	0.9931	0.445	0.433	0.427	0.411
62.9	0.9900	0.470	0.458	0.451	0.435
61.8	0.9869	0.490	0.477	0.470	0.454
58.7	0.9776	0.537	0.526	0.518	0.502
53.4	0.9621	0.573	0.562	0.554	0.538
48.2	0.9467	0.615	0.604	0.595	0.581

Tab. 5-42. Fortsetzung.

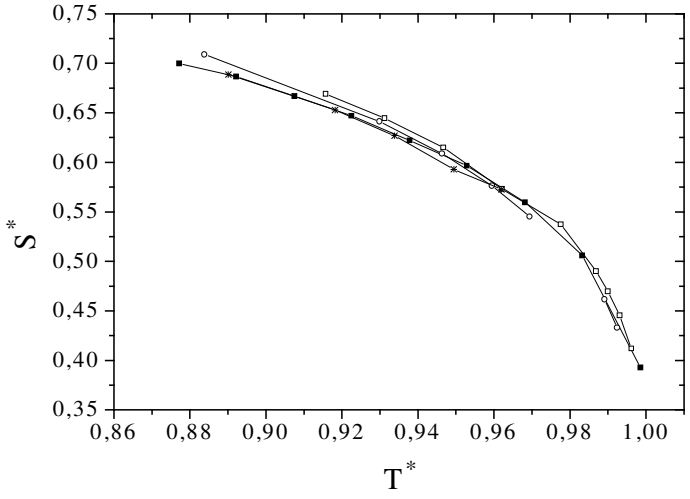
T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
42.9	0.9312	0.645	0.635	0.626	0.613
37.7	0.9157	0.669	0.661	0.652	0.639

Tab. 5-43. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K3**.

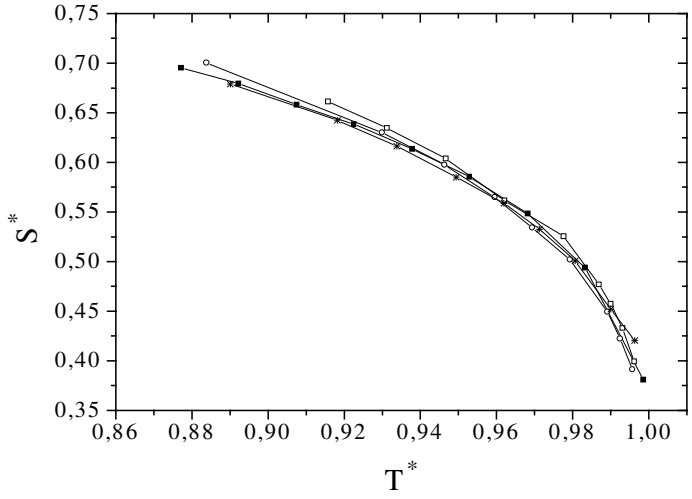
T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
62.7	0.9957	-	0.392	0.386	0.367
61.6	0.9924	0.433	0.422	0.416	0.400
60.5	0.9891	0.462	0.450	0.443	0.424
57.2	0.9793	-	0.502	0.495	0.477
53.8	0.9694	0.545	0.534	0.527	0.509
50.5	0.9595	0.576	0.565	0.557	0.540
46.1	0.9463	0.609	0.598	0.589	0.574
40.5	0.9299	0.641	0.630	0.621	0.608
25.0	0.8838	0.709	0.700	0.691	0.681

Tab. 5-44. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **K4**.

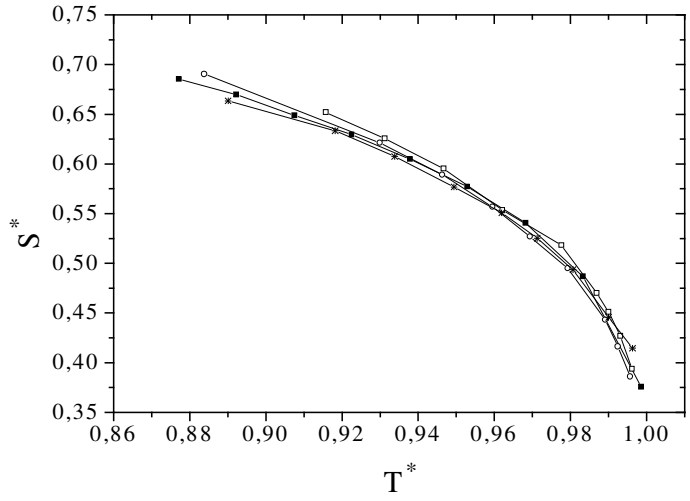
T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
61.8	0.9963	-	0.421	0.415	0.399
59.7	0.9900	-	0.452	0.446	0.426
56.6	0.9807	-	0.501	0.494	0.474
53.4	0.9713	-	0.533	0.525	0.510
50.3	0.9619	0.573	0.559	0.551	0.535
46.1	0.9494	0.533	0.585	0.577	0.560
40.8	0.9338	0.627	0.616	0.608	0.595
35.6	0.9182	0.653	0.642	0.633	0.619
26.1	0.8901	0.689	0.679	0.664	0.658



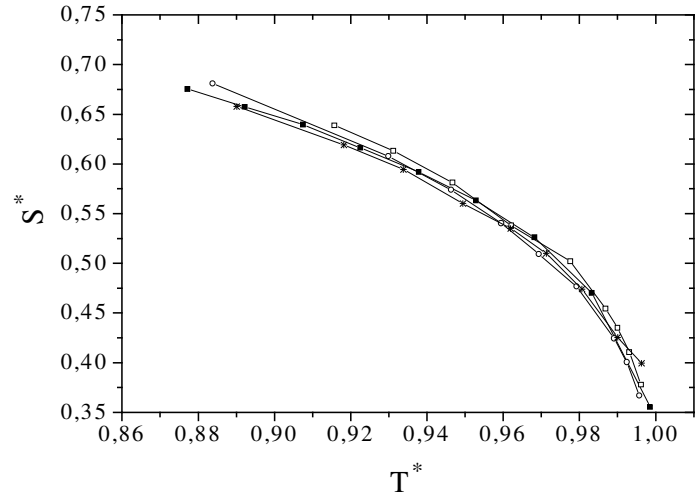
(1)



(2)



(3)



(4)

Abb. 5-24. Vergleich der Ordnungsparameter der Komponenten (1)-(4) des reinen (■) Flüssigkristalls ZLI-1695 mit denen bei Einlagerung von **K1** (□), **K3** (○) und **K4** (✳).

5.2. Naphthalin und Naphthalinderivate („Grundkörper“)

5.2.1. Molekülgeometrien zur Bestimmung der Ordnungstensoren von **G1 - G3**

Im Fall von **G1** wird zur Ordnungstensorbestimmung eine idealisierte Geometrie verwendet. Neben der idealisierten Geometrie liegen Daten aus einer Neutronenbeugung, die unter Annahme der D_{2h}-Symmetrie erhalten werden, vor [**69**]. Die C-D-Bindungsrichtungen weichen um 1° von denen aus einer idealisierten Geometrie ermittelten ab. Bei der Bestimmung der Ordnungstensoren von **G2** und **G3** wird ausschließlich von idealisierten Geometrien ausgegangen.

5.2.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **G1**

Aufgrund der D_{2h}-Symmetrie ist das Hauptachsensystem des Ordnungstensors festgelegt (Abb. 5-25), wodurch sich die Gl. (2-39) und (2-56) aus Kap. 2.3 wie folgt vereinfachen

$$Q'^{(q)} = g^*_{1133}\left(b_1^{(q)^2} - b_3^{(q)^2}\right) + g^*_{2233}\left(b_2^{(q)^2} - b_3^{(q)^2}\right) \qquad q = 1,2 \qquad (5\text{-}1)$$

$$S^{(q)} = \sigma_{33}^{(q)} + \left(\sigma_{11}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right)g^*_{1133} + \left(\sigma_{22}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right)g^*_{2233} \qquad q = 1,2,3 \qquad (5\text{-}2)$$

($\sigma_{ii}^{(q)}$ und $b_i^{(q)}$ sind im Hauptachsensystem des Ordnungstensors angegeben).

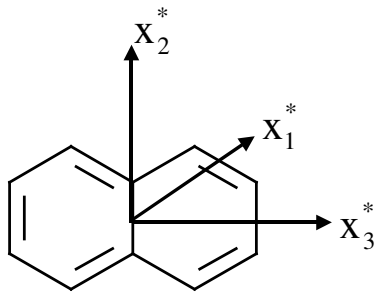


Abb. 5-25. Hauptachsensystem des Ordnungstensors von **G1**.

Die Zuordnung der beiden in Kap. 4.2.1 angegebenen Aufspaltungen ist aufgrund der Lage des Hauptachsensystems eindeutig: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 1$, $\Delta\nu_2 \Rightarrow 2$. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen ergeben 4 Zuordnungen, die alle innerhalb des Ordnungsdreiecks liegen. Davon entfallen 2, da diese ein falsches Hauptachsensystem liefern. Eine weitere

Zuordnung kann aufgrund des von oben konkaven Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten und der Konsistenzprüfung mit den ^{13}C-Daten verworfen werden. Bei der verbleibenden Zuordnung (Tab. 5-45) gehen beide Aufspaltungen mit negativem Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors ein.

Tab. 5-45. Temperaturabhängigkeit der über ^2H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **G1** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
65.8	0.9982	0.128	0.108
64.7	0.9950	0.155	0.128
63.6	0.9918	0.170	0.140
62.5	0.9885	0.183	0.148
61.4	0.9853	0.193	0.155
60.3	0.9820	0.201	0.161
59.2	0.9788	0.210	0.166
56.9	0.9720	0.224	0.175
53.5	0.9620	0.240	0.183
50.1	0.9520	0.255	0.191
46.6	0.9417	0.268	0.197
43.1	0.9314	0.280	0.203
40.7	0.9243	0.288	0.206
37.1	0.9137	0.299	0.210
32.3	0.8996	0.314	0.214
27.4	0.8851	0.327	0.218

Unter Verwendung der Daten aus der Neutronenbeugung resultieren für T = 32.3 °C für S^* der Wert 0.313 und D^* der Wert 0.214, d.h. die Abweichung liegt im Rahmen des Fehlers.

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.2 entnommen werden.):

Position 1: σ_{33}^+ = 108.0 ppm σ_{22}^+ = 16.0 ppm σ_{11}^+ = -124.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 10.0°

Position 2: σ_{33}^{+} = 88.0 ppm σ_{22}^{+} = 10.0 ppm σ_{11}^{+} = -98.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Position 3: σ_{33}^{+} = 74.0 ppm σ_{22}^{+} = 68.0 ppm σ_{11}^{+} = -142.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: 80.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^{+} des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Unter Verwendung der oben angegebenen Abschirmungstensoren ergeben sich die in Tab. 5-46 angegebenen Ordnungsparameter S^{*} und D^{*}.

Tab. 5-46. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **G1** in ZLI-1695.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
65.8	0.9982	0.175	0.086
64.7	0.9950	0.197	0.105
63.6	0.9918	0.207	0.118
62.5	0.9885	0.217	0.129
61.4	0.9853	0.223	0.137
60.3	0.9820	0.230	0.144
59.2	0.9788	0.234	0.149
56.9	0.9720	0.244	0.158
53.5	0.9620	0.256	0.169
50.1	0.9520	0.266	0.179
46.6	0.9417	0.276	0.188
43.1	0.9314	0.285	0.195
40.7	0.9243	0.291	0.199
37.1	0.9137	0.299	0.205
32.3	0.8996	0.309	0.212

Vergleicht man die aus den beiden Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} (Abb. 5-26), so stellt man bei höheren Temperaturen deutliche Abweichungen (20-30%) fest.

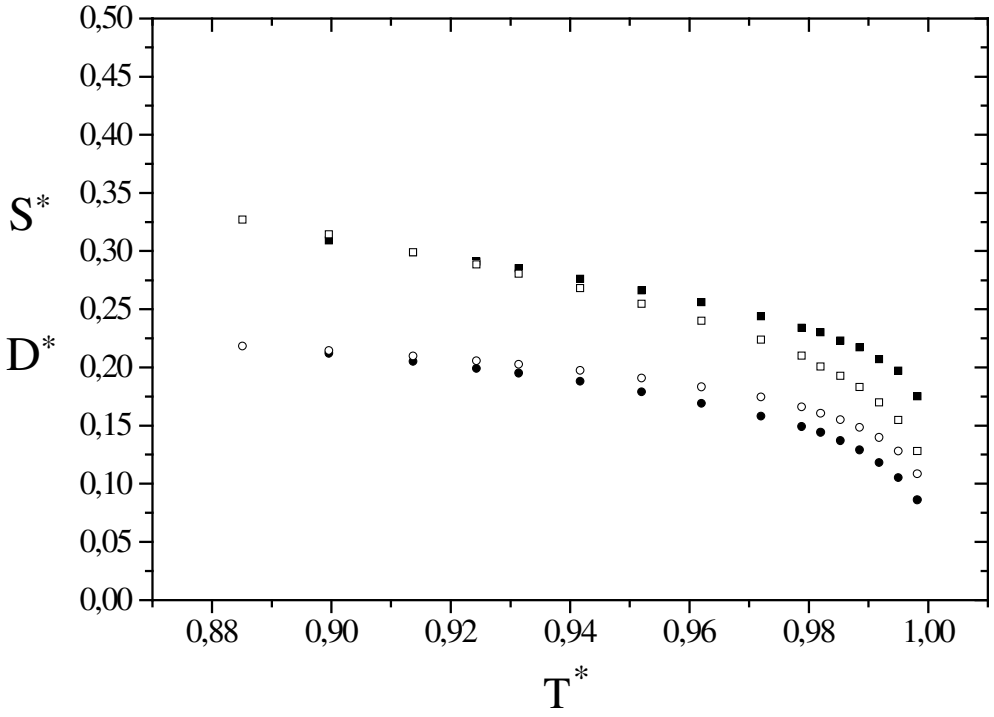


Abb. 5-26. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^{2}H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) von **G1** in ZLI-1695.

Über die Verknüpfung der Gl. (5-1) und (5-2) können die Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) der Positionen 1-3 aus den experimentell bestimmten Aufspaltungen ($\Delta\nu$) berechnet werden.

$$\Delta\sigma^{(q)} = k\left[\sigma_{33}^{(q)} + \left(\left(\sigma_{11}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right)a - \left(\sigma_{22}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right)l\right)Q^{(1)} + \left(\left(\sigma_{22}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right)f - \left(\sigma_{11}^{(q)} - \sigma_{33}^{(q)}\right)e\right)Q^{(2)}\right] \qquad q = 1,2,3 \qquad (5\text{-}3)$$

Die Konstanten a, l, f und e enthalten die Koordinaten der Bindungsvektoren für die Positionen 1 und 2.

Tab. 5-47 und Abb. 5-27 zeigen den Vergleich der gemessenen und berechneten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$).

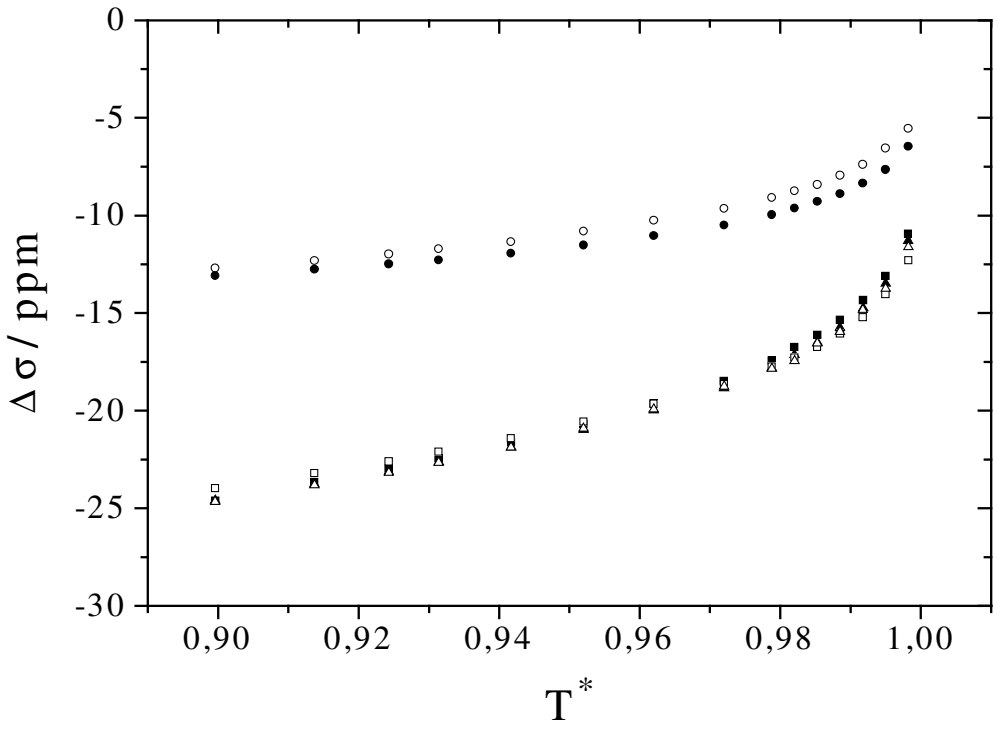


Abb. 5-27. Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma_1$ (□, gemessen; ■, berechnet), $\Delta\sigma_2$ (○, gemessen; ●, berechnet), $\Delta\sigma_3$ (△, gemessen; ▲, berechnet) von **G1** in ZLI-1695.

Tab. 5-47. Temperaturabhängigkeit der gemessenen und berechneten Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma$) bzw. der Differenz aus den gemessenen und berechneten Werten von **G1** in ZLI-1695.

T^*	$\Delta\sigma_1$/ppm gem.	$\Delta\sigma_1$/ppm ber.	$\Delta\sigma_1$/ppm ber.-exp.	$\Delta\sigma_2$/ppm gem.	$\Delta\sigma_2$/ppm ber.	$\Delta\sigma_2$/ppm ber.-exp.	$\Delta\sigma_3$/ppm gem.	$\Delta\sigma_3$/ppm ber.	$\Delta\sigma_3$/ppm ber.-exp.
0.9982	-12.298	-10.933	1.365	-5.543	-6.457	-0.914	-11.617	-11.294	0.323
0.9950	-14.034	-13.099	0.934	-6.542	-7.647	-1.105	-13.748	-13.482	0.266
0.9918	-15.219	-14.335	0.884	-7.386	-8.349	-0.963	-14.829	-14.742	0.087
0.9885	-16.052	-15.353	0.700	-7.936	-8.879	-0.943	-15.947	-15.754	0.194
0.9853	-16.741	-16.110	0.631	-8.419	-9.282	-0.862	-16.551	-16.511	0.040
0.9820	-17.280	-16.739	0.542	-8.739	-9.621	-0.883	-17.452	-17.143	0.309
0.9788	-17.743	-17.430	0.313	-9.076	-9.959	-0.883	-17.851	-17.817	0.033
0.9720	-18.637	-18.480	0.157	-9.639	-10.488	-0.849	-18.756	-18.850	-0.094
0.9620	-19.649	-19.636	0.013	-10.251	-11.036	-0.785	-19.937	-19.969	-0.033
0.9520	-20.572	-20.688	-0.117	-10.799	-11.516	-0.718	-20.911	-20.977	-0.066
0.9417	-21.408	-21.625	-0.216	-11.343	-11.941	-0.598	-21.876	-21.872	0.004
0.9314	-22.104	-22.445	-0.341	-11.705	-12.275	-0.570	-22.662	-22.635	0.027

Tab. 5-47. Fortsetzung.

T^*	$\Delta\sigma_1$/ppm gem.	$\Delta\sigma_1$/ppm ber.	$\Delta\sigma_1$/ppm ber.-exp.	$\Delta\sigma_2$/ppm gem.	$\Delta\sigma_2$/ppm ber.	$\Delta\sigma_2$/ppm ber.-exp.	$\Delta\sigma_3$/ppm gem.	$\Delta\sigma_3$/ppm ber.	$\Delta\sigma_3$/ppm ber.-exp.
0.9243	-22.607	-22.973	-0.366	-11.979	-12.483	-0.505	-23.171	-23.122	0.049
0.9137	-23.202	-23.663	-0.461	-12.310	-12.755	-0.444	-23.820	-23.759	0.061
0.8996	-23.970	-24.610	-0.640	-12.699	-13.085	-0.386	-24.655	-24.608	0.046

Die Abweichungen bei den höheren Temperaturen kann man auf geringfügige temperaturabhängige Veränderungen der molekularen Tensoren bzw. der Geometrie zurückführen [71, 72]. Durch eine temperaturabhängige Veränderung der molekularen Tensoren erhält man die in Tab. 5-48 und Abb. 5-28 gezeigte deutlich bessere Übereinstimmung der aus den beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^*: Dabei erfolgt eine Änderung der Quadrupolkopplungskonstanten (5 kHz), eine Änderung der Richtung der x_3^+-Achse des Quadrupoltensors (2,5°), die Einführung eines Asymmetrieparameters (η) für den Quadrupoltensor (-0,03) und eine Änderung der Komponenten des Abschirmungstensors (4 ppm) bzw. der Richtung seiner x_3^+-Achsen (2°) - bei den in Klammern angegebenen Werten handelt es sich um die maximalen Änderungen, die vorgenommen wurden.

Tab. 5-48. Temperaturabhängigkeit der über die beiden Methoden bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **G1** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^* [^{2}H]	S^* [^{13}C]	D^* [^{2}H]	D^* [^{13}C]
65.8	0.9982	0.140	0.154	0.116	0.089
64.7	0.9950	0.170	0.180	0.138	0.113
63.6	0.9918	0.186	0.194	0.150	0.127
62.5	0.9885	0.201	0.204	0.160	0.137
61.4	0.9853	0.211	0.217	0.167	0.143
60.3	0.9820	0.220	0.223	0.173	0.150
59.2	0.9788	0.225	0.227	0.176	0.155
56.9	0.9720	0.234	0.236	0.182	0.165
53.5	0.9620	0.247	0.252	0.188	0.173
50.1	0.9520	0.258	0.262	0.193	0.182
46.6	0.9417	0.268	0.276	0.197	0.188

Tab. 5-48. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^* [^{2}H]	S^* [^{13}C]	D^* [^{2}H]	D^* [^{13}C]
43.1	0.9314	0.280	0.285	0.203	0.195
40.7	0.9243	0.288	0.291	0.206	0.199
37.1	0.9137	0.299	0.299	0.210	0.205
32.3	0.8996	0.314	0.309	0.214	0.212

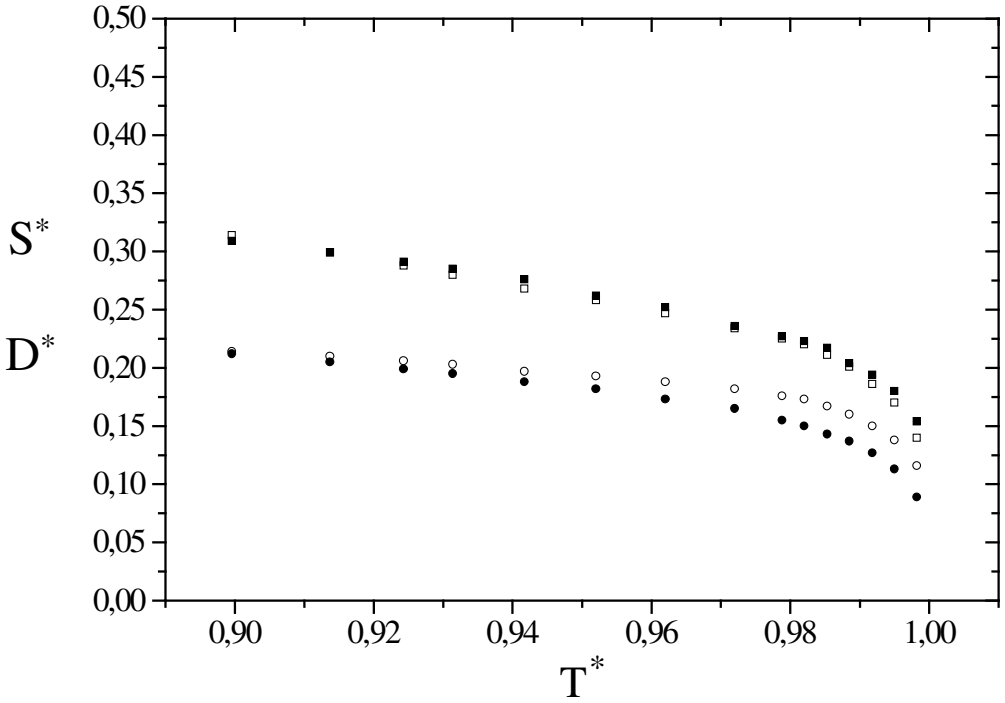


Abb. 5-28. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^{2}H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) von **G1** in ZLI-1695.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die Abweichungen bei den höheren Temperaturen wäre der Einfluß der Sublimation von **G1** auf dessen Ordnung.

Bezüglich der Vergleiche mit der UV-Spektroskopie [73], bei der man mit wesentlich niedrigeren Konzentrationen arbeitet, kann man aus folgenden konzentrationsabhängigen ^{2}H-NMR-Messungen (3 Gew.%, 1 Gew.% und 0,1 Gew.%) den Schluß ziehen, daß keine Konzentrationsabhängigkeit der Ordnungsparameter vorliegt (Abb. 5-29).

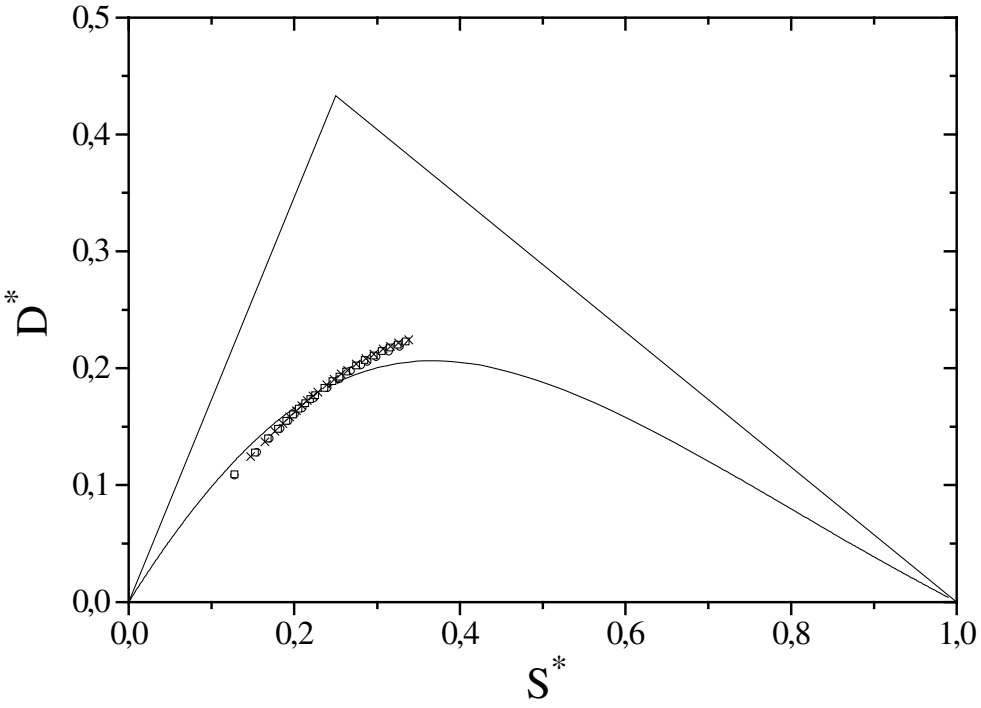


Abb. 5-29. Ordnungsparameter (○/ 3 Gew.%, □/ 1 Gew.%, ×/ 0,1 Gew.%) von **G1** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.8)$.

5.2.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **G2**

Aufgrund der Intensität der Signale (s. Kap. 4.2.2) ergibt sich folgende Zuordnung der Aufspaltungen:

$$\Delta\nu_1 \Rightarrow 3,7;\ \Delta\nu_2 \Rightarrow 6;\ \Delta\nu_3 \Rightarrow 1,4,5,8.$$

Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen ergeben 8 Zuordnungen, die alle innerhalb des Ordnungsdreiecks liegen. Davon entfallen 4 aufgrund des von oben konkaven Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten. Eine weitere Zuordnung kann aufgrund der Achsenlage (x_3^*-Achse liegt senkrecht zur Molekülebene) ausgeschlossen werden. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie führt von den drei verbleibenden Zuordnungen nur die, bei der alle Aufspaltungen mit einem negativen Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors eingehen, zu einem konsistenten Ergebnis (Tab. 5-49).

Tab. 5-49. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **G2** in ZLI-1695.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
71.2	0.9984	0.155	0.157
70.2	0.9955	0.174	0.174
69.1	0.9923	0.187	0.185
68.0	0.9891	0.198	0.194
66.9	0.9859	0.208	0.201
65.8	0.9828	0.215	0.207
64.7	0.9796	0.222	0.211
63.6	0.9764	0.228	0.216
62.5	0.9732	0.235	0.221
61.4	0.9700	0.241	0.224
60.2	0.9665	0.246	0.227
59.1	0.9633	0.251	0.231
56.9	0.9569	0.257	0.234
53.5	0.9471	0.268	0.241
50.0	0.9369	0.278	0.245
46.5	0.9268	0.289	0.250
43.0	0.9166	0.298	0.253
40.7	0.9100	0.305	0.255
37.1	0.8995	0.314	0.258
32.3	0.8856	0.326	0.261
27.4	0.8714	0.336	0.263

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.2 entnommen werden.):

Position 5: σ_{33}^{+} = 97.0 ppm σ_{22}^{+} = 15.0 ppm σ_{11}^{+} = -112.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Position 6: σ_{33}^{+} = 104.0 ppm σ_{22}^{+} = 16.0 ppm σ_{11}^{+} = -120.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: 10.0°

Position 9: σ_{33}^{+} = 72.0 ppm σ_{22}^{+} = 66.0 ppm σ_{11}^{+} = -138.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: 90.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^{+} des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Unter Verwendung der oben angegebenen Abschirmungstensoren ergeben sich die in Tab. 5-50 enthaltenen Ordnungsparameter S^* und D^*.

Tab. 5-50. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **G2** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
70.2	0.9955	0.174	0.159
69.1	0.9923	0.192	0.170
68.0	0.9891	0.206	0.180
66.9	0.9859	0.215	0.186
65.8	0.9828	0.223	0.191
64.7	0.9796	0.228	0.195
63.6	0.9764	0.235	0.199
62.5	0.9732	0.240	0.203
61.4	0.9700	0.244	0.207
60.2	0.9665	0.249	0.209
59.1	0.9633	0.256	0.210
56.9	0.9569	0.259	0.218
53.5	0.9471	0.274	0.222
50.0	0.9369	0.285	0.228
46.5	0.9268	0.296	0.232
43.0	0.9166	0.306	0.235
40.7	0.9100	0.312	0.238
37.1	0.8995	0.319	0.242
32.3	0.8856	0.331	0.245
27.4	0.8714	0.341	0.248

Abb. 5-30 und 5-31 zeigen die über die beiden Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^* und D^*.

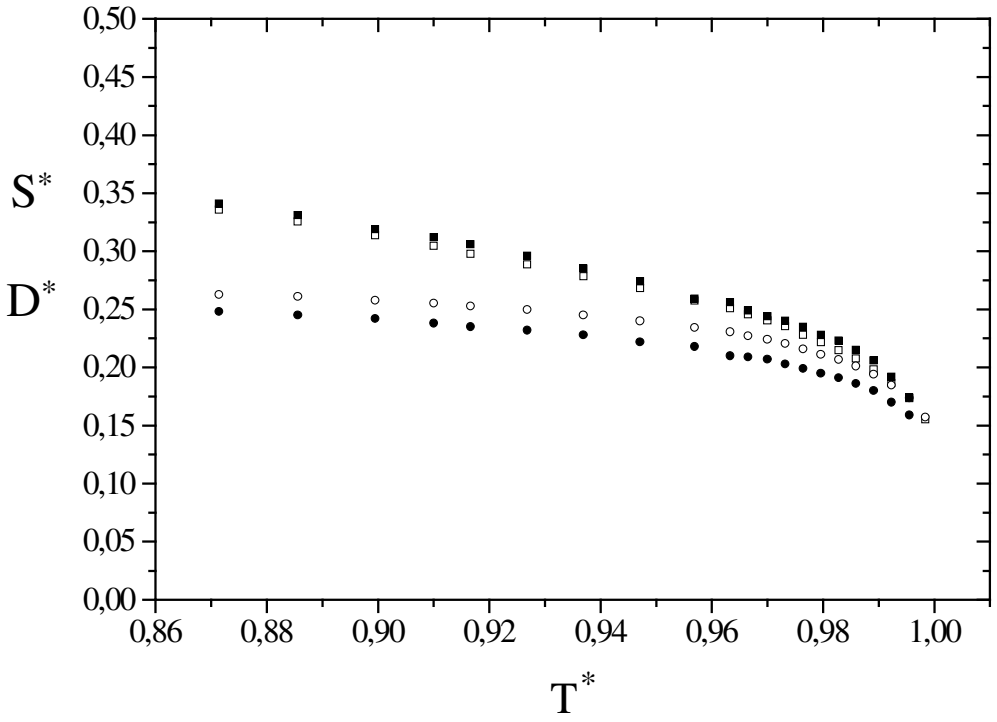


Abb. 5-30. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^2H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) von **G2** in ZLI-1695.

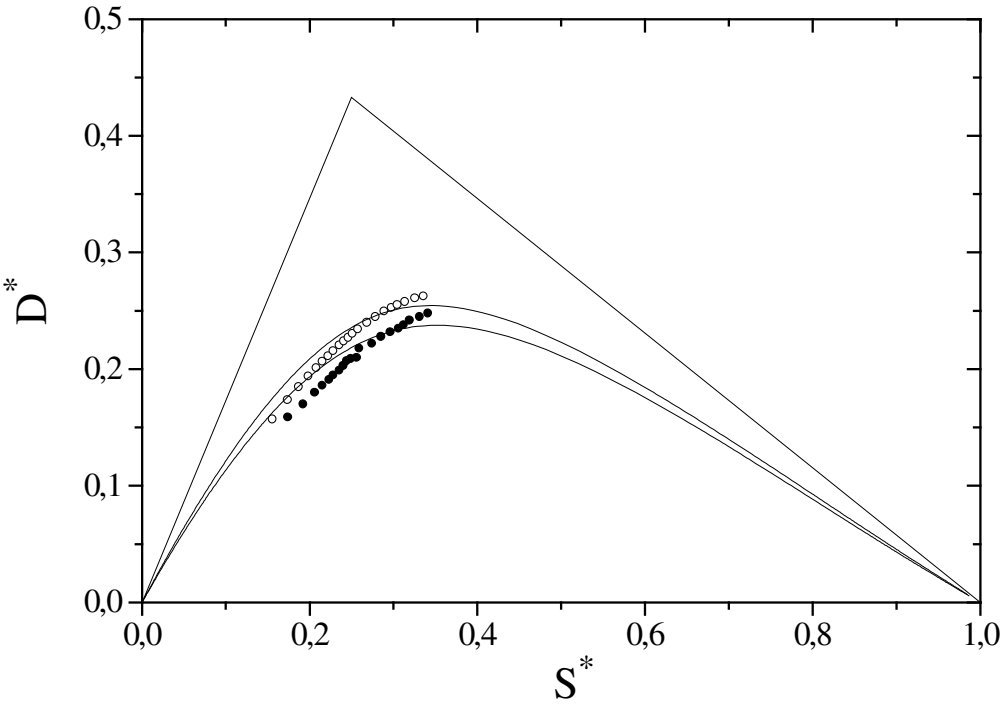


Abb. 5-31. Ordnungsparameter (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) von **G2** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.9 \text{ und } 0.95)$.

Bezüglich der Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors (Abb. 5-32) resultiert aus der ^{2}H-NMR-Spektroskopie ein Winkel von 2.9° zwischen der Naphthalinlängsachse und der x_3^*-Achse und aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie ein Winkel von 4.2°.

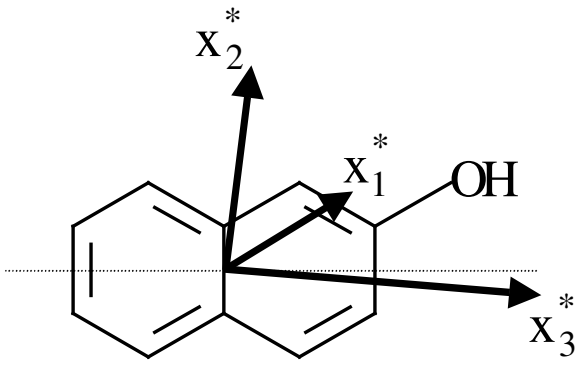


Abb. 5-32. Schematische Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **G2** in ZLI-1695 bei T = 27.4 °C.

5.2.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **G3**

Zur Berechnung des Ordnungstensors liegen nur ^{13}C-NMR-Daten vor, wobei von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen wird (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.2 entnommen werden.):

Position 6: σ_{33}^+ = 108.0 ppm σ_{22}^+ = 16.0 ppm σ_{11}^+ = -124.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 0.0°

Position 5: σ_{33}^+ = 90.0 ppm σ_{22}^+ = 15.0 ppm σ_{11}^+ = -105.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 0.0°

Position 7: σ_{33}^+ = 104.0 ppm σ_{22}^+ = 16.0 ppm σ_{11}^+ = -120.0 ppm

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 0.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^+ des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung

liegen muß. Unter Verwendung der oben angegebenen Abschirmungstensoren ergeben sich die in Tab. 5-51 und den Abb. 5-34 und 5-35 enthaltenen Ordnungsparameter S^* und D^*. Bezüglich der Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors (Abb. 5-33) resultiert ein Winkel von 22.0° zwischen der Naphthalinlängsachse und der x_3^*-Achse.

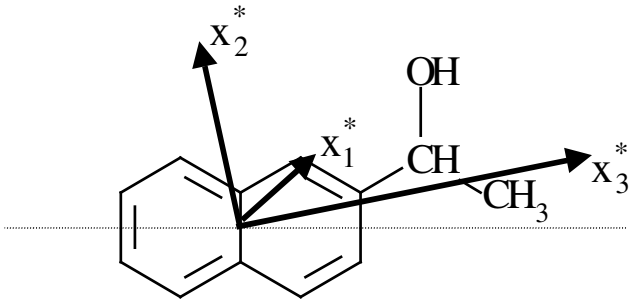


Abb. 5-33. Schematische Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **G3** in ZLI-1695 bei T = 25.1 °C.

Tab. 5-51. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **G3** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
64.0	0.9953	0.208	0.070
62.9	0.9920	0.230	0.076
61.9	0.9891	0.247	0.081
60.8	0.9858	0.267	0.078
58.7	0.9796	0.285	0.085
56.6	0.9734	0.303	0.085
53.5	0.9643	0.326	0.087
50.3	0.9548	0.347	0.087
47.2	0.9457	0.366	0.087
44.0	0.9362	0.386	0.086
40.9	0.9271	0.400	0.087
37.7	0.9176	0.414	0.087
33.5	0.9052	0.436	0.085
29.3	0.8928	0.452	0.083
25.1	0.8804	0.469	0.080

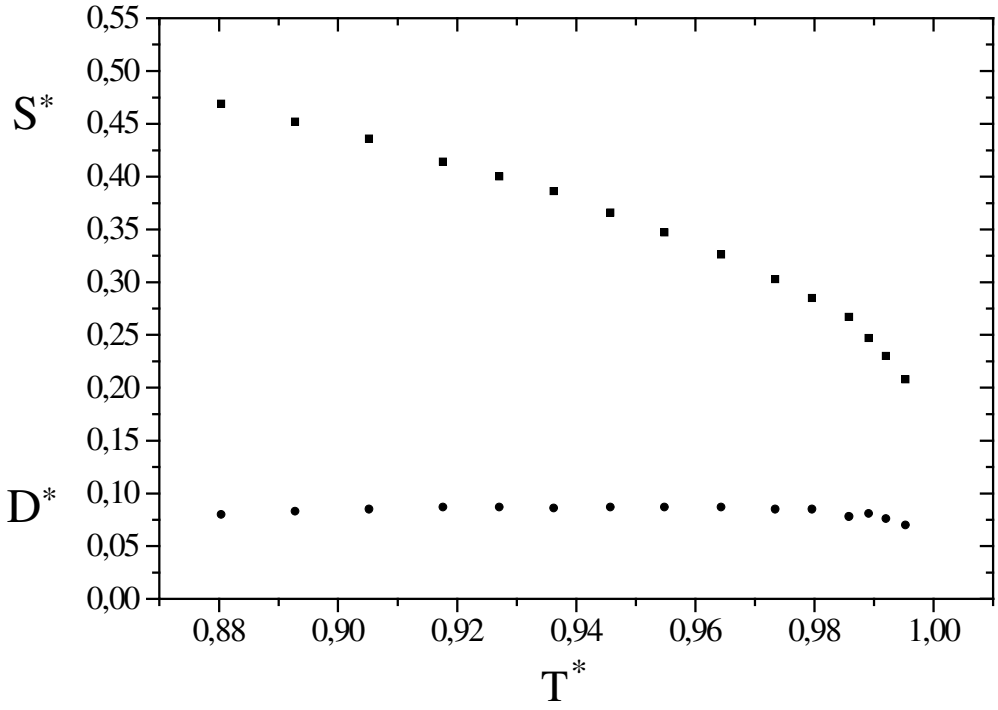


Abb. 5-34. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (■) und D^* (●) von **G3** in ZLI-1695.

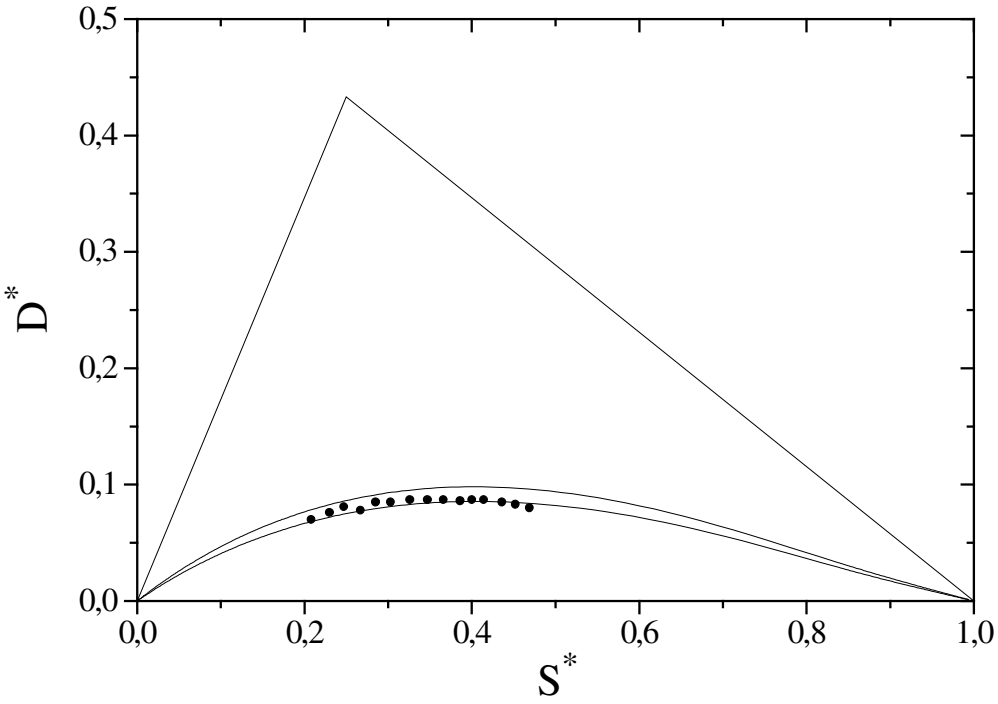


Abb. 5-35. Ordnungsparameter (●) von **G3** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.35 \text{ und } 0.40)$ [5].

5.2.5. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **G1 - G3** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff

Die Tab. 5-52 bis 5-54 und die Abb.5-36 enthalten die aus den ^{13}C-NMR-Daten (s. Kap. 4.1) bestimmten Ordnungsparameter S^* (s. dazu Kap. 5.5) für die Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 (s. Kap. 3.3).

Tab. 5-52. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G1**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
64.1	0.9985	0.339	0.329	0.325	0.309
63.1	0.9956	0.389	0.374	0.369	0.361
62.1	0.9926	0.426	0.416	0.410	0.393
61.1	0.9896	0.456	0.443	0.437	0.420
60.1	0.9867	0.477	0.464	0.457	0.441
59.1	0.9837	0.494	0.482	0.475	0.457
57.0	0.9775	0.521	0.508	0.501	0.485
55.0	0.9716	0.545	0.533	0.525	0.508
53.0	0.9657	0.562	0.550	0.542	0.526
51.0	0.9597	0.578	0.566	0.558	0.543
48.0	0.9508	0.601	0.589	0.581	0.566
45.0	0.9420	0.618	0.608	0.600	0.585
42.0	0.9331	0.635	0.626	0.617	0.603
39.0	0.9242	0.650	0.640	0.631	0.618
36.0	0.9153	0.663	0.654	0.645	0.633
33.0	0.9064	0.676	0.668	0.659	0.646
28.9	0.8943	0.691	0.684	0.674	0.662

Tab. 5-53. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G2**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
73.4	0.9983	0.353	0.343	0.338	0.324
72.4	0.9954	0.395	0.386	0.381	0.366
71.3	0.9922	0.430	0.419	0.413	0.397
70.3	0.9893	0.456	0.444	0.437	0.422
69.2	0.9862	0.476	0.465	0.458	0.441

Tab. 5-53. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
68.2	0.9833	0.491	0.479	0.472	0.456
67.1	0.9801	0.500	0.489	0.482	0.465
65.0	0.9741	0.527	0.516	0.509	0.493
62.9	0.9680	0.546	0.534	0.527	0.511
60.8	0.9620	0.563	0.552	0.545	0.529
57.7	0.9530	0.585	0.574	0.566	0.551
54.5	0.9438	0.603	0.593	0.584	0.570
51.4	0.9349	0.620	0.610	0.601	0.587
48.2	0.9257	0.635	0.625	0.616	0.603
44.0	0.9136	0.652	0.643	0.634	0.621
39.8	0.9015	0.667	0.659	0.649	0.638
35.6	0.8894	0.682	0.673	0.664	0.653
31.4	0.8773	0.696	0.688	0.679	0.668
27.2	0.8652	0.709	0.702	0.692	0.682

Tab. 5-54. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **G3**.

T / °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
65.0	0.9982	0.348	0.336	0.332	0.316
64.0	0.9953	0.385	0.376	0.371	0.353
62.9	0.9920	0.420	0.407	0.401	0.384
61.9	0.9891	0.449	0.436	0.430	0.413
60.8	0.9858	0.471	0.458	0.451	0.434
58.7	0.9796	0.499	0.486	0.479	0.462
56.6	0.9734	0.525	0.512	0.505	0.488
53.5	0.9643	0.556	0.543	0.536	0.519
50.3	0.9548	0.580	0.568	0.560	0.544
47.2	0.9457	0.600	0.588	0.580	0.564
44.0	0.9362	0.619	0.608	0.599	0.584
40.9	0.9271	0.635	0.624	0.616	0.601
37.7	0.9176	0.649	0.639	0.630	0.616
33.5	0.9052	0.666	0.657	0.648	0.635
29.3	0.8928	0.682	0.674	0.664	0.652
25.1	0.8804	0.697	0.689	0.679	0.667

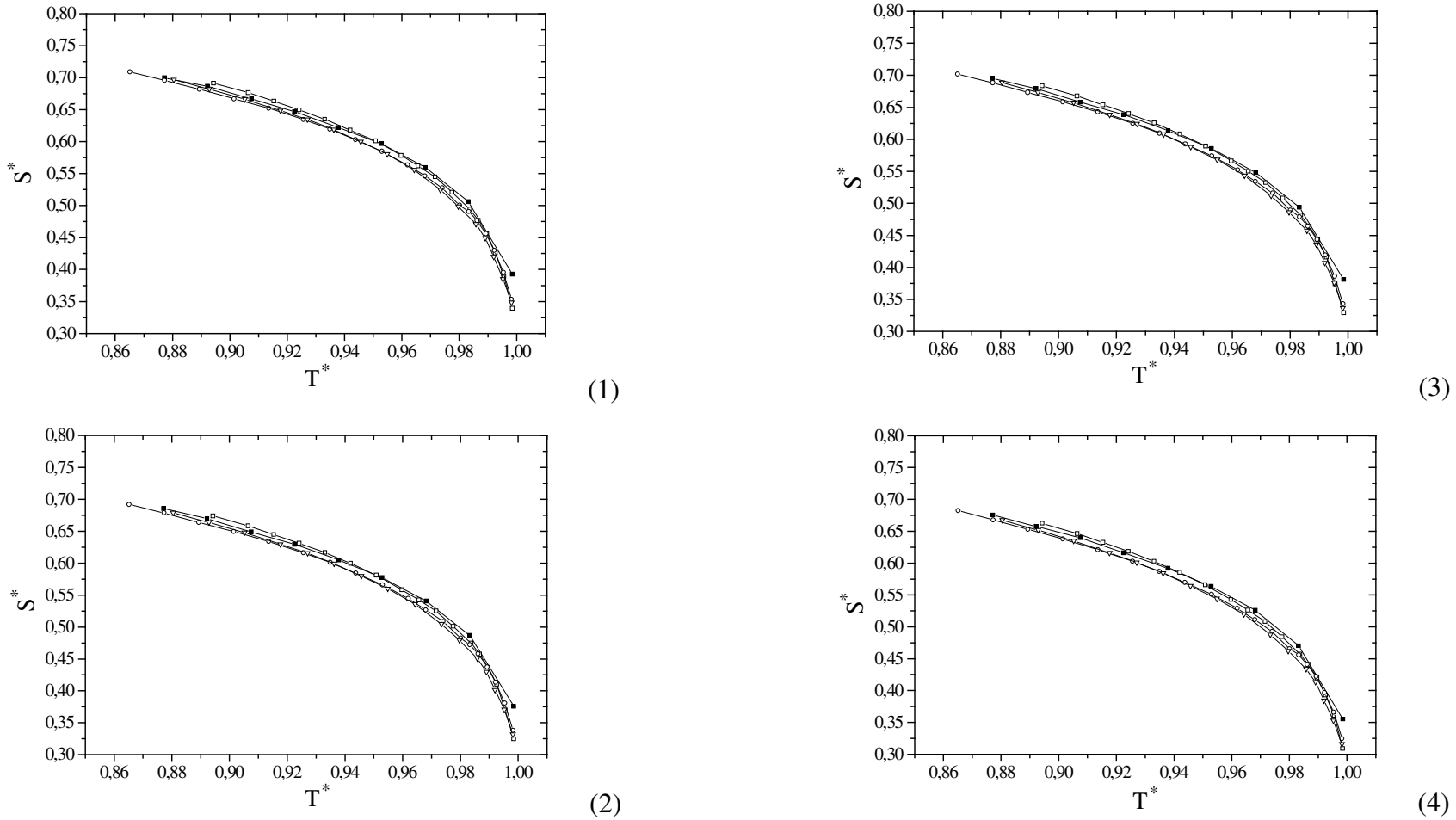


Abb. 5-36. Vergleich der Ordnungsparameter der Komponenten (1)-(4) des reinen (■) Flüssigkristalls ZLI-1695 mit denen bei Einlagerung von **G1** (□), **G2** (○), **G3** (▽).

5.3. Binaphthyle

5.3.1. Molekülgeometrien zur Bestimmung der Ordnungstensoren von **B1** und **B3 - B7** [**61**, **73**]

Die verbrückten Binaphthyle **B4** bis **B7** sind im Gegensatz zu den unverbrückten **B1** und **B3** konformativ starr. Diese besitzen eine Rotationsfreiheit um die Naphthyl-Naphthyl-Bindung, was ein LAM(large amplitude motion)-Verhalten, das durch berechnete Potentialkurven belegt werden kann [73], zur Folge hat. Aus der Literatur ist das LAM-Verhalten von unsubstituiertem Binaphthyl bekannt [74]. Ein charakteristischer Strukturparameter der Binaphthyle ist der Diederwinkel φ (C_2, C_1, $C_{1'}$, $C_{2'}$). Aufgrund der am Binaphthyl-Grundgerüst eingeführten Substituenten (s. Kap. 3.2.3) sind die Naphthylebenen verzerrt, d.h. die Struktur kann nicht mit einer idealisierten Geometrie beschrieben werden.

Für **B1** liegen Geometriedaten sowohl aus einer RSA als auch aus einer AM1-Rechnung (Minimumsgeometrie) vor. Der Diederwinkel φ beträgt für die Geometrien aus der RSA -76.7° und -88.3° bzw. für die Geometrie aus der AM1-Rechnung -107.6°. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten (virtuelle Atomkoordinate = Mittelwert aus zwei symmetrieäquivalenten Atomkoordinaten) von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der AM1-Rechnung 0.00013.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für die Geometrie aus der AM1-Rechnung 89.997°.

Für **B3** liegen Geometriedaten sowohl aus einer RSA als auch aus einer AM1-Rechnung (Minimumsgeometrie) vor. Der Diederwinkel φ beträgt für die Geometrien aus der RSA -74.6° und -73.1° bzw. für die Geometrie aus der AM1-Rechnung -92.4°. In die C_2-Achsenoptimierung werden nur die Koordinaten des Grundgerüstes einbezogen, da für die Isopropylreste die C_2-Symmetrie nur im Mittel erfüllt ist. Im Fall der RSA müssen zwei Strukturen berücksichtigt werden, da sich zwei Moleküle in der Elementarzelle befinden. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrien aus der RSA 0.02647 (Molekül 1) und 0.01773 (Molekül 2) bzw. für die aus der AM1-Rechnung 0.00029.

2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für die Geometrien aus der RSA 90.437° (Molekül 1) und 90.217° (Molekül 2) bzw. für die aus der AM1-Rechnung 89.998°.

Für **B4** liegen Geometriedaten sowohl aus einer RSA als auch aus einer AM1-Rechnung vor. Der Diederwinkel φ beträgt für die Geometrie aus RSA -49.8° bzw. für die Geometrie aus der AM1-Rechnung -44.8°. In den folgenden Analysen werden diese Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.03151 bzw. für die aus der AM1-Rechnung 0.00119.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{\mathrm{PC11}}$ (P = Mittelpunkt der Naphthyl-Naphthyl-Bindung, C11 s. Kap. 3.2.3) beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.459° bzw. für die aus der AM1-Rechnung 0.053°.

Für B5 liegen Geometriedaten sowohl aus einer RSA als auch aus einer AM1-Rechnung vor. Der Diederwinkel φ beträgt für die Geometrie aus RSA -48.8° bzw. für die Geometrie aus der AM1-Rechnung -44.0°. In den folgenden Analysen werden diese Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet. In die C_2-Achsenoptimierung werden nur die Koordinaten des Grundgerüstes einschließlich Brückenatom (C11) einbezogen, da für den Cyclohexylring die C_2-Symmetrie nur im Mittel erfüllt ist. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.02103 bzw. für die aus der AM1-Rechnung 0.00214.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{\mathrm{PC11}}$ (P = Mittelpunkt der Naphthyl-Naphthyl-Bindung, C11 s. Kap. 3.2.3) beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.827° bzw. für die aus der AM1-Rechnung 0.268°.

Für B6 liegen Geometriedaten sowohl aus einer RSA als auch aus einer AM1-Rechnung vor. Der Diederwinkel φ beträgt für die Geometrie aus RSA -58.8° bzw. für die Geometrie aus der AM1-Rechnung -53.6°. Die Verzerrung der Naphthylebenen weist für die beiden Geometrien einen größeren Unterschied auf als im Falle der übrigen Verbindungen [**61**]. In die C_2-Achsenoptimierung werden nur die Koordinaten des Grundgerüstes einschließlich Brückenatom (Si) einbezogen, da für die tert.-Butylgruppen die C_2-Symmetrie nur im Mittel erfüllt ist. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können folgende Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der AM1-Rechnung 0.00079.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{PC11}$ (P = Mittelpunkt der Naphthyl-Naphthyl-Bindung, C11 s. Kap. 3.2.3) beträgt für die Geometrie aus der AM1-Rechnung 0.059°.

Die Tab. 5-55 und 5-56 zeigen im Vergleich die Bindungsvektoren der Positionen 3,4,5,6,7 und 8 aus der RSA bzw. der AM1-Rechnung, wobei für die kollinearen Vektoren der Positionen 4,5 und 8 ein Mittelwert angegeben ist.

Tab. 5-55. Bindungsvektoren von **B6** aus der RSA.

Position	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
4,5,8	-0.172322	0.981056	-0.088517
7	0.609454	-0.463600	-0.643149
3	-0.450446	0.495113	0.742941
6	0.379554	0.497753	-0.779859

Tab. 5-56. Bindungsvektoren von **B6** aus der AM1-Berechnung.

Position	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
4,5,8	-0.070779	0.997335	-0.017722
7	0.496728	-0.464186	-0.733343
3	-0.447564	0.463094	0.765004
6	0.418611	0.507559	-0.753093

Für **B7** liegen Geometriedaten sowohl aus einer RSA als auch aus einer AM1-Rechnung vor. Der Diederwinkel φ beträgt für die Geometrie aus RSA -45.8° bzw. für die Geometrie aus der AM1-Rechnung -44.0°. In die C_2-Achsenoptimierung werden nur die Koordinaten des Grundgerüstes einschließlich Brückenatom (C11) einbezogen, da für den Spirocyclohexylring die C_2-Symmetrie nur im Mittel erfüllt ist. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können folgende Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der AM1-Rechnung 0.00259.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{PC11}$ (P = Mittelpunkt der Naphthyl-Naphthyl-Bindung, C11 s. Kap. 3.2.3) beträgt für die Geometrie aus der AM1-Rechnung 0.235°.

Die Tab. 5-57 und 5-58 zeigen im Vergleich die Bindungsvektoren der Positionen 3,4,5,6,7 und 8 aus der RSA bzw. der AM1-Rechnung, wobei für die kollinearen Vektoren der Positionen 4,5 und 8 ein Mittelwert angegeben ist. In dem molekülfesten Koordinatensystem liegt die z-Achse parallel zur C_2-Achse und die y-Achse parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung; die x-Achse steht senkrecht auf diesen beiden Achsen.

Tab. 5-57. Bindungsvektoren von **B7** aus der RSA.

Position	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
4,5,8	0.104134	0.993228	0.051517
7	-0.426313	-0.398281	-0.812176
3	0.416223	0.427463	0.802517
6	-0.351305	0.605601	-0.714026

Tab. 5-58. Bindungsvektoren von **B7** aus der AM1-Berechnung.

Position	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
4,5,8	-0.088756	0.995222	0.040697
7	0.461514	-0.411539	-0.785901
3	-0.376362	0.410938	0.830350
6	0.354953	0.556298	-0.751360

5.3.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **B4**

Die im Falle der ^{2}H-NMR-Spektroskopie vorhandenen Zuordnungsmöglichkeiten können durch chemische und NMR-spektroskopische Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen (s. Kap. 4.3.3): $\Delta\nu_1 \Rightarrow 4,5,8$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$; $\Delta\nu_5 \Rightarrow 11$ eingeschränkt werden. Die Aufspaltung $\Delta\nu_1$ stellt eine Überlagerung aus 3 Aufspaltungen dar; daher wird zur Berechnung des Ordnungstensors ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 4, 5 und 8 verwendet. Sowohl die Zuordnung von $\Delta\nu_3$ und $\Delta\nu_4$ als auch die Vorzeichen der 5 Aufspaltungen müssen bei der Bestimmung des Ordnungstensors permutiert werden, wobei pro Zuordnung 32 Vorzeichenkombinationen vorliegen. Für die Zuordnung 1 gilt $\Delta\nu_3 \Rightarrow 3$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 7$, für die Zuordnung 2 $\Delta\nu_3 \Rightarrow 7$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 3$. Zur Selektion der Zuordnungen sind die Ergebnisse sowohl für die RSA-Geometrie als auch die AM1-Geometrie jeweils für 27.4° C in den Tab. 5-59 bis

5-62 zusammengefaßt. Für alle Zuordnungen und Vorzeichenkombinationen liegt unter Berücksichtigung der Konvention $g^*_{3333} > g^*_{2233} > g^*_{1133}$ die x^*_2-Achse parallel zur C_2-Achse; der angegebene Winkel α gibt den Winkel zwischen der x^*_3-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung, wobei in den nachfolgenden Tabellen für alle α < 90° die x^*_3-Achse nahezu parallel zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung und für alle α > 90° die x^*_3-Achse nahezu senkrecht zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung steht.

Tab. 5-59. S^*, D^* und α bei 27.4°C für die Zuordnung 1 von **B4** mit der Annahme der RSA-Geometrie. $\Delta\nu_1 \Rightarrow 4,5,8$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 3$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 7$, $\Delta\nu_5 \Rightarrow 11$.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$ / kHz	α	S^*	D^*
1/0	+++++	innerhalb	konkav	0.015	+94°	0.377	0.145
1/31	− − − − −	innerhalb	konvex	0.015	+4°	0.314	0.254
1/1	++++−	innerhalb	konkav	26.4	+98°	0.357	0.161
1/30	− − − −+	innerhalb	konvex	26.4	+8°	0.318	0.229
1/2	+++−+	innerhalb	konkav	17.1	+91°	0.358	0.157
1/29	− − −+−	innerhalb	konvex	17.1	+1°	0.315	0.231
1/3	+++− −	innerhalb	konkav	57.2	+95°	0.336	0.171
1/28	− − −++	innerhalb	konvex	57.2	+5°	0.317	0.206
1/4	++−++	innerhalb	konkav	45.4	+90°	0.306	0.188
1/27	− −+− −	innerhalb	konvex	45.4	+0°	0.315	0.171
1/5	++−+−	innerhalb	konkav	84.0	+95°	0.284	0.202
1/26	− −+−+	innerhalb	konvex	84.0	+5°	0.317	0.145
1/6	++− −+	innerhalb	konvex	15.3	-93°	0.287	0.200
1/25	− −++−	innerhalb	konkav	15.3	-3°	0.317	0.149
1/7	++− − −	innerhalb	konvex	67.6	+92°	0.263	0.213
1/24	− −+++	innerhalb	konkav	67.6	+2°	0.316	0.121
1/8	+-+++	innerhalb	konkav	80.9	+103°	0.278	0.210
1/23	-+- - -	innerhalb	konvex	80.9	+13°	0.321	0.136
1/9	+-++-	innerhalb	konkav	20.9	+108°	0.271	0.233
1/22	-+- -+	innerhalb	konvex	20.9	+18°	0.337	0.118
1/10	+-+-+	innerhalb	konvex	96.6	+101°	0.256	0.221
1/21	-+-+-	innerhalb	konkav	96.6	+11°	0.319	0.112
1/11	+-+- -	innerhalb	konvex	50.2	+106°	0.248	0.243
1/20	-+-++	innerhalb	konkav	50.2	+16°	0.334	0.093
1/12	+- -++	innerhalb	konvex	66.4	+102°	0.203	0.251

Tab. 5-59. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ / kHz	α	S^*	D^*
1/19	-++--	innerhalb	konkav	66.4	+12°	0.319	0.051
1/13	+--+-	innerhalb	konvex	18.6	+108°	0.195	0.273
1/18	-++-+	innerhalb	konkav	18.6	+18°	0.334	0.033
1/14	+---+	innerhalb	konvex	34.8	+99°	0.182	0.261
1/17	-+++-	innerhalb	konkav	34.8	+9°	0.317	0.027
1/15	+----	innerhalb	konkav	0.7	+106°	0.172	0.282
1/16	-++++	innerhalb	konvex	0.7	+16°	0.331	0.008

Tab. 5-60. S^*, D^* und α bei 27.4°C für die Zuordnung 2 von **B4** mit der Annahme der RSA-Geometrie. $\Delta\nu_1 \Rightarrow 4,5,8$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 7$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 3$, $\Delta\nu_5 \Rightarrow 11$.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ / kHz	α	S^*	D^*
2/0	+++++	innerhalb	konkav	12.4	+94°	0.369	0.150
2/31	-----	innerhalb	konvex	12.4	+4°	0.314	0.245
2/1	++++-	innerhalb	konkav	34.9	+98°	0.350	0.165
2/30	----+	innerhalb	konvex	34.9	+8°	0.318	0.221
2/2	+++-+	innerhalb	konkav	22.9	-91°	0.325	0.177
2/29	---+-	innerhalb	konvex	22.9	-1°	0.316	0.193
2/3	+++--	innerhalb	konkav	73.0	+93°	0.302	0.190
2/28	---++	innerhalb	konvex	73.0	+3°	0.316	0.166
2/4	++-++	innerhalb	konkav	47.0	+92°	0.338	0.168
2/27	--+--	innerhalb	konvex	47.0	+2°	0.315	0.209
2/5	++-+-	innerhalb	konkav	75.5	+97°	0.318	0.183
2/26	--+-+	innerhalb	konvex	75.5	+7°	0.318	0.184
2/6	++--+	innerhalb	konvex	10.3	-93°	0.295	0.196
2/25	--++-	innerhalb	konkav	10.3	-3°	0.317	0.158
2/7	++---	innerhalb	konvex	66.4	+91°	0.271	0.208
2/24	--+++	innerhalb	konkav	66.4	+1°	0.316	0.130
2/8	+-+++	innerhalb	konkav	79.1	+104°	0.271	0.215
2/23	-+---	innerhalb	konvex	79.1	+14°	0.322	0.127
2/9	+-++-	innerhalb	konkav	15.2	+108°	0.265	0.238
2/22	-+--+	innerhalb	konvex	15.2	+18°	0.339	0.110
2/10	+-+-+	innerhalb	konvex	86.7	+100°	0.221	0.239
2/21	-+-+-	innerhalb	konkav	86.7	+10°	0.317	0.072
2/11	+-+--	innerhalb	konvex	50.4	+106°	0.211	0.260

Tab. 5-60. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ / kHz	α	S^*	D^*
2/20	-+-++	innerhalb	konkav	50.4	+16°	0.331	0.053
2/12	+--++	innerhalb	konvex	83.6	+104°	0.239	0.233
2/19	-++--	innerhalb	konkav	83.6	+14°	0.321	0.090
2/13	+--+-	innerhalb	konvex	25.8	+109°	0.232	0.256
2/18	-++-+	innerhalb	konkav	25.8	+19°	0.338	0.073
2/14	+---+	innerhalb	konvex	44.1	+98°	0.189	0.257
2/17	-+++-	innerhalb	konkav	44.1	+8°	0.317	0.035
2/15	+----	innerhalb	konkav	13.8	+105°	0.179	0.278
2/16	-++++	innerhalb	konvex	13.8	+15°	0.330	0.016

Tab. 5-61. S^*, D^* und α bei 27.4°C für die Zuordnung 1 von **B4** mit der Annahme der AM1-Geometrie. $\Delta\nu_1 \Rightarrow 4,5,8$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 3$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 7$, $\Delta\nu_5 \Rightarrow 11$.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ / kHz	α	S^*	D^*
1/0	+++++	innerhalb	konkav	0.012	+91°	0.338	0.170
1/31	-----	innerhalb	konvex	0.012	+1°	0.316	0.208
1/1	++++-	innerhalb	konkav	19.4	+96°	0.330	0.174
1/30	----+	innerhalb	konvex	19.4	+6°	0.316	0.199
1/2	+++-+	innerhalb	konkav	17.5	-92°	0.324	0.180
1/29	---+-	innerhalb	konvex	17.5	-2°	0.318	0.191
1/3	+++--	innerhalb	konkav	52.4	+94°	0.315	0.183
1/28	---++	innerhalb	konvex	52.4	+4°	0.315	0.181
1/4	++-++	innerhalb	konkav	47.5	-91°	0.289	0.201
1/27	--+--	innerhalb	konvex	47.5	-1°	0.318	0.149
1/5	++-+-	innerhalb	konkav	78.2	+95°	0.279	0.204
1/26	--+-+	innerhalb	konvex	78.2	+5°	0.316	0.140
1/6	++--+	innerhalb	konvex	20.1	-94°	0.275	0.211
1/25	--++-	innerhalb	konkav	20.1	-4°	0.320	0.133
1/7	++---	innerhalb	konvex	66.2	+93°	0.264	0.213
1/24	--+++	innerhalb	konkav	66.2	+3°	0.316	0.122
1/8	+-+++	innerhalb	konkav	104.4	+101°	0.276	0.202
1/23	-+---	innerhalb	konvex	104.4	+11°	0.313	0.138
1/9	+-++-	innerhalb	konkav	40.6	+106°	0.283	0.214
1/22	-+--+	innerhalb	konvex	40.6	+16°	0.327	0.138
1/10	+-+-+	innerhalb	konvex	113.1	+99°	0.260	0.210

Tab. 5-61. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ / kHz	α	S^*	D^*
1/21	-+-+-	innerhalb	konkav	113.1	+9°	0.312	0.120
1/11	+-+--	innerhalb	konvex	64.8	+105°	0.266	0.222
1/20	-+-++	innerhalb	konkav	64.8	+15°	0.325	0.119
1/12	+--++	innerhalb	konvex	77.8	+101°	0.225	0.231
1/19	-++--	innerhalb	konkav	77.8	+11°	0.313	0.079
1/13	+--+-	innerhalb	konvex	25.4	+107°	0.232	0.244
1/18	-++-+	innerhalb	konkav	25.4	+17°	0.328	0.079
1/14	+---+	innerhalb	konvex	41.7	+98°	0.209	0.240
1/17	-+++-	innerhalb	konkav	41.7	+8°	0.312	0.061
1/15	+----	innerhalb	konvex	4.7	+106°	0.215	0.252
1/16	-++++	innerhalb	konkav	4.7	+16°	0.325	0.060

Tab. 5-62. S^*, D^* und α bei 27.4°C für die Zuordnung 2 von **B4** mit der Annahme der AM1-Geometrie. $\Delta\nu_1 \Rightarrow 4,5,8$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 7$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 3$, $\Delta\nu_5 \Rightarrow 11$.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ / kHz	α	S^*	D^*
2/0	+++++	innerhalb	konkav	12.4	+91°	0.333	0.173
2/31	-----	innerhalb	konvex	12.4	+1°	0.316	0.202
2/1	++++-	innerhalb	konkav	26.7	+97°	0.326	0.177
2/30	----+	innerhalb	konvex	26.7	+7°	0.316	0.194
2/2	+++-+	innerhalb	konkav	24.8	-93°	0.302	0.195
2/29	---+-	innerhalb	konvex	24.8	-3°	0.320	0.164
2/3	+++--	innerhalb	konkav	70.3	+93°	0.290	0.197
2/28	---++	innerhalb	konvex	70.3	+3°	0.316	0.153
2/4	++-++	innerhalb	konkav	47.4	+90°	0.311	0.186
2/27	--+--	innerhalb	konvex	47.4	0°	0.317	0.177
2/5	++-+-	innerhalb	konkav	67.4	+96°	0.304	0.190
2/26	--+-+	innerhalb	konvex	67.4	+6°	0.316	0.168
2/6	++--+	innerhalb	konvex	14.9	-94°	0.281	0.208
2/25	--++-	innerhalb	konkav	14.9	-4°	0.321	0.139
2/7	++---	innerhalb	konvex	66.0	+92°	0.269	0.210
2/24	--+++	innerhalb	konkav	66.0	+2°	0.316	0.128
2/8	+-+++	innerhalb	konkav	102.6	+101°	0.272	0.205
2/23	-+---	innerhalb	konvex	102.6	+11°	0.313	0.133
2/9	+-++-	innerhalb	konkav	33.9	+107°	0.280	0.218

Tab. 5-62. Fortsetzung.

Lösung	Vorzeichen	G-Tensor	Krümmung	$\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ / kHz	α	S^*	D^*
2/22	-+--+	innerhalb	konvex	33.9	+17°	0.329	0.134
2/10	+-+-+	innerhalb	konvex	97.5	+97°	0.235	0.224
2/21	-+-+-	innerhalb	konkav	97.5	+7°	0.312	0.092
2/11	+-+--	innerhalb	konvex	59.9	+104°	0.240	0.235
2/20	-+-++	innerhalb	konkav	59.9	+14°	0.324	0.090
2/12	+--++	innerhalb	konvex	100.6	+101°	0.250	0.218
2/19	-++--	innerhalb	konkav	100.6	+11°	0.313	0.107
2/13	+--+-	innerhalb	konvex	37.5	+108°	0.258	0.231
2/18	-++-+	innerhalb	konkav	37.5	+18°	0.329	0.108
2/14	+---+	innerhalb	konvex	50.6	+97°	0.213	0.237
2/17	-+++-	innerhalb	konkav	50.6	+7°	0.312	0.066
2/15	+----	innerhalb	konvex	18.6	+105°	0.218	0.248
2/16	-++++	innerhalb	konkav	18.6	+15°	0.324	0.065

Für jede Zuordnungsmöglichkeit liegen für beide Geometrien alle 32 Vorzeichenkombinationen im Ordnungsdreieck, wobei davon jeweils 16 einen von oben konvexen Verlauf der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten aufweisen, während für die restlichen 16, deren Vorzeichenmuster sich durch den Faktor –1 ergibt, die Krümmung konkav ist. Gemäß des in Kap. 2.3. beschriebenen Verfahrens zur Lösung überbestimmter Gleichungssysteme kann die Differenz zwischen den experimentellen und zurückgerechneten Aufspaltungen $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ zur Einschränkung der Lösungsmenge herangezogen werden. Berechnet man den Ordnungstensor mit der unveränderten RSA-Geometrie bzw. AM1-Geometrie, so findet man trotz der zu schlechten Rückrechnung, daß die Zuordnungen 1/0 und 1/31 vorzuziehen sind. Für die RSA-Geometrie beträgt $\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ 4.1 kHz für 1/0 und 1/31 und 34.0 kHz für 1/15 und 1/16 bzw. für die AM1-Geometrie 1.6 kHz für 1/0 und 1/31 und 54.5 kHz für 1/15 und 1/16. Zur Verringerung von $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ wurden die Bindungsvektoren 3 bzw. 7 sowohl bei Verwendung der RSA-Geometrie als auch der AM1-Geometrie geringfügig (1,4° in der Ebene in Richtung C4 bzw. 3,5° in der Ebene in Richtung C8 bezogen auf die ursprüngliche Bindungsrichtung) verändert. In diesem Fall erhält man unter Verwendung der RSA- bzw. der AM1-Geometrie nur 2 Zuordnungen (1/0 und 1/31) für die $\Delta\Delta\nu^{(i)} \leq 0.12$ kHz gilt. Die Zuordnung (1/0) kann aufgrund der Tatsache, daß hier die Orientierungsachse (x_3^*-Achse) senkrecht auf der Naphthyl-Naphthyl-Bindung

steht, verworfen werden. Eine Tensorkoordinatenzerlegung für die UV-Spektroskopie liefert für die Zuordnung 1/0 keine sinnvollen Werte [73]. Für die verbleibende Zuordnung (1/1), die konsistent mit den Ergebnissen aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie ist, gilt folgende Zuordnung für $\Delta\nu_3$ und $\Delta\nu_4$: $\Delta\nu_3 \Rightarrow 3$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 7$. Alle Aufspaltungen gehen mit einem negativen Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors ein.

Die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors für 1/1 unter Verwendung der RSA-Geometrie ist in Abb. 5-37 dargestellt.

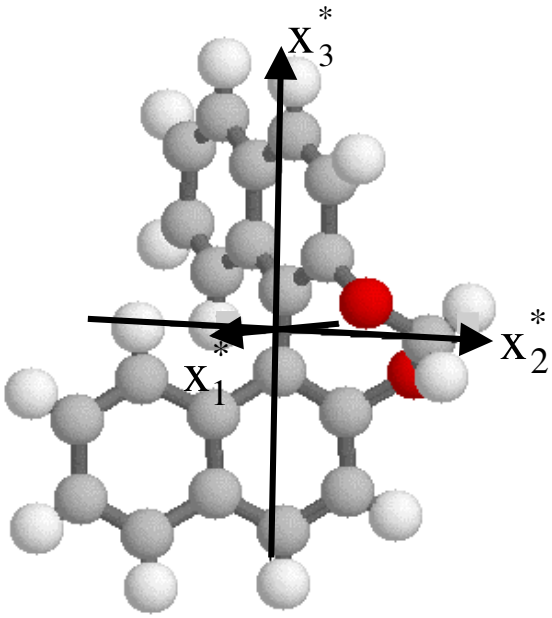


Abb. 5-37. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **B4** in ZLI-1695 bei T = 27.4 °C unter Verwendung der RSA-Geometrie.

Der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für die niedrigste Temperatur +3.6° (die in den Tabellen angegebenen Werte sind gerundet). Die Werte für α streuen für verschiedene Temperaturen zwischen +3.4° und +3.8°, d.h. α beträgt 3.6°±0.2° und weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit von 0.4° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter ist in Tab. 5-63 angegeben.

Tab. 5-63. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **B4** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie.

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

Vertauscht man die Zuordnungen von 3 und 7, was jedoch eine schlechte Rückrechnung bewirkt, so resultiert die in Abb. 5-37 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die niedrigste Temperatur +3.8° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen +3.7° und +4.1°, d.h. α weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit von 0.4° auf. Die Ordnungsparameter, die durch die Vertauschung der Zuordnungen von 3 und 7 nur geringfügig verändert werden, sind in Tab. 5-64 angegeben.

Tab. 5-64. Über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmte Ordnungsparameter S^* und D^* von **B4** in ZLI-1695 für die höchste und niedrigste Temperatur unter Verwendung der RSA-Geometrie und Vertauschung der Zuordnung 3 und 7.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
66.9	0.9978	0.117	0.126
27.4	0.8819	0.314	0.245

Verwendet man die AM1-Geometrie, so resultiert für die verbleibende Zuordnung die in Abb. 5-37 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die niedrigste Temperatur +1.1° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen +0.6° und +1.1°, d.h. α weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit von 0.5° auf. Die Ordnungsparameter von 1/31 sind in Tab. 5-65 für einige Temperaturen angegeben und stimmen analog zur RSA-Geometrie gut mit 2/31 überein.

Tab. 5-65. Über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmte Ordnungsparameter S^* und D^* von **B4** in ZLI-1695 für ausgewählte Temperaturen unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
66.9	0.9978	0.118	0.103
63.6	0.9881	0.161	0.135
29.8	0.8889	0.312	0.206
27.4	0.8819	0.316	0.208

Als letztes Kriterium wird die selektierte Zuordnung der Konsistenzprüfung mit den ^{13}C-NMR-Daten unterzogen. Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden.):

Position 5: $\sigma_{33}^+ = 97.0$ $\sigma_{22}^+ = 15.0$ $\sigma_{11}^+ = -112.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: -10.0°

Position 6: $\sigma_{33}^+ = 104.0$ $\sigma_{22}^+ = 16.0$ $\sigma_{11}^+ = -120.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 10.0°

Position 9: σ_{33}^{+} = 72.0 σ_{22}^{+} = 66.0 σ_{11}^{+} = -138.0

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -80.0°

Position 2: σ_{33}^{+} = 82.0 σ_{22}^{+} = 9.0 σ_{11}^{+} = -91.0

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -6.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^{+} des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Die oben angegebenen Tensorwerte und Winkel wurden bei der Verwendung der AM1-Geometrie geringfügig (Lage der x_3^{+}-Achse: 0-2° bzw. Absolutwerte: 0-7 ppm) verändert.

Unter Verwendung der RSA-Geometrie resultiert die in Abb. 5-37 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^{*}-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die niedrigste Temperatur +3.5° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen +3.7° und +2.2°, d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 1.5° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter ist in Tab. 5-66 angegeben.

Tab. 5-66. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **B4** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
63.6	0.9881	0.158	0.151
62.5	0.9849	0.173	0.157
61.4	0.9817	0.183	0.159
60.2	0.9781	0.191	0.163
59.1	0.9749	0.198	0.168
56.9	0.9685	0.207	0.174
53.5	0.9585	0.226	0.180
50.0	0.9482	0.240	0.187
46.5	0.9379	0.250	0.197
43.0	0.9277	0.257	0.208
40.7	0.9209	0.265	0.210
37.1	0.9104	0.278	0.214
32.3	0.8963	0.292	0.220
29.8	0.8889	0.297	0.222

Verwendet man zur Auswertung die Position 10 statt 9, so stellt man für die Position 10 aufgrund der Nähe zur Naphthyl-Naphthyl-Bindung veränderte Tensorwerte fest:

Pos. 10: $\sigma_{33}^{+} = 92.0$ $\sigma_{22}^{+} = 60.0$ $\sigma_{11}^{+} = -152.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: 80.0°.

Es resultiert die in Abb. 5-37 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^{*}-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die niedrigste Temperatur +5.3° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen +4.1° und +5.3°, d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 1.2° auf. Die Ordnungsparameter sind in Tab. 5-67 angegeben.

Tab. 5-67. Über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmte Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **B4** in ZLI-1695 für die höchste und niedrigste Temperatur unter Verwendung der RSA-Geometrie und der Position 10 statt 9.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
63.6	0.9881	0.159	0.155
29.8	0.8889	0.299	0.231

Verwendet man die AM1-Geometrie, so resultiert die in Abb. 5-37 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^{*}-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die niedrigste Temperatur +7.5° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen +4.6° und +7.5°, d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 2.9° auf. Die Ordnungsparameter sind in Tab. 5-68 angegeben.

Tab. 5-68. Über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmte Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **B4** in ZLI-1695 für die höchste und niedrigste Temperatur unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
63.6	0.9881	0.16	0.116
29.8	0.8889	0.296	0.169

Abb. 5-38 und 5-39 zeigen im Vergleich die Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} unter Verwendung der RSA-Geometrie (die Ergebnisse unter Verwendung der AM1-Geometrie sind aufgrund der guten Übereinstimmung nicht dargestellt).

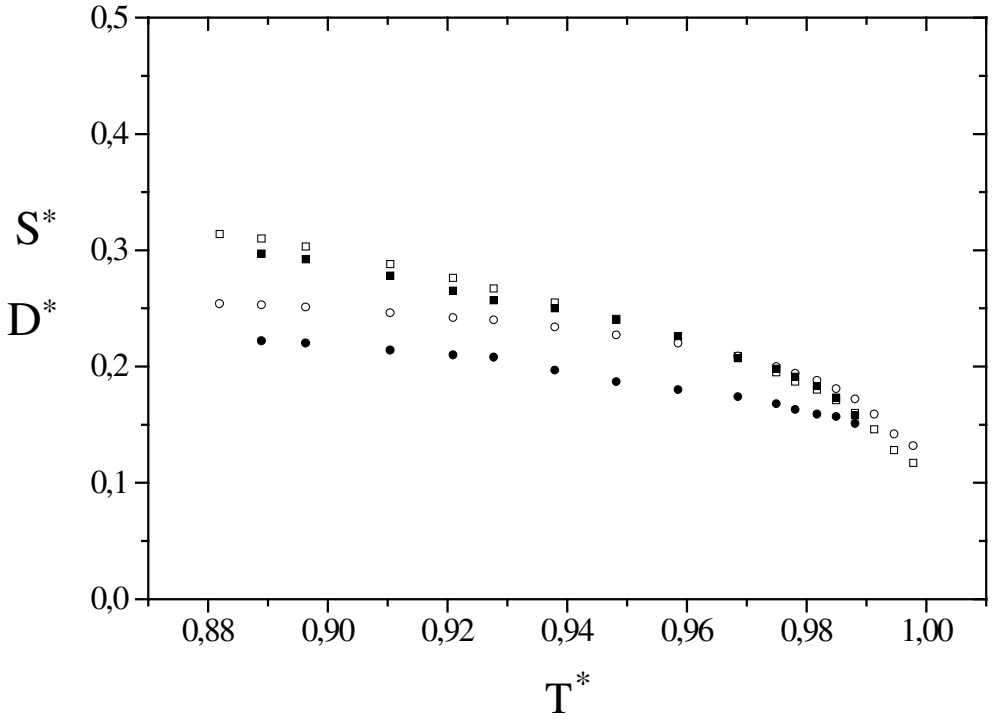


Abb. 5-38. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^2H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) von **B4** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie für die Zuordnung 1.

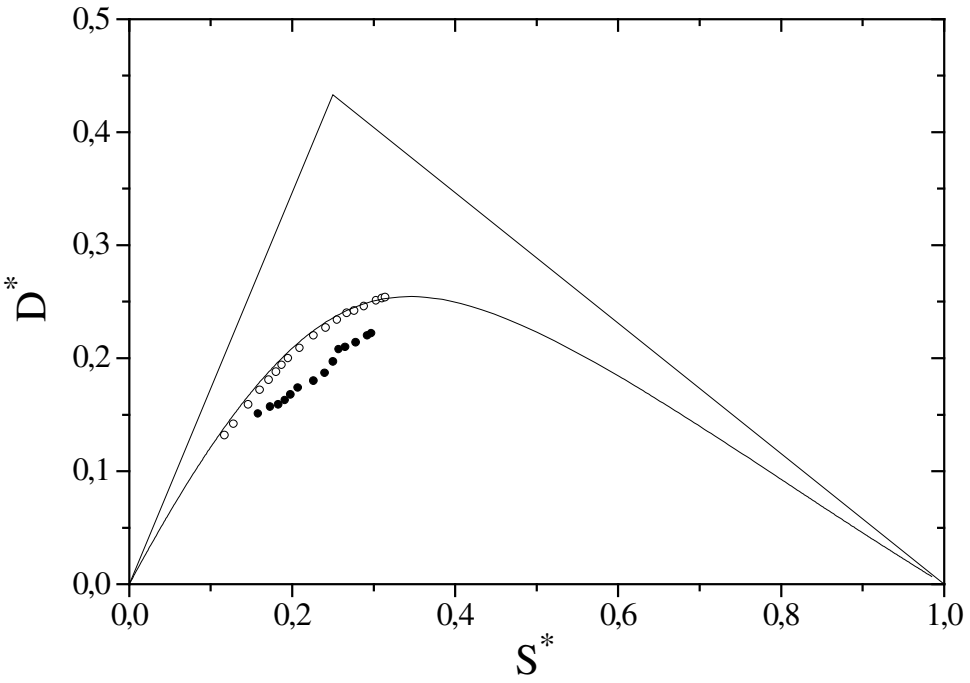


Abb. 5-39. Ordnungsparameter (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der RSA-Geometrie für die Zuordnung 1 von **B4** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.95)$.

5.3.5. Bestimmung des Ordnungstensors von **B7**

Die im Falle der ^{2}H-NMR-Spektroskopie möglichen Zuordnungen können durch NMR-spektroskopische Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen (s. Kap. 4.3.6): $\Delta\nu_4 \Rightarrow 4,5,8$ eingeschränkt werden. In den folgenden Analysen werden nur die AM1-Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, da mit den vorliegenden RSA-Daten keine Ordnungstensoren innerhalb des Wertebereiches erhalten werden. Die Aufspaltung $\Delta\nu_4$ stellt eine Überlagerung aus 3 Aufspaltungen dar; daher wird zur Berechnung des Ordnungstensors ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 4, 5 und 8 verwendet. Sowohl die Zuordnung von $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_3$ als auch die Vorzeichen von allen 4 Aufspaltungen müssen bei der Bestimmung des Ordnungstensors permutiert werden, wodurch 6 Zuordnungen mit je 16 Vorzeichenkombinationen vorliegen.

(1) 7 > 3 > 6 > 4,5,8
(2) 3 > 7 > 6 > 4,5,8
(3) 7 > 6 > 3 > 4,5,8
(4) 6 > 7 > 3 > 4,5,8
(5) 3 > 6 > 7 > 4,5,8
(6) 6 > 3 > 7 > 4,5,8

Gemäß des in Kap. 2.3 beschriebenen Verfahrens zur Lösung überbestimmter Gleichungssysteme kann die Differenz zwischen den experimentellen und zurückgerechneten Aufspaltungen $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ zur weiteren Einschränkung der Lösungsmenge herangezogen werden. Im Fall von **B7** liegen alle 96 Zuordnungen im Ordnungsdreieck. Davon besitzen 48 Zuordnungen $\sum\left(\Delta\Delta\nu^{(i)}\right)^2$ größer 200 kHz. Von den verbleibenden Zuordnungen (Tab. 5-69) gibt es 2 Zuordnungen mit einer im Vergleich zu den anderen Zuordnungen besseren Rückrechnung, nämlich 5/0 und 5/15. Läßt man geringfügige Änderungen des Diederwinkels zur Verbesserung der Rückrechnung zu, dann liegen die oben genannten 48 Zuordnungen und 2 weitere Zuordnungen (3/14 und 3/15) außerhalb des Wertebereiches (Tab. 5-69). Die Rückrechnung für 5/15 kann noch weiter verbessert werden, wenn man eine geringfügige Änderung des Diederwinkels zuläßt (Tab. 5-69). Der Diederwinkel wurde für die Lösung 5/15 um 1.8° bezogen auf die in Kap. 5.3.1 angegebenen Werte vergrößert.

Tab. 5-69. Zuordnungen mit und ohne Diederwinkeländerung von **B7** mit der Annahme der AM1-Geometrie.

Zuordnung	Vorzeichen	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$ / kHz ohne φ-Änderung	φ-Änderung ($\lvert\Delta\varphi\rvert$)	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$ / kHz mit φ-Änderung
1/0	++++	27.5	86.8°	0.104
1/1	+++-	25.0	82.4°	0.055
1/2	++-+	0.649	59.6°	0.190
1/3	++--	0.358	47.4°	0.021
1/12	--++	0.358	47.4°	0.021
1/13	--+-	0.649	59.6°	0.190
1/14	---+	25.0	82.4°	0.055
1/15	----	27.5	49.6	0.312
2/0	++++	1.26	164.4°	0.103
2/1	+++-	0.755	169.0°	0.056
2/2	++-+	11.5	189.8°	0.173
2/3	++--	13.2	200.8°	0.033
2/12	--++	13.2	32.6°	0.006
2/13	--+-	11.5	27.2	0.318
2/14	---+	0.755	9.6°	0.058
2/15	----	1.26	10.8°	0.067
3/0	++++	53.0	70.8°	0.006
3/1	+++-	49.5	67.0°	0.022
3/2	++-+	3.91	42.6°	0.009
3/3	++--	3.00	35.8°	0.573
3/12	--++	3.00	35.8°	0.573
3/13	--+-	3.91	42.6°	0.009
3/14	---+	49.5	-	-
3/15	----	53.0	-	-
4/0	++++	32.1	92.8°	0.099
4/1	+++-	29.3	89.0°	0.147
4/2	++-+	0.630	17.8°	0.240
4/3	++--	0.985	10.4°	0.740
4/12	--++	0.985	10.4°	0.740
4/13	--+-	0.630	17.8°	0.240
4/14	---+	29.3	89.0°	0.147
4/15	----	32.1	35.6°	13.350
5/0	++++	0.058	181.4°	0.006
5/1	+++-	0.233	310.0°	0.201
5/2	++-+	30.6	33.8°	0.008
5/3	++--	33.4	37.4°	0.599

Tab. 5-69. Fortsetzung.

Zuordnung	Vorzeichen	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$ / kHz ohne φ-Änderung	φ-Änderung	$\sum(\Delta\Delta\nu^{(i)})^2$ / kHz mit φ-Änderung
5/12	- - ++	33.4	37.4°	0.599
5/13	- - + -	30.6	33.8°	0.008
5/14	- - - +	0.233	4.2°	0.008
5/15	- - - -	0.058	1.8°	0.006
6/0	+ + + +	5.36	158.4°	0.100
6/1	+ + + -	4.34	162.2°	0.146
6/2	+ + - +	16.5	38.4°	0.399
6/3	+ + - -	18.6	45.4°	0.013
6/12	- - ++	18.6	45.4°	0.013
6/13	- - + -	16.5	38.4°	0.399
6/14	- - - +	4.34	29.2°	0.532
6/15	- - - -	5.36	33.0°	0.289

Tab. 5-70. Zuordnungen 5/15 ohne (A) und mit (B) Diederwinkeländerung von **B7** unter der Annahme der AM1-Geometrie. S^*, D^* und α bei 27.4°C.

Zuordnung	Krümmung	α	S^*	D^*
5/15 (A)	konvex	+1.1°	0.312	0.228
5/15 (B)	konvex	+0.9°	0.298	0.220

Die Zuordnung 5/0 ist aufgrund der Diederwinkeländerung und des konkaven Verlaufs der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten als unwahrscheinlich anzusehen. Bei der verbleibenden Zuordnung 5/15, die konsistent mit den Ergebnissen aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie ist, liegt folgende Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen vor: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 3$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 7$, wobei alle Aufspaltungen mit negativem Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors eingehen. Vergleicht man die Ordnungsparameter (Tab. 5-70) der Zuordnung 5/15 mit und ohne Diederwinkeländerung, so erhält man Abweichungen ≤ 4%, d.h. die Ordnungsparameter ohne (A) und mit (B) Diederwinkeländerung stimmen gut überein.

Gemäß der ermittelten Zuordnung müssen die Bindungsvektoren der Positionen 3 und 7 deutlich unterschiedlich sein, was für die AM1-Geometrie erfüllt ist und für die RSA-Geometrie nicht (s. Kap. 5.3.1); dies könnte erklären , warum die Auswertung mit den RSA-Daten keine sinnvollen Ordnungstensoren liefert.

Unter Verwendung der AM1-Daten resultiert die in Abb. 5-40 dargestellte Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors. Der Winkel (α) zwischen der x_2^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für die niedrigste Temperatur +1.1° für 5/15 (B). Die Werte für α streuen zwischen +0.2° und +1.2° (Mittelwert: 0.7°±0.5°), d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 1° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter ist in Tab. 5-71 angegeben.

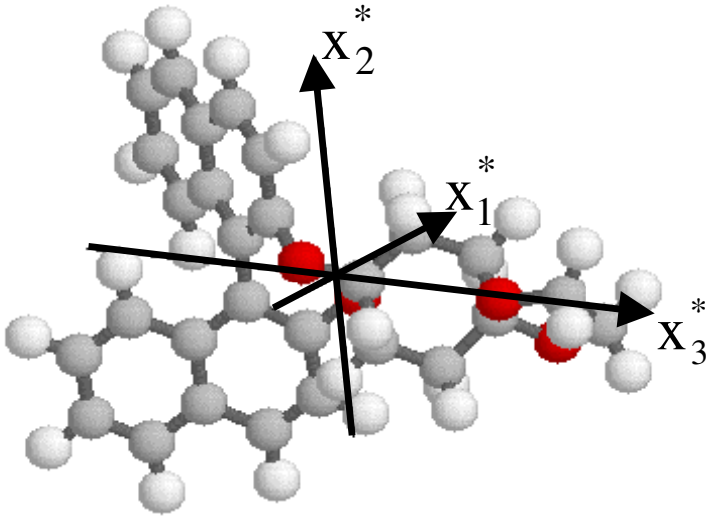


Abb. 5-40. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **B7** in ZLI-1695 bei T = 27.4 °C unter Verwendung der AM1-Geometrie.

Tab. 5-71. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* für 5/15 (B) von **B7** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T*	S*	D*
65.8	0.9920	0.155	0.150
64.7	0.9887	0.169	0.159
63.6	0.9855	0.181	0.168
62.5	0.9823	0.190	0.175
61.4	0.9791	0.198	0.180
60.2	0.9756	0.206	0.185
59.1	0.9723	0.213	0.189
58.0	0.9691	0.219	0.193
56.9	0.9659	0.225	0.195
54.6	0.9592	0.235	0.201
52.3	0.9524	0.245	0.206
48.9	0.9425	0.257	0.211
45.4	0.9323	0.268	0.215

Tab. 5-71. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
41.8	0.9217	0.276	0.217
40.7	0.9185	0.281	0.220
38.3	0.9115	0.288	0.222
34.7	0.9009	0.295	0.223
31.0	0.8901	0.305	0.227
27.4	0.8796	0.312	0.228

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden.):

Position 8: $\sigma_{33}^+ = 98.0$ $\sigma_{22}^+ = 15.0$ $\sigma_{11}^+ = -113.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 10.0°

Position 6: $\sigma_{33}^+ = 108.0$ $\sigma_{22}^+ = 16.0$ $\sigma_{11}^+ = -124.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 12.0°

Pos. 10: $\sigma_{33}^+ = 92.0$ $\sigma_{22}^+ = 60.0$ $\sigma_{11}^+ = -152.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 80.0°

Position 2: $\sigma_{33}^+ = 80.0$ $\sigma_{22}^+ = 5.0$ $\sigma_{11}^+ = -85.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 6.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^+ des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Eine starke Abweichung der Tensorwerte von **B7** im Vergleich zu denen von **B4** und **B5** ist aufgrund der Substitution nicht zu erwarten. Aufgrund von Linienüberlagerungen wurden statt der Positionen 5 und 9 die Positionen 8 und 10 verwendet, wobei die Abweichung der Tensorwerte für die Position 10 im Vergleich zu denen der Position 9 für Verbindung **B4** bestätigt wurde (s. Kap. 5.3.1).

Unter Verwendung der AM1-Geometrie resultiert die in Abb. 5-40 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_2^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die niedrigste Temperatur +3.2° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen +2.1° und +4.8°, d.h.

α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 2.7° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter ist in Tab. 5-72 angegeben.

Tab. 5-72. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **B7** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie mit einem um 1.8° vergrößertem Diederwinkel.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
65.8	0.992	0.180	0.153
64.7	0.9887	0.189	0.163
63.6	0.9855	0.206	0.168
62.5	0.9823	0.213	0.177
61.4	0.9791	0.221	0.181
60.2	0.9756	0.227	0.186
59.1	0.9723	0.232	0.189
58.0	0.9691	0.236	0.192
56.9	0.9659	0.242	0.195
54.6	0.9592	0.252	0.201
52.3	0.9524	0.256	0.207
48.9	0.9425	0.265	0.214
45.4	0.9323	0.276	0.220
41.8	0.9217	0.280	0.226
40.7	0.9185	0.283	0.227
38.3	0.9115	0.294	0.228

Abb. 5-41 und 5-42 zeigen im Vergleich die über beide Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^* und D^* unter Verwendung der AM1-Geometrie.

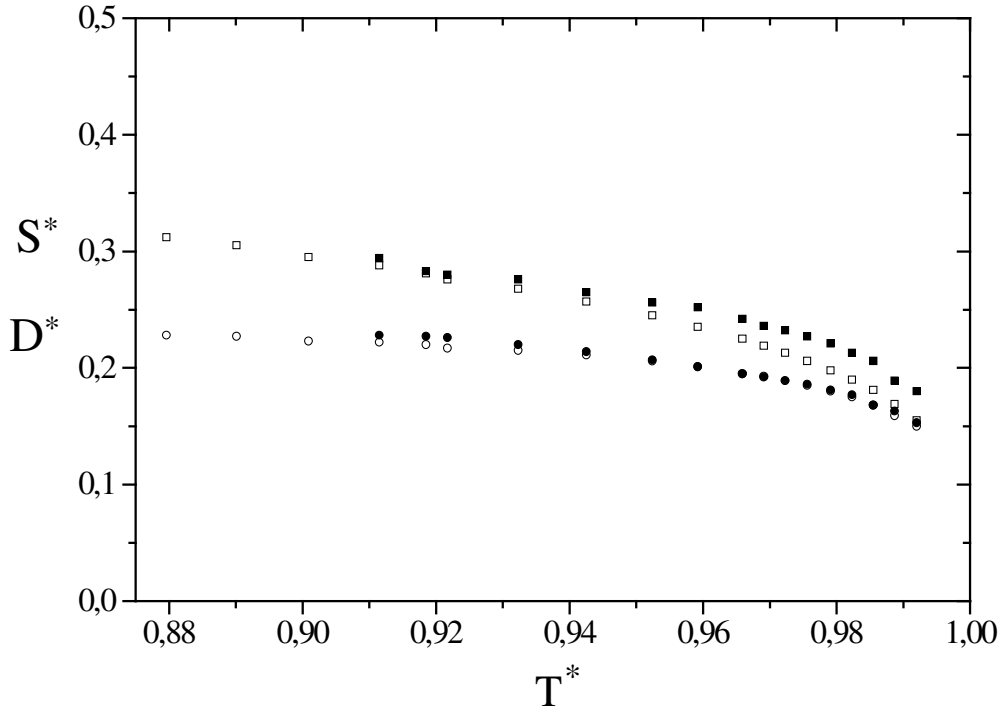


Abb. 5-41. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^{2}H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) für 5/15 (B) von **B7** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

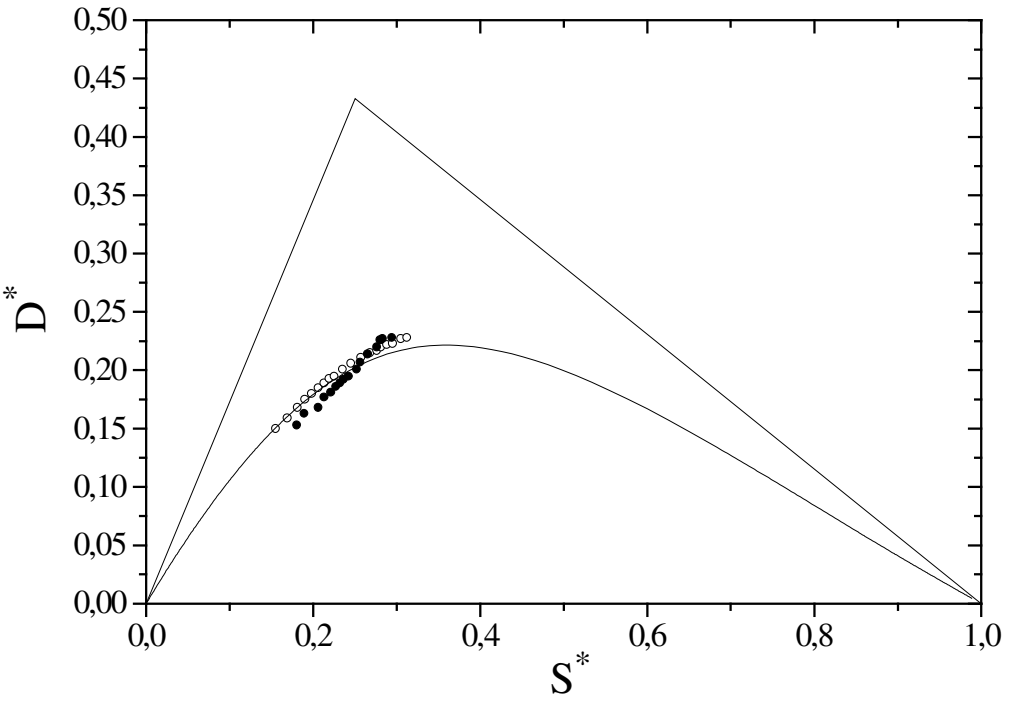


Abb. 5-42. Ordnungsparameter (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der AM1-Geometrie für 5/15 (B) von **B7** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.85)$.

5.3.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **B5**

Die Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen (s. Kap. 4.3.4) erfolgt aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren von **B4** und **B5** analog zu **B4**, d.h.: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 4,5,8$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 3$, $\Delta\nu_4 \Rightarrow 7$. Die Aufspaltung $\Delta\nu_1$ stellt eine Überlagerung aus 3 Aufspaltungen dar; daher wird zur Berechnung des Ordnungstensors ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 4, 5 und 8 verwendet. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen ergeben 16 Zuordnungen. Es existieren 8 Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks (diese haben einen von oben konvexen Verlauf der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten). Gemäß des in Kap. 2.3 beschriebenen Verfahrens zur Lösung überbestimmter Gleichungssysteme kann die Differenz zwischen den experimentellen und zurückgerechneten Aufspaltungen $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ zur weiteren Einschränkung der Lösungsmenge herangezogen werden. Im Fall von **B5** existieren unter Verwendung der RSA- bzw. der AM1-Geometrie 2 Zuordnung mit einer möglichst guten Rückrechnung, nämlich 1/0 und 1/15. Diese kann noch weiter verbessert werden, wenn man sowohl bei Verwendung der RSA-Geometrie als auch der AM1-Geometrie eine geringfügige Änderung des Diederwinkels zuläßt. Der Diederwinkel wurde für die Lösungen 1/0 und 1/15 um 2.8° bezogen auf die in Kap. 5.3.1 angegebenen Werte verkleinert. Bezüglich der Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors sind zu **B4** analoge Verhältnisse gegeben. Die Zuordnung (1/0) kann aufgrund der Tatsache, daß hier die Orientierungsachse (x_3^*-Achse) senkrecht auf der Naphthyl-Naphthyl-Bindung steht, verworfen werden. Eine Tensorkoordinatenzerlegung für die UV-Spektroskopie liefert für die Zuordnung 1/0 keine sinnvollen Werte [73]. Bei der verbleibenden Zuordnung (1/15), die konsistent mit den Ergebnissen aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie ist, gehen alle Aufspaltungen mit einem negativen Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors ein. Für 1/15 sind S^* und α mit bzw. ohne Diederwinkeländerung identisch, D^* zeigt eine maximale Abweichung um 7%.
Für diese Zuordnung ist die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors in Abb. 5-43 dargestellt.

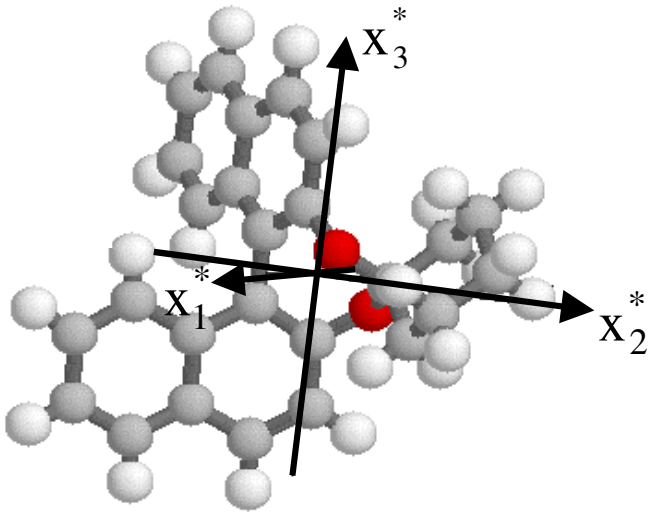


Abb. 5-43. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **B5** in ZLI-1695 bei T = 27.4 °C unter Verwendung der RSA-Geometrie.

Der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für 1/15 für die tiefste Temperatur –1.3° und für die höchste Temperatur –2.1° (systematische Änderung, keine Streuung), d.h. α weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit von 0.8° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter ist in Tab. 5-73 angegeben.

Tab. 5-73. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung 1/15 von **B5** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
68.0	0.9984	0.113	0.133
66.9	0.9952	0.123	0.142
65.8	0.9920	0.134	0.153
64.7	0.9887	0.144	0.166
63.6	0.9855	0.155	0.177
61.4	0.9791	0.171	0.194
59.1	0.9723	0.182	0.205
56.9	0.9659	0.192	0.215
54.6	0.9592	0.201	0.223
52.3	0.9524	0.210	0.231
50.0	0.9457	0.217	0.237
46.5	0.9355	0.226	0.245
43.0	0.9252	0.235	0.252

Tab. 5-73. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
40.7	0.9185	0.240	0.256
37.1	0.9080	0.248	0.262
32.3	0.8939	0.258	0.269
27.4	0.8796	0.266	0.277

Verwendet man die AM1-Geometrie, so resultiert die in Abb. 5-43 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die tiefste Temperatur +0.4° und für die höchste Temperatur –0.5° beträgt, d.h. α weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit von 0.9° auf. Die Ordnungsparameter sind in Tab. 5-74 angegeben.

Tab. 5-74. Über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmte Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung 1/15 von **B5** in ZLI-1695 für ausgewählte Temperaturen unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
68.0	0.9984	0.110	0.116
64.7	0.9887	0.140	0.144
32.3	0.8939	0.253	0.234
27.4	0.8796	0.261	0.241

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden.):

Position 5: $\sigma_{33}^+ = 98.0$ $\sigma_{22}^+ = 15.0$ $\sigma_{11}^+ = -113.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: -10.0°

Position 6: $\sigma_{33}^+ = 108.0$ $\sigma_{22}^+ = 16.0$ $\sigma_{11}^+ = -124.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 8.0°

Position 9: σ_{33}^{+} = 74.0 σ_{22}^{+} = 64.0 σ_{11}^{+} = -138.0

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -80.0°

Position 2: σ_{33}^{+} = 82.0 σ_{22}^{+} = 12.0 σ_{11}^{+} = -94.0

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -6.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^{+} des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Eine starke Abweichung der Tensorwerte von **B5** im Vergleich zu denen von **B4** ist aufgrund der Substitution nicht zu erwarten, was durch die Auswertung bestätigt wird. Die oben angegebenen Tensorwerte und Winkel wurden bei der Verwendung der AM1-Geometrie geringfügig (Lage der x_3^{+}-Achse: 0-1° bzw. Absolutwerte: 0-4 ppm) verändert.

Unter Verwendung der RSA-Geometrie resultiert die in Abb. 5-43 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^{*}-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die niedrigste Temperatur -0.3° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen –0.3° und –3.7°, d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 3.3° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter ist in Tab. 5-75 angegeben.

Tab. 5-75. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **B5** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie mit einem um 2.8° verkleinertem Diederwinkel.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
64.7	0.9887	0.157	0.158
63.6	0.9855	0.167	0.165
61.4	0.9791	0.178	0.179
59.1	0.9723	0.193	0.189
56.9	0.9659	0.200	0.198
54.6	0.9592	0.205	0.206
52.3	0.9524	0.211	0.213
50.0	0.9457	0.220	0.217
46.5	0.9355	0.228	0.228
43.0	0.9252	0.237	0.234
40.7	0.9185	0.244	0.237
37.1	0.9080	0.252	0.244
32.3	0.8939	0.259	0.253

Verwendet man die AM1-Geometrie, so resultiert die in Abb. 5-43 dargestellte Achsenlage, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die tiefste Temperatur +0.6° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen +0.6° und –5.0°, d.h. α weist eine Temperaturabhängigkeit von 5.6° auf. Die Ordnungsparameter sind in Tab. 5-76 angegeben.

Tab. 5-76. Über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmte Ordnungsparameter S^* und D^* von **B5** in ZLI-1695 für die höchste und niedrigste Temperatur unter Verwendung der AM1-Geometrie mit einem um 2.8° verkleinertem Diederwinkel.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
64.7	0.9887	0.152	0.142
32.3	0.8939	0.249	0.228

Abb. 5-44 und 5-45 zeigen im Vergleich die über beide Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^* und D^* unter Verwendung der RSA-Geometrie.

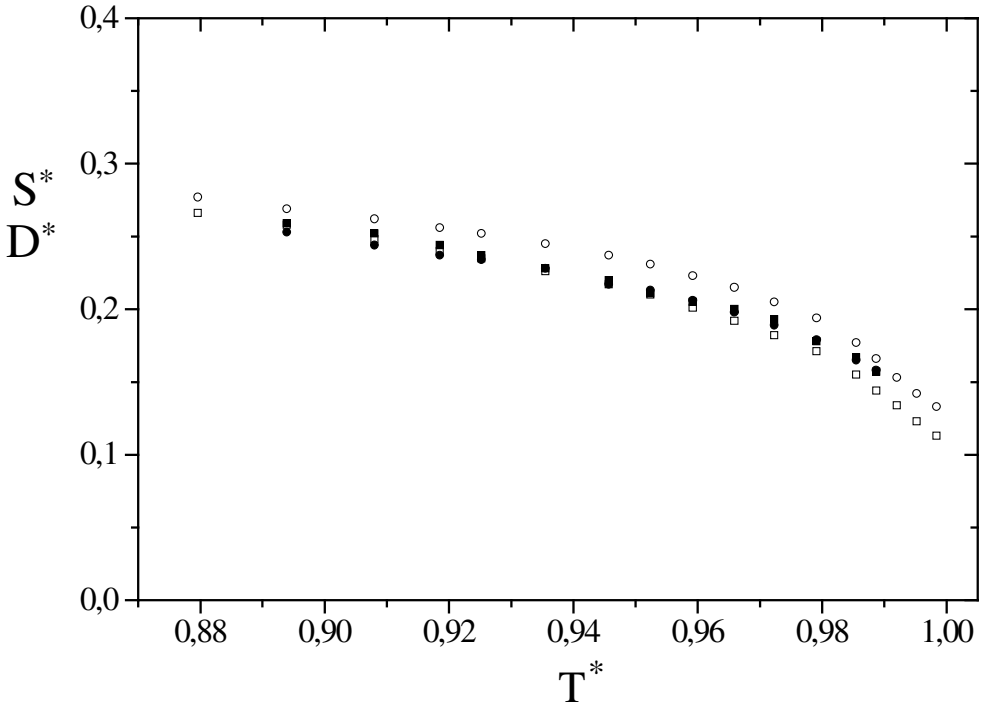


Abb. 5-44. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^{2}H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) für die Zuordnung 1/15 von **B5** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie.

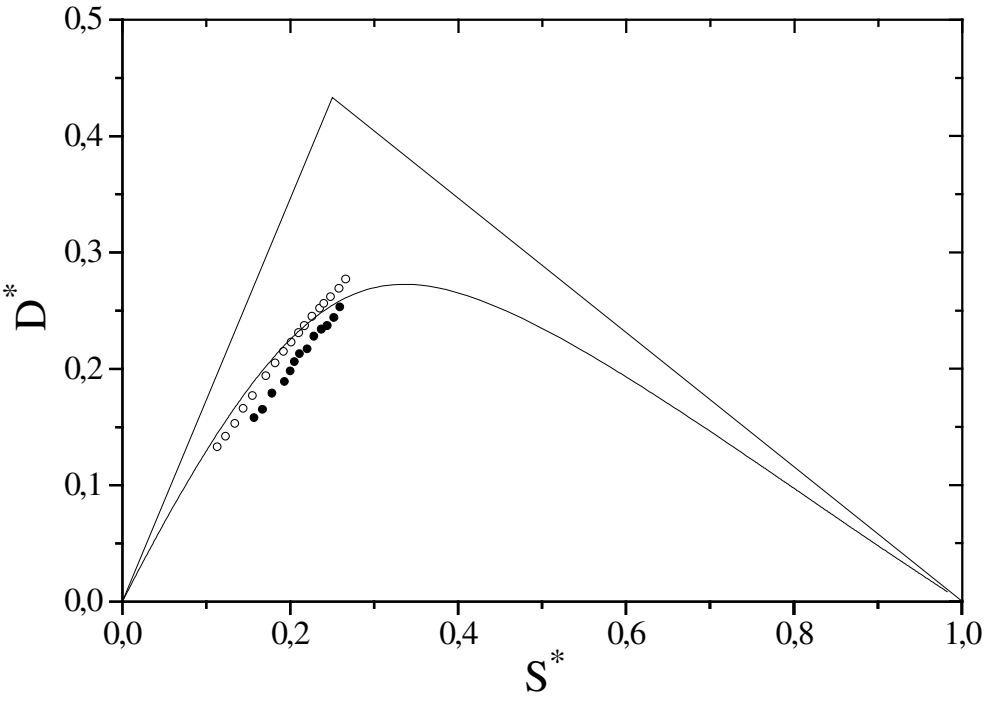


Abb. 5-45. Ordnungsparameter $D^* = f(S^*,\delta)$ (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der RSA-Geometrie für die Zuordnung 1/15 von **B5** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*,1.0)$.

5.3.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **B6**

Die im Falle der ^{2}H-NMR-Spektroskopie möglichen Zuordnungen können durch NMR-spektroskopische Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen (s. Kap. 4.3.5): $\Delta\nu_1 \Rightarrow 4,5,8$ eingeschränkt werden. In den folgenden Analysen werden nur die AM1-Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, da die vorliegenden RSA-Daten zu widersprüchlichen Ergebnissen bezüglich der Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors aus den ^{2}H-/ ^{13}C-NMR-Daten führen. Die Aufspaltung $\Delta\nu_1$ stellt eine Überlagerung aus 3 Aufspaltungen dar; daher wird zur Berechnung des Ordnungstensors ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 4, 5 und 8 verwendet. Sowohl die Zuordnung von $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_3$ und $\Delta\nu_4$ als auch die Vorzeichen müssen bei der Bestimmung des Ordnungstensors permutiert werden, wobei in Analogie zu **B4** und **B5** die Zuordnung $\Delta\nu_2 \Rightarrow 6$ wahrscheinlicher ist. Gemäß des in Kap. 2.3 beschriebenen Verfahrens zur Lösung überbestimmter Gleichungssysteme kann die Differenz zwischen den experimentellen und zurückgerechneten Aufspaltungen $\Delta\Delta\nu^{(i)}$ zur

Einschränkung der Lösungsmenge herangezogen werden. Im Fall von **B6** existieren unter Verwendung der AM1-Geometrie 4 Zuordnungen mit einer möglichst guten Rückrechnung:

(1) 4,5,8 (-) > 6 (-) > 7 (+) > 3 (+)
(2) 4,5,8 (+) > 6 (+) > 7 (-) > 3 (-)
(3) 4,5,8 (-) > 6 (-) > 3 (-) > 7 (-)
(4) 4,5,8 (+) > 6 (+) > 3 (+) > 7 (+).

Versucht man diese durch geringfügige Änderung des Diederwinkels zu verbessern, so treten bei den Zuordnungen (3) und (4) Widersprüche in der Lage des Hauptachsensystems des Ordnungstensors auf. Dagegen kann die Rückrechnung der Zuordnungen (1) und (2) durch eine Vergrößerung des Diederwinkels um 9.8° bezogen auf die in Kap. 5.3.1 angegebenen Werte verbessert ($\Delta\Delta\nu^{(i)} \leq 0.12$ kHz) werden, ohne daß dies zu Widersprüchen in der Achsenlage und den Ordnungsparametern führt. Die Zuordnung (2) kann analog zu den Zuordnungen 1/0 von **B4** und **B5** und aufgrund der Konsistenzprüfung mit den Ergebnissen aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie (Widersprüche bezüglich der Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors) verworfen werden.

Gemäß der ermittelten Zuordnung dürfen die Bindungsvektoren der Positionen 3 und 7 keinen großen Unterschied aufweisen, was für die AM1-Geometrie erfüllt ist und für die RSA-Geometrie nicht (s. Kap. 5.3.1); dies könnte erklären, warum die Auswertung mit den RSA-Daten zu widersprüchlichen Ergebnissen führt.

Unter Verwendung der AM1-Daten resultiert die in Abb. 5-46 dargestellte Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors. Der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für die Zuordnung (1) für die tiefste Temperatur –9.0° und für die höchste Temperatur –10.3° (systematische Änderung, keine Streuung), d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 1.3° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter ist in Tab. 5-77 angegeben.

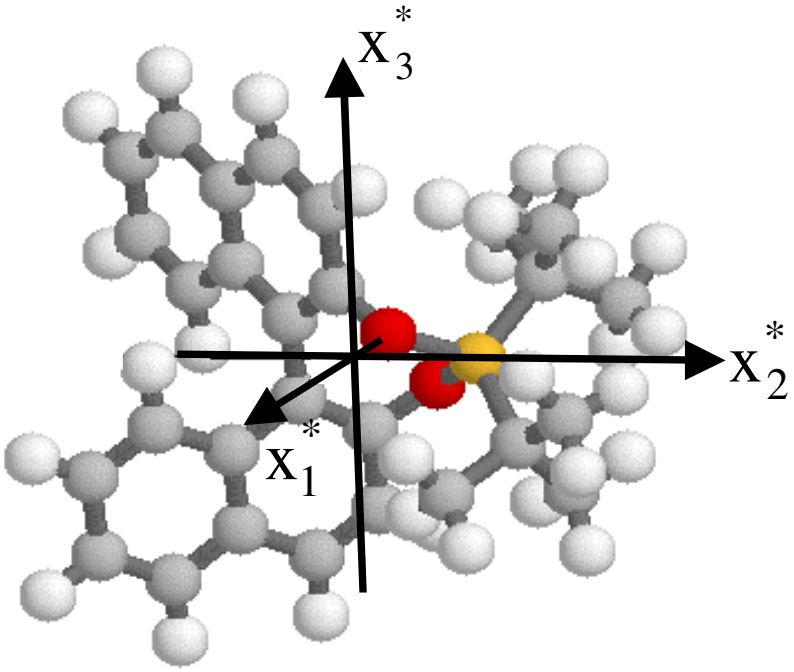


Abb. 5-46. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **B6** in ZLI-1695 bei T = 27.4 °C unter Verwendung der AM1-Geometrie.

Tab. 5-77. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung (1) von **B6** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
68.0	0.9935	0.082	0.131
66.9	0.9902	0.091	0.146
65.8	0.9870	0.098	0.157
64.7	0.9838	0.104	0.167
63.6	0.9806	0.109	0.176
62.5	0.9774	0.114	0.184
61.4	0.9742	0.118	0.191
60.2	0.9707	0.121	0.197
59.1	0.9675	0.125	0.203
58.0	0.9643	0.128	0.209
56.9	0.9611	0.131	0.215
54.6	0.9544	0.137	0.224
52.3	0.9477	0.141	0.234
50.0	0.9410	0.146	0.240
46.5	0.9308	0.152	0.251

Tab. 5-77. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
44.2	0.9241	0.156	0.258
41.8	0.9172	0.160	0.266
39.5	0.9105	0.164	0.274
37.1	0.9035	0.167	0.277
32.3	0.8895	0.174	0.289
27.4	0.8752	0.179	0.299

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden.):

Position 5: $\sigma_{33}^+ = 112.0$ $\sigma_{22}^+ = 16.0$ $\sigma_{11}^+ = -128.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 3.0°

Position 6: $\sigma_{33}^+ = 86.0$ $\sigma_{22}^+ = 10.0$ $\sigma_{11}^+ = -96.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: -13.0°

Position 9: $\sigma_{33}^+ = 74.0$ $\sigma_{22}^+ = 62.0$ $\sigma_{11}^+ = -136.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: -80.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^+ des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Als Ergebnis erhält man die in Tab. 5-78 angegebenen Ordnungsparameter S^* und D^* resp. die in Abb. 5-46 dargestellte Lage der x_i^*-Achsen, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung im Vergleich zu dem Ergebnis aus der ^{2}H-NMR-Auswertung eine stärkere Temperaturabhängigkeit (11.5°) aufweist (s. Tab. 5-78). Der Mittelwert von α beträgt –0.7°.

Tab. 5-78. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **B6** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie mit einem um 9.8° vergrößertem Diederwinkel.

T/ °C	T^*	S^*	D^*	α
61.4	0.9742	0.131	0.186	+4.6
60.2	0.9707	0.132	0.196	+3.4
59.1	0.9675	0.136	0.202	+2.2
58.0	0.9643	0.140	0.205	+0.9
56.9	0.9611	0.150	0.199	-1.4
54.6	0.9544	0.158	0.207	-2.4
52.3	0.9477	0.159	0.221	-1.5
50.0	0.9410	0.164	0.234	-2.1
46.5	0.9308	0.165	0.251	-0.3
44.2	0.9241	0.182	0.250	-4.5
41.8	0.9172	0.197	0.254	-6.9

Abb. 5-47 und 5-48 zeigen im Vergleich die über beide Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^* und D^* unter Verwendung der AM1-Geometrie.

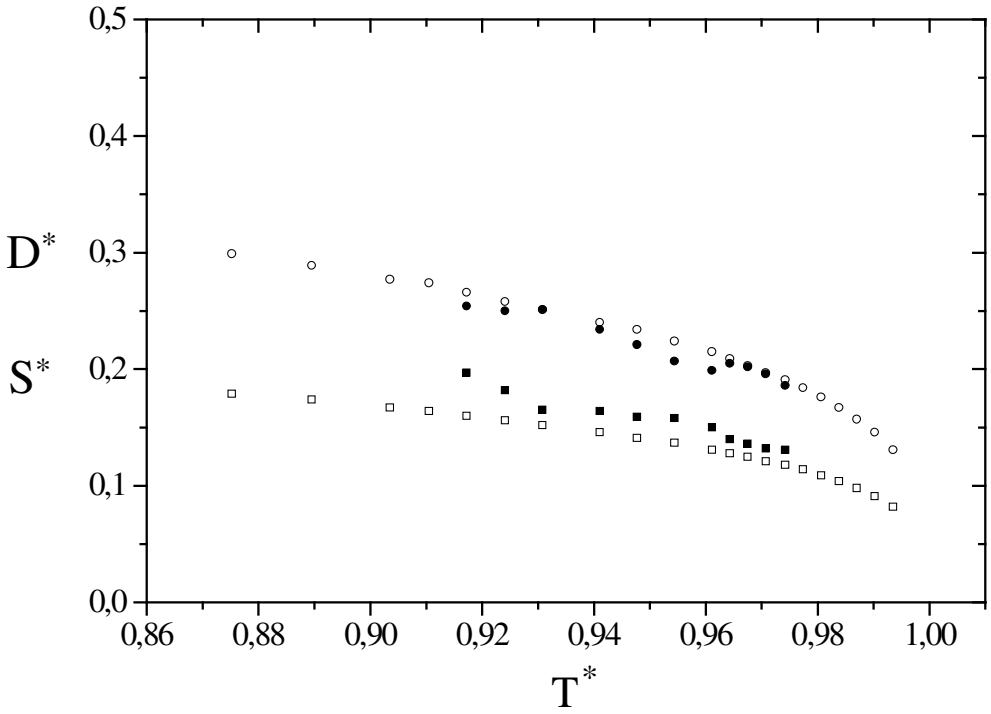


Abb. 5-47. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^{2}H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) für die Zuordnung (1) von **B6** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

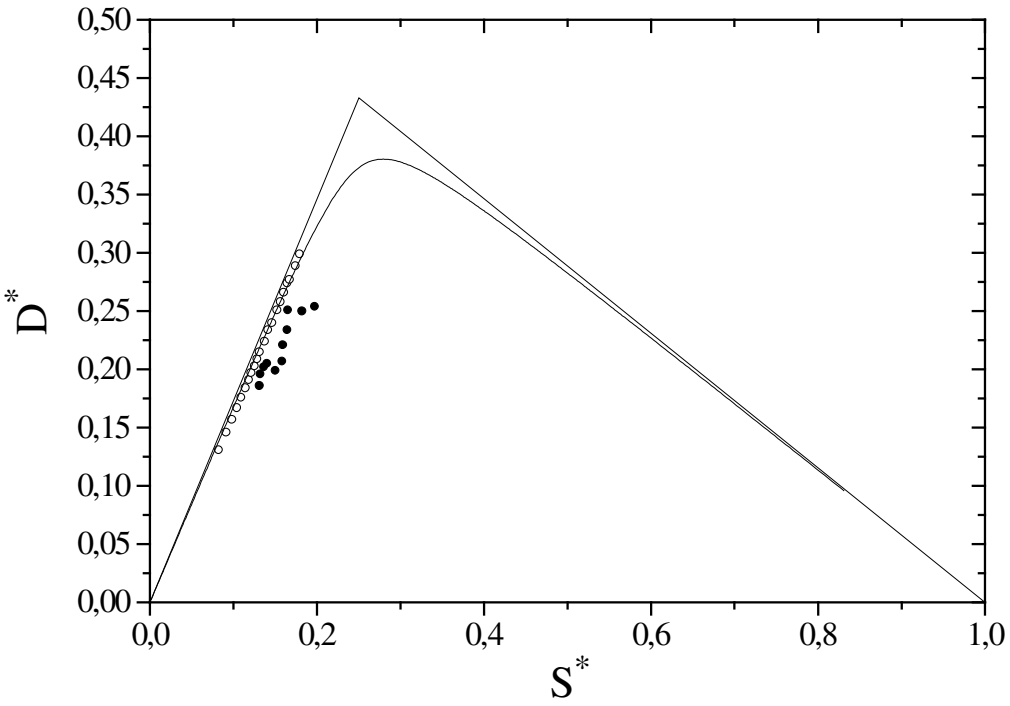


Abb. 5-48. Ordnungsparameter (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der AM1-Geometrie für die Zuordnung (1) von **B6** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^{*} = f(S^{*},1.2)$.

Die Streuung der S^{*}- und D^{*}-Werte im Falle der ^{13}C-NMR-Auswertung können auf Beeinträchtigungen der Messung durch Linienüberlagerungen und geringe Gastkonzentration (die schlechte Löslichkeit läßt nur Messungen bei höheren Temperaturen zu) zurückgeführt werden. Die starke Temperaturabhängigkeit des Winkels α kann man auf geringfügige temperaturabhängige Veränderungen der molekularen Tensoren in Zusammenhang mit der Deformation der Ringebenen zurückführen (s. Kap. 5.3.1). Durch eine temperaturabhängige Änderung der Werte des Abschirmungstensors (1 ppm) und seiner Achsenlagen (3°) - bei den in Klammern angegebenen Werten handelt es sich um die maximalen Änderungen, die vorgenommen werden - kann die Temperaturabhängigkeit des Winkels α auf 8.1° verkleinert werden (Tab. 5-79). α beträgt dann im Mittel –3.9°. Die Abb. 5-49 und 5-50 zeigen im Vergleich die über die beiden Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^{*} und D^{*}.

Tab. 5-79. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **B6** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie mit einem um 9.8° vergrößertem Diederwinkel und temperaturabhängigen Änderungen des Abschirmungstensors.

T/ °C	T^*	S^*	D^*	α
61.4	0.9742	0.136	0.179	+1,2
60.2	0.9707	0.141	0.186	-0,9
59.1	0.9675	0.149	0.191	-3,2
58.0	0.9643	0.160	0.193	-5,5
56.9	0.9611	0.158	0.197	-4,5
54.6	0.9544	0.169	0.205	-5,7
52.3	0.9477	0.168	0.219	-4,5
50.0	0.9410	0.174	0.232	-5,7
46.5	0.9308	0.171	0.249	-2,8
44.2	0.9241	0.182	0.250	-4.5
41.8	0.9172	0.197	0.254	-6.9

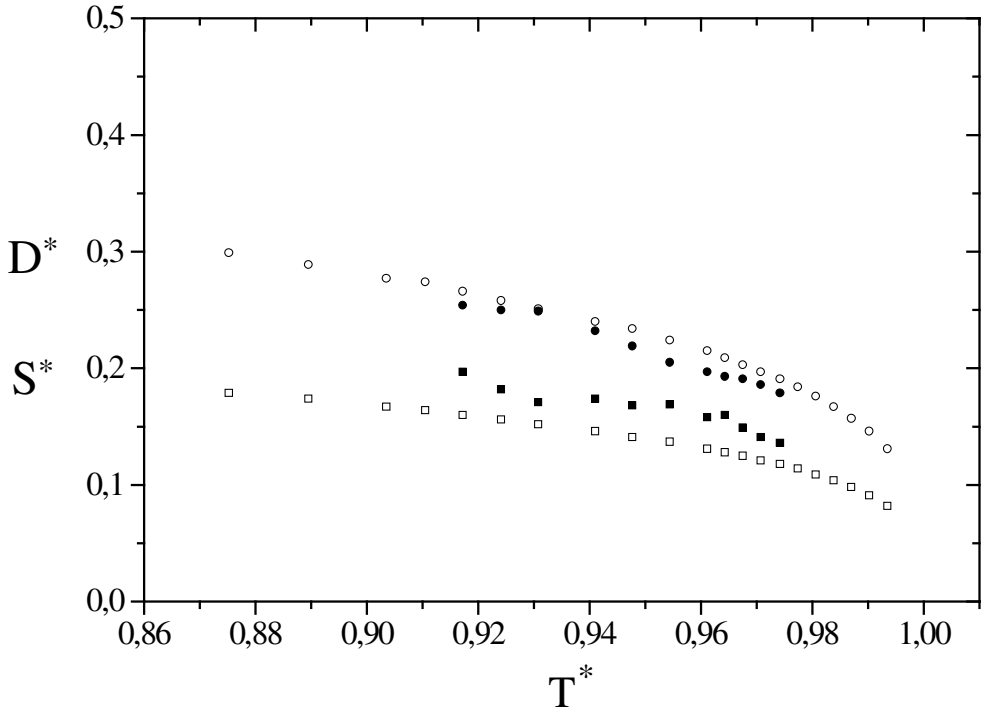


Abb. 5-49. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^{2}H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) für die Zuordnung (1) von **B6** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie und mit temperaturabhängigen Änderungen des Abschirmungstensors.

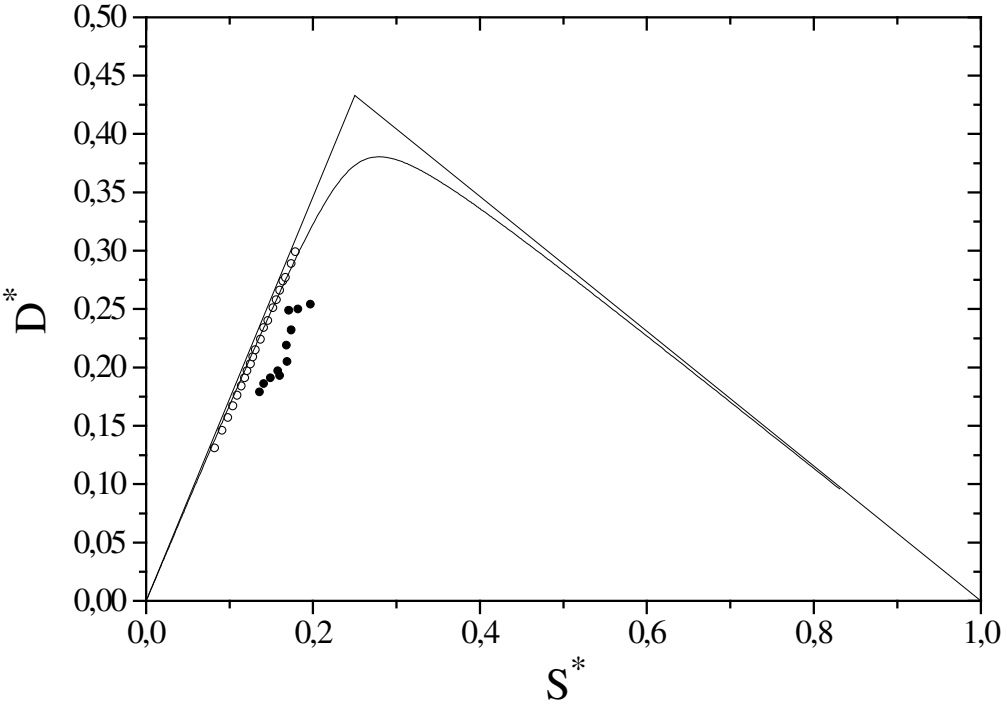


Abb. 5-50. Ordnungsparameter (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der AM1-Geometrie und mit temperaturabhängigen Änderungen des Abschirmungstensors für die Zuordnung (1) von **B6** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^{*} = f(S^{*},1.2)$.

5.3.6. Bestimmung des Ordnungstensors von **B1**

Die im Falle der ^{2}H-NMR-Spektroskopie möglichen Zuordnungen können aufgrund eindeutiger Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen mittels der Signalintensitäten: $\Delta\nu_1 \Rightarrow$ 4,5,8; $\Delta\nu_2 \Rightarrow$ 3,7; $\Delta\nu_3 \Rightarrow$ 6 eingeschränkt werden (s. Kap. 4.3.1). In den folgenden Analysen werden nur die AM1-Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, da mit den vorliegenden RSA-Daten keine Ordnungstensoren innerhalb des Wertebereiches erhalten werden. Die Aufspaltung $\Delta\nu_1$ stellt eine Überlagerung aus 3 Aufspaltungen, $\Delta\nu_2$ aus 2 Aufspaltungen dar; daher wird zur Berechnung des Ordnungstensors ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 4, 5 und 8 bzw. 3 und 7 verwendet. Von den 8 möglichen Vorzeichenkombinationen gibt es 3 Zuordnungen, deren S^{*},D^{*}-Werte innerhalb des Ordnungsdreiecks liegen (Tab. 5-80).

Tab. 5-80. S^*, D^* und α bei 27.4°C von **B1** mit der Annahme der AM1-Geometrie für die Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	α	S^*	D^*
1/3	+- -	konvex	-91°	0.446	0.291
1/4	-++	konkav	-1°	0.475	0.241
1/5	-+-	konvex	-14°	0.511	0.135

Eine Zuordnung (1/4) kann aufgrund des von oben konkaven Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten und der Lage am Rand des Ordnungsdreiecks verworfen werden. Die Zuordnung (1/3) entfällt aufgrund des Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung. Bei der verbleibenden Zuordnung (1/5), die konsistent mit den ^{13}C-Daten ist, gehen die Aufspaltungen mit folgenden Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors ein: $\Delta\nu_1 \Rightarrow$ negativ; $\Delta\nu_2 \Rightarrow$ positiv; $\Delta\nu_3 \Rightarrow$ negativ. Für diese Zuordnung ist die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors in Abb. 5-51 dargestellt.

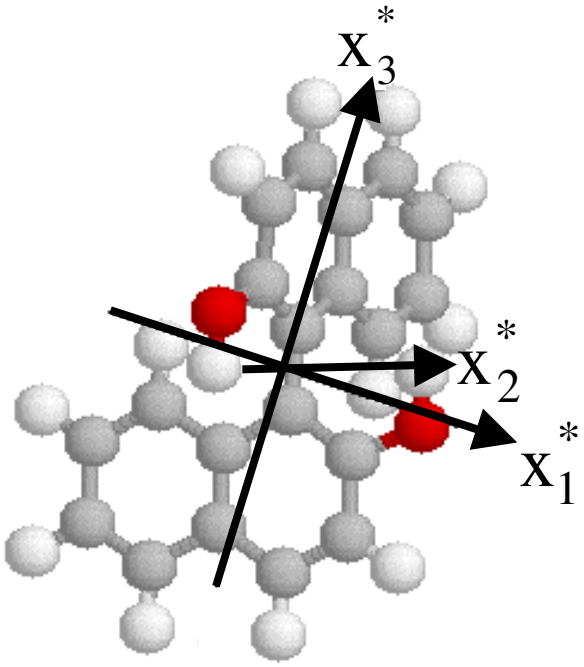


Abb. 5-51. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **B1** in ZLI-1695 bei T = 27.4 °C unter Verwendung der AM1-Geometrie.

Der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für die tiefste Temperatur -13.8° und für die höchste Temperatur -13.2°, d.h. α weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit von 0.6° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* ist in Tab. 5-81 angegeben.

Tab. 5-81. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung 1/5 von **B1** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
65.8	0.9984	0.168	0.076
64.7	0.9951	0.198	0.089
63.6	0.9919	0.217	0.093
62.5	0.9887	0.238	0.101
61.4	0.9854	0.254	0.105
60.2	0.9819	0.269	0.108
59.1	0.9787	0.283	0.113
58.0	0.9754	0.296	0.116
56.9	0.9722	0.308	0.119
54.6	0.9654	0.328	0.124
52.3	0.9586	0.349	0.129
50.0	0.9518	0.367	0.132
46.5	0.9415	0.393	0.136
43.0	0.9312	0.417	0.138
40.7	0.9242	0.434	0.138
37.1	0.9138	0.456	0.139
34.7	0.9068	0.470	0.137
32.3	0.8997	0.484	0.138
27.4	0.8853	0.511	0.135

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden.):

Position 5: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 10.0$ $\sigma_{11}^{+} = -105.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -13.0°

Position 6: $\sigma_{33}^{+} = 90.0$ $\sigma_{22}^{+} = 8.0$ $\sigma_{11}^{+} = -98.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Position 9: σ_{33}^{+} = 73.0 σ_{22}^{+} = 67.0 σ_{11}^{+} = -140.0

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -80.0°

Position 2: σ_{33}^{+} = 88.0 σ_{22}^{+} = 45.0 σ_{11}^{+} = -133.0

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -10.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^{+} des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Als Ergebnis erhält man die in Tab. 5-82 angegebenen Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} resp. die in Abb. 5-51 dargestellte Lage der x_i^{*}-Achsen, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^{*}-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die tiefste Temperatur +0.8° und für die höchste Temperatur –4.4° beträgt, d.h. α weist im Vergleich zu dem Ergebnis aus der ^{2}H-NMR-Auswertung eine stärkere Temperaturabhängigkeit (5.2°) auf (s. Tab. 5-82). Der Mittelwert von α beträgt –1.9°.

Tab. 5-82. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*}, D^{*} und des Winkels α von **B1** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}	α
62.5	0.9887	0.235	0.064	-4.4
61.4	0.9854	0.247	0.069	-4.3
58.0	0.9754	0.279	0.090	-2.7
56.9	0.9722	0.288	0.094	-2.9
54.6	0.9654	0.309	0.100	-2.0
52.3	0.9586	0.329	0.102	-2.0
50.0	0.9518	0.344	0.106	-1.6
46.5	0.9415	0.371	0.108	-1.3
43.0	0.9312	0.395	0.109	-0.7
37.1	0.9138	0.426	0.124	0.2
34.7	0.9068	0.439	0.126	0.8

Abb. 5-52 und 5-53 zeigen im Vergleich die über beide Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^{*} und D^{*}.

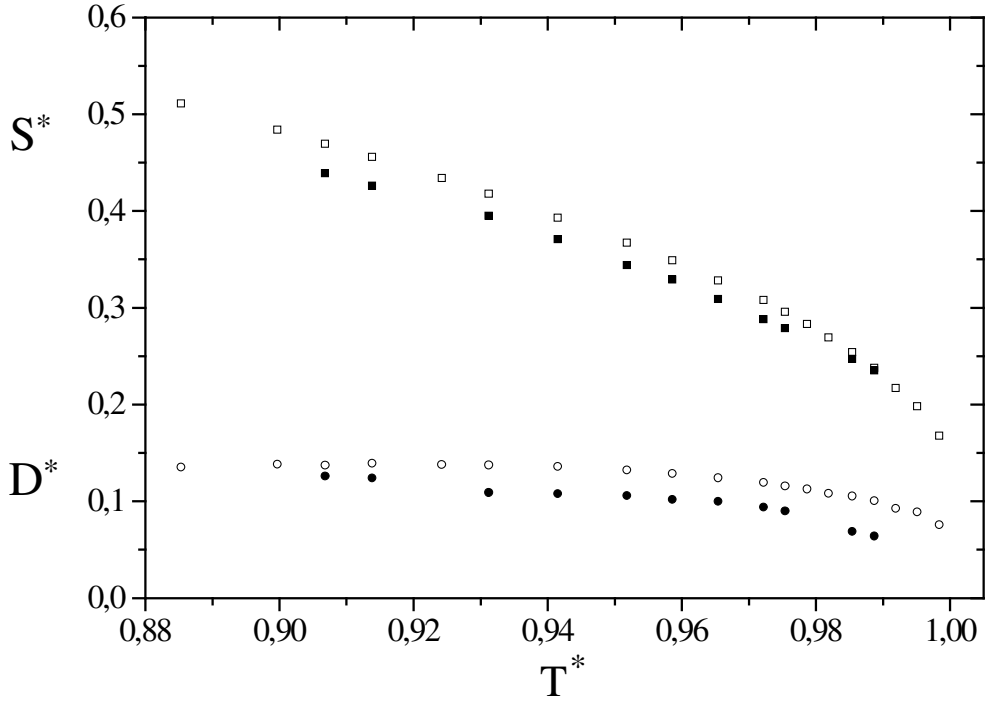


Abb. 5-52. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^2H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) für die Zuordnung 1/5 von **B1** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

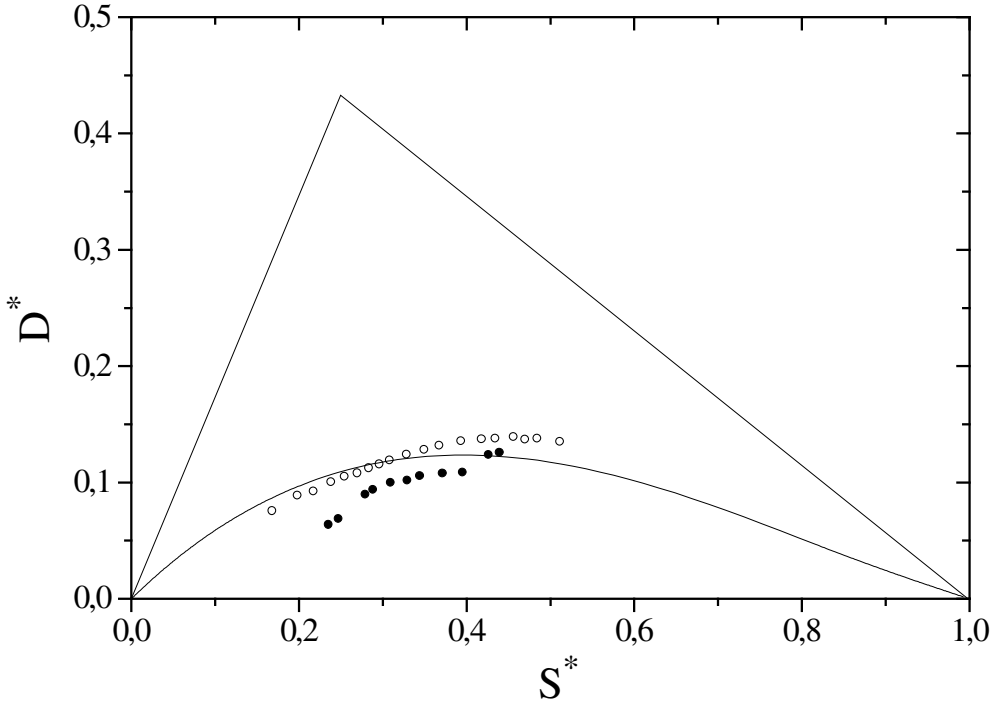


Abb. 5-53. Ordnungsparameter (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der AM1-Geometrie für die Zuordnung 1/5 von **B1** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.50)$.

5.3.7. Bestimmung des Ordnungstensors von **B3**

Die im Falle der ^{2}H-NMR-Spektroskopie möglichen Zuordnungen können aufgrund der Zuordnung der Quadrupolaufspaltungen mittels der Signalintensitäten: $\Delta\nu_1 \Rightarrow$ 4,5,8; $\Delta\nu_2 \Rightarrow$ 6; $\Delta\nu_3 \Rightarrow$ 3,7 eingeschränkt werden (s. Kap. 4.3.2). In den folgenden Analysen werden die Geometrie-Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet. Die Aufspaltung $\Delta\nu_1$ stellt eine Überlagerung aus 3 Aufspaltungen, $\Delta\nu_3$ aus 2 Aufspaltungen dar; daher wird zur Berechnung des Ordnungstensors ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 4, 5 und 8 bzw. 3 und 7 verwendet. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen ergeben 8 Zuordnungen. Es existieren 3 Zuordnungen, deren Ordnungsparameter (Tab. 5-83) innerhalb des Ordnungsdreiecks liegen.

Tab. 5-83. S^*, D^* und α bei 27.4°C von **B3** mit der Annahme der AM1-Geometrie für die Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks. (*) Bei dieser Lösung liegt die x_3^*-Achse parallel zur C_2-Achse.

Lösung	Vorzeichen	Krümmung	α	S^*	D^*
1/2	+-+	konvex	+96°	0.350	0.141
1/3	+--	konkav	+93°	0.524	0.244
1/5	-+-	konkav	+6°(*)	0.297	0.233

Die Zuordnungen (1/3) und (1/5) können aufgrund des von oben konkaven Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten verworfen werden. Die Zuordnung (1/3) liegt zusätzlich noch am Rand des Ordnungsdreiecks. und nicht. Bei der verbleibenden Zuordnung (1/2), die konsistent mit den ^{13}C-Daten ist, gehen die Aufspaltungen mit folgenden Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors ein: $\Delta\nu_1 \Rightarrow$ positiv; $\Delta\nu_2 \Rightarrow$ negativ; $\Delta\nu_3 \Rightarrow$ positiv. Für diese Zuordnung ist die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors in Abb. 5-54 dargestellt.

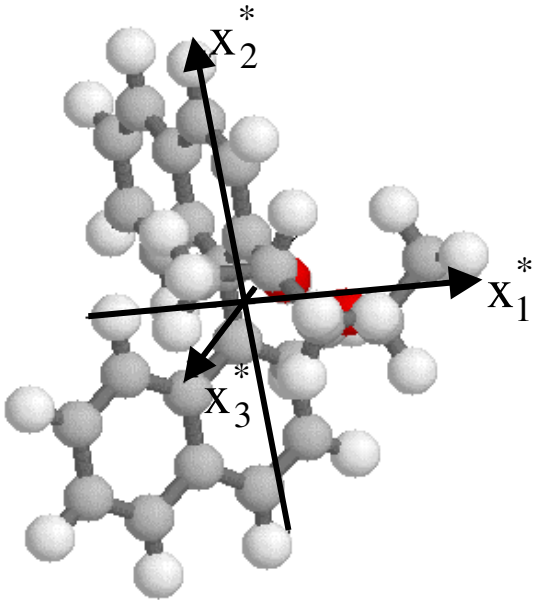


Abb. 5-54. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **B3** in ZLI-1695 bei T = 27.4 °C unter Verwendung der AM1-Geometrie.

Der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung beträgt für die tiefste Temperatur +95.6° und für die höchste Temperatur +93.9°, d.h. α weist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit von 1.7° auf. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* ist in Tab. 5-84 und Abb. 5-55 angegeben, während D^* als Funktion von S^* in Abb. 5-56 enthalten ist.

Tab. 5-84. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung 1/2 von **B3** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
63.6	0.9984	0.161	0.075
62.5	0.9951	0.171	0.079
61.4	0.9919	0.190	0.088
60.2	0.9883	0.204	0.095
59.1	0.9850	0.218	0.101
58.0	0.9818	0.237	0.110
56.9	0.9785	0.261	0.121
52.3	0.9649	0.278	0.125
49.9	0.9577	0.310	0.139
45.4	0.9444	0.312	0.136

Tab. 5-84. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
41.8	0.9337	0.327	0.140
38.3	0.9234	0.330	0.139
34.7	0.9127	0.346	0.145
31.0	0.9017	0.347	0.143
27.4	0.8911	0.350	0.141

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden.):

Position 5: $\sigma_{33}^+ = 95.0$ $\sigma_{22}^+ = 8.0$ $\sigma_{11}^+ = -103.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: -14.0°

Position 6: $\sigma_{33}^+ = 108.0$ $\sigma_{22}^+ = 18.0$ $\sigma_{11}^+ = -126.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 15.0°

Position 9: $\sigma_{33}^+ = 76.0$ $\sigma_{22}^+ = 76.0$ $\sigma_{11}^+ = -152.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: -70.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^+ des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Als Ergebnis erhält man die in Tab. 5-85 und Abb. 5-55 angegebenen Ordnungsparameter S^* und D^* resp. die in Abb. 5-54 dargestellte Lage der x_i^*-Achsen, wobei der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die tiefste Temperatur +84.3° und für die höchste Temperatur +86.8° beträgt, d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 2.5° auf.

Tab. 5-85. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **B3** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
52.3	0.9649	0.321	0.240
49.9	0.9578	0.332	0.250
45.4	0.9444	0.314	0.247
41.8	0.9337	0.346	0.269
38.3	0.9234	0.341	0.272
34.7	0.9127	0.345	0.279
31.0	0.9017	0.344	0.282

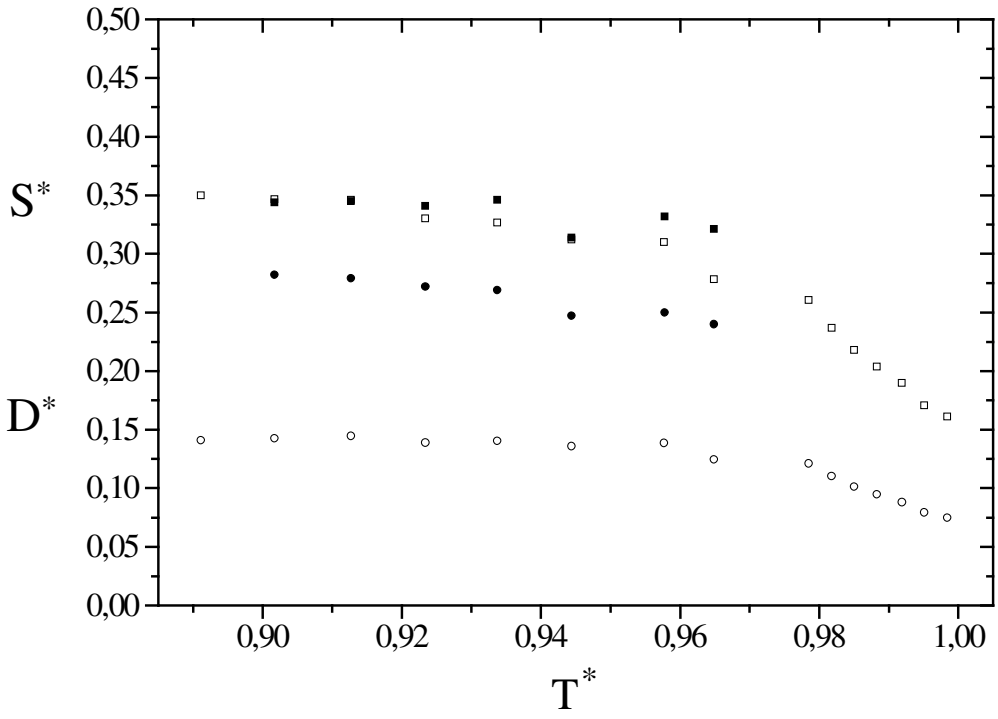


Abb. 5-55. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^{2}H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^{2}H; ●/ ^{13}C) für die Zuordnung 1/2 von **B3** in ZLI-1695 unter Verwendung der AM1-Geometrie.

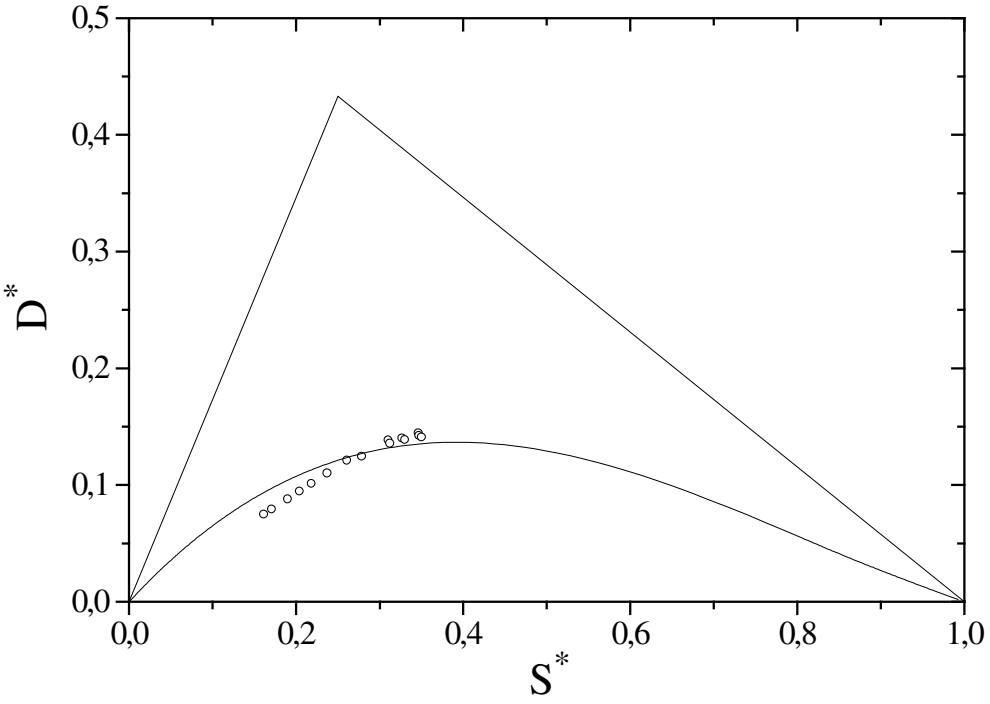


Abb. 5-56. Ordnungsparameter (○/ ^{2}H) unter Verwendung der AM1-Geometrie für die Zuordnung 1/2 von **B3** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.55)$.

Unter Verwendung der RSA-Daten (zur Berechnung des Ordnungstensors wird ebenfalls ein mittlerer Vektor für die C-D-Bindungen 4, 5 und 8 bzw. 3 und 7 verwendet) des Moleküls 2 in der Elementarzelle und der oben genannten Zuordnung erhält man durch die Vorzeichenkombinationen acht Zuordnungen, deren S^*,D^*-Werte im Ordnungsdreieck liegen. Eine Auswertung mit den Geometriedaten der RSA liefert für das Molekül 1 eine widersprüchliche Lösung, da bei hohen Temperaturen die x_3^*-Achse parallel zu der C_2-Achse und bei tiefen Temperaturen nahezu in Richtung der Naphthyl-Naphthyl-Bindung liegt.
Eine Selektion mittels der Lage der Hauptachsen und der Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten ist nicht möglich. Eine Zuordnung (1/6) kann aufgrund der Konsistenzprüfung mit den ^{13}C-Daten ausgewählt werden. Bei dieser Zuordnung gehen die Aufspaltungen mit folgenden Vorzeichen in die Berechnung des Ordnungstensors ein: $\Delta\nu_1 \Rightarrow$ negativ; $\Delta\nu_2 \Rightarrow$ negativ; $\Delta\nu_3 \Rightarrow$ positiv. Für die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **B3** bei T = 27.4 °C resultiert:

- die x_3^*-Achse liegt parallel zu der C_2-Achse,

- die x_2^*-Achse schließt bei der niedrigsten Temperatur einen Winkel (α) von +13.8° mit der Naphthyl-Naphthyl-Bindung ein, wobei die Werte zwischen +11.9° und +13.8° streuen, d.h. α zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit von 1.9°.

Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* und D^* ist in Tab. 5-86 angegeben.

Tab. 5-86. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* für die Zuordnung 1/6 von **B3** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie (Molekül 2).

T/ °C	T^*	S^*	D^*
63.6	0.9984	0.035	0.043
62.5	0.9951	0.037	0.045
61.4	0.9919	0.041	0.050
60.2	0.9883	0.044	0.053
59.1	0.9850	0.047	0.058
58.0	0.9818	0.051	0.063
56.9	0.9785	0.056	0.069
52.3	0.9649	0.063	0.080
49.9	0.9577	0.070	0.089
45.4	0.9444	0.072	0.095
41.8	0.9337	0.076	0.102
38.3	0.9234	0.078	0.108
34.7	0.9127	0.082	0.114
31.0	0.9017	0.083	0.118
27.4	0.8911	0.085	0.124

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.3 entnommen werden.):

Position 5: $\sigma_{33}^+ = 100.0$ $\sigma_{22}^+ = 12.0$ $\sigma_{11}^+ = -112.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: -16.0°

Position 6: $\sigma_{33}^+ = 98.0$ $\sigma_{22}^+ = 8.0$ $\sigma_{11}^+ = -106.0$

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^+: 15.0°

Position 9: σ_{33}^{+} = 74.0 σ_{22}^{+} = 68.0 σ_{11}^{+} = -142.0

Winkel zwischen der CH-Bindungsrichtung und der Achse x_3^{+}: -80.0°

In der Literatur ist aus Einkristalluntersuchungen [70, 71] bekannt, daß bei kondensierten Aromaten die Achse x_3^{+} des Abschirmungstensors nicht entlang der CH-Bindungsrichtung liegen muß. Als Ergebnis erhält man die in Tab. 5-87 angegebenen Ordnungsparameter S^* und D^* und eine zur der Lösung aus der ^{2}H-NMR-Spektroskopie analoge Lage der x_i^*-Achsen, wobei der Winkel (α) zwischen der x_2^*-Achse und der Naphthyl-Naphthyl-Bindung für die tiefste Temperatur +0.2° und für die höchste Temperatur +1.7° beträgt, d.h. α weist eine geringe Temperaturabhängigkeit von 1.5° auf.

Tab. 5-87. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **B3** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
45.4	0.9444	0.068	0.091
41.8	0.9337	0.075	0.097
38.3	0.9234	0.075	0.102
34.7	0.9127	0.077	0.107
31.0	0.9017	0.077	0.111

Abb. 5-57 und 5-58 zeigen im Vergleich die über beide Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^* und D^* unter Verwendung der RSA-Geometrie.

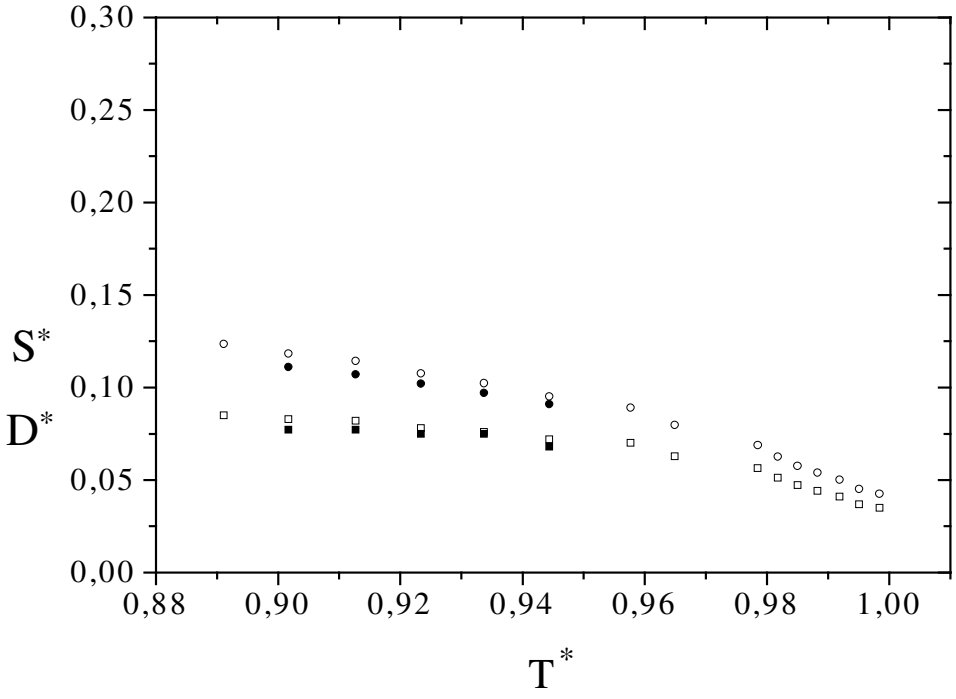


Abb. 57. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^2H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) für die Zuordnung 1/6 von **B3** in ZLI-1695 unter Verwendung der RSA-Geometrie.

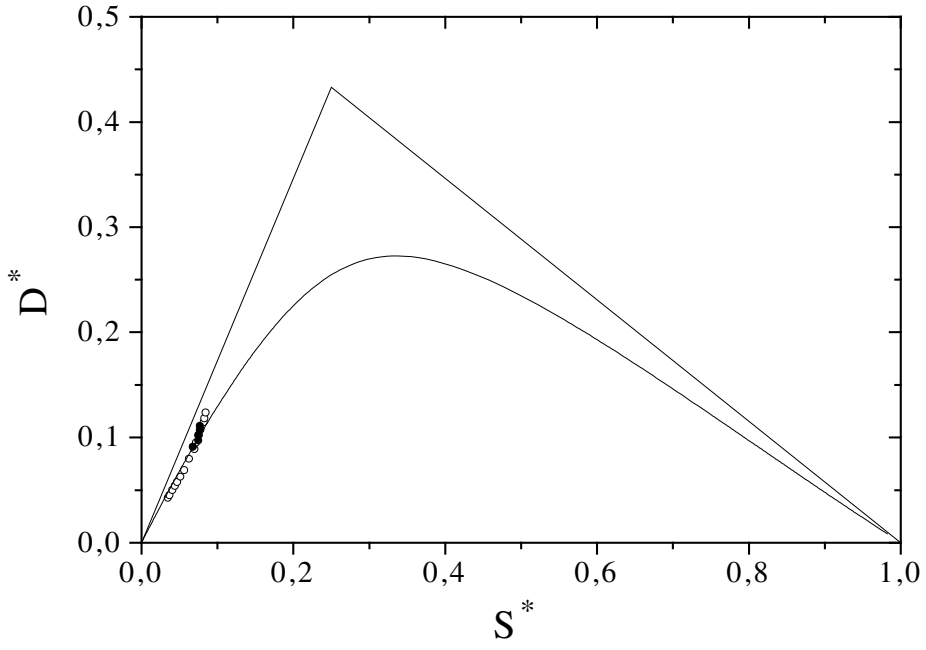


Abb. 5-58. Ordnungsparameter (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der RSA-Geometrie für die Zuordnung 1/6 von **B3** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 1.0)$.

B3 weist einige Unsicherheiten bezüglich des Ergebnisses auf, was größtenteils auf die kleinen Meßeffekte zurückgeführt werden kann. Daher ist die Verwendung der Ergebnisse für andere Methoden problematisch [73].

5.3.8. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **B1** und **B3 - B7** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff

Die Tab. 5-88 bis 5-93 und die Abb.5-59 enthalten die aus den ^{13}C-NMR-Daten (s. Kap. 4.2) bestimmten Ordnungsparameter S^* (s. dazu Kap. 5.5) für die Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 (s. Kap. 3.3).

Tab. 5-88. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B1**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
58.7	0.9928	0.415	0.390	0.385	0.370
58.4	0.9919	0.423	0.402	0.396	0.384
55.7	0.9838	0.480	0.470	0.464	0.444
54.8	0.9812	0.499	0.488	0.481	0.461
52.8	0.9752	0.526	0.512	0.505	0.488
51.8	0.9722	0.538	0.525	0.518	0.500
49.8	0.9662	0.559	0.546	0.538	0.522
48.9	0.9635	0.570	0.556	0.549	0.532
47.9	0.9605	0.578	0.566	0.558	0.540
45.9	0.9545	0.592	0.580	0.572	0.556
44.9	0.9515	0.599	0.587	0.579	0.564
43.0	0.9458	0.612	0.600	0.591	0.576
41.0	0.9399	0.624	0.613	0.605	0.590
40.0	0.9369	0.629	0.619	0.610	0.595
38.1	0.9312	0.640	0.630	0.621	0.607
37.1	0.9282	0.644	0.634	0.625	0.611
35.1	0.9222	0.654	0.645	0.636	0.622
33.2	0.9165	0.664	0.654	0.645	0.632
31.2	0.9105	0.673	0.663	0.654	0.642
29.3	0.9049	0.681	0.672	0.663	0.650

B1 besitzt im Vergleich zu **B3** - **B7** eine etwas höhere Wirtsordnung, was möglicherweise auf eine Wechselwirkung der funktionellen Gruppen der Wirts- bzw. der Gastmoleküle zurückgeführt werden kann.

Tab. 5-89. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B3**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
59.1	0.9955	0.407	0.394	0.389	0.372
58.1	0.9925	0.424	0.417	0.411	0.389
57.0	0.9892	0.440	0.424	0.418	0.400
56.0	0.9862	0.456	0.443	0.437	0.418
55.0	0.9832	0.470	0.460	0.454	0.436
54.0	0.9802	0.489	0.476	0.469	0.451
52.0	0.9742	0.514	0.502	0.495	0.475
50.0	0.9682	0.531	0.517	0.510	0.493
48.0	0.9622	0.549	0.535	0.528	0.510
45.0	0.9533	0.572	0.559	0.551	0.534
42.0	0.9443	0.591	0.577	0.569	0.552
39.0	0.9353	0.606	0.594	0.586	0.569
36.0	0.9263	0.621	0.609	0.600	0.585
33.0	0.9173	0.637	0.626	0.617	0.601
28.9	0.9050	0.657	0.646	0.637	0.621
25.9	0.8960	0.666	0.655	0.646	0.631

Tab. 5-90. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B4**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
62.3	0.9950	0.393	0.376	0.371	0.362
62.0	0.9943	--	0.375	0.370	0.363
61.1	0.9916	0.437	0.423	0.417	0.399
60.8	0.9906	--	0.428	0.421	0.402
60.0	0.9883	0.460	0.447	0.441	0.422
58.9	0.9849	0.482	0.471	0.464	0.448
57.8	0.9816	0.499	0.485	0.478	0.461
57.5	0.9809	0.502	0.488	0.481	0.463
55.5	0.9749	0.526	0.513	0.506	0.488

Tab. 5-90. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
55.3	0.9742	0.528	0.516	0.509	0.491
53.2	0.9681	0.545	0.534	0.526	0.510
52.1	0.9648	0.559	0.546	0.538	0.521
49.8	0.9581	0.574	0.561	0.553	0.537
48.7	0.9547	0.585	0.572	0.564	0.548
45.3	0.9447	0.605	0.593	0.584	0.568
44.2	0.9413	0.613	0.602	0.594	0.578
40.8	0.9313	0.631	0.619	0.610	0.595
38.5	0.9246	0.643	0.632	0.623	0.608
36.3	0.9179	0.653	0.641	0.632	0.618
31.8	0.9045	0.671	0.662	0.653	0.639
27.2	0.8911	0.689	0.680	0.670	0.657
25.0	0.8843	0.698	0.689	0.679	0.666

Tab. 5-91. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B5**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
65.1	0.9956	0.384	0.366	0.361	0.348
64.1	0.9926	0.410	0.395	0.389	0.373
63.1	0.9897	0.432	0.417	0.411	0.393
62.1	0.9868	0.450	0.438	0.431	0.415
61.1	0.9838	0.466	0.452	0.446	0.430
59.1	0.9779	0.491	0.480	0.474	0.456
57.0	0.9717	0.520	0.507	0.500	0.483
55.0	0.9659	0.541	0.528	0.521	0.504
53.0	0.9600	0.558	0.545	0.538	0.521
51.0	0.9541	0.572	0.560	0.552	0.537
48.0	0.9453	0.593	0.582	0.573	0.557
45.0	0.9364	0.610	0.599	0.590	0.575
42.0	0.9276	0.625	0.614	0.605	0.591
39.0	0.9188	0.640	0.629	0.620	0.606
36.0	0.9099	0.652	0.642	0.633	0.619
33.0	0.9011	0.664	0.655	0.646	0.632
28.9	0.8890	0.680	0.671	0.661	0.648

Tab. 5-92. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B6**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
64.1	0.9956	0.366	0.353	0.348	0.333
63.1	0.9926	0.404	0.390	0.385	0.364
62.1	0.9897	0.430	0.413	0.407	0.392
61.1	0.9867	0.451	0.441	0.434	0.420
59.1	0.9808	0.488	0.475	0.469	0.451
57.0	0.9746	0.511	0.498	0.491	0.474
55.0	0.9687	0.531	0.519	0.511	0.495
53.0	0.9628	0.550	0.537	0.530	0.513
51.0	0.9569	0.566	0.554	0.546	0.530
48.0	0.9480	0.589	0.576	0.568	0.552
45.0	0.9392	0.607	0.596	0.588	0.572
42.0	0.9303	0.624	0.612	0.604	0.590
39.0	0.9215	0.639	0.629	0.620	0.606
36.0	0.9126	0.652	0.643	0.634	0.619

Tab. 5-93. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **B7**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
65.1	0.9985	0.348	0.340	0.335	0.322
64.1	0.9956	0.389	0.379	0.374	0.358
63.1	0.9926	0.419	0.411	0.405	0.389
62.1	0.9897	0.440	0.429	0.423	0.406
61.1	0.9867	0.464	0.450	0.444	0.430
60.1	0.9838	0.484	0.469	0.463	0.446
59.1	0.9808	0.500	0.486	0.479	0.463
57.0	0.9746	0.523	0.511	0.503	0.486
55.0	0.9687	0.545	0.531	0.524	0.507
53.0	0.9628	0.562	0.549	0.542	0.526
51.0	0.9569	0.576	0.563	0.556	0.540
48.0	0.9480	0.597	0.585	0.577	0.562
45.0	0.9392	0.615	0.604	0.595	0.580
42.0	0.9303	0.630	0.620	0.611	0.596
39.0	0.9215	0.644	0.634	0.625	0.611
36.0	0.9126	0.657	0.647	0.638	0.625
33.0	0.9038	0.670	0.661	0.652	0.638
28.9	0.8916	0.685	0.677	0.667	0.655

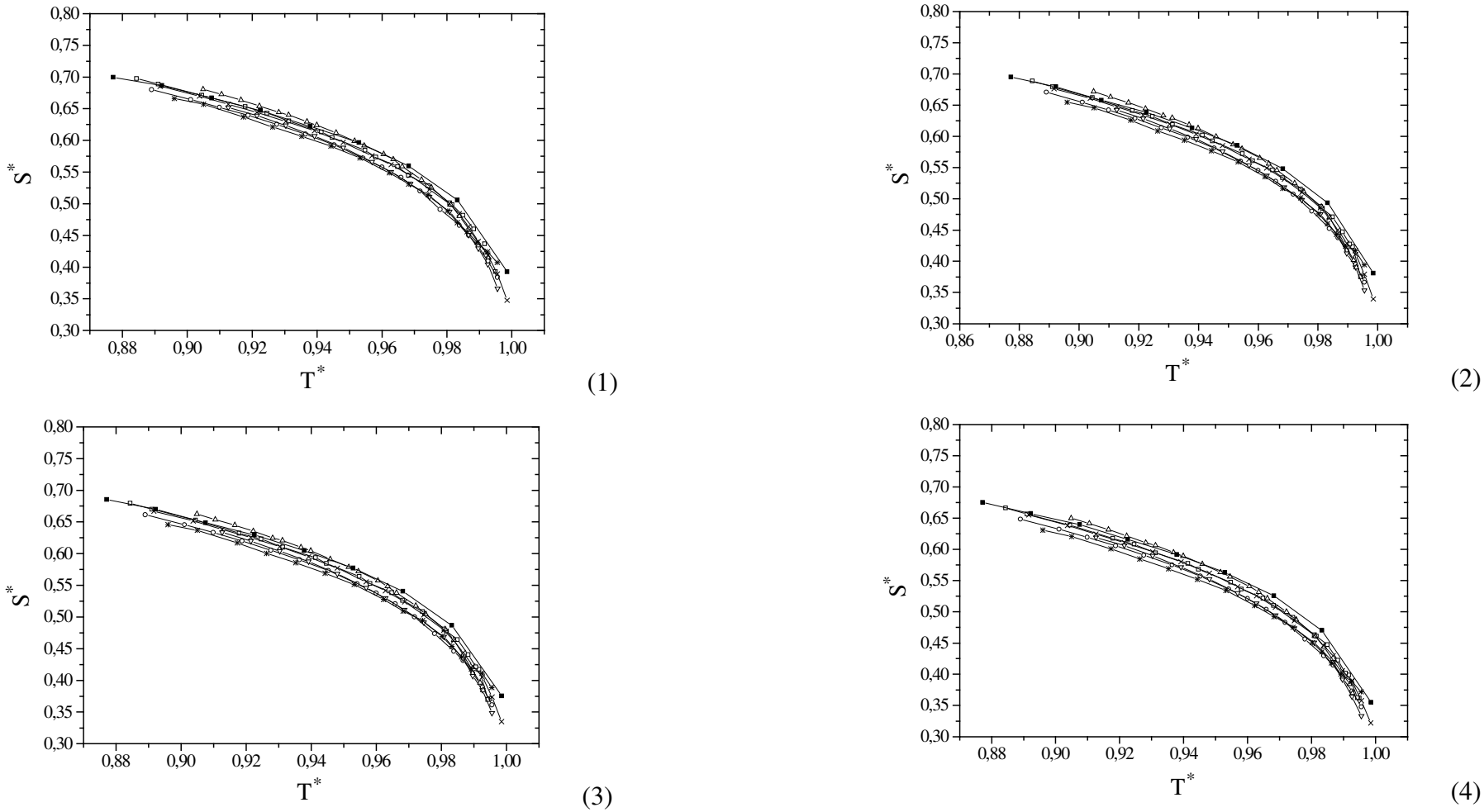


Abb. 5-59. Vergleich der Ordnungsparameter der Komponenten (1)-(4) des reinen (■) Flüssigkristalls ZLI-1695 mit denen bei Einlagerung von **B1** (△), **B3** (✳), **B4** (□), **B5** (○), **B6** (▽), **B7** (×).

5.4. TADDOLe

5.4.1. Bestimmung des Ordnungstensors von **T2**

Für **T2** liegen Geometriedaten aus einer RSA [29] vor. In den folgenden Analysen werden diese Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, wobei alle Koordinaten in die C_2-Achsenoptimierung eingehen. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.06286.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{\mathrm{P\,C2}}$ (P = Mittelpunkt der Bindung zwischen C6 und C8, C2 s. Kap. 3.2.4) beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.956°.

Zwischen den beiden OH-Gruppen existiert eine Wasserstoffbrückenbindung [**75**], wodurch das Grundgerüst konformativ stabil ist, d.h. lediglich die Phenyl- und Methylgruppen können frei rotieren.

Die Quadrupolaufspaltungen (s. Kap. 4.4.1) können chemisch und NMR-spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 13$; $\Delta\nu_2 \Rightarrow 17,18,20,21$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 19$; $\Delta\nu_4 \Rightarrow 3$; $\Delta\nu_5 \Rightarrow 11,12,14,15$ (die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kap. 3.2.4 entnommen werden). Wegen der Rotation der Phenylringe werden die Aufspaltungen $\Delta\nu_2$ und $\Delta\nu_5$ nicht bei der Auswertung berücksichtigt. Da die C_2-Symmetrie nicht exakt erfüllt ist, werden zur Berechnung des Ordnungstensors mittlere Vektoren der relevanten symmetrieäquivalenten Bindungsrichtungen verwendet. Für $\Delta\nu_1$ sind dies die Bindungsrichtungen C9C10 und C22C29 bzw. für $\Delta\nu_3$ die Bindungsrichtungen C9C16 und C22C23. Im Falle der Methylgruppen werden wegen deren Rotation um die Bindungen C2C3 und C2C4 nicht die C-D-Bindungsrichtungen verwendet, sondern die genannten C-C-Bindungsrichtungen, die den 3-zähligen Achsen der Methylgruppen entsprechen. Den gemittelten Kernquadrupoltensor entlang dieser Achse erhält man über $\xi_{33}^{CC} = \tfrac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right)\xi_{33}^{CD}$, wobei ξ_{33}^{CD} 170.0 kHz und β (= Winkel den C-D-Bindungen und der C-C-Bindung) 109.5° beträgt. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen der Aufspaltungen $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_3$ und $\Delta\nu_4$ ergeben 8 Zuordnungen. Es existieren 2 Zuordnungen, die innerhalb des Ordnungsdreiecks liegen. Die beiden erhaltenen Zuordnungen sind in Abb. 5-60 dargestellt.

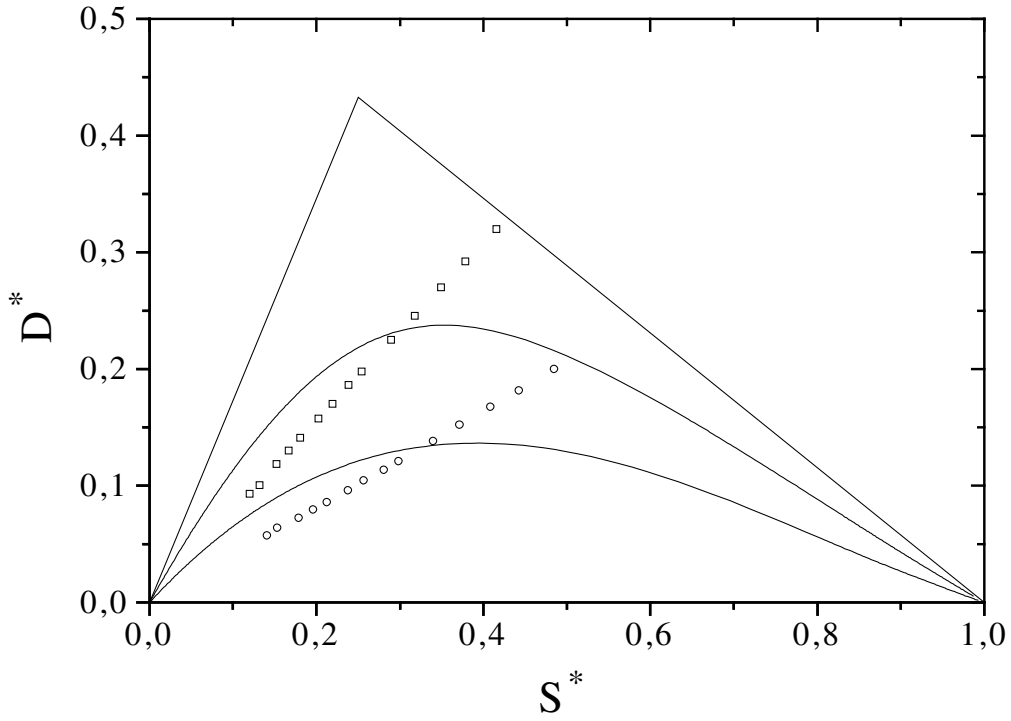


Abb. 5-60. Ordnungsparameter (○/ Lösung1; □/ Lösung2) von **T2** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält D^* = f (S^*,0.45 und 0.90).

Aufgrund des nahezu linearen Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten und der Tatsache, daß die S^*/D^*-Wertepaare der niedrigsten Temperatur an der Grenze des Wertebereiches liegen, würde eine Extrapolation auf niedrigere Temperaturen zu Ordnungsparametern außerhalb des Wertebereiches führen. Ein wahrscheinlicher Grund für dieses Ergebnis ist die Tatsache, daß für die C-C-Bindungsrichtungen, die den 3-zähligen Achsen der Methylgruppen entsprechen, die C_2-Symmetrie im Vergleich zu den anderen bei dieser Auswertung berücksichtigten Bindungsrichtungen schlechter erfüllt ist. Daher wird im folgenden eine Auswertung mit den Aufspaltungen $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_3$ durchgeführt, was jedoch nur mit der Annahme eines festgelegten Hauptachsensystems des Ordnungstensors (Abb. 5-61) möglich ist. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen ergeben 4 Zuordnungen. Es entfallen 2 Zuordnungen, deren x_3^*-Achsen parallel zur C_2-Achse liegen, was aufgrund des Länge-Breite-Verhältnisses des Moleküls nicht sinnvoll ist. Für die beiden verbleibenden Zuordnungen liegt die x_1^*-Achse parallel zur C_2-Achse, während die x_3^*-Achse parallel zur C^*C^*-Achse liegt. Aufgrund der wenig ausgeprägten Krümmung des Verlaufes der D^*-Werte in Abhängigkeit von den S^*-Werten kann eine der beiden Zuordnungen nur aufgrund der nicht vorhandenen Konsistenz mit den ^{13}C-Daten verworfen werden. Die Ordnungsparameter der

resultierenden Zuordnung, bei der $\Delta\nu_1$ mit negativem Vorzeichen und $\Delta\nu_3$ mit positivem Vorzeichen in die Auswertung eingeht, sind in Tab. 5-94 enthalten.

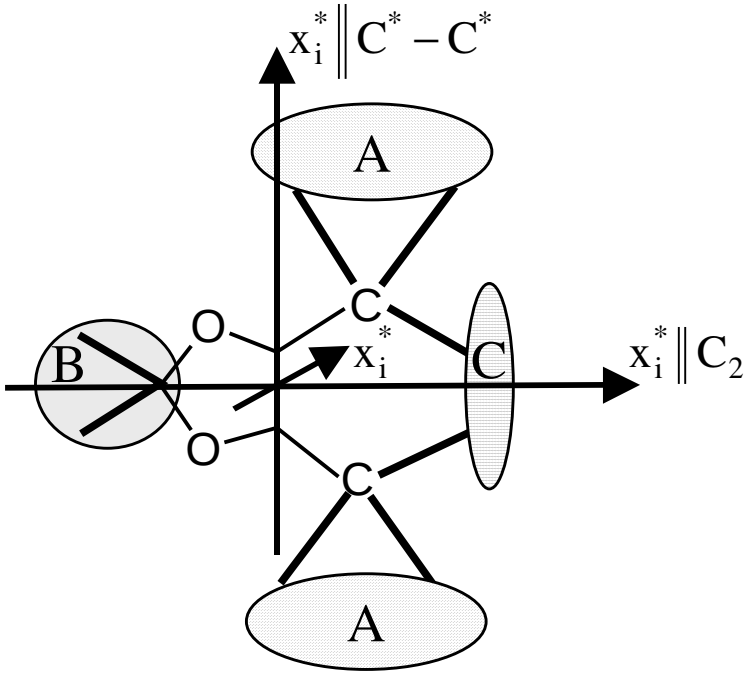


Abb. 5-61. Schematische Darstellung der Lage der Hauptachsen (x_i^*) bei festgelegtem Hauptachsensystem von **T2** in ZLI-1695.

Tab. 5-94. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **T2** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
72.3	0.9999	0.097	0.028
71.2	0.9967	0.111	0.031
70.2	0.9938	0.128	0.034
69.1	0.9906	0.141	0.037
68.0	0.9874	0.151	0.040
65.8	0.9810	0.168	0.045
63.6	0.9747	0.184	0.050
61.4	0.9683	0.198	0.053
59.1	0.9617	0.211	0.057
53.5	0.9454	0.239	0.065
47.7	0.9286	0.265	0.073
41.8	0.9116	0.290	0.080
35.9	0.8945	0.314	0.087
27.4	0.8699	0.345	0.096

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden.):

Pos. 13: σ_{33}^{+} = 95.0 σ_{22}^{+} = 16.0 σ_{11}^{+} = -111.0

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Pos. 19: σ_{33}^{+} = 95.0 σ_{22}^{+} = 16.0 σ_{11}^{+} = -111.0

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C16 und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Als Ergebnis erhält man eine zur ^{2}H-NMR-Spektroskopie analoge Achsenlage und die in Tab. 5-95 angegebenen Ordnungsparameter S^{*} und D^{*}.

Tab. 5-95. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **T2** in ZLI-1695.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
68.0	0.9874	0.142	0.052
65.8	0.9810	0.159	0.058
63.6	0.9747	0.173	0.062
61.4	0.9683	0.186	0.066
59.1	0.9617	0.198	0.069
53.5	0.9454	0.224	0.077
47.7	0.9286	0.248	0.084
41.8	0.9116	0.272	0.090
35.9	0.8945	0.298	0.097

Abb. 5-62 und 5-63 zeigen im Vergleich die über beide Methoden erhaltenen Ordnungsparameter S^{*} und D^{*}.

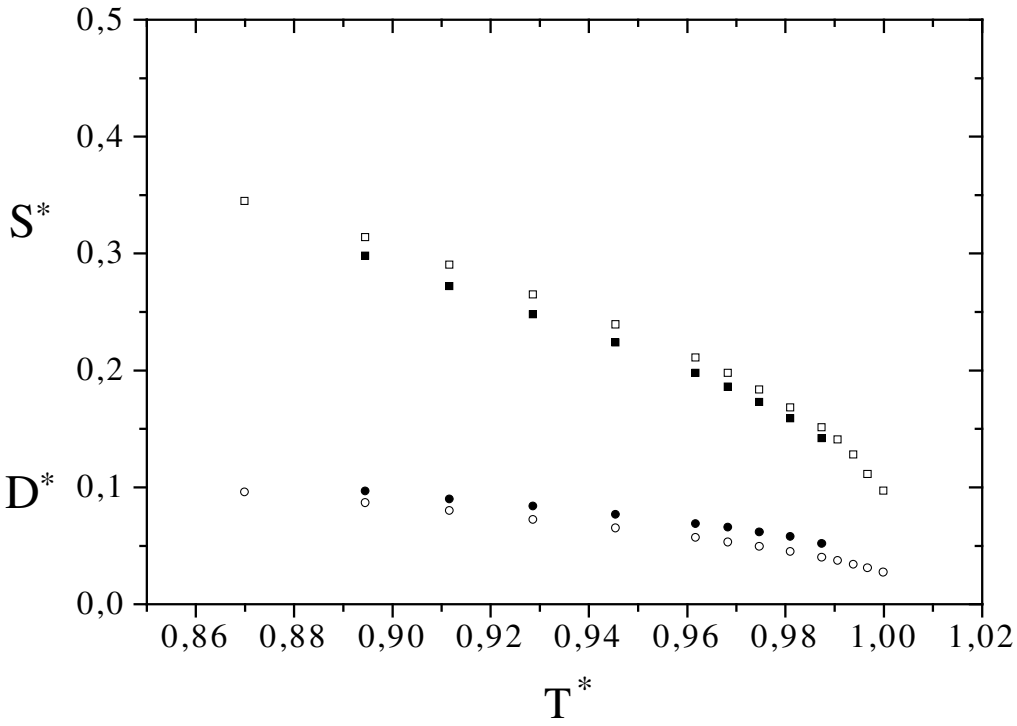


Abb. 5-62. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ ^2H; ■/ ^{13}C) und D^* (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) von **T2** in ZLI-1695.

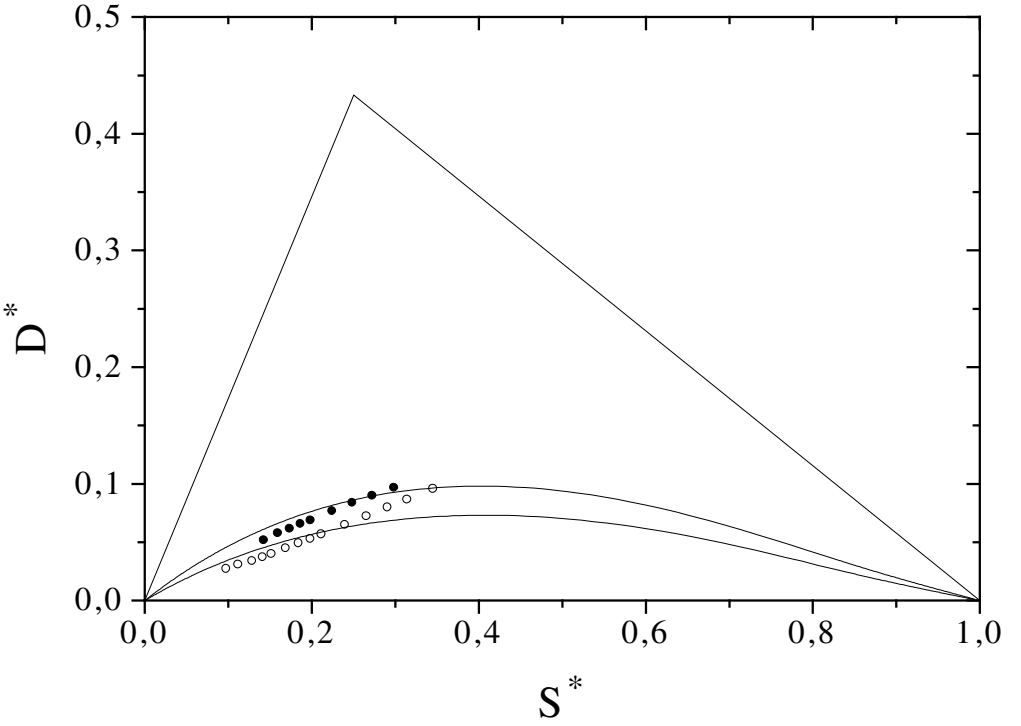


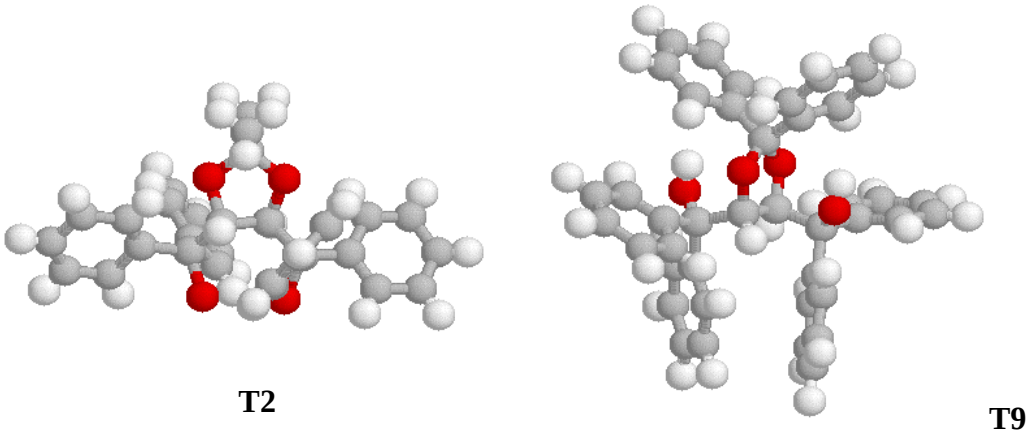
Abb. 5-63. Ordnungsparameter (○/ ^2H; ●/ ^{13}C) unter Verwendung der RSA-Geometrie von **T2** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.3$ und $0.4)$.

5.4.2. Bestimmung des Ordnungstensors von **T9**

Für **T9** liegen Geometriedaten aus einer RSA [76] vor. Ermittelt man eine optimierte C_2-Achse, wobei alle Koordinaten in die C_2-Achsenoptimierung eingehen, so erhält man für den mittleren Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse einen Wert von 1.32904, d.h. die C_2-Symmetrie ist sehr schlecht erfüllt. In den folgenden Analysen werden daher die Koordinaten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, wobei nur das Grundgerüst mit den für die Auswertung relevanten Positionen in die C_2-Achsenoptimierung eingeht. Es ergeben sich für die in Kap. 5.4.1 genannten Kriterien folgende Werte:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für das Grundgerüst 0.23089.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{PC2}$ (P = Mittelpunkt der Bindung zwischen C6 und C8, C2 s. Kap. 3.2.4) beträgt für das Grundgerüst 1.010°.

IR-Spektren im Festkörper [**76**] zeigen eine scharfe Bande bei 3540 cm^{-1}, die den OH-π-Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen und den Phenylringen am Acetalrest zugeordnet werden kann, und eine schwache breite Bande bei 3400 cm^{-1}, die durch intermolekulare Wasserstoffbrücken verursacht wird. IR-Spektren in Lösung ($CHCl_3$) zeigen ebenfalls diese Banden, woraus man schließen kann, daß auch in Lösung zwischen den beiden OH-Gruppen im Gegensatz zu T2 keine Wasserstoffbrückenbindung existiert. Die OH-π-Wasserstoffbrücken werden durch Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen und den Sauerstoffatomen des Dioxolanrings zusätzlich stabilisiert, wodurch das Grundgerüst konformativ stabil ist, d.h. lediglich die Phenylgruppen können frei rotieren. Den strukturellen Unterschied zwischen T2 und T9 gibt Abb. 5-64 wieder.



T2 **T9**

Abb. 5-64. Strukturen von **T2** und **T9**.

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten werden analog zu **T2** festgelegte Hauptachsen (s. Abb. 5-61) angenommen und die Verschiebungsdifferenzen der gleichen Positionen zur Auswertung verwendet. Dabei wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden.):

Pos. 13: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -111.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Pos. 19: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -111.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C16 und der Achse x_3^{+}: 0.0°.

Verwendet man zur Auswertung die Geometrie von **T9**, so liegt die x_3^{*}-Achse parallel zur C_2-Achse, während die x_2^{*}-Achse parallel zur $C^{*}C^{*}$-Achse liegt. Verwendet man dagegen zur Auswertung die Geometrie von **T2**, so liegt die x_1^{*}-Achse parallel zur C_2-Achse, während die x_3^{*}-Achse parallel zur $C^{*}C^{*}$-Achse liegt. Die Ordnungsparameter sind im Vergleich in den Tab. 5-96 und 5-97 bzw. den Abb. 5-65 und 5-66 angegeben.

Tab. 5-96. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **T9** unter Verwendung der Geometrie von **T9** in ZLI-1695.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
59.8	0.9708	0.162	0.021
56.6	0.9615	0.175	0.021
53.5	0.9525	0.188	0.023
51.4	0.9463	0.195	0.023
48.2	0.9370	0.207	0.022
46.1	0.9309	0.212	0.027
41.9	0.9186	0.224	0.028
37.7	0.9064	0.238	0.032
33.5	0.8941	0.248	0.035

Tab. 5-97. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **T9** unter Verwendung der Geometrie von **T2** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
59.8	0.9708	0.156	0.010
56.6	0.9615	0.169	0.009
53.5	0.9525	0.180	0.011
51.4	0.9463	0.188	0.010
48.2	0.9370	0.200	0.009
46.1	0.9309	0.204	0.013
41.9	0.9186	0.216	0.014
37.7	0.9064	0.229	0.017
33.5	0.8941	0.239	0.019

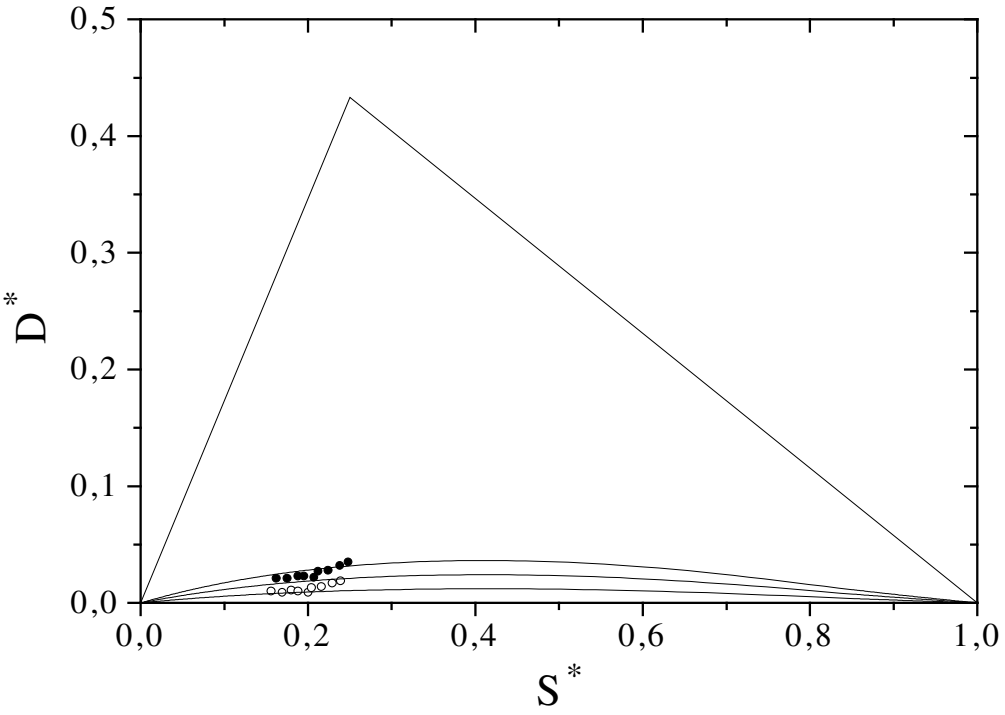


Abb. 5-65. Ordnungsparameter (○/ Geometrie von **T2**; ●/ Geometrie von **T9**) von **T9** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.05, 0.10$ und $0.15)$.

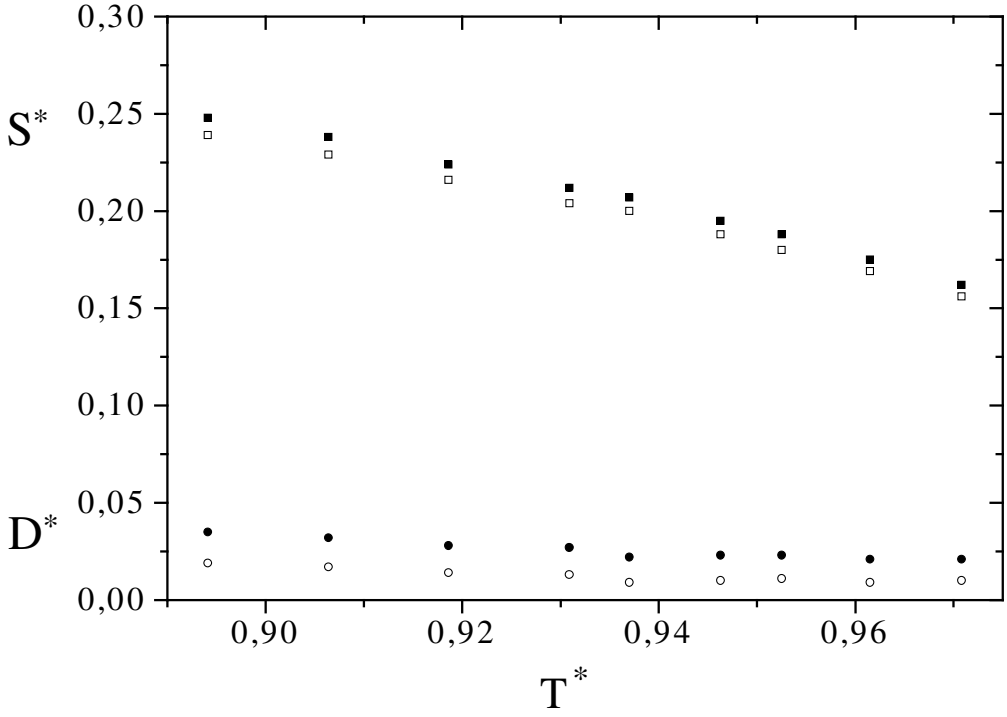


Abb. 5-66. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ Geometrie von **T2**; ■/ Geometrie von **T9**) und D^* (○/ Geometrie von **T2**; ●/ Geometrie von **T9**) von **T9** in ZLI-1695.

5.4.3. Bestimmung des Ordnungstensors von **T13**

Für **T13** liegen Geometriedaten aus einer RSA [77] vor. Ermittelt man eine optimierte C_2-Achse, wobei alle Koordinaten in die C_2-Achsenoptimierung eingehen, so erhält man für den mittleren Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse einen Wert von 0.42765, d.h. die C_2-Symmetrie ist sehr schlecht erfüllt. In den folgenden Analysen werden daher die Koordinaten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, wobei nur das Grundgerüst mit den für die Auswertung relevanten Positionen in die C_2-Achsenoptimierung eingeht. Es ergeben sich für die in Kap. 5.4.1 genannten Kriterien folgende Werte:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für das Grundgerüst 0.05276.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{\mathrm{P\,C2}}$ (P = Mittelpunkt der Bindung zwischen C6 und C8, C2 s. Kap. 3.2.4) beträgt für das Grundgerüst 2.445°.

Zwischen den beiden OH-Gruppen existiert analog zu T2 eine Wasserstoffbrückenbindung, wodurch das Grundgerüst konformativ stabil ist, d.h. lediglich die Phenylgruppen können frei rotieren.

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten werden analog zu **T2** festgelegte Hauptachsen (s. Abb. 5-61) angenommen und die Verschiebungsdifferenzen der gleichen Positionen zur Auswertung verwendet. Dabei wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden.):

Pos. 13: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -111.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Pos. 19: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -111.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C16 und der Achse x_3^{+}: 0.0°.

Verwendet man zur Auswertung die Geometrie von **T13**, so liegt die x_2^{*}-Achse parallel zur C_2-Achse, während die x_3^{*}-Achse parallel zur $C^{*}C^{*}$-Achse liegt. Überträgt man die Geometrie von **T2**, so erhält man die gleiche Achsenlage wie bei der Verwendung der Geometrie von **T13**. Die Ordnungsparameter sind im Vergleich in den Tab. 5-98 und 5-99 bzw. den Abb. 5-67 und 5-68 angegeben.

Tab. 5-98. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **T13** unter Verwendung der Geometrie von **T13** in ZLI-1695.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
69.1	0.9983	0.412	0.032
67.9	0.9950	0.448	0.034
64.5	0.9851	0.520	0.036
62.8	0.9801	0.547	0.036
58.3	0.9669	0.614	0.035
54.9	0.9570	0.648	0.036
50.4	0.9439	0.683	0.033

Tab. 5-98. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
48.2	0.9373	0.710	0.034
44.8	0.9274	0.730	0.032
41.4	0.9175	0.755	0.031
38.0	0.9076	0.777	0.029
33.5	0.8944	0.796	0.026

Tab. 5-99. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **T13** unter Verwendung der Geometrie von **T2** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
69.1	0.9983	0.404	0.033
67.9	0.995	0.439	0.036
64.5	0.9851	0.510	0.038
62.8	0.9801	0.536	0.038
58.3	0.9669	0.602	0.037
54.9	0.957	0.635	0.039
50.4	0.9439	0.669	0.036
48.2	0.9373	0.696	0.036
44.8	0.9274	0.715	0.035
41.4	0.9175	0.740	0.034
38	0.9076	0.761	0.032
33.5	0.8944	0.780	0.030

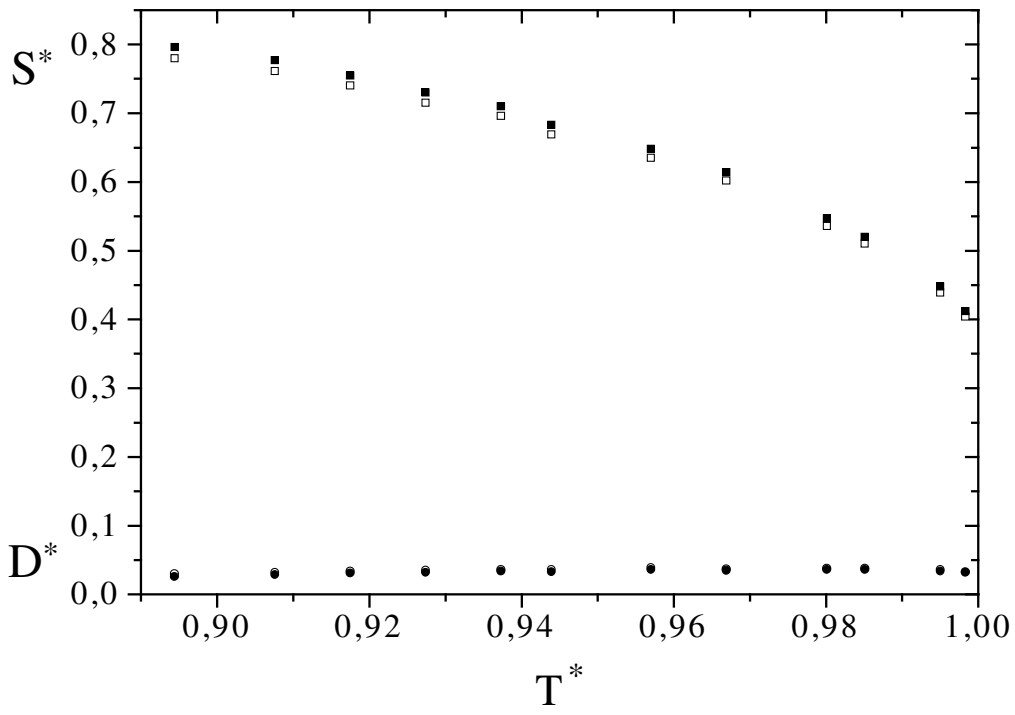


Abb. 5-67. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□/ Geometrie von **T2**; ■/ Geometrie von **T13**) und D^* (○/ Geometrie von **T2**; ●/ Geometrie von **T13**) von **T13** in ZLI-1695.

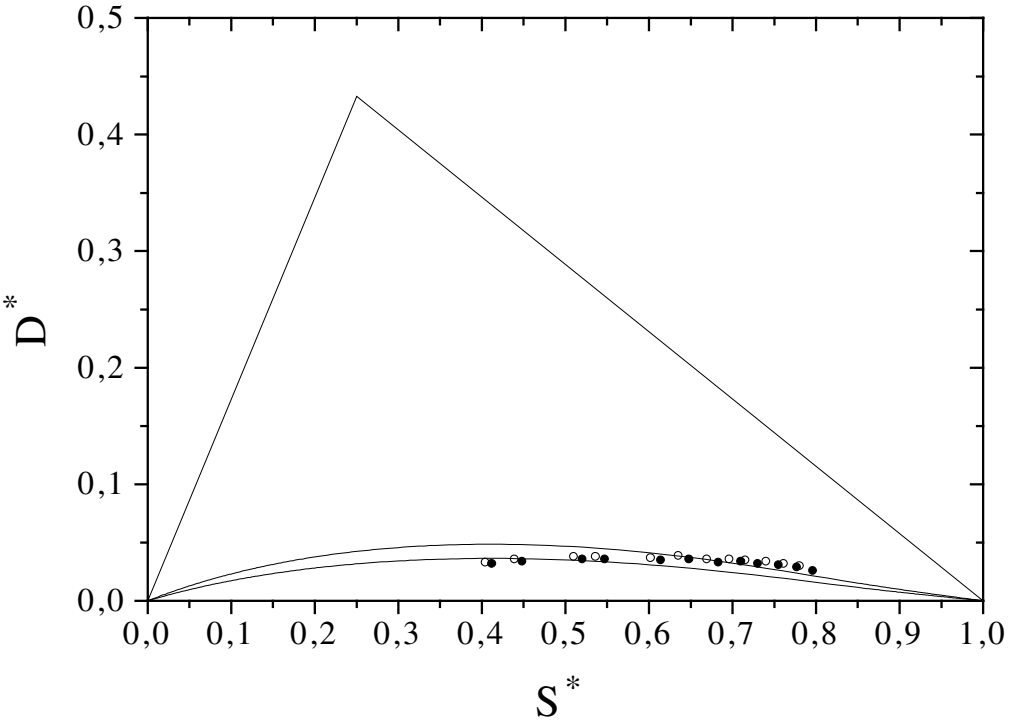


Abb. 5-68. Ordnungsparameter (○/ Geometrie von **T2**; ●/ Geometrie von **T13**) von **T13** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.15 \text{ und } 0.20)$.

5.4.4. Bestimmung des Ordnungstensors von **T43**

Da für **T43** keine RSA angefertigt werden konnte, wird die Geometrie von **T2** zur Auswertung verwendet.

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten werden analog zu **T2** festgelegte Hauptachsen (s. Abb. 5-29) angenommen und die Verschiebungsdifferenzen der gleichen Positionen zur Auswertung verwendet. Dabei wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden.):

Pos. 13: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -111.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Pos. 19: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -111.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C16 und der Achse x_3^{+}: 0.0°.

Verwendet man zur Auswertung die Geometrie von **T2**, so liegt die x_1^{*}-Achse parallel zur C_2-Achse, während die x_3^{*}-Achse parallel zur $C^{*}C^{*}$-Achse liegt.

Die Ordnungsparameter sind im in Tab. 5-100 bzw. den Abb. 5-69 und 5-70 angegeben.

Tab. 5-100. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^{*} und D^{*} von **T43** unter Verwendung der Geometrie von **T2** in ZLI-1695.

T/ °C	T^{*}	S^{*}	D^{*}
61.9	0.9830	0.097	0.021
59.8	0.9768	0.113	0.026
53.5	0.9583	0.145	0.033
50.3	0.9489	0.154	0.031
47.2	0.9399	0.167	0.032
44.0	0.9305	0.180	0.035
39.8	0.9183	0.195	0.036
35.6	0.9058	0.215	0.032

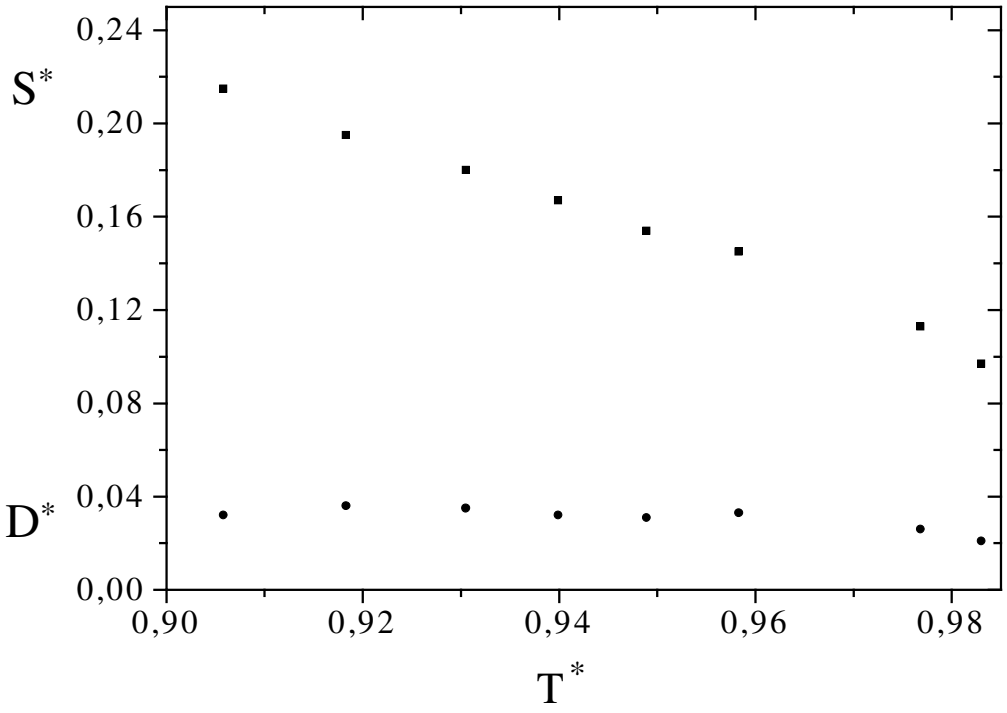


Abb. 5-69. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (■) und D^* (●) von **T43** in ZLI-1695 unter Verwendung der Geometrie von **T2**.

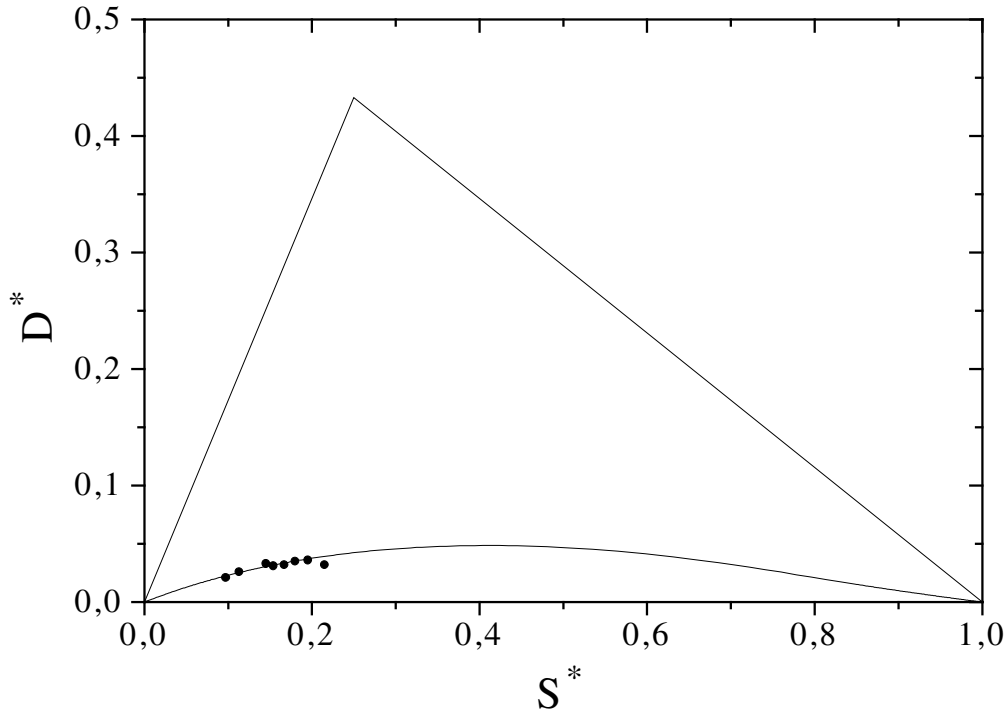


Abb. 5-70. Ordnungsparameter (●) von **T43** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.20)$.

5.4.5. Bestimmung des Ordnungstensors von **T45**

Für **T45** liegen Geometriedaten aus einer Energieminimierung mittels eines CHARMM-Kraftfeldes ausgehend von der Struktur der Verbindung **T2** vor [77]. In den folgenden Analysen werden diese Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, wobei alle Koordinaten in die C_2-Achsenoptimierung eingehen. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.07608.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{PC2}$ (P = Mittelpunkt der Bindung zwischen C6 und C8, C2 s. Kap. 3.2.4) beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.608°.

Zwischen den beiden OH-Gruppen existiert eine Wasserstoffbrückenbindung [77], wodurch das gesamte Molekül als starr angesehen werden kann. Da der Tetraederwinkel von C9, C10 und C16 (gleiches gilt für die symmetrieäquivalenten Positionen) stark verzerrt ist (98°), können nicht nur die Geometriedaten des Grundgerüstes in die Auswertung eingehen.
Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden.):

Pos. 18: $\sigma_{33}^{+} = 104.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -120.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Pos. 12: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 12.0$ $\sigma_{11}^{+} = -107.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C16 und der Achse x_3^{+}: 0.0°.

Pos. 14: $\sigma_{33}^{+} = 108.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -124.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: 0.0°

Pos. 20: $\sigma_{33}^{+} = 95.0$ $\sigma_{22}^{+} = 12.0$ $\sigma_{11}^{+} = -107.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C16 und der Achse x_3^{+}: 0.0°.

Es resultiert die in Abb. 5-71 dargestellte Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors. Der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der C^*C^*-Bindung beträgt für die niedrigste Temperatur 19.9° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen 15.2° und 21.5°.

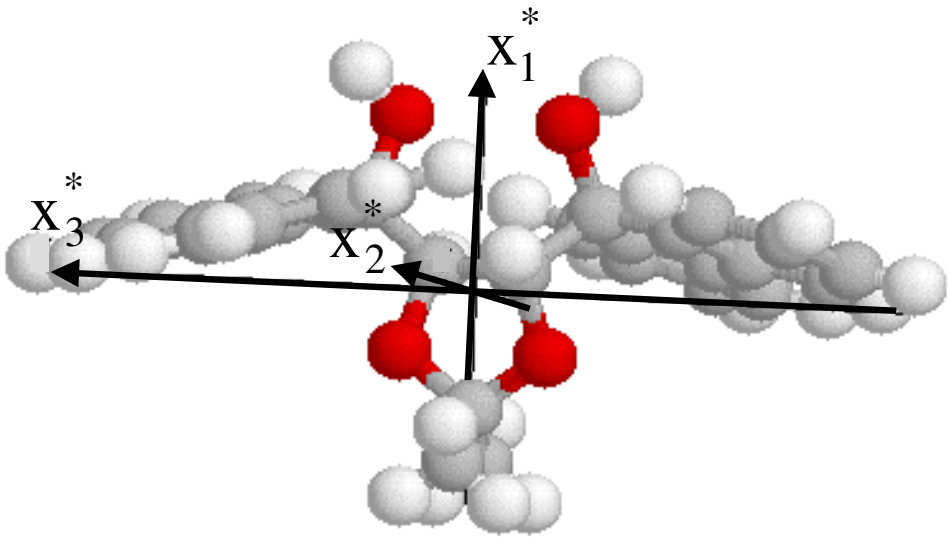


Abb. 5-71. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **T45** in ZLI-1695 bei T = 28.3 °C.

Die Ordnungsparameter sind in den Tab. 5-101 bzw. den Abb. 5-72 und 5-73 angegeben.

Tab. 5-101. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **T45** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
66.1	0.9924	0.141	0.170
65.0	0.9892	0.144	0.181
64.0	0.9863	0.150	0.187
60.8	0.9769	0.161	0.206
57.7	0.9678	0.168	0.219
55.6	0.9617	0.175	0.223
52.4	0.9523	0.180	0.235
49.3	0.9432	0.186	0.243
46.1	0.9339	0.193	0.252
37.7	0.9093	0.206	0.267
33.5	0.8970	0.202	0.282
28.3	0.8818	0.209	0.287

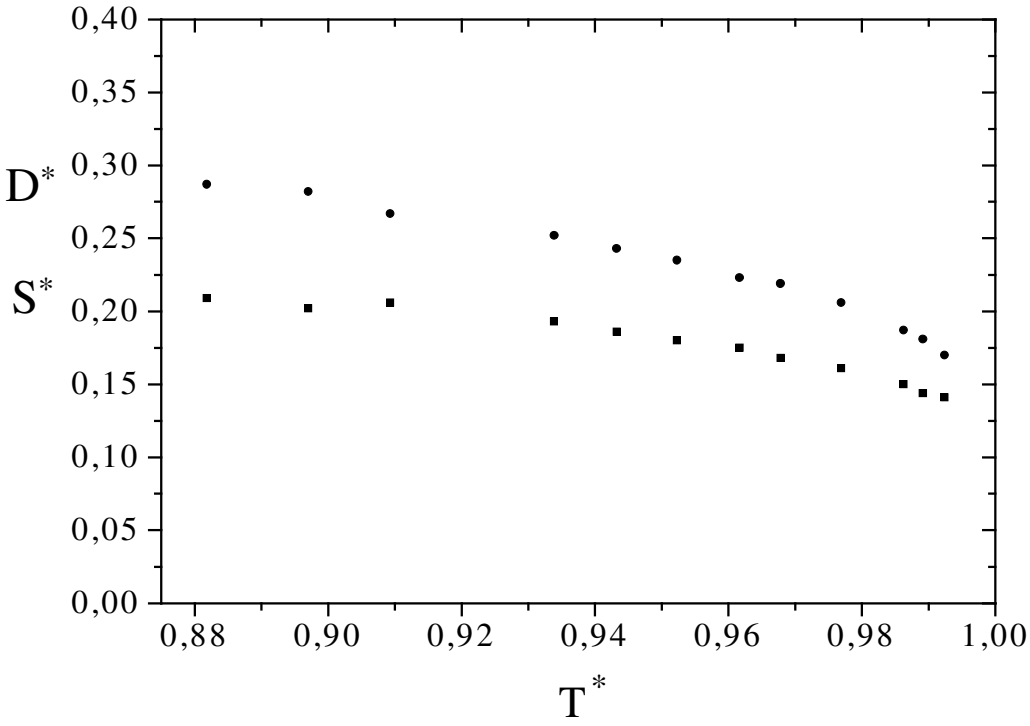


Abb. 5-72. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (■) und D^* (●) von **T45** in ZLI-1695.

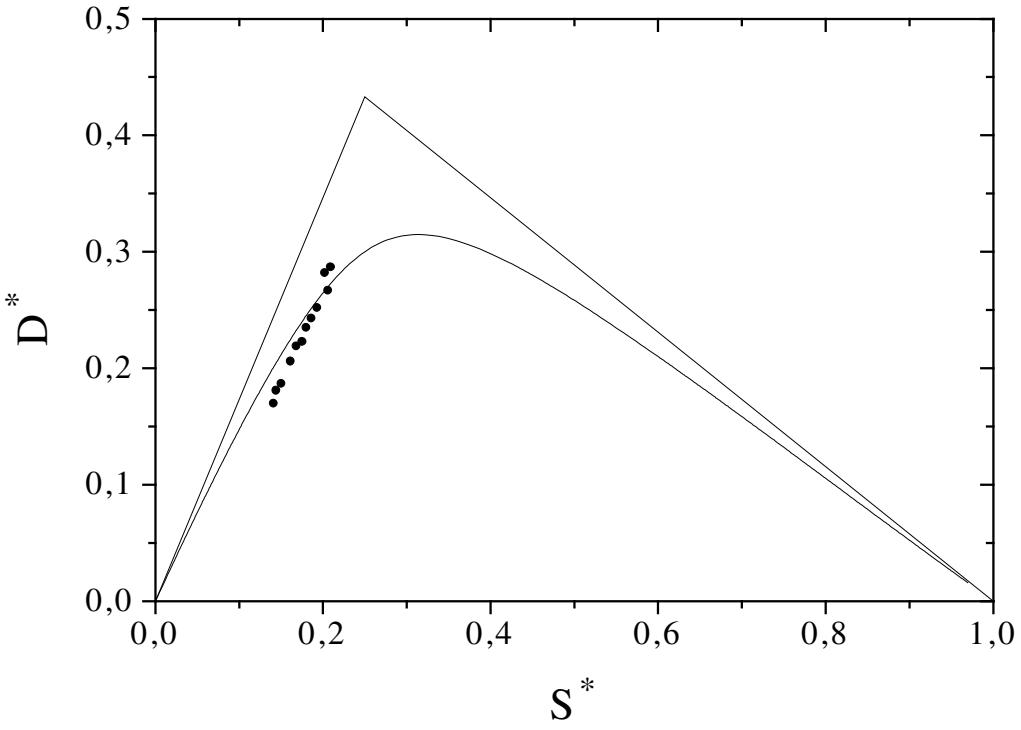


Abb. 5-73. Ordnungsparameter (●) von **T45** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 1.10)$.

5.4.6. Bestimmung des Ordnungstensors von **T46**

Für **T46** liegen Geometriedaten aus einer RSA vor [77]. In den folgenden Analysen werden diese Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, wobei alle Koordinaten in die C_2-Achsenoptimierung eingehen. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.05729. Gehen nur die Koordinaten des Grundgerüstes in die C_2-Achsenoptimierung ein, so erhält man einen Wert von 0.07133, d.h. für das Grundgerüst ist die C_2-Symmetrie schlechter erfüllt als für das Gesamtmolekül.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{PC2}$ (P = Mittelpunkt der Bindung zwischen C6 und C8, C2 s. Kap. 3.2.4) beträgt für die Geometrie aus der RSA 6.387°.

Da für das Grundgerüst die C_2-Symmetrie schlechter erfüllt ist als für das Gesamtmolekül, können nicht nur die Geometriedaten des Grundgerüstes in die Auswertung eingehen.

Für die Berechnung des Ordnungstensors mit den ^{13}C-NMR-Daten wird von den folgenden Tensorkomponenten des Abschirmungstensors bezogen auf dessen Hauptachsensystem ausgegangen (Die Nummerierung der nicht symmetrieäquivalenten Molekülpositionen kann Kap. 3.2.4 entnommen werden.):

Pos. 16: $\sigma_{33}^{+} = 90.0$ $\sigma_{22}^{+} = 16.0$ $\sigma_{11}^{+} = -106.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: -20.0°

Pos. 10: $\sigma_{33}^{+} = 90.0$ $\sigma_{22}^{+} = 10.0$ $\sigma_{11}^{+} = -100.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C16 und der Achse x_3^{+}: 20.0°.

Pos. 13/ 19: $\sigma_{33}^{+} = 113.0$ $\sigma_{22}^{+} = 9.0$ $\sigma_{11}^{+} = -122.0$

Winkel zwischen der Bindungsrichtung C9C10 und der Achse x_3^{+}: -5.0°

Es resultiert die in Abb. 5-74 dargestellte Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors. Der Winkel (α) zwischen der x_3^{*}-Achse und der $C^{*}C^{*}$-Bindung beträgt für die niedrigste Temperatur 42.1° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen 41.4° und 44.8°.

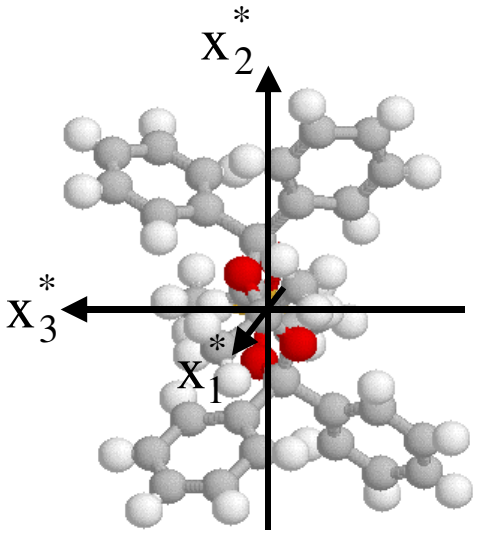


Abb. 5-74. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **T46** in ZLI-1695 bei T = 32.5 °C.

Die Ordnungsparameter sind in den Tab. 5-102 bzw. den Abb. 5-75 und 5-76 angegeben.

Tab. 5-102. Temperaturabhängigkeit der über ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **T46** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
60.8	0.9829	0.059	0.021
58.7	0.9767	0.064	0.021
56.6	0.9706	0.068	0.023
54.5	0.9644	0.071	0.024
51.4	0.9553	0.076	0.024
48.2	0.9458	0.082	0.027
45.1	0.9367	0.087	0.027
41.9	0.9273	0.092	0.029
38.8	0.9182	0.097	0.031
35.6	0.9087	0.101	0.032
32.5	0.8996	0.107	0.034

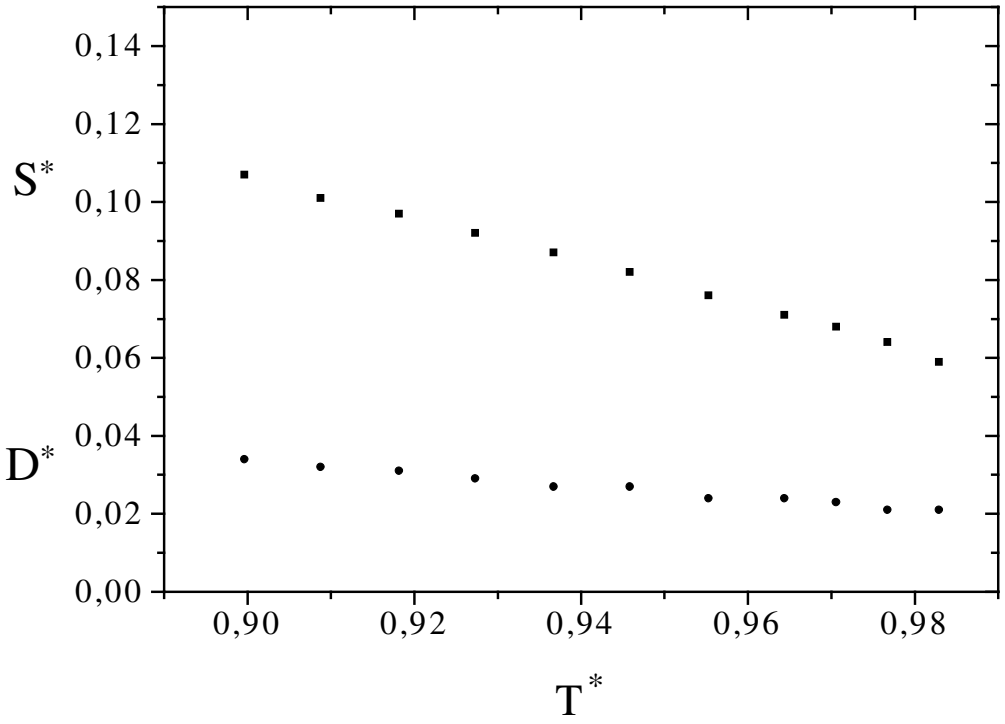


Abb. 5-75. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (■) und D^* (●) von **T46** in ZLI-1695.

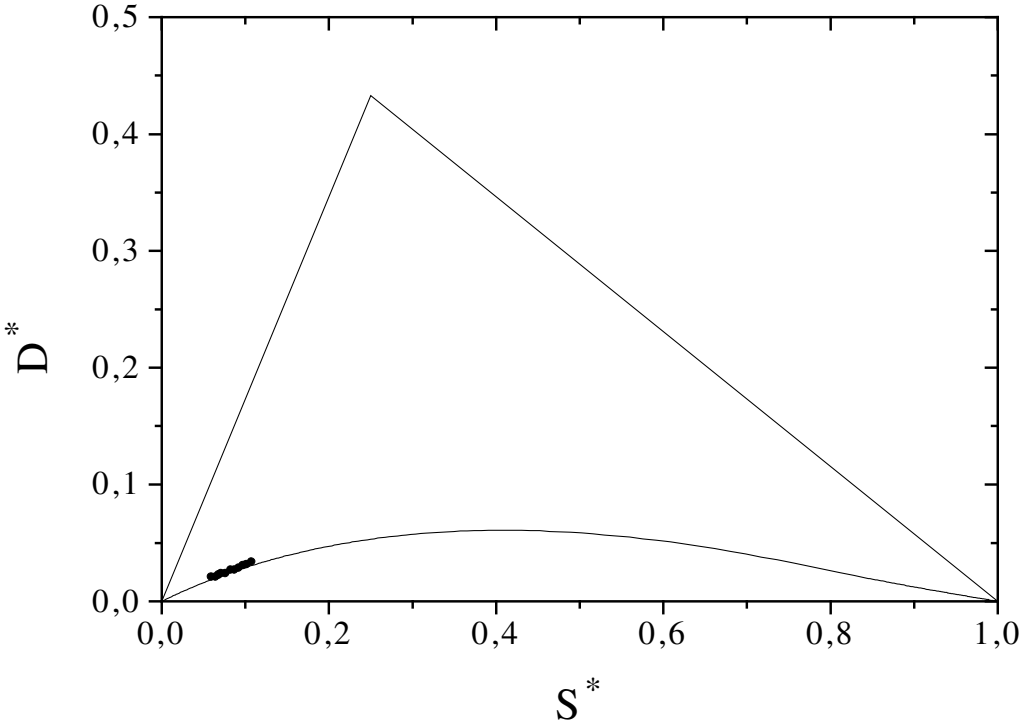


Abb. 5-76. Ordnungsparameter (●) von **T46** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.25)$.

5.4.7. Bestimmung des Ordnungstensors von **T3**

Für **T3** liegen Geometriedaten aus einer RSA [29] vor. In den folgenden Analysen werden diese Daten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, wobei alle Koordinaten oder nur das Grundgerüst in die C_2-Achsenoptimierung eingehen. Als Maß für die Güte der C_2-Symmetrie können zwei Kriterien herangezogen werden:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für die Geometrie aus der RSA 0.26045 (alle Koordinaten) oder 0.11713 (Grundgerüst).
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{\mathrm{P\,Cl}}$ (P = Mittelpunkt der Bindung zwischen C2 und C3, C1 s. Kap. 3.2.4) beträgt für die Geometrie aus der RSA 10.302° (alle Koordinaten) oder 2.936° (Grundgerüst).

Zwischen den beiden OH-Gruppen existiert eine Wasserstoffbrückenbindung [], wodurch das Grundgerüst konformativ stabil ist, d.h. lediglich die Phenyl- und Methylgruppen können frei rotieren. Da für das Grundgerüst die C_2-Symmetrie besser erfüllt ist als für das Gesamtmolekül, werden im folgenden die Bindungsrichtungen verwendet, bei denen nur das Grundgerüst in die C_2-Achsenoptimierung eingeht.

Ein Teil der Quadrupolaufspaltungen (s. Kap. 4.4.7) kann chemisch und NMR-spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden: $\Delta\nu_1 \Rightarrow 25$; $\Delta\nu_3 \Rightarrow 15$; $\Delta\nu_5 \Rightarrow 6$ (die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kapitel 3.2.4 entnommen werden). Wegen der Rotation der Naphthylringe und der nicht eindeutigen Zuordnung der übrigen Positionen werden die Aufspaltungen $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_4$ und $\Delta\nu_6$ nicht bei der Auswertung berücksichtigt. Da die C_2-Symmetrie nicht exakt erfüllt ist, werden zur Berechnung des Ordnungstensors mittlere Vektoren der relevanten symmetrieäquivalenten Bindungsrichtungen verwendet. Für $\Delta\nu_1$ sind dies die Bindungsrichtungen C4C20 und C5C40 bzw. für $\Delta\nu_3$ die Bindungsrichtungen C4C10 und C5C30. Im Falle der Methylgruppen werden wegen deren Rotation um die Bindungen C1C6 und C1C7 nicht die C-D-Bindungsrichtungen verwendet, sondern die genannten C-C-Bindungsrichtungen, die den 3-zähligen Achsen der Methylgruppen entsprechen. Den gemittelten Kernquadrupoltensor entlang dieser Achse erhält man über $\xi_{33}^{CC} = \tfrac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right)\xi_{33}^{CD}$, wobei ξ_{33}^{CD} 170.0 kHz und β (= Winkel den C-D-Bindungen und der C-C-Bindung) 109.5° beträgt. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen der Aufspaltungen $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_3$ und $\Delta\nu_5$ ergeben 8 Zuordnungen. Es existieren keine Zuordnungen innerhalb des Ordnungsdreiecks. Ein wahrscheinlicher Grund für dieses Ergebnis ist analog zu **T2** die Tatsache, daß für die C-C-Bindungsrichtungen, die

den 3-zähligen Achsen der Methylgruppen entsprechen, die C_2-Symmetrie im Vergleich zu den anderen bei dieser Auswertung berücksichtigten Bindungsrichtungen schlechter erfüllt ist. Daher wird im folgenden eine Auswertung mit den Aufspaltungen $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_3$ durchgeführt, was jedoch nur mit der Annahme eines festgelegten Hauptachsensystems des Ordnungstensors (Abb. 5-61) möglich ist. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen ergeben 4 Zuordnungen. Davon liegen 2 außerhalb Wertebereiches. Eine weitere entfällt, da in diesem Fall die x_3^*-Achse parallel zur C_2-Achse liegen, was aufgrund des Länge-Breite-Verhältnisses des Moleküls nicht sinnvoll ist. Die Ordnungsparameter der resultierenden Zuordnung, bei der $\Delta\nu_1$ mit negativem Vorzeichen und $\Delta\nu_3$ mit positivem Vorzeichen in die Auswertung eingeht, sind in Tab. 5-103 und den Abb. 5-77 und 5-78 enthalten. Man erhält eine zu **T2** analoge Achsenlage.

Tab. 5-103. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **T3** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
72.3	0.9970	0.134	0.023
71.2	0.9938	0.162	0.031
70.2	0.9909	0.181	0.034
69.1	0.9877	0.201	0.040
68.0	0.9846	0.215	0.043
66.9	0.9814	0.228	0.047
65.8	0.9782	0.238	0.048
63.6	0.9719	0.260	0.055
61.4	0.9655	0.280	0.062
59.1	0.9589	0.296	0.068
56.9	0.9525	0.310	0.074
54.6	0.9459	0.325	0.081
52.3	0.9393	0.339	0.085
48.9	0.9294	0.358	0.089
45.4	0.9193	0.375	0.097
41.8	0.9090	0.390	0.100
38.3	0.8989	0.405	0.102
34.7	0.8885	0.419	0.105
31.0	0.8778	0.432	0.106
27.4	0.8674	0.446	0.107

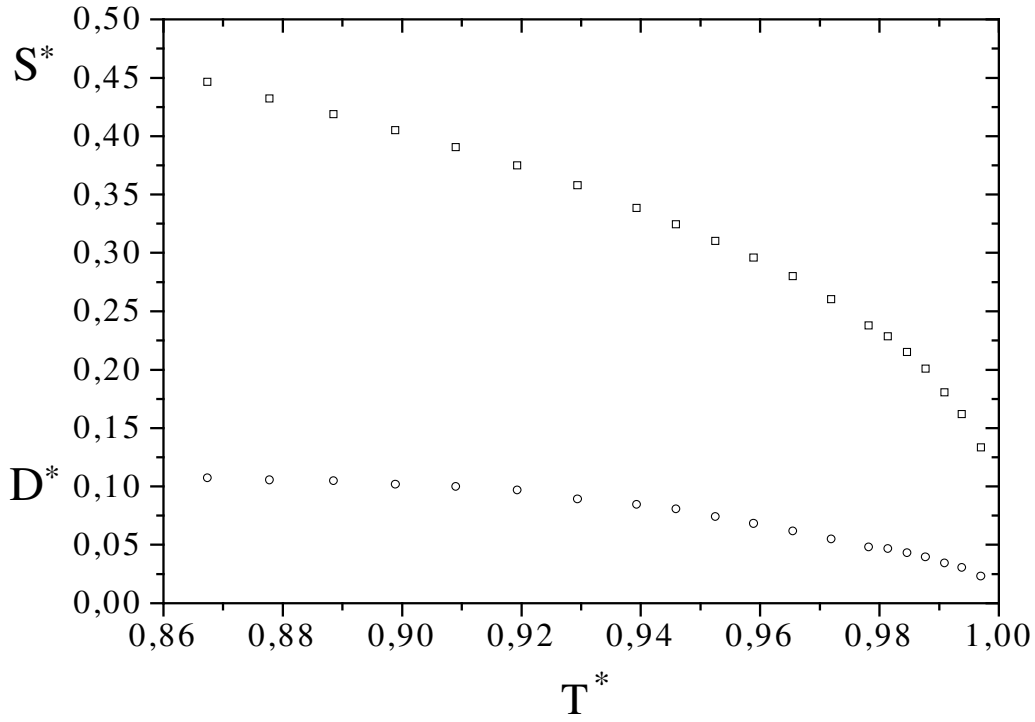


Abb. 5-77. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□) und D^* (○) von **T3** in ZLI-1695.

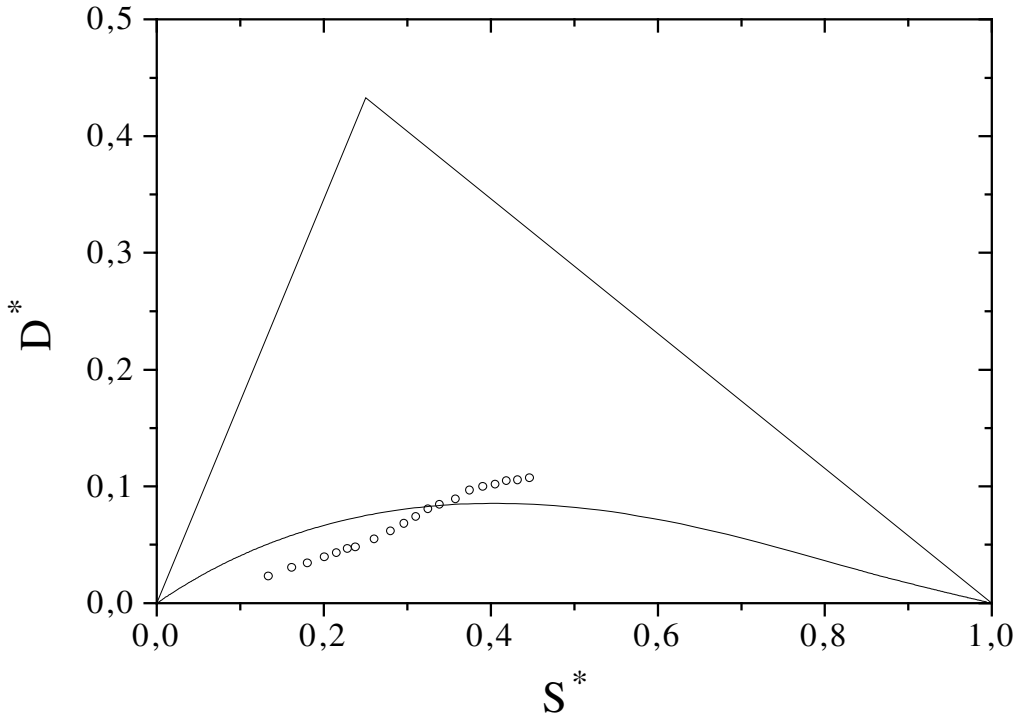


Abb. 5-78. Ordnungsparameter (○) von **T3** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.35)$.

5.4.8. Bestimmung des Ordnungstensors von **T4**

Für **T4** liegen Geometriedaten aus einer RSA [77] vor. Ermittelt man eine optimierte C_2-Achse, wobei alle Koordinaten in die C_2-Achsenoptimierung eingehen, so erhält man für den mittleren Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse einen Wert von 29.409, d.h. die C_2-Symmetrie ist sehr schlecht erfüllt. In den folgenden Analysen werden daher die Koordinaten bezogen auf eine optimierte C_2-Achse verwendet, wobei nur das Grundgerüst mit den für die Auswertung relevanten Positionen in die C_2-Achsenoptimierung eingeht. Es ergeben sich für die in Kap. 5.4.1 genannten Kriterien folgende Werte:

1) Der mittlere Abstand virtueller Atomkoordinaten von der optimierten C_2-Achse beträgt für das Grundgerüst 0.05132.
2) Der Winkel zwischen der optimierten C_2-Achse (= z-Achse) und dem Vektor $\overline{\mathrm{PCl}}$ (P = Mittelpunkt der Bindung zwischen C2 und C3, C1 s. Kap. 3.2.4) beträgt für das Grundgerüst 2.072°.

Ein Teil der Quadrupolaufspaltungen (s. Kap. 4.4.9) kann chemisch und NMR-spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden: $\Delta\nu_3 \Rightarrow 25$; $\Delta\nu_4 \Rightarrow 15$; $\Delta\nu_7 \Rightarrow 6$ (die jeweiligen symmetrieäquivalenten Positionen können dem Kapitel 3.2.4 entnommen werden). Wegen der Rotation der Naphthylringe und der nicht eindeutigen Zuordnung der übrigen Positionen werden die Aufspaltungen $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$, $\Delta\nu_5$ und $\Delta\nu_6$ nicht bei der Auswertung berücksichtigt. Da die C_2-Symmetrie nicht exakt erfüllt ist, werden zur Berechnung des Ordnungstensors mittlere Vektoren der relevanten symmetrieäquivalenten Bindungsrichtungen verwendet. Für $\Delta\nu_3$ sind dies die Bindungsrichtungen C4C20 und C5C40 bzw. für $\Delta\nu_4$ die Bindungsrichtungen C4C10 und C5C30. Im Falle der Methylgruppen werden wegen deren Rotation um die Bindungen C1C6 und C1C7 nicht die C-D-Bindungsrichtungen verwendet, sondern die genannten C-C-Bindungsrichtungen, die den 3-zähligen Achsen der Methylgruppen entsprechen. Den gemittelten Kernquadrupoltensor entlang dieser Achse erhält man über $\xi_{33}^{CC} = \frac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right)\xi_{33}^{CD}$, wobei ξ_{33}^{CD} 170.0 kHz und β (= Winkel den C-D-Bindungen und der C-C-Bindung) 109.5° beträgt. Die verschiedenen Vorzeichenkombinationen der Aufspaltungen $\Delta\nu_3$, $\Delta\nu_4$ und $\Delta\nu_7$ ergeben 8 Zuordnungen. Von den 8 Zuordnungen liegen 3 innerhalb des Wertebereiches. Es entfällt 1 Zuordnung, deren x_3^*-Achse parallel zur C_2-Achse liegt, was aufgrund des Länge-Breite-Verhältnisses des Moleküls nicht sinnvoll ist. Ein weitere Zuordnung kann verworfen werden, da der Ordnungsparameter S^* verglichen mit dem Anisotropiegrad [**77**] zu klein ist.

Für die verbleibende Zuordnung, bei der alle Aufspaltungen mit negativem Vorzeichen in die Auswertung eingehen, resultiert die in Abb. 5-79 dargestellte Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors. Der Winkel (α) zwischen der x_3^*-Achse und der C^*C^*-Bindung beträgt für die niedrigste Temperatur 40.5° beträgt. Die Werte für α streuen zwischen 40.5° und 41.1°.

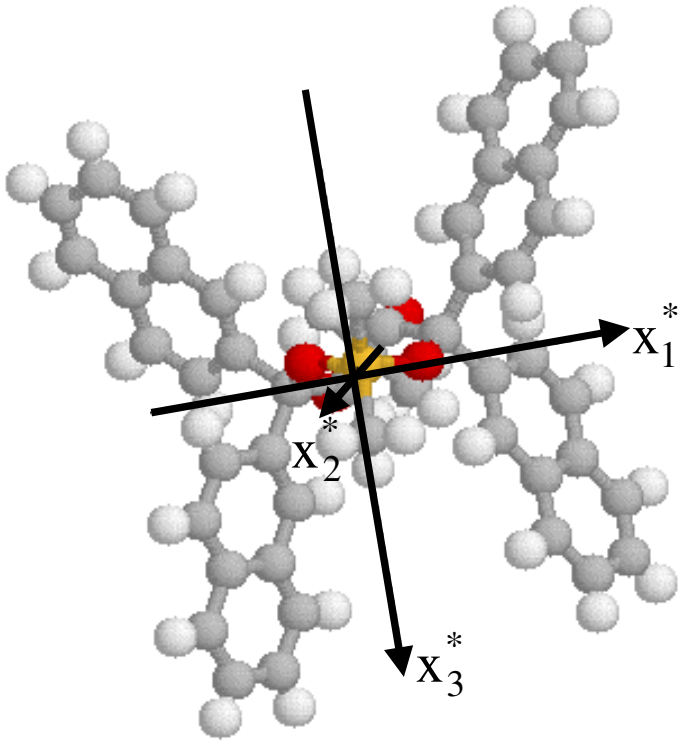


Abb. 5-79. Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors von **T4** in ZLI-1695 bei T = 29.8 °C.

Die Ordnungsparameter sind in den Tab. 5-104 bzw. den Abb. 5-80 und 5-81 angegeben.

Tab. 5-104. Temperaturabhängigkeit der über ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Ordnungsparameter S^* und D^* von **T4** in ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
70.2	0.9977	0.095	0.005
69.1	0.9945	0.116	0.010
68.0	0.9913	0.131	0.014
66.9	0.9881	0.146	0.021
65.8	0.9849	0.156	0.024
64.7	0.9817	0.165	0.022
63.6	0.9785	0.175	0.023
61.4	0.9721	0.189	0.019

Tab. 5-104. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^*	D^*
59.1	0.9654	0.205	0.023
56.9	0.9590	0.218	0.020
54.6	0.9524	0.235	0.028
52.3	0.9457	0.241	0.019
48.9	0.9358	0.261	0.022
45.4	0.9256	0.280	0.026
41.8	0.9152	0.295	0.026
38.3	0.9050	0.310	0.028
34.7	0.8945	0.330	0.040
29.8	0.8803	0.350	0.035

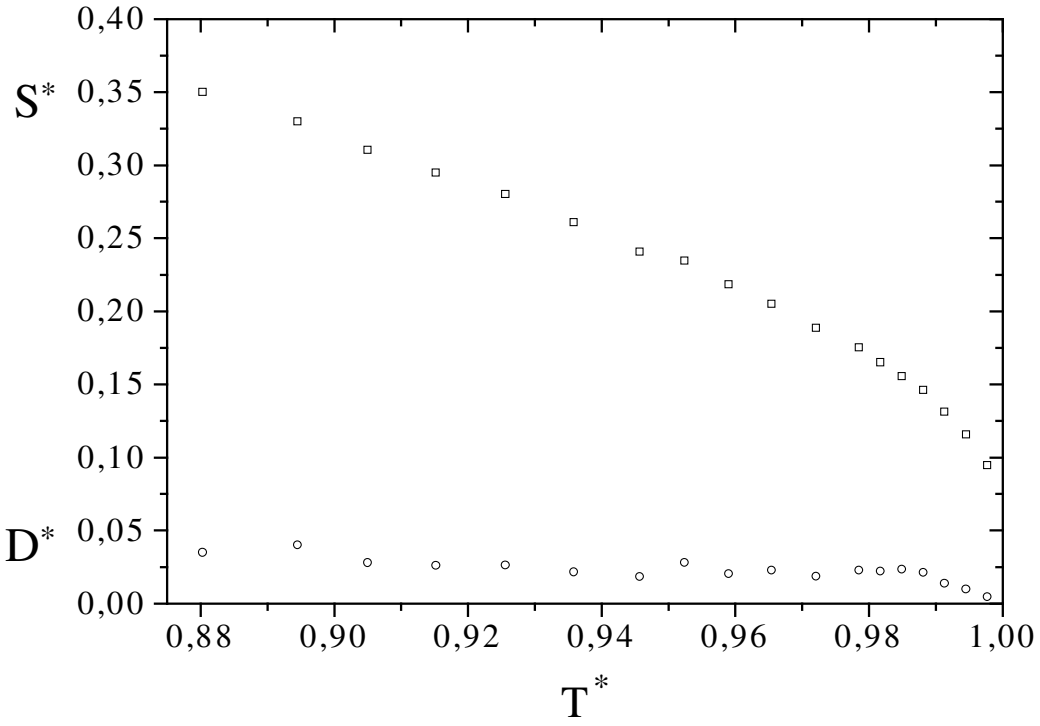


Abb. 5-80. Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter S^* (□) und D^* (○) von **T4** in ZLI-1695.

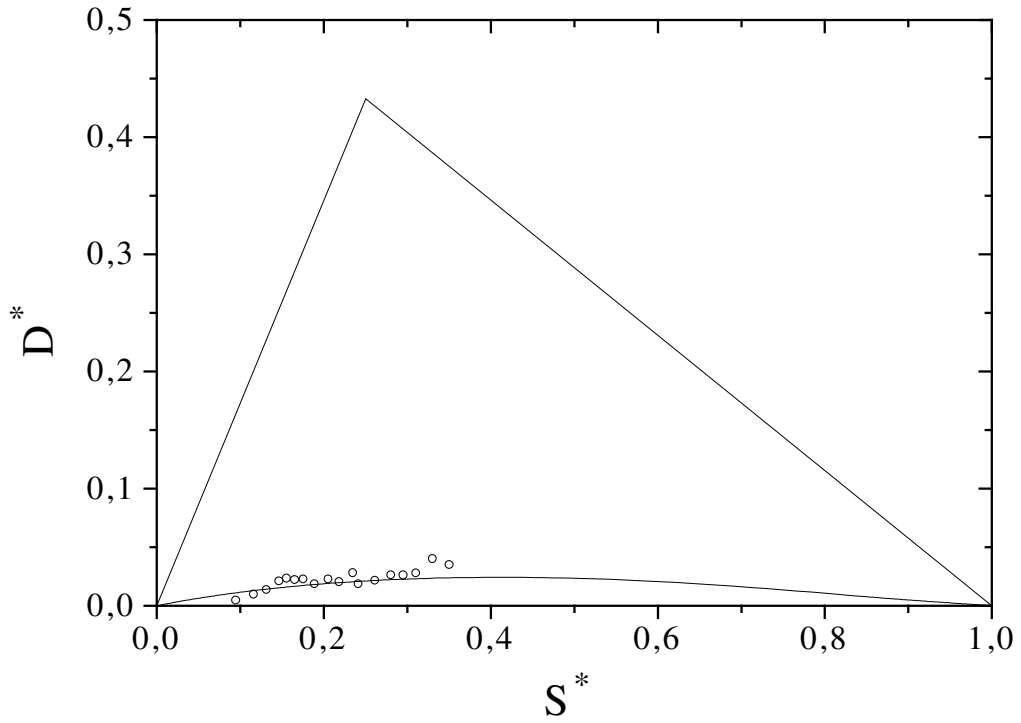


Abb. 5-81. Ordnungsparameter (○) von **T4** in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.10)$.

5.4.9. Bestimmung der Wirtsordnungen von ZLI-1695 für die Dotierstoffe **T2**, **T9**, **T13**, **T43**, **T45**, **T46** und Vergleich mit der Wirtsordnung ohne Dotierstoff

Die Tab. 5-105 bis 5-110 und die Abb. 5-82 enthalten die aus den ^{13}C-NMR-Daten (s. Kap. 4.4) bestimmten Ordnungsparameter S^* (s. dazu Kap. 5.5) für die Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 (s. Kap. 3.3).

Tab. 5-105. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T2**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
67.9	0.9974	0.396	0.386	0.381	0.372
66.8	0.9941	0.437	0.426	0.420	0.401
65.7	0.9908	0.464	0.452	0.445	0.429
63.4	0.9841	0.502	0.489	0.482	0.466
60.0	0.9742	0.541	0.529	0.521	0.505

Tab. 5-105. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
56.6	0.9643	0.571	0.560	0.552	0.535
52.1	0.9511	0.603	0.592	0.584	0.567
46.5	0.9346	0.634	0.624	0.615	0.600
40.8	0.9181	0.660	0.651	0.642	0.628
27.2	0.8784	0.719	0.712	0.702	0.690

Tab. 5-106. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T9**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
65.0	0.9860	0.398	0.386	0.381	0.363
64.0	0.9831	0.423	0.413	0.407	0.388
62.9	0.9799	0.442	0.429	0.423	0.397
61.9	0.9770	0.464	0.449	0.443	0.417
59.8	0.9708	0.496	0.480	0.473	0.449
56.6	0.9615	0.524	0.508	0.501	0.485
53.5	0.9525	0.550	0.539	0.531	0.515
51.4	0.9463	0.568	0.555	0.547	0.530
48.2	0.9370	0.588	0.578	0.569	0.553
46.1	0.9309	0.598	0.590	0.582	0.564
41.9	0.9186	0.622	0.612	0.603	0.588
37.7	0.9064	0.642	0.632	0.623	0.610
33.5	0.8941	0.661	0.652	0.643	0.625
29.3	0.8819	0.675	0.668	0.659	0.644

Tab. 5-107. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T13**.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
69.1	0.9983	0.410	0.399	0.393	0.378
67.9	0.9945	0.435	0.429	0.423	0.408
66.8	0.9917	0.458	0.449	0.443	0.423
65.7	0.9884	0.485	0.469	0.463	0.446
64.5	0.9851	0.500	0.488	0.481	0.464
64.0	0.9834	0.502	0.493	0.486	0.469

Tab. 5-107. Fortsetzung.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
62.8	0.9801	--	0.511	0.503	--
62.3	0.9785	0.530	0.517	0.510	--
61.7	0.9768	0.529	0.518	0.511	0.493
60.6	0.9735	0.543	0.528	0.521	0.507
58.3	0.9669	0.563	0.550	0.542	0.527
57.8	0.9653	0.563	0.551	0.543	0.527
54.9	0.9570	0.588	0.579	0.570	0.554
53.2	0.9521	0.599	0.588	0.580	0.565
51.5	0.9472	0.612	0.601	0.592	0.576
50.4	0.9439	0.617	0.606	0.597	0.582
48.7	0.9389	0.628	0.617	0.608	0.593
48.2	0.9373	0.631	0.620	0.611	0.597
45.3	0.9290	0.646	0.636	0.627	0.612
44.8	0.9274	0.648	0.638	0.629	0.615
41.4	0.9175	0.663	0.654	0.644	0.631
40.8	0.9158	0.667	0.657	0.648	0.635
38.0	0.9076	0.678	0.668	0.659	0.646
36.3	0.9027	0.686	0.677	0.667	0.655
33.5	0.8944	0.695	0.687	0.677	0.665
28.4	0.8796	0.710	0.703	0.693	0.682

Tab. 5-108. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T43**.

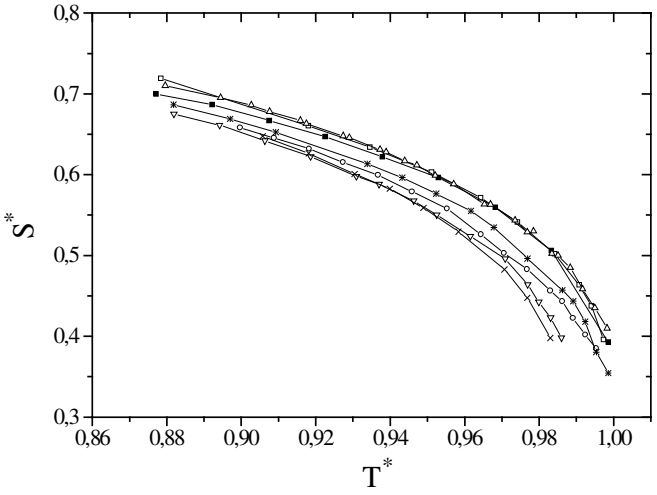
T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
61.9	0.9830	0.398	0.386	0.380	0.368
59.8	0.9768	0.448	0.437	0.431	0.414
57.7	0.9707	0.483	0.469	0.463	0.445
53.5	0.9583	0.529	0.517	0.509	0.491
50.3	0.9489	0.559	0.546	0.539	0.521
47.2	0.9399	0.583	0.569	0.561	0.544
44.0	0.9305	0.601	0.592	0.583	0.565
39.8	0.9181	0.627	0.614	0.606	0.591
35.6	0.9058	0.648	0.637	0.628	0.614

Tab. 5-109. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T45**.

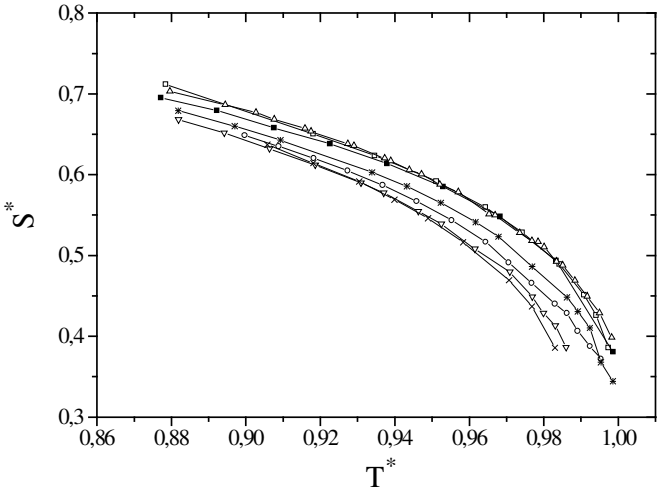
T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
68.2	0.9985	0.354	0.344	0.340	0.324
67.1	0.9953	0.380	0.368	0.363	0.353
66.1	0.9924	0.418	0.410	0.405	0.380
65.0	0.9892	0.443	0.431	0.425	0.409
64.0	0.9863	0.457	0.448	0.442	0.424
60.8	0.9769	0.496	0.486	0.479	0.459
57.7	0.9678	0.535	0.523	0.516	0.496
55.6	0.9617	0.555	0.541	0.534	0.518
52.4	0.9523	0.577	0.565	0.557	0.542
49.3	0.9432	0.600	0.586	0.577	0.566
46.1	0.9339	0.613	0.603	0.595	0.580
37.7	0.9093	0.653	0.643	0.634	0.620
33.5	0.8970	0.669	0.660	0.651	0.638
28.3	0.8818	0.687	0.679	0.670	0.657

Tab. 5-110. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 bei Einlagerung von **T46**.

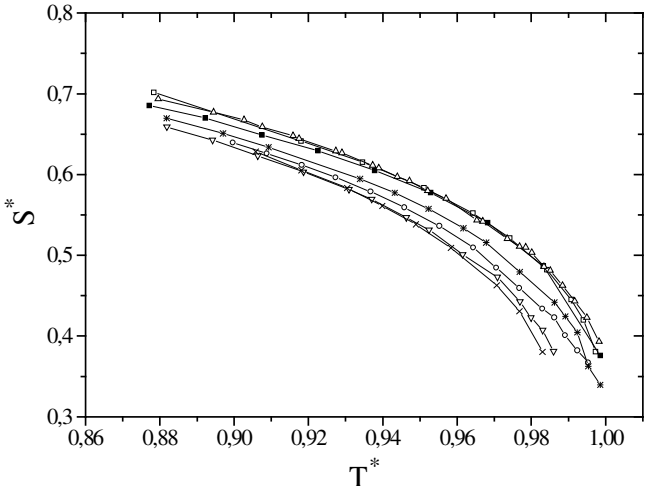
T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
65.0	0.9953	0.385	0.373	0.367	0.350
64.0	0.9924	0.402	0.388	0.382	0.374
62.9	0.9891	0.423	0.407	0.401	0.395
61.9	0.9862	0.443	0.429	0.423	0.410
60.8	0.9829	0.457	0.440	0.434	0.419
58.7	0.9767	0.483	0.466	0.459	0.446
56.6	0.9706	0.503	0.491	0.485	0.471
54.5	0.9644	0.526	0.517	0.510	0.494
51.4	0.9553	0.558	0.544	0.536	0.521
48.2	0.9458	0.579	0.567	0.559	0.543
45.1	0.9367	0.600	0.587	0.579	0.564
41.9	0.9273	0.615	0.605	0.597	0.580
38.8	0.9182	0.632	0.621	0.612	0.597
35.6	0.9087	0.646	0.635	0.626	0.612
32.5	0.8996	0.658	0.649	0.640	0.626



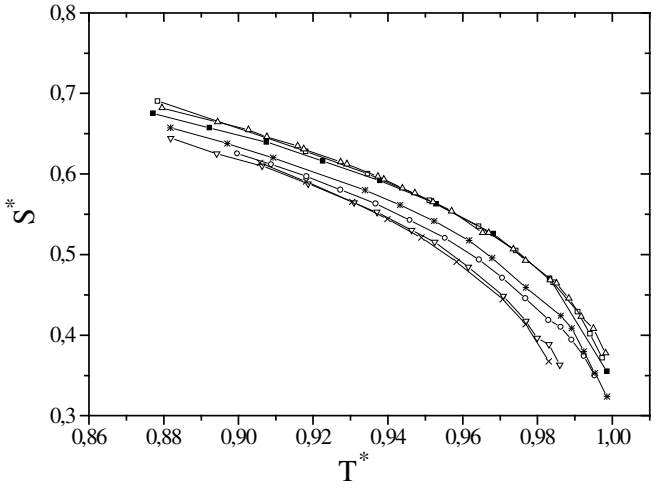
(1)



(2)



(3)



(4)

Abb. 5-82. Vergleich der Ordnungsparameter der Komponenten (1)-(4) des reinen (■) Flüssigkristalls ZLI-1695 mit denen bei Einlagerung von **T2** (□), **T9** (▽), **T13** (△), **T43** (×), **T45** (✳), **T46** (○).

5.5. Bestimmung der Wirtsordnung von ZLI-1695 ohne Dotierstoff

Mit den in Kap. 4.5 angegebenen Verschiebungsdifferenzen $\Delta\sigma^{(i)}$ (i = Komponenten 1 – 4) des ^{13}C-Kerns der Cyanogruppe lassen sich die Ordnungsparameter $S^{*\,(i)}$ der Komponenten 1 – 4 berechnen. Da für Flüssigkristallmoleküle keine Abweichung von der Rotationssymmetrie berücksichtigt werden muß, d.h. $D^* = 0$ gilt, und der Abschirmungstensor des ^{13}C-Kerns der Cyanogruppe axialsymmetrisch ist [49] ergibt sich folgender Zusammenhang

$$\frac{\Delta\sigma^{(i)}}{k\,\sigma_{33}^{+\,(i)}} = \left(\frac{3}{2}\cos^2\beta^{(i)} - \frac{1}{2}\right) S^{*\,(i)}. \tag{5-4}$$

Durch Einsetzen von k = -1/2 und $\sigma_{33}^{+\,(i)}$ = -210 ppm in Gl. 5-4 resultiert

$$S^{*(i)} = \frac{\Delta\sigma^{(i)}}{105\,\text{ppm}\left(\frac{3}{2}\cos^2\beta^{(i)} - \frac{1}{2}\right)}. \tag{5-5}$$

$\beta^{(i)}$ ist der Winkel zwischen der x_3^*-Achse (= Moleküllängsachse) und der x_3^+-Achse des Abschirmungstensors, die in Richtung der CN-Bindung liegt. Tab. 5-111 enthält die Winkel $\beta^{(i)}$ [59] und daraus folgenden Ordnungsparameter $S^{*\,(i)}$ für die Komponenten 1 – 4 der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

Tab. 5-111. $\beta^{(i)}$ und $S^{*\,(i)}$ für die Komponenten 1 – 4 von ZLI-1695.

Komponente	$\beta^{(i)}$	$S^{*\,(i)}$
1	14.5°	$S^{*\,(i)} = \frac{\Delta\sigma^{(i)}}{95.1\,\text{ppm}}$
2	15.0°	$S^{*\,(i)} = \frac{\Delta\sigma^{(i)}}{94.5\,\text{ppm}}$
3	14.0°	$S^{*\,(i)} = \frac{\Delta\sigma^{(i)}}{95.8\,\text{ppm}}$
4	15.0°	$S^{*\,(i)} = \frac{\Delta\sigma^{(i)}}{94.5\,\text{ppm}}$

Die Tab. 5-112 und die Abb. 5-83 enthalten die Ordnungsparameter S^* für die Komponenten (1)-(4) der flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695 (s. Kap. 3.3).

Tab. 5-112. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten (1)-(4) der reinen flüssigkristallinen Mischung ZLI-1695.

T/ °C	T^*	S^* (1)	S^* (2)	S^* (3)	S^* (4)
72.4	0.9986	0.393	0.381	0.376	0.355
67.1	0.9832	0.506	0.494	0.487	0.470
61.9	0.9682	0.560	0.548	0.541	0.526
56.6	0.9529	0.597	0.586	0.577	0.563
51.4	0.9379	0.622	0.614	0.605	0.592
46.1	0.9225	0.647	0.639	0.630	0.616
40.9	0.9075	0.667	0.658	0.649	0.640
35.6	0.8922	0.687	0.679	0.670	0.658
30.4	0.8772	0.700	0.695	0.686	0.675

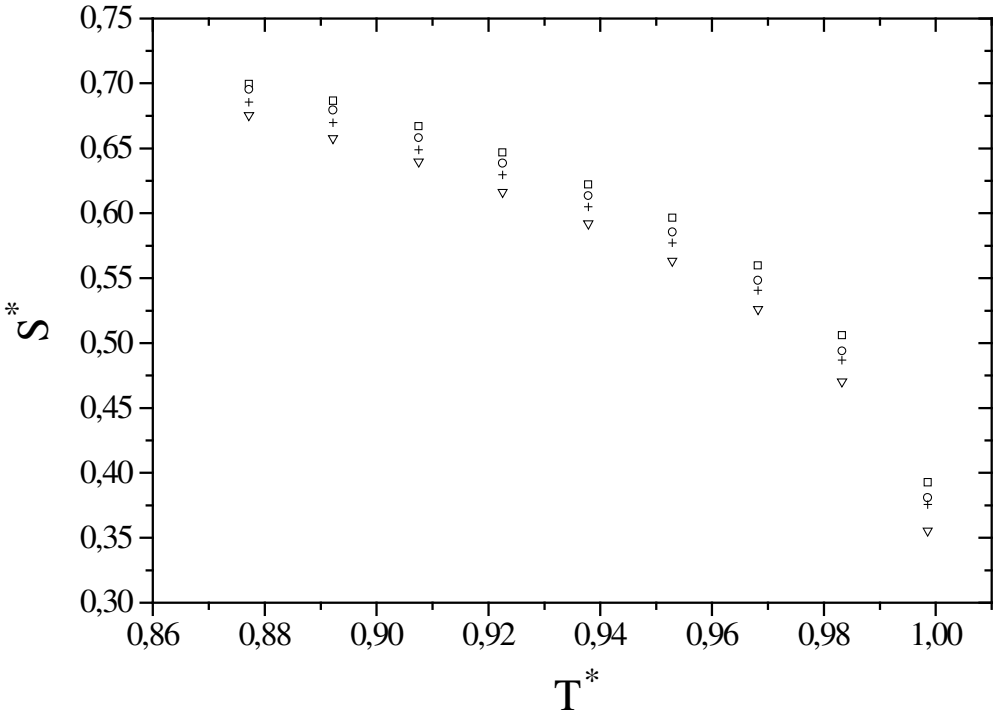


Abb. 5-83. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters S^* der Komponenten □/ (1), ○/ (2), +/ (3) und ▽/ (4) des reinen Flüssigkristalls ZLI-1695.

6. Diskussion

6.1. Steroide

Vergleicht man die ^{2}H-NMR-Spektren (Abb. 6-1) der untersuchten Steroide, so stellt man fest, daß es stets zwei Signalgruppen, nämlich mit großer und kleiner Aufspaltung, gibt. Die großen Aufspaltungen werden den axialen C-D-Bindungen und der C-D-Bindung in 10-Position zugeordnet, während die kleinen Aufspaltungen den equatorialen C-D-Bindungen und der C-D-Bindung in 4-Position zugeordnet werden. Die großen Aufspaltungen haben im Gegensatz zu den kleinen immer ein positives Vorzeichen. Die Verbindungen **K1**, **K2** und **K7** zeigen das gleiche Aufspaltungsmuster und das gleiche Vorzeichenmuster. Bezüglich der Übereinstimmungen im Aufspaltungsmuster und im Vorzeichenmuster bilden die Verbindungen **K3**, **K4**, **K5** und **K6** eine zweite Gruppe.

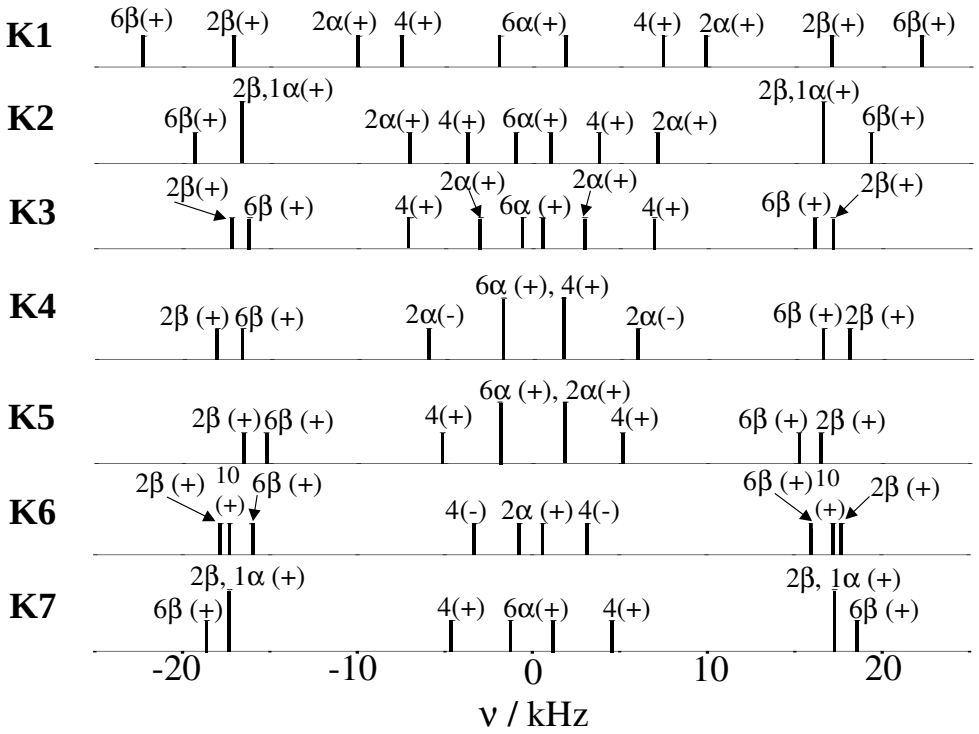


Abb. 6-1. Schematische Darstellung der ^{2}H-NMR-Spektren von **K1** – **K7** bei Raumtemperatur in ZLI-1695. Die Höhe der Linien ist proportional zu den Intensitäten. Über Selektivdeuterierung sind lediglich die C-D-Bindungen 6β, 1α, 2α und 6α von **K2** und die C-D-Bindung 1α von **K7** zugeordnet. In der Abbildung sind nur die C-D-Bindungen im A- und im B-Ring, die zur Auswertung verwendet wurden, berücksichtigt.

K9 wurde in den Spektrenvergleich nicht mit einbezogen, da diese Verbindung aufgrund des andersartigen B-Rings eine Sonderstellung einnimmt und daher nicht mit den anderen Verbindungen verglichen werden kann. Für **K9** liegt folgende Zuordnung vor: $2\beta = 6\alpha > 6\beta > 4 > 2\alpha$.

Tab. 6-1 zeigt im Überblick die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors und die Ordnungsparameter für die erhaltenen Zuordnungen und Vorzeichenkombinationen von **K1** - **K7** und **K9**. Die Transformation vom molekülfesten KOS (Koordinatenursprung im C-Atom der CO-Gruppe, die positive z-Achse läuft parallel zur O-C-Bindung, die y-Achse liegt in der Ebene O=C-C(4) des En-On-Chromophors und weist in Richtung des C4-Atoms) auf das Hauptachsensystem des Ordnungstensors ist durch die Eulerschen Winkel gegeben.

Tab. 6-1. Überblick für die erhaltenen Zuordnungen und Vorzeichenkombinationen von **K1** - **K7** und **K9**. Die Eulerschen Winkel α, β und γ bzw. die Ordnungsparameter S^* und D^* sind jeweils für die niedrigste gemessene Temperatur angegeben.

	Zuordnung	Vorzeichen	α	β	γ	S^*	D^*
K1	$6\beta > 2\beta > 2\alpha > 4 > 6\alpha$	+++++	173.0°	22.2°	177.1°	0.559	0.112
K2	$6\beta > 2\beta = 1\alpha > 2\alpha > 4 > 6\alpha$	++++++	142.0°	15.4°	239.6°	0.455	0.096
K3	$2\beta > 6\beta > 4 > 2\alpha > 6\alpha$	+++++	167.6°	17.7°	169.1°	0.491	0.059
K4	$2\beta > 6\beta > 2\alpha > 6\alpha = 4$	++-++	117.1°	33.3°	243.5°	0.345	0.159
K5	$2\beta > 6\beta > 4 > 6\alpha > 2\alpha$	+++++	201.5°	31.8°	126.7°	0.367	0.168
	$6\beta > 2\beta > 4 > 6\alpha > 2\alpha$	+++++	185.8°	25.6°	150.4°	0.366	0.130
K6	$2\beta > 10 > 6\beta > 4 > 2\alpha$	+++-+	218.4°	17.1°	128.4°	0.319	0.147
K7	$6\beta > 2\beta = 1\alpha > 4 > 6\alpha$	+++++	166.4°	27.5°	158.4°	0.377	0.228
K9	$2\beta = 6\alpha > 6\beta > 4 > 2\alpha$	++++-	78.8°	10.2°	225.0°	0.489	0.072

Bei den untersuchten Steroiden findet man eine nahezu identische Achsenlage für die angegebenen Zuordnungen (s. Tab. 6-1). In Tab. 6-2 sind die jeweiligen Winkel zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung angegeben. Die Hauptachsen des Ordnungstensors zeigen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, die in einigen Fällen sogar vernachlässigt wird.

Tab. 6-2. Winkel zwischen der x_3^*-Achse und der Carbonyl-Bindungsrichtung von **K1**-**K7** und **K9**. Für K5 sind zwei Winkel genannt, da zwischen diesen beiden Zuordnungen nicht mehr mit den in Kap.2 beschriebenen Kriterien unterschieden werden kann.

Verbindung	$\angle x_3^*$ / CO
K1	15°
K2	21°
K3	18°
K4	32°
K5	24°/ 31°
K6	20°
K7	26°
K9	9°

Abb. 6-2 zeigt im Vergleich die für die angegebenen Zuordnungen (s. Tab. 5-1) erhaltenen Ordnungsparameter. Die bezüglich der Übereinstimmungen im Aufspaltungsmuster und im Vorzeichenmuster vorgenommene Einteilung der Verbindungen findet keine Entsprechung bezogen auf einen Vergleich der Hauptachsensysteme und der Ordnungsparameter.

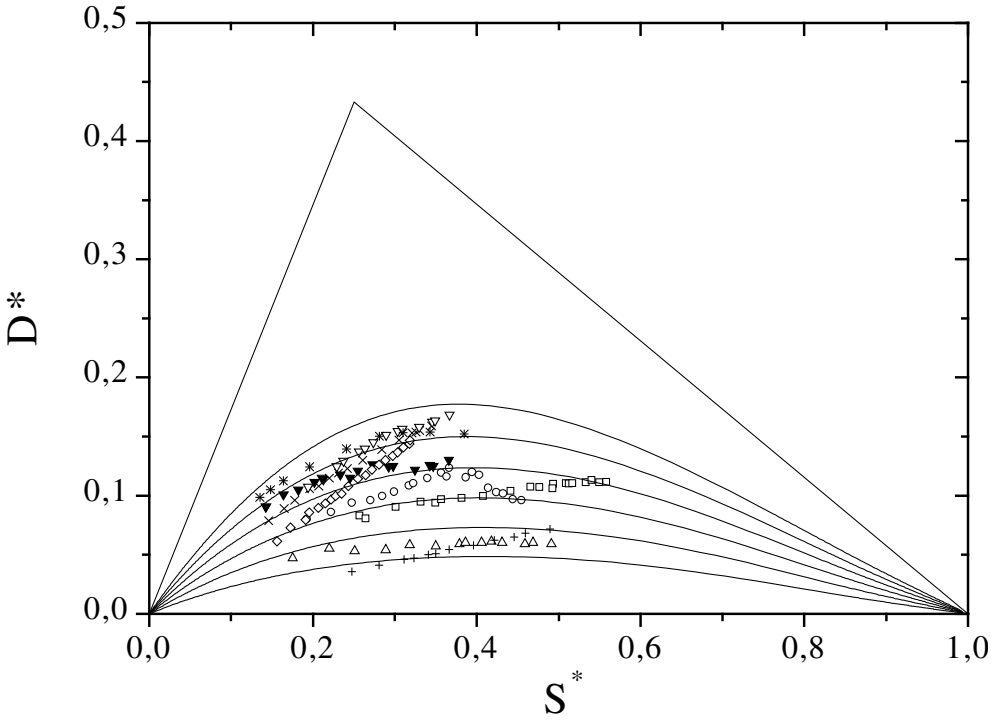


Abb. 6-2. Ordnungsparameter von **K1** (□), **K2** (○), **K3** (△), **K4** (×), **K5** (▼), **K5** (▽), **K6** (◇), **K7** (✳) und **K9** (+) in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 \text{ und } 0.70)$. Für **K5** sind zwei Sätze von Ordnungsparametern angegeben, da zwischen diesen beiden Zuordnungen nicht mehr mit den in Kap.2 beschriebenen Kriterien unterschieden werden kann.

6.2. Binaphthyle

Vergleicht man die Zuordnungen der Quadrupolaufspaltungen zu den C-D-Bindungen und die Vorzeichen der Quadrupolaufspaltungen (Abb. 6-3) der verbrückten und unverbrückten Binaphthyle, so lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten erkennen.

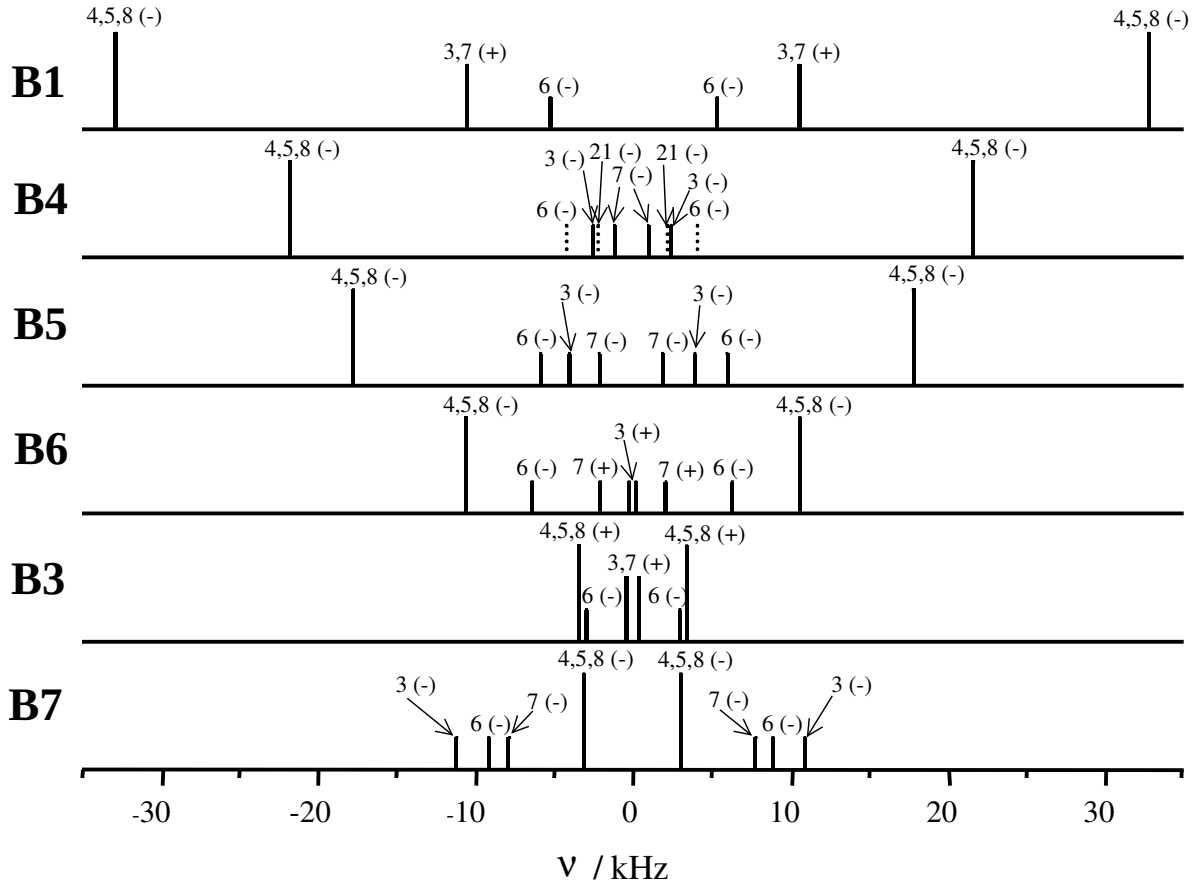


Abb. 6-3. Schematische Darstellung der ^{2}H-NMR-Spektren von **B1** und **B3** – **B7** bei Raumtemperatur in ZLI-1695. Die Höhe der Linien ist proportional zu den Intensitäten; die gestrichelt dargestellten Quadrupolaufspaltungen sind über selektiv deuterierte Verbindungen zugeordnet. Die Nomenklatur der einzelnen Positionen und der entsprechenden Symmetrieäquivalenten kann Kap. 3.2.2 entnommen werden.

Durch die stärkere Verzerrung der Naphthylebenen bei den verbrückten Binaphthylen sind die C-D-Bindungen der Positionen 3, 6 und 7 im Gegensatz zu den Positionen 4, 5 und 8 nicht mehr kollinear, wodurch 3, 6 und 7 unterschiedliche Signale bzw. 4, 5 und 8 das gleiche Signal liefern. Dagegen bleibt die Kollinearität der C-D-Bindungen 3 und 7 aufgrund der geringeren Deformation der Naphthylringe im Falle der unverbrückten Binaphthyle erhalten,

d.h. diese können einem Signal zugeordnet werden. Wären die Naphthylringe nicht deformiert, so würden die Positionen 3, 6 und 7 ebenso wie 4, 5 und 8 das gleiche Signal erzeugen. Die Zuordnung von **B4** kann aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren von **B4** und **B5** auf **B5** übertragen werden. Vergleicht man die Spektren der verbrückte Binaphthyle, so folgt qualitativ, daß bei **B4** – **B6** die Orientierungsachse ungefähr entlang der Naphthyl-Naphthyl-Bindung liegen muß, während sie bei **B7** in die Richtung der C_2-Achse gekippt sein muß. Diese qualitative Schlußfolgerung wird durch die Berechnung des Ordnungstensors bestätigt. Die Spektren von **B1** und **B3** stellen Mittelwerte über die aus der LAM-Bewegung resultierenden Konformationen (s. Abb. 6-4) dar. Bezüglich dieser Mittelung wären 2 Fälle denkbar. Im ersten Fall wird angenommen, daß die LAM-Bewegung schnell erfolgt im Vergleich zur Ausbildung der Ordnungsstrukturen. Die Lösungsmittelmoleküle folgen der schnellen Bewegung der Gastmoleküle, wodurch lösungsmittelstabilisierte Konformere entstehen. Aus Gl. 2-39 folgt dann Gl. 6-1

$$Q^{(q)} = \left\langle \left(b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) \right\rangle g_{1133} + \left\langle \left(b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) \right\rangle g_{2233} + 2 \left\langle b_1^{(q)} b_2^{(q)} \right\rangle g_{1233} + \left\langle b_3^{(q)} \right\rangle . \qquad (6\text{-}1)$$

Führt man eine Auswertung unter Berücksichtigung dieser Mittelung über eine diskrete Anzahl an Ausgangsgeometrien zwischen $\varphi = 50°$ und $\varphi = 130°$ (s. Abb. 6-4) durch, so erhält man widersprüchliche Ergebnisse. Dies läßt vermuten, daß bezüglich der Mittelung Fall 2 berücksichtigt werden muß. Dabei wird angenommen, daß die LAM-Bewegung langsam in Bezug auf das Zeitfenster, in dem sich die Ordnungsstrukturen ausbilden, ist. Aus Gl. 2-39 folgt dann Gl. 6-2

$$Q^{(q)} = \left\langle \left(b_1^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{1133} + \left(b_2^{(q)2} - b_3^{(q)2} \right) g_{2233} + 2 b_1^{(q)} b_2^{(q)} g_{1233} + b_3^{(q)} \right\rangle . \qquad (6\text{-}2)$$

Ein solches Modell würde die Berechnung der Orientierungsverteilungskoeffizienten, z.B. mit dem Oberflächenmodell nach Nordio [21-27], voraussetzen, da die $b_i^{(q)}, i = 1-3$ ebenfalls Unbekannte in dem Gleichungssystem sind.

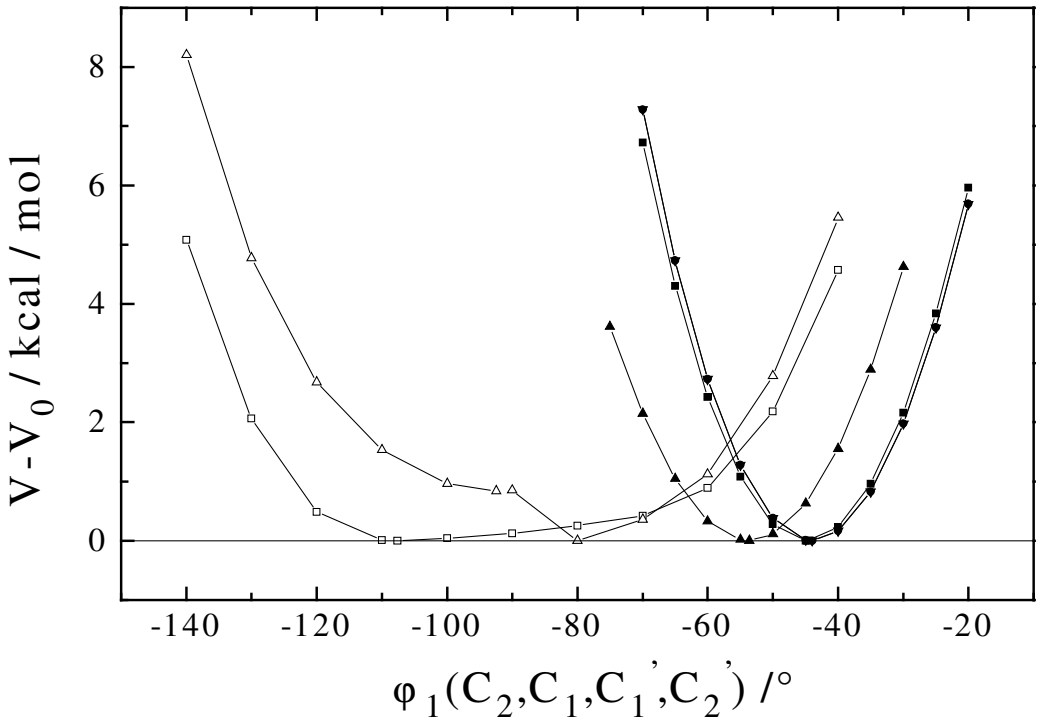


Abb. 5-4. Potentialkurven $V\text{-}V_0$ für **B1** (□), **B3** (△), **B4** (■), **B5** (●), **B6** (▲) und **B7** (▼) berechnet mit AM1 von E. Dorr [73].

Sowohl bei den verbrückten als auch bei den unverbrückten Binaphthyle besteht das Problem, daß die Strukturen in Lösung nicht bekannt sind. Daher müssen diese aus einer RSA-Analyse bzw. aus einer AM1-Rechnung übertragen werden; ein Überblick über die so erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 6-3. Die Lage der Hauptachsen des Ordnungstensors, deren Temperaturabhängigkeit in dem Bereich zwischen 25°C und 70°C kleiner 2° ist, ist schematisch in den Abb. 6-5 und 6-6 dargestellt. Die S^*- und D^*-Werte der einzelnen Zuordnungen können Kap. 5.2. entnommen werden. Bei **B4** und **B5** stimmen die S^*-Werte aus den Auswertungen mit den beiden Geometrien auf 1-2% überein, die D^*-Werte auf 15-20%. Dagegen unterscheiden sich bei **B3** die mit den beiden Geometrien erhaltenen Ordnungsparameter deutlich (Abb. 6-7).

Tab. 6-3. Überblick über die vorliegenden Geometrien und deren Lösungen bzw. über die Änderung von Strukturparametern bei der Auswertung.

	Auswertung (^{2}H) mit RSA	Auswertung (^{2}H) mit AM1	φ (C_2, C_1, $C_{1'}$,$C_{2'}$)/° (RSA)	φ (C_2, C_1, $C_{1'}$,$C_{2'}$)/° (AM1)	φ/° geändert
B1	keine Lösungen im Ordnungsdreieck für beide RSA-Geometrien (R, R/S)	Lösung vorhanden (x_3^* in Richtung Aryl-Aryl, x_1^*;C_2)	-76.7 / -88.3	-107.6	keine Änderung von φ
B3	Lösung vorhanden (x_2^* in Richtung Aryl-Aryl, x_3^*;C_2)	Lösung vorhanden (x_3^* senkrecht Aryl-Aryl, x_1^*;C_2)	-74.6 / -73.1 (zwei Moleküle in der Elementarzelle)	-92.4	keine Änderung von φ
B4	Lösung vorhanden (x_3^* in Richtung Aryl-Aryl, x_2^*;C_2)	Lösung vorhanden (x_3^* in Richtung Aryl-Aryl, x_2^*;C_2)	-49.8	-44.8	keine Änderung von φ (Bindungsvektoren 3 und 7 um 1.4° bzw. 3.5° geändert)
B5	Lösung vorhanden (x_3^* in Richtung Aryl-Aryl, x_2^*;C_2)	Lösung vorhanden (x_3^* in Richtung Aryl-Aryl, x_2^*;C_2)	-48.8	-44.0	-46.0 bzw.-41.2
B6	widersprüchliche Lösungen	Lösung vorhanden (x_3^* in Richtung Aryl-Aryl, x_2^*;C_2)	-58.8	-53.6	-63.4
B7	keine Lösungen im Ordnungsdreieck	Lösung vorhanden (x_2^* in Richtung Aryl-Aryl, x_3^*;C_2)	-45.8	-44.0	-45.8

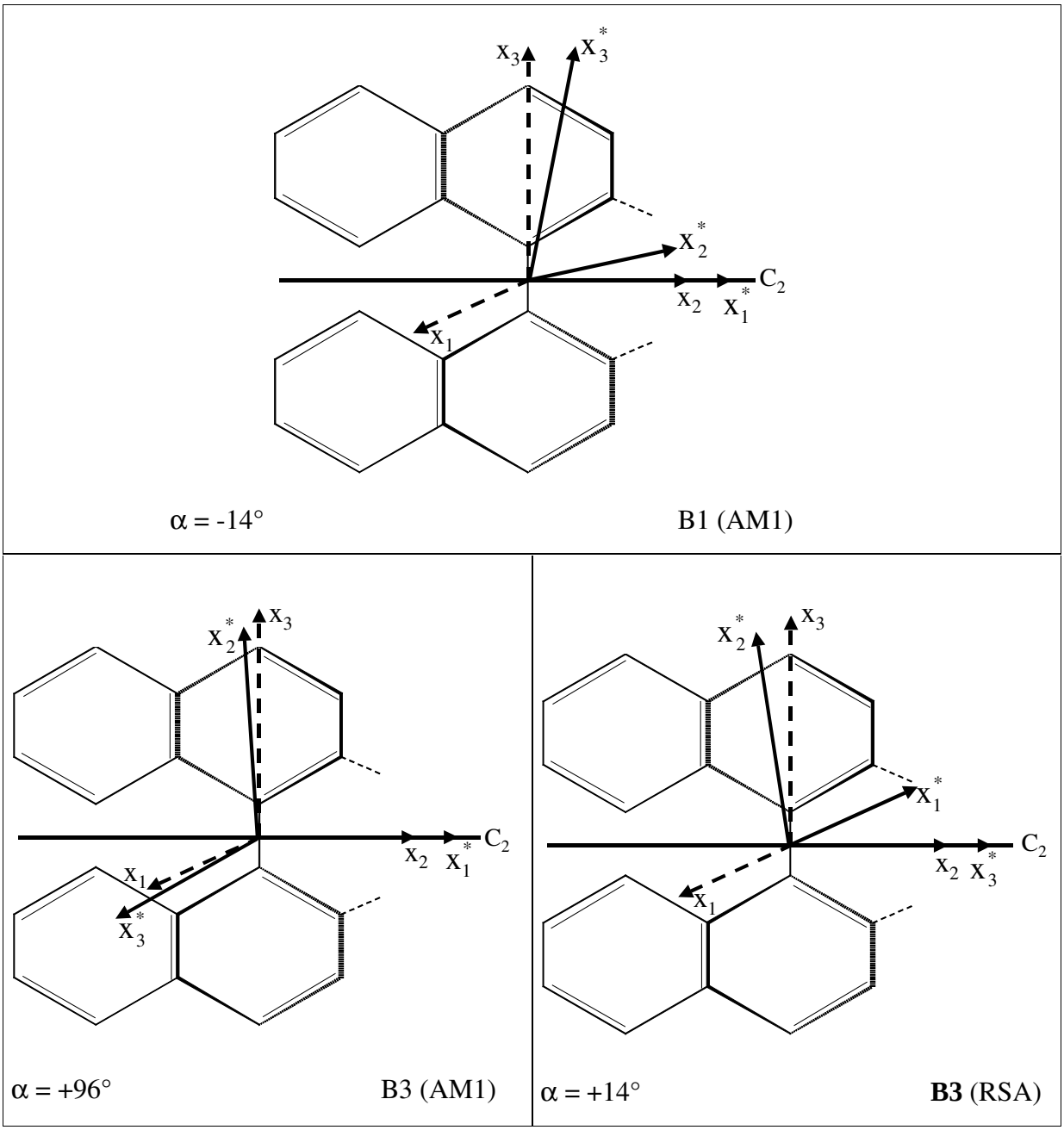


Abb. 6-5. Schematische Darstellung der Lage der Hauptachsensysteme des Ordnungstensors der unverbrückten Binaphthyle in Bezug auf das Binaphthyl-Grundgerüst. α bezeichnet den Drehwinkel der Hauptachsen des Ordnungstensors gegenüber dem molekülfesten KOS.

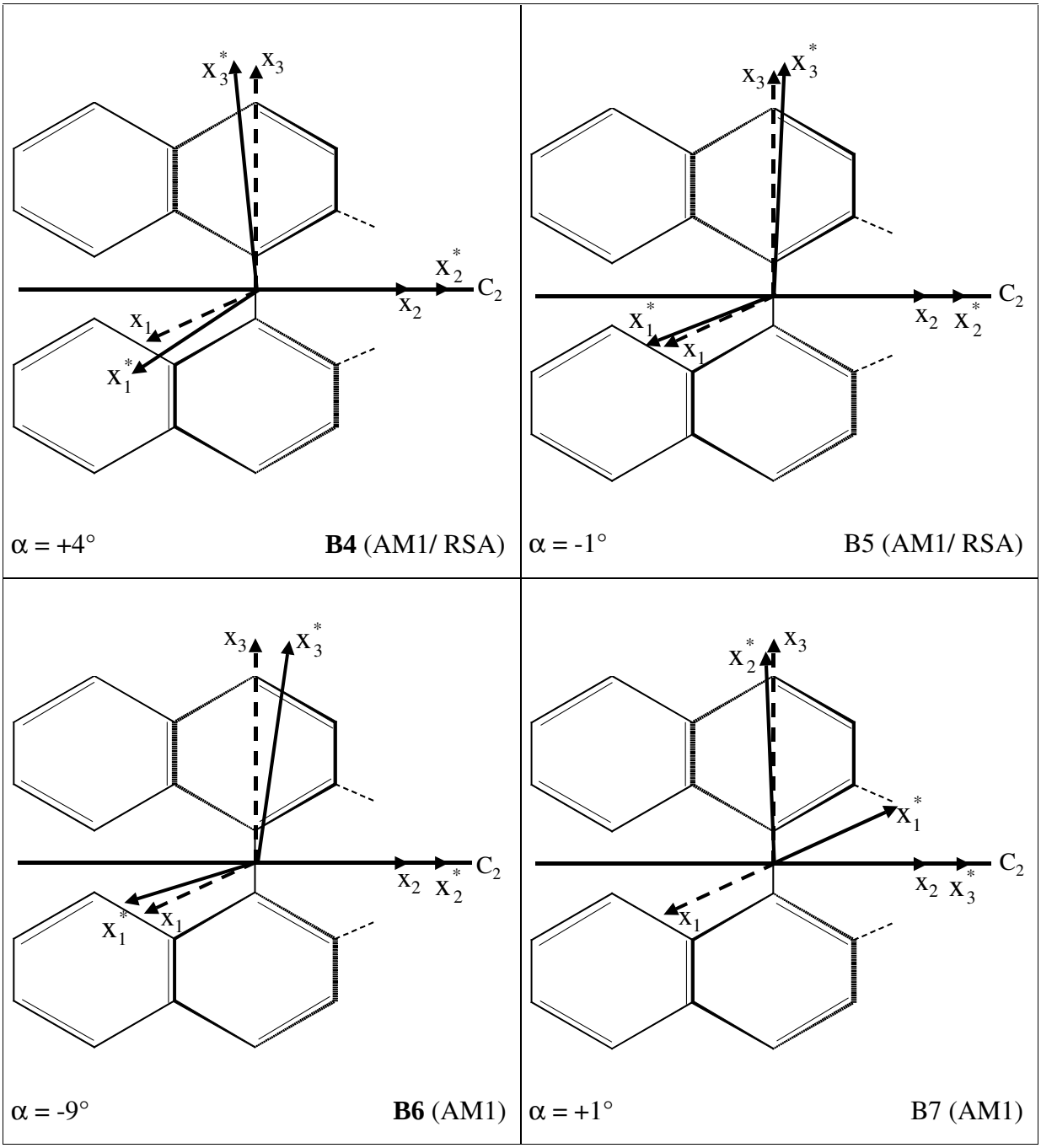


Abb. 6-6. Schematische Darstellung der Lage der Hauptachsensysteme des Ordnungstensors der verbrückten Binaphthyle in Bezug auf das Binaphthyl-Grundgerüst. α bezeichnet den Drehwinkel der Hauptachsen des Ordnungstensors gegenüber dem molekülfesten KOS.

Tab. 6-4 zeigt im Überblick die erhaltenen Zuordnungen und Vorzeichenkombinationen von **B1** und **B3** - **B7**.

Tab. 6-4. Überblick für die erhaltenen Zuordnungen und Vorzeichenkombinationen von **B1, B3** - **B7**. Der Eulersche Winkel α bzw. die Ordnungsparameter S^* und D^* sind jeweils für die niedrigste gemessene Temperatur angegeben. Bei **B3** ist das RSA- und das AM1-Ergebnis angegeben.

	Zuordnung	Vorzeichen	α	S^*	D^*
B1	4,5,8 > 3,7 > 6	**- + -**	-14°	0.511	0.135
B3	4,5,8 > 6 > 3,7	**+ - +**	+96°	0.350	0.141
		- - +	+14°	0.085	0.124
B4	4,5,8 > 6 > 3 > 21 > 7	**- - - - -**	+4°	0.314	0.254
B5	4,5,8 > 6 > 3 > 7	**- - - -**	-1°	0.266	0.277
B6	4,5,8 > 6 > 7 > 3	**- - ++**	-9°	0.179	0.299
B7	3 > 6 > 7 > 4,5,8	**- - - -**	+1°	0.312	0.228

B7 nimmt im Vergleich zu **B4**, **B5** und **B6** eine Sonderstellung ein, da die Orientierungsachse (x_3^*) von der Richtung der Naphthyl-Naphthyl-Bindung in die Richtung der C_2-Achse gekippt ist. Da sich die Abweichung von der Rotationssymmetrie und somit D^* auf die Orientierungsachse beziehen, muß für **B7** D^* im Hinblick auf eine andere ausgezeichnete Achse im Molekül interpretiert werden. Alle Binaphthylverbindungen haben D^*-Werte in nicht vernachlässigbarer Größenordnung wie Abb. 6-7 zeigt.

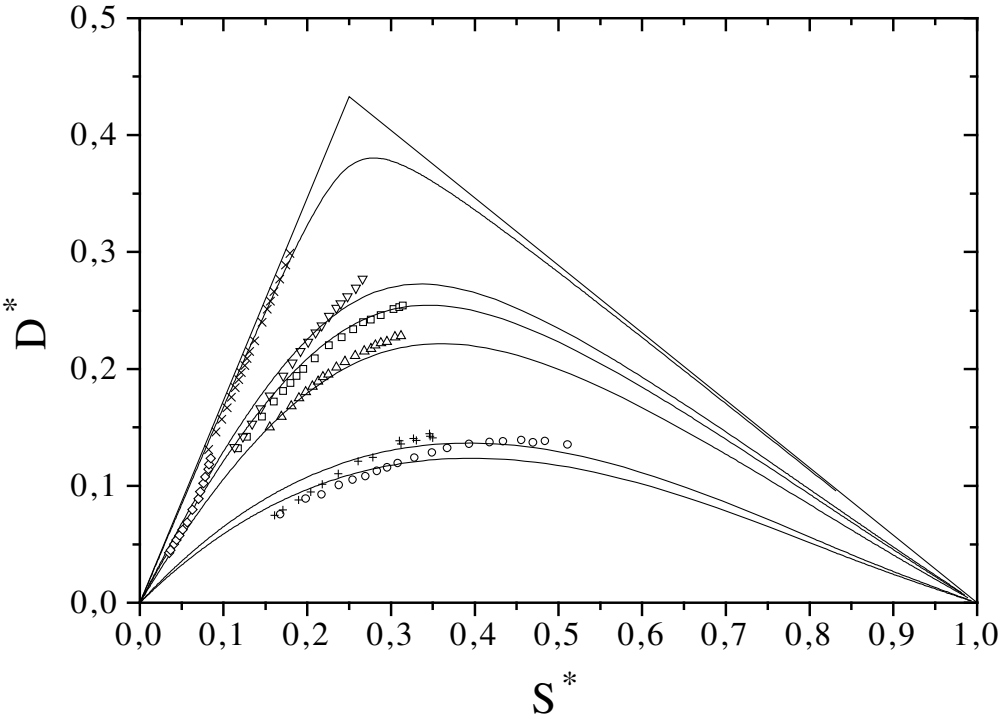


Abb. 6-7. Ordnungsparameter von **B1** (○), **B3** (+, AM1; ◇, RSA), **B4** (□), **B5** (▽), **B6** (×) und **B7** (△) in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.50, 0.55, 0.85, 0.95, 1.0 \text{ und } 1.2)$.

Die erhaltenen Ergebnisse werden, wie bereits in Kap. 1 beschrieben, zur Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors [61] und des Absorptionstensors [73] verwendet. Bezüglich der chiralen Induktion bei den Binaphthylverbindungen werden qualitativ 4 Faktoren diskutiert, die die HTP beeinflussen: die Größe des Diederwinkels, die Orientierungsachse, die Ebene, die von den Substituenten am Brückenatom aufgespannt wird und die LAM-Bewegung. Der Einfluß der Orientierungsachse kann über die Koordinaten des Chiralitätswechselwirkungstensors quantifiziert werden. Betrachtet man die W_{ii}^*, so stellt man für die verbrückten Binaphthyle fest, daß der Hauptbeitrag zur HTP von der Tensorkoordinate, die zu der Achse parallel zur C_2-Achse (= Winkelhalbierende des Diederwinkels) gehört, verursacht wird [17].

6.3. TADDOLe

Im Gegensatz zu den Binaphthylen sind im Falle der TADDOLe nur für **T2** ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Ergebnisse vorhanden; in allen anderen Fällen sind nur ^{2}H-NMR- oder ^{13}C-NMR-Ergebnisse verfügbar. Die zur Berechnung des Ordnungstensors verfügbaren Geometriedaten aus RSA's erfüllen in vielen Fällen nur schlecht die C_2-Symmetrie, was ein Widerspruch zu den in Lösung gemessenen Spektren darstellt. Für die Verbindungen **T2**, **T3**, **T9**, **T13** und **T43** können nur Ordnungsparameter unter der Annahme eines festgelegten Hauptachsensystem des Ordnungstensors bestimmt werden. Bei **T4**, **T45** und **T46** kann das Hauptachsensystem, in dem eine Achse aufgrund der Symmetrie festgelegt ist, mitbestimmt werden. Im Fall von **T2**, **T3** und **T43** erhält man eine identische Lage der Hauptachsen: die x_3^*-Achse liegt parallel zu der Bindung zwischen den beiden chiralen Zentren, während die x_1^*-Achse parallel zur C_2-Achse liegt. Die Lage der Hauptachsen von **T9** und **T13** hängt davon ab, welche Geometrie zur Berechnung des Ordnungstensors verwendet wird. Bei den Verbindungen **T4** und **T46** findet man eine identische Lage der Orientierungsachse (45° zu der Bindung zwischen den beiden chiralen Zentren), wobei für **T4** gefunden wird, daß die x_2^*-Achse parallel zur C_2-Achse liegt, während bei **T46** die x_1^*-Achse parallel zur C_2-Achse ist. **T45** stellt im Vergleich der Hauptachsensysteme und der Ordnungsparameter ein Sonderfall dar (s. Kap. 5.4.5). Vergleicht man die Ordnungsparameter (Tab. 6-8), so stellt man fest, **T13** sehr hohe S^*-Werte besitzt. Ansonsten findet man eher kleine S^*- und D^*-Werte. Aufgrund der genannten Probleme sind die Hauptachsensysteme und die Ordnungsparameter mit größeren Fehlern behaftet als bei den Verbindungen der anderen untersuchten Substanzklassen. Weiterhin bleiben Untersuchungen zum Einfluß der Flexibilität auf die Ordnungstensoren offen.

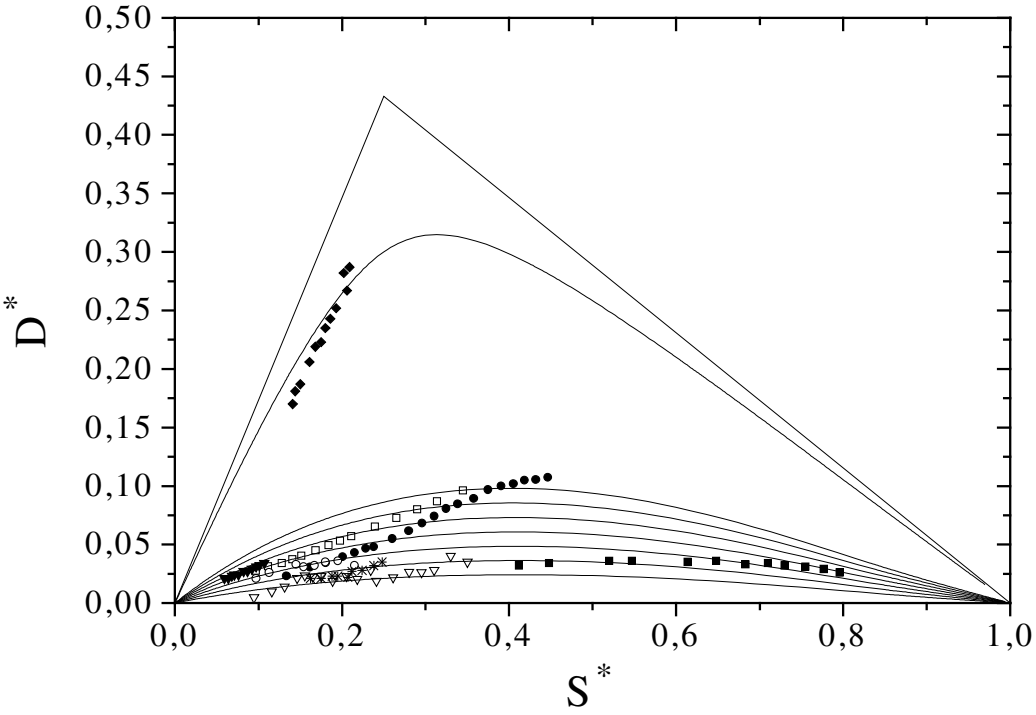


Abb. 6-8. Ordnungsparameter von **T2** (□), **T3** (●), **T4** (▽), **T9** (✳), **T13** (■), **T43** (○), **T45** (◆) und **T46** (▼) in ZLI-1695 im Ordnungsdreieck. Die Abbildung enthält $D^* = f(S^*, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 \text{ und } 1.1)$.

7. Zusammenfassung

Für die 3 untersuchten Substanzklassen: **Steroide**, **Binaphthyle** und **TADDOLe** wurden temperaturabhängige Ordnungsparameter (Übersicht, s. Kap. 6) ermittelt, die zur Berechnung der Diagonalelemente des UV-Absorptionstensors (Übergangsmomenttensor), des Tensors des Circulardichroismus und des Chiralitätswechselwirkungstensors im Hauptachsensystem des Ordnungstensors verwendet werden können (s. Abb. 7-1). Die Ordnungsparameter wurden im wesentlichen über die ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Für die Substanzklasse der Steroide kann die Verbindung **K2** als Modellverbindung betrachtet werden, für die Substanzklasse der Binaphthyle die Verbindung **B4**, wobei für diese Verbindungen die Analyse besonders detailliert in Kap. 5 dargestellt wurde. Diese beiden Verbindungen können deshalb als Modellverbindungen betrachtet werden, da die Anzahl der Aufspaltungen, die eindeutig bestimmten C-D-Bindungen zugeordnet werden können größer ist als die der übrigen Verbindungen dieser Substanzklassen. Die noch möglichen Zuordnungen und Vorzeichenkombinationen werden alle berechnet. Aus der erhaltenen Zuordnungsmenge werden mittels verschiedener Kriterien möglichst wenige Zuordnungen, im Idealfall eine Zuordnung, selektiert. Die Ausschlußkriterien (s. Kap. 2) können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Zuordnungen liegen außerhalb des Ordnungsdreiecks
- schlechte Rückrechnung der Aufspaltungen in einem überbestimmten System
- Vorzeichenkombinationen ($2^{a}/2$ Zuordnungen sind nur möglich) in Verbindung mit der Lage der Orientierungsachse zu einer ausgezeichneten Molekülachse
- Lage der Ordnungsparameter im Ordnungsdreieck und Verlauf der D^{*}-Werte in Abhängigkeit von den S^{*}-Werten
- Konsistenzprüfung mit den ^{13}C-NMR-Ergebnissen.

Die Güte der Ergebnisse wird entscheidend durch die zur Verfügung stehenden Strukturdaten beeinflußt. Dabei spielt das Problem, daß in unseren Fällen nur Strukturdaten für den Festkörper bzw. für die Gasphase zur Verfügung standen, eine besondere Rolle. In Lösung liegt eine andere Struktur vor, so daß die Strukturen aus der Gasphase oder dem Festkörper nur mehr oder minder gut übertragen werden können.

Durch die Einführung der ^{13}C-NMR-Spektroskopie als zusätzliche Methode wurde es möglich auch die Wirtsordnungen der untersuchten Systeme zu bestimmen. Diese ist hauptsächlich von Bedeutung im Rahmen der Untersuchung der HTP und der Bestimmung des Chiralitätswechselwirkungstensors.

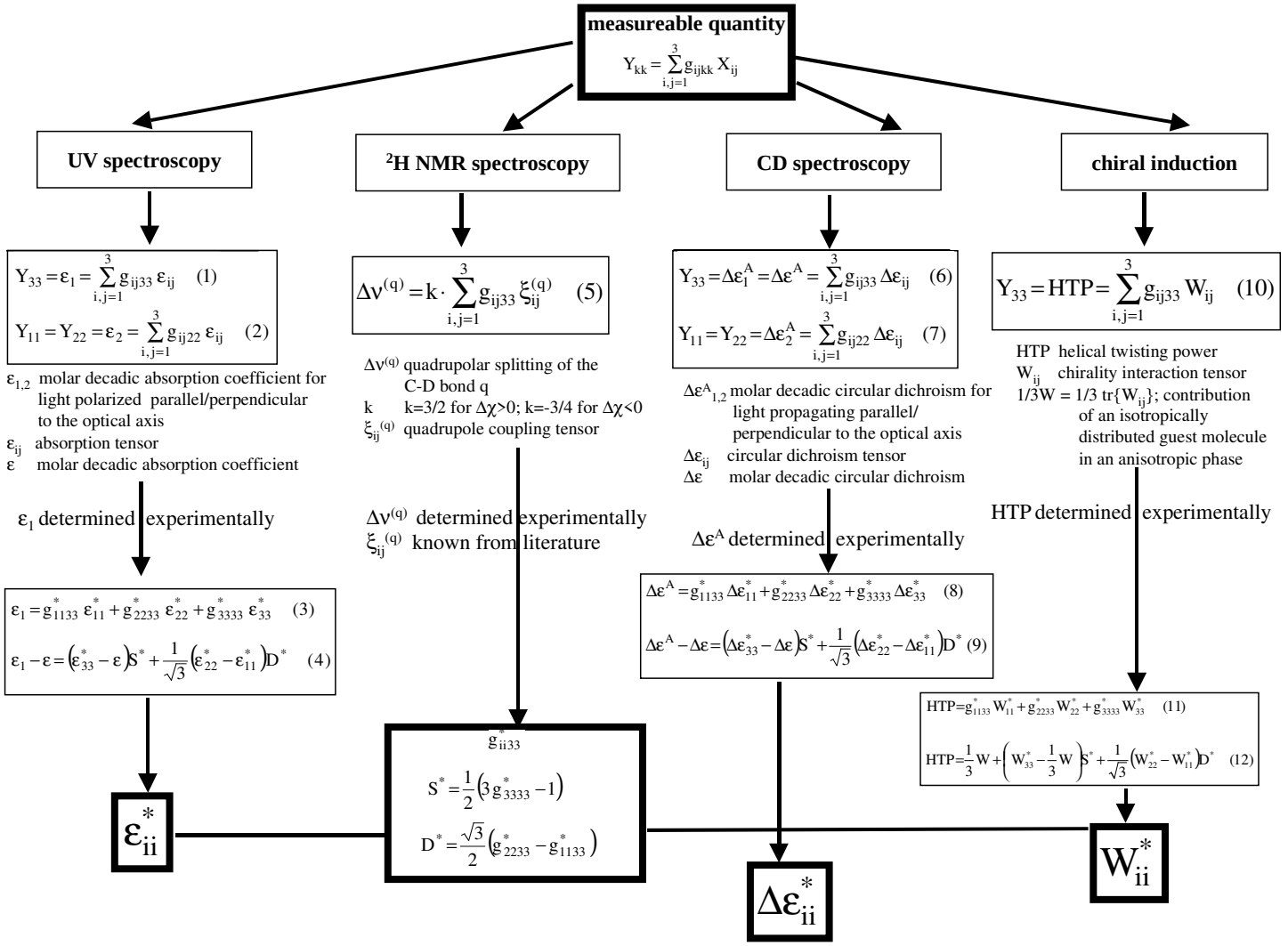


Abb. 7-1. Schematische Übersicht zur Verwendung der Ordnungsparameter zur Berechnung der molekularen Tensoren X^*_{ii}.

8. Literatur

[1] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. 13a (1958) 564.

[2] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. 14a (1959) 882.

[3] W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch. 15a (1960) 287.

[4] A. Saupe, W. Maier, Z. Naturforsch. 16a (1961) 816.

[5] G.R. Luckhurst, C. Zanoni, P.L. Nordio, U. Segre, Mol. Phys. 30(5) (1975) 1345.

[6] R. Alben, J.R. McColl, C.S. Shih, Solid St. Commun., **11** (1972) 1081.

[7] P.J. Collings, S.I. Goss, J.R. McColl, Phys. Rev. A 11(2) (1975) 684.

[8] P.J. Collings, T.J. McKee, J.R. McColl, J. Chem. Phys. 65(9) (1976) 3520.

[9] P.J. Collings, J.R. McColl, Solid State Comm. 28 (1978) 997.

[10] S.G. Carr, S.K. Khoo, G.R. Luckhurst, H.J. Smith, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 45 (3-4) (1978) 161.

[11] P. Lesot, Y. Gounelle, D. Merlot, A. Loewenstein, J. Phys. Chem. **99** (1995) 14871.

[12] I. Haller, Progress in Solid-State Chemistry, 10(2) (1975) 103.

[13] M. Sosin, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1992.

[14] J. Michl, E.W. Thulstrup, "Spectroscopy with Polarized Light", VCH Publishers, 1995.

[15] H.-G. Kuball, A. Schönhofer in "Circular Dichroism", R.W. Woody, N. Berova, K. Nakanishi (Hrsg.), Verlag Chemie, 1994.

[16] J.W. Emsley, J.C. Lindon, "NMR Spectroscopy using Liquid Crystal Solvents", Pergamon Press, 1975.

[17] H.-G. Kuball, O. Türk, I. Kiesewalter, E. Dorr, Liq. Cryst. (1999) .

[18] H.S. Deußen, P.V. Shibaev, R. Vinokur, T. Bjornholm, K. Schaumburg, K. Bechgaard, V.P. Shibaev, Liq. Cryst. 21(3) (1996) 327.

[19] G. Gottarelli, G. Proni, G.P. Spada, D. Fabri, S. Gladiali, C. Rosini, J. Org. Chem. 61 (1996) 2013.

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

[21] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, Liq. Cryst., 19 (1995) 397.

[22] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, Phys. Rev. E, 53 (1996) 681.

[23] L. Feltre, A. Ferrarini, F. Pacchiele, P. L. Nordio, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 290 (1996) 109.

[24] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, Mol. Phys. 87 (1996) 485

[25] A. Ferrarini, P. L. Nordio, P. V. Shibaev, V. P. Shibaev, Liq. Cryst. 24 (1998) 219.

[26] A. Ferrarini, P. L. Nordio, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2 (1998) 455.

[27] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, G. R. Luckhurst, Mol. Phys., 77 (1992) 1.

[28] H.R. Christen, F. Vögtle, "Organische Chemie", Salle/Sauerländer, 1988.

[29] D. Seebach, R. Dahinden, R.E. Marti, A.K. Beck, D.A. Plattner, F.N.M. Kühnle, J. Org. Chem. 60 (1995) 1788.

[30] M. Klasen, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1996.

[31] M.E. Rose, „Elementary Theory of Angular Momentum“, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney; 1957.

[32] H.-G. Kuball, T. Karstens, A. Schönhofer, Chem. Phys. **12** (1976) 1.

[33] H.-G. Kuball, J. Altschuh, A. Schönhofer, Chem. Phys. **49** (1980) 247.

[34] A. Schönhofer, persönliche Mitteilung.

[35] W.J.A. Goosens, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **12** (1971) 237.

[36] R. Memmer, H.-G. Kuball, A. Schönhofer, Mol. Phys. **89**(6) (1996) 1633.

[37] A. Schönhofer, H.-G. Kuball, M. Junge, R. Memmer, J. Spectrosc. **10** (1989) 91.

[38] A. Schönhofer, M. Junge, R. Memmer, H.-G. Kuball, Chem. Phys. **146** (1990) 211.

[39] H.-G. Kuball, R. Memmer, A. Strauss, M. Junge, M. Scherowsky, A. Schönhofer, Liq. Cryst. **5** (1989) 969.

[40] H.-G. Kuball, A. Strauss, M. Kappus, E. Fechter-Rink, A. Schönhofer, G. Scherowsky, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91** (1987) 1266.

[41] B. Blümich, H.W. Spiess in "Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper", Kap.1, D. Haarer, H.W. Spiess (Hrsg.), Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1995.

[42] F. Bell, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1993.

[43] I.C.P. Smith, H.H. Mantsch, ACS Symp. Ser. (191 NMR Spectrosc., New Methods Appl.) (1982) 97.

[44] S. Hsi, H. Zimmermann, Z. Luz, J Chem. Phys. **69**(9) (1978) 4126.

[45] H.H. Mantsch, H. Saitô, I.C.P. Smith, Progress in NMR Spectroscopy **11**(4) (1977) 211.

[46] M. Mehring "Principles of High Resolution NMR in Solids", Springer-Verlag, Berlin, New York, Heidelberg, 1983.

[47] C.A. Veracini in "Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals", J.W. Emsley (Hrsg.), D. Reidel Publ. Comp. 1985, 99.

[48] J.C. Facelli, D.M. Grant, Top. Stereochem. **19** (1989) 1-61.

[49] T.M. Duncan, J. Phys. Chem. Ref. Data **16** (1987) 125.

[50] H.W. Spiess, Ber. der Bunsenges. **79**(11) (1975) 1009.

[51] R. Tarroni, C. Zannoni, Chem. Phys. **211** (1996) 337.

[52] A.C. de Dios, J. of Prog. in Nuc. Magn. Spec. **29** (1996) 229.

[53] A.E. Hansen, T.D. Bouman, J. Chem. Phys. **82** (1985) 5035.

[54] J. Charvolin, B. Deloche in "The Molecular Physics of Liquid Crystals", G.R. Luckhurst, G.W. Gray (Hrsg.), Academic Press, 1979.

[55] Z. Luz, R. Poupko, E.T. Samulski, J. Chem. Phys. **74**(10) (1981) 5825.

[56] R. Kolling, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998.

[57] J. Holzhäuser, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern, 1995.

[58] J.G. Powles, J.H. Strange, Proc. Phys. Soc., **82** (1963) 6.

[59] Dr. S. Grande, persönliche Mitteilung.

[60] H. Günter, "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag, 1992 (3. Aufl.).

[61] O. Türk, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998.

[62] Röntgenstrukturanalyse von Methoxytestosteron (**K2**), AK Frank, Universität Kaiserslautern, 1999, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[63] P.J. Roberts, R.C. Pettersen, G.M. Sheldrick, N.W. Isaacs, O. Kennard, J.Chem. Soc. Perkin II **2** (1973) 1978.

[64] R. Bucourt, N.C. Cohen, G. Lemoine, Bull. Soc. Chim. **3-4** (1975) 903.

[65] A.K. Beck, M. Dobler, D.A. Plattner, Helv. Chim. Acta, **80**(7) (1997) 2073.

[66] J.K. Gawronski, Tetrahedron **38**(1) (1982) 3.

[67] J. Brechtel, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998.

[68] Röntgenstrukturanalyse von 19-Nor-Androst-4-en-3,17-dion (**K6**), AK Frank, Universität Kaiserslautern, 1999, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[69] G.S. Pawley, A. Yeats, Acta Cryst., **B25** (1969) 2009.

[70] M.H. Sherwood, J.C. Facelli, D.W. Alderman, D.M. Grant, J. Am. Chem. Soc., **113** (1991) 750.

[71] R.J. Iulicci, C.G. Phung, J.C. Facelli, D.M. Grant, J. Am. Chem. Soc., **118** (1996) 4880.

[72] D.M. Grant, F. Liu, R.J. Iulicci, C.G. Phung, J.C. Facelli, D.W. Alderman, Acta Cryst. **B51** (1995) 540.

[73] E. Dorr, Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung.

[74] S. Canonica, U.P. Wild, J. Phys. Chem. **95** (1991) 6535.

[75] D. Seebach, D.A. Plattner, A.K. Beck, Y.M. Wang, D. Hunziker, W. Petter, Helv. Chim. Acta **75** (1992)2171.

[76] J. Irurre, C. Alonso-Alija, J.F. Piniella, A. Alvarez-Larena, Tetra. Asym., **3**(12) (1992) 1591.

[77] B. Weiß, Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung.

9. Anhang

9.1. Anhang 1

Zur Berechnung des Ordnungstensors ($\underline{\underline{g}}$) bei einer Temperatur werden mindestens n Gleichungen benötigt, wobei je nach Molekülsymmetrie n = 5 oder 3 gilt. Für die Anzahl (q) der unabhängigen C-D-Bindungen muß gelten $q \geq n$. Ist $q > n$, so liegt ein überbestimmtes Gleichungssystem vor, während für q = n das Gleichungssystem eine exakte Lösung besitzt. Damit ein Gleichungssystem lösbar ist, muß allgemein $\mathrm{ANZGL} \geq \mathrm{ANZUNB}$ mit ANZGL = Anzahl der Gleichungen und ANZUNB = Anzahl der Unbekannten gelten.
Verallgemeinert man das Problem auf mehrere Temperaturen, so ist die Anzahl der Unbekannten über Gl. (9-57)

$$\mathrm{ANZUNB} = 2\,y + (n-2)z + 3\,\mathrm{ANZKOR} + \mathrm{ANZDIED}\,z' \tag{9-57}$$

definiert. Der Term 2y in Gl. (9-57) resultiert aus der Tatsache, daß das pro Temperatur (y) die beiden Ordnungsparameter S^* und D^* als Unbekannte vorliegen. Die Anzahl der zu bestimmenden Eulerschen Winkel wird durch den Term $(n-2)z$ repräsentiert, wobei im Falle temperaturunabhängiger Eulerscher Winkel $z = 1$, im Falle temperaturabhängiger Eulerscher Winkel $z = y$ gilt. Aufgrund von Geometrieungenauigkeiten ist es z.T. erforderlich ausgewählte Geometrieparameter zu variieren. Variiert man "ANZKOR" Bindungsvektoren, so erhöht sich die Anzahl der Unbekannten um $3 \cdot \mathrm{ANZKOR}$, während bei Variation eines Diederwinkels sich diese um $\mathrm{ANZDIED} \cdot z'$ erhöht. z' ist analog zu z in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit oder –unabhängigkeit des Diederwinkels definiert.
Für die Anzahl der Gleichungen ergibt sich aus der Anzahl der unabhängigen C-D-Bindungen (q) mit der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu^{(q)}$ und der Anzahl der Temperaturen (y), bei denen die $\Delta\nu^{(q)}$ gemessen wurden, $\mathrm{ANZGL} = q \cdot y$. Bei Variation von Bindungsvektoren erhöht sich aus rechentechnischen Gründen über die Normierungsbedingungen die Anzahl der Gleichungen gemäß Gl. (9-58)

$$\mathrm{ANZGL} = q \cdot y + \mathrm{ANZKOR} \tag{9-58}$$

Aus der Bedingung zur Lösung von Gleichungssystemen (ANZGL ≥ ANZUNB) resultiert eine Mindestanzahl an Temperaturen und unabhängigen C-D-Bindungen, die zur Lösung des Gleichungssystems benötigt werden. In den meisten Fällen ist jedoch ANZGL > ANZUNB, d.h. das Gleichungssystem ist überbestimmt und wird mit dem Quadratsummenminimumverfahren gelöst.

9.2. Anhang 2

Die Matrix der Eigenvektoren ($\underline{\underline{A}}$) (s. Kap. 2.3.1.1) entspricht $\underline{\underline{\tilde{E}}}$, wodurch aus der allgemeinen Vorschrift für die Diagonalisierung des Ordnungstensors ($\underline{\underline{g}}$) der Zusammenhang $\underline{\underline{g}}^{*} = \underline{\underline{E}}\,\underline{\underline{g}}\,\underline{\underline{\tilde{E}}}$ folgt. $\underline{\underline{\tilde{E}}}$ ist die transponierte Transformationsmatrix $\underline{\underline{E}}$, die die Transformation zwischen dem molekülfesten KOS und dem Hauptachsensystem des Ordnungstensors gemäß $\underline{b}^{(q)^{*}} = \underline{\underline{E}}\,\underline{b}^{(q)}$ beschreibt. Mit der Transformationsmatrix $\underline{\underline{E}}$ erhält man aus Gl. (2-37) die folgenden Zusammenhang

$$Q^{(q)} = \underline{\tilde{b}}^{(q)}\,\underline{\underline{\tilde{E}}}\,\underline{\underline{g}}^{*}\,\underline{\underline{E}}\,\underline{b}^{(q)}. \tag{9-59}$$

Unter Einführung der Konvention $g^{*}_{3333} \geq g^{*}_{2233} \geq g^{*}_{1133}$ kann man Gl. (9-59) wie folgt umformen

$$Q^{(q)} = \underline{\tilde{b}}^{(q)}\,\underline{\underline{\tilde{E}}}'\,\underline{\underline{g}}'^{*}\,\underline{\underline{E}}'\,\underline{b}^{(q)}, \tag{9-60}$$

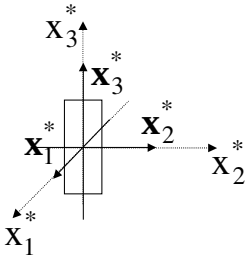
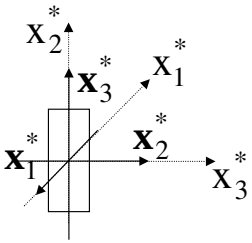
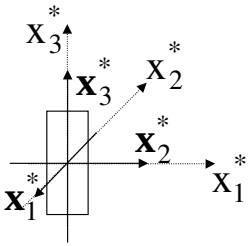
wobei $\underline{\underline{g}}'^{*} = \underline{\underline{\tilde{K}}}\,\underline{\underline{g}}^{*}\,\underline{\underline{K}}$ und $\underline{\underline{E}}' = \underline{\underline{\tilde{K}}}\,\underline{\underline{E}}$. $\underline{\underline{g}}'^{*}$ ist der diagonalisierte Ordnungstensor im KOS, in dem die Konvention erfüllt ist, wobei $\underline{\underline{K}}$ die Matrix zur Transformation in das der Konvention entsprechende System ist. Dabei kann man gemäß Abb. 2-2 6 Fälle unterscheiden, wobei pro Fall 4 Transformationsmatrizen $\underline{\underline{K}}$ existieren (Tab. 9-2).

Die Hauptachsensysteme der entgegengesetzten Vorzeichenkombination (s. Kap. 2.3.1.3) 1 und 2, sind über Gl. 9-61

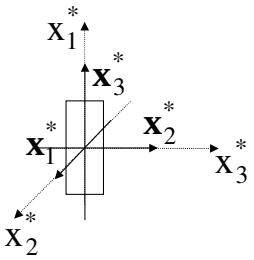
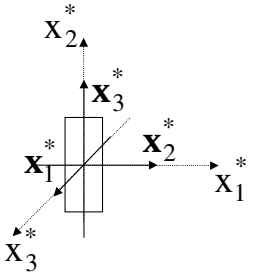
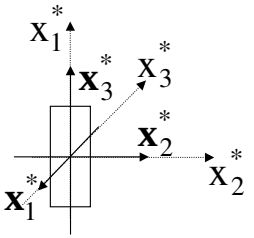
$$x_i^{*}\,(\text{Vorz.komb. 2}) = \underline{\underline{\tilde{K}}}\,(\text{Vorz.komb. 2}) \cdot \underline{\underline{K}}\,(\text{Vorz.komb. 1}) \cdot x_i^{*}\,(\text{Vorz.komb. 1}) \tag{9-61}$$

miteinander verknüpft. Hierbei ergibt sich immer je nach Wahl der $\underline{\underline{K}}$-Matrizen für $\tilde{\underline{\underline{K}}}(\text{Vorz.komb. } 2) \cdot \underline{\underline{K}}(\text{Vorz.komb. } 1)$ eine der unter Fall 6 in Tab. 9-2 angegebenen $\underline{\underline{K}}$-Matrizen. Durch die Vertauschung der Vorzeichen liegen die x_2^*-Achsen parallel, während die x_3^*-Achse und x_1^*-Achse orthogonal zueinander stehen.

Tab. 9-2. Fälle 1 – 6. x_i^* sind die Hauptachsen des Ordnungstensors vor der Sortierung und $\mathbf{x}_i^*$ die Hauptachsen des Ordnungstensors nach der Sortierung. Die grau unterlegten Eulerschen Winkel mit der zugehörigen Transformationsmatrix beziehen sich auf die in der 3.Spalte dargestellten Achsenrichtungen und besitzen die kleinstmöglichen Werte.

Fall	Eigenwerte	Hauptachsen des Ordnungstensors	Eulersche Winkel α, β, γ und Transformationsmatrix $\underline{\underline{K}}$			
			1	2	3	4
1	$g^*_{3333} \geq g^*_{2233} \geq g^*_{1133}$		$(\alpha,\beta,\gamma)=(0,0,0)$ $\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi,\pi,0)$ $\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(0,\pi,0)$ $\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi,0,0)$ $\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$
2	$g^*_{2233} \geq g^*_{3333} \geq g^*_{1133}$		$(\alpha,\beta,\gamma)=(3\pi/2,\pi/2,3\pi/2)$ $\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi/2,\pi/2,\pi/2)$ $\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi/2,\pi/2,3\pi/2)$ $\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(3\pi/2,\pi/2,\pi/2)$ $\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{pmatrix}$
3	$g^*_{3333} \geq g^*_{1133} \geq g^*_{2233}$		$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi/2,\pi,0)$ $\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(3\pi/2,0,0)$ $\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi/2,0,0)$ $\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(3\pi/2,\pi,0)$ $\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$

Tab. 9-2. Fortsetzung.

Fall	Eigenwerte	Hauptachsen des Ordnungstensors	Eulersche Winkel α, β, γ und Transformationsmatrix $\underline{\underline{K}}$			
			1	2	3	4
4	$g^*_{1133} \geq g^*_{3333} \geq g^*_{2233}$		$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi/2,\pi/2,\pi)$ $\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(3\pi/2,\pi/2,\pi)$ $\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(3\pi/2,\pi/2,0)$ $\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi/2,\pi/2,0)$ $\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$
5	$g^*_{2233} \geq g^*_{1133} \geq g^*_{3333}$		$(\alpha,\beta,\gamma)=(0,\pi/2,\pi/2)$ $\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi,\pi/2,3\pi/2)$ $\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi,\pi/2,\pi/2)$ $\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(0,\pi/2,3\pi/2)$ $\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$
6	$g^*_{1133} \geq g^*_{2233} \geq g^*_{3333}$		$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi,\pi/2,0)$ $\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(0,\pi/2,0)$ $\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(0,\pi/2,\pi)$ $\begin{pmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$	$(\alpha,\beta,\gamma)=(\pi,\pi/2,\pi)$ $\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$

Publikationen und Poster

- The Anisotropy of the Circular Dichroism
  T. Höfer, I. Kiesewalter, H. Schulze, S. Grande, H.-G. Kuball
  7th Conference on Circular Dichroism, 25.-29. August **1999**, Mierki, Polen.
- The Anisotropy of the Circular Dichroism and the Chirality Interaction Tensor
  T. Höfer, I. Kiesewalter, H. Schulze, S. Grande, H.-G. Kuball
  Tagungsband der Bunsentagung Dortmund, **1999**.
- A Non-Traceless Molecular Pseudotensor for a description of the HTP
  H.-G. Kuball, O.Türk, I. Kiesewalter, E.Dorr
  Mol. Cryst. Liq. Cryst., zur Publikation eingereicht, **1999**.
- A Non-Traceless Molecular Pseudotensor for a description of the HTP
  H.-G. Kuball, O.Türk, I. Kiesewalter, E.Dorr
  Vortrag, European Conference on Liquid Crystals, Hersonissos, Kreta, **1999**.
- A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power - A non-traceless pseudotensor of second rank for a quantitative description of the HTP
  O.Türk, I. Kiesewalter, E.Dorr, H.-G. Kuball
  Vortrag, 28. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1999**.
- A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power
  H.-G. Kuball, O.Türk, I. Kiesewalter, E.Dorr
  Publikation in Vorbereitung, **1999**.
- A Chirality Interaction Tensor for the Helical Twisting Power – Preliminary Communication
  H.-G. Kuball, O.Türk, I. Kiesewalter, E.Dorr
  Liq. Cryst., zur Publikation eingereicht, **1999**.
- Structure/Response-Relationship in Chiral Induction of Cholesteric Phases - Configuration of 1,1'-binaphthyls and the connection to size and sign of the pitch O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball
  Proceedings of the Polish-German Workshop on Stereoselective Transformation of Carbohydrates and other Natural Products & Selected Problems of NMR and CD Spectroscopy, Stare Jablonki, Poland, **1998**.
- Intermolecular Chirality Transfer with 1,1'-Binaphthyls
  O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball
  Tagungsband der 27. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1998**.
- Structure/Response-Relationship in Chiral Induction - Intermolecular Chirality Transfer with 1,1'-Binaphthyls
  O. Türk, E. Dorr, I. Kiesewalter, H.-G. Kuball
  Tagungsband der 26. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, **1997**.

Dank

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Dr. S. Grande für die stete Hilfe bei NMR-spektroskopischen Problemen, die zahlreichen wertvollen Diskussionen, die Messung hochaufgelöster NMR-Spektren und den lehrreichen Aufenthalt am Institut für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig,

Herrn Dr. H. Schulze für die Erstellung und Weiterentwicklung der Auswertungsprogramme, die vielen wertvollen Diskussionen in diesem Zusammenhang und die Hilfe bei Programmier- und Computerproblemen.

Herrn M. Reich danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen,

Frau Dr. J. Frelek, Herrn Dr. M. Masnyk, Herrn Dr. O. Türk und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Seebach für die Synthese deuterierter und undeuterierter Verbindungen,

Herrn Dr. R. Kolling und Herrn Dr. C. Johann für die gute Zusammenarbeit bei den NMR-Messungen,

Herrn Prof. Dr. C. Kreiter für die Hilfe bei NMR-spektroskopischen Problemen,

Frau H. Ruszek für die gute Zusammenarbeit und die Aufnahme einiger NMR-Spektren,

meinem Mann für die private Unterstützung während dieser nicht immer einfachen Zeit und die Hilfe gerade in der Endphase der Arbeit,

sowie Herrn E. Dorr für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Binaphthylproblematik und die vielen nicht-wissenschaftlichen Diskussionen.

Unseren "guten Geistern" Frau I. Krull, Frau G. Hieb und Herrn H.-P. Mayer danke ich für viele kleine Dinge des Alltags.

Allen anderen aktuellen und in jüngerer Vergangenheit zu "Ehemaligen" gewordenen Mitarbeitern danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Zur Person

Name	Ingrid Kiesewalter
Geburtsdatum	14.03.1970
Geburtsort	Trier
Familienstand	verheiratet

Schulbildung

Sept. 1976 - Juni 1980	Grundschule in Trier
Sept. 1980 - Mai 1989	Auguste-Viktoria-Gymnasium in Trier
Mai 1989	Abitur

Hochschulstudium

Sept. 1989 - Sept. 1994	Studium an der Universität Kaiserslautern im Studiengang Diplom-Chemie
Okt. 1991	Diplom-Vorprüfung
Jan. 1994	Diplomprüfung
Sept. 1994	Abschluß der Diplomarbeit
Sept. 1994 – Sept. 1999	Promotion im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Titel der Dissertation: "Untersuchung des Ordnungsverhaltens von Gast-Wirt-Systemen via ^{2}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie"

Tätigkeiten während des Hochschulstudiums

Okt. 1994 - Sept. 1998	wissenschaftliche Hilfskraft
Okt. 1998 – Juni 1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter
Juli 1999 – Sept. 1999	Mitarbeiter im DFG-Projekt „Anisotropie von Chiralitätsbeobachtungen an chiralen anisotropen flüssigkristallinen Phasen“