

Das Protonenresonanzspektrum von orientiertem Benzol in nematisch-kristallinflüssiger Lösung

ALFRED SAUPE

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **20 a**, 572—580 [1965]; eingegangen am 22. Dezember 1964)

The proton magnetic resonance spectrum of benzene oriented in a nematic solution is calculated using group theoretical methods. The calculations agree within experimental errors with the spectrum of benzene observed in a nematic solution of 4,4'-di-n-hexyloxy-azoxy-benzene. By an improvement of the temperature homogeneity in the sample it was possible to obtain linewidths of only about 5 cps for all lines independent of the splitting. It is confirmed that the signs of the scalar coupling constants between ortho and meta protonpairs are positive. A small temperature dependence of the chemical shift of the benzene protons was found in the nematic solution. It is due to the dependence of the average orientation on the temperature.

In nematisch-kristallinflüssigen Lösungen werden die gelösten Moleküle durch zwischenmolekulare Kräfte mehr oder weniger stark ausgerichtet. Von den gelösten Molekülen können magnetische Kernresonanzspektren mit hoher Auflösung aufgenommen werden¹⁻³, denn trotz Orientierung bilden die Moleküle wie in normalen Lösungen isolierte Spinsysteme. In der vorliegenden Arbeit wird das Protonenresonanzspektrum von Benzol in einer nematischen Lösung untersucht.

Die Spektren der teilorientierten Moleküle sind linienreicher und weit stärker aufgespalten als ohne Orientierung. So zeigt Benzol in einer normalflüssigen Lösung oder als reine Flüssigkeit nur eine einzige Protonenresonanzlinie. In der nematischen Lösung konnten dagegen 50 Protonenresonanzlinien beobachtet werden, die sich über einen Frequenzbereich von etwa 3000 Hz erstrecken. Die Analyse des Spektrums ist trotz der hohen Linienzahl noch gut durchführbar. Die hohe Symmetrie des Benzolmoleküls gestattet die Anwendung gruppentheoretischer Hilfsmittel, die eine weitgehende Vereinfachung der Rechnungen bringen.

Berechnetes und gemessenes Spektrum stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die Analyse zeigt, daß die skalaren Kopplungskonstanten für ortho- und meta-Protonenpaare positiv sind. Das Vorzeichen der skalaren para-Kopplung konnte nicht bestimmt werden; ihr Einfluß auf die Frequenzlage der Linien ist zu gering. Die Größe der Kopplungskonstanten für die direkte Wechselwirkung ist von

der mittleren Orientierung des Benzolmoleküls abhängig, ihr Größenverhältnis hingegen davon unabhängig. Letzteres ist im wesentlichen durch die Gleichgewichtsstruktur des Moleküls festgelegt. Das experimentelle Ergebnis bestätigt die sechszählige Symmetrie des Benzolmoleküls mit einer ebenen Anordnung der Protonen*.

Messungen an Benzol in der nematischen Lösung von 4,4'-di-n-hexoxyazoxybenzol ergaben auf Grund einer verbesserten Temperaturhomogenität für alle Linien eine Halbwertsbreite von 4 bis 6 Hz. Die Halbwertsbreite ist damit im wesentlichen durch die Inhomogenität des Magnetfeldes bestimmt. Die früher beobachtete Zunahme der Linienbreite mit dem Abstand von der Mitte des Spektrums^{1,3} ist also wie vermutet eine Folge der schlechten Temperaturhomogenität im Meßvolumen. Eingehendere Untersuchungen zur Anisotropie der chemischen Abschirmung bestätigen das frühere Ergebnis^{1,3}. Als Mittel aus verschiedenen Messungen in 4,4'-di-n-hexoxyazoxybenzol ergibt sich

$$\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = -(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$$

(z -Achse senkrecht zur Benzolebene).

1. Berechnung der Spineigenfunktionen und Protonenresonanzübergänge

In die folgenden Rechnungen geht im wesentlichen nur die Symmetrie des Benzolmoleküls ein und die Tatsache, daß die eine Kernsorte, in unserem Fall die

¹ A. SAUPE u. G. ENGLERT, Phys. Rev. Letters **11**, 462 [1963].

² A. SAUPE, Z. Naturforschg. **19 a**, 161 [1964].

³ G. ENGLERT u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **19 a**, 172 [1964].

* A n m. b. d. K o r r.: Die mit einem Rechenprogramm durchgeführte Analyse ohne gruppentheoretische Hilfsmittel führt zum gleichen Ergebnis (L. C. SNYDER u. E. W. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5023 [1964]).



Protonen, den Spin $\frac{1}{2}$ hat, während die übrigen Kerne, also die C-Atome, den Spin 0 haben. Die Rechnungen gelten deshalb ohne Änderung auch für Hexafluorbenzol. Die skalaren Kopplungen wurden bei den angegebenen Übergangsenergien und Übergangsintensitäten allerdings nur in erster Näherung berücksichtigt. Die Näherung erweist sich als ausreichend für das Protonenresonanzspektrum von Benzol in nematischer Lösung. Für das Fluorresonanzspektrum von Hexafluorbenzol in nematischer Lösung kann aber wegen der stärkeren skalaren Kopplungen eine genauere Rechnung notwendig werden.

a) Hamilton-Operator und Eigenfunktionen

Wir wählen ein molekülfestes kartesisches Koordinatensystem (ξ, η, ζ) , dessen ζ -Achse senkrecht zur Benzolebene, also parallel zur 6-zähligen Symmetrieachse, liegen soll. Die mittlere Orientierung in nematischer Lösung² wird dann beschrieben durch den Ordnungsgrad der ζ -Achse

$$S_{\zeta} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta_{\zeta} - 1) . \quad (1)$$

Die gewinkelte Klammer deutet an, daß der zeitliche Mittelwert einzusetzen ist; Θ_{ζ} ist der Winkel zwischen der ζ -Achse und der optischen Achse der Schicht.

Die z -Achse des raumfesten kartesischen Koordinatensystems legen wir parallel zum äußeren Magnetfeld H_0 . Der HAMILTON-Operator läßt sich unter der Voraussetzung eines starken Magnetfeldes in der folgenden Form schreiben²

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= h \mathbf{H}_z + h \mathbf{H}_w, \\ \mathbf{H}_z &= - \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma - \delta) H_0 \sum_{p=1}^6 \mathbf{I}_{zp}, \\ \mathbf{H}_w &= \sum_{p=1}^5 \sum_{q>p}^6 J_{pq} \mathbf{I}_p \mathbf{I}_q \\ &+ \sum_{p=1}^5 \sum_{q>p}^6 B_{pq} (3 \mathbf{I}_{zp} \mathbf{I}_{zq} - \mathbf{I}_p \mathbf{I}_q) . \end{aligned} \quad (2)$$

Hierbei ist \mathbf{I}_{zp} die z -Komponente von \mathbf{I}_p , dem Spinoperator des p -ten Protons, $\hbar \gamma \mathbf{I}_p$ ist dessen magnetisches Dipolmoment. J_{pq} beschreibt die skalare und B_{pq} die richtungsabhängige Wechselwirkung zwischen den Protonen. Für die Abschirmungskonstanten gilt

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta} + \sigma_{\zeta\zeta})$$

$$\text{und} \quad \delta = \frac{2}{3} S_{\zeta\zeta} (\sigma_{\xi\xi} - \frac{1}{2} (\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta})) ,$$

wobei $\sigma_{\xi\xi}$, $\sigma_{\eta\eta}$ und $\sigma_{\zeta\zeta}$ die Diagonalelemente des Abschirmungstensors eines beliebigen Protons im molekülfesten Koordinatensystem sind.

Numerieren wir die Protonenlagen, wie Abb. 1 zeigt, so gelten die Beziehungen:

$$\begin{aligned} J_{12} &= J_{23} = J_{34} = J_{45} = J_{56} = J_{16} , \\ J_{13} &= J_{24} = J_{35} = J_{46} = J_{15} = J_{26} , \\ J_{14} &= J_{25} = J_{36} \end{aligned}$$

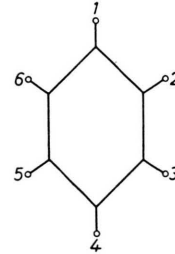


Abb. 1. Numerierung der Protonenlagen.

und entsprechende Beziehungen für die B_{pq} . Insgesamt bleiben also 6 verschiedene Kopplungsparameter übrig. Der HAMILTON-Operator ist damit invariant gegenüber allen Permutationen der Spinoperatoren, die den Platzwechseln der Benzolprotonen unter den Operationen der Symmetriegruppe D_6 entsprechen. Bei einer Umkehr der positiven z -Richtung etwa durch Drehung des Koordinatensystems um die x -Achse geht der HAMILTON-Operator über in $\mathbf{H}' = -h \mathbf{H}_z + h \mathbf{H}_w$. Betrachten wir speziell die Eigenfunktionen mit der magnetischen Quantenzahl $m = 0$, so gilt $\mathbf{H} = \mathbf{H}' = h \mathbf{H}_w$. Wir haben dann eine weitere Invarianz, die zur Umorientierung der Spineinstellungen gehört. Man kann also allgemein die Eigenfunktionen den Symmetrieklassen von D_6 zuordnen und speziell für $m = 0$ kann man noch weiter nach D_{6h} klassifizieren. Aus dem Verhalten des HAMILTON-Operators bei Umkehr der positiven z -Richtung und der Vertauschbarkeit von \mathbf{H}_z und \mathbf{H}_w folgt schließlich, daß sich aus einer Eigenfunktion mit dem Eigenwert $E_z + E_w$ durch Umorientierung der Spineinstellungen in den Basisfunktionen wiederum eine Eigenfunktion ergibt, die zum Eigenwert $-E_z + E_w$ gehört. Es brauchen daher nur die Eigenfunktionen mit $m \geq 0$ berechnet werden.

Die Spinfunktionen können wir wie üblich als Summe von Produkten der Form $\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\alpha$ usw. unter Auszeichnung der z -Achse schreiben. Die einzelnen Faktoren geben der Reihe nach die Einstellungen von Proton 1, 2, 3, 4, 5 und 6 an. Den Permutationen der Spinoperatoren im HAMILTON-Operator entsprechen die Permutationen der Faktoren in den Basisfunktionen. Wir ordnen die Permutationen ohne Spinumorientierung den Symmetrie-

operationen von D_6 zu bzw. denjenigen von D_{6h} , die zu den eigentlichen Drehungen gehören, die Permutationen mit Umorientierung ($\alpha \rightarrow \beta$ und $\beta \rightarrow \alpha$) den Spiegelungen und Drehspiegelungen von D_{6h} .

Die Konstruktion der Symmetriefunktionen und die Berechnung der Matrixelemente von \mathbf{H} kann nach den Standardmethoden der Gruppentheorie erfolgen (siehe z. B. WILSON, DECIUS und CROSS⁴). Eine eingehendere Beschreibung ihrer Anwendung auf Kernresonanzspektren findet man bei WILSON⁵. Im Falle der Entartung braucht jeweils nur eine Symmetriefunktion gebildet zu werden, wobei aber auf „einheitliche Orientierung“ zu achten ist. Es bleiben dann noch insgesamt 29 verschiedene Symmetriefunktionen mit $m \geq 0$.

Wir bezeichnen die Spinfunktionen nach dem Schema $i(I)_m$, I steht für die Symmetrieklasse⁴, m ist die magnetische Spinquantenzahl und i ein Laufindex, der zur Unterscheidung der Funktionen gleicher Symmetrieklasse bei gleichem m dient. Gibt es nur eine solche Funktion, so wird der Laufindex weggelassen.

Von den 29 verschiedenen Symmetriefunktionen sind 11 schon zwangsläufig Eigenfunktionen zu \mathbf{H} . Ihre Eigenwerte zu \mathbf{H}_w sind in Tab. 1 angegeben. (Die Eigenwerte der Funktionen ergeben sich aus den in ihrer Zeile stehenden Zahlen durch Multiplikation mit der jeweiligen Kopplungskonstanten und Aufsummieren.) Die Eigenwerte zu \mathbf{H}_z hängen nur von m ab. Es gilt allgemein

$$\langle i(I)_m | \mathbf{H}_z | i(I)_m \rangle = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma - \delta) H_0 m. \quad (3)$$

Eigenfunktionen	Energie					
	J_{12}	J_{13}	J_{14}	B_{12}	B_{13}	B_{14}
(A ₁) ₃	3/2	3/2	3/4	3	3	3/2
(A ₁) ₂	3/2	3/2	3/4	0	0	0
(A _{2u}) ₀	-3/2	-3/2	7/4	0	0	0
(B ₁) ₂	-1/2	3/2	-1/4	2	0	1
(B ₁) ₁	-1/2	3/2	-1/4	-1	0	-1/2
(B ₂) ₁	1/2	-3/2	-1/4	1	0	-1/2
(B _{2u}) ₀	1/2	-3/2	-1/4	-2	0	1
(E ₁) ₂	1	0	-1/4	1/2	3/2	1
(E _{1u}) ₀	-1	0	-1/4	-1/2	-3/2	1
(E ₂) ₂	0	0	3/4	3/2	3/2	0
(E _{2u}) ₀	0	0	3/4	-3/2	-3/2	0

Tab. 1. Eigenwerte zu \mathbf{H}_w der vollständig durch Symmetrie festgelegten Eigenfunktionen.

Die noch fehlenden 18 Eigenfunktionen ergeben sich als Eigenvektoren zu 3 Matrizen 2-ten Grades und 4 Matrizen 3-ten Grades. Bei ihrer Berechnung wurde die skalare Kopplung vernachlässigt und nur in den Eigenwerten durch eine Störungsrechnung erster Ordnung berücksichtigt. Es wird damit vorausgesetzt, daß die Orientierung des Benzols verhältnismäßig groß ist, d. h. daß die Kopplungskonstanten der anisotropen Wechselwirkungen B_{12} , B_{13} und B_{14} groß sind gegenüber den skalaren Kopplungen J_{12} , J_{13} und J_{14} . In der Tat zeigte sich, daß bei den für Benzol experimentell beobachteten Ordnungsgraden die energetischen Abstände der Terme gleicher Symmetrie groß sind gegen die von den skalaren Kopplungen bedingten Termverschiebungen. Weiterhin wurde eine Annahme über das Verhältnis der B_{1k} gemacht, nämlich

$$B_{12} : B_{13} : B_{14} = 1 : \frac{1}{3\sqrt{3}} : \frac{1}{8}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die B_{1k} allein durch die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung gegeben sind, also

$$B_{1k} = \frac{S_{zz}}{4\pi} \hbar \gamma^2 \left\langle \frac{1}{r_{1k}^3} \right\rangle,$$

und daß das Verhältnis der Erwartungswerte $\langle 1/r_{1k}^3 \rangle$ (r_{1k} Protonenabstände) gleich dem entsprechenden Verhältnis mit den Gleichgewichtsabständen ist. Der Einfluß der Nullpunktsschwingungen wird damit vernachlässigt. Eine experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der B_{1k} läßt sich leicht an Hand der Übergänge zwischen Zuständen durchführen, die vollständig durch die Symmetrie bestimmt sind. Wie wir später noch sehen werden, rechtfertigt sich dabei auch die zweite Annahme.

Die beiden Annahmen bringen wesentliche Vorteile. Unter der Vernachlässigung der skalaren Kopplungen ist nämlich \mathbf{H}_w proportional zu S_{zz} . Die gesuchten Eigenfunktionen und die Störnergien für die skalaren Kopplungen sind dann unabhängig von S_{zz} . Die Rechnung kann so ohne speziellere Annahmen über S_{zz} und die skalaren Kopplungskonstanten weitergeführt werden bis zur expliziten Angabe der Übergangsenergien und Übergangsintensitäten.

b) Übergangsenergien und Intensitäten

Wir interessieren uns für die Absorptionsübergänge unter Einwirkung eines in x -Richtung oszil-

⁴ E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1955.

⁵ E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.* **27**, 60 [1957].

liegenden Magnetfeldes. Neben der Auswahlregel von $\Delta m = -1$ gilt, daß nur Übergänge zwischen den Zuständen gleicher Symmetrie (und gleicher Orientierung) erlaubt sind. Letzteres folgt aus der A_1 -Symmetrie des Operators $\sum_{p=1}^6 \mathbf{I}_{xp}$, der für die Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebend ist. In der Tab. 2 sind die erlaubten Übergänge $m \rightarrow m-1$ für $m > 0$ zusammengestellt. Die Übergangsenergien sind in der schon erklärten Schreibweise angegeben. Der Beitrag von \mathbf{H}_z ist nicht mit angeführt. Er ist für alle erlaubten Übergänge gleich

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma - \delta) H_0. \quad (4)$$

In der rechten Spalte von Tab. 2 stehen als relatives Maß für die Übergangsintensitäten die Zahlenwerte

$$g_T |\langle i(T)_m | \sum_{p=1}^6 \mathbf{I}_{zp} | k(T)_{m-1} \rangle|^2,$$

hierbei ist g_T gleich dem Entartungsgrad der Symmetrieklasse. Die Übergänge für $m \leq 0$ erhält man aus den explizit angeführten Übergängen durch „Spiegelung“ an ν_L , d. h. alle Linien treten paarweise auf mit einer gemeinsamen Mitte bei der Frequenz ν_L .

2. Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem Varian-Kernresonanzspektrometer Typ DP 60 bei konstanter Frequenz von 60 MHz durchgeführt. Im Gegensatz zu den früheren Messungen³ wurde die Grundlinie durch Mo-

Übergang	Energie				Intensität
	J_{12}	J_{13}	J_{14}	B_{12}	
1. $(A_1)_3 \rightarrow (A_1)_2$	0	0	0	-3,7648	6
2. $(A_1)_2 \rightarrow 1(A_1)_1$	-2,18	-2,45	-0,01	0,0090	0,73
3. $\rightarrow 2(A_1)_1$	-3,61	-0,20	-1,81	1,2334	0,74
4. $\rightarrow 3(A_1)_1$	-0,21	-0,35	-0,18	-2,7572	8,53
5. $(B_1)_2 \rightarrow (B_1)_1$	0	0	0	-3,1875	4
6. $(E_1)_2 \rightarrow 1(E_1)_1$	-1,35	0	0	0,1445	2,59
7. $\rightarrow 2(E_1)_1$	-0,65	0	0	-2,0969	5,41
8. $(E_2)_2 \rightarrow 1(E_2)_1$	0,24	-0,35	-0,51	-3,4028	5,52
9. $\rightarrow 2(E_2)_1$	-0,82	-0,02	-1,02	-2,0831	0,52
10. $\rightarrow 3(E_2)_1$	0,08	-1,13	-0,46	-0,8177	1,96
11. $1(A_1)_1 \rightarrow 1(A_{1g})_0$	0,67	-0,29	-0,31	0,8094	2,23
12. $\rightarrow 2(A_{1g})_0$	-0,70	2,39	-1,14	-1,4692	0,04
13. $\rightarrow 3(A_{1g})_0$	1,57	2,24	0,53	-3,8671	0,46
14. $2(A_1)_1 \rightarrow 1(A_{1g})_0$	1,10	-2,53	1,50	-0,4150	0,41
15. $\rightarrow 2(A_{1g})_0$	-0,27	0,15	0,66	-2,6936	2,32
16. $\rightarrow 3(A_{1g})_0$	2,00	0,00	1,28	-5,0915	0,01
17. $3(A_1)_1 \rightarrow 1(A_{1g})_0$	-1,30	-2,39	-0,14	3,5756	0,23
18. $\rightarrow 2(A_{1g})_0$	-2,67	0,29	-0,97	1,2970	1,48
19. $\rightarrow 3(A_{1g})_0$	-0,41	0,15	-0,36	-1,1009	8,82
20. $(B_1)_1 \rightarrow 1(B_{1g})_0$	-0,32	-0,55	-1,41	2,0712	1,46
21. $\rightarrow 2(B_{1g})_0$	-0,58	-2,27	-0,14	1,0625	0,00
22. $\rightarrow 3(B_{1g})_0$	-0,10	-0,18	-0,45	-2,0712	4,54
23. $(B_2)_1 \rightarrow (B_{2u})_0$	0	0	0	-2,8125	2
24. $1(E_1)_1 \rightarrow 1(E_{1g})_0$	0,34	-1,01	0	-0,1960	1,27
25. $\rightarrow 2(E_{1g})_0$	0,86	-0,49	0	-2,8341	2,62
26. $\rightarrow (E_{1u})_0$	-0,65	0	0	-1,7219	2,70
27. $2(E_1)_1 \rightarrow 1(E_{1g})_0$	-0,36	-1,01	0	2,0454	2,65
28. $\rightarrow 2(E_{1g})_0$	0,16	-0,49	0	-0,5927	5,46
29. $\rightarrow (E_{1u})_0$	-1,35	0	0	0,5195	1,30
30. $1(E_2)_1 \rightarrow 1(E_{2g})_0$	-0,40	0,26	-1,23	2,5145	0,61
31. $\rightarrow 2(E_{2g})_0$	-0,58	-1,06	0,26	0,8000	0,63
32. $\rightarrow (E_{2u})_0$	-0,24	0,35	0,51	-0,1746	8,27
33. $2(E_2)_1 \rightarrow 1(E_{2g})_0$	0,66	-0,07	-0,72	1,1948	3,24
34. $\rightarrow 2(E_{2g})_0$	0,49	-1,39	0,77	-0,5197	0,50
35. $\rightarrow (E_{2u})_0$	0,82	0,02	1,02	-1,4943	0,79
36. $3(E_2)_1 \rightarrow 1(E_{2g})_0$	-0,25	1,04	-1,28	-0,0706	0,15
37. $\rightarrow 2(E_{2g})_0$	-0,42	-0,28	0,21	-1,7851	2,87
38. $\rightarrow (E_{2u})_0$	-0,08	1,31	0,46	-2,7597	2,94

Tab. 2. Übergangsenergien und Übergangsintensitäten. Berechnet mit $B_{13} = B_{12}/3\sqrt{3}$ und $B_{14} = B_{12}/8$. Die skalaren Kopplungen sind durch Störungsrechnung erster Ordnung berücksichtigt.

dulation des Magnetfeldes mit 2018 Hz stabilisiert⁶. Eine damit verknüpfte Verminderung des Signal-Rausch-Verhältnisses um etwa 30% wurde in Kauf genommen, weil die Stabilisierung einen erheblichen Zeitgewinn bringt. Ohne Modulation war eine gut konstante Grundlinie nur nach langer Wartezeit zu erhalten. Da die Gesamtbreite des Benzolspektrums in der nematischen Phase um 3000 Hz beträgt, tritt eine Überlagerung der Linien der Hauptbande mit den Linien des ersten Seitenbandes ein, aber wegen der geringen Intensität des ersten Bandes führte dies zu keiner merklichen Störung.

Das zweite Seitenband wurde zur Kalibrierung der Schubgeschwindigkeit des Schreibers in Frequenzzeinheiten benutzt. Es wird dabei angenommen, daß sich während der Registrierung das Magnetfeld linear mit der Zeit ändert. Abweichungen von der Linearität können an einer Störung der Symmetrie des Spektrums erkannt werden. In der Tat zeigten sich in den Spektren oft nachweisbare Störungen. Die Mitte zwischen den Linienpaaren mit größter Aufspaltung wich gelegentlich um einige Hertz von der Mitte der Innenlinien ab. Derartige Störungen können allerdings auch durch einen Temperaturgang während der Messung verursacht werden.

Die genaueren Frequenzmessungen zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen der Benzolprotonen gegen Tetramethylsilan (TMS) erfolgte wie üblich durch Seitenbänder, welche durch eine Modulation mit einer passend gewählten Frequenz erzeugt werden. In der nematischen Phase wurde das Seitenband der TMS-Linie in die Mitte zwischen den beiden starken inneren Linien des Benzolspektrums gelegt. Die Modulationsfrequenz ist dann gleich der chemischen Verschiebung.

Der heizbare Varian-Meßkopf zum DP 60 (Varian Temperature NMR-Probe) liefert keine gute Temperaturhomogenität im Meßvolumen, vermutlich vorwiegend wegen der Wärmeableitung durch die Zuleitungen zur Empfängerspule. Die Erwärmung der Probe erfolgt durch Warmluft, welche durch 4 Löcher von der Seite auf das untere Ende des senkrecht stehenden Probenrohrs eingeblasen wird. Bei ganz eingetauchtem Probenrohr und bei einer Temperatur von 135 °C konnten innerhalb des Meßvolumens Temperaturunterschiede von über 2 °C nachgewiesen werden. Die Unterschiede verringerten sich auf etwa 0,3 °C, wenn das Probenrohr nicht ganz bis zur Lochseite eingetaucht wurde. Das untere Ende der Probe ist dann allerdings schon sehr nahe bei der Empfängerspule und der Gewinn durch die bessere Temperaturhomogenität geht zum Teil wieder verloren durch das verkleinerte Meßvolumen und durch die verringerte Homogenität des Magnetfeldes. Die zeitlichen Temperaturschwankungen sind verhältnismäßig gering. Während einer Meßdauer von 10 Minuten ist jedoch mit einem Temperaturgang von einigen Zehntel Grad zu rechnen, der die Lagen der Linien mit großer Aufspaltung schon merklich ändern kann. Die Temperaturangaben im folgenden Abschnitt sind auf etwa 2 °C genau.

Mit besonderer Sorgfalt wurden die Proben hergestellt, um von der Temperatur möglichst unabhängige Konzentrationen zu erhalten. Die Glasrohre mit den Proben wurden zugeschmolzen und unmittelbar über dem Probenvolumen noch durch Korken und Silikonfett abgedichtet, um ein Entweichen von Benzol und TMS in den nicht geheizten oberen Teil der Rohre zu verhindern. Proben mit einer Beimischung von TMS wurden bis nach dem Abschmelzen gekühlt.

Das als Lösungsmittel verwendete 4,4'-di-n-hexoxyazoxybenzol hat einen Schmelzpunkt bei 80 °C und einen Klärpunkt bei 128 °C. Eine Benzolkonzentration nahe bei 20 Mol-Proz. erwies sich als besonders günstig. Die Konzentration ist hoch genug für ein brauchbares Signal-Rausch-Verhältnis und der Temperaturbereich von 70 bis 90 °C, in dem mit diesen Lösungen in der nematischen Phase gemessen werden konnte, ist ebenfalls noch hinreichend groß.

3. Meßergebnisse

Die Lösungsspektren in der isotropflüssigen Phase des Hexoxyazoxybenzols zeigen keine Besonderheiten³. Neben den Protonenresonanzsignalen des Lösungsmittels wird von Benzol und von TMS jeweils nur eine scharfe Linie beobachtet. In der nematischen Phase unterscheiden sich die Spektren stark vom normalen Hochauflösungsspektrum der isotropflüssigen Phase (Abb. 2). Die Signale des Azoxyhexyläthers verschwinden im Untergrund. Sie sind zu zahlreich und zu weit aufgespalten, um einzelne Signale mit Hochauflösungstechnik nachzuweisen. Von Benzol beobachtet man jetzt infolge der Orientierung ein sehr linienreiches Spektrum. Von den nach der Symmetrie erlaubten 78 Resonanzlinien konnten bisher etwa 50 beobachtet werden. TMS erfährt infolge seiner hohen Symmetrie keine Orientierung. Es liefert in der nematischen wie in der normalflüssigen Phase nur ein einziges scharfes Resonanzsignal.

a) Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung von Benzol gegen TMS wurde in den isotropen und in der nematischen Phase gemessen. In der isotropen Phase beträgt die chemische Verschiebung in einer Lösung mit etwa 20 Mol-Proz. Benzol ($432,0 \pm 0,2$) Hz gegen TMS. Im Temperaturbereich zwischen 105 und 135 °C erwies sie sich innerhalb der Meßgenauigkeit als temperaturunabhängig. In der nematischen Lösung zeigt die Verschiebung eine schwache Temperaturabhängigkeit. Es wurde bei 86 °C eine Verschiebung von ($421,9 \pm 0,5$) Hz gemessen, bei 78 °C dagegen

⁶ H. PRIMAS, Helv. Phys. Acta **31**, 17 [1958].

(420,5 ± 0,5) Hz. Die Änderung der Verschiebung ist zu erwarten, da die Orientierung des Benzols temperaturabhängig ist. In beiden Lösungen ist die Abschirmung der Benzolprotonen schwächer als die Abschirmung der TMS-Protonen.

Aus den gemessenen Verschiebungen kann

$$\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{zz} + \sigma_{\eta\eta})$$

für Benzol berechnet werden. Es gilt

$$\Delta\sigma = -\frac{3\pi}{\gamma H_0} \frac{\delta\nu}{S_{zz}},$$

wobei $\delta\nu$ die Differenz der Verschiebungen nematisch gegen isotropflüssig ist. Man muß dabei voraussetzen, daß die Abschirmungskonstanten bei der Phasenumwandlung sich nicht ändern und auch in der nematischen Phase keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Für $\Delta\sigma$ erwartet man wegen des π -Elektronenbeitrags einen negativen Wert. Wegen $\delta\nu < 0$ folgt damit $S_{zz} < 0$. Die gleiche Aussage über S_{zz} ergibt sich auch aus der Polarisierbarkeitsanisotropie und der Form des Benzolmoleküls, da die Dispersionskräfte, unterstützt durch Packungseffekte, die nematische Ordnung⁷ erzeugen.

Die absoluten S_{zz} -Werte erhält man aus der im nächsten Abschnitt beschriebenen Analyse des Spektrums. In den hier angeführten Fällen war $S_{zz} = -0,0849$ bzw. $S_{zz} = -0,0980$. Es folgt $\Delta\sigma = -(2,98 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ bei 86 °C und $\Delta\sigma = -(2,93 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ bei 78 °C. Die beiden Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit auch mit dem früher gefundenen Wert^{1,3} von $-2,88 \cdot 10^{-6}$ überein. Eine Sicherung des Ergebnisses durch Messungen in anderen nematischen Lösungsmitteln steht allerdings noch aus.

b) Zuordnung und direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die Zuordnung der beobachteten Linien zu den Übergängen der Tab. 2 ist leicht durchführbar. Man kann die skalare Kopplung zunächst vernachlässigen. Der Wert von B_{12} bestimmt dann nur noch die absolute Größe der Aufspaltungen und hat sonst keinen Einfluß auf das Aussehen des Spektrums. Ein mit dieser Vernachlässigung berechnetes und aufgezeichnetes Spektrum gleicht dem experimentellen Spektrum schon so weitgehend, daß sich die Zuordnung

für fast alle beobachteten Linien durch Vergleich der Spektren ergibt. Insbesondere können so die Linienpaare 1, 5 und 23 zugeordnet werden, welche vollständig durch die Symmetrie des Benzols gegeben sind und daher nicht von den skalaren Kopplungen abhängen. Durch diese Linien wird der Wert von B_{12} bis auf das Vorzeichen festgelegt. Sie bestimmen außerdem den experimentellen Wert des Verhältnisses der B_{1k} . Für ihre Frequenzabstände von ν_L , also von der Mitte des Spektrums, ergibt sich nämlich aus den noch nicht vereinfachten Eigenwerten der Tab. 1

$$\begin{aligned} \nu_1 &= |3B_{12} + 3B_{13} + \frac{3}{2}B_{14}|, \\ \nu_5 &= |3B_{12} + \frac{3}{2}B_{14}|, \\ \nu_{23} &= |3B_{12} - \frac{3}{2}B_{14}|. \end{aligned}$$

Es folgt, da alle B_{1k} sicher das gleiche Vorzeichen haben und $|B_{14}| < |B_{12}|$

$$\begin{aligned} |B_{12}| &= \frac{1}{6}(\nu_5 + \nu_{23}), \\ |B_{13}| &= \frac{1}{3}(\nu_1 - \nu_5), \\ |B_{14}| &= \frac{1}{3}(\nu_5 - \nu_{23}). \end{aligned}$$

Als Mittel aus 7 Messungen ergab sich aus diesen Beziehungen

$$B_{12} : B_{13} : B_{14} = 1 : 0,1929 : 0,1247.$$

Der mittlere Streufehler betrug 0,5%. Noch gut innerhalb dieser Fehlergrenzen liegt das Verhältnis 1 : 0,1924 : 0,1250, das sich auf Grund der Symmetrie aus den Gleichgewichtsabständen der Protonen ergibt.

Die skalaren Kopplungskonstanten sind durch Messungen in normalen Flüssigkeiten an Benzol und an Benzolderivaten^{8,9} schon hinreichend bekannt. Es konnte auch gezeigt werden, daß J_{12} und J_{13} und wahrscheinlich auch J_{14} das gleiche Vorzeichen haben⁹. Schließlich konnte für para-Nitrotoluol durch Orientierung im elektrischen Feld¹⁰ gezeigt werden, daß die Kopplungskonstante für die benachbarten aromatischen Protonen positiv ist. Wir können daher gleich mit plausiblen Werten in die Gleichungen eingehen und setzen $J_{12} = +7,5$ Hz, $J_{13} = +1,4$ Hz und $J_{14} = +0,5$ Hz. B_{12} hat wegen $S_{zz} < 0$ ein negatives Vorzeichen.

Abb. 2 zeigt ein experimentelles Protonenresonanzspektrum von Benzol in einer nematischen Lösung zusammen mit den nach Tab. 2 berechneten Linien.

⁷ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **14a**, 882 [1959], **15a**, 287 [1960].

⁸ H. M. HUTTON, W. F. REYNOLD u. T. SCHÄFER, Canad. J. Chem. **40**, 1758 [1962].

⁹ B. DISCHLER u. G. ENGLERT, Z. Naturforschg. **16a**, 1180 [1961].

¹⁰ A. D. BUCKINGHAM u. K. A. McLAUCHLAN, Proc. Chem. Soc., London **1963**, 144.

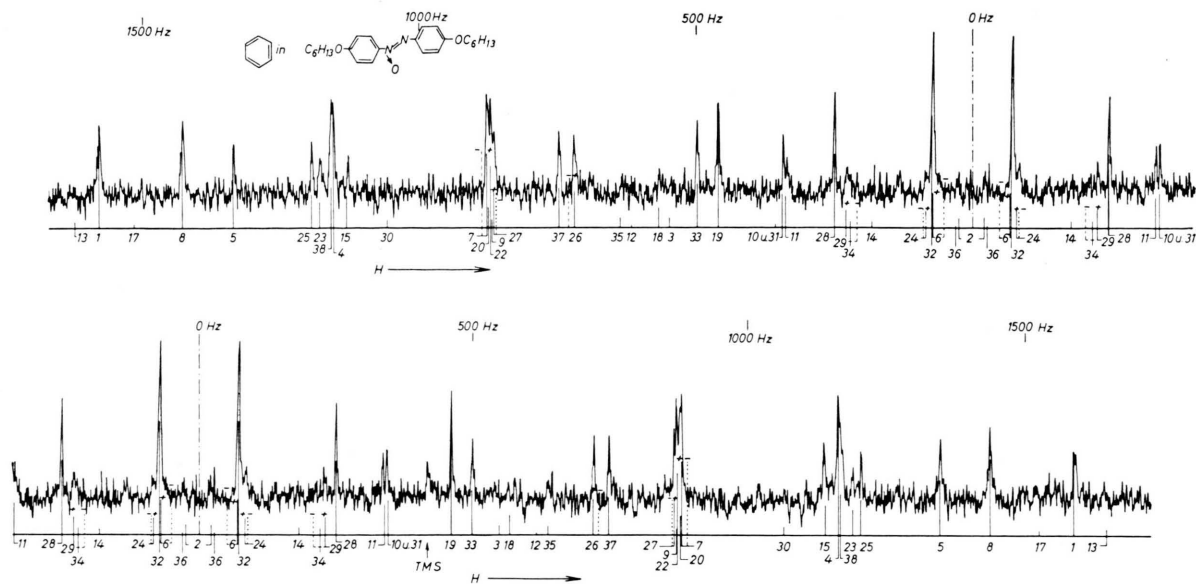


Abb. 2. Benzol in nematischflüssigem 4,4'-di-n-hexoxyazobenzol. Protonenresonanzspektrum bei 85 °C. Benzolkonzentration etwa 15 Mol-Proz. mit einer kleinen Beimischung von Tetramethylsilan. Die eingezeichneten Linien wurden für $B_{12} = -421,96$ Hz, $J_{12} = +7,5$ Hz, $J_{13} = +1,4$ Hz und $J_{14} = +0,5$ Hz berechnet. Die gestrichelten Linien sind Beispiele für negatives J_{12} , die punktierten Linien für negatives J_{13} .

Zum genaueren Vergleich sind in Tab. 3 die experimentellen Linienabstände von ν_L der Mitte des Spektrums zusammen mit den berechneten Frequenzabständen angegeben. Im experimentellen Spektrum wurde ν_L in die Mitte der Linien mit geringerer Aufspaltung gelegt. Sie stimmt, wie die Tab. 3 zeigt und wie es in Abb. 2 zu erkennen ist, auch ziemlich gut mit der Mitte zwischen den Außenlinien überein. Die kleine Abweichung wurde vermutlich durch einen Temperaturgang während der Messung oder durch eine zeitlich nicht lineare Änderung des Magnetfeldes verursacht. Besonders bemerkenswert ist, daß nun mit verbesserter Temperaturhomogenität die Linienbreite für alle Linien gleich ist. Die früher beobachtete Zunahme der Linienbreite^{1,3} mit dem Abstand von ν_L war demnach durch eine schlechte Temperaturhomogenität bedingt.

B_{12} wurde an die Linien 1, 5 und 23 angepaßt. Die Abweichung aller übrigen mit diesem B_{12} berechneten Linien von den experimentellen Werten liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Die mittleren experimentellen Abstände weichen in keinem Falle mehr als 1 Hz von den berechneten Werten ab.

c) Die skalaren Kopplungen

Trotz der starken direkten Dipol-Dipol-Kopplungen ist der Einfluß der skalaren Kopplungen noch

zu beobachten, und es ist möglich, die vorher getroffene Vorzeichenwahl für die beiden stärkeren Kopplungskonstanten J_{12} und J_{13} nachzuprüfen. In Abb. 2 sind die Linien 7, 26 und 29, welche von J_{13} und J_{14} unabhängig sind, für den negativen Wert $J_{12} = -7,5$ Hz gestrichelt eingezeichnet. Die Abweichungen von den experimentellen Linien sind eindeutig. Die punktierten Linien 24 und 27 sind für $J_{12} = 7,5$ Hz und $J_{13} = -1,4$ Hz berechnet worden, von J_{14} sind diese Linien unabhängig. Eine kleine Abweichung tritt auch hier auf; mit positivem Wert für J_{13} ist die Übereinstimmung besser. Eindeutiger läßt sich das Vorzeichen von J_{13} an Hand der Linien 2 bestimmen, welche in dem früher^{1,3} gezeigten Benzolspektrum gut zu erkennen sind. Experimentell ist dort der Abstand der Linien 2 von ν_L gleich 22,6 Hz. Die Rechnung ergibt mit $J_{12} = +7,5$ Hz und $J_{13} = +1,4$ Hz (von J_{14} sind diese Linien nahezu unabhängig) 22,3 Hz, während sich mit negativem J_{13} 13,9 Hz ergibt. Die Konstante J_{14} ist zu klein, um sichere Aussagen über ihr Vorzeichen zu machen.

In ähnlicher Weise wie bei der Orientierung durch elektrische Felder können also auch in nematischen Lösungen die Vorzeichen von skalaren Kopplungskonstanten bestimmt werden. Bei beiden Methoden

Linien- paar	Experim. Abstände von ν_L (in Hz)			Berechn. Abstände von ν_L (in Hz)
	nach tieferem Feld	nach höherem Feld	Mittel- wert	
1	1585,8	1590,0	1587,9	1588,6
2				23,6
3				548,7
4	1160,2	1162,2	1161,2	1161,3
5	1343,6	1347,0	1345,3	1345,0
6				71,1
7	879,9	880,1	880,0	879,9
8	1435,6	1437,3	1436,5	1436,9
9				872,3
10	344,5	342,8	343,6	343,8
11	338,8	335,9	337,4	337,1
12				617,5
13				1646,4
14				180,6
15	1134,9	1136,7	1135,8	1135,1
16				2164,1
17				1522,0
18				567,4
19	461,4	460,8	461,1	461,5
20				877,8
21				455,9
22	873,3	871,3	872,3	872,7
23	1186,0	1188,5	1187,2	1186,8
24		84,5	84,5	83,9
25	1200,3	1203,1	1201,7	1201,7
26	720,8	722,5	721,6	721,7
27	867,0	866,4	866,7	867,2
28	251,6	250,2	250,9	250,6
29	229,3	229,3	229,3	229,3
30				1064,2
31				343,3
32	72,5	72,5	72,5	72,6
33	499,5	499,5	499,5	499,6
34				221,4
35				637,2
36				28,7
37	748,9	750,3	749,6	749,8
38				1166,0

Tab. 3. Benzol in nematisch-flüssigem 4,4'-di-n-hexoxyazoxybenzol. Experimentelle und berechnete Aufspaltungsfrequenzen.

werden die Vorzeichen durch die Spektren relativ zu den Kopplungskonstanten der direkten Wechselwirkung bestimmt, deren Vorzeichen ihrerseits errechnet werden können, falls die bevorzugte Molekülorientierung bekannt ist. In nematischen Lösungen mag es sich gelegentlich als nützlich erweisen, in umgekehrter Schlußfolgerung die Vorzeichen der Ordnungsparameter mit Hilfe schon bekannter Kopplungsparameter zu bestimmen.

d) Die mittlere Orientierung

Aus den B_{12} -Werten ergibt sich der Ordnungsgrad des Benzolmoleküls nach der Beziehung

$$S_{zz} = 4 \pi r_{12}^3 B_{12} / \hbar \gamma^2.$$

Die für Benzol beobachteten S_{zz} -Werte in nematisch-flüssigem Azoxyhexyläther liegen zwischen $-0,08$ und $-0,12$. Sie sind von der Konzentration und von der Temperatur abhängig. Im abgebildeten Spektrum ist $S_{zz} = -0,107$. Die beobachteten mittleren Orientierungen gestatten Rückschlüsse auf den orientierungsabhängigen Anteil der zwischenmolekularen Kräfte. Eine für Benzol durchgeführte Abschätzung¹¹ zeigt, daß der Unterschied in der potentiellen Energie zwischen einem mit der Molekülebene senkrecht zur optischen Achse und einem parallel orientierten Benzolmolekül zwischen $0,02$ und $0,03$ eV liegt.

4. Abschließende Betrachtungen

Die magnetischen Kernresonanzuntersuchungen in nematischen Lösungen haben sich als ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Untersuchung der Spektren orientierter Moleküle erwiesen. Es ist bisher zwar nur über Spektren von orientierten aromatischen Molekülen berichtet worden, es darf aber als sicher gelten, daß jedes Molekül mit nicht zu hoher Symmetrie in nematischen Lösungen eine hinreichende Orientierung erfährt, um Orientierungseffekte im Kernresonanzspektrum zu zeigen. Da keine geeigneten nematisch-kristallinflüssigen Substanzen bekannt sind, deren kristallinflüssiger Existenzbereich bei Zimmertemperatur liegt, können leichtflüchtige Stoffe allerdings nur unter Druck gelöst werden und es ergibt sich daraus vor allem die Notwendigkeit, die Proben aufzuheizen. Die Untersuchungen am Benzol zeigten, wie wichtig eine gute zeitliche Temperaturkonstanz und eine gute Temperaturhomogenität in der Probe sind. Besonders die letztere Forderung ist in einem mit Warmluft beheizten Meßkopf nicht leicht zu erfüllen.

Gegenüber den Untersuchungen in normalen Lösungen sind die Untersuchungen in nematischen Lösungen noch dadurch behindert, daß kein Spinner benutzt werden kann. Die erreichbaren kleinsten Linienbreiten z. B. bei Protonenresonanzmessungen sind daher, wenigstens bei den bisher verwendeten Meßanordnungen, auch bei bester Temperaturhomogenität noch um einen Faktor 10 größer als in normalen Lösungen und in entsprechendem Maße wird das Signal-Rausch-Verhältnis kleiner. Ein Mangel, der um so mehr ins Gewicht fällt, als die Anzahl der

¹¹ A. SAUPE, Proc. XIII th. Colloque Ampère 1964.

Resonanzlinien gegenüber normalen Lösungsspektren i. allg. stark erhöht ist und deshalb die mittlere Intensität der Resonanzlinien ohnehin schon kleiner geworden ist. Vorläufig können daher hochaufgelöste Spektren nur von Molekülen mit einer geringen Anzahl wechselwirkender Kerne gewonnen werden und es ist notwendig, mit hohen Konzentrationen (10 bis 20 Mol-Proz.) zu arbeiten.

Trotz der noch vorhandenen experimentellen Schwierigkeiten bieten sich auch jetzt schon interessante Untersuchungsmöglichkeiten. Hier sind noch besonders die Deuteronenresonanzen an reinen nematischen Flüssigkeiten und an nematischen Lösungen zu erwähnen. Solche Untersuchungen sind von PHILLIPS, ROWELL und MELBY¹² schon erfolgreich durchgeführt worden. Man ist dabei nicht an kleine Moleküle gebunden, weil die Quadrupolaufspaltungen bei Deuteronenresonanzen an orientierten Mole-

külen i. allg. groß sind gegen die Aufspaltungen durch die Wechselwirkungen der Kernspins untereinander, und weil keine hochaufgelösten Spektren erforderlich sind, um die Quadrupolwechselwirkungen zu bestimmen. Bei bekannten Quadrupolkonstanten kann so auch die mittlere Orientierung der Moleküle in nematischen Flüssigkeiten selbst untersucht werden, die bisher nur in wenigen Einzelfällen experimentell bekannt ist.

Meinem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. MAIER, schulde ich tiefen Dank für sein reges Interesse und für die freundliche Förderung meiner Arbeiten. Herrn Prof. Dr. R. MECKE, dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, danke ich für seine Unterstützung und für die Arbeitsmöglichkeit in seinem Institut. Frau Dipl.-Ing. für Chemie A. POVH danke ich für die Herstellung der Substanzen und der Proben. Herrn Dr. G. ENGLERT bin ich für wertvolle Ratschläge verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Hilfe.

¹² W. D. PHILLIPS, J. C. ROWELL u. L. R. MELBY, J. Chem. Phys. **41**, 2551 [1964].

Mesomere Einflüsse auf die dielektrische Relaxation von aromatischen Molekülen mit innerer Beweglichkeit

G. KLAGES und P. KNOBLOCH

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. **20 a**, 580—587 [1965]; eingegangen am 31. Dezember 1964)

Bei fünf Wellenlängen im Bereich von 60 cm bis 7 mm wird in benzolischer Lösung bei 20 °C die dielektrische Absorption einer großen Anzahl von Benzolderivaten bestimmt. Substituenten sind die polaren Gruppen CHO, COCH₃, COOCH₃, OCH₃, OH, NH₂, N(CH₃)₂ und CH₂Cl bzw. CH₂Br. An einfach substituierten Benzolderivaten wird die Momentkomponente senkrecht zur Achse zwischen Gruppe und Benzolring verglichen mit der Komponente, die sich mit besonders kurzer Relaxationszeit orientiert — etwa durch Drehung der Gruppe allein. Es ergibt sich ein qualitativer Zusammenhang zwischen den dielektrischen Relaxationserscheinungen und dem mesomeren Bindungszustand der Substituenten, in den sich nur die Amino- und die Dimethylaminogruppe nicht einordnen. Auch systematische Untersuchungen an zweifach substituierten Benzolderivaten weisen auf eine solche Beziehung hin; in o-Verbindungen ist dabei die sterische Beeinflussung der beiden Gruppen zu berücksichtigen. Letztere kann gegenüber den Monoderivaten zu einer Vergrößerung (Acetylgruppe) oder zu einer Herabsetzung (Methoxygruppe) des beweglichen Gruppenmoments führen.

In den letzten Jahren ist die Mikrowellenabsorption von aromatischen Molekülen in unpolaren Lösungsmitteln eingehend untersucht, die als polare Gruppen die OCH₃-^{1, 2}, OH-³ oder NH₂-Gruppe^{4, 5} enthalten. Dabei zeigte sich, daß die Momentorientie-

rung unter Drehung der Molekülgruppe allein meist behindert ist, was in Einzelfällen auf sterische oder mesomere Effekte zurückgeführt wurde. Es erscheint nun wünschenswert, diese Behinderung der Drehbarkeit polarer Gruppen am Benzolring im Zusammen-

¹ G. KLAGES u. A. ZENTEK, Z. Naturforschg. **16 a**, 1016 [1961].

² D. M. ROBERTI u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2106 [1960]. — E. L. G. GRUBB u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4873 [1961].

³ F. F. HANNA u. G. KLAGES, Z. Elektrochem. **65**, 620 [1961].

⁴ H. KRAMER, Z. Naturforschg. **15 a**, 974 [1960].

⁵ H. KRAMER, Z. Naturforschg. **15 a**, 66 [1960]. — W. P. PURCELL u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1060 [1961].