

# Hochaufgelöste Protonenresonanzspektren mit direkter magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Teil III

G. ENGLERT

Physikalische Abteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel

und A. SAUPE

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 20 a, 1401—1410 [1965]; eingegangen am 14. August 1965)

The analysis of the proton magnetic resonance spectra of a 3-protonsystem with  $C_2$ -symmetry and of a special 4-protonsystem (rotating methylgroup and one interacting proton) is given in terms of the magnetic dipole-dipole couplings and the chemical shifts. The application to the spectrum of 3,5-dichloro-benzoic acid, dissolved in nematic 6-n-hexyloxy-2-naphthoic acid, and to 2,3,5,6- and 2,3,4,6-tetrachloro-anisole and 2,3,5,6-tetrachloro-toluene, dissolved in nematic 4,4-di-n-hexyloxy- or -heptyloxy-azoxybenzene gives information on the molecular orientation and the anisotropy of the chemical shifts. The ratio of the proton-proton distances of the toluene compound is determined.

Die Protonenresonanz-(PR)-Spektren von organischen Festkörpern bestehen aus einer sehr großen Zahl von Linien, die meist nur als ein mehr oder minder strukturloses Kontinuum mit einer Breite von mehreren Gauss zu beobachten sind. Ursache hierfür sind die zwischen- und innermolekularen magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, deren Stärke von den Kernabständen, der Orientierung der Moleküle bezüglich der Magnetfeldrichtung und von der molekularen Beweglichkeit im Kristallgitter abhängt. Bei kristallinen Festkörpern ist es daher im allgemeinen kaum möglich, die viel kleineren Effekte der chemischen Verschiebung und der indirekten Dipol-Dipol-Kopplungen ( $J$ ) zu beobachten.

Wie wir in früheren Arbeiten zeigen konnten<sup>1-3</sup>, kann man jedoch bei Substanzen in der nematischen kristallin-flüssigen Phase trotz der starken Aufspaltungen oft eine detaillierte Feinstruktur der PR-Signale beobachten, da einerseits wegen der Molekülorientierung die innermolekulare magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung weitgehend erhalten bleibt, andererseits aber der Einfluß der lokalen Magnetfelder zwischenmolekularen Ursprungs durch die molekulare Bewegung ähnlich wie in normal-flüssigen Phasen reduziert wird. Damit eröffnet sich bei derartigen Phasen im Prinzip die Möglichkeit, neben den innermolekularen direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auch chemische Verschiebungen

und indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu messen. Leider besitzen Verbindungen, die zur Ausbildung einer kristallin-flüssigen Phase befähigt sind, im allgemeinen viele Protonen. Dadurch werden die Spektren sehr kompliziert und linienreich, so daß eine quantitative Berechnung der obigen Größen sehr schwierig wird.

Relativ einfache Spektren mit hochaufgelöster innermolekularer Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann man jedoch erhalten, wenn man kleinere Moleküle mit geringer Protonenzahl in einer orientierten nematischen Schmelze einbettet. Dadurch erhalten auch die gelösten Moleküle bei genügender Anisotropie der zwischenmolekularen Wechselwirkung eine bevorzugte Orientierung. Das resultierende, aus einzelnen scharfen Linien bestehende Spektrum überlagert sich dann dem viel breiteren Untergrundsignal der kristallin-flüssigen Trägersubstanz und kann somit leicht beobachtet werden<sup>3</sup>. Damit werden folgende Parameter der Beobachtung zugänglich:

1. Innermolekulare direkte magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

Bei (ungefähr) bekannten Kernabständen kann hieraus die mittlere Orientierung der Moleküle bestimmt werden, die durch die früher definierte Ordnungsmatrix beschrieben wird<sup>2</sup>. Damit erhält man einen detaillierten Einblick in die Natur der anisotropen zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte. In Sonderfällen (bei geeigneter Molekülsymmetrie)

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

<sup>2</sup> A. SAUPE, Z. Naturforschg. **19 a**, 161 [1964].

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



kann auch zusätzlich der relative Abstand von Protonen bzw. die zugehörigen Bindungswinkel berechnet werden.

**2.** Die chemische Verschiebung der einzelnen Protonen.

Diese kann gegenüber der normal-flüssigen Phase wegen der partiellen Orientierung der Moleküle geändert sein. Hieraus kann die Anisotropie der chemischen Verschiebung bestimmt werden.

**3.** Die indirekte Spin-Spin-Kopplung.

Bei bekannter Orientierung der Moleküle können absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten ermittelt werden.

**4.** Bei Kernen mit Quadrupolmomenten können unter Umständen die Kernquadrupolkopplungskonstanten bestimmt werden.

Wir haben bereits an anderer Stelle einige Beispiele für die Bestimmung der Molekülorientierung, des relativen Protonenabstandes, der Anisotropie der chemischen Verschiebung und des absoluten Vorzeichens von Spinkopplungskonstanten gegeben<sup>1-4</sup>. Auch die Kernquadrupolaufspaltung im D-Kernresonanzspektrum deuterierter Verbindungen in der kristallin-flüssigen Phase ist bereits nachgewiesen worden<sup>5</sup>. Andere Autoren haben in der Zwischenzeit ebenfalls Kernresonanzuntersuchungen an Benzol sowie Hexafluorbenzol in nematischer Lösung durchgeführt und im letzteren Falle interessanterweise auch Hinweise für einen anisotropen Anteil der indirekten Spinkopplung  $J_{FF}$  gefunden<sup>6,7</sup>.

In der vorliegenden Arbeit möchten wir über das PR-Spektrum von 3,5-Dichlorbenzoesäure in nematisch-flüssiger 6-n-Hexyloxy-2-naphthoesäure berichten. Die Analyse des Spektrums der aromatischen Protonen ermöglicht die Bestimmung der molekularen Orientierung und gibt somit einen Hinweis auf die Natur der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, durch welche die Orientierung der in der nematischen Schmelze gelösten Moleküle entsteht. Anschließend werden die Spektren einiger spezieller 4-Protonensysteme, nämlich von 2,3,4,6-Tetrachloranisol, 2,3,5,6-Tetrachloranisol und 2,3,5,6-Tetrachlortoluol in 4,4-Di-n-hexyloxy- bzw. 4,4-Di-n-heptyloxy-azoxybenzol diskutiert. Diese Spektren können verhältnismäßig einfach berechnet werden, da

sich ohne spezielle Annahmen über die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen explizite Ausdrücke für die Übergangsfrequenzen und Intensitäten ableiten lassen. Über einen Teil dieser Untersuchungen wurde bereits an anderer Stelle berichtet<sup>8</sup>.

## I. Apparatives

Die Spektren wurden auf Varian-Kernresonanzspektrometern vom Typ DP 60 (60 MHz) und HA 100 (100 MHz) aufgenommen. Im letzteren Fall wurden die Messungen ohne Verwendung des „internal reference nmr stabilized controller“, d. h. mit der konventionellen HR-Technik durchgeführt. Die für die Stabilisierung der Grundlinie benötigten Modulationsseitenbänder von  $n \cdot 2001$  Hz ( $n=1, 2, 3$ ) dienten gleichzeitig zur Kalibrierung der Spektren.

Hinsichtlich aller weiteren experimentellen Einzelheiten möchten wir auf unsere früheren Arbeiten verweisen<sup>1-4</sup>.

## II. PR-Spektrum der orientierten 3,5-Dichlorbenzoesäure

Die mittlere Orientierung wird durch die Ordnungsmatrix  $\{S_{ij}\}$  ( $i, j=1, 2, 3$ ) beschrieben<sup>2</sup>:

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \Theta_i \cos \Theta_j - \delta_{ij} \rangle$$

mit  $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i=j, \\ 0 & \text{für } i \neq j, \end{cases}$  Spur  $\{S_{ij}\} = 0$ .

$\Theta_i$  und  $\Theta_j$  bedeuten die Winkel zwischen der Magnetfeldrichtung und den Achsen  $\xi, \eta, \zeta$  des molekülfesten Koordinatensystems. Durch geeignete Wahl desselben reduziert sich die Matrix auf Diagonalform:

$$S_i = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta_i - 1 \rangle; \quad i = 1, 2, 3.$$

Diese drei  $S$ -Werte beschreiben dann die mittlere Orientierung der drei molekülfesten Achsen, wobei folgende anschauliche Bedeutung zugrunde liegt:

Ein positiver  $S$ -Wert zeigt an, daß die entsprechende Achse bevorzugt parallel zur Magnetfeldrichtung ( $C_\infty$ -Richtung der orientierten Schmelze) liegt; der Maximalwert  $S = +1$  entspräche einer idealen Parallelorientierung dieser Achse zum Magnetfeld. Bei reinen nematisch kristallin-flüssigen Phasen liegt

<sup>4</sup> A. SAUPE, Z. Naturforschg. **20 a**, 572 [1965].

<sup>5</sup> W. D. PHILLIPS, J. C. ROWELL u. L. R. MELBY, J. Chem. Phys. **41**, 2551 [1964].

<sup>6</sup> L. C. SNYDER u. E. W. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5023 [1964].

<sup>7</sup> L. C. SNYDER u. E. W. ANDERSON, J. Chem. Phys. **42**, 3336 [1965].

<sup>8</sup> G. ENGLERT, Vortrag bei der Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh/USA 1964.

der  $S$ -Wert der langen Molekülachse – soweit bekannt – zwischen  $+0,4$  und  $+0,7$ . Entsprechend deuten negative  $S$ -Werte darauf hin, daß die zugehörige Achse bevorzugt senkrecht (Extremwert  $-0,5$ ) zum Magnetfeld orientiert ist.

Zur Bestimmung der  $S$ -Werte müssen die Kernabstände bekannt sein. Es genügen jedoch hierfür bereits angenäherte Werte, wenn man sich auf eine qualitative Beschreibung der Molekülorientierung beschränkt. Betrachten wir nun speziell das aromatische 3-Spinsystem der partiell deuterierten 3,5-Dichlorbenzoesäure  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOH}$  (D), welche in einer Konzentration von etwa 15 Mol-Proz. in der nematischen Schmelze der 6-n-Hexyloxy-2-naphthoesäure  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{COOH}$  (D) eingebettet wurde (Fp.  $142^\circ\text{C}$ , Klärpunkt  $194^\circ\text{C}$ ). Von letzterer ist anzunehmen, daß die Moleküle als über Wasserstoffbrücken verbundene Doppelmoleküle in der Schmelze vorliegen. Dabei ist die lange Achse bevorzugt parallel zur Vorzugsrichtung und damit zur Magnetfeldrichtung angeordnet. Es ist daher plausibel, daß sich die gelösten Moleküle in gleicher Weise anordnen, d. h. der zur langen Achse gehörende Ordnungsgrad wird positiv. Wie noch gezeigt wird, ist ein rascher Austausch der Säureprotonen sowie der Hälften der Doppelmoleküle anzunehmen, so daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der OH- (bzw. OD-) Kerne mit den Ringprotonen ebenfalls verschwindet und somit nur noch die Wechselwirkung der 3-Ring-Protonen untereinander zu berücksichtigen ist.

Vernachlässigt man zunächst die chemische Verschiebung zwischen den Protonen in 2,4- und 6-Position sowie die indirekten Kopplungen ( $J_{2,4} = J_{4,6}$ ), so sollte man nach den Rechnungen von ANREW und BEHRSONH<sup>9</sup> ein symmetrisches Spektrum mit 7 Linien erwarten.

Abb. 1 zeigt den experimentellen Befund: neben einer sehr starken Linie, die den (restlichen) Säureprotonen zuzuordnen ist, werden 7 Linien beobachtet; eine weitere Linie wird vom COOH-Signal verdeckt. Dies konnte experimentell bestätigt werden, da sich letzteres bei erhöhter Temperatur nach tieferer Feldstärke verschiebt.

Die Schärfe des COOH-Signals beweist die oben bereits erwähnte Tatsache, daß hier ein schneller Austausch der Protonen stattfindet, wodurch die direkten Kopplungen der COOH-Protonen unter-

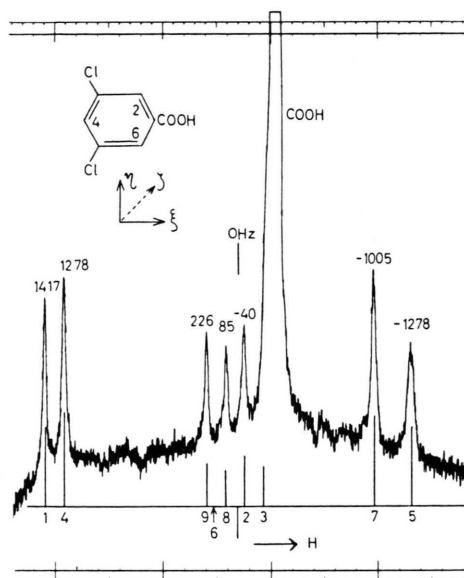


Abb. 1. Experimentelles und theoretisches 100 Mhz-Spektrum von 3,5-Dichlorbenzoesäure, gelöst in 6-n-Hexyloxy-2-naphthoesäure bei  $127^\circ\text{C}$ .

einander sowie mit den Ringprotonen reduziert werden. Aus der Asymmetrie des Spektrums folgt, daß der Einfluß der chemischen Verschiebung nicht vernachlässigt werden darf.

Um das Spektrum der drei Ringprotonen interpretieren zu können, haben wir das vorliegende 3-Spinproblem mit  $C_2$ -Symmetrie unter Einschluß der chemischen Verschiebung und der indirekten Spinkopplung durchgerechnet. Das Ergebnis findet man in Tab. 1, wo die 9 möglichen Übergänge, deren Symmetrie und Intensitäten aufgeführt wurden.

Die direkten Kopplungen  $A$  und  $B$  zwischen den Kernen 1, 2 und 3 sind dabei folgendermaßen definiert:

$$B = A_{12} = \frac{h \gamma^2 S_{12}}{4 \pi^2 r_{12}^3},$$

$$A = A_{13} = A_{23} = \frac{h \gamma^2 S_{13}}{4 \pi^2 r_{13}^3} = \frac{h \gamma^2 S_{23}}{4 \pi^2 r_{23}^3}.$$

Es bedeuten hier die  $S_{ik}$  die Ordnungsgrade der Verbindungsachsen zwischen den Kernen  $i$  und  $k$ ,  $r_{ik}$  deren Abstände.

Im vorliegenden Fall der 3,5-Dichlorbenzoesäure bezeichnen wir die direkten Kopplungen zwischen den Protonen in 2,6-Position mit  $B$ , die 2,4- bzw. 4,6-Kopplung mit  $A$ , die indirekte meta-Kopplung mit  $J$  ( $= J_{2,4} = J_{4,6}$ ). Die Kopplung  $J_{2,6}$  hat keinen Einfluß auf das Spektrum. Für die chemische Ver-

<sup>9</sup> E. R. ANDREW u. R. BEHRSONH, J. Chem. Phys. **18**, 159 [1950].

Linie	Symmetrie	Frequenz in Hz	Intensität
1	$1s_{1/2} - s_{3/2}$	$+\frac{3}{4}B + \frac{3}{2}A - \frac{3}{4}J - \frac{\Delta\nu}{2} + W_1$	$(\sqrt{2}a_1 + a_2)^2$
2	$2s_{1/2} - s_{3/2}$	$+\frac{3}{4}B + \frac{3}{2}A - \frac{3}{4}J - \frac{\Delta\nu}{2} - W_1$	$(a_1 - \sqrt{2}a_2)^2$
3	$1s_{-1/2} - 1s_{1/2}$	$W_2 - W_1$	$(a_1b_1 + \sqrt{2}a_2b_1 + \sqrt{2}a_1b_2)^2$
4	$1s_{-1/2} - 2s_{1/2}$	$W_2 + W_1$	$(-a_2b_1 + \sqrt{2}a_1b_1 - \sqrt{2}a_2b_2)^2$
5	$2s_{-1/2} - 1s_{1/2}$	$-W_2 - W_1$	$(-a_1b_2 + \sqrt{2}a_1b_1 - \sqrt{2}a_2b_2)^2$
6	$2s_{-1/2} - 2s_{1/2}$	$-W_2 + W_1$	$(+a_2b_2 - \sqrt{2}a_1b_2 - \sqrt{2}a_2b_1)^2$
7	$s_{-3/2} - 1s_{-1/2}$	$-\frac{3}{4}B - \frac{3}{2}A + \frac{3}{4}J - \frac{\Delta\nu}{2} - W_2$	$(\sqrt{2}b_1 + b_2)^2$
8	$s_{-3/2} - 2s_{-1/2}$	$-\frac{3}{4}B - \frac{3}{2}A + \frac{3}{4}J - \frac{\Delta\nu}{2} + W_2$	$(b_1 - \sqrt{2}b_2)^2$
9	$a_{-1/2} - a_{+1/2}$	$-\Delta\nu$	1

Tab. 1. Frequenzen und Intensitäten für das 3-Spinsystem mit  $C_2$ -Symmetrie.

$$\nu_1 = \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = -\Delta\nu;$$

$$W_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\nu^2 - 2\Delta\nu A + 3\Delta\nu B + \Delta\nu J + \frac{3}{2}BJ + \frac{9}{4}B^2 - 3AB + 3A^2 + 3AJ + \frac{9}{4}J^2};$$

$$W_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta\nu^2 + 2\Delta\nu A - 3\Delta\nu B - \Delta\nu J + \frac{3}{2}BJ + \frac{9}{4}B^2 - 3AB + 3A^2 + 3AJ + \frac{9}{4}J^2};$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{-\sqrt{2}(J+A)}{\Delta\nu + \frac{3}{2}B - A + \frac{1}{2}J - 2W_1}; \quad a_1^2 + a_2^2 = 1, \quad \frac{b_1}{b_2} = \frac{-\sqrt{2}(J+A)}{-\Delta\nu + \frac{3}{2}B - A + \frac{1}{2}J - 2W_2}; \quad b_1^2 + b_2^2 = 1.$$

schiebung gilt:

$$\nu_{2,6} - \nu_4 = \Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (\sigma_4 - \sigma_{2,6}).$$

Das theoretische Spektrum in Abb. 1 wurde für folgende Werte berechnet:

$$B = -316 \text{ Hz}, \quad A = 541 \text{ Hz}, \quad J = 1,6 \text{ Hz}, \\ \Delta\nu = -226 \text{ Hz}.$$

Die Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum ist gut, doch reicht die experimentelle Genauigkeit wegen der relativ großen Linienbreite der Signale nicht aus, um die Größe und das Vorzeichen der indirekten Kopplung sicherzustellen. Während sich das Vorzeichen der chemischen Verschiebung absolut festlegen läßt, folgt aus der Analyse des Spektrums zunächst nur das relative Vorzeichen von  $A$  und  $B$  ( $A \cdot B < 0$ ). Die angegebenen Vorzeichen ergeben sich dann aus der oben diskutierten Annahme, daß die 1,4-Achse bevorzugt parallel zur Vorzugsrichtung der nematischen Schicht orientiert

ist. Dies wird auch durch die folgenden Betrachtungen über die Größe der Ordnungsgrade der molekularen Achsen bestätigt, die sich aus den Werten von  $A$  und  $B$  ableiten lassen.

Zur Bestimmung der Molekülorientierung definieren wir zunächst die molekularen Hauptachsen  $\xi$ ,  $\eta$  und  $\zeta$ , die durch die effektive Molekülsymmetrie festgelegt sind. Die  $\xi$ -Achse sei parallel zur 1,4-Richtung, die  $\eta$ -Achse parallel zur 2,6-Richtung und die  $\zeta$ -Achse senkrecht zur Molekülebene orientiert (vgl. Abb. 1). Zur Berechnung der Ordnungsgrade dieser Achsen nehmen wir an, daß die Protonen auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit der Seitenlänge  $r = 4,3 \text{ \AA}$  liegen. Aus den Beziehungen

$$A = \frac{h\gamma^2}{4\pi^2 r^3} \left( \frac{3}{4} S_\xi + \frac{1}{4} S_\eta \right),$$

$$B = \frac{h\gamma^2}{4\pi^2 r^3} S_\eta$$

erhält man damit die S-Werte:

$$S_\xi = 0,55, \quad S_\eta = -0,21, \quad S_\zeta = -0,34.$$

Obwohl die Protonenabstände nicht genau bekannt sind, kann man doch einige qualitative Schlüsse aus diesen Werten ziehen. Zunächst einmal bestätigt sich die Vorzeichenwahl für  $A$  und  $B$  und damit die angenommene Molekülorientierung, da man nach Vertauschen der Vorzeichen  $S_{\xi} = -0,55$  erhält, was nach Definition nicht möglich ist (siehe Einleitung). Weiterhin zeigt sich, daß der Ordnungsgrad der  $\xi$ -Achse bei dieser Substanz so groß ist, wie man für ein derartig langgestrecktes Doppelmolekül erwarten darf, daß er aber andererseits unter demjenigen Wert liegt, den wir früher für p-Chlorbenzoesäure ( $S_{\xi} = 0,71$ ; vgl. <sup>3</sup>) in der nematischen Schmelze von 4-Butoxybenzoesäure gefunden haben. Ferner weicht die Orientierung stark von der Rotationssymmetrie bezüglich der  $\xi$ -Achse ab, d. h. die mittlere Schwingung der  $\eta$ -Achse ist erheblich stärker ausgeprägt als diejenige der  $\zeta$ -Achse. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten für p-Chlorbenzoesäure ( $S_{\eta} = -0,345$  und  $S_{\zeta} = -0,365$ ) deutet darauf hin, daß durch den Austausch des p-Chlor-Substituenten gegen zwei Chloratome in 3,5-Position die mittlere Orientierung des Moleküls in einer nematischen Schmelze, vermutlich als Folge der geänderten Polarisierbarkeitsanisotropie, stark geändert wird.

Zum Abschluß sei noch auf einen weiteren Befund hingewiesen. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der orientierten 3,5-Dichlorbenzoesäure mit dem für die isotrope Phase gefundenen Wert ( $\Delta\nu = +30$  Hz) zeigt, daß die Abschirmung der Protonen durch isotrope und anisotrope Beiträge der Nachbaratome erheblich verändert wurde. Ein genaues Studium dieser Effekte bei verschiedenen substituierten Verbindungen würde somit detaillierte Rückschlüsse auf die einzelnen Substituentenbeiträge zur chemischen Verschiebung ermöglichen.

Bevor wir uns nun den Spektren einiger 4-Spin-systeme zuwenden, möchten wir zunächst die Ergebnisse der theoretischen Analyse dieses Problems diskutieren.

### III. Spezielles 4-Spin-System mit direkter Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Das ebene 4-Spin-System mit rechteckiger Anordnung der Protonen haben wir bereits an anderer Stelle <sup>3</sup> behandelt. Ein weiterer Spezialfall liegt vor, wenn das Molekül eine rotierende  $\text{CH}_3$ -Gruppe (Protonenabstand  $r$ , Kerne 1, 2, 3) und ein viertes Proton (Index 4) im Abstand  $R$  besitzt.

Nach Voraussetzung gibt es nur zwei verschiedene Kopplungskonstanten der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Es gilt nämlich:

$$\begin{aligned} A_{12} &= A_{13} = A_{23} = B, \\ A_{14} &= A_{24} = A_{34} = A. \end{aligned}$$

$A$  ist dabei durch den folgenden Mittelwert gegeben:

$$A = \frac{h \gamma^2}{8 \pi^2} \left\langle \frac{3 \cos^2 \Theta_{14} - 1}{R^3} \right\rangle = \frac{h \gamma^2}{4 \pi^2} \left\langle \frac{S_{14}}{R^3} \right\rangle.$$

Hier ist  $\Theta_{14}$  der Winkel zwischen dem Abstandsvektor  $R$  und dem  $H_0$ -Feld. Für  $B$  gilt <sup>2</sup>, wenn mit  $S_{C_3}$  der Ordnungsgrad der  $C_3$ -Achse bezeichnet wird:

$$B = -\frac{h \gamma^2}{8 \pi^2 r^3} S_{C_3}.$$

Wir führen ferner ein die Abschirmkonstanten:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_B \quad \text{und} \quad \sigma_4 = \sigma_A.$$

Die chemische Verschiebung zwischen  $A$ - und  $B$ -Kernen ist definiert:

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2 \pi} H_0 (\sigma_A - \sigma_B).$$

Mit diesen Bezeichnungen lautet der vollständige HAMILTON-Operator:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{\gamma h}{2 \pi} H_0 (1 - \sigma_B) \sum_{j=1}^4 \mathbf{I}_z^j + h \Delta\nu \mathbf{I}_z^4 \\ &+ A h \sum_{i=1}^3 (\mathbf{I}^i \mathbf{I}^4 - 3 \mathbf{I}_z^i \mathbf{I}_z^4) \\ &+ B h \sum_{i < j}^3 (\mathbf{I}^i \mathbf{I}^j - 3 \mathbf{I}_z^i \mathbf{I}_z^j) \\ &+ h J_{AB} \sum_{i=1}^3 \mathbf{I}^i \mathbf{I}^4 + h J_{BB} \sum_{i < j}^3 \mathbf{I}^i \mathbf{I}^j. \end{aligned}$$

Für die hier untersuchten Verbindungen können wir die beiden letzten Terme (Einfluß der indirekten Spinkopplung) vernachlässigen. Wir setzen also einmal voraus, daß die Spinkopplung

$$J_{14} = J_{24} = J_{34} = J_{AB}$$

hinreichend klein ist ( $< 1$  Hz), was aus experimentellen Gründen gerechtfertigt erscheint. Zum anderen läßt sich zeigen, daß der Ausdruck mit

$$J_{BB} = J_{12} = J_{13} = J_{23},$$

also die indirekte Spinkopplung der Methylprotonen, keinen Einfluß auf das Spektrum hat.

In Tab. 2 haben wir die Energiedifferenzen (in Hz) und Übergangsmomente zusammengestellt. Es sind insgesamt 16 verschiedene Übergänge zu erwarten. Das resultierende Spektrum hängt wieder nur vom relativen Vorzeichen von  $A$  und  $B$  ab. Eine

Nr.	Symmetrie	Energiedifferenz	Intensität
1	$1 A_1 - 1 A_2$	$-\frac{3}{2} B - 2 A + \Delta_1 - \Delta\nu/2$	$(a_1 + \sqrt{3} a_2)^2$
2	$2 A_1 - 1 A_2$	$-\frac{3}{2} B - 2 A - \Delta_1 - \Delta\nu/2$	$(\sqrt{3} a_1 - a_2)^2$
3	$1 A_0 - 1 A_1$	$-\frac{3}{2} B + E - \Delta_1$	$(2 a_2 b_1 + \sqrt{3} a_1 b_2 + a_2 b_2)^2$
4	$1 A_0 - 2 A_1$	$-\frac{3}{2} B + E + \Delta_1$	$[-\sqrt{3} a_2 b_2 + a_1(2 b_1 + b_2)]^2$
5	$2 A_0 - 1 A_1$	$-\frac{3}{2} B - E - \Delta_1$	$[\sqrt{3} a_1 b_1 + a_2(b_1 - 2 b_2)]^2$
6	$2 A_0 - 2 A_1$	$-\frac{3}{2} B - E + \Delta_1$	$[-\sqrt{3} a_2 b_1 + a_1(b_1 - 2 b_2)]^2$
7	$1 A_{-1} - 2 A_0$	$+\frac{3}{2} B + E + \Delta_2$	$[-b_2(c_1 + \sqrt{3} c_2) + 2 b_1 c_1]^2$
8	$2 A_{-1} - 2 A_0$	$+\frac{3}{2} B + E - \Delta_2$	$[+b_2(c_2 - \sqrt{3} c_1) - 2 b_1 c_2]^2$
9	$1 A_{-1} - 1 A_0$	$+\frac{3}{2} B - E + \Delta_2$	$[b_1(c_1 + \sqrt{3} c_2) + 2 b_2 c_1]^2$
10	$2 A_{-1} - 1 A_0$	$+\frac{3}{2} B - E - \Delta_2$	$[b_1(\sqrt{3} c_1 - c_2) - 2 b_2 c_2]^2$
11	$1 A_{-2} - 1 A_{-1}$	$+\frac{3}{2} B + 2 A - \Delta_2 - \Delta\nu/2$	$(\sqrt{3} c_1 + c_2)^2$
12	$1 A_{-2} - 2 A_{-1}$	$+\frac{3}{2} B + 2 A + \Delta_2 - \Delta\nu/2$	$(c_1 - \sqrt{3} c_2)^2$
13	$1 E_0 - 1 E_1$	$-A + F - \Delta\nu/2$	$2(d_1 - d_2)^2$
14	$2 E_0 - 1 E_1$	$-A - F - \Delta\nu/2$	$2(d_1 + d_2)^2$
15	$1 E_{-1} - 1 E_0$	$+A - F - \Delta\nu/2$	$2(d_1 - d_2)^2$
16	$1 E_{-1} - 2 E_0$	$+A + F - \Delta\nu/2$	$2(d_1 + d_2)^2$

Tab. 2. Energiedifferenzen und Intensitäten für das spezielle 4-Protonensystem.

Erklärungen:  $E = \sqrt{A^2 + \Delta\nu^2/4}$ ;  $F = \frac{1}{2} \sqrt{A^2 + \Delta\nu^2}$ ;  $\Delta_1 = \sqrt{(\frac{3}{2} B - A - \frac{1}{2} \Delta\nu)^2 + \frac{3}{4} A^2}$ ;  
 $\Delta_2 = \sqrt{(\frac{3}{2} B - A + \frac{1}{2} \Delta\nu)^2 + \frac{3}{4} A^2}$ ;  $\frac{a_1}{a_2} = \frac{\Delta\nu - 3 B + 2 A - 2 \Delta_1}{\sqrt{3} A}$ ;  $\frac{b_1}{b_2} = \frac{-\frac{1}{2} \Delta\nu - E}{A}$ ;  
 $\frac{c_1}{c_2} = \frac{\Delta\nu + 3 B - 2 A - 2 \Delta_2}{\sqrt{3} A}$ ;  $\frac{d_1}{d_2} = \frac{\Delta\nu + 2 F}{A}$ ;  $a_1^2 + a_2^2 = 1$  usw.

Änderung der absoluten Vorzeichen bewirkt nämlich nur eine Vertauschung der Numerierung der Linien im Spektrum. Dagegen ist natürlich das absolute Vorzeichen von  $\Delta\nu$  eindeutig festgelegt.

Zu Übersichtszwecken haben wir in Abb. 2 zunächst einige theoretische Spektren abgebildet, die

für verschiedene Verhältnisse von  $A/B$  berechnet wurden. Die chemische Verschiebung  $\Delta\nu$  wurde noch vernachlässigt, wie aus der Symmetrie des Spektrums sichtbar wird. Ihr Einfluß auf das Spektrum des 4-Spin-Systems geht aus der folgenden Diskussion der Spektren einiger 4-Spin-Systeme hervor.

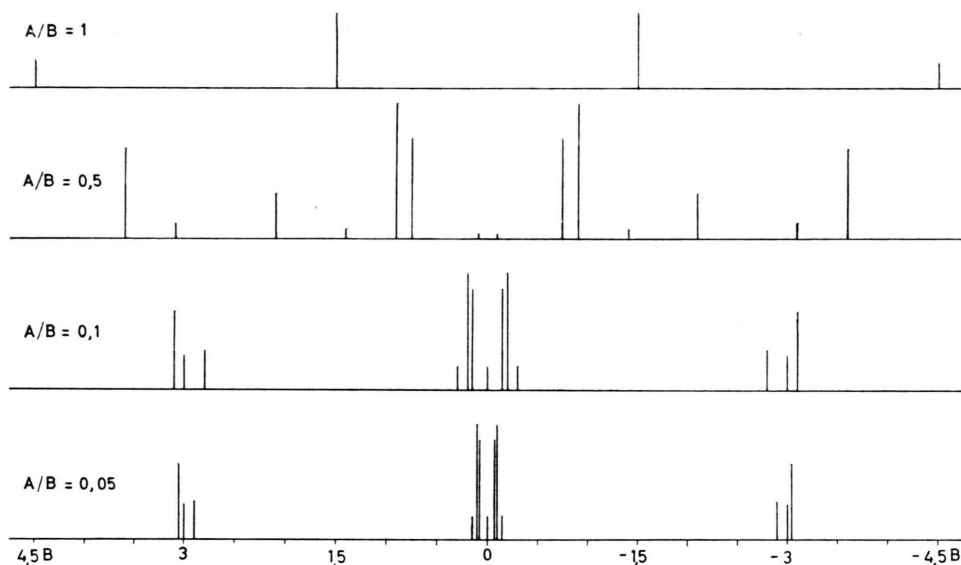


Abb. 2. Theoretische Spektren des speziellen 4-Spinsystems, gerechnet für verschiedene Verhältnisse  $A/B$  der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Oberstes Spektrum: Intensität um den Faktor 4 verkleinert.

#### IV. PR-Spektrum einiger 4-Spin-Systeme

In Abb. 3 zeigen wir als Beispiel das experimentelle und theoretische 60 MHz-Spektrum von 2,3,4,6-Tetrachloranisol (Formel I in Tab. 3), eingebettet in der nematischen Phase von *p,p'*-Di-*n*-heptyloxy-azoxybenzol bei 92 °C. Das Spektrum weist deutliche Asymmetrie auf, da hier die chemische Verschiebung zwischen den Methylprotonen und dem para-Proton nicht mehr vernachlässigbar ist. Im oberen Übersichtsspektrum, welches in erster Näherung wegen der viel größeren direkten magnetischen Dipol-Wechselwirkung  $B$  der Methylprotonen untereinander als Triplet mit einer Gesamtausspaltung von 4100 Hz ausgebildet ist, wird wegen der verwendeten hohen Verstärkung auch das breite Signal der nematischen Trägersubstanz im Untergrund noch erkennbar. Die Feinaufspaltung des Zentralteiles ist im unteren Teil des Spektrums mit höherer Auflösung abgebildet. Das theoretische Spektrum wurde für folgende Daten berechnet:

$$B = -666 \text{ Hz}, \quad A = -56 \text{ Hz}, \quad \Delta\nu = -154 \text{ Hz}.$$

Die Numerierung der Linien entspricht derjenigen von Tab. 2. Das absolute Vorzeichen von  $\Delta\nu$  erhält man aus dem Zentralteil des Spektrums, die relativen Vorzeichen von  $A$  und  $B$  ( $A \cdot B > 0$ ) folgen aus den Abständen der äußeren Linienpaare 1,4 und 8,11.

Aus den zwei Werten der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist eine Bestimmung der gesamten

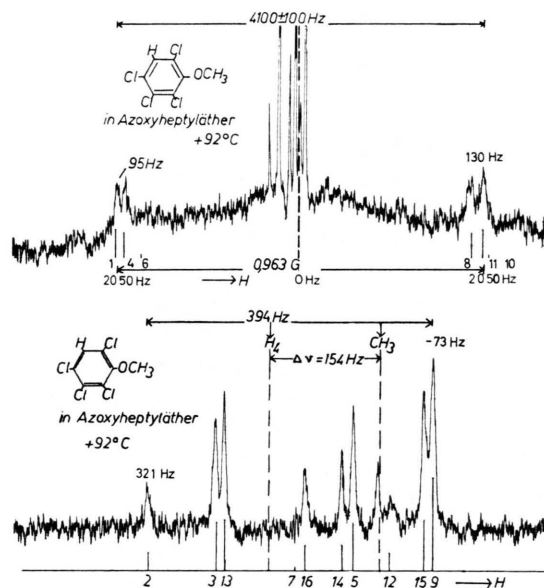


Abb. 3. Experimentelles und theoretisches Spektrum (60 MHz) von 2,3,4,6-Tetrachloranisol in 4,4-Di-*n*-heptyloxy-azoxybenzol bei 92 °C. Oben: Übersichtsspektrum. Unten: Hochaufgelöster Zentralteil. Das Signal zwischen der Linie 5 und 12 entsteht durch eine geringe Menge von Verunreinigung.

Ordnungsmatrix nicht möglich. Lediglich die Orientierung der  $C_3$ -Achse der Methylgruppe läßt sich leicht ermitteln.

Mit dem experimentellen  $B$ -Wert erhält man mit  $r_{HH} = 1,78 \text{ \AA}$ :

$$|S_{C_3}| = 0,063.$$

Die Güte der Orientierung ist hier also erheblich kleiner als im obigen Fall des 3-Spinsystems. Wie beim Benzol und bei 1,3,5-Trichlorbenzol<sup>3, 4</sup> ist auch hier wieder anzunehmen, daß die Ebenen der aromatischen Ringe bevorzugt parallel zur Magnetfeldrichtung orientiert sind. Dies folgt zusammen mit einem qualitativen Hinweis für die Orientierung der OCH<sub>3</sub>-Achse bezüglich der Ringebene aus der unten diskutierten Anisotropie der chemischen Verschiebungen.

Ganz ähnliche Spektren erhielten wir von 2,3,5,6-Tetrachloranisol (Formel II in Tab. 3), gelöst in der nematischen Schmelze von p,p-Di-n-heptyloxyazoxybenzol. Bei 60 MHz und 74 °C betragen die Werte beispielsweise

$B = -574,0$  Hz,  $A = 21,4$  Hz,  $\Delta\nu = -161,6$  Hz.  
Der Ordnungsgrad der C<sub>3</sub>-Achse beträgt hier 0,054.

Als letztes Beispiel betrachten wir noch die Spektren der Verbindung 2,3,5,6-Tetrachlortoluol (Formel III in Tab. 3), welche in mehrerer Hinsicht interessante Ergebnisse liefert. In Abb. 4 findet man ein bei 100 MHz aufgenommenes Übersichtsspektrum sowie den hochaufgelösten Zentralteil des Spektrums. Die Substanz wurde in p,p-Di-n-hexyloxyazoxybenzol bei 82 °C untersucht. Das Übersichtsspektrum enthält zusätzliche Modulationsseitenbänder (Modulationsfrequenz 2001 Hz) der VK-3521 A Integrator-Einheit, da die Messungen mit stabilisierter Grundlinie durchgeführt wurden. Die Seitenbänder dienen zur Kalibrierung des Spektrums. Außerdem zeigen die Spektren das scharfe Signal einer geringen Menge von Tetramethylsilan (TMS). Die Schärfe des Signals beweist, daß diese hochsymmetrische Verbindung keinerlei Ausrichtung in der nematischen Schmelze erfährt. Es kann daher auch hier als Bezugspunkt für die Messung der chemischen Verschiebung dienen, wie dies in isotropen Phasen üblich ist. Damit wird neben der relativen chemischen Verschiebung  $\Delta\nu$  auch die Verschiebung der H(4)- und Methylsignale bezüglich des TMS-Referenzsignals der Messung zugänglich.

Das in Abb. 4 eingezeichnete theoretische Spektrum wurde mit den folgenden Parametern berechnet:

$$B = (-837 \pm 6) \text{ Hz}, \quad A = (46,6 \pm 1) \text{ Hz}, \\ \Delta\nu = (-408,0 \pm 2) \text{ Hz}.$$

Der Ordnungsgrad der C<sub>3</sub>-Achse ist hier 0,079.

Die Fehlerabschätzung erfolgte durch Vergleich mit einigen Kontrollspektren, die mit variierten Parametern berechnet wurden. Da die Aufnahme

bei 100 MHz erfolgte, ist die chemische Verschiebung entsprechend vergrößert und das Spektrum ist gegenüber demjenigen von Abb. 3 vereinfacht. Nach einer first-order Interpretation besteht das Spektrum erwartungsgemäß aus dem Quartett des H(4)-Protons sowie dem Triplett der rotierenden Methylgruppe mit weiterer Dublett-Aufspaltung durch Kopplung mit H(4).

Da bei dieser Verbindung das Proton H(4) auf der C<sub>3</sub>-Achse der Methylgruppe liegt, kann aus dem Verhältnis der direkten Dipol-Wechselwirkungen das Abstandsverhältnis der Protonen berechnet werden. Es gilt hier nämlich:

$$A = \frac{h\gamma^2}{8\pi^2 R^3} S_{C_3} (3\cos^2\beta - 1) \quad \text{und} \quad \sin\beta = \frac{r}{\sqrt{3}R}$$

( $\beta$  ist der Winkel zwischen der C<sub>3</sub>-Achse und R).

Hieraus und mit der bereits für B angegebenen Beziehung ergibt sich

$$\frac{A}{B} = \frac{r^3}{R^3} \left( \frac{r^2}{R^2} - 2 \right)$$

Mit den gemessenen Daten erhält man das Verhältnis des Abstandes der Methylprotonen von H(4) zum Abstand der Methylprotonen:

$$R/r = 3,25 \pm 0,03 \quad (\pm 0,8\%).$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem bereits früher mitgeteilten Ergebnis überein, das auf Grund der Analyse eines 60 MHz-Spektrums erhalten worden war. Dies zeigt, daß das hier mitgeteilte Verfahren zur Bestimmung von relativen Protonenabständen hinsichtlich der Genauigkeit durchaus mit anderen Methoden vergleichbar ist.

Im folgenden wenden wir uns nun der Diskussion der chemischen Verschiebungen zu.

## V. Anisotropie der chemischen Verschiebung

Wie wir schon früher gezeigt haben<sup>2</sup>, kann man aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen in der normal-flüssigen und der kristallin-flüssigen Phase die Anisotropie der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonensignale genau bestimmen. Voraussetzung hierbei ist, daß die Orientierung der Moleküle, beschrieben durch die S-Matrix, bestimmt werden kann.

Bei den hier untersuchten Verbindungen kann jedoch – wie bereits erwähnt – lediglich die Orientierung der C<sub>3</sub>-Achse ermittelt werden, während diejenige der anderen Molekülachsen noch offen bleibt.



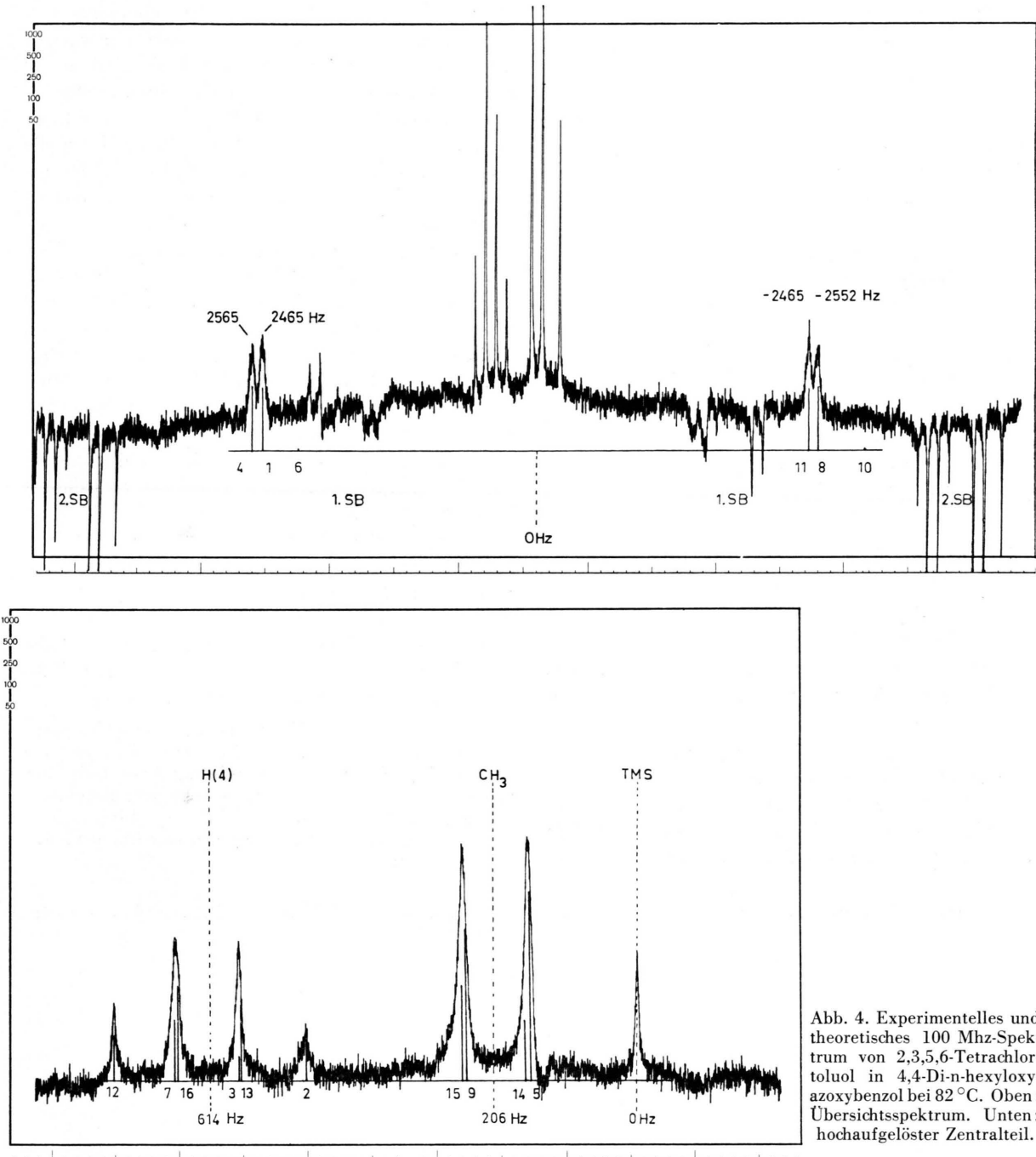
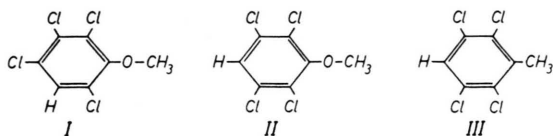


Abb. 4. Experimentelles und theoretisches 100 Mhz-Spektrum von 2,3,5,6-Tetrachlorotoluol in 4,4-Di-n-hexyloxyazoxybenzol bei 82 °C. Oben: Übersichtsspektrum. Unten: hochaufgelöster Zentralteil.

Obwohl man daher auf qualitative Aussagen beschränkt ist, können aus den experimentellen Daten doch einige interessante Schlüsse hinsichtlich der Molekülorientierung und der Molekülstruktur gezogen werden.

In Tab. 3 haben wir die aus den Spektren der isotropen und nematischen Phase berechneten chemischen Verschiebungen sowie deren Differenzen für die drei Verbindungen zusammengestellt. Wir haben dabei Messungen bei möglichst tiefer Temperatur



Ver- bin- dung	Chemische Verschiebungen in ppm (TMS = 0)		Differenz $\Delta_{iso}$ - $\Delta_{nem}$
	isotrop	nematisch	
I	$H_5: 7,21 \pm 0,005$	$65^\circ C$ $6,537 \pm 0,01$ ppm	0,67 0
	$CH_3: 3,746 \pm 0,005$ $\Delta\nu = 3,46$	$3,75 \pm 0,01$ ppm $\Delta\nu = 2,79$	
II	$H_4: 7,16 \pm 0,01$	$74^\circ C$ $6,54 \pm 0,01$	0,62 - 0,08
	$CH_3: 3,77 \pm 0,005$ $\Delta\nu = 3,39$	$3,85 \pm 0,01$ $\Delta\nu = 2,69$	
III	$H_4: 7,21 \pm 0,005$	$71^\circ C$ $6,19 \pm 0,01$	1,02 0,26
	$CH_3: 2,36 \pm 0,005$ $\Delta\nu = 4,85$	$2,10 \pm 0,01$ $\Delta\nu = 4,09$	

Tab. 3. Vergleich der chemischen Verschiebungen (in ppm) in der nematischen und isotropen Phase.

zugrunde gelegt, da dann erfahrungsgemäß die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsgrade und somit der chemischen Verschiebungen nur gering ist (vgl. die Werte von Verbindung III in Tab. 3 mit denjenigen von Abb. 4).

Der qualitative Vergleich der Verschiebungen der aromatischen Protonensignale beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase zeigt, daß diese Signale stets nach höherer Feldstärke verschoben werden. Macht man die Annahme, daß der Kreis-

stromeffekt der  $\pi$ -Elektronen den überwiegenden Beitrag zur Anisotropie liefert, so darf man wie bei den von uns früher untersuchten Verbindungen<sup>3</sup> schließen, daß die Ebene der Benzolringe wieder bevorzugt parallel zur Magnetfeldrichtung steht. Es scheint, daß eine derartige Orientierung durch die Dispersionskräfte zwischen den Molekülen der nematischen Trägersubstanz und den gelösten aromatischen Molekülen allgemein begünstigt wird.

Weitere Schlußfolgerungen können aus den Verschiebungen der Methylsignale gezogen werden. Das Methylsignal von 2,3,5,6-Tetrachlorotoluol (III) zeigt erwartungsgemäß eine schwächere Verschiebung in gleicher Richtung, wie sie bei den aromatischen Protonensignalen beobachtet wurde. Die Abschwächung ist verständlich, da der Abstand der Methylprotonen vom Ring größer ist. Bei den beiden Methoxy-Verbindungen I und II ist die Verschiebung des Methylsignals dagegen sehr klein. Man kann dies darauf zurückführen, daß bei diesen Verbindungen die Methylgruppen durch die raumerfüllenden ortho-Chlor-Substituenten so aus der Ebene des Benzolringes herausgedreht sind, daß die anisotropen Beiträge der Benzolringe verschwinden. Bei substituierten Anisolen mit geeigneten Ortho-Substituenten ist die nichtebene Struktur auch durch andere physikalische Methoden bestätigt worden<sup>10, 11</sup>.

Herrn Prof. Dr. R. MECKE, dem Direktor des Institutes für Elektrowerkstoffe in Freiburg i. Br., sind wir für die Möglichkeit zur Durchführung eines Teiles der experimentellen Untersuchungen sehr verpflichtet. — Herrn J.-P. WEBER, Basel, möchten wir für die Programmierung und Durchführung von numerischen Rechnungen danken.

<sup>10</sup> F. K. FONG u. C. P. SMYTH, J. Chem. Phys. **40**, 2404 [1964].

<sup>11</sup> M. J. ARONEY, M. G. CORFIELD u. R. J. LEFÈVRE, J. Chem. Soc. **1964**, 2954.