

## Durch Kernresonanz bestimmte Strukturdaten des $^{13}\text{CH}_3\text{NC}$

H. SPIESECKE

EURATOM CCR Ispra, Italien

(Z. Naturforsch. 23 a, 467–468 [1968]; eingegangen am 2. Januar 1968)

Zum Unterschied von den klassischen Methoden der Elektronenbeugung sowie der Molekül- und Mikrowellenspektroskopie, bei denen die Strukturdaten am gasförmigen isolierten Molekül gewonnen werden, erhält man bei dem von SAUPE, ENGLERT und Povh<sup>1</sup> angegebenen Verfahren diese Daten aus dem NMR-Spektrum des gelösten Moleküls. Man benutzt für die Orientierung der zu untersuchenden Substanz im Magnetfeld die bekannte Eigenschaft nematischer Phasen, sich parallel zu einem magnetischen Feld auszurichten und gibt die Güte der Orientierung durch den Ordnungsgrad

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle$$

an.  $\Theta$  ist der Winkel zwischen optischer Achse und Moleküllängsachse. Moleküle, die in einer solchen Matrix gelöst sind, unterliegen ebenfalls einer gewissen Ausrichtung.

Im Gegensatz zu den Kernresonanzspektren von Flüssigkeiten, die sich schon durch die Angabe der

chemischen Verschiebung und indirekten Spin-Spin-Kopplung beschreiben lassen, muß bei den Spektren von in nematischen Phasen gelösten Molekülen auch noch die direkte Kopplung der magnetischen Kerndipole berücksichtigt werden. Sie ist gegeben durch

$$B_{pq} = - \frac{\hbar}{4\pi^2} \gamma_p \gamma_q \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \Theta_{pq} - 1 \rangle \frac{1}{\langle r_{pq}^3 \rangle}.$$

Hierin bedeuten  $B_{pq}$  die direkte Dipol-Dipol-Kopplungskonstante zwischen den Kernen  $p$  und  $q$ ,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis von  $p$  bzw.  $q$ , und  $r$  den Abstand zwischen  $p$  und  $q$ . Infolge der nach wie vor großen Beweglichkeit der einzelnen Moleküle, mitteln sich die zwischenmolekularen Beiträge zu  $B_{pq}$  heraus, und die innermolekularen reduzieren sich zu scharfen Mittelwerten. Da die Zahl der Protonen in kristallin-flüssigen Substanzen hoch ist, ist die Anzahl der möglichen Linien so groß, daß ihre Intensität zur Beobachtung nicht mehr ausreicht. Es verbleiben mithin nur die Linien der zu untersuchenden Verbindung.

Die Abb. 1 gibt das bei 34 °C aufgenommene NMR-Spektrum von 20 Mol-%  $^{13}\text{CH}_3\text{NC}$  in einer Mischung von 60 Mol-% p-Carbobutoxy-benzoësäure-p'-äthoxyphenoxyester und 20 Mol-% p-Capronyloxy-p'-äthoxyazobenzol<sup>2</sup> zusammen mit dem theoretischen Spektrum wieder. Dem durch die indirekte (skalare) Kopplung  $J_{^{14}\text{NH}} = 2,7 \text{ Hz}$ <sup>3</sup> verursachten Triplet (Intensität 1:1:1)

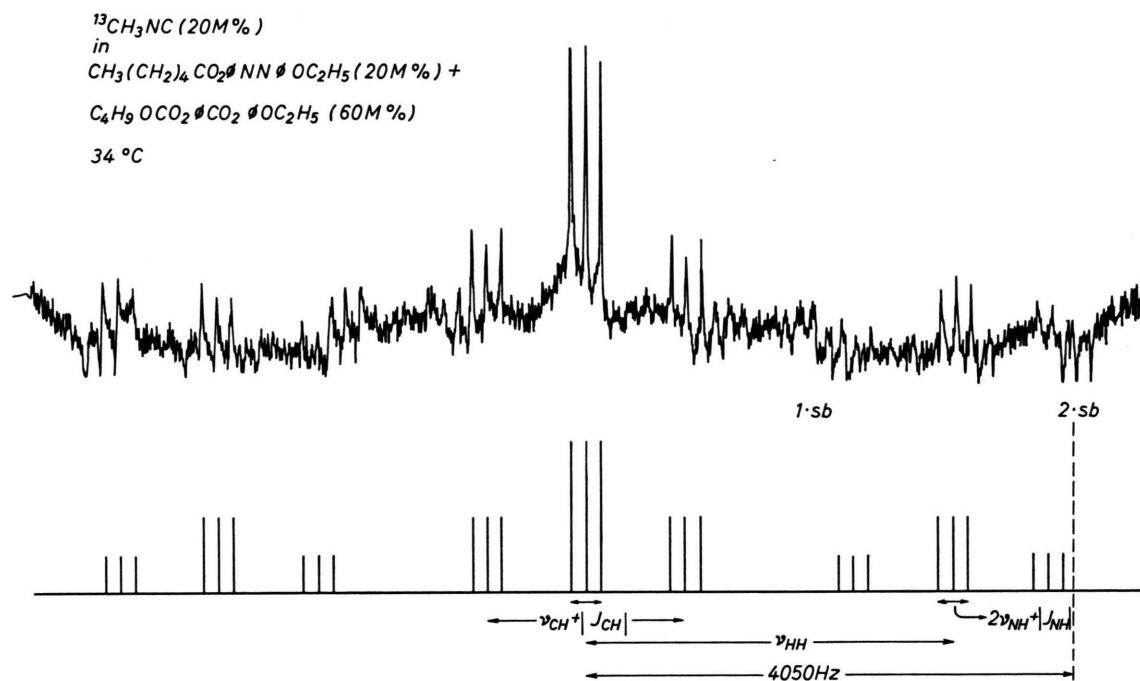


Abb. 1. Experimentelles und theoretisches Protonenresonanzspektrum des  $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Methylisocyanids in nematischer Phase bei 34 °C.

<sup>1</sup> A. SAUPE, G. ENGLERT u. A. Povh, Adv. Chem. Series, Nr. 63, 51 [1967].

<sup>2</sup> H. SPIESECKE u. J. BELLION-JOURDAN, Angew. Chem. 79, 475 [1967].

<sup>3</sup> J. CASANOVA JR., N. D. WERNER u. R. E. SCHUSTER, J. Org. Chem. 31, 3473 [1966].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

im Spektrum des reinen Isonitrils überlagert sich in der nematischen Phase die direkte Dipolkopplung  $B_{\text{NH}}$ . Die Linienabstände sind gegeben durch

$$\Delta\nu = 2 |B_{\text{NH}} + J_{\text{NH}}| = 124 \text{ Hz}.$$

Die direkte Kopplung der drei äquivalenten Protonen der Methylgruppe untereinander ist infolge des geringen Abstandes sehr stark. Sie bedingt das Triplet von Triplets mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1 und einem Linienabstand  $\Delta\nu = 3 |B_{\text{HH}}| = 3066 \text{ Hz}$ . Da die Konzentration des  $^{13}\text{C}$ -Isotops nur etwa 60% beträgt, wird nur ein Teil der Moleküle eine weitere Dublett-Aufspaltung aller Linien zeigen. Sie ist gleich

$$\Delta\nu = 2 |B_{\text{CH}} + J_{\text{CH}}| = 1656 \text{ Hz}.$$

Für eine Methylgruppe lassen sich die Ordnungsgrade für die H—H- und C—H-Verbindungslien durch den Ordnungsgrad der dreizähligen Symmetrieadse  $S_{\text{C}_3}$  ausdrücken<sup>4</sup>:

$$S_{\text{HH}} = -\frac{1}{2}S_{\text{C}_3}; \quad S_{\text{CH}} = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) S_{\text{C}_3}.$$

Hier bezeichnet  $\beta$  den Winkel zwischen der Symmetrieadse und der C—H-Bindung. Berücksichtigt man ferner, daß zwischen dem HCH-Bindungswinkel  $\alpha$ ,  $r_{\text{HH}}$  und  $r_{\text{CH}}$  bzw. zwischen  $\beta$  und  $\alpha$  folgende Beziehungen bestehen,

$$r_{\text{HH}} = 2 \sin(\alpha/2) r_{\text{CH}},$$

$$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1) = 1 - 2 \sin^2(\alpha/2),$$

so ergibt sich für

$$B_{\text{CH}} = -\frac{\hbar}{4\pi^2} \gamma_{\text{H}} \gamma_{^{13}\text{C}} S_{\text{C}_3} (1 - 2 \sin^2(\alpha/2)) \frac{1}{r_{\text{CH}}^3},$$

$$B_{\text{HH}} = \frac{\hbar}{8\pi^2} \gamma_{\text{H}}^2 S_{\text{C}_3} \frac{1}{(2 \sin(\alpha/2) r_{\text{CH}})^3}.$$

<sup>4</sup> A. SAUPE, Z. Naturforsch. **19a**, 161 [1964].

<sup>5</sup> M. KESSLER, H. RING, R. TRAMBARULO u. W. GORDY, Phys. Rev. **79**, 54 [1950].

Das Verhältnis  $B_{\text{CH}} : B_{\text{HH}}$  ist

$$\frac{B_{\text{CH}}}{B_{\text{HH}}} = 16 \frac{\gamma_{^{13}\text{C}}}{\gamma_{\text{H}}} \sin^3(\alpha/2) (2 \sin^2(\alpha/2) - 1)$$

vom Ordnungsgrad  $S_{\text{C}_3}$  und den Abständen  $r_{\text{HH}}$  bzw.  $r_{\text{CH}}$  unabhängig. Die Bestimmung des Valenzwinkels  $\alpha$  wird auf eine Frequenzmessung zurückgeführt. Mit  $B_{\text{HC}} : B_{\text{HH}} = 0,744$  ergibt sich für  $\alpha = 109^\circ 45' \pm 3'$ ; (MW  $109^\circ 46'$ )<sup>5</sup>.

Benutzen wir in

$$\Delta\nu = 2 |B_{\text{CH}} + J_{\text{CH}}|$$

das negative Vorzeichen für  $J$ , resultiert ein unrealistischer Wert von  $112^\circ$  für  $\alpha$ . Damit ist das absolute Vorzeichen von  $J_{\text{CH}}$  im Isonitril positiv anzunehmen.

Einfache geometrische Beziehungen bestehen auch zwischen  $r_{\text{CN}}$  und  $r_{\text{CH}}$ :

$$\frac{r_{\text{CN}}}{r_{\text{CH}}} = \sin \beta_1 \frac{\cos \beta_2}{\sin \beta_2} - \cos \beta_1;$$

$\beta_2$  ist hier der Winkel zwischen der dreizähligen Achse und dem Vektor N—H. Für das Verhältnis der beiden Bindungslängen ergibt sich aus den entsprechenden  $B$ -Werten

$$\frac{r_{\text{CN}}}{r_{\text{CH}}} = \begin{cases} 1,290 & \text{mit negativer } J_{\text{NH}}, \\ 1,232 & \text{mit positiver } J_{\text{NH}}. \end{cases}$$

Aus MW-Daten erhalten wir 1,304 unter Zugrundelegung der  $r_0$ -Werte<sup>5</sup>. Benutzen wir die von COSTAIN angegebenen  $r_S$ -Werte<sup>6</sup>, so erhalten wir 1,291 für dieses Verhältnis. Spezifische zwischenmolekulare Kräfte scheinen daher nicht vorzuliegen.

<sup>6</sup> C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

## Energieniveaus halbmagischer Kerne \*

J. BAIER

Physikinstitut, Reaktorzentrum Seibersdorf  
der Österr. Studiengesellschaft für Atomenergie  
und M. KRIECHBAUM

Institut für Theoretische Physik der Universität Graz  
(Z. Naturforsch. **23a**, 468—470 [1968]; eingegangen am 24. Januar 1968)

Die Systematik der Energieniveaus schwerer halbmagischer Kerne wird gut durch folgendes wohlbekannte Modell beschrieben<sup>1</sup>. Die im Schalenmodell zunächst vernachlässigten Restwechselwirkungen zwischen den Nukleonen werden hier durch einen kurzreichweit-

gen Paarungskraftanteil und einen langreichweitigen Kraftanteil dargestellt. Ersterer wird i. allg. durch die Methode der Quasiteilchentransformation unter Verwendung des Kompensationsprinzips, letzterer z. B. durch die Tamm-Dancoff-Methode oder die "random phase approximation" der Rechnung zugänglich gemacht<sup>1, 2</sup>.

Die erwähnte Methode zur Berücksichtigung der Paarungskraft bewirkt aber das Auftreten von Teilchenzahlschwankungen im betrachteten Vielteilchenproblem. Dies wurde in den Arbeiten<sup>1, 2</sup> nicht berücksichtigt.

Wir haben nun das folgende vereinfachte Modell zur Berechnung der Struktur gerader Pb-, Sn- und Ni-Isotope (mit  $200 \leq A \leq 206$ ,  $A = 210$ ;  $112 \leq A \leq 124$ ;  $58 \leq A \leq 64$ ) verwendet.

\* Vorläufige Ergebnisse wurden auf der Physikertagung München 1966 der DPG und ÖPG vorgetragen.

<sup>1</sup> L. S. KISSLINGER u. R. A. SØRENSEN, Mat. Fys. Medd. **31**, 11 [1959].

<sup>2</sup> L. S. KISSLINGER u. R. A. SØRENSEN, Rev. Mod. Phys. **35**, 853 [1963].