

# Hochauflösende EPR-Spektroskopie an organischen Radikalen in flüssigen Kristallen mit nematischer Mesophase

K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33

M. PLATO

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/M.-Niederrad

(Z. Naturforsch. **23a**, 1626–1638 [1968]; eingegangen am 30. Juni 1968)

In the nematic and isotropic phases of the liquid crystal p-azoxyanisole (PAA) the neutral radicals perinaphthyl (PNT), triphenylmethyl (TPM), and pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD) have been studied by electron spin resonance techniques. A method is discussed for measuring the degree of ordering of the radicals by means of the observed  $g$  factors in the different phases. For PNT and TPM the components of the axially symmetric  $g$  tensor are determined and compared with the values predicted by STONE's  $g$  factor theory. The shift of the hyperfine splitting constants ( $C^{13}$  and  $H^1$ ) of PNT and TPM agree rather well with the theoretical shifts calculated by the dipol-dipol interaction theory of McCONNELL and STRATHDEE. For TPM, however, the agreement is only satisfactory when all the long range contributions are considered. For PNT and TPM also the signs of the spin densities could be determined. PPCPD shows drastically that the validity of both  $g$  factor theory and hfs theory in nematic mesophases breaks down for unplanar molecules with large twist angles.

Hochaufgelöste Elektronenspinresonanz-(EPR)-Spektren erhält man im allgemeinen nur von Radikalen in Flüssigkeiten, da sich die anisotropen Anteile des Dipol-Dipol-Wechselwirkungs- und des  $g$ -Tensors, die in einer festen Radikallösung zu beträchtlichen Linienverbreiterungen führen können, durch schnelle Rotation der Radikale in der Lösung herausmitteln<sup>1</sup>. Andererseits sind Messungen in *isotroper* Flüssigkeit mit einem erheblichen Informationsverlust verbunden, da die gemessenen Hyperfeinstruktur-Aufspaltungskonstanten und  $g$ -Faktoren nur ein Drittel der Spur der jeweiligen Tensoren darstellen. Darüber hinaus kann man aus dem isotropen Hfs-Spektrum nur in seltenen Fällen<sup>2</sup> auf die Vorzeichen der  $\pi$ -Spindichten  $\rho_i^\pi$  an den  $i$ -ten Kohlenstoffatomen schließen.

Benutzt man dagegen flüssige Kristalle mit *nematischer* Mesophase als Lösungsmittel, so bleiben die Vorteile einer Flüssigkeit hinsichtlich der Auflösung der EPR-Spektren erhalten. Zusätzlich er-

lauben die beobachteten Verschiebungen der Hfs-Aufspaltungskonstanten  $\Delta a$  und  $g$ -Faktoren  $\Delta g$  beim Übergang von nematischer zu isotroper Phase, Rückschlüsse auf die Tensorkomponenten und auf die Vorzeichen von  $\rho_i^\pi$  zu ziehen.

Zur quantitativen Auswertung der beobachteten Verschiebungen ist die Kenntnis des Ordnungsparameters  $P$  erforderlich, der ein Maß für die Ausrichtung der Radikalmoleküle bezüglich des äußeren Magnetfeldes ist.

FALLE und LUCKHURST<sup>7,8</sup> bestimmten  $P$  durch Vergleich von theoretischen und experimentellen Protonen-Hfs-Konstanten, d.h. sie machten für die Abweichungen zwischen ihnen die unvollständige Ausrichtung der Radikalmoleküle in der nematischen Flüssigkeit verantwortlich. Diese Methode setzt die genaue Kenntnis der gesamten Spindichteverteilung und der Strukturdaten des Radikals voraus, die in die Dipol-Dipol-Wechselwirkungstheorie von McCONNELL und STRATHDEE<sup>9</sup> eingehen. Kann

<sup>1</sup> M. BERSOHN u. J. C. BAIRD, An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

<sup>2</sup> Die Möglichkeit, das Vorzeichen von  $\rho_i^\pi$  aus der paramagnetischen Verschiebung in NMR-Spektren zu bestimmen, wird z.B. von HAUSSETER et al.<sup>3</sup> und von DE BOER et al.<sup>4</sup> diskutiert; zur Vorzeichenbestimmung von  $\rho_i^\pi$  aus Linienbreitenvariationen in EPR-Spektren siehe z. B.<sup>5,6</sup>.

<sup>3</sup> K. H. HAUSSETER, H. BRUNNER u. J. C. JOCHIMS, Mol. Phys. **10**, 253 [1966].

<sup>4</sup> G. W. CANTERS u. E. DE BOER, Mol. Phys. **13**, 395 [1967] und dort zitierte Literaturstellen.

<sup>5</sup> A. CARRINGTON u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Mol. Phys. **5**, 447 [1962].

<sup>6</sup> J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **40**, 1815 [1964].

<sup>7</sup> G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **11**, 205 [1966].

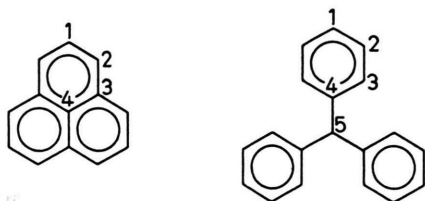
<sup>8</sup> H. R. FALLE u. G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. **11**, 299 [1966].

<sup>9</sup> H. M. McCONNELL u. J. STRATHDEE, Mol. Phys. **2**, 129 [1959].



man zusätzlich die  $C^{13}$ -Hfs auflösen, so braucht man zur Berechnung von  $\Delta a_i(C^{13})$  nur  $\rho_i^\pi$  zu kennen, da  $\Delta a_i(C^{13})$  im wesentlichen proportional zu  $\rho_i^\pi$  ist (die Planarität der Radikale wird hierbei grundsätzlich vorausgesetzt). GLARUM und MARSHALL<sup>10</sup> nutzten diese Proportionalität aus und bestimmten  $P$  aus den Meßgrößen  $\Delta a_i(C^{13})$  und  $a_i^{iso}(H)$ .

Leider ist die  $C^{13}$ -Hfs wegen der geringen natürlichen Isotopenhäufigkeit (1,1%) nur selten beobachtbar. Es erscheint uns deshalb lohnend, weitere Bestimmungsmethoden für  $P$  zu diskutieren. Wie in Abschnitt 3 gezeigt wird, läßt sich  $P$  auch aus der beobachteten  $g$ -Faktorverschiebung berechnen. Dazu müssen bestimmte Annahmen über die Größe einer Tensorkomponente ( $g_{z'z'}$ ) aromatischer Radikale gemacht werden. Um den für planare Kohlenwasserstoff-Radikale geltenden theoretischen Zusammenhang zwischen  $P$  und  $\Delta g$  sowie den Einfluß der Fernwechselwirkungsanteile in der Theorie von MCCONNELL und STRATHDEE<sup>9</sup> zu prüfen, haben wir die folgenden stabilen Radikale in isotroper und nematischer Phase des flüssigen Kristalls pp'-Azoxyanisol (PAA) mit der EPR untersucht:



Perinaphthenyl (PNT) Triphenylmethyl (TPM)

Weiterhin haben wir das stark tordierte Radikal Pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD) in den beiden flüssigen Phasen des PAA spektroskopiert, um zu sehen, wie kritisch die Voraussetzung der Planarität ist.

Das planare Radikal Perinaphthenyl (PNT) wurde bereits von GLARUM und MARSHALL<sup>10</sup> sowie FALLE und LUCKHURST<sup>8</sup> in nematischer Phase EPR-spektroskopiert. Das Triphenylmethyl (TPM) ist möglicherweise aus sterischen Gründen nicht mehr völlig planar. Die EPR-Messungen in isotroper Flüssigkeit<sup>11,12</sup> deuten jedoch darauf hin, daß die

Torsionswinkel klein sind (siehe Abschnitt 4). Wir glauben deshalb, daß TPM die Voraussetzungen der im Abschnitt 3 skizzierten Theorie hinreichend gut erfüllt, zumal beim Einbau in nematische Flüssigkeiten eine weitere Einebnung begünstigt werden sollte.

## 1. Experimentelles

Die EPR-Messungen wurden an einem hochauflösenden AEG-Spektrometer vom Typ 20 X mit 125 kHz Feldmodulation vorgenommen (20 cm Polschuhdurchmesser-X-Band)<sup>13</sup>. Für die Magnetfeldmessung stand ein AEG, Protonenresonanz-Feldmesser zur Verfügung; die Protonenresonanzfrequenz und die Klystronfrequenz wurden mit einem Hewlett-Packard-Zähler (5245 L) und den Zusatzgeräten 2590 B und 5252 A gemessen.

Die  $g$ -Faktoren wurden absolut gemäß

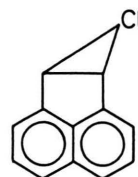
$$g = C \cdot \nu / \nu_p$$

bestimmt, worin  $\nu$  die Mikrowellenfrequenz,  $\nu_p$  die Protonenresonanzfrequenz am Ort der EPR-Probe und  $C = \gamma'_p \hbar / \mu_B$  bedeuten ( $\gamma'_p$  gyromagnetisches Verhältnis des Protons bezogen auf die Meßlösung der NMR-Sonde,  $\mu_B$  Bohrsches Magneton). Zur Messung des statischen Magnetfeldes im Resonator diente eine zylinderförmige Probe, die 0,5 m.  $CuSO_4$  in dest.  $H_2O$  enthält. Für diese Sonde gilt<sup>14</sup>

$$C = 3,0419845 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \text{ ppm.} \quad (1)$$

Die Probentemperatur wurde mit einer kommerziellen Temperiervorrichtung (AEG) variiert, der Temperaturfehler liegt bei  $\pm 0,5^\circ C$ . Der relative Meßfehler der  $g$ -Faktoren beträgt  $\pm 2$  ppm, der absolute Fehler der Aufspaltungskonstanten liegt bei  $\pm 5$  mOe.

Die kristalline Flüssigkeit PAA hat ihre nematische Phase im Temperaturintervall  $118^\circ C \leq t \leq 135^\circ C$ <sup>15</sup>. Als Ausgangssubstanzen für die Radikalerzeugung dienten Chloro-Cyclopropano-Acenaphthylen,



Triphenylmethyl-Chlorid und Pentaphenylcyclopentadienyl-Bromid. Diese Ausgangssubstanzen wurden mit PAA gemischt und anschließend auf besser als  $10^{-5}$  Torr evakuiert, um den Luftsauerstoff zu entfernen. Erhitzt man diese Proben im Resonator auf etwa  $130^\circ C$ , so entstehen unter Abspaltung der Halogene die Radikale PNT, TPM und PPCPD. Durch Zusatz von Triäthylamin konnten wir

<sup>10</sup> S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **44**, 2884 [1966].

<sup>11</sup> F. C. ADAM u. S. I. WEISSMAN, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2057 [1958].

<sup>12</sup> B. MOHOS, F. TÖDÖS u. L. JÓKAY, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **55**, 73 [1968].

<sup>13</sup> F. SCHNEIDER, W. HEINZE u. W. SUDARS, AEG-Mitt. **25**, 232 [1965].

<sup>14</sup> E. KLEIN, K. MÖBIUS u. H. WINTERHOFF, Z. Naturforsch. **22a**, 1704 [1967].

<sup>15</sup> A. SAUPE u. W. MAIER, Z. Naturforsch. **16a**, 816 [1961].

die Radikalkonzentration wesentlich steigern<sup>16</sup>. Unter diesen Bedingungen erreicht man selbst bei Temperaturen um 140 °C eine mittlere Radikal-Lebensdauer von mehreren Stunden.

## 2. Zur Theorie der magnetischen Wechselwirkungen in flüssigen Kristallen mit nematischer Mesophase

In der Schwarmtheorie<sup>17–20</sup> nematischer Flüssigkeiten wird die Orientierung der einzelnen Schwarmmoleküle bezüglich der Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen im Schwarm durch den mikroskopischen Ordnungsgrad  $S$  beschrieben:

$$S = 1 - (3/2) \cdot \overline{\sin^2 \theta}. \quad (2)$$

Hierin bedeutet  $\theta$  den Winkel zwischen einer Moleküllängsachse und der Schwarmvorzugsrichtung, gemittelt wird über alle Moleküle im Schwarm oder über die Zeit bei Betrachtung eines einzelnen Moleküls. Wegen der diamagnetischen Anisotropie der Schwärme werden sie in einem äußeren Magnetfeld so ausgerichtet, daß ihre Vorzugsrichtungen, die mit der Achse größter Suszeptibilität zusammenfallen, in Richtung des  $H$ -Feldes zeigen (makroskopische Ordnung).

Makroskopische und mikroskopische Orientierungen sind naturgemäß stark temperaturabhängig. Es hat sich jedoch gezeigt,<sup>19</sup> daß bei Magnetfeldern oberhalb von 2 kOe, die bei EPR-Experimenten im X-Band vorliegen, die Ausrichtung der Schwärme vollständig ist (makroskopischer Orientierungsgrad = 1). Typische Werte für den mikroskopischen Ordnungsgrad des PAA<sup>15</sup> sind  $S(100\text{ °C}) = 0,65$ ;  $S(133\text{ °C}) = 0,45$ .

Löst man Fremdsbstanz in nematischen Flüssigkeiten, so bleibt der kristallin-flüssige Zustand innerhalb der hier in Frage kommenden Konzentrationsgrenzen erhalten<sup>21</sup>. Die Fremdmoleküle werden so in die Schwärme der nematischen Lösung einge-

baut, daß sie die Ordnung der Lösungsmittelmoleküle am geringsten stören. Beim Einbau von *planaren* Radikalmolekülen in die nematische Lösung bleiben die freien Rotationen um die  $z'$ - und  $z$ -Achsen erhalten (Abb. 1). Die im folgenden skizzierte

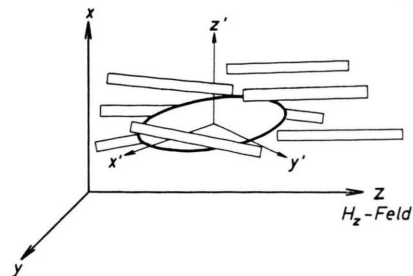


Abb. 1. Einbau eines scheibenförmigen Fremdmoleküls in den Molekülschwarm einer nematischen Flüssigkeit ( $x, y, z$  laborfestes,  $x', y', z'$  molekülfestes Koordinatensystem).

Theorie geht von diesen Voraussetzungen aus, d. h. die Radikalmoleküle werden scheibenförmig angenommen. Der Ordnungsgrad der eingebauten Fremdmoleküle hängt — außer von der Temperatur — wesentlich von ihrer Molekülgestalt und -größe ab. Allgemein kann man also nicht von dem Ordnungsgrad der nematischen Flüssigkeit auf den Ordnungsgrad der in ihr gelösten Radikale schließen<sup>22</sup>. Es ist deshalb unumgänglich, den Ordnungsgrad der Radikale selbst zu bestimmen, da diese Größe direkt in die Theorie eingeht.

Der folgende Hamilton-Operator enthält alle zur Beschreibung unserer EPR-Experimente notwendigen magnetischen Wechselwirkungen<sup>23</sup>:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_g + \mathcal{H}_{\text{Hfs}}. \quad (3)$$

Hierin bedeuten in der üblichen Nomenklatur<sup>23</sup>

$$\mathcal{H}_g = g_0 \mu_B S H_z + \lambda L S + \mu_B L H_z = g \mu_B S H_z \quad (4)$$

und

$$\mathcal{H}_{\text{Hfs}} = \sum_i a_i S I_i - g_0 \mu_B \mu_K \sum_i g_{I_i} \cdot r_i^{-3} \left\{ S I_i - \frac{3(S r_i)(I_i r_i)}{r} \right\}. \quad (5)$$

<sup>16</sup> Die Ausgangssubstanzen verdanken wir Herrn Dr. H. KURRECK (Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin), der auch die Herstellung des PNT auf dem beschriebenen Weg vorschlug: H. KURRECK u. W. BROSER, Chem. Ber. **98**, 11 [1965].

<sup>17</sup> Der Schwarmtheorie liegt als Modell die fiktive Zerlegung der nematischen Flüssigkeit in Schwärme von etwa  $10^5$  Molekülen mit ausgeprägter Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen zugrunde. Wenn auch die Kontinuumstheorie<sup>19,20</sup> von völlig anderen Modellannahmen ausgeht, führt sie doch zu mathematisch äquivalenten Ergebnissen bei der Beschreibung der nematischen Mesophase<sup>7</sup>.

<sup>18</sup> W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **14a**, 882 [1959]; **15a**, 287 [1960].

<sup>19</sup> G. W. GRAY, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, Academic Press, London 1962.

<sup>20</sup> A. SAUPE, Angew. Chem. **80**, 99 [1968].

<sup>21</sup> A. SAUPE, Z. Naturforsch. **19a**, 161 [1964].

<sup>22</sup> S. H. GLARUM u. J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **46**, 55 [1967].

<sup>23</sup> C. P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1963.

In (4) wurde bereits berücksichtigt, daß bei aromatischen Radikalen Bahn-Zeeman- und Spin-Bahn-Kopplungsterme zu einem  $g$ -Faktor führen, der gegenüber  $g_0$  nur geringfügig verschoben ist (orbital quenching). Der erste Summand in (5) beschreibt die Fermi-Kontaktwechselwirkung mit der isotropen Aufspaltungskonstante

$$a_i = -\frac{8}{3} \pi g_0 \mu_B g_{Ii} \mu_K |\psi(0)|^2,$$

der zweite Summand enthält die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Kernen.

Bei freier Bewegung der Radikale in einer isotropen Flüssigkeit ist der über die Meßdauer zeitlich gemittelte Erwartungswert der anisotropen Anteile von  $\mathcal{H}_g$  und  $\mathcal{H}_{\text{Hfs}}$  exakt Null, da dann die Rotationsfrequenz der ungeordneten Radikalbewegungen mit etwa  $10^{10}$  Hz groß ist verglichen mit der Frequenz der Hfs-Aufspaltungen aromatischer Radikale<sup>1</sup>. In nematischen Lösungsmitteln dagegen kann das eingebaute planare Radikal nur um die  $z$ - und  $z'$ -Achsen der Koordinatensysteme frei rotieren (Abb. 1); da die freie Molekülbewegung behindert ist, verbleiben restliche anisotrope Wechselwirkungen, die zu Verschiebungen der gemessenen  $g$ -Faktoren und Hfs-Aufspaltungskonstanten führen:

1. Die durch  $\mathcal{H}_g$  gemäß (4) bezeichneten Wechselwirkungen können durch Skalarprodukte irreduzibler Tensoroperatoren nullter und zweiter Stufe dargestellt werden<sup>24, 25</sup>:

$$\mathcal{H}_g = \sum_m (-1)^m \mathbf{T}'_{k,m} \mathbf{U}'_{k,-m} \quad (6)$$

( $k$  kennzeichnet den Rang,  $m$  die Komponente).

Hierin ist  $\mathbf{T}'_{k,m}$  eine Funktion aller räumlichen Variablen, während  $\mathbf{U}'_{k,-m}$  nur die Spin-Operatoren enthält. Durch den Strich an den Tensoroperatoren soll angedeutet werden, daß die Wechselwirkungen zunächst im molekülfesten Koordinatensystem ausgedrückt sind. Die Komponenten der Tensoren  $\mathbf{T}'_{k,m}$  (im molekülfesten System) und  $\mathbf{U}_{k,\tilde{m}}$  (im raumfesten System) werden z. B. von FREED und FRAENKEL<sup>26</sup> angegeben.

Die Transformation in das molekülfeste System erfolgt mit der Matrix der endlichen Drehung<sup>25</sup>:

$$\mathcal{D}_{-m,\tilde{m}}^k(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} \mathcal{D}_{-m,\tilde{m}}^k(\beta) \cdot e^{i\tilde{m}\gamma}, \quad (7)$$

$$\mathbf{U}'_{k,-m} = \sum_{\tilde{m}} \mathcal{D}_{-m,\tilde{m}}^k(\alpha, \beta, \gamma) \mathbf{U}_{k,\tilde{m}}, \quad (8)$$

worin  $\alpha, \beta, \gamma$  die Eulerschen Winkel zwischen den beiden Koordinatensystemen bedeuten.

Wegen der auch in nematischen Flüssigkeiten stattfindenden freien Rotation der Radikalmoleküle um die  $z'$ - und  $z$ -Achsen (Abb. 1) wird in (7)  $m = \tilde{m} = 0$ , so daß sich die Drehmatrix reduziert zu

$$\mathcal{D}_{0,0}^k(\beta) = -\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_{k,0}(\beta), \quad (9)$$

worin  $Y_{0,0}(\beta) = \frac{1}{2} \pi^{-1/2}$

und  $Y_{2,0}(\beta) = -\frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} (1 - 3 \cos^2 \beta)$

die bekannten Kugelfunktionen sind<sup>25</sup>. Bildet man das zeitliche Mittel des Erwartungswertes von  $\mathcal{H}_g$ , so erhält man

$$\langle \bar{\Psi} | \mathcal{H}_g | \bar{\Psi} \rangle = \mu_B \mathbf{S}_z \mathbf{H}_z \left\{ \frac{1}{3} (g_{x'x'} + g_{y'y'} + g_{z'z'}) + \frac{1}{6} (g_{x'x'} + g_{y'y'} - 2g_{z'z'}) \cdot P \right\} \quad (10)$$

mit dem Ordnungsparameter

$$P = \langle \bar{\Psi} | 1 - 3 \cos^2 \beta | \bar{\Psi} \rangle \quad (11)$$

der gelösten Radikale in der nematischen Phase;  $\beta$  ist der Winkel zwischen den  $z'$ - und  $z$ -Achsen. Damit läßt sich der Zeeman-Term unter der EPR-Resonanzbedingung schreiben

$$h\nu = (g^{\text{iso}} + \Delta g \cdot P) \mu_B H_z \quad (12)$$

mit  $g^{\text{iso}} = \frac{1}{3} (g_{x'x'} + g_{y'y'} + g_{z'z'})$

und  $\Delta g = \frac{1}{6} (g_{x'x'} + g_{y'y'} - 2g_{z'z'})$ .

Nach STONE<sup>27</sup> ist im Rahmen der LCAO-HMO-Näherung<sup>28</sup> der  $g$ -Tensor aller ungeradzahlig alternierenden (odd-AH)  $\pi$ -Radikale axialsymmetrisch, d.h. aus Messungen von  $g^{\text{iso}}$  und  $\Delta g$  können von PNT und TPM die Tensorkomponenten  $g_{x'x'} = g_{y'y'}$  und  $g_{z'z'}$  bestimmt werden.

2. Entsprechend läßt sich auch  $\mathcal{H}_{\text{Hfs}}$  durch Skalarprodukte irreduzibler Tensoroperatoren nullter

<sup>24</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

<sup>25</sup> A. R. EDMONDS, Drehimpulse in der Quantenmechanik, Bibliographisches Institut, Mannheim 1964.

<sup>26</sup> J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **39**, 326 [1963].

<sup>27</sup> A. J. STONE, Mol. Phys. **6**, 509 [1963]; **7**, 311 [1964].

<sup>28</sup> A. STREITWIESER, JR., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York 1961.



und zweiter Stufe darstellen:

$$\mathcal{H}_{\text{Hfs}} = \sum_m (-1)^m \mathbf{F}'_{k,m} \mathbf{A}'_{k,-m}. \quad (13)$$

In völliger Analogie zum Zeeman-Term liefert die Hfs-Wechselwirkung in nematischer Phase in der ersten Näherung des starken Feldes die Folge der Resonanzfeldstärken

$$H_{\text{res}} = H_0 - \sum_i (a_i^{\text{iso}} + \Delta a_i \cdot P) m_{I_i} \quad (14)$$

mit 
$$H_0 \equiv \frac{h\nu}{(g^{\text{iso}} + \Delta g \cdot P) \mu_B},$$
  

$$a^{\text{iso}} = \frac{1}{3} (a_{x'x'} + a_{y'y'} + a_{z'z'})$$

und 
$$\Delta a = \frac{1}{6} (a_{x'x'} + a_{y'y'} - 2a_{z'z'}).$$

$\Delta a_i$  läßt sich mit den von FREED und FRAENKEL<sup>26</sup> angegebenen anisotropen ( $k=2$ ) Tensorkomponenten  $\mathbf{F}'_{2,m}$  (im molekülfesten System) und  $\mathbf{A}_{2,\tilde{m}}$  (im Laborsystem) nach Gl. (13) ausrechnen, wobei die Transformation von  $\mathbf{A}_{2,\tilde{m}}$  in das molekülfeste System wieder mit der Drehmatrix  $\mathcal{D}_{0,0}^k(\beta)$  erfolgt. Das Ergebnis lautet (in Oe)

$$\Delta a_i = -\mu_K g_{I_i} \langle \Psi | \varrho_i^\pi \cdot \mathbf{r}_i'^{-3} (1 - 3 \cos^2 \vartheta') | \Psi \rangle. \quad (15)$$

In dieser Gleichung ist  $\Psi$  die MO-Wellenfunktion des  $\pi$ -Systems in Polarkoordinaten mit dem  $i$ -ten Kern als Ursprung,  $\varrho_i^\pi$  gibt die Spindichte des ungepaarten  $\pi$ -Elektrons an diesem Kern an (es ist z.B.  $\varrho_i^\pi = 0$  an den Protonen eines Kohlenwasserstoff-Radikals). Wegen der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen tritt das Produkt  $\varrho_i^\pi \cdot \mathbf{S}_z$  an die Stelle von  $\mathbf{S}_z$  in den Wechselwirkungstermen<sup>29</sup>. Die Integrale  $\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle$  in (15) wurden für 2p-Bahnen von MCCONNELL und STRATHDEE<sup>9</sup> berechnet. Sie bauen  $\Psi$  in der üblichen LCAO-Näherung durch 2p<sub>z</sub>-Kohlenstoff-Atom Bahnen (AO's) auf. Für die AO's werden — mit der effektiven Kernladung  $Z_{\text{eff}} = 3,18$  angepaßte — Slater-Funktionen verwendet<sup>1</sup>.

Berücksichtigt man ganz allgemein die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit allen Kernen im Radikal, so wird<sup>9</sup> (in Oe)

$$\Delta a_i = -g_{I_i} \mu_K \left\{ \frac{1}{60} \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^3 \varrho_i^\pi - \sum_{j \neq i} \frac{B_{ij}}{R_{ij}^3} \varrho_j^\pi \right\}. \quad (16)$$

Hierin bedeutet  $R_{ij}$  die Entfernung zwischen dem Kern  $i$ , dessen  $\Delta a_i$  berechnet werden soll, und den Knotenpunkten der einzelnen 2p<sub>z</sub>-AO's. In nemati-

scher Phase hat  $B_{ij}$  die Form

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{27}{2a^2} + \left( 2a^3 + 7a^2 + 16a + 26 + \frac{27}{a} + \frac{27}{2a^2} \right) e^{-2a} \right\} \quad (17)$$

mit  $a = (Z_{\text{eff}}/2a_0) \cdot R_{ij}$ .

Folgende Zahlenwerte wurden für die einzelnen Parameter verwendet<sup>29a, 29b</sup>: Bohrscher Radius

$$a_0 = 0,529 \text{ \AA}, \quad \mu_K = 5,0505 \cdot 10^{-24} \text{ erg} \cdot \text{Oe}^{-1},$$

$$g_H = 5,583, \quad g_C^{13} = 1,404,$$

$$R_{CC} = 1,39 \text{ \AA}, \quad R_{CH} = 1,09 \text{ \AA}.$$

Die  $R_{ij}$ -Werte wurden für einheitliche Bindungswinkel von 120° bei angenommener Planarität trigonometrisch berechnet.

Da bei der C<sup>13</sup>-Aufspaltung der hier untersuchten Radikale der zweite Summand in (16) (Fernwechselwirkungsterm) nur maximal 15% der Gesamtverschiebung ausmacht, ist  $\Delta a_i(\text{C}^{13})$  im wesentlichen proportional zu  $\varrho_i^\pi$ . Dagegen ist bekanntlich die *isotrope* Aufspaltungskonstante  $a_i(\text{C}^{13})$  wesentlich von den benachbarten Spindichten  $\varrho_j^\pi$  abhängig<sup>30</sup>. Für die Verschiebung der Protonen-Aufspaltungskonstanten  $\Delta a_i(\text{H})$  liefern nur die Fernwechselwirkungsterme in (16) Beiträge, da  $\varrho_i^\pi$  an den Protonen gerade verschwindet.

Das Vorzeichen von  $\varrho_i^\pi$  läßt sich durch Vergleich der theoretischen und experimentellen  $\Delta a_i$ -Werte bestimmen, wenn man davon ausgeht, daß große Spindichten stets positiv sind.

Als wesentliche Voraussetzungen in der Theorie von MCCONNELL und STRATHDEE<sup>9</sup> werden die Parallelität der 2p<sub>z</sub>-AO's und die Parallelität von  $\mathbf{I}$  und  $\mathbf{S}$  gefordert. Das Magnetfeld am Kernort setzt sich zusammen aus dem Anteil durch das ungepaarte Elektron und dem angelegten  $H_z$ -Feld, wobei das Zusatzfeld des Elektrons durchaus von gleicher Größenordnung wie  $H_z$  sein kann und senkrecht zur Molekülebene verläuft. In der nematischen Mesophase wird ein scheibenförmiges Fremdmolekül so eingebaut, daß die Molekülebene parallel zu  $H_z$  liegt. Da die Rotation des Moleküls um die z-Achse nicht behindert ist (s. Abb. 1), mittelt sich das Zusatzfeld vom ungepaarten Elektron heraus — wie auch in der isotropen Phase. Somit fallen die Quantisierungsachsen für  $\mathbf{I}$  und  $\mathbf{S}$  zusammen, d. h. die Vor-

<sup>29</sup> H. M. MCCONNELL, J. Chem. Phys. **28**, 1188 [1958].

<sup>29a</sup> E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].

<sup>29b</sup> H. KOPFERMANN, Kernmomente, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1956.

aussetzungen der Theorie sind nur für *planare* Radikale erfüllt.

Zur Bestimmung des Ordnungsparameters  $P$  bieten sich drei Möglichkeiten an:

1. Da  $\Delta a_i(\text{C}^{13}) \sim \rho_i^\pi$  und  $a_i(\text{H}) \sim \rho_i^{731}$ , ist der Quotient  $\Delta a_i^{\text{theor}}(\text{C}^{13})/a_i(\text{H})$  eine Konstante. Sie hat den Wert<sup>32</sup>  $1,02 \pm 0,02$ . Damit wird

$$P = \Delta a_i^{\text{exp}}(\text{C}^{13}) / (1,02 \cdot a_i(\text{H})) . \quad (18)$$

Nach dieser Beziehung haben GLARUM und MARSHALL<sup>10</sup>  $P$  ermittelt.

2. FALLE und LUCKHURST<sup>8</sup> bestimmten  $P$  durch Vergleich der experimentellen und theoretischen ( $P = 1$ )  $\Delta a_i(\text{H})$ -Werte, wobei sie allerdings in Gl. (16) nur die zum  $i$ -ten Kern benachbarten Kerne  $j$  berücksichtigten. Das gleiche Verfahren läßt sich natürlich auch für  $\Delta a_i(\text{C}^{13})$  durchführen.

3. Mit  $\Delta g^{\text{theor}} \cdot P = \Delta g^{\text{exp}}$  folgt aus (12)

$$P = 2 \Delta g^{\text{exp}} / (g^{\text{iso}} - g_{z'z'}) . \quad (19)$$

Nach Theorien von STONE<sup>27</sup> sowie HALL und HARDISSON<sup>33</sup> berechnet sich die  $g_{z'z'}$ -Tensorkomponente aromatischer Kohlenwasserstoff-Radikale zu

$$g_{z'z'} = g_0 + g'_{z'z'} = g_0 + 6 \cdot 10^{-5} = 2,00238 . \quad (20)$$

Zu  $g'_{z'z'}$  tragen nur diamagnetische Korrekturen bei, und zwar die Kopplung des Spins des ungepaarten Elektrons an das Magnetfeld, das durch seine eigene diamagnetische Bewegung sowie durch die diamagnetische Bewegung der anderen  $\pi$ -Elektronen erzeugt wird. Nach<sup>27,33</sup> weicht  $g'_{z'z'}$  der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikationen weniger als 20% von dem Mittelwert  $6 \cdot 10^{-5}$  ab.

Die Größenordnungen der Differenzen  $g^{\text{iso}} - g_{z'z'}$  bzw.  $\Delta g^{\text{exp}} = g^{\text{nem}} - g^{\text{iso}}$  liegen bei  $20 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $7 \cdot 10^{-5}$ , so daß der Fehler von  $P$  im wesentlichen durch die Fehler von  $g^{\text{iso}}$  und  $g^{\text{nem}}$  in  $\Delta g^{\text{exp}}$  bestimmt wird. Es zeigt sich, daß man  $P$  nach (19) auf etwa 10% genau angeben kann, wenn die absoluten Fehler von  $g^{\text{iso}}$  und  $g^{\text{nem}}$  den Wert  $\pm 5 \cdot 10^{-6}$  nicht übersteigen. Andererseits ließen sich aus genaueren unabhängigen Messungen von  $P$  Rückschlüsse darauf ziehen, inwieweit die theoretisch ge-

forderte Konstanz von  $g_{z'z'}$  innerhalb der Molekülklasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe tatsächlich erfüllt ist.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die Meßergebnisse für die Radikale PNT und TPM in isotroper und nematischer Phase zusammengestellt. Weiterhin sind die theoretischen isotropen Protonen- und  $\text{C}^{13}$ -Hfs-Konstanten aufgeführt, die mit Hilfe von bewährten  $\sigma$ - $\pi$ -Parametern<sup>35,30</sup> und den UHF-SCF-Spindichten mit Annihilierung des Quartett-Zustandes (AMOS-SNYDER<sup>36</sup>) berechnet wurden.

Aus den Vorzeichen der Verschiebungen  $\Delta a_i$ , die beim Übergang von isotroper zu nematischer Phase beobachtet wurden, ergeben sich die Vorzeichen der experimentellen Hfs-Konstanten. Sie bestätigen die alternierenden Vorzeichen der SCF-Spindichten.

*Perinaphthenyl*: Stellt man die — in der Mitte der EPR-Probe gemessene — Temperatur genau auf die Sprungtemperatur zwischen der nematischen und der isotropen Phase des PAA ein, so kann man die Überlagerung zweier gleichintensiver EPR-Spektren beobachten (Abb. 2), die sich sofort dem PNT in isotroper und in nematischer Phase zuordnen lassen. Da der Temperaturabfall über die Probenküvette im Resonator nur etwa  $0,5^\circ\text{C}$  beträgt, werden offensichtlich die Radikalmoleküle beim Phasenübergang sprunghaft in einem sehr kleinen Temperaturintervall orientiert eingebaut. Die Linienbreite beider Spektren beträgt 60 mOe. Zur Auswertung wurde natürlich die Temperatur so gewählt, daß innerhalb des Resonators nur eine einheitliche Phase des PAA vorlag.

Das Hfs-Spektrum konnte mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 2000:1 (bezogen auf die zentralen Protonenlinien) geschrieben werden. Die  $\text{C}^{13}$ -Satelliten mit einer relativen Intensität von 3% ließen sich für 24 der 28 Protonenlinien nachweisen (s. Abb. 3a, 3b). Die von dem zentralen  $\text{C}_4^{13}$ -Kern stammenden Satellitenpaare einer relativen Intensität von 0,5% konnten nur für die intensitätsstarken Protonenlinien beobachtet werden. Diese

<sup>30</sup> M. KARPLUS u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **35**, 1312 [1961].

<sup>31</sup> H. M. McCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].

<sup>32</sup> T. COLE u. C. HELLER, J. Chem. Phys. **34**, 1085 [1961].

<sup>33</sup> G. G. HALL u. A. HARDISSON, Proc. Roy. Soc. London **278 A**, 129 [1964].

<sup>34</sup> R. W. FESSENDEN, J. Chem. Phys. **37**, 747 [1962].

<sup>35</sup> K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **20a**, 1102 [1965]; Proc. XIVth Colloque Ampère, Ljubljana, p. 555, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1967.

<sup>36</sup> L. C. SNYDER u. T. AMOS, J. Chem. Phys. **42**, 3670 [1965].

Radikal		Perinaphthényl		Triphenylmethyl	
Phase des Lösungsmittels		isotrop 141 °C	nematisch 117 °C	isotrop 141 °C	nematisch 117 °C
exp.*	$a_1(\text{H})$	1,830	2,010	— 2,766	— 2,721
	$a_2(\text{H})$	— 6,277	— 6,262	1,126	1,196
	$a_3(\text{H})$	—	—	— 2,550	— 2,521
theor.**	$a_1(\text{H})$	1,73	—	— 2,30	—
	$a_2(\text{H})$	— 5,91	—	0,87	—
	$a_3(\text{H})$	—	—	— 2,75	—
exp.*	$a_{1,3}(\text{C}^{13})$	— 7,845	6,969	—	—
	$a_2(\text{C}^{13})$	9,744	6,496	—	—
	$a_4(\text{C}^{13})$	3,40 ?	3,05 ?	—	—
theor.***	$a_1(\text{C}^{13})$	— 8,37	—	—	—
	$a_2(\text{C}^{13})$	9,44	—	—	—
	$a_3(\text{C}^{13})$	— 8,35	—	—	—
	$a_4(\text{C}^{13})$	3,59	—	—	—
$g$ -Faktoren		2,002599	2,002685	2,002561	2,002616

Tab. 1. Aufspaltungskonstanten (in Oe) und  $g$ -Faktoren (korrigiert um Effekte 2. Ordnung<sup>34</sup> der Radikale Perinaphthényl (PNT) und Triphenylmethyl (TPM) in isotroper und nematischer Phase. \* Die Vorzeichen der experimentellen Hfs-Konstanten wurden aus den Vorzeichen der  $\Delta a_i$  bestimmt. \*\* Die theoretischen isotropen Protonen-Hfs-Konstanten wurden gemäß<sup>31</sup>  $a(\text{H}) = -Q\varrho^\pi$  mit  $Q = 27 \text{ Oe}^{35}$  und den SCF-Spindichten  $\varrho_{\text{aa}}$  von AMOS und SNYDER<sup>36</sup> bei angenommener Planarität der Radikale berechnet. \*\*\* Die theoretischen isotropen  $\text{C}^{13}$ -Hfs-Konstanten wurden gemäß<sup>30</sup>

$$a(\text{C}^{13}) = \left( S^c + \sum_{i=1}^3 Q_{\text{cx}_i}^c \right) \varrho^\pi + \sum_{i=1}^3 Q_{\text{x}_i, \text{c}}^c \varrho_i^\pi$$

mit den von KARPLUS und FRAENKEL<sup>30</sup> angegebenen  $\sigma$ - $\pi$ -Parametern und den SCF-Spindichten  $\varrho_{\text{aa}}$ <sup>36</sup> berechnet.

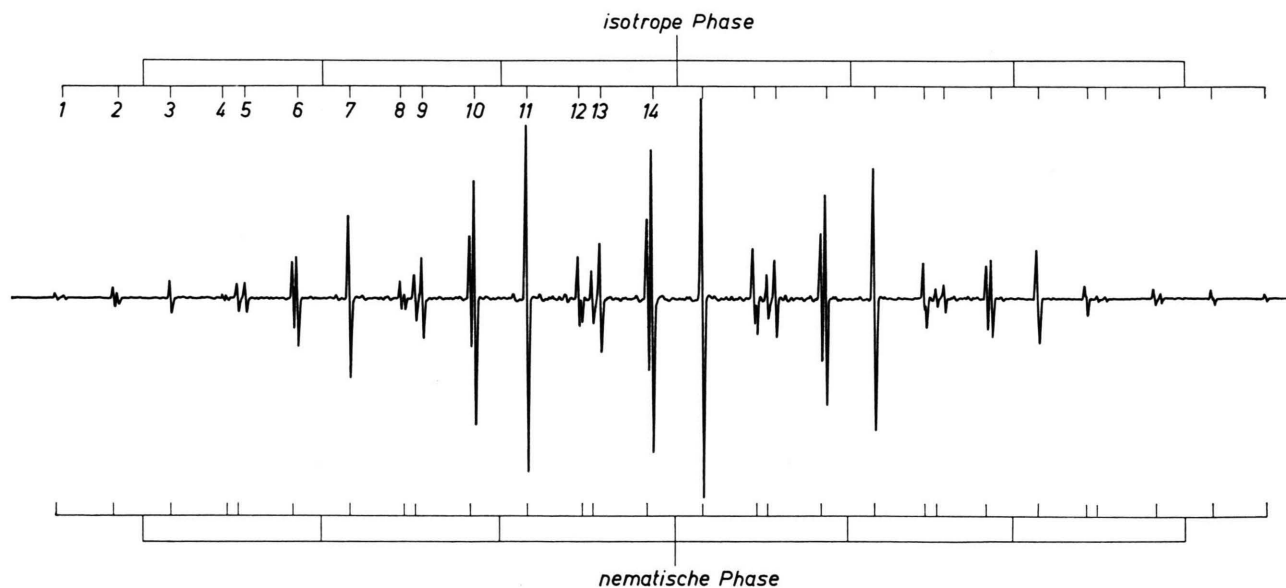


Abb. 2. Überlagerung der EPR-Spektren des Perinaphthényls in nematischer und isotroper Phase. Meßtemperatur 135 °C (vgl. Text).

$\text{C}_4^{13}$ -Satelliten lassen sich aber den Protonenlinien nicht eindeutig zuordnen, da sie sich teilweise anderen Linien im Spektrum überlagern. Vielmehr sind die folgenden  $a_4(\text{C}^{13})$ -Konstanten möglich: 5,50 Oe

(isotrop) und 5,00 Oe (nematisch) bzw. 3,40 Oe (isotrop) und 3,05 Oe (nematisch). Wir geben den in Tab. 1 aufgeführten  $a_4(\text{C}^{13})$ -Werten den Vorzug wegen der besseren Übereinstimmung mit den nach

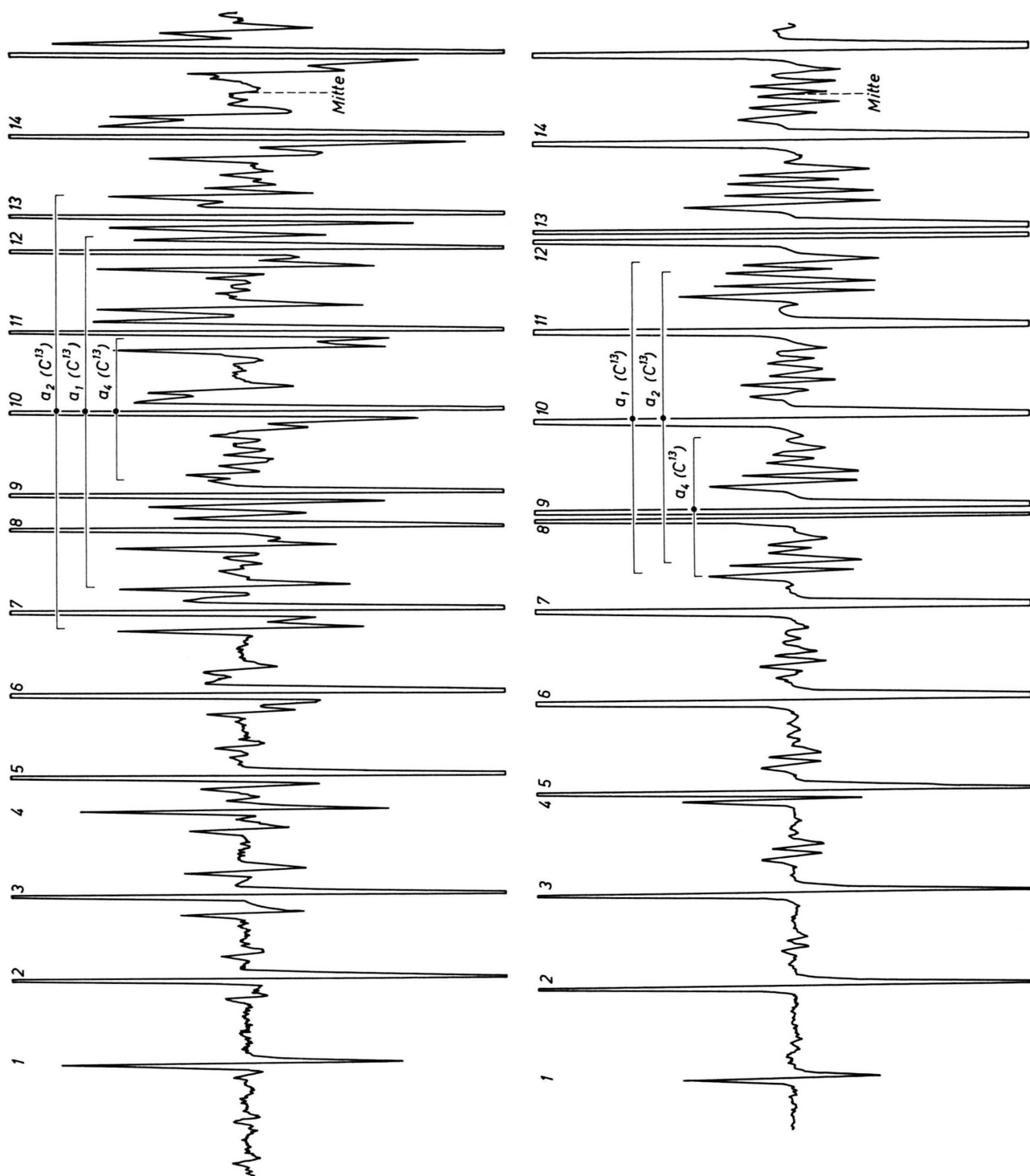


Abb. 3. Spektrumsrand des Perinaphthyls mit Protonen- und  $C^{13}$ -Hfs-Linien (Protonenlinien numeriert). a: isotrope Phase (141 °C), b: nematische Phase (117 °C).



KARPLUS und FRAENKEL<sup>30</sup> berechneten theoretischen Aufspaltungskonstanten. Aus der Verschiebung  $\Delta a_4(\text{C}^{13})$  kann diese Frage nicht entschieden werden, da sie in beiden Fällen von gleicher Richtung und Größenordnung ist.

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die anderen Hfs-Konstanten<sup>8,10</sup> und  $g$ -Faktoren<sup>10</sup> mit den Ergebnissen von GLARUM und MARSHALL<sup>10</sup> sowie FALLE und LUCKHURST<sup>8</sup> überein, wenn man mit Hilfe des bekannten relativen Temperaturverlaufs des Ordnungsgrades<sup>15,10,22</sup> auf unsere Meßtemperatur 117 °C (nematisch) interpoliert. Die Meßergebnisse bei 141 °C sind mit den in den isotropen Lösungsmitteln Dimethoxyäthan<sup>10,37</sup> und Tetrachlorkohlenstoff<sup>38</sup> gewonnenen Daten verträglich.

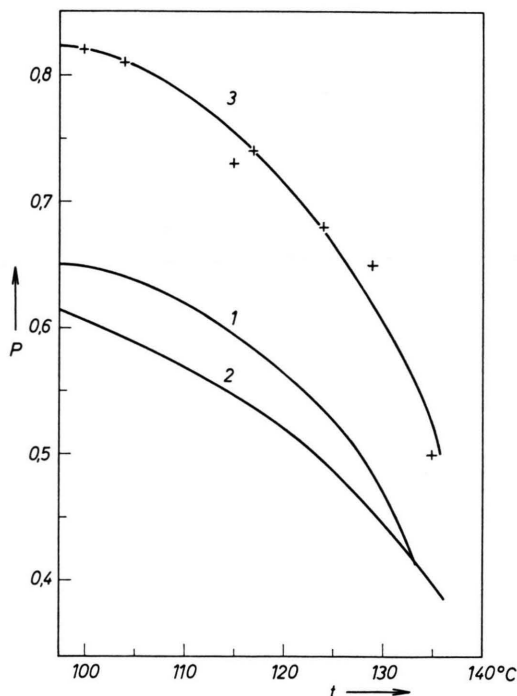


Abb. 4. Ordnungsparameter des Perinaphthenyls als Funktion der Temperatur. 1 Ordnungsgrad des Lösungsmittels PAA aus Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität<sup>15</sup>, 2  $P$  aus  $\Delta a^{\text{exp}}(\text{C}^{13})$  und  $a^{\text{iso}}(\text{H})$  nach Gl. (18)<sup>10</sup>, 3  $P$  aus  $\Delta g^{\text{exp}}$  und  $g^{\text{iso}}$  nach Gl. (19) mit  $g'_{z'z'} = 6 \cdot 10^{-5}$ .

In Abb. 4 ist der nach Gl. (19) aus der  $g$ -Faktorverschiebung berechnete Ordnungsparameter  $P$  über der Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich ist der  $P(t)$ -Verlauf eingezeichnet, den GLARUM und MARSHALL<sup>10</sup> nach Gl. (18) aus  $\Delta a(\text{C}^{13})$  und  $a^{\text{iso}}(\text{H})$  bestimmt haben. Weiterhin sind die Ordnungsgrade des PAA-Lösungsmittels eingetragen, die aus diamagnetischen Suszeptibilitätsmessungen gewonnen wurden und als sehr zuverlässig gelten<sup>15</sup>. Bei etwa gleichem relativen Temperaturverlauf liegen die nach (19) gewonnenen  $P$ -Werte um ca. 30% höher. Da man für die scheibenförmigen PNT-Moleküle nahezu die gleiche Ordnung erwarten sollte wie für die PAA-Lösungsmittelmoleküle<sup>39</sup> — was durch die  $\Delta a(\text{C}^{13})$ -Messungen auch bestätigt wird<sup>10</sup> — liefert Gl. (19) offensichtlich systematisch zu große Werte von  $P$ . Die einzige Erklärung sehen wir darin, daß in (20) die Tensorkomponente  $g'_{z'z'}$  zu groß angesetzt ist.

Entscheidet man sich für die diamagnetischen Suszeptibilitätsmessungen<sup>15</sup>, so wird für unsere Meßtemperatur  $P(117^\circ\text{C}) = 0,61$ <sup>40</sup>. Nach Gl. (12) berechnet sich dann aus  $g^{\text{iso}}$  und  $\Delta g^{\text{exp}}/P$

$$g_{x'x'} = g_{y'y'} = 2,002740, \quad \text{d. h.} \quad g'_{x'x'} = g'_{y'y'} = 42,1 \cdot 10^{-5} \quad (21)$$

$$g_{z'z'} = 2,002317, \quad \text{d. h.} \quad g'_{z'z'} = 0 \pm 3 \cdot 10^{-5}, \quad (22)$$

wenn wir — etwas pessimistisch — für  $\Delta g^{\text{exp}}$  und  $P$  Fehler von  $\pm 10\%$  annehmen. In (22) deutet sich also die Tendenz an, daß beim PNT die diamagnetischen Korrekturen insgesamt keinen Beitrag zum  $g$ -Faktor leisten. Da  $\Delta g^{\text{exp}}$  und  $P$  auf mindestens 5% genau bekannt sein müssen, wenn man den Fehler von  $g'_{z'z'}$  auf  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  (absolut) herabdrücken will, können wir zur Zeit noch nicht entscheiden, welche der beiden diamagnetischen Korrekturen in (20) für PNT revidiert werden muß. Besonders erscheint es uns noch verfrüht, Konsequenzen des Falls  $g'_{z'z'} < 0$  zu diskutieren, der eintritt, wenn man sich für den Ordnungsparameter von GLARUM und MARSHALL<sup>10</sup> entscheidet<sup>41</sup>.

<sup>37</sup> B. G. SEGAL, M. KAPLAN u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **43**, 4191 [1965].

<sup>38</sup> F. GERSON, Helv. Chim. Acta **49**, 1463 [1966].

<sup>39</sup> K. H. WEBER, Ann. Phys. Leipzig (7) **3**, 1 [1959].

<sup>40</sup> Dieser Ordnungsparameter wird auch durch die gemessenen  $\text{C}^{13}$ -Hfs-Konstanten der Position 2 gestützt. Da  $a_2^{\text{nem}}(\text{C}^{13}) - a_2^{\text{iso}}(\text{C}^{13}) = -3,24$  Oe (s. Tab. 1) und  $\Delta a_2^{\text{theor}}(\text{C}^{13}) = -5,49$  Oe (s. Tab. 2) sind, wird  $P = 0,59$  in  $\Delta a^{\text{exp}} = \Delta a^{\text{theor}} \cdot P$ . Die Position 2

wurde zur Berechnung von  $P$  gewählt, da  $\Delta a_2^{\text{theor}}(\text{C}^{13})$  nur zu 1% von den Spindichten  $\rho_{j \pm 2}^{\pi}$  abhängt, und deshalb Fernwechselwirkungsglieder in (16) unkritisch sind. Das Problem wird weiter kompliziert durch mögliche Lösungsmiteleinflüsse auf den  $g$ -Faktor des PNT<sup>37</sup>, wenn wir auch glauben, daß PAA sehr viel weniger die Spin-Bahn-Kopplung beeinflussen wird als etwa Halogen enthaltende Lösungsmittel.

Radikal	Position	$\Delta a^{\text{exp}}(\text{H})$ *	$\Delta a^{\text{theor}}(\text{H})$ **	$\Delta a^{\text{exp}}(\text{C}^{13})$ *	$\Delta a^{\text{theor}}(\text{C}^{13})$ **
PNT ( $P = 0,61$ )	1	0,295	0,41	1,436	1,82
	2	0,025	0,30	— 5,324	— 5,49
	3	—	—	1,436	1,60
	4	—	—	— 0,57	— 0,96
TPM ( $P = 0,56$ )	1	0,080	0,080	—	—
	2	0,125	0,22	—	—
	3	0,052	0,31	—	—

Tab. 2. Experimentelle und theoretische Verschiebungen der Hfs-Konstanten (in Oe) beim Übergang von nematischer zu isotroper Phase. \*  $\Delta a^{\text{exp}} = (a^{\text{exp, nem}} - a^{\text{exp, iso}})/P$ . \*\* berechnet nach Gl. (16) mit den SCF-Spindichten  $\varrho_{\text{aa}}$ <sup>36</sup>.

Das Ergebnis (21) kann mit den  $g_{x'x'} = g_{y'y'}$ -Komponenten verglichen werden, die man nach STONE's  $g$ -Faktortheorie<sup>27</sup> aus unabhängigen Messungen in isotroper Phase berechnen kann, wenn man wieder bestimmte Annahmen über  $g_{z'z'}$  macht. Die Messungen von MÖBIUS<sup>35</sup> an einer homologen Reihe aromatischer Kohlenwasserstoff-Radikationen ergaben<sup>42</sup>

$$g^{\text{iso}} - g_0 = \{(28,8 \pm 0,4) - (20,3 \pm 0,7) m_0\} \cdot 10^{-5}. \quad (23)$$

Damit wird bei odd-AH-Radikalen ( $m_0 = 0$ )

$$g'_{x'x'} = g'_{y'y'} = 40,2 \cdot 10^{-5} \quad \text{für} \quad g'_{z'z'} = 6 \cdot 10^{-5}$$

während

$$g'_{x'x'} = g'_{y'y'} = 43,2 \cdot 10^{-5} \quad \text{für} \quad g'_{z'z'} = 0 \quad \text{wird,}$$

d. h. besser mit unseren Ergebnissen übereinstimmt. Die beste Übereinstimmung besteht für einen restlichen Beitrag zu  $g'_{z'z'}$  von etwa  $2 \cdot 10^{-5}$ . Wir sind dabei zu prüfen, ob für Ionenradikale die diamagnetischen  $g_{z'z'}$ -Beiträge durch die anderen  $\pi$ -Elektronen<sup>33</sup> systematisch größer sind als für die neutralen odd-AH-Radikale.

In Tab. 2 sind die experimentellen und die nach Gl. (16) mit SCF-Spindichten<sup>36</sup> berechneten theoretischen Verschiebungen der Hfs-Konstanten beim Übergang von nematischer zu isotroper Phase gegenübergestellt. Beim PNT ist die Übereinstimmung recht gut mit Ausnahme von  $\Delta a_2(\text{H})$ . Wegen ihres großen Wertes ( $\varrho_2^{\pi} = 0,219$ <sup>36</sup>) liefert die Spindichte am anliegenden C-Atom einen Beitrag von  $+0,17$  Oe zu  $\Delta a_2(\text{H})$ . Gerade für kleine Entfernungen ( $R_{\text{CH}} = 1,09$  Å) setzt aber die Dipol-Dipol-Wechselwirkungstheorie von MCCONNELL und STRATHDEE<sup>9</sup> die exakte Kenntnis der Bindungs-

längen voraus, da für  $R_{ij} = 1,00$  Å  $B_{ij}$  in (16) Null wird und für  $R_{ij} < 1,00$  Å das Vorzeichen wechselt. Für  $\Delta a_1(\text{H})$  ist der Beitrag mit  $R_{\text{CH}}$  wegen der wesentlich geringeren Spindichte  $\varrho_1^{\pi} = -0,064$ <sup>36</sup> nicht so kritisch; hier ist der Hauptbeitrag in (16) durch die Terme mit  $\varrho_{j \neq 1}^{\pi}$  gegeben. GLARUM und MARSHALL<sup>10</sup> haben diskutiert, ob zusätzlich  $\sigma$ -Spindichten oder Kopplungen zwischen Elektronen- und Kernschwingungszuständen für die Diskrepanz bei  $\Delta a_2(\text{H})$  verantwortlich gemacht werden können. Nach ihren Abschätzungen sollten aber Effekte dieser Art vernachlässigbar sein. Berücksichtigt man, wie FALLE und LUCKHURST<sup>8</sup>, außer der Spindichte am anliegenden C-Atom nur die Spindichten an den benachbarten C-Atomen ( $R_{ij} \leq 2,1$  Å), so bekommt man für beide Protonenverschiebungen sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten

$$(R_{ij} \leq 2,1 \text{ Å} : \Delta a_1^{\text{theor}} = 0,37 \text{ Oe}; \\ \Delta a_2^{\text{theor}} = 0,046 \text{ Oe}).$$

Das muß als Zufall gewertet werden, denn gerade beim TPM zeigt es sich (s. später), daß man nur dann zu den richtigen Größenordnungen für  $\Delta a_i(\text{H})$  kommt, wenn man auch die Fernwechselwirkungsanteile in (16) berücksichtigt.

Dagegen wird der Hauptteil von  $\Delta a_i(\text{C}^{13})$  durch den ersten Term in (16) bestimmt. Die Terme mit  $\varrho_{j \neq i}^{\pi}$  ergeben nur Korrekturen zwischen 1% (bei  $\Delta a_2(\text{C}^{13})$ ) und 15% (bei  $\Delta a_1(\text{C}^{13})$ ), wodurch die Bestimmungsmethode für  $P$  nach Gl. (18) gerechtfertigt wird.

*Triphenylmethyl*: Die Abb. 5a und 5b zeigen die Protonen-Hfs-Spektren des TPM in isotroper (141 °C) und nematischer (117 °C) Phase des Lösungsmittels PAA. Infolge des erreichten Signal-Rausch-Verhältnisses konnten selbst die äußersten Randlinien des TPM-Spektrums nachgewiesen werden, das aus 196 Protonenlinien aufgebaut ist. Die

<sup>42</sup> Die Konstanten wurden umgerechnet auf den hier verwendeten Faktor  $C$  in Gl. (1);  $m_0$  bedeutet den HMO-Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten  $\pi$ -Bahn.

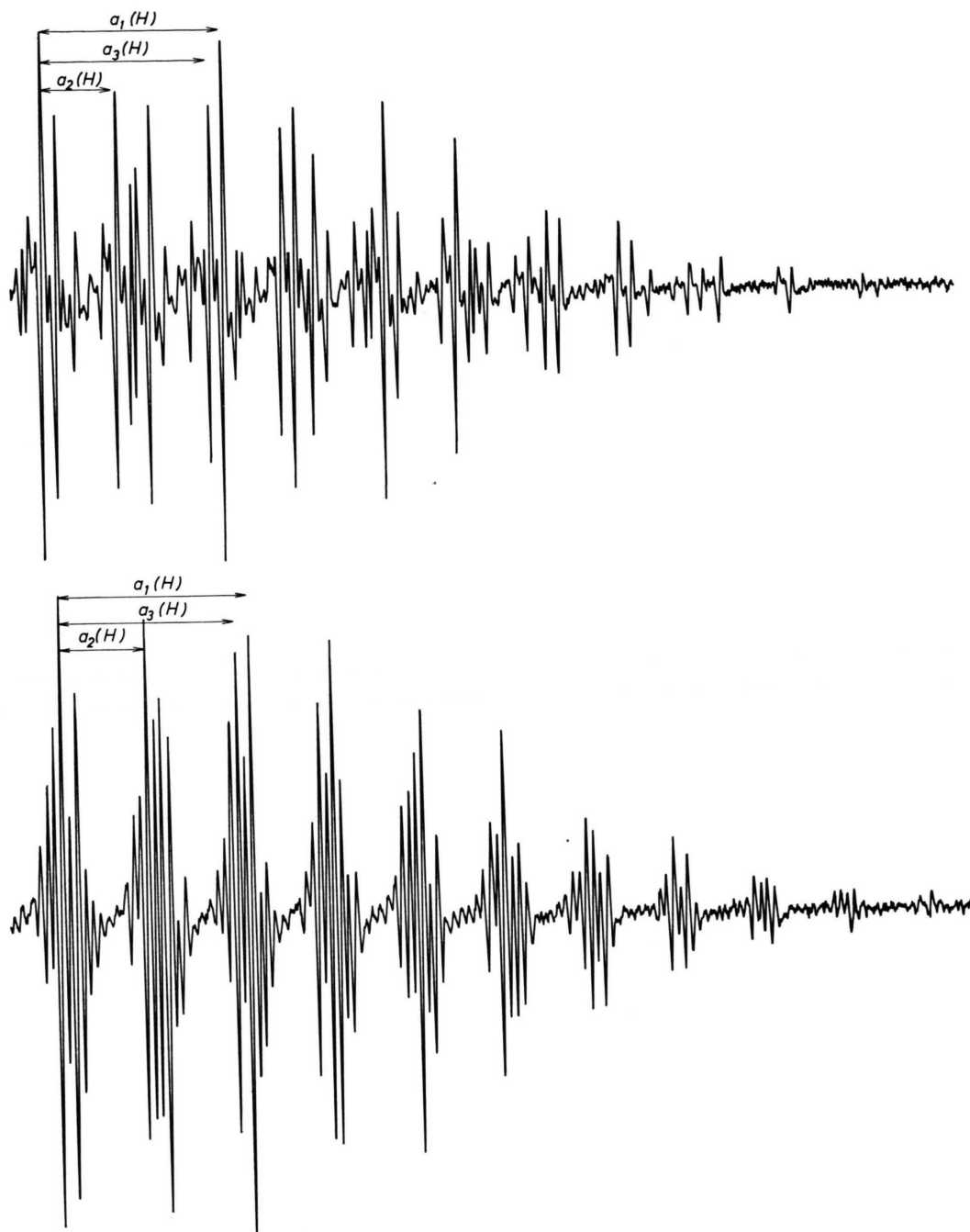


Abb. 5. Protonen-Hfs-Spektrum des Triphenylmethyls. a: isotrope Phase (141°C), b: nematische Phase (117°C).

Linienbreite beträgt 60 mOe. Eine Reihe von  $C^{13}$ -Satelliten konnte zwar beobachtet, aber nicht eindeutig zugeordnet werden, da stets einige Komponenten mit anderen Linien im Spektrum zusammenfallen<sup>43</sup>. Aus dem relativen Intensitätsverhältnis

<sup>43</sup> MOHOS et al.<sup>12</sup> haben kürzlich das Signal-Rausch-Verhältnis ihres TPM-Spektrums durch Einsatz eines Spektrum-Akkumulators JRA-1 noch weiter verbessern können, wodurch sie alle 5  $C^{13}$ -Aufspaltungskonstanten aus dem Spektrumsrand bestimmen konnten.

der registrierten Protonenlinien folgt eindeutig, daß die größte Aufspaltungskonstante — im Gegensatz zur SCF-Spindichte-Verteilung nach AMOS und SNYDER<sup>36</sup> — der Position 1 zugeordnet werden muß (vgl. Tab. 1). Die isotropen Aufspaltungskonstanten (141 °C) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den neuesten Meßergebnissen im isotropen Lösungsmittel Toluol<sup>12</sup> überein.

Zur Bestimmung des Ordnungsparameters von TPM bietet sich einmal der Vergleich zwischen  $\Delta a_1^{\text{exp}}(\text{H})$  und  $\Delta a_1^{\text{theor}}(\text{H})$  an. Die Position 1 ist deshalb so günstig, weil  $\Delta a_1^{\text{theor}}(\text{H})$  zu 97% durch die Spindichten an einem Phenylring bestimmt ist, d.h. eine mögliche Verdrillung der  $2p_z$ -AO's an den verschiedenen Phenylringen kann vernachlässigt werden. Mit  $(a_1^{\text{nem}}(\text{H}) - a_1^{\text{iso}}(\text{H}))_{\text{exp}} = 0,045 \text{ Oe}$  (vgl. Tab. 1) und  $\Delta a_1^{\text{theor}}(\text{H}) = 0,080 \text{ Oe}$  (vgl. Tab. 2) wird  $P = 0,56$ . Dieser Ordnungsparameter scheint uns sehr plausibel im Vergleich zum  $P$  des Perinaphthenyls zu sein, denn geringfügige Abweichungen von der Planarität sollten  $P$  verkleinern, ohne gleich die Anwendbarkeit der gesamten Theorie in Frage zu stellen<sup>7</sup>. Wie man aus der Gegenüberstellung von experimentellen und theoretischen Spindichten sieht (Tab. 3), ist beim TPM eine weitgehende Planarität

Position	$\varrho_{\text{exp}}$	$\varrho_{\text{aa}}(\Theta = 0^\circ)$	$\Theta = 0^\circ$	$\varrho_{\text{SCFML}} \Theta = 30^\circ$	$\Theta = 60^\circ$
1	0,102	0,086	0,102	0,089	0,041
2	-0,046	-0,036	-0,037	-0,034	-0,020
3	0,096	0,104	0,107	0,095	0,046

Tab. 3. Vergleich der Spindichte-Verteilung im TPM für verschiedene Torsionswinkel  $\Theta$  zwischen den Phenylringen. Die  $\pi$ -Spindichten  $\varrho_{\text{exp}}$  wurden aus  $a_{\text{exp}}^{\text{iso}}(\text{H})$  gemäß  $a(\text{H}) = -Q \cdot \varrho^\pi$  mit  $Q = 27 \text{ Oe}$  bestimmt<sup>31,35</sup>; die Spindichten  $\varrho_{\text{SCFML}}$  wurden nach der SCF-Näherungsmethode von McLACHLAN<sup>44</sup> ( $\lambda = 1, 2$ ) berechnet, die  $\varrho_{\text{aa}}$ -Werte wurden von AMOS und SNYDER<sup>36</sup> berechnet. Resonanzintegral der tordierten Bindung:  $\beta = \beta_0 \cdot \cos \Theta$ .

angedeutet. Quantitativ kann man sagen, daß die Phenylringe sicher weniger als  $30^\circ$  gegeneinander verdrillt sind. Läßt man  $30^\circ$  als Torsionswinkel zu, so kann man abschätzen, daß  $P$  maximal um 28% abnimmt. Die gegenüber dem planaren PNT beobachtete 10-proz. Abnahme von  $P$  deutet also auf eine Verdrillung der Phenylringe des TPM in nematischer Phase von etwa  $10^\circ$  hin.

Aus  $\Delta g^{\text{exp}}$  und  $g^{\text{iso}}$  folgt nach Gl. (19)  $P = 0,63$ , wenn man  $g'_{z'z'} = 6 \cdot 10^{-5}$  annimmt. Verkleinert man

$g'_{z'z'}$  auf  $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ , wie es sich beim PNT andeutet, so wird  $P = 0,50$ . Der aus der Protonen-Hfs.-Verschiebung bestimmte Ordnungsparameter liegt also zwischen diesen beiden Werten und über  $g'_{z'z'}$  kann noch nichts Sicheres ausgesagt werden. In Abb. 6 ist der nach (19) aus  $\Delta g^{\text{exp}}$  und  $g^{\text{iso}}$  bestimmte Ordnungsparameter vom TPM als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei typischem relativem Temperaturverlauf deutet sich auch hier die Tendenz an, daß (19) mit  $g'_{z'z'} = 6 \cdot 10^{-5}$  zu große Ordnungsparameter liefert.

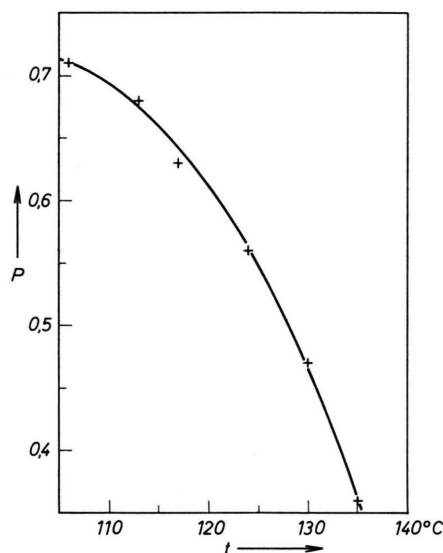


Abb. 6. Ordnungsparameter des Triphenylmethyls als Funktion der Temperatur.  $P$  aus  $\Delta g^{\text{exp}}$  und  $g^{\text{iso}}$  nach Gl. (19) mit  $g'_{z'z'} = 6 \cdot 10^{-5}$ .

Entscheidet man sich für  $P = 0,56$ , so berechnen sich aus den Meßwerten  $g^{\text{iso}}$  und  $\Delta g^{\text{exp}}/P$  die Tensorkomponenten des TPM zu:

$$g_{x'x'} = g_{y'y'} = 2,002659,$$

$$\text{d.h. } g'_{x'x'} = g'_{y'y'} = 34,0 \cdot 10^{-5}; \quad (24)$$

$$g_{z'z'} = 2,002365, \quad \text{d.h. } g'_{z'z'} \approx 5 \cdot 10^{-5}. \quad (25)$$

Im Vergleich dazu ist der aus (23) nach STONE<sup>27</sup> für odd-AH-Radikale folgende theoretische Wert  $g'_{x'x'} = 40,2 \cdot 10^{-5}$  deutlich größer — im Gegensatz also zum PNT —, wofür offensichtlich das Meßergebnis  $g^{\text{iso}}(\text{TPM}) < g^{\text{iso}}(\text{PNT})$  verantwortlich ist (vgl. Tab. 1). Da wir auch bei anderen tordierten phenylsubstituierten Aromaten anomal kleine  $g$ -Faktoren beobachtet haben, die mit Hilfe eines hyperkonjugativen Modells gedeutet werden konn-

<sup>44</sup> A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. 3, 233 [1960].



ten<sup>45</sup>, scheint beim TPM ein Mechanismus wirksam zu sein, der in der  $g$ -Faktortheorie von STONE<sup>27</sup> nicht berücksichtigt ist.

Bis auf die Position 3 ist die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Hfs-Verschiebungen beim Übergang von nematischer zu isotroper Phase zufriedenstellend (vgl. Tab. 2). Interessanterweise erhält man für zwei Positionen völlig falsche Größenordnungen für die theoretischen Verschiebungen, wenn man alle Wechselwirkungsterme in Gl. (16) mit  $R_{ij} > 2,1 \text{ \AA}$  vernachlässigt

$$(R_{ij} \leq 2,1 \text{ \AA}: \Delta a_1^{\text{theor}} = -0,001 \text{ Oe}; \Delta a_2^{\text{theor}} = 0,15 \text{ Oe}; \Delta a_3^{\text{theor}} = 0,007 \text{ Oe}).$$

Am TPM sieht man also sehr deutlich, wie wesentlich die Fernwechselwirkungsanteile in (16) sind.

Da  $\Delta a_3^{\text{theor}}(\text{H})$  zu etwa 85% durch Wechselwirkungen mit Spindichten außerhalb eines Phenylringes bestimmt ist, bietet sich folgende Erklärung für die beobachtete Diskrepanz zwischen  $\Delta a_3^{\text{theor}}$  und  $\Delta a_3^{\text{exp}}$  an: Beim TPM sind die Phenylringe leicht gegeneinander verdreht, wodurch zwei wesentliche Voraussetzungen in der Theorie von MCCONNELL und STRATHDEE verletzt werden: einmal stehen die einzelnen  $2p_z$ -AO's nicht mehr parallel zueinander, zum anderen sind die  $I_i$  und  $S$  nicht mehr parallel, weil sich das magnetische Zusatzfeld durch das ungepaarte Elektron bei der unbehinderten Rotation des Radikals um die  $z$ -Achse nicht mehr herausmittelt (s. Abb. 1). Durch das Zusatzfeld wechselnder Größe (infolge der unterschiedlichen Spindichten an den einzelnen Molekülpositionen) ist der Winkel zwischen  $I_i$  und  $S_z$  für jede Kernposition verschieden, d.h. die Matrix des Kernspins müßte für jede Position bezüglich der  $H_z$ -Richtung einzeln diagonalisiert werden. Bei  $\Delta a_1$  und  $\Delta a_2$  treten diese Komplikationen nicht in dem Maße auf, da hier die Verschiebungen vorwiegend (bei  $\Delta a_1$  zu 97%, bei  $\Delta a_2$  zu 68%) durch Spindichten innerhalb eines Phenylringes bestimmt sind, der natürlich planar ist.

Wie kritisch sich eine starke Nichtplanarität eines Radikals auf den Einbau in die nematische Mesophase auswirkt, zeigt das Beispiel des Pentaphenylcyclopentadienyls (PPCPD). In isotroper wie auch

in nematischer Phase erhält man das bekannte Protonen-Hfs-Spektrum mit 33 Komponenten einer Linienbreite von 150 mOe<sup>46</sup>. Die Computer-Simulierung mit differenzierten Lorentz-Linien führte zu folgenden Aufspaltungskonstanten:

Isotrope Phase (140 °C):

$$a_1(\text{H}) = a_3(\text{H}) = 0,672 \text{ Oe}; a_2(\text{H}) = 0,337 \text{ Oe};$$

nematische Phase (115 °C):

$$a_1(\text{H}) = a_3(\text{H}) = 0,642 \text{ Oe}; a_2(\text{H}) = 0,322 \text{ Oe}.$$

Die  $g$ -Faktoren sind

$$g^{\text{iso}} = 2,002480, \quad g^{\text{nem}} = 2,002380.$$

Der Vergleich der isotropen Meßdaten mit theoretischen Spindichten<sup>47</sup> und  $g$ -Faktoren<sup>46</sup> deutet darauf hin, daß die Phenylringe beim PPCPD stärker als 60° gegeneinander tordiert sind. Auch die Elektronenbeugungsexperimente an gasförmigem Hexaphenylbenzol — das dem PPCPD stereochemisch sehr ähnlich ist — sprechen für sehr große Torsionswinkel<sup>48</sup>. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gln. (12) und (19) sind dann offenbar auch stark verletzt, denn berechnet man den Ordnungsparameter vom PPCPD aus  $\Delta g^{\text{exp}}$  und  $g^{\text{iso}}$ , so erhält man das sinnlose Ergebnis  $P = 1,9$ . Auf Grund des Vergleichs mit TPM, dessen isotroper  $g$ -Faktor eine Anomalie ähnlicher Größenordnung aufweist wie der des PPCPD<sup>35</sup>, glauben wir, daß für das große  $\Delta g^{\text{exp}}$  in (19) vorwiegend der relativ starre Einbau des PPCPD-Moleküls in die nematische Mesophase verantwortlich ist. Der Meßbefund

$$a_i^{\text{iso}}(\text{H}) > a_i^{\text{nem}}(\text{H})$$

für alle Positionen zeigt, daß beim PPCPD nicht einmal das Vorzeichen der Spindichten aus den Verschiebungen bestimmt werden kann, denn zweifellos alternieren die Vorzeichen auch in diesem Radikal<sup>47</sup>. Noch viel weniger kann man im Rahmen der in Abschnitt 2 skizzierten Theorie quantitative Aussagen über die Verschiebungen der Hfs-Konstanten machen.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Phys. K. P. DINSE danken wir für hilfreiche Diskussionen. K. M. und H. H. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Meßgeräten.

ab, wodurch der  $g$ -Faktor verringert wird (K. MÖBIUS u. M. PLATO, Z. Naturforsch., in Vorbereitung).

<sup>46</sup> K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **20a**, 1117 (1965).

<sup>47</sup> D. C. REITZ, J. Chem. Phys. **35**, 701 [1961].

<sup>48</sup> A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN u. P. N. SKANCKE, Acta Chem. Scand. **12**, 1215 [1958].

<sup>45</sup> Unser hyperkonjugatives Modell berücksichtigt die Überlappung der  $2p_z$ -Bahn des ungepaarten Elektrons (am zentralen C-Atom beim TPM) mit Pseudo- $p_z$ -Bahnen in den tordierten Phenylringen, die aus den  $2s$ -Kohlenstoff- und  $1s$ -Wasserstoff-AO's aufgebaut werden können. Dadurch fließt  $\pi$ -Elektronenspindichte in das  $\sigma$ -System