

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 Linienvbreiterungen führen können, durch schnelle Rotation der Radikale in der Lösung herausmitteln¹. 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 Fällen² auf die Vorzeichen der π -Spindichten q_i^{π} 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 Δa und g -Faktoren Δg beim Übergang von nematischer zu isotroper Phase, Rückschlüsse auf die Tensorkomponenten und auf die Vorzeichen von q_i^{π} 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^{7,8} 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 Spindichte-Verteilung und der Strukturdaten des Radikals voraus, die in die Dipol-Dipol-Wechselwirkungstheorie von McCONNELL und STRATHDEE⁹ eingehen. Kann

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

² Die Möglichkeit, das Vorzeichen von q_i^{π} aus der paramagnetischen Verschiebung in NMR-Spektren zu bestimmen, wird z.B. von HAUSSER et al.³ und von DE BOER et al.⁴ diskutiert; zur Vorzeichenbestimmung von q_i^{π} aus Linienvbreitenvariationen in EPR-Spektren siehe z.B.^{5, 6}.

³ K. H. HAUSSER, H. BRUNNER u. J. C. JOCHIMS, *Mol. Phys.* **10**, 253 [1966].

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

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

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

⁷ G. R. LUCKHURST, *Mol. Phys.* **11**, 205 [1966].

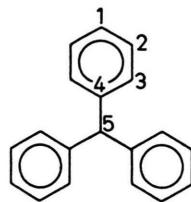
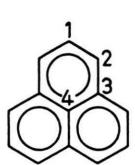
⁸ H. R. FALLE u. G. R. LUCKHURST, *Mol. Phys.* **11**, 299 [1966].

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



man zusätzlich die C¹³-Hfs auflösen, so braucht man zur Berechnung von $\Delta a_i(C^{13})$ nur ϱ_i^{π} zu kennen, da $\Delta a_i(C^{13})$ im wesentlichen proportional zu ϱ_i^{π} ist (die Planarität der Radikale wird hierbei grundsätzlich vorausgesetzt). GLARUM und MARSHALL¹⁰ nutzten diese Proportionalität aus und bestimmten P aus den Meßgrößen $\Delta a_i(C^{13})$ und $a_i^{\text{iso}}(\text{H})$.

Leider ist die C¹³-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 Δg sowie den Einfluß der Fernwechselwirkungsanteile in der Theorie von McCONNELL und STRATHDEE⁹ zu prüfen, haben wir die folgenden stabilen Radikale in isotroper und nematischer Phase des flüssigen Kristalls pp'-Azoxyanisol (PAA) mit der EPR untersucht:



Perinaphthyl (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 Perinaphthyl (PNT) wurde bereits von GLARUM und MARSHALL¹⁰ sowie FALLE und LUCKHURST⁸ in nematischer Phase EPR-spektroskopiert. Das Triphenylmethyl (TPM) ist möglicherweise aus sterischen Gründen nicht mehr völlig planar. Die EPR-Messungen in isotroper Flüssigkeit^{11, 12} 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)¹³. 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 ν die Mikrowellenfrequenz, ν_p die Protonenresonanzfrequenz am Ort der EPR-Probe und $C = \gamma_p' \hbar / \mu_B$ bedeuten (γ_p' gyromagnetisches Verhältnis des Protons bezogen auf die Meßlösung der NMR-Sonde, μ_B Bohrsches Magneton). Zur Messung des statischen Magnetfeldes im Resonator diente eine zylinderförmige Probe, die 0,5 m. CuSO₄ in dest. H₂O enthielt. Für diese Sonde gilt¹⁴

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

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

Die kristalline Flüssigkeit PAA hat ihre nematische Phase im Temperaturintervall $118^\circ\text{C} \leq t \leq 135^\circ\text{C}$ ¹⁵. 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°C , so entstehen unter Abspaltung der Halogene die Radikale PNT, TPM und PPCPD. Durch Zusatz von Triäthylamin konnten wir

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

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

¹² B. MOHOS, F. TÜDÖS u. L. JÓKAY, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **55**, 73 [1968].

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

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

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

die Radikalkonzentration wesentlich steigern¹⁶. 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 Schwarmtheorie¹⁷⁻²⁰ 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 θ 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,¹⁹ 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 PAA¹⁵ sind $S(100\text{ }^\circ\text{C}) = 0,65$; $S(133\text{ }^\circ\text{C}) = 0,45$.

Löst man Fremdstoffe in nematischen Flüssigkeiten, so bleibt der kristallin-flüssige Zustand innerhalb der hier in Frage kommenden Konzentrationsgrenzen erhalten²¹. 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

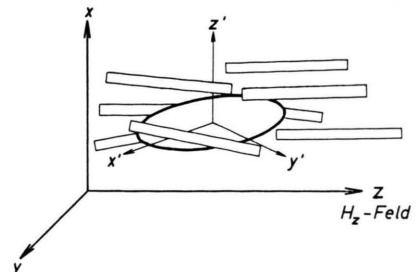


Abb. 1. Einbau eines scheibenförmigen Fremdmoleküls in den Molekülschwarm einer nematischen Flüssigkeit (x , y , z laborfestes, x' , y' , z' molekülfestes Koordinatensystem).

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 schließen²². 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 Wechselwirkungen²³:

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

Hierin bedeuten in der üblichen Nomenklatur²³

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

und

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Hfs} = & \sum_i a_i \mathbf{S} \mathbf{I}_i \\ & - g_0 \mu_B \mu_K \sum_i g_{I_i} \cdot \mathbf{r}_i^{-3} \left\{ \mathbf{S} \mathbf{I}_i - \frac{3(\mathbf{S} \mathbf{r}_i)(\mathbf{I}_i \mathbf{r}_i)}{\mathbf{r}} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

¹⁶ Die Ausgangsstoffe 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].

¹⁷ 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^{19,20} von völlig anderen Modellannahmen ausgeht, führt sie doch zu mathematisch äquivalenten Ergebnissen bei der Beschreibung der nematischen Mesophase⁷.

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

¹⁹ G. W. GRAY, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London 1962.

²⁰ A. SAUPE, *Angew. Chem.* **80**, 99 [1968].

²¹ A. SAUPE, *Z. Naturforsch.* **19a**, 161 [1964].

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

²³ 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}_{Hfs} exakt Null, da dann die Rotationsfrequenz der ungeordneten Radikalbewegungen mit etwa 10¹⁰ Hz groß ist verglichen mit der Frequenz der Hfs-Aufspaltungen aromatischer Radikale¹. 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^{24, 25}:

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

(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 FRAENKEL²⁶ angegeben.

²⁴ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

²⁵ A. R. EDMONDS, Drehimpulse in der Quantenmechanik, Bibliographisches Institut, Mannheim 1964.

Die Transformation in das molekülfeste System erfolgt mit der Matrix der endlichen Drehung²⁵:

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

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

worin α, β, γ 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

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

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

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

die bekannten Kugelfunktionen sind²⁵. Bildet man das zeitliche Mittel des Erwartungswertes von \mathcal{H}_g , so erhält man

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

mit dem Ordnungsparameter

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

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

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

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 STONE²⁷ ist im Rahmen der LCAO-HMO-Näherung²⁸ der g -Tensor aller ungeradzahlig alternierenden (odd-AH) π -Radikale axialsymmetrisch, d.h. aus Messungen von g^{iso} und Δg 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}_{Hfs} durch Skalarprodukte irreduzibler Tensoroperatoren nullter

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

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

²⁸ 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 $H_0 \equiv \frac{h\nu}{(g^{\text{iso}} + \Delta g \cdot P) \mu_B}$,
 $a_i^{\text{iso}} = \frac{1}{3} (a_{x'x'} + a_{y'y'} + a_{z'z'})$

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

Δa_i lässt sich mit den von FREED und FRAENKEL²⁶ angegebenen anisotropen ($k = 2$) Tensorkomponenten $\mathbf{F}'_{2,m}$ (im molekularen System) und $\mathbf{A}_{2,\tilde{m}}$ (im Laborsystem) nach Gl. (13) ausrechnen, wobei die Transformation von $\mathbf{A}_{2,\tilde{m}}$ in das molekulare 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 Ψ die MO-Wellenfunktion des π -Systems in Polarkoordinaten mit dem i -ten Kern als Ursprung, ϱ_i^π gibt die Spindichte des ungeraden π -Elektrons an diesem Kern an (es ist z. B. $\varrho_i^\pi = 0$ an den Protonen eines Kohlenwasserstoff-Radikals). Wegen der Delokalisation der π -Elektronen tritt das Produkt $\varrho_i^\pi \cdot \mathbf{S}_z$ an die Stelle von \mathbf{S}_z in den Wechselwirkungstermen²⁹. Die Integrale $\langle \Psi | \cdots | \Psi \rangle$ in (15) wurden für 2p-Bahnen von McCONNELL und STRATHDEE⁹ berechnet. Sie bauen Ψ in der üblichen LCAO-Näherung durch 2p_z-Kohlenstoff-Atombahnen (AO's) auf. Für die AO's werden — mit der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}} = 3,18$ angepaßte — Slater-Funktionen verwendet¹.

Berücksichtigt man ganz allgemein die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit allen Kernen im Radikal, so wird⁹ (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 Δa_i berechnet werden soll, und den Knotenpunkten der einzelnen 2p_z^j-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^{29a, 29b}: Bohrscher Radius $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, $\mu_K = 5,0505 \cdot 10^{-24} \text{ erg} \cdot \text{Oe}^{-1}$,

$$g_H = 5,583, \quad g_C^{13} = 1,404, \\ R_{CC} = 1,39 \text{ \AA}, \quad R_{CH} = 1,09 \text{ \AA}.$$

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

Da bei der C¹³-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 ϱ_i^π . Dagegen ist bekanntlich die *isotrope* Aufspaltungskonstante $a_i(\text{C}^{13})$ wesentlich von den benachbarten Spindichten ϱ_j^π abhängig³⁰. Für die Verschiebung der Protonen-Aufspaltungskonstanten $\Delta a_i(\text{H})$ liefern nur die Fernwechselwirkungsterme in (16) Beiträge, da ϱ_i^π an den Protonen gerade verschwindet.

Das Vorzeichen von ϱ_i^π lässt sich durch Vergleich der theoretischen und experimentellen Δa_i -Werte bestimmen, wenn man davon ausgeht, daß große Spindichten stets positiv sind.

Als wesentliche Voraussetzungen in der Theorie von McCONNELL und STRATHDEE⁹ werden die Parallelität der 2p_z-AO's und die Parallelität von \mathbf{I} und \mathbf{S} gefordert. Das Magnetfeld am Kernort setzt sich zusammen aus dem Anteil durch das ungerade 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 ungeraden Elektron heraus — wie auch in der isotropen Phase. Somit fallen die Quantisierungsachsen für \mathbf{I} und \mathbf{S} zusammen, d.h. die Vor-

²⁹ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **28**, 1188 [1958].

^{29a} E. R. COHEN u. J. W. M. DUMOND, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].

^{29b} 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 $\Delta a_i(\text{C}^{13}) \sim g_i^\pi$ und $a_i(\text{H}) \sim g_i^{\text{nem}}$, ist der Quotient $\Delta a_i^{\text{theor}}(\text{C}^{13})/a_i(\text{H})$ eine Konstante. Sie hat den Wert³² $1,02 \pm 0,02$. 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 MARSHALL¹⁰ P ermittelt.

2. FALLE und LUCKHURST⁸ 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 STONE²⁷ sowie HALL und HARDISSON³³ 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 π -Elektronen erzeugt wird. Nach^{27,33} 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^{iso} und g^{nem} in Δg^{exp} bestimmt wird. Es zeigt sich, daß man P nach (19) auf etwa 10% genau angeben kann, wenn die *absoluten* Fehler von g^{iso} und g^{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 C^{13} -Hfs-Konstanten aufgeführt, die mit Hilfe von bewährten σ - π -Parametern^{35,30} und den UHF-SCF-Spindichten mit Annihilierung des Quartett-Zustandes (AMOS-SNYDER³⁶) berechnet wurden.

Aus den Vorzeichen der Verschiebungen Δa_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.

Perinaphthetyl: 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 sprungartig in einem sehr kleinen Temperaturintervall orientiert eingebaut. Die Liniendichte 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 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 C_4^{13} -Kern stammenden Satellitenpaare einer relativen Intensität von 0,5% konnten nur für die intensitätsstarken Protonenlinien beobachtet werden. Diese

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

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

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

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

³⁴ R. W. FESSENDEN, J. Chem. Phys. **37**, 747 [1962].

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

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

	Radikal Phase des Lösungsmittels	Perinaphthetyl		Triphenylmethyl	
		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. Ordnung³⁴ der Radikale Perinaphthetyl (PNT) und Triphenylmethyl (TPM)¹ in isotroper und nematischer Phase. * Die Vorzeichen der experimentellen Hfs-Konstanten wurden aus den Vorzeichen der Δa_i bestimmt. ** Die theoretischen isotropen Protonen-Hfs-Konstanten wurden gemäß³¹ $a(\text{H}) = -Q\varrho^\pi$ mit $Q = 27$ Oe³⁵ und den SCF-Spindichten ϱ_{aa} von AMOS und SNYDER³⁶ bei angenommener Planarität der Radikale berechnet. *** Die theoretischen isotropen C^{13} -Hfs-Konstanten wurden gemäß³⁰

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

mit den von KARPLUS und FRAENKEL³⁰ angegebenen σ - π -Parametern und den SCF-Spindichten ϱ_{aa} ³⁶ berechnet.

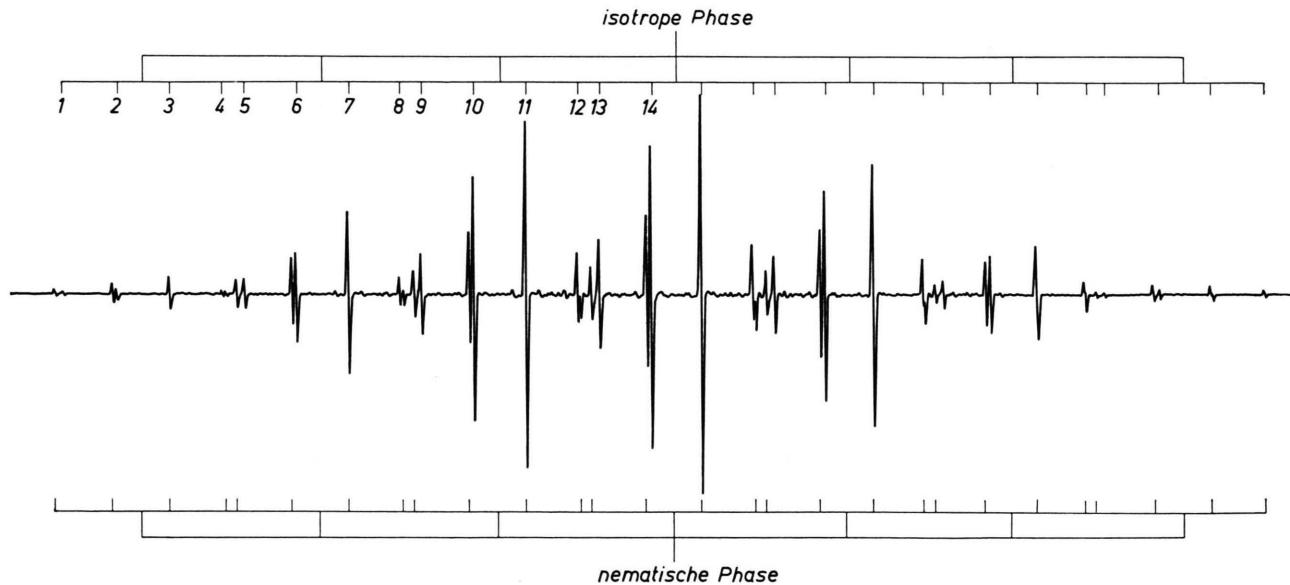


Abb. 2. Überlagerung der EPR-Spektren des Perinaphthenyls in nematischer und isotroper Phase. Meßtemperatur 135 °C (vgl. Text).

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

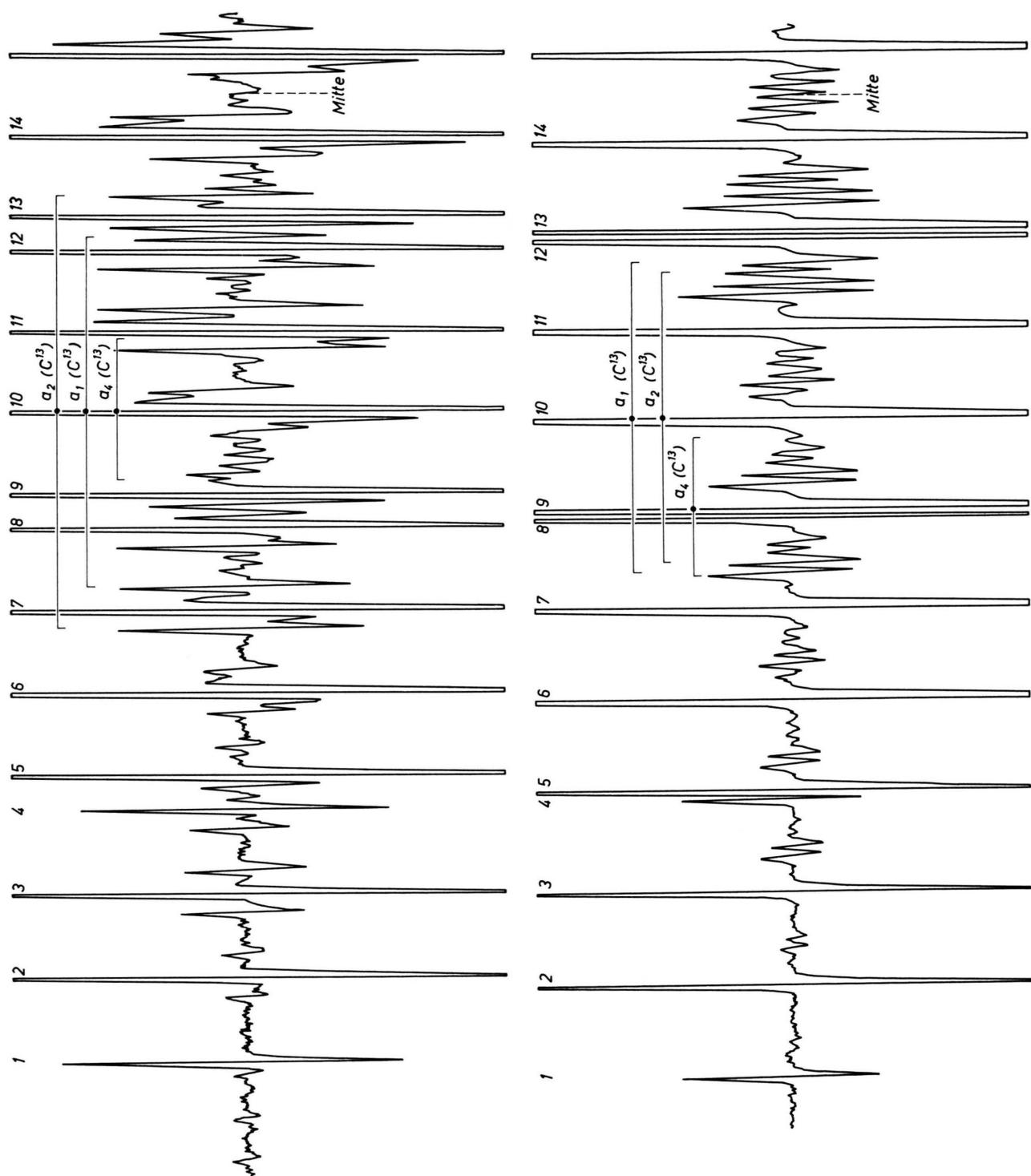


Abb. 3. Spektrumsrand des Perinaphthyls mit Protonen- und C¹³-Hfs-Linien (Protonenlinien nummeriert). a: isotrope Phase (141 °C), b: nematische Phase (117 °C).

KARPLUS und FRAENKEL³⁰ 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^{8,10} und g -Faktoren¹⁰ mit den Ergebnissen von GLARUM und MARSHALL¹⁰ sowie FALLE und LUCKHURST⁸ überein, wenn man mit Hilfe des bekannten relativen Temperaturverlaufs des Ordnungsgrades^{15,10,22} auf unsere Meßtemperatur 117 °C (nematisch) interpoliert. Die Meßergebnisse bei 141 °C sind mit den in den isotropen Lösungsmitteln Dimethoxyäthan^{10,37} und Tetrachlor-kohlenstoff³⁸ gewonnenen Daten verträglich.

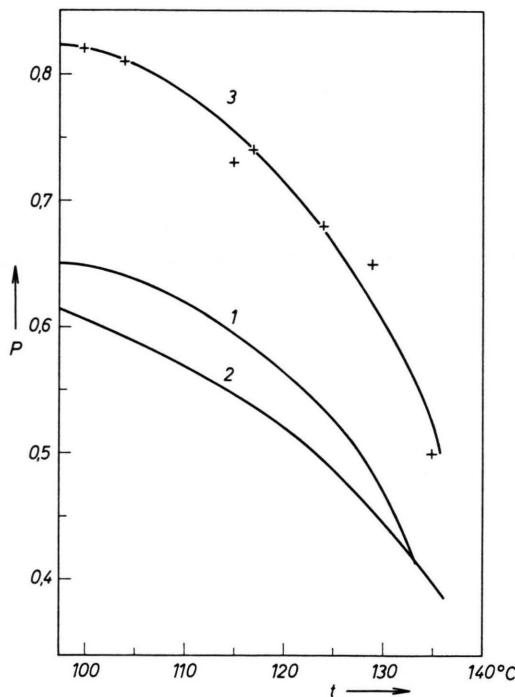


Abb. 4. Ordnungsparameter des Perinaphthene als Funktion der Temperatur. 1 Ordnungsgrad des Lösungsmittels PAA aus Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität¹⁵, 2 P aus $\Delta g^{\text{exp}}(\text{C}^{13})$ und $a^{\text{iso}}(\text{H})$ nach Gl. (18)¹⁰, 3 P aus Δg^{exp} und g^{iso} nach Gl. (19) mit $g'_{zz'} = 6 \cdot 10^{-5}$.

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

³⁸ F. GERSON, Helv. Chim. Acta **49**, 1463 [1966].

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

⁴⁰ Dieser Ordnungsparameter wird auch durch die gemessenen 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

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 MARSHALL¹⁰ 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 gelten¹⁵. 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-Lösungsmittelmoleküle³⁹ — was durch die $\Delta a(\text{C}^{13})$ -Messungen auch bestätigt wird¹⁰ — liefert Gl. (19) offensichtlich systematisch zu große Werte von P . Die einzige Erklärung sehen wir darin, daß in (20) die Tensorkomponente $g_{zz'}$ zu groß angesetzt ist.

Entscheidet man sich für die diamagnetischen Suszeptibilitätsmessungen¹⁵, so wird für unsere Meßtemperatur $P(117 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,61$ ⁴⁰. Nach Gl. (12) berechnet sich dann aus g^{iso} und $\Delta g^{\text{exp}}/P$

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

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

wenn wir — etwas pessimistisch — für Δg^{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 Δg^{exp} und P auf mindestens 5% genau bekannt sein müssen, wenn man den Fehler von $g'_{zz'}$ 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 $g'_{zz'} < 0$ zu diskutieren, der eintritt, wenn man sich für den Ordnungsparameter von GLARUM und MARSHALL¹⁰ entscheidet⁴¹.

wurde zur Berechnung von P gewählt, da $\Delta a_2^{\text{theor}}(\text{C}^{13})$ nur zu 1% von den Spindichten $g_{zz'}^{\text{eff}}$ abhängt, und deshalb Fernwechselwirkungsglieder in (16) unkritisch sind.

⁴¹ Das Problem wird weiter kompliziert durch mögliche Lösungsmitteleinflüsse auf den g -Faktor des PNT³⁷, 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 ϱ_{aa} ³⁶.

Das Ergebnis (21) kann mit den $g_{x'x'} = g_{y'y'}$ -Komponenten verglichen werden, die man nach STONE's g -Faktortheorie²⁷ aus unabhängigen Messungen in isotroper Phase berechnen kann, wenn man wieder bestimmte Annahmen über $g_{z'z'}$ macht. Die Messungen von MÖBIUS³⁵ an einer homologen Reihe aromatischer Kohlenwasserstoff-Radikalionen ergaben⁴²

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

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 π -Elektronen³³ systematisch größer sind als für die neutralen odd-AH-Radikale.

In Tab. 2 sind die experimentellen und die nach Gl. (16) mit SCF-Spindichten³⁶ 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 ($\varrho_2^{\pi} = 0,219$ ³⁶) 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 STRATHDEE⁹ 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_{CH} wegen der wesentlich geringeren Spindichte $\varrho_1^{\pi} = -0,064$ ³⁶ nicht so kritisch; hier ist der Hauptbeitrag in (16) durch die Terme mit $\varrho_{j \neq 1}^{\pi}$ gegeben. GLARUM und MARSHALL¹⁰ haben diskutiert, ob zusätzlich σ -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 LUCKHURST⁸, 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

⁴² Die Konstanten wurden umgerechnet auf den hier verwendeten Faktor C in Gl. (1); m_0 bedeutet den HMO-Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π -Bahn.

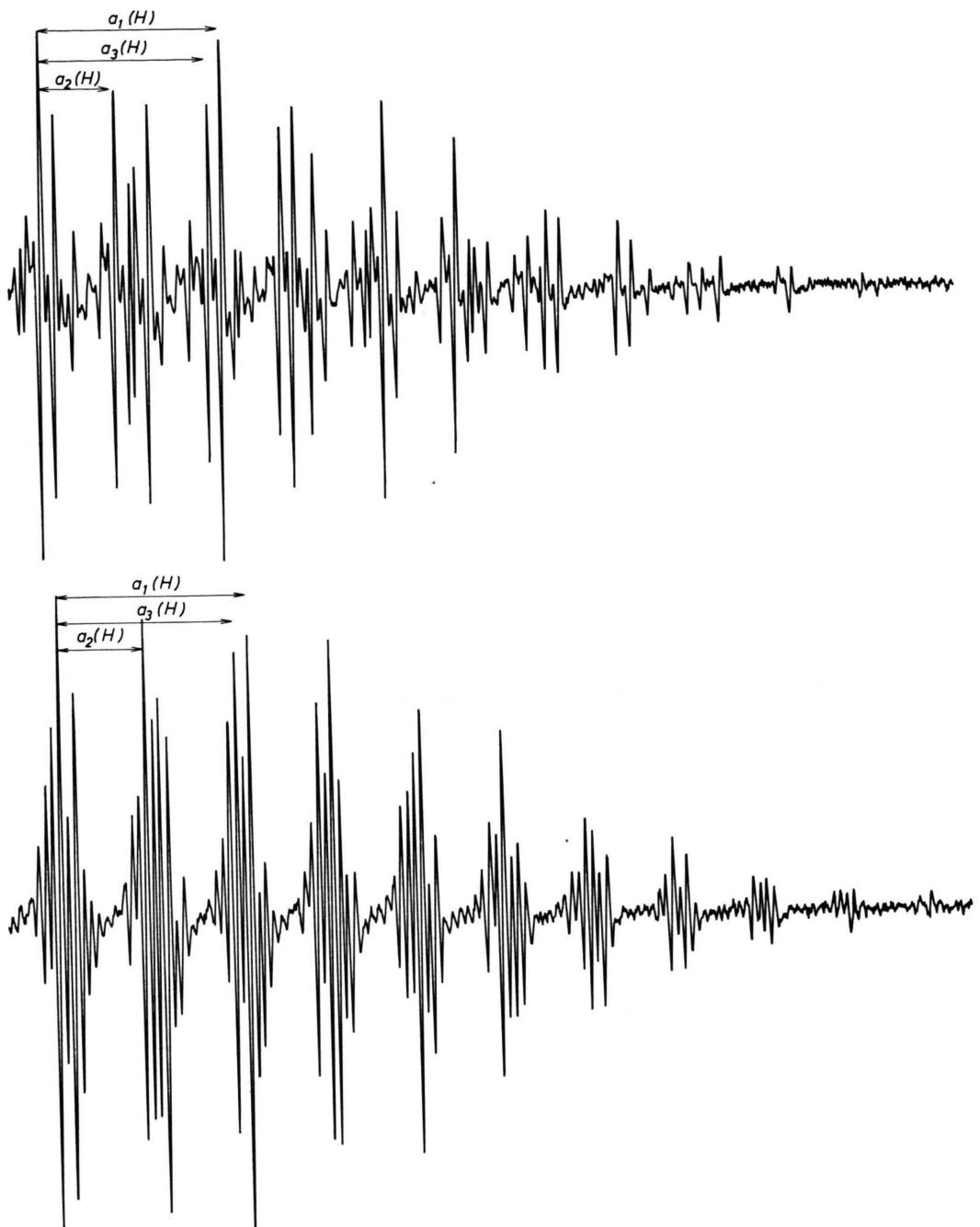


Abb. 5. Protonen-Hfs-Spektrum des TriphenylmethyIs. a: isotrope Phase (141°C), b: nematische Phase (117°C).

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 zusammenfallen⁴³. Aus dem relativen Intensitätsverhältnis

⁴³ MOHOS et al.¹² 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 SNYDER³⁶ — 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 Toluol¹² 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 $2 p_z$ -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 Perinaphthyls zu sein, denn geringfügige Abweichungen von der Planarität sollten P verkleinern, ohne gleich die Anwendbarkeit der gesamten Theorie in Frage zu stellen⁷. Wie man aus der Gegenüberstellung von experimentellen und theoretischen Spindichten sieht (Tab. 3), ist beim TPM eine weitgehende Planarität

Position	ϱ_{exp}	$\varrho_{\text{aa}}(\Theta = 0^\circ)$	ϱ		
			$\Theta = 0^\circ$	$\Theta = 30^\circ$	$\Theta = 60^\circ$
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 Θ zwischen den Phenylringen. Die π -Spindichten ϱ_{exp} wurden aus $a_{\text{exp}}^{\text{iso}}(\text{H})$ gemäß $a(\text{H}) = -Q \cdot \varrho^\pi$ mit $Q = 27 \text{ Oe}$ bestimmt^{31,33}; die Spindichten ϱ_{SCFML} wurden nach der SCF-Näherungsmethode von McLACHLAN⁴⁴ ($\lambda = 1, 2$) berechnet, die ϱ_{aa} -Werte wurden von AMOS und SNYDER³⁶ berechnet. Resonanzintegral der tordierten Bindung: $\beta = \beta_0 \cdot \cos\Theta$.

angedeutet. Quantitativ kann man sagen, daß die Phenylringe sicher weniger als 30° gegeneinander verdrillt sind. Läßt man 30° 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° hin.

Aus Δg^{exp} und g^{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-Verteilung bestimmte Ordnungsparameter liegt also zwischen diesen beiden Werten und über $g_{z'z'}$ kann noch nichts Sichereres ausgesagt werden. In Abb. 6 ist der nach (19) aus Δg^{exp} und g^{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 großer Ordnungsparameter liefert.

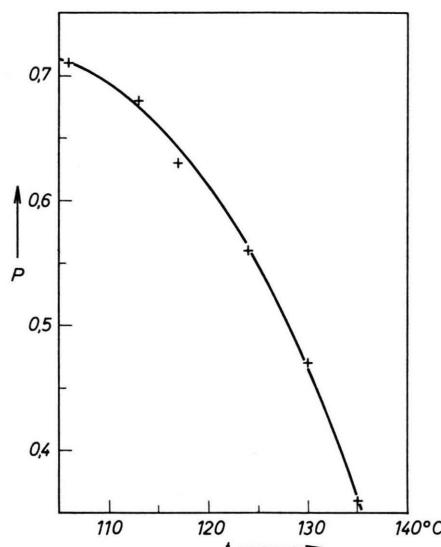


Abb. 6. Ordnungsparameter des Triphenylmethys als Funktion der Temperatur. P aus Δg^{exp} und g^{iso} nach Gl. (19) mit $g_{z'z'} = 6 \cdot 10^{-5}$.

Entscheidet man sich für $P = 0,56$, so berechnen sich aus den Meßwerten g^{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 STONE²⁷ 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 können,

⁴⁴ A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. 3, 233 [1960].

ten⁴⁵, scheint beim TPM ein Mechanismus wirksam zu sein, der in der *g*-Faktortheorie von STONE²⁷ 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 Δa_3^{exp} an: Beim TPM sind die Phenylringe leicht gegeneinander verdrillt, 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 \mathbf{I}_i und \mathbf{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 wechselt der Größe (infolge der unterschiedlichen Spindichten an den einzelnen Molekülpositionen) ist der Winkel zwischen \mathbf{I}_i und \mathbf{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 Δa_1 und Δa_2 treten diese Komplikationen nicht in dem Maße auf, da hier die Verschiebungen vorwiegend (bei Δa_1 zu 97%, bei Δa_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

⁴⁵ 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 π -Elektronenspindichte in das σ -System

in nematischer Phase erhält man das bekannte Protonen-Hfs-Spektrum mit 33 Komponenten einer Linienbreite von 150 mOe⁴⁶. Die Computer-Simulation 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 Spindichten⁴⁷ und *g*-Faktoren⁴⁶ 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 Torsionswinkel⁴⁸. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gln. (12) und (19) sind dann offenbar auch stark verletzt, denn berechnet man den Ordnungsparameter vom PPCPD aus Δg^{exp} und g^{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 PPCPD³⁵, glauben wir, daß für das große Δg^{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 Radikal⁴⁷. 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).

⁴⁶ K. MÖBIUS, Z. Naturforsch. **20a**, 1117 (1965).

⁴⁷ D. C. REITZ, J. Chem. Phys. **35**, 701 [1961].

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