

Bewegungen der CH_3 -Gruppen in Methyl-Naphthalin-Kristallen

I. Protonen-Spin-Relaxation in kristallinen Methyl-Derivaten des Naphthalins

J. U. VON SCHÜTZ und H. C. WOLF

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Teilinstitut 3

(Z. Naturforsch. 27 a, 42–50 [1972]; eingegangen am 17. September 1971)

The longitudinal proton relaxation time T_1 in methyl naphthalene crystals, differing in the arrangement and number of the substituted CH_3 groups, was measured as a function of the temperature above 77 °K and the magnetic field between 0.9 and 20 kOe. The results can be described by hindered rotation of the methyl groups with the jumping times and activation energies strongly dependent on the group arrangement. In the β -position the rotational barrier of 0.8 kcal/mol is predominantly determined by the *intermolecular* interaction, whereas in the case of the α -position and for adjacent CH_3 's the hindering potential of 2.4 kcal/mol arises largely from the *intramolecular* term.

I. Einleitung

Die Kernresonanz-Spektroskopie ist eine bewährte Methode zur Bestimmung molekularer Bewegungsprozesse, die in vielen Fällen zu neuen Erkenntnissen führte. In dieser Arbeit wird mit einem Impuls-Spektrometer die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Protonen an kristallinen Methyl-Naphthalinen in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich untersucht, um Hinweise auf Bewegungen dieser Moleküle und ihrer Teilgruppen zu erhalten.

Die Bewegung des gesamten Moleküls im Gitter zeigt sich am deutlichsten bei nichtsubstituiertem Naphthalin, wo sie bei nicht zu tiefen Temperaturen die einzige Relaxationsursache darstellt. Substitution von CH_3 -Gruppen verlangsamt nach den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen die Umlagerungsrate des ganzen Moleküls, dennoch wird wegen der zusätzlichen Beweglichkeit der CH_3 -Gruppen die Protonen-Relaxationszeit T_1 erheblich kürzer. Aus der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von T_1 in Methyl-substituierten Naphthalin-Kristallen können daher die Sprungzeiten und Aktivierungsenergien der CH_3 -Gruppen bestimmt werden. Die *intramolekularen* Behinderungspotentiale sind entscheidend von der Stellung der CH_3 -Gruppe am Naphthalin-Molekül (α - oder β -Stellung) und bei Mehrfachsubstitution ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$) von ihrer gegenseitigen Beeinflussung abhängig. Man kann also durch Untersuchung verschiedener Methyl-Derivate des Naphthalins die intramolekulare Behinderung sys-

matisch variieren und die Meßergebnisse mit Modellvorstellungen für die verschiedenen sterischen Anordnungen vergleichen. Darüber hinaus gibt es auch eine *zwischenmolekulare* Behinderung für die Drehung der CH_3 -Gruppen. In Einkristallen ist diese Behinderung für alle Moleküle gleich groß. Deshalb sind Messungen an Einkristallen besser zu analysieren als solche an Polykristallen mit einer schwer erfassbaren, breiten Verteilung von zwischenmolekularen Behinderungspotentialen. Man hat dadurch die Möglichkeit, den intramolekularen Anteil vom intermolekularen Anteil der Behinderung zu trennen.

Experimente ähnlicher Art sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Gebiet der *Methylbenzole*.. Toluol und die Xyole wurden von HAUPT und MÜLLER-WARMUTH^{1, 2}, isomere Trimethylbenzole von JONES et al.³ und Benzole mit noch höherer CH_3 -Gruppenzahl von ALLEN und COWKING⁴ und STEENWINKEL⁵ untersucht. In Ermangelung von Einkristallen hängen bei all diesen Ergebnissen die Meßkurvenverläufe oft entscheidend – wie auch teilweise in dieser Arbeit (siehe Abb. 5) – von den Einfrierbedingungen ab.

Im folgenden wird über T_1 -Messungen an folgenden Kristallen berichtet: Naphthalin, α - und β -Methyl-Naphthalin, 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,7-, 1,8-, 2,3- und 2,6-Di-Methyl-Naphthalin sowie 2,3,6-Tri-Methyl-Naphthalin. Außer den bei Raumtemperatur flüssigen Substanzen α -, 1,2-, 1,3- und 1,7-MN waren alle Proben einkristallin.

In einer folgenden Arbeit⁶ werden die Meßergebnisse mit Ergebnissen einer Modell-Rechnung verglichen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. C. WOLF,
3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, D-7000
Stuttgart, Azenbergstraße 12.



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

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

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

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

II. Experimenteller Teil

1. Apparatur

Die Messungen der longitudinalen Relaxationszeit T_1 erfolgten mit einem früher beschriebenen Impulsspektrometer⁷, dessen Frequenzbereich auf 4–86 MHz erweitert wurde. Bei einer Protonenresonanzfrequenz von 4 MHz ($H_0 = 940$ Oe) mußte der Probenkreis dynamisch bedämpft werden, um eine geringe Totzeit nach dem HF-Impuls zu gewährleisten⁸. Die Triggerung der Tastimpulse erfolgte stets phasenstarr mit der Hochfrequenz (Digitaler Impulsgruppengenerator Bruker Physik AG), um Pulslängenschwankungen zu vermeiden.

Temperierte wurde mit einem heizbaren Probenkopf aus Kupfer, der über austauschbare Wärmeleiter an ein Bad flüssigen Stickstoffs angekoppelt ist⁹. Mit unserer Anordnung sind Messungen im Temperaturbereich von 77 °K bis 470 °K möglich.

2. Substanzen

Das handelsübliche Ausgangsmaterial der bei Zimmertemperatur *festen* Substanzen: Naphthalin, β -Methyl-Naphthalin, 1,5-MN, 1,8-MN, 2,3-MN, 2,3,6-MN und 2,6-MN wurde durch mehrmaliges Zonenschmelzen (bis 400-mal) gereinigt, anschließend nach dem Bridgeman-Verfahren einkristallin gezogen und getempert. Die Konzentrationen möglicher Verunreinigungen liegen unter 10^{-5} mol/mol.

Die *flüssigen* Methylnaphthaline α -MN, 1,2-MN, 1,3-MN und 1,7-MN wurden in Petroläther gelöst, mit Aktivkohle aufgeschüttelt und dann durch eine Säule mit halb basischem und halb neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Der Petroläther wurde abgedampft und die Flüssigkeit im Exsikkator getrocknet. Dünnwandige Gläser – unter Vakuum abgeschmolzen – nahmen die Proben auf.

Beim Einfrieren dieser flüssigen Substanzen wurde nach und mit dem Einfrieren ein möglichst *kristalliner* Zustand angestrebt. Die ölichen Flüssigkeiten lassen sich leicht unterkühlen, und nehmen dabei einen zähflüssigen, glasartigen Zustand ein. An einem Umwandlungspunkt, der nicht mit dem Festpunkt übereinstimmen braucht, geht der glasartige Zustand teilweise in einen kristallinen über. Durch mehrmaliges Tempern der Substanzen um den Umwandlungspunkt herum wurde versucht, den kristallinen Bereich zu vergrößern, was an Hand der Symmetrie der T_1 -Kurven (s. Kap. III) kontrolliert wurde.

Alle Einkristalle zeigen eine geringe Winkelabhängigkeit der Relaxationszeiten mit der Periodizität des Gitters. Die Abb. 1 zeigt dies am Beispiel des 1,5-MN. Orientiert wurden letzten Endes alle Einkristalle so, daß ihre Relaxationsrate im Minimum mit der einer isotropen Probe zerkleinerter Einkristalle desselben Materials übereinstimmte. Damit sind quantitative Vergleiche der absoluten Relaxationsraten im Minimum ein- und polykristalliner Proben ohne Umrechnung möglich. Im übrigen wurde die Frage der Orientierungsabhängigkeit nicht weiter verfolgt.

III. Auswertung

Methyl-Naphthaline sind diamagnetische Substanzen. In ihnen wird die Relaxation der Protonen nahezu ausschließlich durch die Zeitabhängigkeit ihrer dipolaren Wechselwirkung bedingt. Unter Annahme eines einfachen rotatorischen Poisson-Prozesses für die Bewegung des Moleküls oder seiner Teilgruppen ergibt sich mit einer mittleren Sprungzeit τ für T_1 die Dispersionsrelation¹⁰

$$1/T_1 = K \left\{ \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right\}, \quad (1)$$

wobei ω die Larmor-Frequenz der Protonen und K eine modellabhängige Wechselwirkungsgröße ist. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 ist in der Korrelationszeit τ enthalten. Im Falle eines thermisch aktivierten Prozesses mit der Aktivierungsenergie E_A gilt nach Arrhenius:

$$\tau = \tau_\infty \cdot \exp\{E_A/R\vartheta\} \quad (2)$$

(R = Gaskonstante, ϑ = Temperatur),

so daß $\ln(T_1)$ gegen die reziproke Temperatur $1/\vartheta$ aufgetragen, nach Gl. (1) und Gl. (2) V-förmige Kurven ergibt, deren Flanken fern des Minimums ($\omega\tau = 0,62$) geradlinig verlaufen. Im Hochtemperatur-Bereich ($\omega\tau \ll 1$) erhält man $T_1 \sim \tau^{-1}$, während im Tieftemperatur-Bereich ($\omega\tau \gg 1$) $T_1 \sim \tau$ gilt. Die Steigungen der Flanken sind damit wegen

$$\frac{\partial \ln(T_1)}{\partial (1/\vartheta)} = \begin{cases} -E_A/R & (\text{Hochtemperaturseite}) \\ +E_A/R & (\text{Tieftemperaturseite}) \end{cases} \quad (3)$$

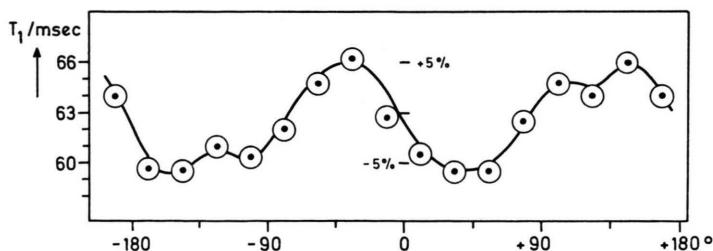


Abb. 1. Die Winkelabhängigkeit von T_1 in 1,5-MN bei $\nu_p = 44$ MHz und $\vartheta = 121$ °K. Die Drehachse steht senkrecht zu H_0 und liegt in der a, b -Ebene. Die Lage des Nullpunkts ist willkürlich. Der Durchmesser der Kreise entspricht den Fehlergrenzen von $\pm 1\%$.

ein Maß für die Aktivierungsenergie E_A . Diese lässt sich an Hand von Gl. (3) bestimmen, wenn der T_1 -Kurven-Verlauf den obigen Gleichungen entspricht.

Eine dritte Möglichkeit zur E_A -Bestimmung ergibt sich aus Messungen bei verschiedenen Frequenzen ω_k , wenn dabei jeweils das Minimum erreicht wird. Über die für zahlreiche Kurvenformen abgeleitete Minimumsbedingung $\omega_k \cdot \tau_k = c$ (c = modell-abhängige Konstante der Größe ~ 1) und den Temperaturwerten ϑ_k dieser Minima erhält man ϑ_k , τ_k -Wertpaare, die, als $\ln(\tau_k)$ gegen $1/\vartheta_k$ aufgetragen, eine Gerade ergeben (Abb. 2), deren Steigung sich nach Gl. (2) die Aktivierungsenergie E_A entnehmen lässt. Diese Analyse ist auch dann möglich, wenn die Relaxationskurven von Gl. (1) abweichen, z. B. unsymmetrisch oder sehr breit sind. Für die Genauigkeit dieser Auswertung tragen für die vorliegenden Kurven die Tieffeldmessungen bei 4 MHz erheblich bei (Abb. 2).

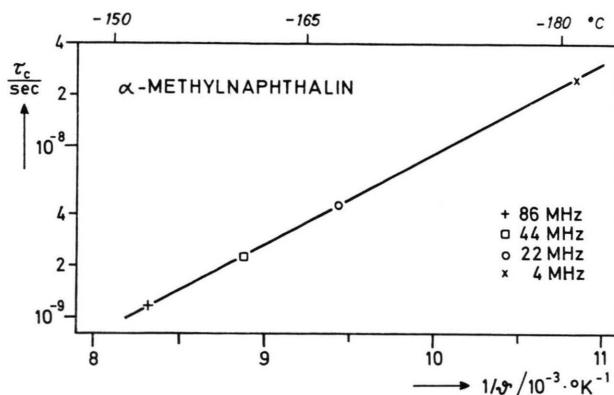


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ von α -MN.

Ein einzelnes τ_k , ϑ_k -Wertpaar ergibt mit der ermittelten Aktivierungsenergie nach Gl. (2) die temperatur- und frequenzunabhängige Konstante τ_∞ .

In dieser Arbeit wird wie üblich T_1 stets im logarithmischen Maßstab gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, um bei linearem Kurvenverlauf sofort auf thermisch aktivierte Prozesse schließen zu können. Alle Diagramme der Methyl-Naphthaline sind des besseren Vergleiches wegen im selben Maßstab gezeichnet.

IV. Meßergebnisse

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wurde in allen festen Substanzen von 77°K bis kurz unter-

halb der Schmelzpunkte (ca. $300 - 350^\circ\text{K}$) schrittweise gemessen. In den bei Raumtemperatur flüssigen Proben wurde T_1 noch teilweise im Bereich der flüssigen Phase bei und oberhalb 300°K untersucht. Die Meßfrequenzen betragen 4, 22, 44 und 86 MHz, entsprechend einem Magnetfeld von 940 Oe bis 20 kOe.

1. Naphthalin

In Abb. 3 ist das Temperaturverhalten von T_1 in reinem Naphthalin wiedergegeben. Zur Erweiterung des Feldbereiches wurden ergänzende T_{1q} -Messungen im rotierenden Koordinatensystem vorgenommen, die im Unterkordinatensystem eingezeichnet sind. Die T_1 -Kurve zeigt zwei Bereiche mit vermutlich verschiedenen Relaxationsmechanismen:

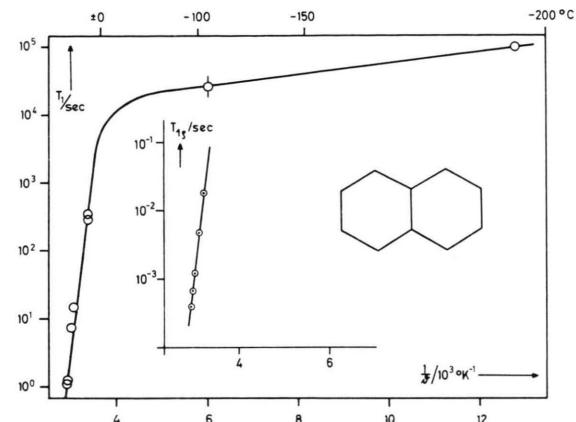


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von T_1 in einkristallinem Naphthalin bei 940 Oe = \bigcirc und von T_{1q} bei 5 Oe = \circ .

a) Zwischen dem Schmelzpunkt und ca. -70°C (bei 4 MHz) steigt T_1 sehr rasch um mehrere Zehnerpotenzen an. Der steile Anstieg kann durch eine thermisch aktivierte Bewegung des Moleküls als Ganzes beschrieben werden, bei der sich – auch mit den von WEITHASE¹¹ durchgeführten T_{1q} -Messungen mit $H_1 = 5$ Oe – kein Minimum finden lässt*. Das erklärt auch, warum mit Linienbreitenmessungen die langsame Bewegung bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte¹². Die Auswertung der Flanke als Tieftemperaturast einer Debye-förmigen Kurve ergibt eine Aktivierungsenergie von 25 ± 2 kcal/mol. Die Annahme eines Kurvenverlaufs nach Gl. (1) wird durch die fast quadratische Feldabhän-

* Die T_{1D} -Messungen im lokalen dipolaren Feld von LAUER et al.^{11a} an der gleichen Substanz lassen ebenfalls kein Minimum erkennen.

gigkeit von T_1 , die sich aus dem Vergleich der T_1 und $T_{1\vartheta}$ -Messungen ergibt, und die auch von HAUSER¹³ und KOLB¹⁴ gefunden wurde, bekräftigt. Zur Erklärung der Bewegungsart können die theoretischen Berechnungen des intermolekularen Wechselwirkungspotentials des Naphthalin-Moleküls im Kristall von OSTERTAG¹⁵ herangezogen werden. Seine Rechnungen ergeben eine maximale Schwelle von 30 kcal/mol und zwei Nebenmaxima von 18 und 27 kcal/mol, wenn man ein Molekül im starren Gitter um 180° bzw. um 50° oder -70° aus seiner Ruhelage herausdreht. Die Drehachse ist dabei fast mit der z -Achse des Moleküls identisch. – Trotz der guten Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist es aber nicht ganz ausgeschlossen, daß es sich bei dem Relaxationsprozeß eventuell um die gleichzeitige Umorientierung mehrerer Moleküle an einer Defektstelle handeln kann, wie es BLADON et al.¹⁶ in ähnlichen Systemen angenommen haben.

Durch die relaxationsaktiven CH_3 -Gruppen der Methyl-Naphthaline liegen deren Protonen-Relaxationszeiten fast im ganzen Temperaturbereich um Größenordnungen unter denen des reinen Naphthalins, wenn man den Temperaturbereich kurz unterhalb des Schmelzpunktes ausnimmt. In keinem der untersuchten Methyl-Naphthaline findet sich jedoch der steile T_1 -Anstieg des Naphthalins. Dies legt den Schluß nahe, daß der Anbau von CH_3 -Gruppen die Bewegung des Moleküls als Ganzes entscheidend verlangsamt, so daß sie innerhalb der festen Phase nicht mehr relaxationswirksam wird. Erwähnenswert ist hier, daß die Substitution von Fluorkernen an Stelle der CH_3 -Gruppen zu einer Erhöhung der Beweglichkeit führt^{11a}.

Zur Ermittlung der Frequenzkonstanten τ_∞ kann die von SLICHTER und AILION¹⁷ aufgestellte Beziehung $T_{1\vartheta} \approx \tau$ herangezogen werden, wenn $H_1^2 \approx H_L^2$, die Stärke des rotierenden Feldes, ungefähr die des lokalen dipolaren Feldes am Ort der Protonen ist. Da dies hier erfüllt ist, kann mit einem Meßwert im rotierenden Koordinatensystem und obige Aktivierungsenergie von 25 kcal/mol τ_∞ zu ca. 10^{-18} sec bestimmt werden.

b) Im Temperaturbereich unterhalb -70°C steigt T_1 nur noch wenig mit abnehmender Temperatur an. Hierfür sind vermutlich paramagnetische Verunreinigungen der Konzentration N_p verantwortlich. N_p läßt sich nach RORSCHACH¹⁸ abschätzen:

$$1/T_1 = 4\pi b D N_p. \quad (4)$$

Mit einem barrier-Radius b von ca. 5 Å und einer Diffusionskonstanten D von $10^{-13} - 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹⁹ wird $N_p \approx 10^{15} - 10^{16}/\text{cm}^3$, einer Konzentration von $10^{-6} - 10^{-5}$ mol/mol entsprechend.

2. α -Methyl-Naphthalin, Modellfall (a)

Die einzeln stehende CH_3 -Gruppe in α -Stellung ist durch überwiegend intramolekulare Wechselwirkung in ihrer Bewegung behindert – man erhält bei allen 4 Frequenzen ein Minimum (Abb. 4 a). Die Auswertung der Minimumsverschiebung (Abb. 2), die bei allen Substanzen mit erreichten T_1 -Minima in der festen Phase angewandt wird, ergibt

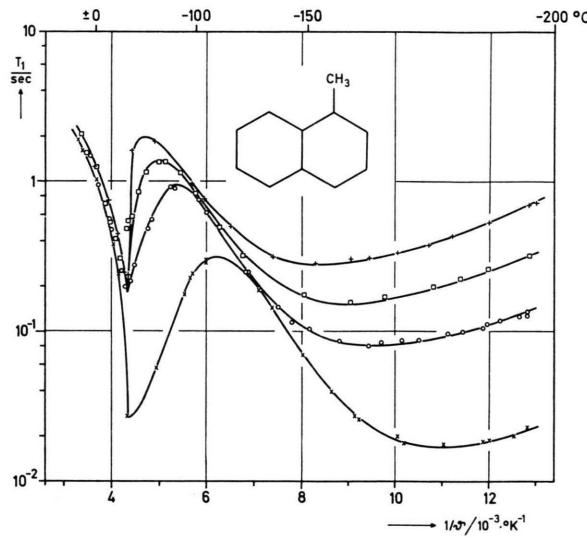


Abb. 4 a.

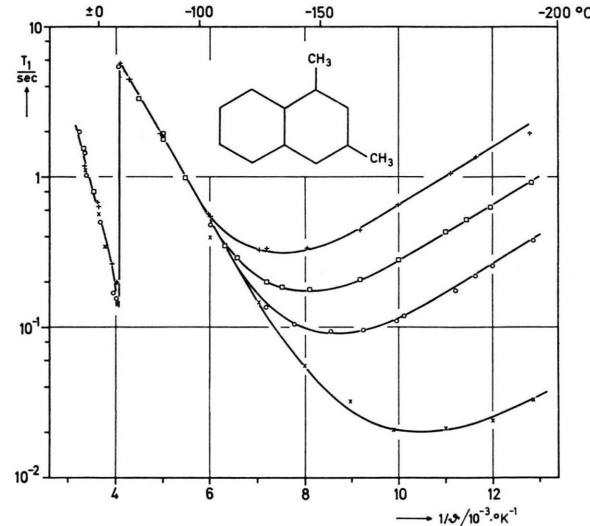


Abb. 4 b.

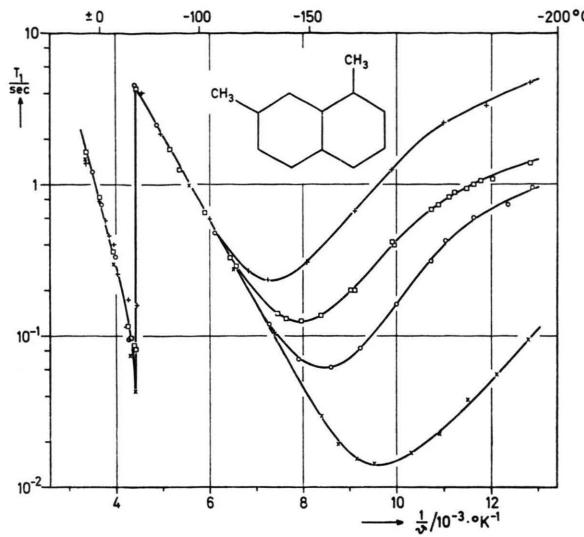


Abb. 4 c.

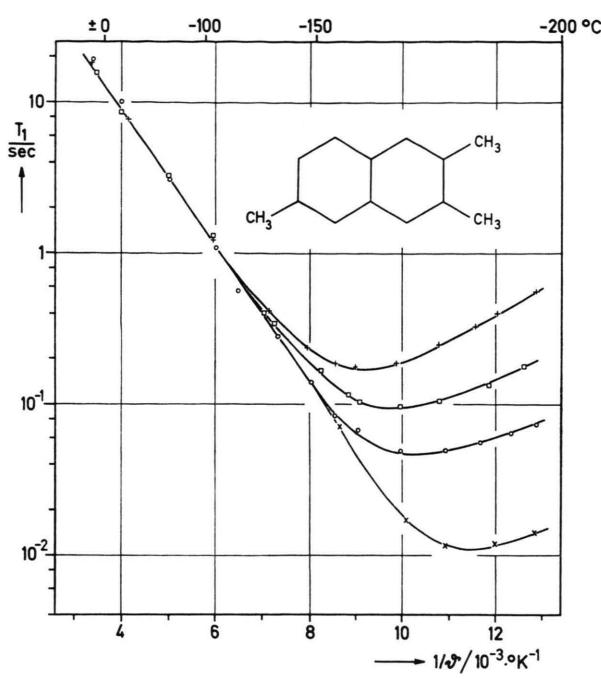


Abb. 4 e.

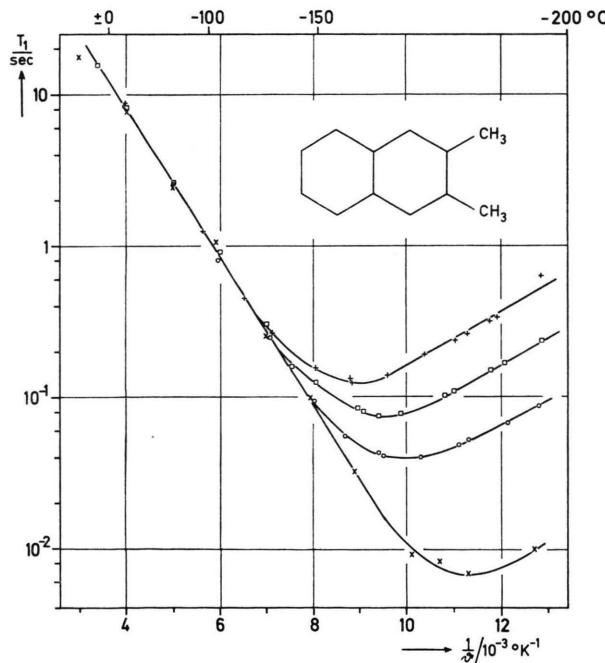


Abb. 4 d.

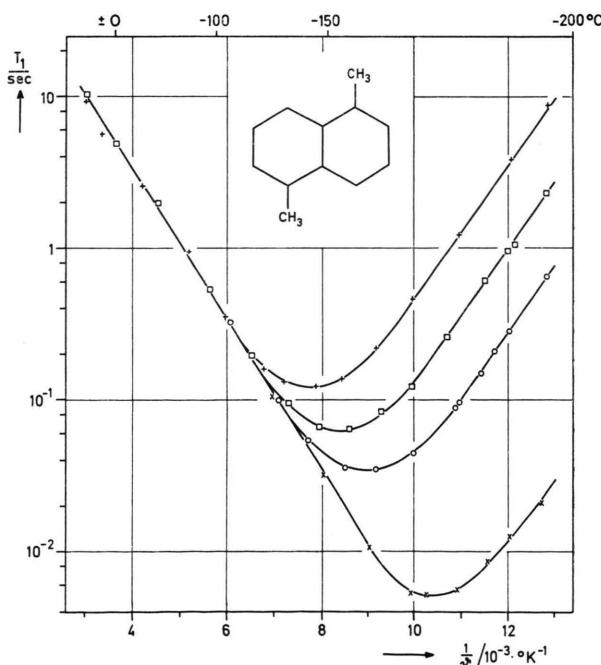


Abb. 4 f.

ein Behinderungspotential von $E_A^a = 2,4 \pm 0,1$ kcal/mol. Der Kurvenverlauf ist im Gegensatz zu 1,7-MN (Abb. 5 a) nahezu unabhängig von den Einfrierbedingungen. Unterhalb des Umwandlungspunkts tritt im Hochtemperaturbereich eine Dispersion auf, die durch nicht erfaßte, unbekannte Verunreinigungen verursacht sein kann. Für diese These spricht, daß vor ihrer Reinigung auch 1,3- und 1,7-MN ein ähnliches Verhalten zeigten.

Abb. 4. Relaxationszeiten T_1 von Methyl-Naphthalinen als Funktion der Temperatur und Frequenz: 4 MHz = \times , 22 MHz = \circ , 44 MHz = \square und 86 MHz = $+$.

a) polykristallines α -MN, b) polykristallines 1,3-MN, c) polykristallines 1,7-MN, d) einkristallines 2,3-MN, e) einkristallines 2,3,6-MN, f) einkristallines 1,5-MN.

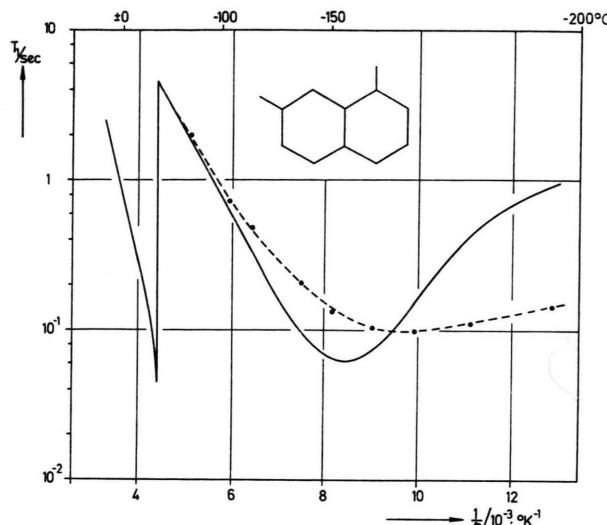


Abb. 5 a.

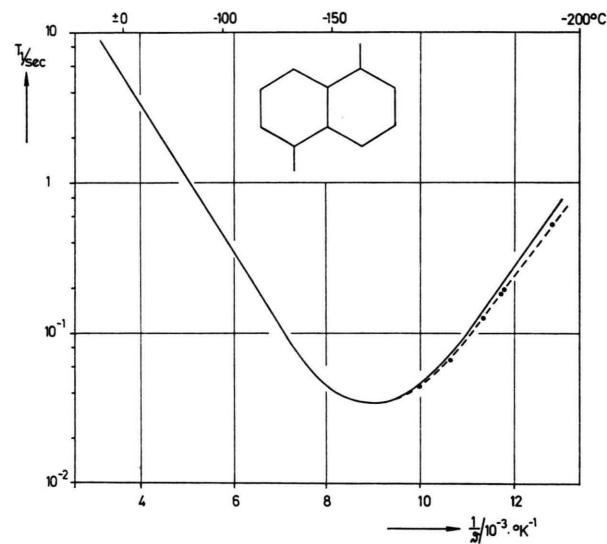


Abb. 5 b.

Abb. 5. T_1 in Abhängigkeit von den Einfrierbedingungen bei $v_p = 22$ MHz. a) 1,7-MN: — langsam; - - - schnell; b) 1,5-MN: — ein-, - - - polykristallin.

3. β -Methyl-Naphthalin, Modellfall (β)

Der Kurvenverlauf ist in Abb. 6 a wiedergegeben. Man erreicht im überstrichenen Temperaturbereich kein Minimum. Das bedeutet nach Gl. (1), daß sich die CH_3 -Gruppe in β -Stellung gegenseitig stark behindern. Die Aktivierungsenergie der Bewegung ist mit $E_A^{1,8} = 3,2 \pm 0,1$ kcal/mol die größte aller in dieser Arbeit untersuchten Methyl-Naphthaline.

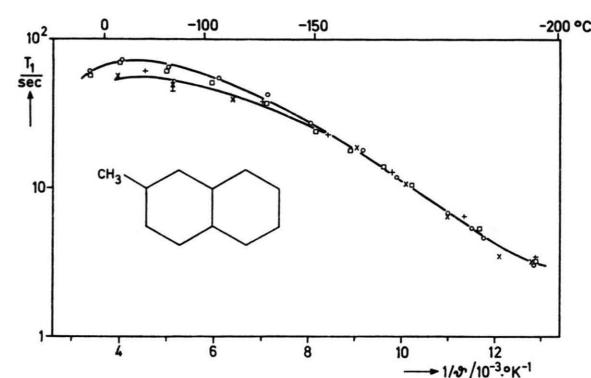


Abb. 6 a.

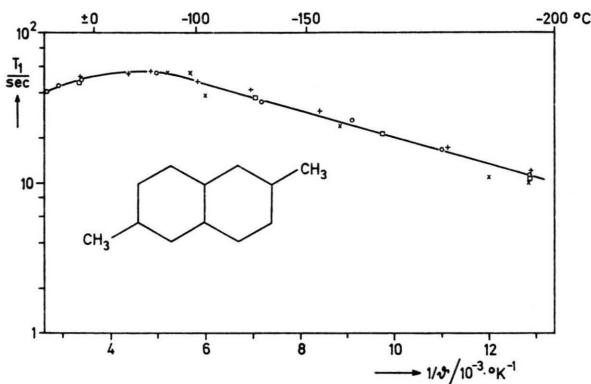


Abb. 6 b.

Abb. 6. a) T_1 in einkristallinem β -MN und b) in einkristallinem 2,6-MN bei 4 MHz = \times , 22 MHz = \circ , 44 MHz = \square und 86 MHz = $+$.

4. 1,8-Di-Methyl-Naphthalin, Modellfall (aa)

Erste Messungen²⁰ an einkristallinem 1,8-NM zeigen, daß sich die beiden benachbarten CH_3 -Gruppen in α -Stellung gegenseitig stark behindern. Die Aktivierungsenergie der Bewegung ist mit $E_A^{1,8} = 3,2 \pm 0,1$ kcal/mol die größte aller in dieser Arbeit untersuchten Methyl-Naphthaline.

Weitere Meßergebnisse an dieser Substanz werden zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht.

5. 1,2-Di-Methyl-Naphthalin, Modellfall ($\alpha\beta$)

Im Bereich der festen Phase (Abb. 7) zeigt sich eine geringe Dispersion und ein deutlich geknickter Verlauf der Kurve, deren steilstem Teil sich mit erheblichem Fehler eine Aktivierungsenergie von $E_A^{1,2} = 1,5 \pm 0,1$ kcal/mol entnehmen läßt. Dem Meßergebnis nach läßt es sich nicht sagen, welche der beiden CH_3 -Gruppen im untersuchten Tempera-

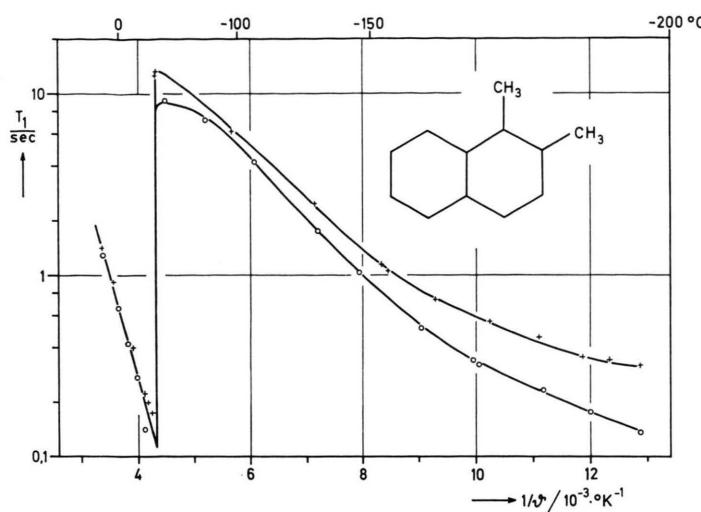


Abb. 7. T_1 in polykristallinem 1,2-MN bei 22 MHz = \bigcirc und 86 MHz = +.

turbereich die Relaxation bedingt, da die ermittelte Behinderung zwar deutlich über der einer einzeln stehenden β -CH₃-Gruppe liegt, andererseits aber kleiner als die einer einzeln stehenden α -CH₃-Gruppe ist. Theoretische Betrachtungen der intramolekularen Wechselwirkung (siehe Teil II⁶) deuten darauf hin, daß die beiden CH₃-Gruppen sich miteinander verzahnt bewegen.

6. 2,3-Di-Methyl-Naphthalin, Modellfall ($\beta\beta$)

Die benachbarte, symmetrische Anordnung der beiden CH₃-Gruppen in β -Stellung bedingt, daß beide CH₃-Gruppen zumindest intramolekular gleich behindert sind. Ihr gegenseitiger Einfluß erhöht die Barriere für die Umorientierung gegenüber einzeln stehenden β -CH₃-Gruppen um fast 2 kcal/mol auf $E_A^{2,3} = 2,4 \pm 0,1$ kcal/mol. Trotz Einkristallinität ist der Kurvenverlauf stark unsymmetrisch (Abb. 4 d). Die Steigung der Tieftemperaturflanken und der daraus entnehmbare Wert einer Aktivierungsenergie ist nur etwa die Hälfte des Wertes des Hochtemperaturastes bzw. der Minimumsverschiebung. Damit liegt die Vermutung nahe, im Hochtemperaturbereich eine Kopplung der Bewegung benachbarter CH₃-Gruppen zu haben, deren Verzahnung bei tieferen Temperaturen aufgehoben wird.

Alle übrigen Substanzen lassen sich in ihrem Relaxationsverhalten aus den 5 diskutierten Modellfällen zusammensetzen, wobei bei nicht äquivalenten CH₃-Gruppen die relaxationsdominanten Methylgruppen den Kurvenverlauf bedingen.

7. 1,5-Di-Methyl-Naphthalin, ($\alpha\alpha$)

1,5-MN ist die einzige Substanz mit freistehenden CH₃-Gruppen in α -Stellung (1 u. 5), die einkristallin gezogen werden konnte. Gemessen wird $E_A^{1,5} = 2,3 \pm 0,05$ kcal/mol, Abb. 4 f. Der Übergang vom polykristallinen Material des Zonenreinigungsrohrs zum Einkristall zeigt noch eine deutliche Aufhebung der Unsymmetrie der T_1 -Kurven (Abb. 5 b). Eine Abweichung von der einfachen Theorie der Gl. (1) wird erst durch die Gegenüberstellung von Messung und berechnetem Kurvenverlauf deutlich.

8. 1,3- und 1,7-Di-Methyl-Naphthalin, ($\alpha\beta$)

Qualitativ stimmen beide Relaxationsdiagramme (Abb. 4 b und 4 c) mit dem des α -MN (Abb. 4 a) überein, und die ermittelten Aktivierungsenergien von $E_A^{1,3} = 2,45 \pm 0,1$ kcal/mol und $E_A^{1,7} = 2,5 \pm 0,05$ kcal/mol sind innerhalb der Fehlergrenzen mit E_A^α identisch. Die β -CH₃-Gruppe in 1,3- bzw. 1,7-MN trägt nicht zur Relaxation bei.

9. 2,6-Di-Methyl-Naphthalin, ($\beta\beta$)

Die aus der Flankensteigung Abb. 6 b entnommene Aktivierungsenergie von $E_A^{2,6} = 0,4 \pm 0,5$ kcal/mol ist nur halb so groß wie die des β -MN. Da aber die beiden CH₃-Gruppen von 2,6-MN voneinander zu weit entfernt sind, um sich gegenseitig zu beeinflussen, ist ihre intramolekulare Umgebung und Behinderung dieselbe wie bei β -MN. Demnach ist zumindest die Differenz der Aktivierungsenergien von β -MN und 2,6-MN zwischenmolekularen Ursprungs.

10. 2,3,6-Tri-Methyl-Naphthalin, ($\beta\beta, \beta$)

2,3,6- und 2,3-MN zeigen ein sehr ähnliches Verhalten (Abb. 4 d und 4 e). Daraus folgt, daß auch in 2,3,6-MN die Relaxation überwiegend durch die benachbarten CH₃-Gruppen in den β -Stellungen 2 und 3 verursacht wird, die in 2,3,6-MN eine Barriere von $E_A^{2,3,6} = 2,45 \pm 0,05$ kcal/mol zu überwinden haben. Die zusätzliche CH₃-Gruppe an Stelle 6 erhöht die gesamte Relaxationsrate nicht, da sie sich auf Grund ihrer geringen Behinderung (siehe β - und 2,6-MN) noch zu schnell bewegt.

11. Das Relaxationsverhalten im flüssigen Zustand der Proben

Im Bereich der flüssigen Phase fällt T_1 bei allen vier untersuchten Substanzen mit sinkender Temperatur stetig ab. Für die Aktivierungsenergie der thermisch aktivierten Bewegung des gesamten Moleküls in der Flüssigkeit ergibt sich bei α , 1,2-, 1,3- und 1,7-MN nahezu immer der gleiche Wert:

Probe	E_A /(kcal/mol)	Tab. 1. Die Aktivierungsenergien der Bewegungen in der flüssigen Phase
α -MN	5,8–6,0	
1,2-MN	5,3–6,2	
1,3-MN	5,8	
1,7-MN	5,6	

$$\bar{E}_A = 5,8$$

Das Rotationspotential der Methyl-Gruppen-Umorientierung findet sich nicht in der Kurvensteigung, da die Korrelationszeiten τ^{CH_3} viel zu kurz sind.

V. Diskussion

Für *reine* CH₃-Gruppen-Bewegung mit ausschließlicher Wechselwirkung der CH₃-Protonen untereinander und isotroper Methyl-Gruppen-Anordnung haben STEJSKAL und GUTOWSKY²¹ die Relaxationsrate $1/T_{1CH_3}$ berechnet. Da in Methyl-Naphthalinen neben den aktiven CH₃-Gruppen aber noch weitere, starr am Rumpf sitzende Protonen vorhanden sind, die im Fall einer einheitlichen Relaxationsrate durch Spin-Diffusion von den Protonen der CH₃-Gruppen mitrelaxiert werden müssen, gilt nach HAEBERLEN²² für die beobachtbare Relaxationsrate:

$$\frac{1}{T_{1 \text{ Gesamt}}} = \frac{n_{CH_3}}{n_H} \cdot \frac{1}{T_{1CH_3}} \quad (4 \text{ a})$$

und

$$\frac{1}{T_{1CH_3}} = \frac{9}{40} \cdot \gamma^4 \hbar^2 r_0^{-6} \left\{ \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4 \tau}{1 + 4 \omega^2 \tau^2} \right\} \quad (4 \text{ b})$$

mit n_{CH_3} = Zahl der Protonen an CH₃-Gruppen, n_H = Gesamtzahl der Protonen, γ = magnetogyri-

sches Verhältnis, h = Plancksche Konstante und r_0 = Abstand der Protonen auf einer CH₃-Gruppe.

Durch die Wechselwirkung mit den Protonen ihrer Umgebung wird die Effektivität der CH₃-Gruppen gegenüber Gl. (4 b) erhöht. Dies kann unter der Annahme einer einheitlichen Sprungzeit τ in Gl. (4 b) durch einen Faktor $(1 + a)$ berücksichtigt werden. Sind am Molekül Methylgruppen unterschiedlicher Behinderung bzw. Korrelationszeit τ_i vorhanden, so muß ferner über diese verschiedenen CH₃-Gruppen summiert werden. Damit erhält man schließlich:

$$\frac{1}{T_{1 \text{ Gesamt}}} = (1 + a) \sum_i \frac{n_{CH_3i}}{n_H} \frac{9}{40} \gamma^4 \hbar^2 r_0^{-6} \cdot \left\{ \frac{\tau_i}{1 + \omega_p^2 \tau_i^2} + \frac{4 \tau_i}{1 + 4 \omega_p^2 \tau_i^2} \right\}, \quad (5)$$

wobei i von 1 bis zur Anzahl der Methylgruppen am Naphthalin läuft, und der Index p sich auf die verschiedenen Larmor-Frequenzen der Protonen bezieht.

Für das Beispiel 1,5-MN, dessen sterische Daten gut bekannt sind²³, wurde a zu 0,24, entsprechend einer 24-prozentigen Zunahme der Relaxationsrate berechnet. 7% \pm 1% röhren von der intramolekularen Wechselwirkung der 3 CH₃-Protonen mit dem benachbarten Proton in α -Stellung und 5% \pm 1% von dem in β -Stellung her. Alle weiteren intramolekularen Protonen sind zu weit entfernt, um noch erwähnenswerte Beiträge zu ergeben. Bei der Berechnung des zwischenmolekularen Anteils (12% \pm 4%) wurde ein mittlerer Abstand der wechselwirkenden Protonen eingesetzt, und alle Protonen innerhalb eines Radius von $r_{ik} \leq 3,5$ Å berücksichtigt.

Die Abweichung zwischen den aus Gl. (5) folgenden Werten und den Meßergebnissen liegt bei 1,5-MN, dessen Kurvenverlauf fast die Temperaturabhängigkeit der Gl. (5) über Gl. (2) erfüllt, innerhalb 5%, wogegen bei T_1 -Kurven mit breiten Minima die gemessenen Relaxationsraten stets zu klein sind. In diesem Fall muß Gl. (5) durch eine Sprungzeit-Verteilung⁶ für die CH₃-Umorientierung erweitert werden. Aber auch ohne diese Erweiterung lassen sich bei einander ähnlichen Kurven über die Vorfaktoren n_{CH_3}/n_H die relaxationsaktiven Gruppen identifizieren, da der Klammer-Ausdruck {} von Gl. (5) im T_1 -Minimum nur noch frequenzabhängig und demnach n_{CH_3}/n_H proportional zur maximalen Relaxationsrate $1/T_{1(\text{min})}$ ist. Einander ähnlich sind die Kurven von 2,3- und 2,3,6-MN sowie von 1,5- und 1,7-MN, deren Minimumswerte in Tab. 2 ein-

ander gegenübergestellt werden. Die Tabelle zeigt, daß die experimentellen Ergebnisse nur mit einer Theorie verträglich sind, die verlangt, daß die jeweils einzeln stehende CH_3 -Gruppe in β -Stellung von 2,3,6-MN bzw. 1,7-MN nicht relaxationsaktiv sein kann.

Tab. 2. Vergleich der experimentellen relativen Relaxationsraten in den Minima von 2,3- und 2,3,6-MN bzw. 1,5- und 1,7-MN mit Gl. (5).

experimentell	nach Gl. (5) berechnet
$(1/T_{1,(\text{min})}^{2,3})/(1/T_{1,(\text{min})}^{2,3,6}) = 1,17$	1,25 (0,78)
$(1/T_{1,(\text{min})}^{1,5})/(1/T_{1,(\text{min})}^{1,7}) = 1,9$	2,00 (1,00)

Die in der Klammer stehenden theoretischen Werte ergeben sich, wenn bei 2,3,6-MN auch die β - CH_3 -Gruppe in Stellung 6 und bei 1,7-MN die CH_3 -Gruppe in Stellung 7 als ebenfalls relaxationsaktiv im Minimum angesehen werden.

In der folgenden Tab. 3 sind alle Meßergebnisse zusammengestellt und die Mechanismen angegeben, die jeweils hauptsächlich die Relaxation bedingen.

Die angegebenen Aktivierungsenergien setzen sich aus intra- und intermolekularer Behinderung zusammen. Während einzeln stehende CH_3 -Gruppen in α -Stellung und einander benachbarte CH_3 -Gruppen intramolekular stark behindert sind, röhrt die Barriere von einzeln stehenden β - CH_3 -Gruppen überwiegend von der intermolekularen Wechselwirkung her. Dafür spricht auch die praktisch verschwindende intramolekulare Behinderung von 0,013 kcal/mol, die RUDOLPH et al.²⁴ an gasförmigem Toluol gefunden haben, weil die CH_3 -Gruppe am Benzolring eine ähnliche intramolekulare Umgebung wie die β - CH_3 -Gruppe am Naphthalin hat.

Für detailliertere Betrachtungen wird auf den 2. Teil dieser Veröffentlichung⁶ verwiesen. In ihm

Tab. 3. Zusammenstellung der Meßergebnisse. Die mit * bezeichneten Substanzen lagen einkristallin vor.

Substanz	Aktivierungsenergie E_A (kcal/mol)	Frequenzkonstante τ_∞ (sec)	Relaxationsbestimmende Bewegung
Naphthalin *	25 \pm 2	10^{-18}	Gesamt molekül
β -MN *	0,8 \pm 0,1	—	CH_3 -Gruppe an Stelle 2
2,6-MN *	0,4 \pm 0,05	—	CH_3 -Gruppen an Stelle 2 u. 6
2,3-MN *	2,4 \pm 0,1	$0,24 \cdot 10^{-13}$	CH_3 -Gruppen an Stelle 2 u. 3
2,3,6-MN *	2,45 \pm 0,05	$0,14 \cdot 10^{-13}$	CH_3 -Gruppen an Stelle 2 u. 3
α -MN	2,4 \pm 0,1	$0,5 \cdot 10^{-13}$	CH_3 -Gruppen an Stelle 1
1,2-MN	1,5 \pm 0,1	—	CH_3 -Gruppen an Stelle 1 u. 2
1,3-MN	2,45 \pm 0,1	$1,0 \cdot 10^{-13}$	CH_3 -Gruppe an Stelle 1
1,5-MN *	2,3 \pm 0,05	$1,0 \cdot 10^{-13}$	CH_3 -Gruppen an Stelle 1 u. 5
1,7-MN	2,5 \pm 0,1	$1,2 \cdot 10^{-13}$	CH_3 -Gruppe an Stelle 1
1,8-MN *	3,2 \pm 0,1	—	CH_3 -Gruppen an Stelle 1 u. 8

wird zur Erweiterung der Beschreibungsmöglichkeit der Meßergebnisse Gl. (5) durch eine Sprungzeitverteilung nach Cole-Davidson erweitert, und mittels eines Buckingham-Potentialansatzes für die Wechselwirkung der CH_3 -Protonen mit ihren Nachbaratomen die intramolekulare Rotationsbehinderung teilweise quantitativ berechnet.

Herrn Dr. N. KARL und Dr. K. W. BENZ danken wir für die Herstellung der Kristalle und Herrn Dipl.-Phys. M. WEITHASE für die Ausführung der $T_{1,\omega}$ -Messungen am Naphthalin. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 67 unterstützt.

1. J. HAUPt u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **24 a**, 1066 [1969].
2. J. HAUPt u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **23 a**, 208 [1968].
3. G. P. JONES, J. T. DAYCOOL u. T. T. ROBERTS, J. Physics E **2**, 630 [1969].
4. P. S. ALLEN u. A. COWKING, J. Chem. Phys. **49**, 789 [1968].
5. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **24 a**, 1526 [1969].
6. J. U. VON SCHÜTZ u. F. NOACK, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
7. U. HAEBERLEN, Z. Angew. Phys. **23**, 341 [1967].
8. J. U. VON SCHÜTZ, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.
9. M. STOHRER, F. NOACK u. J. U. VON SCHÜTZ, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **241**, 937 [1970].
10. A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, S. 291 ff.
11. M. WEITHASE, private Mitteilung.
- 11a O. LAUER, D. STEHLIK u. K. H. HAUSER, J. Magn. Resonance, April 1972.
12. E. R. ANDREW, J. Chem. Phys. **18**, 607 [1950].
13. K. H. HAUSER, XVI. Colloque A.M.P.E.R.E., Bukarest 1970.
14. H. KOLB, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.
15. R. OSTERTAG, Dissertation, Universität Stuttgart 1971 und private Mitteilung.
16. P. BLADON, N. C. LOCKHART u. J. N. SHERWOOD, Mol. Phys. **20**, 577 [1971].
17. C. P. SLICHTER u. D. AILION, Phys. Rev. **153**, A 1099 [1964].
18. H. E. RORSCHACH, Physica **30**, 38 [1964].
19. J. HAUPt u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **22 a**, 643 [1967].
20. W. GÜTTLER, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1971/72.
21. E. STEJSKAL u. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **28**, 388 [1958].
22. U. HAEBERLEN, Polymer **9**, 51 [1968].
23. J. BEINTEMA, Acta Cryst. **18**, 647 [1965].
24. H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JAESCHKE u. P. WENDZING, Z. Naturforsch. **22 a**, 940 [1967].