

## Bewegungen der CH<sub>3</sub>-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<sub>3</sub> 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  $\beta$ -position the rotational barrier of 0.8 kcal/mol is predominantly determined by the intermolecular interaction, whereas in the case of the  $\alpha$ -position and for adjacent CH<sub>3</sub>'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<sub>3</sub>-Gruppen verlangsamt nach den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen die Umlagerungsrate des ganzen Moleküls, dennoch wird wegen der zusätzlichen Beweglichkeit der CH<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>-Gruppen bestimmt werden. Die intramolekulare Behinderungspotentiale sind entscheidend von der Stellung der CH<sub>3</sub>-Gruppe am Naphthalin-Molekül ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -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 syste-

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<sub>3</sub>-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 Xylole wurden von HAUPT und MÜLLER-WARMUTH<sup>1,2</sup>, isomere Trimethylbenzole von JONES et al.<sup>3</sup> und Benzole mit noch höherer CH<sub>3</sub>-Gruppenzahl von ALLEN und COWKING<sup>4</sup> und STEENWINKEL<sup>5</sup> 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,  $\alpha$ - und  $\beta$ -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  $\alpha$ -, 1,2-, 1,3- und 1,7-MN waren alle Proben einkristallin.

In einer folgenden Arbeit<sup>6</sup> 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 digitalized 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 Impulsspektrometer<sup>7</sup>, 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 gewährleisten<sup>8</sup>. Die Triggerung der Tastimpulse erfolgte stets phasenstarr mit der Hochfrequenz (Digitaler Impulsgruppengenerator Bruker Physik AG), um Puls längenschwankungen zu vermeiden.

Temperiert wurde mit einem heizbaren Probenkopf aus Kupfer, der über austauschbare Wärmeleiter an ein Bad flüssigen Stickstoffs angekoppelt ist<sup>9</sup>. 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,  $\beta$ -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 Bridgman-Verfahren einkristallin gezogen und getempert. Die Konzentrationen möglicher Verunreinigungen liegen unter  $10^{-5}$  mol/mol.

Die flüssigen Methylnaphthaline  $\alpha$ -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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 öligen 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 übereinstimmt. 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  $\tau$  für  $T_1$  die Dispersionsrelation<sup>10</sup>

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

wobei  $\omega$  die Larmor-Frequenz der Protonen und  $K$  eine modellabhängige Wechselwirkungsgröße ist. Die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  ist in der Korrelationszeit  $\tau$  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,  $\vartheta$  = 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

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

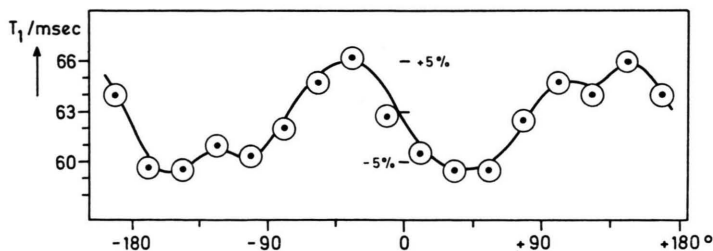


Abb. 1. Die Winkelabhängigkeit von  $T_1$  in 1,5-MN bei  $\nu_p=44$  MHz und  $\vartheta=121$  °K. Die Drehachse steht senkrecht zu  $H_0$  und liegt in der  $a,b$ -Ebene. Die Lage des Nullpunkts ist willkürlich. Der Durchmesser der Kreise entspricht den Fehlergrenzen von  $\pm 1\%$ .

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  $\omega_k$ , wenn dabei jeweils das Minimum erreicht wird. Über die für zahlreiche Kurvenformen abgeleitete Minimumsbedingung  $\omega_k \cdot \tau_k = c$  ( $c$  = modellabhängige Konstante der Größe  $\sim 1$ ) und den Temperaturwerten  $\vartheta_k$  dieser Minima erhält man  $\vartheta_k$ ,  $\tau_k$ -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).

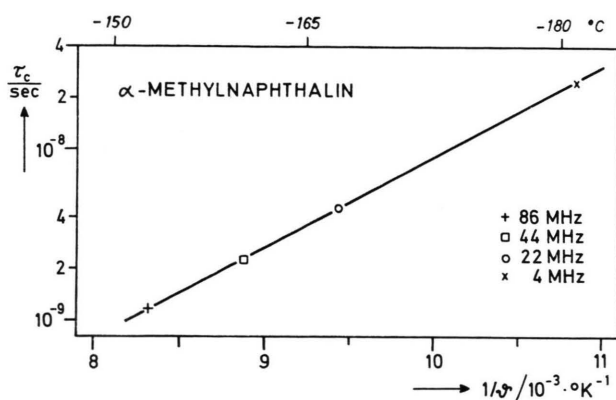


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit  $\tau$  von  $\alpha$ -MN.

Ein einzelnes  $\tau_k$ ,  $\vartheta_k$ -Wertepaar ergibt mit der ermittelten Aktivierungsenergie nach Gl. (2) die temperatur- und frequenzunabhängige Konstante  $\tau_\infty$ .

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 °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 betrugen 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  $T_{10}$ -Messungen im rotierenden Koordinatensystem vorgenommen, die im Unterkoordinatensystem eingezeichnet sind. Die  $T_1$ -Kurve zeigt zwei Bereiche mit vermutlich verschiedenen Relaxationsmechanismen:

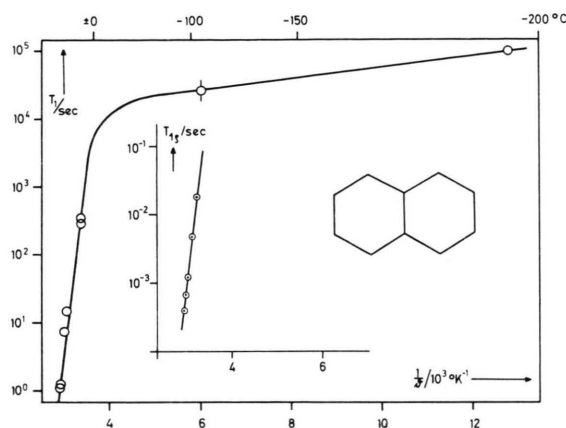


Abb. 3. Die Temperaturabhängigkeit von  $T_1$  in einkristallinem Naphthalin bei 940 Oe =  $\circ$  und von  $T_{10}$  bei 5 Oe =  $\odot$ .

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 WEITHASE<sup>11</sup> durchgeführten  $T_{10}$ -Messungen mit  $H_1 = 5$  Oe – kein Minimum finden läßt\*. Das erklärt auch, warum mit Linienbreitenmessungen die langsame Bewegung bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte<sup>12</sup>. Die Auswertung der Flanke als Tieftemperaturast einer Debye-förmigen Kurve ergibt eine Aktivierungsenergie von  $25 \pm 2$  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.<sup>11a</sup> an der gleichen Substanz lassen ebenfalls kein Minimum erkennen.

gigkeit von  $T_1$ , die sich aus dem Vergleich der  $T_1$  und  $T_{1\rho}$ -Messungen ergibt, und die auch von HAUSER<sup>13</sup> und KOLB<sup>14</sup> gefunden wurde, bekräftigt. Zur Erklärung der Bewegungsart können die theoretischen Berechnungen des intermolekularen Wechselwirkungspotentials des Naphthalin-Moleküls im Kristall von OSTERTAG<sup>15</sup> 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.<sup>16</sup> in ähnlichen Systemen angenommen haben.

Durch die relaxationsaktiven CH<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>-Gruppen zu einer Erhöhung der Beweglichkeit führt<sup>11a</sup>.

Zur Ermittlung der Frequenzkonstanten  $\tau_\infty$  kann die von SLICHTER und AILION<sup>17</sup> aufgestellte Beziehung  $T_{1\rho} \approx \tau$  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  $\tau_\infty$  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 RORSCHACH<sup>18</sup> 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  $10^{-13} - 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/sec<sup>19</sup> wird  $N_p \approx 10^{15} - 10^{16}$ /cm<sup>3</sup>, einer Konzentration von  $10^{-6} - 10^{-5}$  mol/mol entsprechend.

## 2. $\alpha$ -Methyl-Naphthalin, Modellfall (a)

Die einzeln stehende CH<sub>3</sub>-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung ist durch überwiegend intramolekulare Wechselwirkung in ihrer Bewegung behindert — man erhält bei allen 4 Frequenzen ein Minimum (Abb. 4 a). Die Auswertung der Minimumverschiebung (Abb. 2), die bei allen Substanzen mit erreichten  $T_1$ -Minima in der festen Phase angewandt wird, ergibt

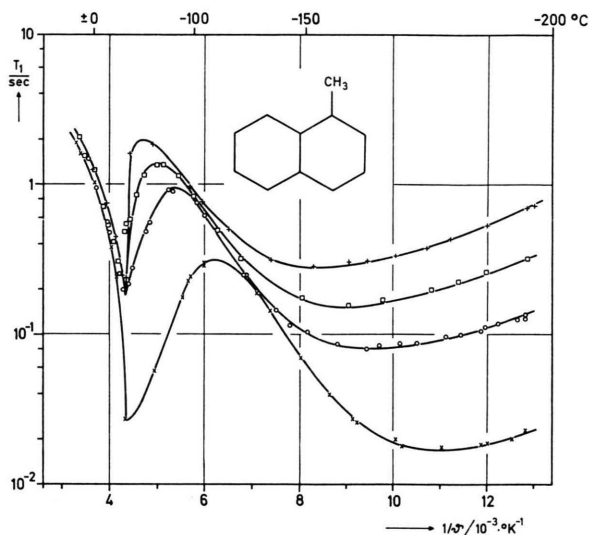


Abb. 4 a.

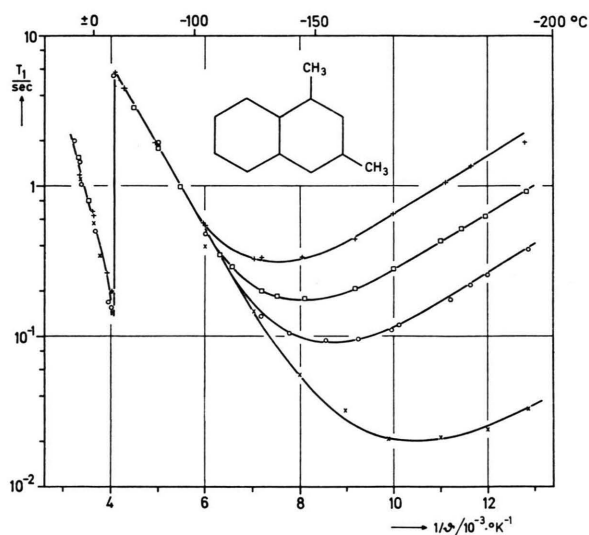


Abb. 4 b.



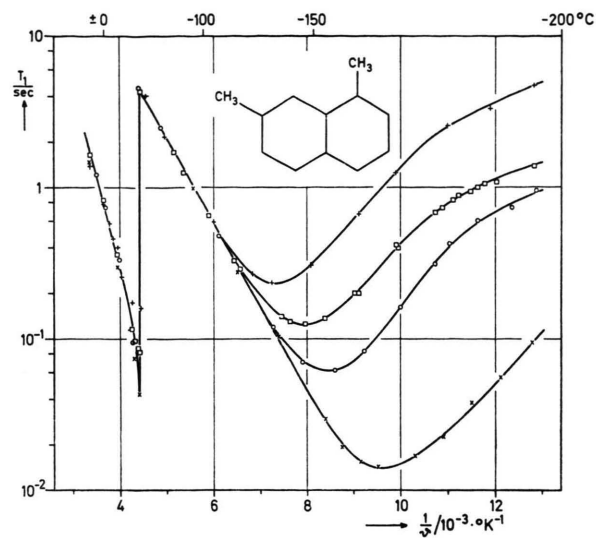


Abb. 4 c.

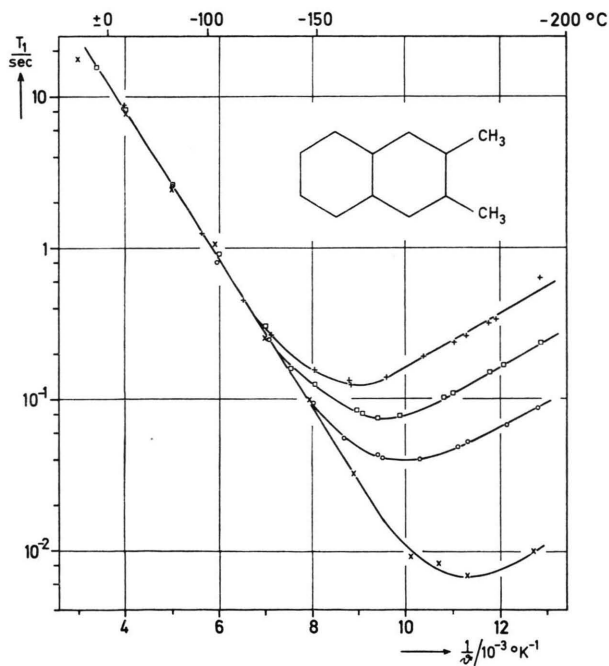


Abb. 4 d.

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.

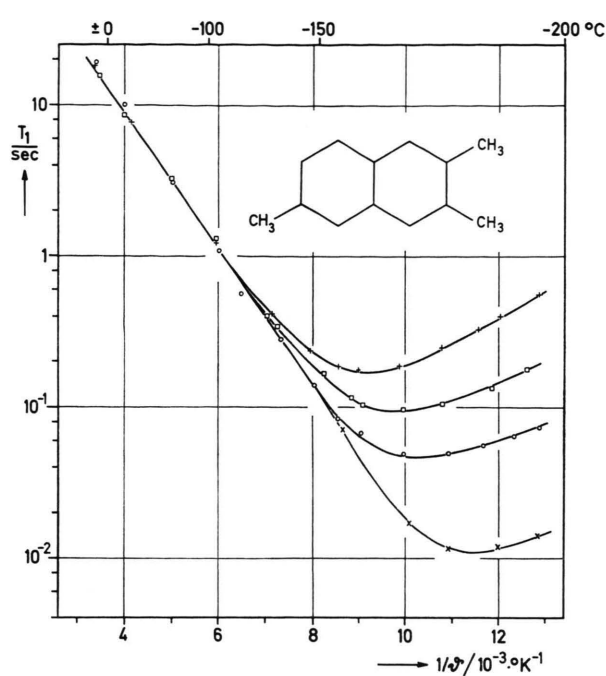


Abb. 4 e.

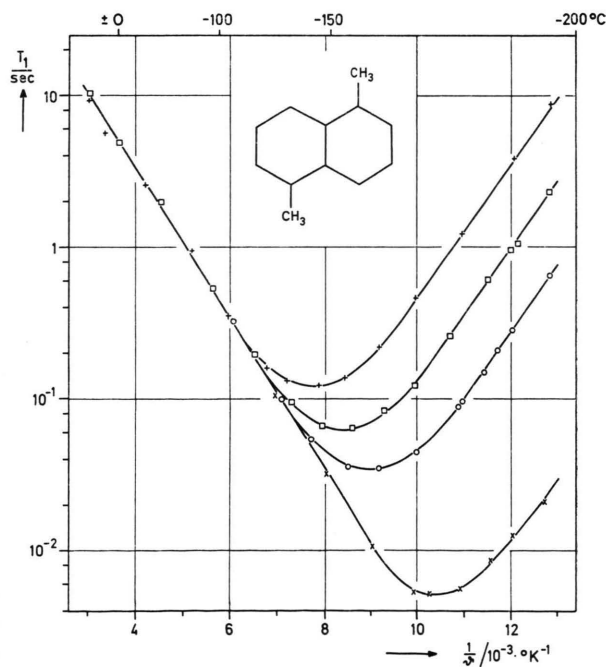


Abb. 4 f.

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  $\alpha$ -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.

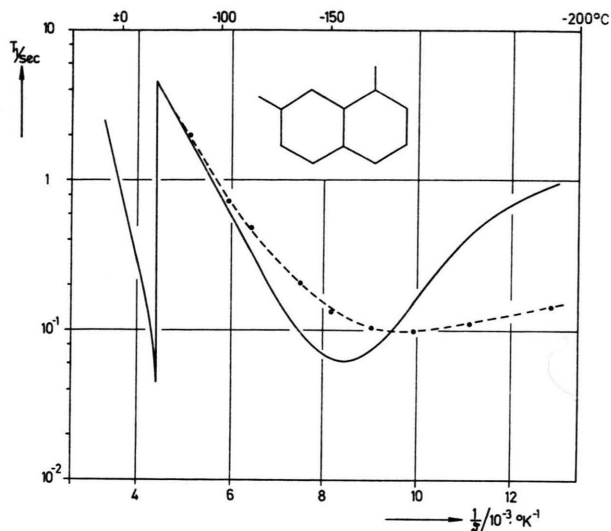


Abb. 5 a.

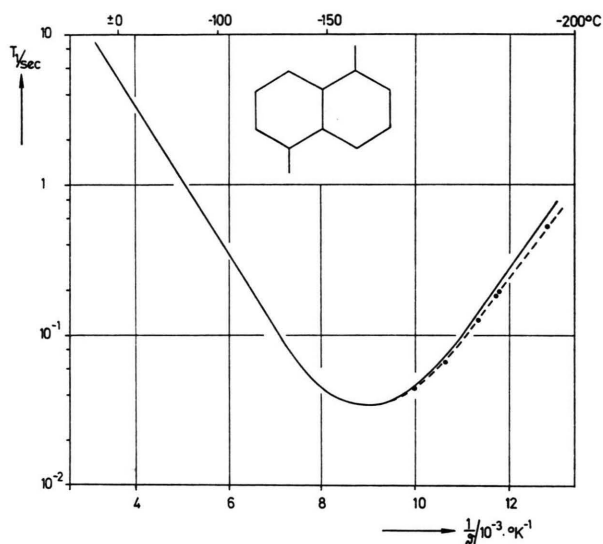


Abb. 5 b.

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

### 3. $\beta$ -Methyl-Naphthalin, Modellfall ( $\beta$ )

Der Kurvenverlauf ist in Abb. 6 a wiedergegeben. Man erreicht im überstrichenen Temperaturbereich kein Minimum. Das bedeutet nach Gl. (1), daß sich die CH<sub>3</sub>-Gruppe in  $\beta$ -Stellung selbst bei 77 °K noch so schnell umorientiert, daß stets  $\omega\tau \ll 1$  ist. Der geradlinige Teil der Flanke ergibt eine Aktivierungsenergie von  $E_A^\beta = 0,8 \pm 0,1$  kcal/mol.

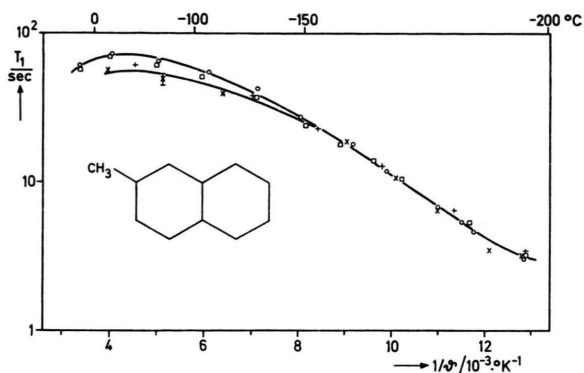


Abb. 6 a.

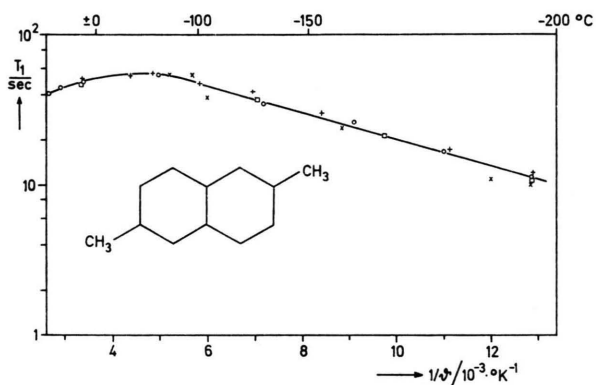


Abb. 6 b.

Abb. 6. a)  $T_1$  in einkristallinem  $\beta$ -MN und b) in einkristallinem 2,6-MN bei 4 MHz = x, 22 MHz = o, 44 MHz = □ und 86 MHz = +.

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

Erste Messungen<sup>20</sup> an einkristallinem 1,8-NM zeigen, daß sich die beiden benachbarten CH<sub>3</sub>-Gruppen in  $\alpha$ -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 steilem 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<sub>3</sub>-Gruppen im untersuchten Tempera-

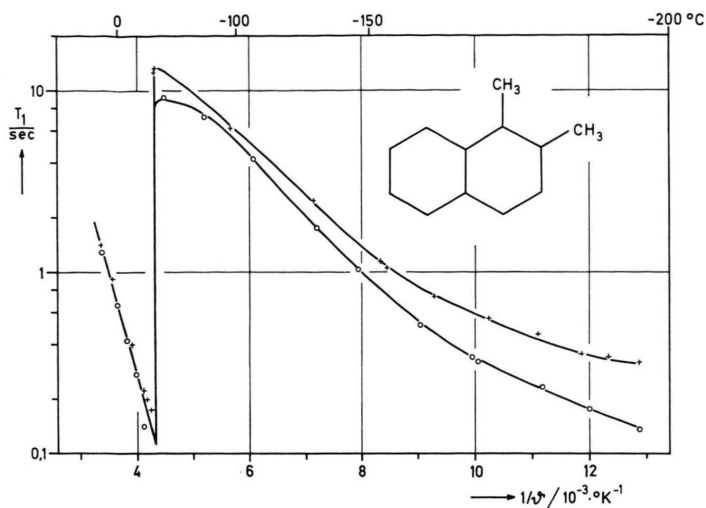


Abb. 7.  $T_1$  in polykristallinem 1,2-MN bei 22 MHz =  $\circ$  und 86 MHz = +.

turbereich die Relaxation bedingt, da die ermittelte Behinderung zwar deutlich über der einer einzelstehenden  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe liegt, andererseits aber kleiner als die einer einzeln stehenden  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe ist. Theoretische Betrachtungen der intramolekularen Wechselwirkung (siehe Teil II <sup>6</sup>) deuten darauf hin, daß die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen sich miteinander verzahnt bewegen.

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

Die benachbarte, symmetrische Anordnung der beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen in  $\beta$ -Stellung bedingt, daß beide CH<sub>3</sub>-Gruppen zumindest intramolekular gleich behindert sind. Ihr gegenseitiger Einfluß erhöht die Barriere für die Umorientierung gegenüber einzeln stehenden  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-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 Minimumverschiebung. Damit liegt die Vermutung nahe, im Hochtemperaturbereich eine Kopplung der Bewegung benachbarter CH<sub>3</sub>-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 CH<sub>3</sub>-Gruppen die relaxationsdominanten Methylgruppen den Kurvenverlauf bedingen.

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

1,5-MN ist die einzige Substanz mit freistehenden CH<sub>3</sub>-Gruppen in  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $E_A^{\alpha}$  identisch. Die  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-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  $\beta$ -MN. Da aber die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen von 2,6-MN voneinander zu weit entfernt sind, um sich gegenseitig zu beeinflussen, ist ihre intramolekulare Umgebung und Behinderung dieselbe wie bei  $\beta$ -MN. Demnach ist zumindest die Differenz der Aktivierungsenergien von  $\beta$ -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 CH<sub>3</sub>-Gruppen in den  $\beta$ -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 CH<sub>3</sub>-Gruppe an Stelle 6 erhöht die gesamte Relaxationsrate nicht, da sie sich auf Grund ihrer geringen Behinderung (siehe  $\beta$ - 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  $\alpha$ -, 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
$\alpha$ -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  $\tau^{\text{CH}_3}$  viel zu kurz sind.

## V. Diskussion

Für reine CH<sub>3</sub>-Gruppen-Bewegung mit ausschließlicher Wechselwirkung der CH<sub>3</sub>-Protonen untereinander und isotroper Methyl-Gruppen-Anordnung haben STEJSKAL und GUTOWSKY<sup>21</sup> die Relaxationsrate  $1/T_{1\text{CH}_3}$  berechnet. Da in Methyl-Naphthalinen neben den aktiven CH<sub>3</sub>-Gruppen aber noch weitere, starr am Rumpf sitzende Protonen vorhanden sind, die im Fall einer einheitlichen Relaxationsrate durch Spin-Diffusion von den Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppen mitrelaxiert werden müssen, gilt nach HAEBERLEN<sup>22</sup> für die beobachtbare Relaxationsrate:

$$\frac{1}{T_{1\text{ Gesamt}}} = \frac{n_{\text{CH}_3}}{n_{\text{H}}} \cdot \frac{1}{T_{1\text{CH}_3}} \quad (4a)$$

und

$$\frac{1}{T_{1\text{CH}_3}} = \frac{9}{40} \cdot \gamma^4 \hbar^2 r_0^{-6} \left\{ \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right\} \quad (4b)$$

mit  $n_{\text{CH}_3}$  = Zahl der Protonen an CH<sub>3</sub>-Gruppen,  $n_{\text{H}}$  = Gesamtzahl der Protonen,  $\gamma$  = magnetogyri-

sches Verhältnis,  $h$  = Plancksche Konstante und  $r_0$  = Abstand der Protonen auf einer CH<sub>3</sub>-Gruppe.

Durch die Wechselwirkung mit den Protonen ihrer Umgebung wird die Effektivität der CH<sub>3</sub>-Gruppen gegenüber Gl. (4b) erhöht. Dies kann unter der Annahme einer einheitlichen Sprungzeit  $\tau$  in Gl. (4b) durch einen Faktor  $(1+a)$  berücksichtigt werden. Sind am Molekül Methylgruppen unterschiedlicher Behinderung bzw. Korrelationszeit  $\tau_i$  vorhanden, so muß ferner über diese verschiedenen CH<sub>3</sub>-Gruppen summiert werden. Damit erhält man schließlich:

$$\frac{1}{T_{1\text{ Gesamt}}} = (1+a) \sum_i \frac{n_{\text{CH}_3 i}}{n_{\text{H}}} \frac{9}{40} \gamma^4 \hbar^2 r_0^{-6} \cdot \left\{ \frac{\tau_i}{1 + \omega_p^2 \tau_i^2} + \frac{4\tau_i}{1 + 4\omega_p^2 \tau_i^2} \right\}, \quad (5)$$

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 sind<sup>23</sup>, wurde  $a$  zu 0,24, entsprechend einer 24-prozentigen Zunahme der Relaxationsrate berechnet.  $7\% \pm 1\%$  rühren von der intramolekularen Wechselwirkung der 3 CH<sub>3</sub>-Protonen mit dem benachbarten Proton in  $\alpha$ -Stellung und  $5\% \pm 1\%$  von dem in  $\beta$ -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  $r_{ik} \leq 3,5 \text{ \AA}$  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-Verteilung<sup>6</sup> für die CH<sub>3</sub>-Umorientierung erweitert werden. Aber auch ohne diese Erweiterung lassen sich bei einander ähnlichen Kurven über die Vorfaktoren  $n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}$  die relaxationsaktiven Gruppen identifizieren, da der Klammer-Ausdruck  $\{ \}$  von Gl. (5) im  $T_1$ -Minimum nur noch frequenzabhängig und demnach  $n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}}$  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<sub>3</sub>-Gruppe in  $\beta$ -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
$(1/T_{1(\min)}^{2,3})/(1/T_{1(\min)}^{2,3,6}) = 1,17$	1,25 (0,78)
$(1/T_{1(\min)}^{1,5})/(1/T_{1(\min)}^{1,7}) = 1,9$	2,00 (1,00)

Die in der Klammer stehenden theoretischen Werte ergeben sich, wenn bei 2,3,6-MN auch die  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe in Stellung 6 und bei 1,7-MN die CH<sub>3</sub>-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<sub>3</sub>-Gruppen in  $\alpha$ -Stellung und einander benachbarte CH<sub>3</sub>-Gruppen intramolekular stark behindert sind, rührt die Barriere von einzeln stehenden  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen überwiegend von der intermolekularen Wechselwirkung her. Dafür spricht auch die praktisch verschwindende intramolekulare Behinderung von 0,013 kcal/mol, die RUDOLPH et al.<sup>24</sup> an gasförmigem Toluol gefunden haben, weil die CH<sub>3</sub>-Gruppe am Benzolring eine ähnliche intramolekulare Umgebung wie die  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe am Naphthalin hat.

Für detailliertere Betrachtungen wird auf den 2. Teil dieser Veröffentlichung<sup>6</sup> verwiesen. In ihm

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

Substanz	Aktivierungsenergie $E_A/(\text{kcal/mol})$	Frequenzkonstante $\tau_\infty/(\text{sec})$	Relaxationsbestimmende Bewegung
Naphthalin *	25 $\pm$ 2	10 <sup>-18</sup>	Gesamt-molekül
$\beta$ -MN *	0,8 $\pm$ 0,1	—	CH <sub>3</sub> -Gruppe an Stelle 2
2,6-MN *	0,4 $\pm$ 0,05	—	CH <sub>3</sub> -Gruppen an Stelle 2 u. 6
2,3-MN *	2,4 $\pm$ 0,1	0,24 $\cdot$ 10 <sup>-13</sup>	CH <sub>3</sub> -Gruppen an Stelle 2 u. 3
2,3,6-MN *	2,45 $\pm$ 0,05	0,14 $\cdot$ 10 <sup>-13</sup>	CH <sub>3</sub> -Gruppen an Stelle 2 u. 3
$\alpha$ -MN	2,4 $\pm$ 0,1	0,5 $\cdot$ 10 <sup>-13</sup>	CH <sub>3</sub> -Gruppen an Stelle 1
1,2-MN	1,5 $\pm$ 0,1	—	CH <sub>3</sub> -Gruppen an Stelle 1 u. 2
1,3-MN	2,45 $\pm$ 0,1	1,0 $\cdot$ 10 <sup>-13</sup>	CH <sub>3</sub> -Gruppe an Stelle 1
1,5-MN *	2,3 $\pm$ 0,05	1,0 $\cdot$ 10 <sup>-13</sup>	CH <sub>3</sub> -Gruppen an Stelle 1 u. 5
1,7-MN	2,5 $\pm$ 0,1	1,2 $\cdot$ 10 <sup>-13</sup>	CH <sub>3</sub> -Gruppe an Stelle 1
1,8-MN *	3,2 $\pm$ 0,1	—	CH <sub>3</sub> -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<sub>3</sub>-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<sub>1</sub>-Messungen am Naphthalin. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 67 unterstützt.

- <sup>1</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **24 a**, 1066 [1969].
- <sup>2</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **23 a**, 208 [1968].
- <sup>3</sup> G. P. JONES, J. T. DAYCOCK u. T. T. ROBERTS, J. Physics **E 2**, 630 [1969].
- <sup>4</sup> P. S. ALLEN u. A. COWKING, J. Chem. Phys. **49**, 789 [1968].
- <sup>5</sup> R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforsch. **24 a**, 1526 [1969].
- <sup>6</sup> J. U. VON SCHÜTZ u. F. NOACK, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- <sup>7</sup> U. HAEBERLEN, Z. Angew. Phys. **23**, 341 [1967].
- <sup>8</sup> J. U. VON SCHÜTZ, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.
- <sup>9</sup> M. STÖHRER, F. NOACK u. J. U. VON SCHÜTZ, Kolloid-Z. u. Z. Polymere **241**, 937 [1970].
- <sup>10</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, S. 291 ff.
- <sup>11</sup> M. WEITHASE, private Mitteilung.
- <sup>12</sup> O. LAUER, D. STEHLIK u. K. H. HAUSSE, J. Magn. Resonance, April 1972.

- <sup>13</sup> E. R. ANDREW, J. Chem. Phys. **18**, 607 [1950].
- <sup>14</sup> K. H. HAUSSE, XVI. Colloque A.M.P.E.R.E., Bukarest 1970.
- <sup>15</sup> H. KOLB, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.
- <sup>16</sup> R. OSTERTAG, Dissertation, Universität Stuttgart 1971 und private Mitteilung.
- <sup>17</sup> P. BLADON, N. C. LOCKHART u. J. N. SHERWOOD, Mol. Phys. **20**, 577 [1971].
- <sup>18</sup> C. P. SLICHTER u. D. AILION, Phys. Rev. **153**, A 1099 [1964].
- <sup>19</sup> H. E. RORSCHACH, Physica **30**, 38 [1964].
- <sup>20</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **22 a**, 643 [1967].
- <sup>21</sup> W. GÜTTLER, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1971/72.
- <sup>22</sup> E. STEJSKAL u. S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys. **28**, 388 [1958].
- <sup>23</sup> U. HAEBERLEN, Polymer **9**, 51 [1968].
- <sup>24</sup> J. BEINTEMA, Acta Cryst. **18**, 647 [1965].
- <sup>25</sup> H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JÄSCHKE u. P. WENDZING, Z. Naturforsch. **22 a**, 940 [1967].