

## Bewegungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen in Methyl-Naphthalin-Kristallen

### II. Quantitative Diskussion der Protonenspin-Relaxation

J. U. VON SCHÜTZ und F. NOACK

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 a, 645—651 [1972]; eingegangen am 15. Dezember 1971)

*Rotation of CH<sub>3</sub> Groups in Methyl Naphthalene Crystals*

The temperature and frequency dependencies of the proton spin relaxation in methyl naphthalenes discussed in a preceding paper can be described quantitatively by assuming a rotatory jump model of the methyl groups in connection with a Cole-Davidson distribution of jumping times. The observed activation barriers are derived in good approximation from a Buckingham potential.

#### I. Einleitung

In der vorausgegangenen Arbeit<sup>1</sup> wurde über Messungen der longitudinalen Protonenspin-Relaxationszeit  $T_1$  an Methyl-Naphthalinen berichtet und gezeigt, daß die Relaxation nahezu ausschließlich von der intra- und intermolekular unterschiedlich behinderten Bewegung der CH<sub>3</sub>-Gruppen herröhrt. Offen blieb dabei die quantitative Beschreibung der Meßergebnisse, da das für eine einfache statistische Rotation der CH<sub>3</sub>-Propeller zu erwartende Relaxationsverhalten [Gl. (5) in Ref.<sup>1</sup>] in der Regel nicht bestätigt werden konnte. Besonders große Abweichungen ergaben sich im Fall direkt benachbarter CH<sub>3</sub>-Gruppen und bei allen nicht einkristallin vorliegenden Substanzen. Hiervon ausgehend wird in der vorliegenden Arbeit versucht,

- a) die gemessenen Relaxationsdiagramme mit einem durch Sprungzeitverteilungen nach COLE und DAVIDSON<sup>2</sup> erweiterten Modell zu erfassen und
- b) die dabei auftretenden unterschiedlichen intramolekularen Aktivierungsbarrieren anhand der sterischen Abstände zwischen den CH<sub>3</sub>-Gruppen-Protonen und den Kernen ihrer Umgebung zu erklären. Dazu wird ein Buckingham-Potential-ansatz herangezogen, der in ähnlicher Form bei der Berechnung der Behinderung von CH<sub>3</sub>-Gruppen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu guten Ergebnissen führte<sup>3</sup>.

#### II. Einführung einer Sprungzeitverteilung nach Cole und Davidson

##### 2.1. Das Relaxationsmodell

Die im Experiment beobachtbare einheitliche Relaxationszeit  $T_1$  setzt sich in den Methyl-Naph-

thalinen aus Beiträgen von Protonen mit unterschiedlicher Beweglichkeit zusammen, wobei nach<sup>1</sup> der Einfluß der Methylgruppen überwiegt. Zu Sprungzeitverteilungen kann es aus zweierlei Ursachen kommen, nämlich in jedem Fall durch die gegenseitige Behinderung intramolekular benachbarter CH<sub>3</sub>-Gruppen (z.B. in einkristallinem 2,3-MN) und zusätzlich im glasartig kristallinen Zustand (z.B.  $\alpha$ -MN) durch die intermolekular örtlich schwankende Umgebung. Ausgehend von der Debyestatistik nach Gl. (1) in Ref.<sup>1</sup> resultiert dadurch die Gesamtrelaxation aus der Überlagerung vieler „mikroskopischer“ Debye-förmiger Kurven, deren Minima über der Temperaturskala nicht zusammenfallen müssen. Zur Beschreibung unserer Meßergebnisse an festen Methyl-Naphthalinen eignet sich wie schon bei früheren Experimenten<sup>4</sup> von den bekannten Sprungzeitverteilungen<sup>5</sup> der Cole-Davidson-Ansatz am besten, da er auch asymmetrische Minima erfaßt. Diese Verteilung, die sich asymptotisch aus Defektdiffusionsmodellen begründen läßt<sup>6,7</sup> impliziert eine mit  $\tau$  anwachsende Sprunghäufigkeit bis zu einer Schranke  $\tau_0$  und führt in Verbindung mit Gl. (5) in Ref.<sup>1</sup> auf die Dispersionsrelation

$$\frac{1}{T_{1\text{Gesamt}}} = (1 + a) \sum_i \frac{n_{\text{CH}_3i}}{n_{\text{H}}} \cdot \frac{9}{40} \cdot \gamma^4 \hbar^2 r_0^{-6} \cdot \left[ \left\{ \frac{\tau_i \cdot \sin(\varepsilon \arctan \omega_p \tau_i)}{\omega_p \tau_i \cdot (1 + \omega_p^2 \tau_i^2)^{\varepsilon/2}} \right\} + \left\{ \frac{4 \tau_i \cdot \sin(\varepsilon \arctan \omega_p \tau_i)}{2 \omega_p \tau_i (1 + 4 \omega_p^2 \tau_i^2)^{\varepsilon/2}} \right\} \right] \quad (1)$$

mit den Mittenparametern

$$\tau_i = \tau_{i\infty} \exp(E_{Ai}/R \vartheta), \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. U. VON SCHÜTZ,  
Physikalisches Institut der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 1, 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.

den Breitenparametern  $\varepsilon_i$  ( $1 \geq \varepsilon_i > 0$ ) und den zuvor<sup>1</sup> bezeichneten Größen  $a$ ,  $n$ ,  $i$ ,  $\gamma$ ,  $\hbar$  und  $r_0$ .

Einige gegenüber der früheren Behandlung zusätzliche Variable ist für  $i = 1$  der Breitenparameter  $\varepsilon$ , der neben der Breite der  $T_1(1/\theta)$ -Minima den Quotienten aus den zugehörigen Hoch- und Tieftemperatursteigungen charakterisiert. Im Grenzfall  $\omega_p \tau \gg 1$ , was hohe Frequenzen und/oder tiefe Temperaturen bedeutet, ergibt sich aus Gl. (1):

$$T_{1(\text{Hochfeld})} \sim \omega_p^{1+\varepsilon}. \quad (3)$$

## 2.2. Anpassung der Kurven

Der  $T_1$ -Verlauf nach Gl. (1) wurde mit Hilfe des Rechners TR 4 und der Minimalisierungsprozedur „Mifun“ des Stuttgarter Universitätsrecheninstituts den Meßpunkten der untersuchten Methyl-Naphthaline (soweit möglich) angenähert. Dieses Verfahren minimalisiert die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Meßwerten und Rechenkurven, d.h. die Fehlerfunktion  $F(x_k)$ , durch Optimierung der Modellparameter  $x_k$ ; in unserem Fall sind dies der Vorfaktor

$$K = (1 + a) \sum_i \frac{9}{40} \cdot \frac{n_{\text{CH}_3}}{n_{\text{H}}} \cdot \gamma^4 \hbar^2 r_0^{-6}$$

die Frequenzkonstanten  $\tau_{\infty i}$ , die Aktivierungsenergien  $E_{Ai}$  und schließlich die Breitenparameter  $\varepsilon_i$ . Anfänglich wurde als weitere Variable noch die Amplitude  $K'$  eines Relaxationsbeitrags durch gelegentlich drehende Methylgruppen berücksichtigt, da bei direkt benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen, wie z.B. in 2,3-MN und 2,2,6-MN, zu  $T_1$  weitere Terme der halben Korrelationszeiten<sup>8</sup> hinzukommen. Eine Abschätzung zeigte jedoch, daß dieser Mechanismus bei den in Frage kommenden Substanzen vernachlässigt werden darf: Willkürlich angesetzte Gegendrehungsterme von 20% der Gesamtrelaxation, eine sicher viel zu große Zufügung, verändern bei der Computeranpassung den Kurvenverlauf nicht merklich.

Bei der Summation über  $i$  ( $i$  = Zahl der  $\text{CH}_3$ -Gruppen am Molekül mit einheitlichen Sprungparametern) konnte anhand der vorausgegangenen Diskussion<sup>1</sup> angenommen werden, daß im erfaßten Temperaturbereich die  $\text{CH}_3$ -Gruppen in  $\beta$ -Stellung ohne direkte  $\text{CH}_3$ -Nachbarn kaum zur Relaxation beitragen, weil das zugehörige  $\tau$  sehr klein ist. Da zudem die übrigen relaxationsaktiven  $\text{CH}_3$ -Propeller in den betrachteten Substanzen äquivalent sind, verbleiben nur vier anzupassende Parameter ( $K$ ,  $\tau_{\infty}$ ,  $E_A$  und  $\varepsilon$ ).

Das Ergebnis der Optimierung wurde von der Rechenmaschine auf Lochstreifen gestanzt und mittels einer Graph-Prozedur zum Zeichnen der Originale von Abb. 1 bis 6 herangezogen. Der Lochstreifen enthielt neben der angepaßten Modellkurve den Zeichenbefehl für die eingegebenen Meßpunkte und für das Koordinatensystem. Die ermittelten Modellgrößen für jene Methyl-Naphthaline, bei denen ein  $T_1$ -Minimum beobachtet werden konnte und daher die Anpassung gelingt, sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die zufriedenstellende Beschreibung der Meßergebnisse mit einem klassischen Sprungmodell und einer in der Größenordnung realistischen Frequenzkonstanten zeigt, daß der von MÜLLER-WARMUTH und Mitarb.<sup>8</sup> diskutierte Relaxationseinfluß durch Tunneleffekte in dem behandelten Temperaturbereich vernachlässigbar sein dürfte.

Der Weg vom glasartigen  $\alpha$ -MN über die mehr oder weniger polykristallinen Methyl-Naphthaline 1,3-MN und 1,7-MN zum einkristallinen 1,5-MN läßt sich sowohl über den Breitenparameter  $\varepsilon$  (0,21 bis 0,88) wie auch anhand der dazu weitgehend reziproken Frequenzkonstanten  $\tau_{\infty}$  ( $8,5 \cdot 10^{-13}$  bis  $1,2 \cdot 10^{-13}$  sec) verfolgen. Bei intramolekular stets gleicher Behinderung der einzelstehenden  $\alpha$ - $\text{CH}_3$ -Gruppe wird in diesen Substanzen die Verteilung ausschließlich durch die örtlich schwankende intermolekulare Behinderung verursacht, deren Schwan-

Tab. 1. Modellkonstanten der angepaßten Kurven nach Gl. (1) für Methyl-Naphthaline mit  $T_1(1/\theta)$ -Minimum im Temperaturbereich 77 bis 400 °K. Die mit <sup>a</sup> markierten Substanzen lagen einkristallin vor.

Substanz	$\tau_{\infty}/\text{sec}$	$\varepsilon$	Amplitude $K$	$K/n_{\text{CH}_3}/n_{\text{H}} \cdot 10^9$	$E_A/[\text{kcal/mol}]$
$\alpha$ -MN	$8,5 \cdot 10^{-13}$	0,21	$1,89 \cdot 10^9$	6,3	2,20 (2,4)
1,3-MN	$3,4 \cdot 10^{-13}$	0,34	$1,54 \cdot 10^9$	6,16	2,45 (2,45)
1,7-MN	$1,2 \cdot 10^{-13}$	0,7	$1,44 \cdot 10^9$	5,76	2,56 (2,5)
1,5-MN <sup>a</sup>	$1,7 \cdot 10^{-13}$	0,88	$2,92 \cdot 10^9$	5,84	2,26 (2,3)
2,3-MN <sup>a</sup>	$1,5 \cdot 10^{-13}$	0,36	$3,2 \cdot 10^9$	6,4	2,25 (2,4)
2,3,6-MN <sup>a</sup>	$3,0 \cdot 10^{-13}$	0,28	$2,68 \cdot 10^9$	6,25	2,15 (2,45)

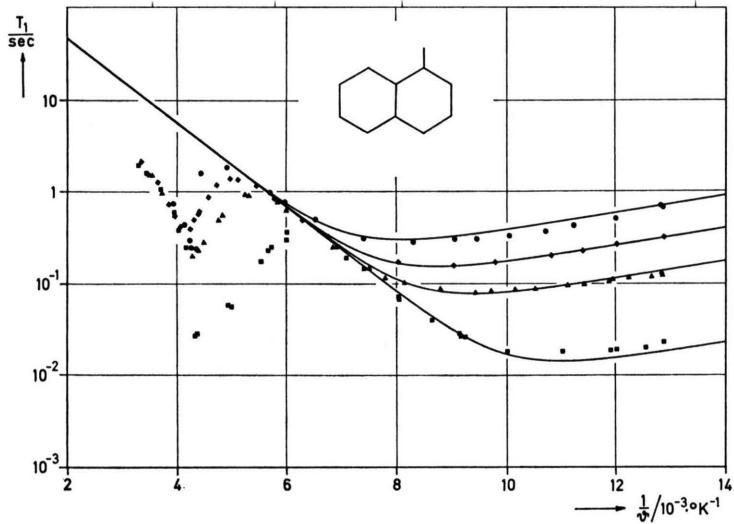


Abb. 1.  $T_1$  von  $\alpha$ -Methyl-Naphthalin bei den Meßfrequenzen 4 MHz = ■, 22 MHz = ▲, 44 MHz = ◆ und 86 MHz = ●. Die durchgezogenen Linien sind die angepaßten Computerkurven nach Gleichung (1).

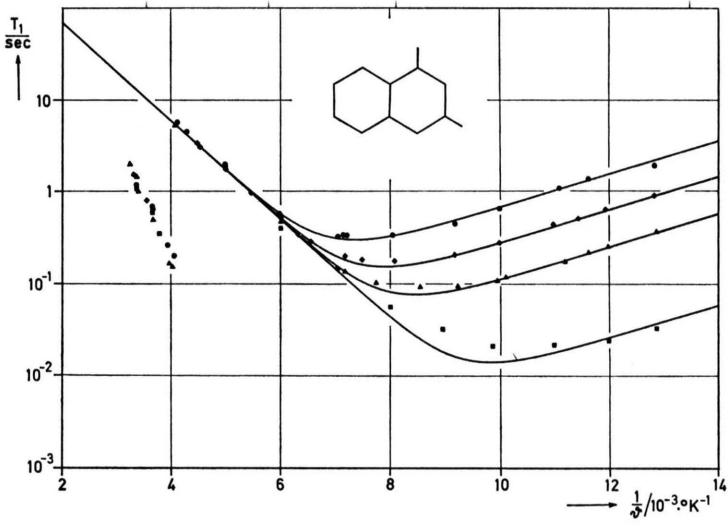


Abb. 2.  $T_1$  von 1,3-Di-Methyl-Naphthalin bei den Meßfrequenzen 4 MHz = ■, 22 MHz = ▲, 44 MHz = ◆ und 86 MHz = ●. Die durchgezogenen Linien sind die angepaßten Computerkurven nach Gleichung (1).

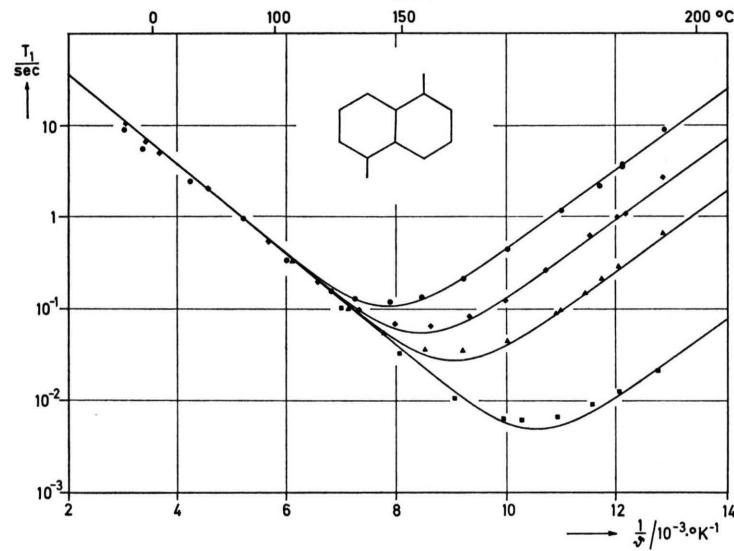


Abb. 3.  $T_1$  von 1,5-Di-Methyl-Naphthalin bei den Meßfrequenzen 4 MHz = ■, 22 MHz = ▲, 44 MHz = ◆ und 86 MHz = ●. Die durchgezogenen Linien sind die angepaßten Computerkurven nach Gleichung (1).

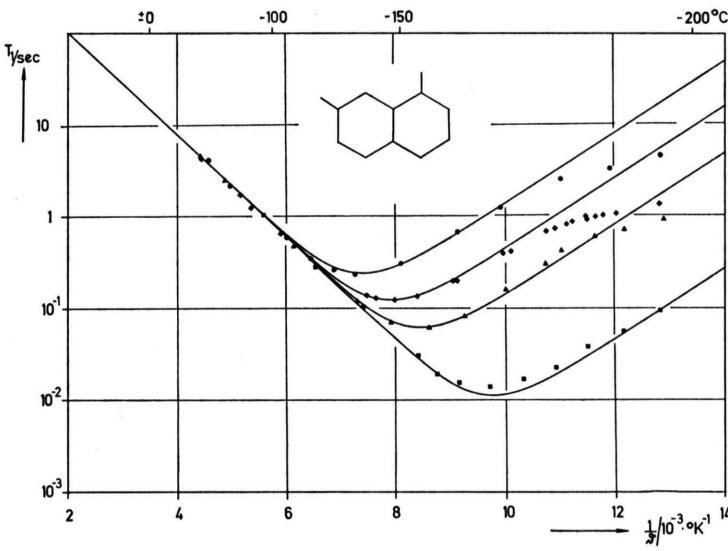


Abb. 4.  $T_1$  von 1,7-Di-Methyl-Naphthalin bei den Meßfrequenzen 4 MHz = ■, 22 MHz = ▲, 44 MHz = ◆ und 86 MHz = ●. Die durchgezogenen Linien sind die angepaßten Computerkurven nach Gleichung (1).

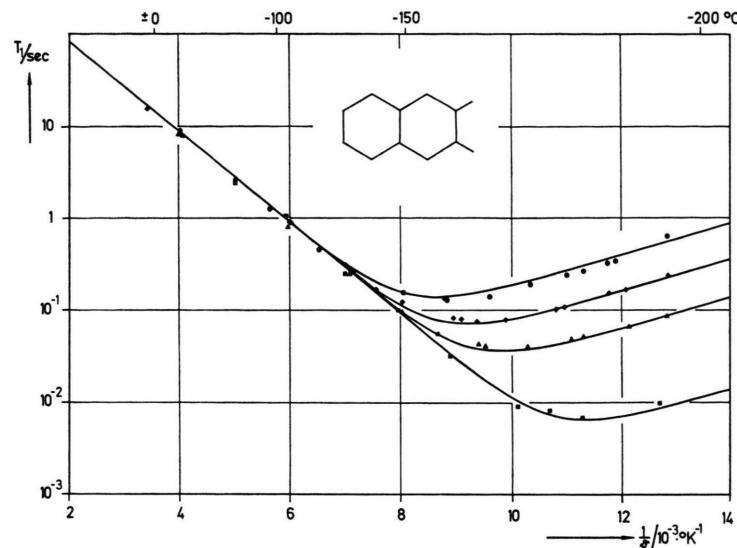


Abb. 5.  $T_1$  von 2,3-Di-Methyl-Naphthalin bei den Meßfrequenzen 4 MHz = ■, 22 MHz = ▲, 44 MHz = ◆ und 86 MHz = ●. Die durchgezogenen Linien sind die angepaßten Computerkurven nach Gleichung (1).

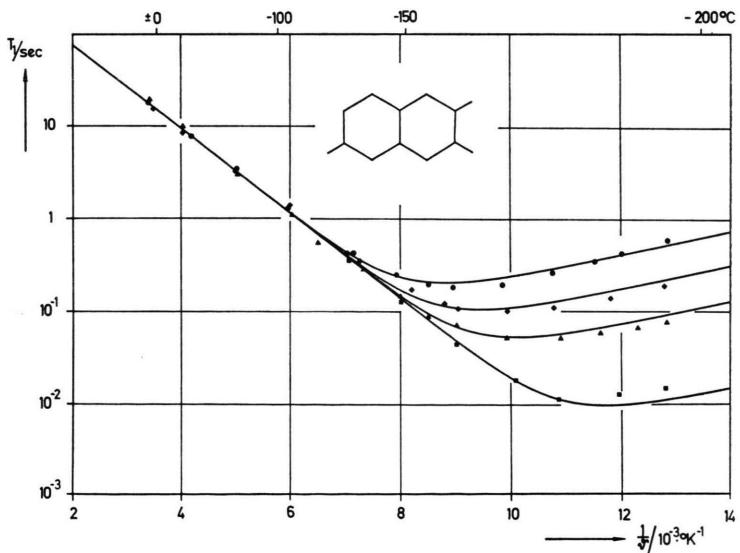


Abb. 6.  $T_1$  von 2,3,6-Tri-Methyl-Naphthalin bei den Meßfrequenzen 4 MHz = ■, 22 MHz = ▲, 44 MHz = ◆ und 86 MHz = ●. Die durchgezogenen Linien sind die angepaßten Computerkurven nach Gleichung (1).

kungsbreite in Einkristallen am kleinsten ist. Der Grenzfall einer verschwindenden Verteilungsbreite ( $\varepsilon = 1$ ) wird jedoch ersichtlich ebensowenig erreicht wie in Polymeren, die eine ähnliche Zunahme von  $\varepsilon$  mit steigender Kristallinität zeigen<sup>4,9</sup>. Bei 2,3-

MN und 2,3,6-MN ist trotz des einkristallinen Zustands aufgrund der sterischen, im Kalottenmodell leicht feststellbaren Behinderung benachbart angeordneter  $\text{CH}_3$ -Gruppen ebenfalls eine Sprungzeitverteilung zu erwarten. Die unsymmetrischen

*T*<sub>1</sub>(1/θ)-Kurven in Abb. 5 und 6, beschreibbar durch Gl. (1) mit kleinem, von 2,3-MN zu 2,3,6-MN nur wenig veränderten Breitenparameter ε bestätigen dies recht gut.

Mit Einführung der Verteilungsfunktion *g*(τ) sollte nach Gl. (1) der Quotient *K*/(n<sub>CH<sub>3</sub></sub>/n<sub>H</sub>) substanzunabhängig sein, was ersichtlich befriedigend zutrifft. Auf den Wert von 1,5-MN bezogen, liegen die Abweichungen zwischen -1% (1,7-MN) und maximal +8% (2,3-MN), während ohne Verteilungsfunktion die Abweichungen um den Faktor 4 (-34% bis +3%) größer sind. Der Betrag von *K*/(n<sub>CH<sub>3</sub></sub>/n<sub>H</sub>) wurde anhand der bekannten sterischen Daten<sup>10</sup> für relaxationsaktive α-CH<sub>3</sub>-Gruppen zu (5,2 ± 0,3) · 10<sup>9</sup> berechnet, ein Wert, der innerhalb einer Fehlgrenze von 10% auch für einander benachbarte CH<sub>3</sub>-Gruppen in β-Stellung gilt (2,3- und 2,3,6-MN).

Überraschenderweise sind die Aktivierungsenergien nur wenig verschieden; ihre Diskussion erfolgt im nächsten Kapitel. Die nur mit Hilfe der *T*<sub>1</sub>-Minimumverschiebung nach Gl. (1) in Ref.<sup>1</sup> ohne Verteilungsfunktion gewonnenen Daten, die von den angepaßten Werten um maximal 10% abweichen, sind in Klammern angegeben.

### III. Berechnung der intramolekularen Behinderung mittels eines Buckingham-Potentials

#### 3.1. Der Potentialansatz

Da aus röntgenographischen und Elektronenstreu-Experimenten die Anordnung der Atome am Naphthalinmolekül in einzelnen Fällen recht genau vorliegt, ist es möglich, die intramolekulare Wechselwirkung der Methyl-Protonen zu ihren Nachbaratomen zu berechnen und diese Ergebnisse mit den NMR-Messungen zu vergleichen. Wir übernehmen hierzu anstelle eines quantenmechanischen Bildes das Modell des Buckingham-Potentials, das sich bei der Bestimmung des Rotationspotentials in aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch sterische Wechselwirkung der Atome mit ihren Nachbarn gut bewährt hat (HÄGELE et al.<sup>3</sup>, dort auch weitere Literaturhinweise). Für die CH<sub>3</sub>-Gruppenrotation der Methyl-Naphthaline lautet dieser Potentialansatz in Funktion von Drehwinkel φ und Protonenabstand *r*

$$U(\varphi) = \sum_{\substack{\text{H-H} \\ \text{H-C}}} -A r^{-6}(\varphi) + B \exp\{-C r(\varphi)\} \quad (4)$$

mit

$$A_{\text{HH}} = 33 \text{ (kcal/mol)}, \quad A_{\text{HC}} = 128,5 \text{ (kcal/mol)}, \\ B_{\text{HH}} = 3000 \text{ (kcal/mol)}, \quad B_{\text{HC}} = 14000 \text{ (kcal/mol)}$$

und

$$C_{\text{HH}} = 3,74 \text{ Å}^{-1}, \quad C_{\text{HC}} = 3,67 \text{ Å}^{-1},$$

worin eventuelle Beiträge infolge Winkeldeformation bei starker Annäherung der Atome untereinander sowie die *innere Energie* (siehe<sup>3</sup>) nicht enthalten sind. Die gesuchte Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Differenz der Extremwerte von *U*(φ) bei Drehung der Methylgruppen um ihre Symmetrieachse, also zu

$$E_A = U_{\max}(\varphi) - U_{\min}(\varphi) \quad (5)$$

und ist somit über die intramolekularen Abstände *r* und deren Winkelabhängigkeit *r*(φ) nach Gl. (4) und (5) berechenbar. Bei der numerischen Auswertung wurden alle intramolekularen Nachbarn berücksichtigt, die noch merkliche Beiträge zum Gesamtpotential ergeben, was innerhalb eines Abstands bis zu *r* ≤ 4 Å der Fall ist. Die sterischen Daten für die Anordnung einer α-CH<sub>3</sub>-Gruppe sind für 1,5-MN<sup>10</sup> exakt bekannt; für β-CH<sub>3</sub>-Gruppen kennt man die Struktur bislang nur über Okto-Methyl-Naphthalin<sup>11</sup>. Diese Werte dürfen jedoch sicherlich ohne großen Fehler übernommen werden, da die Abstände der Kohlenstoffatome innerhalb des Naphthalin-Rumpfes von 1,5-MN<sup>10</sup> bis 3-Brom-1,8-Di-Methyl-Naphthalin<sup>12</sup> sowie zwischen Okto-Methyl-Naphthalin<sup>11</sup> und reinem Naphthalin<sup>13</sup> nur um 0,02 Å schwanken.

Die mit diesen Strukturdaten anhand von Gl. (4) und (5) berechneten Aktivierungsenergien sind in Tab. 2 zusammengefaßt und den Meßergebnissen gegenübergestellt. Zusätzlich sind die dabei ermittelten Gleichgewichtslagen mit der üblichen Atomnumerierung (Abb. 7) eingetragen.

#### 3.2. Diskussion

Wir unterscheiden 4 Fälle der intramolekularen Behinderung, nämlich Methyl-Naphthaline mit α-CH<sub>3</sub>- oder β-CH<sub>3</sub>-Substituenten ohne direkte Nachbarn [(α), (β)] bzw. derartige Methylnaphthaline mit benachbarten β-CH<sub>3</sub>-Gruppen [(αβ), (ββ)].

##### a) Modellfall (α), z. B. α-, 1,3-, 1,5- und 1,7-MN

Qualitative Betrachtungen der sterischen Anordnung einer α-CH<sub>3</sub>-Gruppe, z. B. am Kalottenmodell,

Tab. 2. Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Aktivierungsenergien sowie die Gleichgewichtslagen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen-Bewegung für 4 Modelfälle. Die Numerierung der Atome ist aus Abb. 7 zu entnehmen.

Modell- fall	Berechnete intramol. Behinderung [kcal/mol]	Gemessene intra- und intermol. Behinderung [kcal/mol]	Ruhelage, in Richtung der $\text{CH}_3$ -Achse gesehen
( $\alpha$ )	2,51	$2,4 \pm 0,1$ ( $\alpha$ -MN) $2,45 \pm 0,1$ ( $1,3$ -MN) $2,3 \pm 0,05$ ( $1,5$ -MN) $2,5 \pm 0,1$ ( $1,7$ -MN)	
( $\beta$ )	0,07	$0,8 \pm 0,1$ ( $\beta$ -MN) $0,4 \pm 0,05$ ( $2,6$ -MN)	
( $\alpha\beta$ )	1,65 (1,20)	$1,5 \pm 0,1$ (1,2-MN)	
( $\beta\beta$ )	1,24	$2,4 \pm 0,1$ (2,3-MN) $2,45 \pm 0,05$ (2,3,6-MN)	

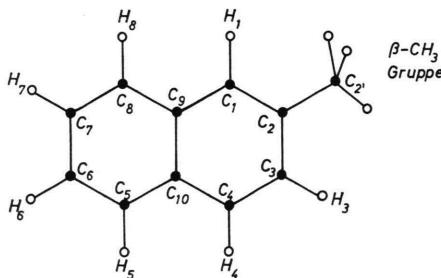


Abb. 7. Schematische Darstellung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppen-Anordnung am Beispiel des  $\beta$ -Methyl-Naphthalins ( $\beta = 2$ ).

lassen leicht erkennen, daß die größte Behinderung von dem benachbarten H-Kern in äquivalenter  $\alpha$ -Stellung ausgeht. Unsere Rechnung liefert dementsprechend eine maximale Wechselwirkung bei größter Annäherung eines  $\text{CH}_3$ -Protons an diesen H-Kern und eine mittlere Ruhelage, die gegenüber der maximalen Behinderung um  $60^\circ$  verschoben ist. Diese Ruhelage wurde auch mit Elektronenstreu-Experimenten am 1,5-MN<sup>10</sup> gefunden. Rechnung (2,51 kcal/mol) und Messung (2,3–2,5 kcal/mol) stimmen bei allen genannten Substanzen fast überein, die geringen Abweichungen sind möglicherweise auf die Vernachlässigung der Winkeldeformationen zurückzuführen.

### b) Modellfall ( $\beta$ ), z.B. $\beta$ - und 2,6-MN

Die symmetrische Anordnung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in  $\beta$ -Stellung zu den Nachbaratomen (Abb. 7) hat zur Folge, daß sich die Mehrzahl der Behinderungen größtenteils kompensieren können. Intramolekular verbleibt als Potentialdifferenz beim Durchdrehen einer freistehenden  $\beta$ - $\text{CH}_3$ -Gruppe ein nahezu verschwindender Rest von 0,07 kcal/mol. Das Ergebnis unserer Rechnung steht in gutem Einklang mit den Mikrowellenexperimenten von RUDOLPH et al.<sup>14</sup> an gasförmigem Toluol (eine  $\beta$ - $\text{CH}_3$ -Gruppe am Benzolring,  $E_A = 0,014$  kcal/mol) und zeigt, daß die relaxationspektroskopisch im Einkristall beobachteten, erheblich größeren Aktivierungsenergien von 0,4–0,8 kcal/mol weitgehend intermolekularen Ursprungs sein müssen.

### c) Modellfall ( $\alpha\beta$ ), z.B. 1,2-MN

Die Überlagerung der Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten  $\text{CH}_3$ -Gruppen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung untereinander und mit ihren intramolekularen Nachbarkernen führt dazu, daß einerseits die Behinderung der  $\alpha$ - $\text{CH}_3$ -Gruppe gegenüber der einer freistehenden erniedrigt und andererseits die Behinderung der  $\beta$ - $\text{CH}_3$ -Gruppe gegenüber einer

freistehenden Gruppe derselben Art erhöht wird. Dabei kann sich die CH<sub>3</sub>-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung, ohne die  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe zu beeinflussen, mit einer maximalen Schwelle von 1,2 kcal/mol bewegen, während sie in  $\beta$ -Stellung bei der Drehung die  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe mitnehmen muß. Die Summe der gemeinsamen Potentiale beträgt nach der Rechnung 1,65 kcal/mol, das Experiment ergibt einen Wert von 1,5 kcal/mol.

#### d) Modellfall ( $\beta\beta$ ), z.B. 2,3- und 2,3,6-MN

Anhand der berechneten, in Tab. 2 skizzierten Ruhelage der CH<sub>3</sub>-Gruppen in dieser Anordnung ist zu folgern, daß sich jede der beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen unbeeinflußt von der anderen bewegen kann, wobei die Aktivierungsenergie bei 1,24 kcal/mol liegt. Dieser Wert ist gerade halb so groß wie die gemessene Energie von 2,4 bzw. 2,45 kcal/mol und deutet darauf hin, daß sich beide CH<sub>3</sub>-Gruppen entgegen der Modellvorstellung korreliert bewegen.

Es ist auffällig, daß sich die Behinderungen der  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen in den verschiedenen Substanzen nur sehr wenig unterscheiden ( $\pm 0,1$  kcal/mol), obwohl intermolekulare Beiträge eine Größe von 0,4 bis 0,8 kcal/mol haben können (siehe z.B.  $\beta$ -MN). Dieses Problem verschwindet jedoch, wenn man die Anordnung der Moleküle im Gitter betrachtet. Es zeigt sich nämlich, daß die Zähligkeit der intermolekularen Behinderung erheblich höher ist als die der 3-zähligen *intramolekularen* Wechselwirkung, wodurch bei der Überlagerung Minima und Maxima nicht zusammenfallen und die Wirksamkeit des nichtmolekularen Beitrags teilweise ausgemittelt wird.

Herrn Prof. Dr. H. C. WOLF danken wir für sein konstruktives Interesse sowie den Herren Dipl.Phys. M. STOHRER und Dipl.Phys. P. C. HÄGELE für die Bereitstellung von Rechenprogrammen und Potentialkonstanten. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch Personal- und Sachmittel unterstützt.

- <sup>1</sup> J. U. VON SCHÜTZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **27a**, 42 [1972].
- <sup>2</sup> P. H. COLE u. C. W. DAVIDSON, J. Chem. Phys. **18**, 1417 [1950].
- <sup>3</sup> P. C. HÄGELE u. W. PECHHOLD, Kolloid Z. und Z. Polymere **241**, 977 [1970].
- <sup>4</sup> M. STOHRER, F. NOACK u. J. U. VON SCHÜTZ, Kolloid Z. und Z. Polymere **241**, 937 [1970].
- <sup>5</sup> F. NOACK, NMR-Basic Principles and Progress, Springer-Verlag, Heidelberg, **3**, 83 [1971].
- <sup>6</sup> B. HUNT u. J. POWLES, Proc. Phys. Soc. London **88**, 513 [1966].
- <sup>7</sup> T. A. LITOWITZ, 8th Colloque on NMR Spectroscopy, Aachen, Vol. 1, 516 [1971].
- <sup>8</sup> J. HAUPT u. W. MÜLLER-WARMUTH, Z. Naturforsch. **24a**, 1066 [1969].
- <sup>9</sup> U. KIENZLE, F. NOACK u. J. U. VON SCHÜTZ; Kolloid Z. und Z. Polymere **236**, 129 [1970].
- <sup>10</sup> J. BEINTEMA, Acta Cryst. **18**, 647 [1965].
- <sup>11</sup> D. M. DONALDSON u. J. MONTRATH ROBERTSON, J. Chem. Soc. **1**, 17 [1953].
- <sup>12</sup> M. B. JAMESON u. B. R. PENFOLD, J. Chem. Soc. **1**, 528 [1965].
- <sup>13</sup> D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **10**, 504 [1957].
- <sup>14</sup> H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JAESCHKE u. P. WENDLING, Z. Naturforsch. **22a**, 940 [1967].