

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der flüssigen Kristalle

VON A. SAUPE [1]

Es werden thermotrope kristallinflüssige Phasen betrachtet, wie sie in den Schmelzen vieler organischer Substanzen auftreten. Obwohl die erste kristallinflüssige Schmelze schon 1888 durch Reinitzer beobachtet wurde, sind selbst grundlegende Strukturfragen noch nicht vollständig geklärt. Teil I befaßt sich hauptsächlich mit solchen Strukturfragen und mit Theorien organischer kristalliner Flüssigkeiten. Im Teil II wird auf die Anwendung nematisch kristallinflüssiger Lösungsmittel für magnetische Resonanzuntersuchungen an orientierten Molekülen eingegangen. Die Möglichkeiten dieses Meßverfahrens werden anhand von Beispielen demonstriert, und einige Ergebnisse bisher vorliegender Untersuchungen werden zusammengestellt.

Einleitung

Flüssige Kristalle, oder kristalline Flüssigkeiten, erhält man beim Schmelzen vieler organischer Substanzen, bevor bei weiterer Wärmezufuhr die Umwandlung in die normale isotrope Flüssigkeit stattfinden kann. Es handelt sich um Phasen, die einerseits in vielen Eigenschaften stark anisotrop sind (was man gewöhnlich nur bei festen Kristallen findet), andererseits aber ebenso beweglich sein können wie Wasser. Diese thermotropen kristallinen Flüssigkeiten sind durch Umwandlungspunkte erster Ordnung von der normalen Flüssigkeit und vom Kristall getrennt. Ein und dieselbe Substanz kann auch mehrere kristallinflüssige Phasen aufweisen. Sie sind dann auch untereinander – soweit man aus den bisherigen Beobachtungen schließen kann – durch Umwandlungspunkte erster Ordnung abgegrenzt.

Eine zweite Gruppe kristalliner Flüssigkeiten tritt in Lösungen auf; man bezeichnet sie genauer als lyotrope kristalline Flüssigkeiten. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind die wäßrigen Seifenlösungen. In neuerer Zeit sind die molekularen Strukturen der Seife-Wasser-Systeme genauer untersucht worden. Es sei hierzu auf die neuste Arbeit [1] einer längeren Mitteilungsreihe [2] verwiesen.

In den letzten zehn Jahren sind mehrere zusammenfassende Arbeiten [3–6] und ein Buch [7] über kristalline Flüssigkeiten erschienen. Mehrere neue Arbeiten befassten sich mit kristallinflüssigen Zuständen in bio-

logischen Systemen [8]. Eine Zusammenstellung aller bis 1959 bekannten organischen Substanzen mit kristallinflüssigen Eigenschaften ist von Kast [9] erarbeitet worden, eine Zusammenstellung der Ergebnisse dielektrischer und refraktometrischer Messungen von Maier [10, 11].

I. Strukturen, Theorien und Eigenschaften kristalliner Flüssigkeiten

1. Typen kristalliner Flüssigkeiten

Man unterscheidet drei Haupttypen kristalliner Flüssigkeiten, die man mit Friedel [12] als nematische, cholesterinische und smektische Flüssigkeiten bezeichnet. (Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet die kristallinflüssige Schmelze von Diisobutylsilanol,

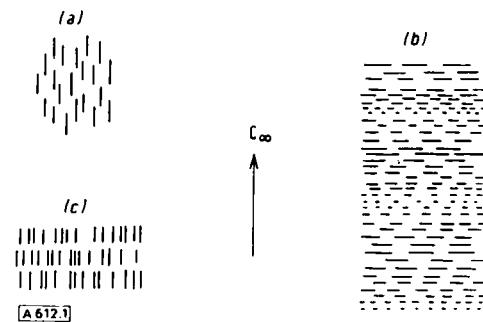


Abb. 1. Strukturbilder kristallinflüssiger Phasen und Lage der Hauptsymmetriearchse. (a) nematisch, (b) cholesterinisch, (c) smekatisch. Die Projektionen der Moleküle in die Zeichenebene sind durch Striche dargestellt. Die Länge der Striche bei (b) symbolisiert die Drehung der bevorzugten Molekülorientierung beim Fortschreiten entlang der C_{oo}-Achse.

[*] Dr. A. Saupe

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft und Institut für Makromolekulare Chemie
78 Freiburg/Brsg., Eckerstraße

[1] P. A. Spreg u. A. E. Skoulios, Acta crystallogr. 17, 198 (1964).

[2] V. Luzzati, H. Mustacchi, A. E. Skoulios u. F. Husson, Acta crystallogr. 13, 660 (1960).

[3] W. Kast, Angew. Chem. 67, 592 (1955).

[4] G. H. Brown u. W. G. Shaw, Chem. Reviews 57, 1049 (1957).

[5] W. A. Ultsekov u. J. G. Tschistiakow, Russ. Chem. Reviews (engl. Übers.) 32, 495 (1963); Usp. Chim. 32, 1124 (1963).

[6] J. G. Tschistiakow: Flüssige Kristalle (russisch). Verlag „Wissenschaft“, Moskau 1966.

[7] G. W. Gray: Molecular Structure and the Property of Liquid Crystals. Academic Press Inc., London 1962.

[8] H. Athenstaedt, Naturwissenschaften 49, 433 (1962); C. Robinson, Molecular Crystals I, 467 (1966); G. T. Stewart, ibid. I, 563 (1966); Advances Chem. Ser. 63, 141 (1967).

[9] W. Kast in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl., Springer, Berlin 1960, Bd. II, Teil 2a, S. 266.

[10] W. Maier in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl., Springer, Berlin 1959, Bd. II, Teil 6, S. 607.

[11] W. Maier in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl., Springer, Berlin 1962, Bd. II, Teil 8, S. 4–553.

[12] G. Friedel, Ann. Physique 18, 273 (1922).

welche sich nicht nach diesem Schema klassifizieren läßt [13].) Moleküle, die kristallinflüssige Phasen bilden, sind mehr oder weniger langgestreckt. Abbildung 1 zeigt die schematischen Strukturbilder der kristallinflüssigen Phasen. Als gemeinsames Ordnungsprinzip findet man in allen kristallinflüssigen Phasen die mehr oder weniger vollständige Parallelorientierung der Moleküle mit ihren langen Achsen. Diese Orientierung ist apolar, d.h. Molekülorientierungen, die durch eine 180° -Drehung ineinander übergehen, sind gleich wahrscheinlich. Kristalline Flüssigkeiten sind demnach nicht ferroelektrisch. In einigen neueren Arbeiten wird diese generelle Aussage jedoch bezweifelt [14–16].

a) Nematische Flüssigkeiten

Nematische Flüssigkeiten unterscheiden sich in ihrer molekularen Struktur nur durch die spontane Parallelorientierung der Längsachsen von normalen isotropen Flüssigkeiten (Abb. 1). Die Vorzugsrichtung der Längsachsen ist ohne besondere Vorkehrungen über größere Bereiche nicht einheitlich, sondern – im allgemeinen kontinuierlich – ortsabhängig. Typisch für nematische Flüssigkeiten sind die fadenähnlichen Gebilde, die man häufig in dünnen Schichten unter dem Polarisationsmikroskop beobachten kann (Abb. 2).

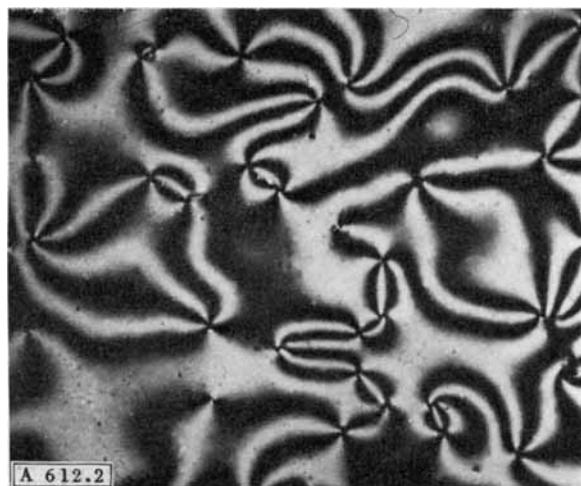


Abb. 2. Nematische Schlierentextur bei 1,4-Bis(*p*-äthoxybenzyliden)cyclohexanon. Gekreuzte Nicols, 10-fache Vergrößerung (nach Sackmann und Demus).

Es sind dies Schlieren, die durch eine besonders starke Ortsabhängigkeit der Vorzugsrichtung in der Umgebung der Fadenachse zustandekommen. In der Fadenachse selbst gibt es möglicherweise keine definierte Vorzugsrichtung mehr. Homogen ausgerichtete Schichten, also Schichten mit einheitlicher Vorzugsrichtung, verhalten sich optisch wie einachsige Kristalle mit positiver Doppelbrechung, d.h. zum ordent-

[13] C. Eaborn u. N. H. Hartshorne, J. chem. Soc. (London) 1955, 549.

[14] R. Williams, J. chem. Physics 39, 384 (1963); Advances Chem. Soc. 63, 61 (1967).

[15] R. Williams u. G. Heilmeier, J. chem. Physics 44, 638 (1966).

[16] G. Heilmeier, J. chem. Physics 44, 644 (1966); Advances Chem. Ser. 63, 68 (1967).

lichen Strahl gehört der kleinere Brechungsindex. Die optische Achse fällt mit der Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen zusammen.

Die molekulare Parallelorientierung ist wegen der Temperaturbewegung der Moleküle nicht vollständig. Ihre Güte wird durch den Ordnungsgrad der Längsachse

$$S = (1/2) \langle 3\cos^2\Theta - 1 \rangle \quad (1)$$

beschrieben, wobei Θ der Winkel zwischen einer Moleküllängsachse und der Vorzugsrichtung ist. Die gewinkelte Klammer deutet an, daß der Erwartungswert, d.h. der Mittelwert von $\cos^2\Theta$ einzusetzen ist. Für vollkommene Parallelorientierung, für ideale nematische Ordnung, gilt $S = 1$; für die isotrope Phase gilt $S = 0$. S ist in nematischen Flüssigkeiten stark temperaturabhängig und nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Nach den bisherigen Messungen liegt S am Klärpunkt, dem Umwandlungspunkt zur isotropen Phase, zwischen 0,3 und 0,5. Die höchsten beobachteten S -Werte nematischer Flüssigkeiten liegen bei 0,8 (siehe Abb. 7, Abschn. I.3).

Nematische Flüssigkeiten lassen sich leicht homogen orientieren. Größere Proben können am einfachsten durch Magnetfelder von einigen 1000 Gauß orientiert werden [17]; die optische Achse stellt sich parallel zur Feldachse.

Dünne Schichten zwischen Glasplatten können durch Randwirkung ausgerichtet werden [18, 19]. Durch Oberflächen-Behandlung kann man z. B. von 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol zwei verschiedene homogene Orientierungen erhalten: Durch Reiben der Glasoberflächen in definierter Richtung erhält man „ebene Schichten“, bei denen die optische Achse in der Schichtebene parallel zur Reibrichtung liegt; durch sorgfältiges Reinigen der Oberflächen, z.B. mit Chromschwefelsäure, bilden sich „aufgerichtete Schichten“ mit der optischen Achse senkrecht zur Schichtebene.

b) Smektische Flüssigkeiten

Neben einer nematischen Phase können bei derselben Substanz auch eine oder mehrere smektische Phasen auftreten. Die smektischen Phasen liegen dann – gemäß der höheren Ordnung – stets bei tieferen Temperaturen. Eine smektische Phase kann aber auch als einzige kristallinflüssige Phase auftreten. Nach den bisherigen Beobachtungen an homogen orientierten aufgerichteten smektischen Schichten verhalten sich smektische Flüssigkeiten analog den nematischen optisch wie einachsige Kristalle mit positiver Doppelbrechung.

In dünnen, nicht homogen orientierten Schichten erkennt man smektische Flüssigkeiten mikroskopisch an ihren typischen Texturen, die zur Klassifizierung dienen können [20]. Einige Beispiele zeigen die Abbildun-

[17] W. Maier, Physik. Z. 45, 285 (1944).

[18] H. Zocher, Z. physik. Chem. 132, 285 (1928).

[19] P. Chatelain, Bull. Soc. franc. Minéralog. 66, 105 (1943).

[20] H. Arnold u. H. Sackmann, Z. physik. Chem. 213, 137 (1960); 213, 145 (1960); 213, 262 (1960).

gen 3 und 4. Die Polygontextur in Abbildung 4 ist ein Sonderfall der Textur der Fokalkegelschnitte, die schon von Friedel^[12] eingehend untersucht und erläutert wurde.

Kennzeichnend für die Textur der Fokalkegelschnitte sind Ellipsen mit je einem zugehörigen Hyperbelast, die ähnlich

den nematischen Fäden dadurch sichtbar werden, daß die Vorzugsrichtung in ihrer Umgebung sehr stark ortsabhängig ist. Auf den Ellipsen und Hyperbelästen selbst ist vermutlich keine Vorzugsrichtung mehr zu definieren. Ellipse und zugehörige Hyperbel verlaufen in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen, in deren Schnittlinie die lange Achse der Ellipse liegt. Die Ellipse geht durch die Brennpunkte der Hyperbel, die Hyperbel, von der immer nur ein Ast sichtbar ist, durch die Brennpunkte der Ellipse. Im Zwischengebiet liegen die Vorzugsrichtungen auf den Geraden, die von der Ellipse nach dem sichtbaren Hyperbelast laufen. Senkrecht zu diesen Geraden kann man äquidistante parallele Flächen legen (Dupin Cyclides). Bei der Polygontextur liegen an den Begrenzungsfächen Ellipsen, gruppenweise von Polygonen eingefaßt (Abb. 4).

Mit der Systematik smektischer Phasen haben sich Sackmann, Arnold und Demus eingehend beschäftigt^[20-25]. Ihre Untersuchung der Mischbarkeit kristallinflüssiger Phasen führt zum Ergebnis, daß mindestens drei Typen smektischer Phasen vorkommen; sie bezeichnen diese mit A, B und C.

Die meisten beobachteten smektischen Phasen gehören zum Typ A, dem das in Abbildung 1c gezeichnete Strukturbild entspricht^[21]. Gegenüber den nematischen Phasen hat man hier ein weiteres Ordnungsprinzip, nämlich die Anordnung der Molekülschwerpunkte in Ebenen, die senkrecht zur Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen und damit senkrecht zur optischen Achse stehen. Innerhalb der Ebenen ist bei Typ A die Verteilung regellos.

Smektische Flüssigkeiten vom Typ B wurden nur bei Substanzen beobachtet, bei denen mindestens auch Typ A vorkommt. Typ B liegt immer im tiefsten Temperaturbereich. Vermutlich unterscheidet er sich von A durch eine hexagonal dichteste Anordnung der Molekülschwerpunkte in den Ebenen^[26]; aber erst für wenige Fälle liegen Röntgenstrukturuntersuchungen vor^[27]. Typ A und C können allein vorkommen. Wenn Typ C und Typ A nebeneinander auftreten, existiert Typ C stets bei tieferer Temperatur. Typ C hat also eine höhere strukturelle Ordnung als Typ A, wodurch ist aber noch unbekannt.

In Tabelle 1 sind nach neueren Messungen von Arnold^[26, 28, 29] einige Umwandlungswärmen für Übergänge zu kristallinflüssigen Phasen und zwischen kristallinflüssigen Phasen zusammengestellt. Aus dem Temperaturverlauf und der Stärke der Doppelbrechung^[11] kann man folgern, daß die S-Werte smektischer Flüssigkeiten nur schwach temperaturabhängig sind und höher liegen als in nematischen Flüssigkeiten. Für die smektische Phase von 4,4'-Bis(n-

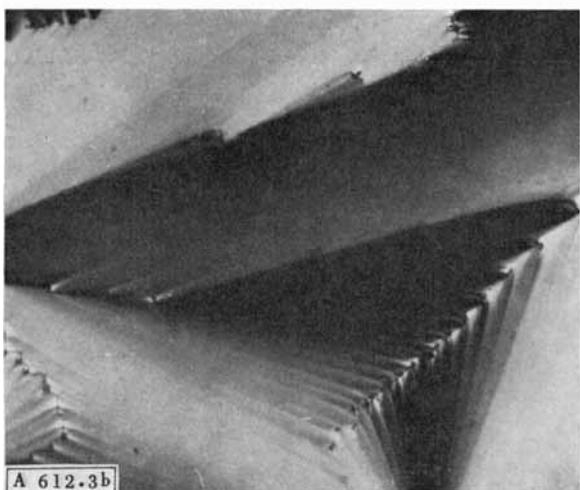
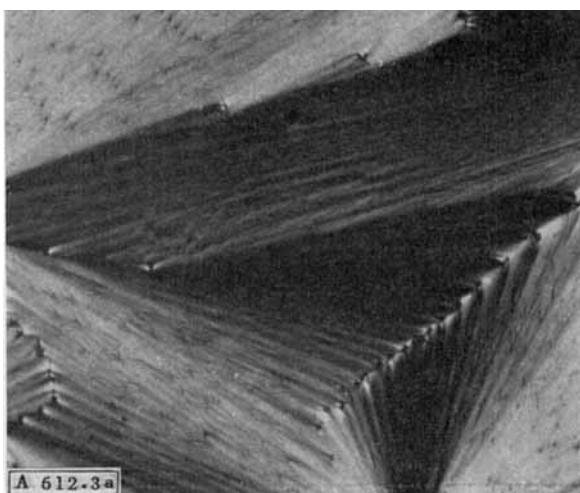


Abb. 3. *p*-(*p*-Äthoxybenzylidenamino)zimtsäure-äthylester. Gekreuzte Nicols, 100-fache Vergrößerung. Fächertextur: (a) 120 °C, smektische Phase A; (b) 110 °C, smektische Phase B, erhalten durch Abkühlen von (a) (nach Sackmann und Demus).

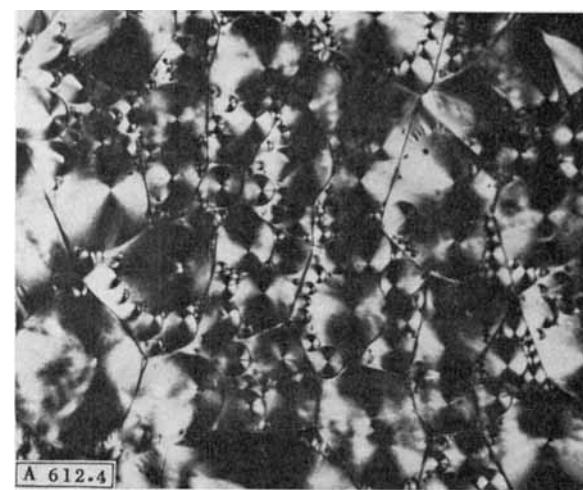


Abb. 4. *p,p'*-Azoxybenzoesäure-diäthylester. Gekreuzte Nicols, 100-fache Vergrößerung, Scharfeinstellung auf Präparatoberseite, 120 °C. Smektische Polygonstruktur (nach Sackmann und Demus).

[21] H. Arnold u. H. Sackmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 1171 (1959).

[22] H. Sackmann u. D. Demus, Molecular Crystals 2, 81 (1966).

[23] H. Arnold, D. Demus u. H. Sackmann, Z. physik. Chem. 222, 15 (1963).

[24] D. Demus u. H. Sackmann, Z. physik. Chem. 222, 127 (1963).

[25] H. Sackmann u. D. Demus, Z. physik. Chem. 222, 143 (1963); 224, 177 (1963); 227, 1 (1964).

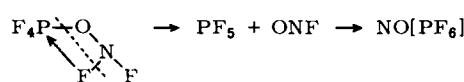
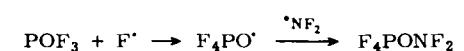
[26] H. Arnold, Molecular Crystals 2, 63 (1966).

[27] H. Herrmann, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. Abt. A 92, 49 (1935).

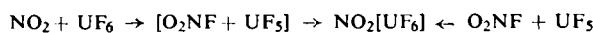
[28] H. Arnold, Z. physik. Chem. 226, 146 (1964).

[29] H. Arnold u. R. Roediger, Z. physik. Chem. 231, 407 (1966).

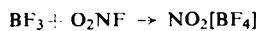
Eine weitere Reaktion in diesem Zusammenhang ist die durch Licht induzierte Reaktion von POF_3 mit N_2F_4 , bei der ebenfalls NOF als Zwischenprodukt angenommen wird [158]



NO_2 kann mit oxidierenden Fluoriden wie UF_6 in ganz analoger Weise wie NO reagieren, wobei das Nitrylsalz einer komplexen Fluorosäure entsteht; einen Hinweis auf das intermediäre Auftreten von NO_2F gibt die Beobachtung, daß die beiden Reaktionen $\text{UF}_5 + \text{NO}_2\text{F}$ und $\text{UF}_6 + \text{NO}_2$ identische Produkte liefern [159]



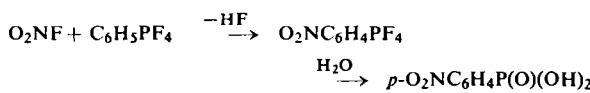
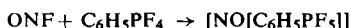
Eine allgemein anwendbare Darstellungsmethode für Nitrylsalze von Nichtmetallen (als Fluoroanionen) ist die Umsetzung des Elements mit NO_2F , die mit größter Wahrscheinlichkeit über das jeweilige Fluorid abläuft [115], z. B.



Ähnlich verhalten sich Si, Ge, P, As, Sb, Se, J_2 , Te, u. a. [115].

NOF und NO_2F verhalten sich also gegenüber Acceptor-molekülen häufig gleich; eine auffallende Ausnahme ist die Reaktion mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$.

Bei tiefen Temperaturen bildet NOF mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ in Freon® ein 1:1-Addukt, das sich bei $\approx 0^\circ\text{C}$ irreversibel zerstellt. Chemische Gründe sprechen dafür, daß es sich um das zu erwartende Nitrylsalz $\text{NO}[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]$ handelt. Im Gegensatz dazu greift NO_2F bei -30°C (in Freon®) den aromatischen Ring von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ unter Bildung eines Nitrophenyl-tetrafluorophosphorans an, welches bei der Hydrolyse *p*-Nitrophenylphosphorsäure liefert, entgegen der Erwartung, daß die PF_4 -Gruppe in *m*-Stellung dirigieren sollte [160]



In den Tabellen 3 und 4 sind die zur Zeit bekannten Reaktionen von NOF und NO_2F mit Acceptorfluoriden zusammengefaßt.

Zum überwiegenden Teil sind die Addukte NO_nF -Acceptorfluorid bei Raumtemperatur stabile Salze mit den

[158] M. Lustig, C. L. Bungardner u. J. K. Ruff, Inorg. Chem. 3, 917 (1964).

[159] J. R. Geichman, L. R. Swaney u. P. R. Ogle, U.S. Atomic Energy Commission Rep. GAT-T-971 (1962).

[160] R. Schmutzler u. G. S. Reddy, Inorg. Chem. 4, 191 (1965).

Kationen $[\text{NO}]^+$ bzw. $[\text{NO}_2]^+$. In einigen Fällen müssen die Verbindungen jedoch als Molekülkomplexe $\text{NO}_n\text{F}\cdot\text{XF}_m$, angesehen werden.

Tabelle 3. Reaktionen von Nitrosylfluorid mit Acceptorfluoriden.

Fluorid	Produkt	Lit.
BF_3	$\text{NO}[\text{BF}_4]$	[11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$	$\text{NO}[\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5]$	[160]
$\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$	$(\text{NO})_2[\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_4]$	[65]
ClF_3	$\text{NO}[\text{ClF}_4]$ $(\text{NOF}\cdot\text{ClF}_3)?$	[161, 162]
ClF	$\text{NO}[\text{ClF}_2]$	[56]
VF_3	$\text{NO}[\text{VF}_6]$	[163]
GeF_4	$(\text{NO})_2[\text{GeF}_6]$	[154]
AsF_3	$\text{NO}[\text{AsF}_6]$	[13]
BrF_3	$\text{NO}[\text{BrF}_4]$	[154, 164]
MoF_5	$\text{NO}[\text{MoF}_6]$	[155]
MoF_6	$\text{NO}[\text{MoF}_7] +$ $\text{NOF}\cdot\text{MoF}_6$	[159, 165, 166]
TcF_6	$(\text{NO})_2[\text{TcF}_8]$	[57]
SbF_5	$\text{NO}[\text{SbF}_6]$	[13]
JF_5	$\text{NO}[\text{JF}_6]$	[14]
XeF_6	$(\text{NO})_2[\text{XeF}_8]$	[167]
XeOF_4	$\text{NOF}\cdot\text{XeOF}_4$	[167]
WF_6	$\text{NO}[\text{WF}_7] + \text{NOF}\cdot\text{WF}_6$ $(\text{NO})_2[\text{WF}_8]$	[159, 165, 166] [57, 156]
ReF_6	$(\text{NO})_2[\text{ReF}_8]$	[57, 156]
OsF_6	$(\text{NO})_2[\text{OsF}_8] [a]$ $\text{NO}[\text{OsF}_6] +$ $\text{NO}[\text{OsF}_7] [b]$	[57] [156]
PtF_6	$\text{NO}[\text{PtF}_6] [c]$ $(\text{NO})_2[\text{PtF}_6] + \text{F}_2 [d]$	[156, 157, 168] [57]
UF_5	$\text{NO}[\text{UF}_6] [f]$	[155]
UF_6	$\text{NO}[\text{UF}_7]$	[159, 165, 166, 169]

[a] Bei vermindertem Druck gibt das Addukt schon bei -30°C NOF ab und geht in $\text{NO}[\text{OsF}_7]$ über. [b] Es wurden auch geringe Mengen ONF_3 gefunden. [c] Aus $\text{ONF} + \text{PtF}_6 \rightarrow \text{NO}[\text{PtF}_6] + \frac{1}{2}\text{F}_2$; [d] mit einem großen Überschuß an ONF . [f] $\text{NO}[\text{UF}_6]$ entsteht auch aus NO und UF_6 .

Tabelle 4. Reaktionen von Nitrylfluorid mit Acceptorfluoriden.

Fluorid	Produkt	Lit.
BF_3	$\text{NO}_2[\text{BF}_4]$	[114, 170]
PF_3	$\text{NO}_2[\text{PF}_6]$	[114, 170]
ClF_3	[a]	[161]
VF_3	$\text{NO}_2[\text{VF}_6]$	[163]
GeF_4	$(\text{NO})_2[\text{GeF}_6]$	[114]
AsF_3	$\text{NO}_2[\text{AsF}_6]$	[114]
SeF_4	$\text{NO}_2[\text{SeF}_6]$	[114]
BrF_3	$\text{NO}_2[\text{BrF}_4]$	[114]
BrF_5	[a]	[161]
MoF_6	$\text{NO}_2[\text{MoF}_7] + \text{NO}_2\text{F}\cdot\text{MoF}_6$	[159, 166]
SbF_5	$\text{NO}_2[\text{SbF}_6]$	[114, 170]
JF_5	$\text{NO}_2[\text{JF}_6]$	[114]
WF_6	$\text{NO}_2[\text{WF}_7] + \text{NO}_2\text{F}\cdot\text{WF}_6$	[159, 166]
UF_5	$\text{NO}_2[\text{UF}_6]$	[159]
UF_6	$\text{NO}_2[\text{UF}_7] + \text{NO}_2\text{F}\cdot\text{UF}_6$	[159, 166, 169]

[a] Keine Reaktion.

[161] E. D. Whitney, R. O. MacLaren, T. J. Hurley u. C. E. Fogle, J. Amer. chem. Soc. 86, 4340 (1964).

[162] J. W. Dale, US-Pat. 3167908 (2. Feb. 1965), Monsanto.

[163] H. C. Clark u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. (London) 1958, 190.

[164] A. Chretien u. P. Bouy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 246, 2493 (1958).

[165] J. R. Geichman, P. R. Ogle u. L. R. Swaney, U.S. Atomic Energy Commission Rep. GAT-T-809 (1961).

[166] J. R. Geichman, E. A. Smith u. P. R. Ogle, Inorg. Chem. 2, 1012 (1963).

[167] G. J. Moody u. H. Selig, Inorg. nuclear Chem. Letters 2, 319 (1966).

[168] N. Bartlett u. S. Beaton, Chem. Commun. 1966, 167.

[169] P. R. Ogle, US-Pat. 3039846 (19. Juni 1962), U.S. Atomic Energy Commission.

[170] D. Cook, S. J. Kuhn u. G. A. Olah, J. chem. Physics 33, 1669 (1960).

machen^[34-37]. Eine andere Anwendungsmöglichkeit beruht auf der Abhängigkeit von p – und damit der Reflexionsfarbe – von gelösten Stoffen.

Beispielsweise ändert eine cholesterinisch-flüssige Mischung von 20% Cholesterylchlorid und 80% Cholesterylnonanoat ihre normale grüne Reflexionsfarbe durch Benzolabsorption nach rot, durch Chloroformabsorption nach blau. Die Farbänderungen sind so empfindlich, daß schon Spuren von Dämpfen nachgewiesen werden können^[34].

Schon *Friedel*^[12] hat aus dem optischen Verhalten cholesterinischer Flüssigkeiten auf die Verdrillung in der molekularen Struktur geschlossen. Die neueren theoretischen Untersuchungen von *de Vries* sichern diesen Schluß^[38]. *de Vries* hat die optischen Eigenschaften kontinuierlich verdrillter anisotroper Schichten für den Fall starker Verdrillung unter Beschränkung auf senkrechte Einstrahlung längs der Verdrillungssachse untersucht und gefunden, daß derartige Schichten die an cholesterinischen Flüssigkeiten beobachteten außergewöhnlichen Eigenschaften aufweisen. Quantitative experimentelle Prüfungen haben *Cano* und *Chatelain*^[39] durchgeführt. Sie untersuchten dazu an cholesterinisch-flüssigen Mischungen das optische Drehvermögen in Abhängigkeit von der strukturellen Schraubung.

Ebene, homogen orientierte cholesterinisch-flüssige Schichten, d.h. Schichten mit einheitlicher Verdrillungssachse, lassen sich verhältnismäßig einfach zwischen Glas- oder Glimmerplatten herstellen. Die Verdrillungssachse stellt sich dabei senkrecht zur Schichtebene. In keilförmigen Schichten beobachtet man, wenn die Vorzugsrichtung an den Grenzflächen durch Randwirkung festgelegt ist, eine regelmäßige Streifung (Grandjeansche Streifen). Die Streifen folgen den Linien gleicher Dicke. Die Dickenzunahme von Streifen zu Streifen ist gleich $p/2$; die Entstehung dieser Streifen kann als Folge der Verdrillung verstanden werden^[40].

Nicht homogen orientierte cholesterinische Schichten können ähnlich den smektischen Flüssigkeiten die Textur der Fokalkegelschnitte zeigen. Vermutlich fallen hierbei die äquidistanten, parallel verlaufenden Flächen mit den Flächen einheitlicher Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen zusammen und ihre Normalrichtungen mit den geradlinig verlaufenden Verdrillungssachsen^[5,6]. Sie unterscheiden sich demnach von den homogenen Schichten dadurch, daß die Richtung der Verdrillungssachse ortsabhängig ist, im übrigen sollte aber eine gleichstarke Verdrillung vorliegen. Aus dem optischen Verhalten solcher nicht-homogener Schichten erhält man jedoch keinen direk-

[34] *J. L. Fergason*, *Sci. American* 211, 76 (1964).

[35] *J. R. Hanson*, *J. L. Fergason* u. *A. Okaya*, *Appl. Optics* 3, 987 (1964).

[36] *J. L. Fergason*, Vortrag bei der Liquid Crystal Conference, Kent, Ohio (USA), 1965.

[37] *O. S. Selawry*, *H. S. Selawry* u. *J. F. Holland*, *Molecular Crystals* 1, 495 (1966).

[38] *H. de Vries*, *Acta crystallogr.* 4, 219 (1951).

[39] *R. Cano* u. *P. Chatelain*, *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* 251, 1139 (1960); 253, 1815 (1961); 259, 352 (1964).

[40] *R. Cano* u. *P. Chatelain*, *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* 253, 2081 (1961).

ten Hinweis auf die Verdrillung. Diese Schichten zeigen z. B. kein außergewöhnliches Reflexionsvermögen, wohl als Folge der nicht einheitlichen Orientierung der Verdrillungssachsen.

Beim Abkühlen aus der isotropen Phase kann man auch homogene, nicht doppelbrechende Schichten erhalten^[7], in denen sich erst bei weiterer Abkühlung die Textur der Fokalkegelschnitte entwickelt. In diesem Zusammenhang sei noch auf eine weitere ungeklärte Frage hingewiesen. *Porter* und *Johnson*^[41] fanden bei Viscositätsmessungen an Stearin-säurecholesterylsterester keine sprunghafte Änderung am Umwandlungspunkt der cholesterinischen zur smektischen Phase. Die Autoren konnten jedoch nicht sicherstellen, ob in der untersuchten Probe tatsächlich eine Phasenumwandlung stattfand.

Über die mittlere Schwankung der Moleküllängsachsen um die Vorzugsrichtung in cholesterinischen Flüssigkeiten ist experimentell nichts bekannt. Vermutlich sind sie etwa im gleichen Grade orientiert wie in den eigentlichen nematischen Flüssigkeiten.

Optisch aktive Substanzen können neben (oder: anstatt) einer cholesterinischen Phase auch smektische Phasen bilden. Die smektischen Phasen existieren dann stets bei tieferen Temperaturen. Diese smektischen Phasen zeigen keine Besonderheiten gegenüber denen nicht aktiver Substanzen. Das Kriterium, daß die Molekülschwerpunkte in äquidistanten Ebenen angeordnet sein und die Vorzugsrichtungen senkrecht zu diesen Flächen stehen müssen, ist nicht vereinbar mit der für cholesterinische Flüssigkeiten charakteristischen Verdrillung.

2. Theorien nematischer Flüssigkeiten

a) Schwarmtheorie

Nematische Flüssigkeiten erscheinen in dicken Schichten trüb und erinnern an Emulsionen. Die Trübung wird zum Teil dadurch verursacht, daß solche Proben, sofern keine Vorkehrungen getroffen wurden, nicht homogen orientiert sind. Aber auch bei homogener Orientierung, etwa durch ein Magnetfeld, bleibt eine deutliche Trübung, also eine sehr starke Lichtstreuung. Es kann hieraus auf statistische Orientierungsschwankungen von Bereichen bis zu $0,1 \mu\text{m}$ Durchmesser geschlossen werden^[42].

Die starke Lichtstreuung ist eine der Hauptstützen der Schwarmtheorie, die besonders von *Ornstein* und *Kast*^[43] vertreten wurde. Sie wird auch heute noch gern zur Deutung experimenteller Ergebnisse herangezogen und besagt im wesentlichen: die Moleküle nematischer Flüssigkeiten lagern sich zu Schwärmen von im Mittel ca. 10^5 Molekülen zusammen. Innerhalb der Schwärme liegen die Moleküle parallel. Der richtungsabhängige Anteil der Wechselwirkung zwischen den Schwärmen ist gering, so daß die gegenseitige Orientierung der Schwarmachsen willkürlich ist, es sei denn, durch äußere Einwirkung würde eine einheitliche

[41] *R. S. Porter* u. *J. F. Johnson*, *J. appl. Physics* 34, 51, 55 (1963).

[42] *P. Chatelain*, *Acta crystallogr.* 4, 453 (1951).

[43] *L. S. Ornstein* u. *W. Kast*, *Trans. Faraday Soc.* 29, 931 (1933).

Orientierung erzwungen. Die Schwärme selbst haben nur eine beschränkte Lebensdauer; sie werden ständig auf- und abgebaut.

Die Annahme nur schwacher orientierter Kräfte zwischen den Schwärmen hat sich nicht bestätigt. Beobachtungen an dünnen Schichten ($< 0,3$ mm), von denen einige im nächsten Abschnitt beschrieben werden, stehen dazu im Widerspruch und ebenso das Verhalten dicker Schichten, wie *Maier*^[17] nachweisen konnte. Bei dicken Schichten genügen schon verhältnismäßig geringe Magnetfeldstärken (1000–2000 Gauß) zur vollständigen Orientierung der Flüssigkeit. Abbildung 5 zeigt als Beispiel hierzu den Verlauf der dielektrischen Anisotropie von 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol. Der ansteigende Teil der Sättigungskurve ist experimentell schlecht reproduzierbar und wurde deshalb nicht vollständig wiedergegeben. Nach dem Abschalten des Magnetfeldes kann es mehrere Minuten dauern, bis der Ausgangszustand wieder erreicht ist^[17]. Die Desorientierung voneinander unabhängiger Schwärme sollte bei der geringen Viskosität von nematisch-flüssigem 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol viel rascher verlaufen. Es sollte sich auch ein anderer Verlauf für die Sättigungskurve ergeben, wenn das Magnetfeld voneinander unabhängige Schwärme gegen den Einfluß der Temperaturbewegung orientieren müßte. Es geht dies schon daraus hervor, daß die dielektrische Anisotropie auch ohne äußere Felder nicht vollständig verschwindet^[17].

Die Ausrichtung durch ein Magnetfeld läßt sich ebenso gut ohne Bezug auf eine Schwarmstruktur verstehen: die an den Grenzflächen durch Randwirkungen und im Inneren durch Konvektionsströme^[17] nach den Stromlinien ausgerichtete nematische Flüssigkeit wird beim Anlegen eines Magnetfeldes aufgrund der diamagnetischen Anisotropie ihrer Volumenelemente und wegen der unbehinderten Verschiebbarkeit der Moleküle gegeneinander einheitlich so ausgerichtet, daß die Achse mit geringster diamagnetischer Suszeptibilität parallel zum Magnetfeld zeigt. Es ist demnach klar, daß die Sättigungsfeldstärke von den experimentellen Bedingungen, also von der Stärke und Art der Vororientierung durch Randwirkung und Konvektionsströme, abhängt und keine für die Flüssigkeit charak-

teristische Größe ist. Eine merkliche Entropieänderung ist mit der Ausrichtung im Magnetfeld nicht verbunden (s. Abb. 5).

Wie gering der Einfluß eines Magnetfelds auf die Temperaturbewegung der Moleküle selbst ist, wurde besonders eindrucksvoll durch *Chatelain* demonstriert^[45]. Er fand bei einer über 0,5 mm dicken, durch Randwirkung homogen ausgerichteten Schicht von 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol, daß ein in Richtung der optischen Achse angelegtes Magnetfeld von 20000 Gauß die Doppelbrechung nicht merklich ändert und damit die Orientierungsschwankungen der Moleküle weniger beeinflußt als eine Temperaturänderung um 0,02 °C. Auch die Randwirkungen haben keinen merklichen Einfluß auf die Orientierungsschwankungen. Zwischen 2 µm und 0,7 mm Schichtdicke erwies sich die Doppelbrechung als konstant^[45].

Die Struktur nematischer Flüssigkeiten ist kontinuierlicher als die ursprüngliche Schwarmtheorie annahm. Trotzdem behält die fiktive Zerlegung in Schwärme als Modell zur Beschreibung statistischer Orientierungsschwankungen größerer Bereiche eine gewisse Berechtigung. Ein Anwendungsbeispiel ist die Behandlung der Lichtstreuung durch *Chatelain*^[42].

b) Kontinuumstheorie

Betrachtet man dünne Schichten nematischer Flüssigkeiten unter dem Polarisationsmikroskop, so erscheint die Flüssigkeit klar, und man erhält den Eindruck einer kontinuierlichen Struktur. Auf solche Beobachtungen vorwiegend stützt sich die Kontinuumstheorie, die auf *Zocher*^[46] und *Oseen*^[47] zurückgeht. Sie ist nicht auf nematische Flüssigkeiten beschränkt, sondern gilt auch für cholesterinische und smektische Flüssigkeiten. In neuerer Zeit ist sie von *Frank*^[48] überarbeitet und übersichtlich dargestellt worden.

Der Kontinuumstheorie liegt die Annahme zugrunde, daß in störungsfreien kristallinen Flüssigkeiten an jeder Stelle eine Vorzugsrichtung für die Orientierung der Längsachsen definiert ist. Die Lage der Vorzugsrichtung wird stetig ortsabhängig angenommen, abgesehen vielleicht für einige ausgezeichnete Flächen oder Linien. Auf diesen Flächen oder Linien ist die Vorzugsrichtung natürlich nicht mehr definiert.

Als Folge dieser Annahme ist zu erwarten, daß kristalline Flüssigkeiten elastisch biegsame Strukturen besitzen, denn Lage und Gang der Vorzugsrichtung kann nur dann bestimmt sein, wenn die freie Enthalpie davon abhängt und diese für die vorgegebenen Randbedingungen ein Minimum hat. Nach einer kleinen Störung von außen wird sich also wieder die alte Orientierung einstellen.

Die Änderung der freien Enthalpie durch eine Deformation, oder kürzer die Deformationsenergie, läßt sich mit elastischen Konstanten berechnen. Speziell

[45] *P. Chatelain*, Thèse, Paris 1937; Bull. Soc. Minéralog. franc. 50, 280 (1937).

[46] *H. Zocher*, Z. Physik 28, 790 (1927).

[47] *C. W. Oseen*, Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933).

[48] *F. C. Frank*, Discuss. Faraday Soc. 25, 19 (1958).

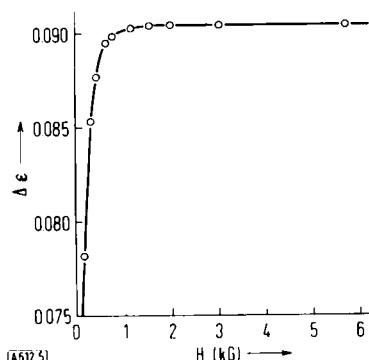


Abb. 5. Dielektrische Anisotropie von nematisch-flüssigem 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol nach *Zindel* [44]. Temperatur 134,7 °C, Meßfrequenz 100 kHz, ϵ_1 = Dielektrizitätskonstante in Magnetfeldrichtung, ϵ_2 = senkrecht zur Magnetfeldrichtung, $\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$.

[44] *D. Zindel*, unveröffentlicht.

für nematische Flüssigkeiten sollte bei kleinen Abweichungen von der homogenen Orientierung die Deformationsenergie mit maximal vier Konstanten^[48] zu beschreiben sein. Drei dieser Konstanten gehören zu den von Zocher^[46] definierten Grunddeformationen (Abb. 6). Im Falle der Verdrillung ist die Deformationsenergie gegeben durch Gl. (2). K_d ist die De-

$$E_{\text{def}} = \frac{1}{2} K_d \varphi'^2 \quad (2)$$

formationskonstante und φ' die Ableitung des Verdrillungswinkels in Richtung der Verdrillungssachse. Analoge Gleichungen gelten auch für andere Grunddeformationen.

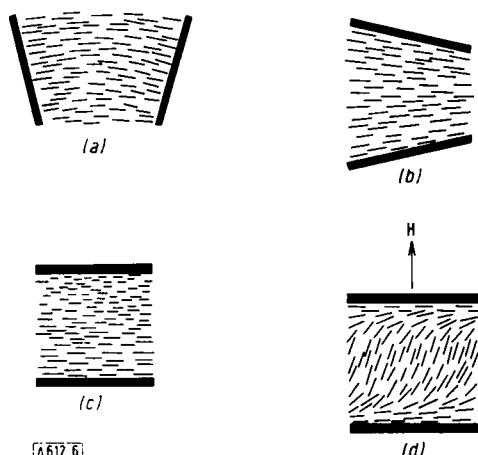


Abb. 6. Deformationen einer nematischen Flüssigkeit. (a)–(c) Grunddeformationen: Längsbiegung, Querbiegung und Verdrillung; (d) Deformation einer ebenen Schicht im Magnetfeld.

Nur nematische Flüssigkeiten sind bisher experimentell auf ihr Biegsungsverhalten untersucht worden, und dabei sind die erwarteten Eigenschaften auch gefunden worden. Man deformeiert hierzu durch Randwirkung homogen orientierte nematiche Schichten mit einem Magnetfeld (Abb. 6) und beobachtet die Änderung der optischen Eigenschaften^[49]. Nach Abschalten des Magnetfelds stellt sich die ursprüngliche homogene Orientierung wieder ein. Die drei Konstanten der Grunddeformationen lassen sich nach diesem Verfahren verhältnismäßig einfach bestimmen, doch nur für 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol liegen Absolutbestimmungen der drei Konstanten vor^[50–52]. Sie sind stark temperaturabhängig; ihr Größenverhältnis bleibt aber konstant^[52]. Die berechneten Deformationsenergien sind gering, selbst bei erheblichen Deformationen.

Betrachten wir als Beispiel eine nematiche Schicht von 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol, bei der eine erzwungene Verdrillung vorliegt. Mit $K_d = 3,7 \cdot 10^{-7}$ dyn bei 125°C ^[52] und für eine Ganghöhe von 1 cm ($\varphi' = 2\pi$) beträgt die Deformationsenergie nur $0,7 \cdot 10^{-5}$ erg·cm⁻³.

[49] V. Fréedericksz u. V. Zolina, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. Abt. A 79, 255 (1931).

[50] Fréedericksz u. V. Zwetkoff, Physik. Z. Sowjetunion 6, 490 (1934).

[51] V. Zwetkoff, Acta physicochim. URSS 6, 865 (1937).

[52] A. Saupe, Z. Naturforsch. 15a, 815 (1960).

Für eine Ganghöhe von 1 μm, also bei einer Verdrillung, die größenordnungsmäßig der spontanen Verdrillung vieler cholesterinischer Flüssigkeiten entspricht, steigt sie auf 730 erg·cm⁻³; das sind 0,004 cal·mol⁻¹.

Es ist interessant, diese Deformationsenergie mit der Energie zu vergleichen, die durch spontane Parallelorientierung der Längsachsen frei wird. Man kann ausgehend von der im Abschnitt I.3 beschriebenen Theorie abschätzen, daß diese Energie für 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol bei derselben Temperatur etwa 300 cal·mol⁻¹ beträgt, also nahezu 10^5 -mal größer ist. Der Vergleich läßt vermuten, daß zur molekularstatistischen Behandlung cholesterinischer Flüssigkeiten die Parallelorientierung der Moleküllängsachsen in guter Näherung ohne Berücksichtigung der Verdrillung behandelt werden kann und daß sich cholesterinische Flüssigkeiten diesbezüglich ebenso verhalten wie normale nematische Flüssigkeiten. Außerdem macht ein Vergleich der Energiebeträge verständlich, daß bei optisch aktiven Molekülen stets eine verdrillte Struktur begünstigt sein kann und daß normale nematische Flüssigkeiten durch eine Beimischung optisch aktiver Substanzen ebenfalls cholesterinischen Charakter annehmen, denn hierzu sind nur geringfügige Änderungen in der zwischenmolekularen Wechselwirkung notwendig.

3. Ordnungsgrad und molekularstatistische Behandlung des nematischen Zustands

Der Ordnungsgrad $S = (1/2) \langle 3 \cos^2 \Theta - 1 \rangle$, der die mittlere Schwankung der Orientierung der Moleküllängsachsen kennzeichnet, kann nach verschiedenen Methoden experimentell bestimmt werden. Man kann dazu von den Hauptbrechungsindizes oder den diamagnetischen Hauptsuszeptibilitäten ausgehen^[51, 53 bis 55]. Andere Möglichkeiten sind die Verwendung des IR- oder UV-Dichroismus^[30, 54, 55], der Kernresonanzspektren^[56–58] oder der Röntgenstreuung^[32]. Eine Gegenüberstellung und kritische Betrachtung der nach verschiedenen Methoden bestimmten S-Werte für 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol^[55] zeigt, daß die Resultate innerhalb der Fehlgrenzen übereinstimmen. Nematische Flüssigkeiten haben also einen gut definierten, experimentell bestimmmbaren Ordnungsgrad.

Zur molekularstatistischen Behandlung des nematischen Zustands liegt es nahe, wie Born^[59] schon 1916 versucht hatte, als einfachste Näherung eine Fernordnungstheorie analog zur Weissschen Theorie des Ferro-

[53] P. Chatelain, Bull. Soc. franc. Minéralog. Cristallogr. 78, 262 (1955).

[54] W. Maier u. K. Markau, Z. physik. Chem. N.F. 28, 190 (1961).

[55] A. Saupe u. W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 816 (1961).

[56] H. Lippmann, Ann. Physik (7) 2, 287 (1958).

[57] K. H. Weber, Discuss. Faraday Soc. 25, 74 (1958); Ann. Physik (7) 3, 1 (1959).

[58] J. D. Rowell, W. D. Phillips, L. R. Melby u. M. Panar, J. chem. Physics 43, 3442 (1965).

[59] M. Born, Sber. königl. preuß. Akad. Wiss. 1916, 614.

magnetismus anzuwenden. Man betrachtet dabei nur die Rotationsfreiheitsgrade der Moleküle und nimmt an, daß die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, soweit sie die Orientierung eines einzelnen Moleküls betreffen, durch ein inneres Feld ersetzt werden können. D.h. jedem Molekül wird eine potentielle Energie $D = f(S, V, \Theta)$ zugeordnet, welche im betrachteten Fall von der momentanen Winkellage seiner Längsachse Θ , vom Ordnungsgrad S und vom Molvolumen V abhängt. In diesem Ansatz steckt die weitere Vernachlässigung, daß die Anisotropie der Moleküle senkrecht zur Moleküllängsachse vernachlässigt werden kann. Die Anwendung der Boltzmann-Statistik

$$S = \frac{3}{2} \cdot \frac{\int_0^{\pi/2} \exp(-D/kT) \cdot \cos^2 \Theta \cdot \sin \Theta \, d\Theta}{\int_0^{\pi/2} \exp(-D/kT) \sin \Theta \, d\Theta} - \frac{1}{2} \quad (2a)$$

ergibt dann Gl. (2a). Hierdurch ist S als Funktion der Temperatur und des Molvolumens gegeben, sobald der Ausdruck für D explizit bekannt ist.

Geht man zur Bestimmung von D davon aus, daß die nematische Ordnung vorwiegend durch Dispersions-

$$D = -\frac{1}{2} \frac{A}{V^2} S (3\cos^2 \Theta - 1) \quad (2b)$$

kräfte erzeugt wird, so erhält man unter Beschränkung auf den reinen Dipol-Dipol-Anteil^[60] Gl. (2b). A ist hierbei eine vorläufig noch unbekannte Größe.

Es ist hier nicht möglich, die vielen Vernachlässigungen, die in der statistischen Methode und im Ansatz für D liegen, aufzuzählen. Der Vergleich berechneter Daten mit experimentellen, insbesondere der Vergleich der S -Werte, bringt nachträglich eine gewisse Rechtfertigung dafür und zeigt, daß eine qualitativ befriedigende Beschreibung des nematischen Zustandes erreicht wird.

Die substanzcharakteristische Größe A kann bei bekanntem Molvolumen der nematischen und der isotropen Flüssigkeit am Klärpunkt aus der Klärpunktstemperatur berechnet werden, wobei man voraussetzen muß, daß sich die Molekülstruktur bei der Phasenumwandlung nicht ändert. Nach den bisher vorliegenden empirischen Daten^[60] gilt wegen der relativ kleinen Volumenänderung am Klärpunkt näherungsweise immer Gl. (2c). Hierbei sind T_K die Klärpunktstemperatur und $V_{n,K}$ das Molvolumen der nematischen Phase am Klärpunkt.

Es ist zweckmäßig, eine reduzierte Temperatur τ einzuführen, wobei V_n das Molvolumen der nematischen Phase bei der absoluten Temperatur T bezeichnet.

$$\tau = T V_n^2 / T_K V_{n,K}^2 \quad (2c)$$

Trägt man nämlich S als Funktion von τ auf, so erhält man wegen Gl. (2c) eine allgemein gültige Kurve.

Abbildung 7 zeigt für verschiedene nematische Flüssigkeiten die experimentellen S -Werte, aufgetragen über

[60] W. Maier u. A. Saupe, Z. Naturforsch. 13a, 564 (1958); 14a, 882 (1959); 15a, 287 (1960).

$T_{\text{red}} = 100 T/T_K$ anstatt über τ , was für einen qualitativen Vergleich sicher zulässig ist. Die eingezeichnete Kurve ist für 2,4-Nonadiensäure berechnet worden. Für diese Substanz sowie für die nicht eingetragene 2,4-Undecadiensäure^[54] ist die Übereinstimmung nahezu vollkommen. Für die ebenfalls nicht eingetragene 2,4-Decadiensäure^[54] dagegen liegen die experimentellen S -Werte höher wie auch für die meisten anderen Substanzen. Eine Ausnahme ist 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol, das niedrigere S -Werte aufweist. Insgesamt kann man die Übereinstimmung mit der Theorie als befriedigend ansehen. Bemerkenswert ist aber, daß die beiden ihrer Struktur nach nur wenig verschiedenen Substanzen 4,4'-Bis(methoxy)- und 4,4'-Bis(äthoxy)azoxybenzol doch erhebliche Unterschiede in den S -Werten aufweisen (Abb. 7). Zwei weitere IR-spektroskopisch untersuchte höhere Homologe^[30], 4,4'-Bis(hexyloxy)- und 4,4'-Bis(heptyloxy)azoxybenzol, haben etwa gleiche S -Werte wie 4,4'-Bis(äthoxy)azoxybenzol.

In Anbetracht der nur grob summarischen Erfassung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen und der sehr einfachen statistischen Näherung ist die Übereinstimmung mit der Theorie insgesamt gesehen gut. (Es sei in diesem Zusammenhang noch auf einige weitere Anwendungen verwiesen^[52, 61-64].) Eine quantitativ richtige Erfassung des nematischen Zustands ist mit dieser Theorie aber nicht möglich.

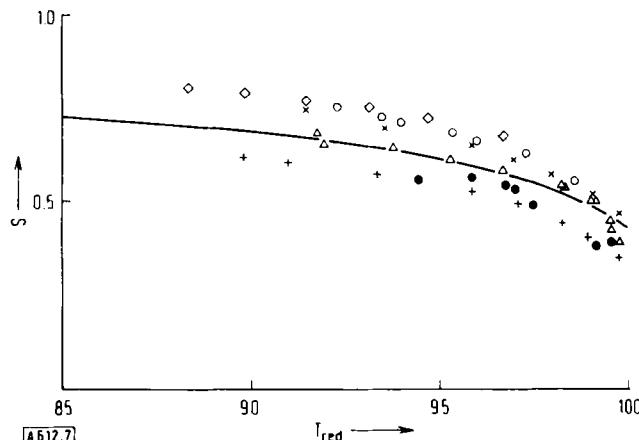


Abb. 7. S-Werte nematischer Flüssigkeiten.

2,4-Nonadienoic acid (Klärpunkt 53 °C): Δ aus IR-Daten [54], ausgezogene Kurve Theorie [54, 60];

4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzene (Klärpunkt 136 °C): \bullet aus NMR-Daten [58], $+$ aus Brechungsindizes [*];

4,4'-Bis(äthoxy)azoxybenzene (Klärpunkt 168 °C): \circ aus NMR-Daten [58], \times aus Brechungsindizes [*];

4-n-Hexyloxybenzoic acid (Klärpunkt 154 °C): \diamond aus NMR-Daten [58].

[61] P. Chatelain u. M. Germain, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 259, 127 (1964).

[62] P. D. Edmonds u. D. A. Orr, Molecular Crystals 1, 135 (1966).

[*] Die S-Werte wurden aus den Brechungsindizes nach der in [55] beschriebenen Methode neu berechnet mit experimentellen Daten von Chatelain und Germain [61]. Die Kristalle wurden zur Berechnung des inneren Feldes als optisch einachsig behandelt, d.h. die beiden etwas verschiedenen kleineren Brechungsindizes wurden durch den Mittelwert \bar{n} ersetzt:

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{1}{2} \left(\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} + \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} \right).$$

Außerdem wurde angenommen, daß die Anordnung der Moleküle im Kristall idealer nematischer Ordnung entspricht (d.h. $S=1$ im Kristall).

4. Dielektrische Eigenschaften nematischer Flüssigkeiten

Das Verhalten kristalliner Flüssigkeiten in elektrischen Feldern war Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen; man versprach sich davon Aufklärung über wesentliche Strukturfragen^[14-17,65-71].

Wie schon erwähnt wurde, lassen sich nematische Flüssigkeiten in dicken Schichten ($> 0,1$ mm) leicht durch Magnetfelder homogen orientieren. An derartigen homogen orientierten Proben können die beiden Hauptdielektrizitätskonstanten, ϵ_1 parallel zur optischen Achse und ϵ_2 senkrecht dazu, gemessen werden; die ersten genauen Messungen gelangen 1954 *Maier, Barth und Wiehl*^[65]. In neuerer Zeit sind weitere experimentelle Untersuchungen an nematischen und einigen smektischen Flüssigkeiten im Radiofrequenz-^[66] und Mikrowellengebiet durchgeführt worden^[67-69]. In der smektischen Phase konnten Messungen an partiell orientierten Schichten vorgenommen werden, die durch Abkühlung isotroper oder nematischer Schichten im Magnetfeld erhalten wurden^[66,67].

Eine theoretische Untersuchung von *Maier und Meier*^[70] befaßt sich mit der Abhängigkeit der statischen ϵ_1 - und ϵ_2 -Werte vom Ordnungsgrad der nematischen Flüssigkeit und von den molekularen Eigenschaften (z. B. von der Größe und Orientierung des permanenten elektrischen Dipolmoments im Molekül und von der Polarisierbarkeits-Anisotropie). Anwendungen auf nematisch flüssige 4,4'-Bis(alkoxy)azoxybenzole und 4,4'-Bis(alkoxy)azobenzole ergeben, daß die dielektrische Anisotropie der nematischen Phase und die Werte von ϵ_1 und ϵ_2 als Folge der durch den Ordnungsgrad S beschriebenen mittleren Orientierung verstanden werden können^[70]. Bei einer Meßfrequenz von 100 kHz tritt bei der Umwandlung der isotropen in die nematische Phase keine wesentliche Änderung des mittleren Beitrags der Orientierungspolarisation ein, aus dem auf eine spezifische und stark ausgeprägte Dipolassoziation in der nematischen Phase geschlossen werden könnte. Eine offensichtliche Schlußfolgerung daraus ist, daß keine ferroelektrische oder antiferroelektrische Nahordnung in diesen Flüssigkeiten vorhanden ist.

Bei allen untersuchten Substanzen weisen ϵ_1 und ϵ_2 eine normale Debye-Relaxation in einem Frequenz-

[63] *H. Arnold*, *Z. Chem.* 4, 211 (1964).

[64] *A. Saupe*, Dissertation, Universität Freiburg, 1958; *Z. Naturforsch.* 16a, 810 (1961).

[65] *W. Maier, G. Barth u. H. E. Wiehl*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 58, 674 (1954).

[66] *W. Maier u. G. Meier*, *Z. Naturforsch.* 16a, 470, 1200 (1961); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 556 (1961).

[67] *E. F. Carr*, *J. chem. Physics* 26, 420 (1957); 30, 600 (1959); 32, 620 (1960); 37, 104 (1962).

[68] *E. F. Carr*, *J. chem. Physics* 38, 1536 (1963); 39, 1979 (1963); 42, 738 (1965); 43, 3905 (1965); *Advances Chem. Ser.* 63, 76 (1967).

[69] *A. Axmann*, *Z. Naturforsch.* 21a, 290, 618 (1966).

[70] *W. Maier u. G. Meier*, *Z. Naturforsch.* 16a, 262 (1961).

[71] *G. Meier u. A. Saupe*, *Molecular Crystals* 1, 515 (1966).

gebiet um 10¹⁰ Hz auf. In demselben Frequenzgebiet wird auch eine Debye-Relaxation der isotrop flüssigen Phasen gefunden. Die Messungen im Radiofrequenzgebiet an 4,4'-Bis(n-alkoxy)azoxybenzol-Derivaten^[66] führten aber zur Entdeckung eines zusätzlichen Relaxationsgebietes, das nur in den kristallinflüssigen Phasen, und zwar bei ϵ_1 auftritt, während ϵ_2 zwischen 100 kHz und 4 MHz keinerlei Dispersion aufweist.

Die niederfrequente Relaxation wird dem Dipolmoment der Azoxygruppe, genauer der parallel zur Moleküllängsachse liegenden Komponente des Dipolmoments, zugeordnet. Diese Komponente kann sich in Richtung der optischen Achse nur durch Drehung des Moleküls um eine Querachse einstellen. Dabei ist eine Potentialschwelle zu überwinden, welche mit der Parallelorientierung in den kristallinflüssigen Phasen verknüpft ist. Es ist daher verständlich, daß die zugehörige Relaxationszeit größer wird.

Im Gegensatz zu den Azoxyverbindungen konnte bei den Azoverbindungen^[66] keine niederfrequente Relaxation beobachtet werden. Das ist in Übereinstimmung mit der eben erwähnten Deutung, denn die Azogruppe hat kein permanentes Dipolmoment und daher auch keine Dipolmomentkomponente, die sich nur durch Drehung um eine molekulare Querachse einstellen kann.

Theoretische Untersuchungen^[71], die von einem erweiterten Debye-Ansatz ausgehen, zeigen wie die Verzögerung der Relaxation mit der Winkelverteilungsfunktion der Moleküle zusammenhängt. Aus den beobachteten Verlängerungen der ϵ_1 -Relaxationszeiten um einen Faktor 10² bis 10³ kann man schließen, daß die Wahrscheinlichkeit der Senkrecht-Orientierung der Moleküle ($\Theta = 90^\circ$) nur rund 1% bis 0,1% des Wertes bei Gleichverteilung (isotrope Phase) beträgt. Auch die Höhe der Potentialschwelle kann abgeschätzt werden. Dazu sind allerdings genauere Annahmen über die analytische Form der Winkelverteilungsfunktion nötig.

Mit dem Ansatz $f(\Theta) = \sin\Theta \cdot \exp(C \cdot \cos^2\Theta/kT)$ für die Winkelverteilungsfunktion ergibt sich für den Faktor g , um den sich die dielektrische Relaxationszeit durch die nematische Ordnung verlängert, die Gl. (3)^[71].

$$g = \frac{kT}{C} (e^{C/kT} - 1) \approx \frac{kT}{C} e^{C/kT} \quad (3)$$

Für 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol^[71] folgt mit dem experimentellen Wert $g = 100$ bei 121 °C für die Potentialhöhe $C = 5,1$ kcal/mol. (C = Differenz der freien Enthalpie zwischen senkrechter und paralleler Molekülorientierung.) Zu einer anderen Abschätzung dieser Potentialhöhe kann man vom experimentell bestimmten Ordnungsgrad ausgehen. Nach Definition ist

$$S = (3/2) \int_0^{\pi/2} \cos^2\Theta f(\Theta) \cdot d\Theta / \int_0^{\pi/2} f(\Theta) \cdot d\Theta = 1/2$$

Mit $S = 0,56$ bei 121 °C für 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol (aus den diamagnetischen Suszeptibilitäten^[55]) und dem obigen Ansatz für die Winkelverteilungsfunktion folgt $C = 3,2$ kcal/mol. (Die in Abschnitt I.3 beschriebene molekularstatistische Theorie liefert $C = 3,3$ kcal/mol.)

Die beiden experimentellen Abschätzungen weichen voneinander ab, hauptsächlich wohl, weil die Korrela-

tion der Rotationsbewegungen benachbarter Moleküle, die für das dielektrische Relaxationsverhalten wesentlich ist, nicht berücksichtigt wurde. Trotz der Abweichungen bestätigt sich aber, daß die Besonderheiten im dielektrischen Relaxationsverhalten als Folge der Parallelorientierung zu verstehen sind.

Während die dielektrischen Eigenschaften nematischer Flüssigkeiten bei Frequenzen über 100 kHz heute im wesentlichen verständlich erscheinen, ist ihr Verhalten in statischen elektrischen Feldern und in Wechselfeldern sehr niedriger Frequenz noch weitgehend ungeklärt. Die orientierende Wirkung ist – zumindest bei sehr niederfrequenten Wechselfeldern und bei statischen Feldern – nicht durch die dielektrische Anisotropie allein bedingt, wie eigentlich zu erwarten wäre.

Neuere Untersuchungen hierzu sind an makroskopischen Proben^[58, 68] und an dünnen Schichten^[14–16, 72–76] durchgeführt worden.

Carr^[68] hat an makroskopischen Proben die dielektrischen Verluste im Mikrowellengebiet gemessen und damit den Orientierungseinfluß niederfrequenter elektrischer Felder und statischer elektrischer und magnetischer Felder untersucht. Andere Untersuchungen an makroskopischen Proben führten *Rowell*, *Phillips*,

Melby und *Panar*^[58] durch, wobei das magnetische Kernresonanzspektrum der Probe beobachtet wurde. *Carr*^[68] bemerkte, daß das Orientierungsverhalten bei sehr niederfrequenten oder statischen elektrischen Feldern stark von Verunreinigungen abhängt. Er vermutet deshalb, daß die ebenfalls stark von Verunreinigungen abhängige Leitfähigkeit einen Einfluß hat.

An dünnen Schichten kann die Wirkung elektrischer Felder direkt optisch beobachtet werden^[14, 72–74] (Abb. 8) oder durch Messung des IR-Dichroismus untersucht werden^[76]. Die Polarisierbarkeit dünner nematischer Schichten kann in sehr niederfrequenten elektrischen Feldern außerordentlich groß werden und Hysteresis zeigen^[15, 16, 75]. Die Schichten verhalten sich demnach ähnlich wie ferroelektrische Kristalle.

Dünne nematische Schichten können unter der Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes sehr niedriger Frequenz, das senkrecht zur Schichtebene liegt, ziemlich regelmäßige Muster bilden, wie *Williams*^[14] entdeckt hat. Abbildung 8 zeigt einige Aufnahmen hierzu. *Williams* und *Heilmeyer* vermuten, daß dieses Verhalten dünner Schichten auf ferroelektrische Eigenschaften^[15] hinweist. Vielleicht hängen diese bisher ungeklärten Erscheinungen auch mit Flüssigkeitsströmungen zusammen, die durch statische oder niederfrequente elektrische Wechselfelder in nematischen Flüssigkeiten hervorgerufen werden können. Eine befriedigende Erklärung dieser Strömungen selbst steht aber ebenfalls noch aus.

II. Kristalline Flüssigkeiten als Lösungsmittel für kernmagnetische Resonanzuntersuchungen

1. Einleitung

Kristalline Flüssigkeiten, insbesondere solche vom nematischen Typ, können nahezu ebenso gute Lösungseigenschaften wie isotrope Flüssigkeiten aufweisen. Die Löslichkeit hängt aber in anderer Weise von den Eigenschaften des gelösten Stoffes ab. Unterschiede der Molekülgestalt oder der Polarisierbarkeits-Anisotropie können sich stärker auswirken.

Eine differenziertere Abhängigkeit der Löslichkeit von den molekularen Eigenschaften ist bei chromatographischen Trennverfahren von Interesse. Gaschromatographische Untersuchungen an disubstituierten Benzolen haben tatsächlich bestätigt^[77, 78], daß kristalline Flüssigkeiten eine bemerkenswerte Trennfähigkeit haben. Mit kristallinflüssigen 4,4'-Bis(alkoxy)azoxybenzol-Derivaten als Trennflüssigkeit können z. B. *m*- und *p*-Xylol vollständig getrennt werden.

In kristallinflüssigen Lösungen gelöste Moleküle erfahren in der anisotropen Umgebung ebenfalls eine gewisse Vorzugsorientierung. Es liegt daher nahe, nematische Flüssigkeiten, die sich leicht durch ein Magnetfeld oder in dünnen Schichten durch Randwirkung einheitlich orientieren lassen, als Lösungsmittel zu Experimenten mit orientierten Molekülen,

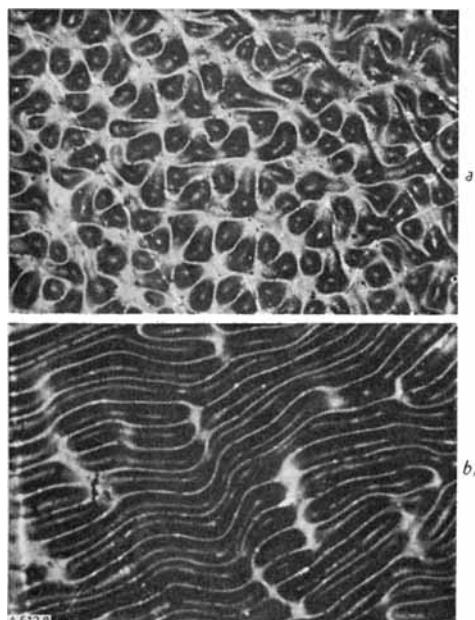


Abb. 8. Nematic-kristallinflüssige Schichten im elektrischen Feld. Schichtdicke etwa 50 μm . Aufnahmen mit linearpolarisiertem Licht in 100- bis 150-facher Vergrößerung nach *Kassubeck* [74].

(a) 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol bei 120 °C im Gleichfeld (1,6 kV/cm). Das „Blumenmuster“ ist gelegentlich kurz nach Anlegen des Feldes beobachtbar; später bildet sich ein verschlungenes Streifenmuster.

(b) 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol bei 120 °C im Wechselfeld (30 Hz, 1,6 kV/cm). Gewöhnliches Streifenmuster, typisch für nematisch-flüssige 4,4'-Bis(alkoxy)azoxybenzol-Derivate in niederfrequenten Wechselfeldern.

[72] *G. Elliot u. J. G. Gibson*, *Nature (London)* 205, 995 (1964).
 [73] *A. P. Kapustin u. L. C. Larionova*, *Kristallografija* 9, 297 (1964).

[74] *P. Kassubeck*, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1966.

[75] *A. P. Kapustin u. L. K. Vistin*, *Sov. Physics Crystallogr. (engl. Übers.)* 10, 95 (1965).

[76] *V. D. Neff, L. W. Gulrich u. G. H. Brown*, *Molecular Crystals* 1, 225 (1966).

[77] *H. Kelker*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 698 (1963); *Z. analyt. Chem.* 198, 254 (1963); Vortrag bei der Liquid Crystal Conference, Kent, Ohio (USA) (1965).

[78] *M. J. S. Dewar u. J. P. Schroeder*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5235 (1964).

insbesondere zu spektroskopischen Untersuchungen, zu verwenden.

An reinen nematischen Flüssigkeiten sind IR- und UV-Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht^[30, 54, 76, 79-81] sowie Raman-Messungen^[82] mit folgenden Ergebnissen durchgeführt worden: Die Schwingungsspektren der Moleküle in den kristallinflüssigen Phasen unterscheiden sich praktisch nicht von den Spektren der isotropflüssigen Phase. Auch bei den im Sichtbaren und nahen UV gelegenen Elektronenübergängen gibt es keine auffälligen Frequenzverschiebungen oder Intensitätsänderungen. Man erhält also keine Hinweise auf spezifische Assoziationen der Moleküle in den kristallinflüssigen Phasen oder auf eine Änderung der Molekülstruktur. Aus dem in einigen Frequenzbereichen stark ausgeprägten Dichroismus wurde der Ordungsgrad nematischer und smektischer Phasen berechnet^[30, 54, 55, 76]. Außerdem kann man die Polarisation der Übergänge bestimmen, deren Zuordnung dadurch erleichtert wird. Als Lösungsmittel für IR- oder UV-Absorptionsmessungen sind kristalline Flüssigkeiten aber noch nicht verwendet worden. Wegen ihrer starken Eigenabsorption dürften sie allerdings auch nur von beschränktem Nutzen sein.

Ziemlich vielseitig anwendbar sind nematisch-kristalline Flüssigkeiten als Lösungsmittel für magnetische Kernresonanz-^[80] und Elektronenspinresonanz-Untersuchungen^[81]. Es sei hierzu noch besonders auf zusammenfassende Darstellungen^[83, 84] und auf wichtige theoretische Arbeiten hingewiesen^[84-86]. Die anisotropen Anteile der Spinwechselwirkungen sind in solchen Lösungen gut zu beobachten und verändern die magnetischen Resonanzspektren gegenüber den normalen Lösungsspektren meist recht auffällig. Bei Deuteronen-Resonanzen werden die Quadrupolwechselwirkungen zwischen Kern und Elektronenhülle, bei Fluor- und Protonen-Resonanzen die direkten magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Kernen zu den dominierenden Termen, während diese Wechselwirkungen in isotropen Lösungen gar keinen Einfluß auf Lage und Intensität der Resonanzlinien haben. Bei ESR-Spektren an Radikalen sind die Unterschiede zwischen den Spektren der isotropen und der nematisch-flüssigen Lösungen nicht so einschneidend. Immerhin ändert sich beispielsweise die Aufspaltung im 9-Linien-Spektrum des Tetracyanäthylen-Anions am Umwandlungspunkt von 1,58 Gauß in isotrop-flüssigem 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol^[87] zu 0,94 Gauß in nematisch-flüssigem 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol^[87]. Bei Biradikalen kann eine Verdopplung der Resonanzlinien-Anzahl eintreten^[88].

- [79] W. Maier u. G. Englert, Z. physik. Chem. N.F. 19, 168 (1959).
- [80] W. Maier u. A. Saupe, Z. physik. Chem. N.F. 6, 327 (1956).
- [81] A. Saupe, Z. Naturforsch. 18a, 336 (1963).
- [82] K. Koller, K. Lorenzen u. G. M. Schwab, Z. physik. Chem. N.F. 44, 101 (1965).
- [83] G. R. Luckhurst, Österr. Chem.-Ztg. 68, 113 (1967).
- [84] A. D. Buckingham u. K. A. McLauchlan in J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: Progress in NMR Spectroscopy, Bd. 2; Pergamon Press, Oxford, New York 1967.
- [85] A. Saupe, Z. Naturforsch. 19a, 161 (1964).
- [86] L. C. Snyder, J. chem. Physics 43, 4041 (1965).
- [87] A. Carrington u. G. R. Luckhurst, Molecular Physics 8, 401 (1964).
- [88] H. R. Falle, G. R. Luckhurst, H. Lemaire, Y. Marechal, A. Rassat u. P. Rey, Molecular Physics 11, 49 (1966).

2. Protonen- und Fluor-Resonanzspektren in nematischen Lösungen

Magnetische Resonanzspektren von Kernen mit dem Spin 1/2, wie ¹H und ¹⁹F, werden durch die Wechselwirkungen der magnetischen Dipolmomente der Kerne mit dem außen angelegten Magnetfeld und durch die magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Kerne untereinander bestimmt. In isotropen Flüssigkeiten und Lösungen werden bei hoher Beweglichkeit der Moleküle die Wechselwirkungen verringert. Der Spin-Hamiltonoperator, der die Frequenzen und die Intensitäten der Übergänge bestimmt, hat deshalb die in Gl. (4) wiedergegebene Form

$$H_1 = - \frac{hH_0}{2\pi} \sum_p \gamma_p (1 - \sigma_p) I_{zp} + h \sum_{p > q} J_{pq} I_p I_q \quad (4)$$

H_0 bezeichnet das außen angelegte Magnetfeld, das in z-Richtung angenommen wird; I_p und I_q sind die vektoriellen Spinoperatoren der Kerne p und q ; I_{zp} ist die z-Komponente des Spinoperators und γ_p das gyromagnetische Verhältnis von p ; der Betrag der z-Komponente des Dipolmomentes ist also gegeben durch $h\gamma_p/4\pi$.

Das lokale Magnetfeld der Kerne $H_0(1 - \sigma_p)$ unterscheidet sich vom außen angelegten Magnetfeld wegen der Abschirmung durch die Elektronenhülle. Die Abschirmungskonstante σ_p ist für diamagnetische Moleküle eine kleine positive Zahl ($\sigma_p \approx 3 \cdot 10^{-5}$ für Protonen), die von der Orientierung zum Magnetfeld abhängt. Die in isotropen Flüssigkeiten gemessene Abschirmungskonstante steht für den über alle Orientierungen gebildeten Mittelwert. Sie ist gleich einem Drittel der Spur des Abschirmungstensors.

Für die magnetischen Resonanzfrequenzen gilt Gl. (5), vorausgesetzt, daß die zweite Summe in (4), welche die magnetischen Kopplungen der Kerne miteinander enthält, vernachlässigt werden kann.

$$\nu_p = \frac{H_0}{2\pi} (1 - \sigma_p) \gamma_p \quad (5)$$

σ_p hängt von der Art der chemischen Bindung ab; dementsprechend treten bei den Resonanzfrequenzen „chemische Verschiebungen“ auf. Die Kopplungen führen aber im allgemeinen zu weiteren Aufspaltungen, so daß bei der Analyse der Spektren neben den chemischen Verschiebungen auch die an den Aufspaltungen beteiligten Kopplungskonstanten J_{pq} bestimmt werden können. Beide sind wertvolle Informationen zur Strukturbestimmung.

Die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Kernen hängen in noch stärkerem Maße als die chemischen Verschiebungen von der Orientierung des Moleküls ab. Man unterscheidet direkte und indirekte (oder elektronengekoppelte) Wechselwirkungen. Wir können uns die direkten Wechselwirkungen durch Be trachtung der lokalen Magnetfelder veranschaulichen. Ein Kern p mit dem Spin 1/2 im Abstand r_{pq} ändert die Feldstärke bei q um die Komponente seines magnetischen Dipolfeldes in H_0 -Richtung:

$$\Delta H_{loc} = \gamma_p \frac{h}{4\pi} \left(\frac{3\cos^2(\theta)_{pq} - 1}{r_{pq}^3} \right) \quad (6)$$

In (6) gilt das positive Vorzeichen für parallele, das negative für antiparallele Orientierung des Spins p zu H_0 ; Θ_{pq} bezeichnet den Winkel zwischen r_{pq} und H_0 . (Es wird vorausgesetzt, daß H_0 groß gegen die Dipolfelder benachbarter Kerne ist. Deshalb können die Komponenten senkrecht zu H_0 vernachlässigt werden.)

Sieht man von der indirekten Wechselwirkung ab, so sollte gemäß dem mittleren lokalen Feld die vorher einfache Resonanzlinie von q in zwei Linien bei $\nu_q \pm B_{pq}^{\text{dir}}$ aufspalten, wobei B_{pq}^{dir} der in Gl. (7) definierte Mittelwert ist.

$$B_{pq}^{\text{dir}} = -\frac{\hbar \gamma_p \gamma_q}{4\pi^2} \frac{1}{2} \left\langle \frac{3\cos^2\Theta_{pq}-1}{r_{pq}^3} \right\rangle \quad (7)$$

Diese Berechnung der Aufspaltungs frequenz setzt $\nu_p - \nu_q \gg B_{pq}^{\text{dir}}$ voraus. Sie ist daher im allgemeinen nur für qualitative Betrachtungen nützlich.

In isotropen Flüssigkeiten verschwindet B_{pq}^{dir} und damit die direkte Wechselwirkung, weil der Ordnungsgrad der Kernverbindungssachse, $S_{pq} = \langle 3\cos^2\Theta_{pq}-1 \rangle / 2$, Null ist. Die „skalaren“ Kopplungskonstanten J_{pq} sind die Mittelwerte der indirekten Wechselwirkungen, welche sich vorwiegend entlang der chemischen Bindungen ausbreiten und über die magnetischen Kopplungen zwischen Kern und Elektronen vermittelt werden. „Skalare“ Kopplungskonstanten treten meist nur zwischen Kernen auf, die nur durch wenige Bindungen getrennt sind. Für ^1H , ^1H -, ^1H , ^{19}F - und ^{19}F , ^{19}F -Kopplungen in organischen Molekülen sind sie kleiner als 30 Hz.

Bei orientierten Molekülen erweitert sich der Spin-Hamiltonoperator wegen der zusätzlichen Kopplungen zu $H = H_1 + H_2$. Der erste Summand hat die in Gl. (4) angegebene Form, nur die Abschirmungskonstanten haben sich geändert; für H_2 gilt Gl. (8).

$$H_2 = \hbar \sum_{\substack{p, q \\ p > q}} B_{pq} (3I_{zp}I_{zq} - I_pI_q) \quad (8)$$

Die „anisotrope“ Kopplungskonstante B_{pq} setzt sich additiv aus einem indirekten Anteil B_{pq}^{indir} und dem direkten Anteil B_{pq}^{dir} , für den Gl. (7) gilt, zusammen.

In festen Kristallen ist die mittlere direkte Wechselwirkung zwischen den Kernen benachbarter Moleküle nicht zu vernachlässigen. Im Endeffekt koppeln daher die Kerne im gesamten Kristall magnetisch miteinander. Das resultierende magnetische Kernresonanzspektrum besteht aus einem viele Kilohertz breiten Absorptionssignal oft ohne jede Struktur, dem dann auch keine Kopplungskonstanten entnommen werden können.

In nematischen Flüssigkeiten gibt es keine feste räumliche Ordnung. Die Moleküle können ebenso rasch wie in den normalen isotropen Flüssigkeiten diffundieren. Für zwischenmolekulare Wechselwirkungen verringert sich daher B_{pq} wegen seiner Abstands- und Winkelabhängigkeit auf einen praktisch verschwindenden Wert. Für innermolekulare Wechselwirkungen wird B_{pq} aber wegen der Teilorientierung der Moleküle auf einen nicht verschwindenden Mittelwert reduziert.

Bei dieser Mittelwertsbildung ist es wesentlich, daß die Moleküle trotz der Teilorientierung noch eine hohe Rotationsbeweglichkeit haben und daß die nematische Lösung durch das Magnetfeld einheitlich orientiert wird. Es ist nämlich nur dann sinnvoll, mit den Mittelwerten im Hamiltonoperator zu rechnen, wenn sich diese schon bei einer Mittelung über einen kurzen Zeitraum einstellen, unabhängig von der Ausgangslage des betrachteten Moleküls. Im vorliegenden Fall müssen die zugehörigen Korrelationszeiten also kürzer als 10^{-6} sec sein [89].

Die Protonenresonanzspektren in Abb. 9 zeigen am Beispiel von Benzol, wie stark sich die in nematischen Lösungen erreichbare Orientierung auf die Spektren auswirkt. Die beiden Spektren sind mit nicht rotierender Probe aufgenommen worden.

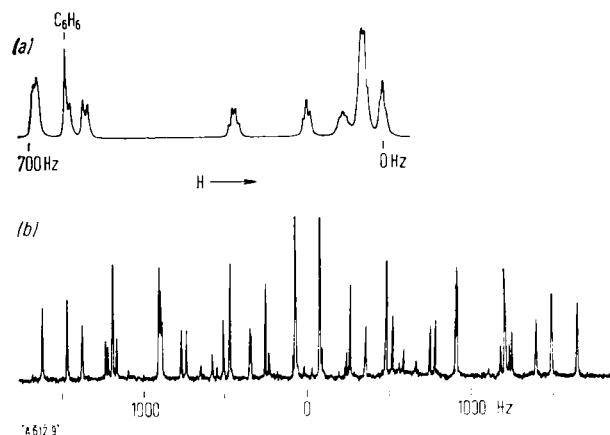


Abb. 9. Protonenresonanzspektren bei 100 MHz von Benzol in einer Mischung von 60% 4-Heptyloxy-4'-äthoxy-azobenzol und 40% 4-Hexyloxy-4'-äthoxy-azobenzol als Lösungsmittel. (a) isotropflüssige Lösung, 120 °C; (b) nematische Lösung, 50 °C.

Das Spektrum der isotropflüssigen Lösung oberhalb der Klärpunktstemperatur ist ein normales Lösungsspektrum, in dem von Benzol nur eine scharfe Resonanzlinie zu beobachten ist. Die Gesamtaufspaltung von rund 700 Hz ist im wesentlichen durch die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen aliphatischen und aromatischen Protonen bedingt. Die Kopplungen verursachen in den Spektren der Lösungsmittelmoleküle nur geringe, aber zahlreiche Aufspaltungen, so daß keine wirklich scharfen Einzellinien mehr beobachtet werden.

Das Spektrum der nematischen Lösung zeigt nur Benzollinien; von den 76 symmetrieerlaubten Übergängen [90] sind über 50 zu erkennen. Die Gesamtaufspaltung beträgt über 3000 Hz. Sie wird durch die direkten Kopplungen verursacht. Für das abgebildete Spektrum gilt $B_{12} = 435,7$ Hz, $B_{13} = 82,3$ Hz, $B_{14} = 54,5$ Hz und Ordnungsgrad Hauptsymmetrieachse $S = -0,11$.

Zur Beobachtung der magnetischen Kernresonanz in nematischen Lösungen kann die gleiche Meßtechnik wie für isotrope Lösungen verwendet werden. Die homogene Orientierung der Probe wird durch das konstante Magnetfeld (H_0)

[89] A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, Oxford 1961.

[90] A. Saupe, Proc. XIII Colloque Ampère 320 (1964); Z. Naturforsch. 20a, 572 (1965).

erzeugt, welches sonst ausschließlich zur Zeeman-Aufspaltung der Spinniveaus dient. Allerdings darf die Probe nicht zum Ausgleich von Feldinhomogenitäten um eine Achse senkrecht zu H_0 rotieren, weil dabei die Ausrichtung der Moleküle zerstört wird. Bei Protonen- und Fluorresonanzen wirken sich daher in nematischen Lösungen die unvermeidlichen Feldinhomogenitäten wesentlich stärker auf die Linienbreite aus als in isotropen Lösungen. Die Halbwertsbreiten bei Protonen- und Fluorresonanzspektren in nematischen Lösungen liegen bei einigen Hz, so daß also immer noch eine gute Auflösung erreicht wird, aber das Signal-Rauschverhältnis verschlechtert sich wegen der größeren Linienbreite.

Die Resonanzfrequenzen in der nematischen Lösung sind bei starker Aufspaltung empfindlich von der Temperatur und der Lösungskonzentration abhängig. Für eine einheitlich geringe Linienbreite über das gesamte Spektrum sind deshalb konstante Temperatur und Konzentration im Meßvolumen erforderlich. Die beiden Bedingungen sind nicht leicht zu erfüllen. Mit kommerziellen Geräten kann nur in der Nähe der Zimmertemperatur eine gute Temperaturhomogenität erreicht werden. Für die Spektren in Abb. 9 wurde als Lösungsmittel eine eutektische Mischung mit besonders niedrigem Schmelzpunkt verwendet. Neuerdings sind Mischungen mit noch tieferem Schmelzpunkt gefunden worden [91, 92]. Als nematisches Lösungsmittel für Messungen bei Zimmertemperatur kann eine Mischung von 4'-Äthoxy-4-hexyloxy-azo- oder -azoxybenzol (20 Mol-%) und Terephthalsäurebutyl-(4-äthoxyphenyl)ester verwendet werden [91].

Auch das Protonenresonanzspektrum der nematischen Trägersubstanz sollte aus scharfen Linien bestehen. Neuere Untersuchungen an reinen nematischen Flüssigkeiten [58, 85] ergaben zwar in einigen Fällen, insbesondere bei 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol, Spektren mit differenzierter Feinstruktur; im allgemeinen erhält man aber aufgrund der hohen Protonenzahlen ein breites Signal ohne merkliche Struktur. Nur bei Systemen mit einer kleinen Anzahl wechselwirkender Kerne, bis etwa acht pro Molekül, sind die Protonenresonanzspektren orientierter Moleküle für eine Auflösung in Einzellinien noch einfach genug. Für $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen in nematischen Lösungen sind daher protonenreiche Lösungsmittelmoleküle von Vorteil, da dann die Spektren einfacherer gelöster Moleküle ohne merkliche Störung auf dem breiten Untergrundsignal des Lösungsmittels beobachtet werden können (siehe z. B. Abb. 9 und 10).

Die Struktur der Spektren orientierter Moleküle und die Molekülgeometrie sind stark voneinander abhängig.



Abb. 10. Protonenresonanzspektrum von orientiertem 1,4-Dichlorbenzol und 1,3,5-Trichlorbenzol in nematisch-flüssigem 4,4'-Bis(n-hexyloxy)azoxybenzol (60 MHz, 70 °C). Die nach unten zeigenden Linien sind Seitenbänder im Abstand von 4036 Hz von den Hauptsignalen.

gig. Hierzu zeigt Abbildung 10 die Spektren von 1,3,5-Trichlorbenzol und von 1,4-Dichlorbenzol, die zusammen in derselben Lösung aufgenommen wurden. In isotropen Lösungen besteht das Protonenresonanzspektrum beider Substanzen aus je einer Resonanz-

[91] H. Spiesecke u. J. Bellion-Jourdan, Angew. Chem. 79, 475 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 450 (1967).

[92] D. Demus, Z. Naturforsch. 22a, 285 (1967).

linie, die beide nur geringfügig gegenüber der Benzollinie verschoben sind.

Das symmetrische 3-Linien-Spektrum mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1 (mittlerer Teil in Abb. 10) ist charakteristisch für ein orientiertes 3-Protonen-System, bei dem alle Kopplungskonstanten gleich sind, also für ein 3-Protonen-System mit einer dreizähligen Symmetriearchse. Der Abstand der Linien ist gleich $3 B_{pq}$. Im abgebildeten Spektrum ist $B_{pq} = 149$ Hz. Die drei anisotropen Kopplungskonstanten von 1,4-Dichlorbenzol, $B_{23} = B_{56} = 2240$ Hz, $B_{25} = B_{36} = -131,3$ Hz, $B_{26} = B_{35} = +8,3$ Hz zeigen, daß die vier Protonen des Moleküls auf den Ecken eines Rechtecks mit dem Seitenverhältnis 1:1,72 liegen [93]. Das experimentell bestimmte Abstandsverhältnis weicht damit nur wenig von 1:1,72 wie ab, es für den Fall gelten müßte, daß alle Bindungswinkel 120° und alle CC-Abstände gleich groß sind. Aus den bei Benzol beobachteten Kopplungskonstanten folgt, daß die Protonen auf einem gleichseitigen Sechseck angeordnet sind.

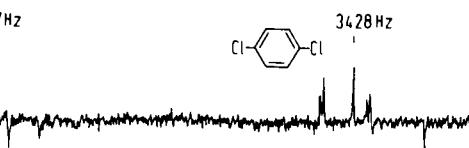
Bei der Herleitung der geometrischen Daten wird vorausgesetzt, daß B_{pq}^{indir} gegenüber B_{pq}^{dir} vernachlässigt werden darf. Man setzt also $B_{pq} = B_{pq}^{\text{dir}}$. Für „starre“ Moleküle gilt unter dieser Voraussetzung Gl. (9).

$$B_{pq} = - \frac{h}{4\pi^2} \gamma_p \gamma_q \frac{S_{pq}}{r_{pq}^3} \quad (9)$$

r_{pq} ist eigentlich ein mittlerer Abstand, der hauptsächlich wegen Nullpunktsschwingungen etwas vom Gleichgewichtsabstand abweicht.

Aus Gl. (9) kann bei bekanntem r_{pq} der Ordnungsgrad S_{pq} berechnet werden. Es ist bisher noch kein anderer Weg bekannt, um S_{pq} zuverlässig zu bestimmen; daher kann (9) nicht direkt zur Ermittlung von Kernabständen verwendet werden. Es ist aber möglich, Bindungswinkel und Abstandsverhältnisse zu bestimmen, denn die verschiedenen S_{pq} -Werte sind voneinander abhängig (s. Gl. (11)).

Ganz allgemein kann die interessierende mittlere Orientierung eines starren Moleküls durch eine Matrix mit maximal fünf, in gewissen Grenzen voneinander unabhängigen Elementen beschrieben werden [85].



Zur Definition der Ordnungsmatrix bezeichnen wir mit ξ , η , ζ die Achsen eines molekülfesten Koordinatensystems und mit Θ_ξ , Θ_η , und Θ_ζ die Winkel dieser Achsen gegen die optische Achse der nematischen Flüssigkeit (Abb. 12). Die Matrixelemente sind durch die in Gl. (10) definierten Mittelwerte gegeben.

$$S_{ij} = (1/2) \langle 3 \cos \Theta_\zeta \cos \Theta_j - \delta_{ij} \rangle; i, j = \xi, \eta, \zeta \quad (10)$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ für } i \neq j; \delta_{ii} = 1$$

[93] A. Saupe, Molecular Crystals 1, 527 (1966).

Die Matrix ist ihrer Definition nach symmetrisch, außerdem gilt $S_{\xi\xi} + S_{\eta\eta} + S_{\zeta\zeta} = 0$. Es bleiben also nur fünf unabhängige Elemente.

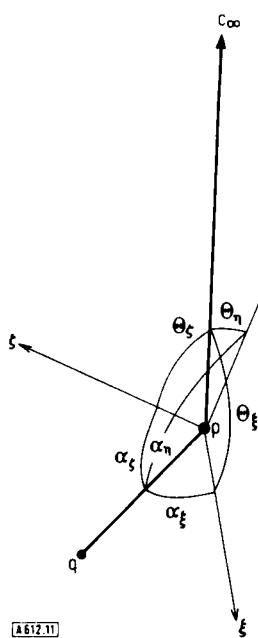


Abb. 11. ξ , η , ζ : Molekülfestes kartesisches Koordinatensystem; Θ_ξ , Θ_η , Θ_ζ : Winkel gegen die raumfeste optische Achse; α_ξ , α_η , α_ζ : Winkel gegen die molekülfeste p,q-Achse.

Bezeichnen wir mit α_ξ , α_η und α_ζ die Winkel zwischen der p,q-Achse und den Koordinatenachsen ξ , η , ζ (Abb. 11), so gilt für den Ordnungsgrad der pq-Achse Gl. (11)

$$S_{pq} = \sum_{i,j} \cos \alpha_i \cos \alpha_j S_{ij} \quad (11)$$

Diese Gleichung enthält implizit den Zusammenhang zwischen den S_{pq} -Werten.

Man kann zur Strukturbestimmung jetzt so vorgehen, daß man nach Gl. (9) mit einer angenommenen Molekülstruktur die S_{pq} -Werte aus den Kopplungskonstanten B_{pq} ermittelt und mit einem Teil dieser Werte, höchstens fünf, die S-Matrix berechnet. Die restlichen S_{pq} können danach nach Gl. (11) ein zweitesmal berechnet werden. Sie dienen durch Vergleich mit den aus B_{pq} bestimmten Werten zur Kontrolle der angenommenen Molekülstruktur.

Bei symmetrischen Molekülen ist das Verfahren verhältnismäßig leicht anzuwenden, denn die S-Matrix kann durch Hauptachsentransformation auf Diagonalform gebracht werden. In 1,4-Dichlorbenzol z. B. sind die Hauptachsen symmetriestimmt (2,3-Achse, 2,6-Achse und Normale zur Molekülebene). Hier gilt nach Gl. (11)

$$S_{25} = (r_{23}^2/r_{25}^2) S_{23} + (r_{26}^2/r_{25}^2) S_{26} \quad (11a)$$

Mit Gl. (9) und wegen $r_{25}^2 = r_{23}^2 + r_{26}^2$ folgt eine Beziehung zwischen dem Abstandsverhältnis r_{23}/r_{26} und den Kopplungskonstanten: $B_{25} (1 + \rho^2)^{5/2} = B_{23} + \rho^5 B_{26}$ ($\rho = r_{23}/r_{26}$).

Am einfachsten sind Moleküle mit einer mindestens dreizähligen Symmetriearchse zu behandeln. Wählen

wir die Symmetriearchse als ζ -Achse, dann hat die S-Matrix Diagonalform, und es gilt $S_{\xi\xi} = S_{\eta\eta} = -S_{\zeta\zeta}/2$. Gl. (11) vereinfacht sich zu (11b).

$$S_{pq} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha_\zeta - 1) S \quad (11b)$$

Alle Achsen in der Molekülebene von Benzol und 1,3,5-Trichlorbenzol haben also den gleichen Ordnungsgrad. Für Benzol folgt bei der angenommenen ebenen Struktur $B_{12}:B_{13}:B_{14} = 1:0,1925:0,1250$. Aus den weiter oben zu Abb. 9 angegebenen Kopplungskonstanten erhält man andererseits $1:0,1912:0,1251$. Die Abweichungen liegen innerhalb der Meßfehlergrenzen. Reelle Abweichungen sind wegen der Schwingungsbewegungen der Protonen zwar sicher vorhanden, konnten aber noch nicht nachgewiesen werden.

Nach den Ergebnissen für Benzol ist die Annahme $B_{pq} = B_{pq}^{\text{dir}}$ für $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungen zulässig; dagegen darf bei $^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}$ -Kopplungen B_{pq}^{indir} nicht vollständig vernachlässigt werden. Messungen am Hexafluorbenzol in nematischen Lösungen zeigen, daß B_{pq}^{indir} mehrere Prozent zu B_{pq} beisteuert [94, 95]. Genaue Strukturdaten können daher aus anisotropen Fluorkopplungen nicht gewonnen werden.

Bei $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungen scheint B_{pq}^{indir} wiederum so klein zu sein, daß man bei Strukturbestimmungen ohne merklichen Fehler mit $B_{pq} = B_{pq}^{\text{dir}}$ rechnen darf. Bei reinen Kohlenwasserstoffen kann damit die Molekülstruktur bis auf die Maßeinheit bestimmt werden, wenn neben den $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - auch die $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten bekannt sind. Die natürliche Häufigkeit von ^{13}C ist zu gering, um in den Spektren, die wie in Abb. 9 und 11 bei einem einzigen Durchgang erhalten werden, Linien von Isotopenmolekülen zu beobachten. Man muß deshalb mit ^{13}C -angereicherten Verbindungen arbeiten. Bei Verwendung von Datenspeichern genügt die natürliche ^{13}C -Häufigkeit [96]. Man gewinnt dadurch ein praktikables Verfahren zu Strukturbestimmungen in einer flüssigen Phase.

Tabelle 2 vergleicht H-C-H-Bindungswinkel von CH_3 -Gruppen, die unter Vernachlässigung von B_{pq}^{indir} aus ^1H -NMR-Messungen in nematischen Lösungen berechnet wurden, mit den Werten aus Mikrowellen Daten. Die Übereinstimmungen sind recht gut, in Anbetracht dessen, daß die Bindungswinkel Mittelwerte sind, daß den beiden Methoden verschiedene Mittelwertsbildung entsprechen und daß die Mikrowellen-Daten an Gasen, die ^1H -NMR-Daten an nematischen Lösungen gewonnen wurden.

In diesem Zusammenhang sind die von Snyder und Meiboom [96] am Tetramethylsilan und Neopantan in nematischen Lösungen erhaltenen Ergebnisse interessant. Diese Moleküle, bei denen man Tetraedersymmetrie annimmt, sollten keine Orientierungseffekte zeigen und nur eine einzige scharfe Resonanzlinie aufweisen; es konnten aber Aufspaltungen bis zu 15 Hz beobachtet werden. Die Moleküle werden demnach in der Lösung deformiert; die Bindungswinkeländerungen betragen bis etwa $6'$ [96].

[94] L. C. Snyder u. E. W. Anderson, J. chem. Physics 47, 3336 (1965).

[95] J. Nehring u. A. Saupe, unveröffentlicht.

[96] L. C. Snyder u. S. Meiboom, J. chem. Physics 44, 4057 (1966).

Tabelle 2. Bindungswinkel von CH_3 -Gruppen, bestimmt in nematisch-kristallinflüssigen Lösungen aus Protonenresonanzspektren [97,98] und in verdünnten Gasen aus Mikrowellenspektren [99–101].

Verbindung	Lösungsmittel	aus $^1\text{H-NMR}$ -Daten HCH	aus Mikrowellen-Daten	
			HCH	DCD
Acetonitril	[a]	$108^\circ 56' \pm 2'$	$109^\circ 16'$	$109^\circ 21'$
	[b]	$109^\circ 2' \pm 2'$		
Methanol	[a]	$110^\circ 3' \pm 8'$	$109^\circ 2' \pm 45'$	
Methyljodid	[b]	$111^\circ 42' \pm 2'$	$111^\circ 25'$	$111^\circ 37'$

[a] p -n-Octyloxy-benzoësäure; [b] 4,4'-Bis(n -hexyloxy)azoxybenzol.

Durch Messungen in nematischen Lösungen können auch die für theoretische Untersuchungen wichtigen Vorzeichen der Kopplungskonstanten J_{pq} bestimmt werden. Die Analyse der Kernresonanzspektren liefert zwar, wie in isotopen Lösungen, nur die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten, denn die Spektren ändern sich nicht, wenn die Vorzeichen aller Kopplungskonstanten geändert werden. Auch die Vorzeichen der S-Werte sind daher zunächst unbestimmt. In manchen Fällen kann man aber von der Molekülstruktur her mit hinreichender Sicherheit Vorzugsorientierungen festlegen. Ausgeprägt langgestreckte Moleküle z. B., die keine Assoziate bilden, werden sich bevorzugt mit der langen Achse parallel zur optischen Achse legen; der S-Wert der Längsachsen ist daher positiv. Bei ebenen Molekülen ist aus ähnlichen Gründen die Parallelorientierung der Ebenen bevorzugt; der S-Wert der Normalen zur Molekülebene wird damit negativ. Nach solchen Überlegungen sind bei fast allen in dieser Arbeit angegebenen S-Werten die Vorzeichen bestimmt worden.

Mit der qualitativen Festlegung der Vorzugsorientierung der Moleküle sind direkt auch die Vorzeichen wenigstens für einige Kopplungskonstanten B_{pq} festgelegt. Man kann dann auch die absoluten Vorzeichen skalarer Kopplungskonstanten J_{pq} bestimmen, soweit die relativen Vorzeichen aus der Analyse des Spektrums bekannt sind.

Eine weitere, sonst experimentell nur schwer oder gar nicht erfaßbare molekulare Eigenschaft, welche insbesondere im Zusammenhang mit Bindungseigenschaften und magnetischer Abschirmung interessiert, ist die Anisotropie der chemischen Verschiebung.

In nematischen Lösungen ändert sich die Abschirmungskonstante gegenüber ihrem Wert in isotropen Lösungen um den in Gl. (12a) angegebenen Betrag.

$$\sigma_p(\text{nem}) - \sigma_p(\text{iso}) = \frac{2}{3} \sum_{i,j} S_{ij} \sigma_{ij} \quad (12a)$$

Mit σ_{ij} wurden hierbei die Komponenten des Abschirmungstensors im molekularen Koordinatensystem bezeichnet. Gl. (12a) vereinfacht sich für Moleküle mit einer mindestens dreizähligen Symmetriechse zu (12b), wenn wir die Symmetriechse wieder als ζ -Achse wählen.

$$\sigma_p(\text{nem}) - \sigma_p(\text{iso}) = \frac{2}{3} S_{\zeta\zeta} (\sigma_{\zeta\zeta} - (\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta})/2) \quad (12b)$$

[97] G. Englert u. A. Saupe, *Molecular Crystals I*, 503 (1966); G. Englert, A. Saupe u. J.-P. Weber, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[98] A. Saupe, G. Englert u. A. Povh, *Advances chem. Ser.* 63, 51 (1967).

[99] L. F. Thomas, E. J. S. Sherrerd u. J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* 51, 619 (1955).

[100] P. Venkateswarlu u. W. Gordy, *J. chem. Physics* 23, 1200 (1955).

[101] S. L. Miller, L. C. Aamodt, G. Dousmanis, C. H. Townes u. S. Kraitschman, *J. chem. Physics* 20, 1112 (1952).

Tabelle 3 zeigt experimentelle Ergebnisse zur Anisotropie der chemischen Verschiebungen bei Protonen und bei Fluor. Dazu wurden die chemischen Verschiebungen oberhalb des Klärpunkts in isotroper Lösung und bei tieferen Temperaturen in nematischer Lösung

Tabelle 3. Experimentelle Ergebnisse zur Anisotropie der chemischen Verschiebungen bei Protonen und Fluor.

Verbindung	S_ζ	$\Delta\sigma(\text{Proton})$ ($\times 10^{-6}$)	$\Delta\sigma(\text{Fluor})$ ($\times 10^{-6}$)	Lit.
Benzol	-0,10	-2,9	-	[90, 102–104]
1,3,5-Trichlorbenzol	-0,17	-4,9	-	[93, 103]
1,3,5-Trifluorbenzol	-0,15	-2,6	+101	[95]
Hexafluorbenzol	-0,26	-	+159	[94]
$\text{N} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	+0,12	-	-	[97]
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	-0,014	+8,1 [a]	-	[97]
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	+0,08	+11,0 [a]	-	[97]
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	+0,18	+13,1 [a]	-	[97]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	+0,28	-	-	[97]

[a] Werte für das Acetylen-Proton.

gemessen. Aus den Differenzen der chemischen Verschiebungen und den Werten des Ordnungsgrads S der nematischen Lösung läßt sich $\Delta\sigma = \sigma_{\zeta\zeta} - (\sigma_{\xi\xi} + \sigma_{\eta\eta})/2$ nach Gl. (12b) berechnen.

Tetramethylsilan wurde in beiden Lösungen als interner Standard verwendet. Man darf annehmen, daß die schwachen Orientierungseffekte, die für das Tetramethylsilan in nematischen Lösungen tatsächlich beobachtet wurden [96], noch keinen merklichen Einfluß auf die Abschirmung der Protonen haben.

Die S-Werte in Tabelle 3 geben eine Vorstellung davon, welcher Ordnungsgrad mit diesen Molekülen erreicht wird. Die Orientierung hängt stark von der Temperatur und der Konzentration ab. Die geringste erreichbare Orientierung in Klärpunktnähe kann bis 30% unter den angegebenen Werten, die höchste Orientierung bei geringen Konzentrationen und tiefen Temperaturen bis 30% darüber liegen. Eine wesentliche Abhängigkeit der Orientierung von nematischen Lösungsmitteln ist bei diesen Molekülen nicht zu erwarten.

Systematische Untersuchungen zum Orientierungsverhalten an chlorsubstituierten Benzolderivaten [93] zeigen, daß deren mittlere Orientierungen von der Art des nematischen Lösungsmittels weitgehend unabhängig sind. Die elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Chlorbenzolen und Lösungsmittel sind für die Orientierung relativ unbedeutend; dagegen scheinen die richtungsabhängigen Anteile der Dispersionwechselwirkungen ausschlaggebend zu sein.

3. Deuteronen-Resonanzen

Während man bei Protonen- und Fluor-Resonanzen, also bei Kernen mit dem Spin 1/2 und daher ohne Quadrupolmoment, in nematischen Lösungen wegen der starken magnetischen Kopplung dieser Kerne

[102] A. Saupe u. G. Englert, *Physic. Rev. Letters* 11, 462 (1963).

[103] G. Englert u. A. Saupe, *Z. Naturforsch.* 19a, 172 (1964).

[104] L. C. Snyder u. E. W. Anderson, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5023 (1964).

untereinander nur relativ kleine Moleküle untersuchen kann, entfällt diese Einschränkung bei magnetischen Deuteronen-Resonanzen weitgehend. Deuteronen haben den Spin 1 und ein Quadrupolmoment; die Kopplung mit anderen Kernen ist meist gar nicht beobachtbar. Die Resonanzspektren sind dann leicht zu analysieren, da sie aus einer Überlagerung von Dubletts bestehen, die den Deuteronen mit verschiedener effektiver Quadrupolwechselwirkung entsprechen.

Der Spin-Hamiltonoperator kann unter Einschluß der Quadrupolwechselwirkungen als Summe von drei Termen geschrieben werden: $H = H_1 + H_2 + H_3$, wobei H_1 und H_2 in den Gleichungen (4) und (8) definiert sind und H_3 in Gl. (13).

$$H_3 = \hbar \sum_p B_{pp} I_{zp}^2 \quad (13)$$

H_3 enthält die Wechselwirkungen zwischen den elektrischen Quadrupolmomenten der Kerne mit der Elektronenhülle und den Nachbarkernen. Es ist ein starkes Magnetfeld vorausgesetzt, d.h. alle Terme, die mit $\sum I_{zp}$ nicht vertauschbar sind, werden vernachlässigt.

Das Spektrum eines Kernes mit dem Spin 1 besteht, wenn die magnetischen Wechselwirkungen mit anderen Kernen zu vernachlässigen sind, aus einem Dublett mit dem Linienabstand $2 B_{pp}$. Für den Kernspin 1 ist B_{pp} durch Gl. (14a) gegeben.

$$B_{pp} = \frac{1}{2h} eQ_p \sum_{i,j} V_{ij}^p S_{ij} \quad (14a)$$

Hierbei ist eQ_p das elektrische Quadrupolmoment, und V_{ij}^p steht für die zweiten Ableitungen des elektrostatischen Potentials V_p , das auf den Kern p einwirkt ($V_{\xi\xi}^p = \frac{\partial^2 V_p}{\partial \xi^2}$, $V_{\xi\eta}^p = \frac{\partial^2 V_p}{\partial \xi \partial \eta}$, ...).

Bei der Auswertung der im folgenden beschriebenen Messungen wurde angenommen, daß der Tensor V_{ij} rotationssymmetrisch um die Bindungssachse der zugehörigen CD-Bindung ist. Legen wir die ζ -Achse in die Bindungsrichtung, dann gilt für das zugehörige 2H Gl. (14b).

$$B_{pp} = \frac{3}{4h} eQ_p V_{\zeta\zeta}^p S_{\zeta\zeta} \quad (14b)$$

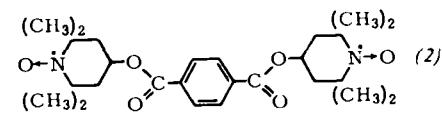
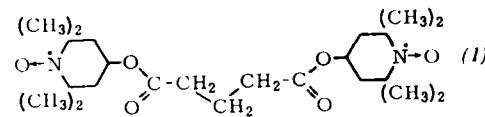
Es sind bisher 2H -NMR-Spektren partielldeuterierter nematisch kristallin-flüssiger 4,4'-Bis(alkoxy)azoxybenzole und Alkoxy-benzoësäuren untersucht worden, in nematischen Lösungen die 2H -NMR-Spektren deuterierter Benzols, Toluols, Naphthalins, Stilbens und der Benzoësäure^[58, 105]. Aus den beobachteten Aufspaltungen konnten S-Werte berechnet werden; die Quadrupolkopplungskonstanten für ideale Orientierung wurden an Kristallpulvern bei tiefen Temperaturen gemessen.

Für deuteriertes Toluol konnte der D-C-D-Winkel der CD_3 -Gruppe bestimmt werden, unter der Annahme, daß die

Quadrupolkopplungen für das aromatische para-ständige Deuteron und die Deuteronen der CD_3 -Gruppe gleich und die Quadrupoltensoren rotationsymmetrisch zu den C-D-Bindungssachsen sind. Es ergab sich ein D-C-D-Winkel von $111,9^\circ$ ^[58].

4. Elektronenspinresonanzen

ESR-Messungen in nematischen Lösungen sind experimentell einfacher durchzuführen als magnetische Kernresonanzuntersuchungen, einmal weil die ESR-Übergänge viel intensiver sind, zum andern, weil wegen der größeren natürlichen Linienbreite keine großen Anforderungen an die Homogenität des Magnetfelds gestellt werden müssen. Das Verfahren ist aber insfern beschränkt als nur solche Radikale untersucht werden können, die auch in kristallinflüssigen Lösungsmitteln hinreichend stabil sind. Bisher ist über Messungen an Diphenylpikrylhydrazyl, am Tetracyanäthylen-Anion^[87], an Coppergers Radikal^[106], am Perinaphthetyl^[107, 108] und an zwei Biradikalen^[88], nämlich Glutar- (1) und Terephthalsäure-bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyloxid-4-yl)ester (2) berichtet worden.



Man kann aus den ESR-Spektren der nematischen Lösungen die anisotropen Kopplungskonstanten zwischen nicht abgesättigtem Elektronenspin und den Kernen ermitteln. Der Spin-Hamiltonoperator hat für Monoradikale in den beiden flüssigen Lösungen die gleiche Form, aber die Werte der Kopplungskonstanten ändern sich. Die wirksamen anisotropen Kopplungsanteile ergeben sich aus den in den nematischen Lösungen beobachteten Kopplungskonstanten durch Subtraktion der skalaren Kopplungskonstanten. Die skalaren Kopplungskonstanten können ihrem Betrag nach zuverlässig an der über den Klärpunkt aufgeheizten isotropen Lösung bestimmt werden.

Zur Berechnung eines Ordnungsgrades aus einem experimentell ermittelten anisotropen Kopplungsanteil muß der zugehörige Kopplungstensor etwa durch theoretische Untersuchungen oder unabhängige andere Messungen bekannt sein. Ähnlich wie bei magnetischen Kernresonanzen kann das Vorzeichen einer skalaren Kopplung bestimmt werden, falls die Vorzugsorientierung bekannt ist. Die Ergebnisse am Tetracyanäthylen-Anion beispielsweise bestätigen das positive Vorzeichen der skalaren Kopplung zum Stickstoff^[87]. Bei Biradikalen wird in nematischen Lösungen die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den nicht abgesättigten Elektronen nicht mehr vollständig ausgemittelt. Es tritt also eine zusätzliche

[106] G. R. Luckhurst, Molecular Physics 11, 205 (1966).

[107] S. H. Glarum u. J. H. Marshall, J. chem. Physics 44, 2884 (1966).

[108] H. R. Falle u. G. R. Luckhurst, Molecular Physics 11, 299 (1966).

[105] W. D. Phillips, J. D. Rowell u. L. R. Melly, J. chem. Physics 41, 2551 (1964).

Kopplung auf, welche die erwähnte Aufspaltung der Resonanzlinien verursacht [82].

Besonders umfassend waren die Untersuchungen von *Glaum* und *Marshall*^[107] am Perinaphthyl-Radikal. Ein Vergleich der beobachteten skalaren und anisotropen Kopplungskonstanten mit berechneten Werten ergab eine gute Übereinstimmung. Der g-Tensor wurde ermittelt: $g_{\xi} = g_{\eta} \approx 2,00278$ und $g_{\zeta} = 2,00226$ (ζ -Achse senkrecht zur Molekülebene). g_{ζ} ist etwa gleich dem g-Wert des freien Elektrons, $g_e = 2,00232$. Das eben gebaute Radikal wird in nematisch-flüssigem 4,4'-Bis(methoxy)azoxybenzol gut orientiert. Seine Ebene liegt im Mittel etwa ebensogut parallel zum Magnetfeld wie die Längsachsen der Lösungsmittelmoleküle.

Herrn Prof. Dr. R. Mecke, dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, danke ich für die Unterstützung unserer Arbeiten an kristallinen Flüssigkeiten. Frau E. Maier bin ich für die Überlassung der Sonderdrucksammlung aus dem Nachlaß ihres Mannes, Herrn Prof. Dr. W. Maier, zu tiefem Dank verpflichtet. Herrn Dr. G. Meier danke ich für anregende Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft, Frl. Dr. B. Stark für ihre Mitwirkung bei der Literaturzusammenstellung. Herrn Prof. Dr. H. Sackmann danke ich für Hinweise und die Originale der Abbildungen 2 bis 4. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

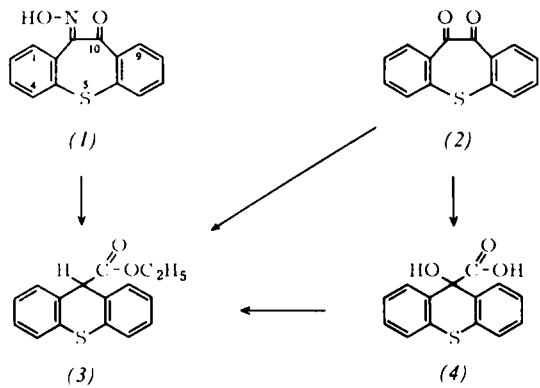
Eingegangen am 18. November 1966,
ergänzt am 31. Oktober 1967 [A 612]

ZUSCHRIFTEN

Säurekatalysierte Ringverengung von 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion

Von *A. Lüttringhaus* und *G. Creutzburg* [*]

Bei der sauren Hydrolyse von 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-monoxim (1) in wäßrigem Äthanol erhielten wir statt des erwarteten Diketons (2) unter Ringverengung und Reduktion mit über 70 % Ausbeute Thioxanthen-9-carbonsäure-äthylester (3). Auf anderem Wege^[1] dargestelltes Diketon (2) geht unter gleichen Bedingungen ebenfalls in (3)



über. Schneller noch als (1) und (2) reagiert unter gleichen Bedingungen die durch normale basenkatalysierte Benzilsäure-Umlagerung aus (2) zugängliche 9-Hydroxy-thioxanthen-9-carbonsäure (4) zu (3).

Der in allen Fällen sich bildende Thioxanthen-9-carbonsäure-äthylester (3) ist mit einem durch Veresterung von authentischer Thioxanthen-9-carbonsäure^[2] erhaltenen Produkt auf Grund gleicher Schmelzpunkte und übereinstimmender IR- und NMR-Spektren identisch (8 aromatische Protonen geben ein Multiplett bei $\tau = 2,6$; ein benzylisches Proton gibt ein Singulett bei $\tau = 4,9$; CH_2 -Quadruplett bei $\tau = 5,8$, $J = 7,5$ Hz; CH_3 -Triplet bei $\tau = 8,9$, $J = 7,5$ Hz; TMS als innerer Standard, in DCCl_3).

Keine Reaktion dagegen erfolgt unter gleichen Bedingungen beim 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-*S,S*-dioxid, beim Benzil, beim Phenanthrenchinon und beim 10,11-Dihydro-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-10,11-dion [(2), CH₂ statt S]. Wir werten dies als Beweis dafür, daß das Schwefelatom mit seinen freien Elektronenpaaren am Reaktionsgeschehen beteiligt ist (vgl. dazu^[3]).

Darstellung von (3):

1,45 g 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-monoxim(1) werden in 100 ml Äthanol und 30 ml konzentrierter Salzsäure (oder 50-proz. Schwefelsäure) in der Wärme gelöst (Rotfärbung).

bung) und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser scheiden sich beim Abkühlen die farblosen Kristalle von (3) ab. $F_p = 100^\circ\text{C}$ (Äthanol/Wasser), Misch- F_p mit authentischem (3): 100°C , Ausbeute 1,1 g (71,4%). Die Umsetzung von (2) und (4) zu (3) erfolgt analog. Treibt man während der Reaktion einen Stickstoffstrom durch die Lösung in eine eisgekühlte Vorlage mit wenig Wasser, so lässt sich der gebildete Acetaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $F_p = 147^\circ\text{C}$, abfangen.

Eingegangen am 11. November 1967 [Z 641]

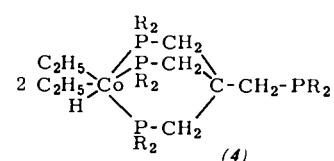
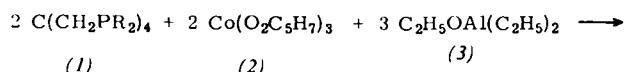
[*] Prof. Dr. A. Lüttringhaus und Dr. G. Creutzburg
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

- [1] *J. Rigaudy u. L. Nedelec*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 1287 (1953); *K. Mirwald*, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1961; *G. Creutzburg*, Dissertation, Universität Freiburg, 1966.
 - [2] *E. D. Bergmann u. M. Rabinovitz*, J. org. Chemistry 25, 828 (1960).
 - [3] *A. Lüttringhaus, M. Mohr u. N. Engelhard*, Liebigs Ann. Chem. 661, 84 (1963); *N. Engelhard u. A. Kolb*, ibid. 673, 136 (1964).

Darstellung und Eigenschaften eines bicyclischen Diäthylkobalthydrid-Komplexes^[1]

Von *J. Ellermann* und *W. H. Gruber* [*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese spiroheterocyclischer Alkylzinkkomplexe^[2] mit dem im allgemeinen zweimal zweizähnig^[3] fungierenden Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan (1)^[4]. Wir fanden jetzt, daß bei der Reduktion von Kobalt(III)-acetylacetonat (2) mit Diäthylaluminium-



R = C₆H₅