

УДК 532.783; 539.143.43

Р. ТЭЭЯЭР, Э. ЛИППМАА

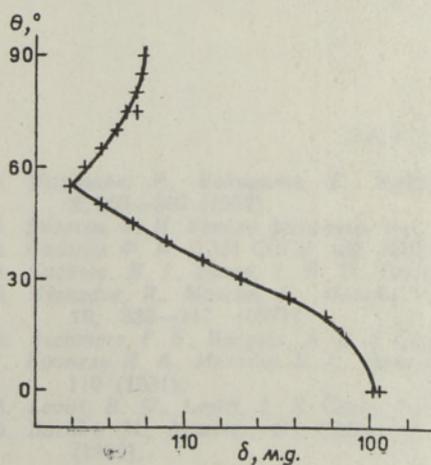
ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ АЦЕТОНИТРИЛА В БЫСТРО ВРАЩАЮЩЕМСЯ ОБРАЗЦЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Как известно из многочисленных работ, например [1,2], нематические жидкие кристаллы под воздействием постоянного магнитного поля ориентируются так, чтобы директор нематика был направлен параллельно или перпендикулярно (в зависимости от анизотропии магнитной восприимчивости) к направлению магнитного поля. Это явление широко используется в ЯМР для изучения различных магнитных взаимодействий в органических молекулах. Жидкий кристалл в таком случае используется в качестве ориентирующей матрицы. Образец в таких экспериментах медленно вращается (в сверхпроводящих соленоидах) или неподвижен (в железных магнитах).

В [3,4] показано, что в случае быстро вращающегося образца нематического жидкого кристалла взаимодействие с быстро осциллирующим магнитным полем создает характерное упорядочение молекул: если угол θ между осью вращения образца и направлением магнитного поля удовлетворяет условию $\theta < 54,7^\circ$, то директор нематика будет направлен вдоль оси вращения, а при $54,7^\circ < \theta < 90^\circ$ — перпендикулярно к ней.

Представляет интерес, характерно ли такое упорядочение и для молекул растворенного в жидком кристалле вещества.

Для выяснения этого мы измерили ЯМР-спектр высокого разрешения изотопно обогащенного ^{13}C ацетонитрила CH_3^*CN в жидкокристаллической эвтектической смеси 4-метоксибензилиден-4'-н-бутиланилина (МББА) и 4-этоксibenзилиден-4'-н-бутиланилина (ЭББА) в условиях быстрого вращения образца при комнатной температуре. Концентрация CH_3CN составляла 27 мол. % и изотопное обогащение порядка 30%. Смесь помещалась в цилиндрический стеклянный ротор диаметром 8 мм, вращающийся с частотой 2,5 кГц. Измерения проведены на импульсном спектрометре СХР-200 фирмы «Bruker» (ФРГ) с напряженностью магнитного поля 47 кГс. Угол вращения ротора к направлению магнитного поля изменялся от 0° до 90° .



Зависимость химического сдвига ядра ^{13}C циановой группы ацетонитрила от угла вращения образца.

В режиме развязки от протонов получена угловая зависимость химического сдвига углеродного атома циановой группы ацетонитрила, изображенная на рисунке.

Согласно приведенному в [3] расчету, в области $\theta \leq 54,7^\circ$ девиация химического сдвига от изотропного значения в зависимости от угла вращения

$$\delta_\theta - \delta_i = \frac{1}{3} S (3 \cos^2 \theta - 1) (\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}), \quad (1)$$

где δ_θ — химический сдвиг ядра при угле вращения образца θ , δ_i — изотропный химический сдвиг того же ядра, δ_{\parallel} и δ_{\perp} — компоненты тензора химического сдвига, S — фактор упорядочения:

$$S = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \alpha} - 1), \quad (2)$$

где α — угол между осью молекулы и директором нематика; усреднение проводится по всем молекулам и по времени.

Как следует из (1), для определения компонент тензора химического сдвига надо определить значение S . Это можно сделать путем измерения величины расщепления углеродного квартета 1:3:3:1 в условиях монорезонанса ^{13}C .

Учитывая вращение образца под углом θ , формула для расчета расщепления линии [5] приобретает вид:

$$\Delta\nu_{\text{CH}} = J_{\text{CH}} - \frac{h\gamma_{\text{C}}\gamma_{\text{H}}P_2(\cos\beta)}{2\pi^2R_{\text{CH}}^3} S \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (3)$$

Здесь J_{CH} — константа спин-спинового взаимодействия между протонами и углеродным атомом циановой группы, h — постоянная Планка, γ_{C} и γ_{H} — гиромагнитные отношения углерода-13 и протона соответственно, R_{CH} — расстояние между протонами и CN углеродом, β — угол N—C—H в молекуле CH_3CN

и

$$P_2(\cos\beta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1). \quad (4)$$

Все необходимые для расчета данные приведены в литературе:

$$r_{\text{CH}} = 1,125 \text{ \AA}; r_{\text{CN}} = 1,333 \text{ \AA}; r_{\text{CC}} = 1,477 \text{ \AA}; \text{HCC} = 109,88^\circ \text{ [6]}$$

$$\text{и } J_{\text{CH}} = -10,0 \text{ Гц [7].}$$

Таким образом, из (3) получаем

$$S = [|\Delta\nu_{\text{CH}}| + J_{\text{CH}}] \frac{8\pi^2 r_{\text{CH}}^3}{h\gamma_{\text{C}}\gamma_{\text{H}}(3 \cos^2 \beta - 1)(3 \cos^2 \theta - 1)}, \quad (5)$$

и из (1)

$$\delta_{\parallel} - \delta_{\perp} = 3 \frac{\delta_\theta - \delta_i}{S(3 \cos^2 \theta - 1)}. \quad (6)$$

Погрешности в табл. 1 рассчитаны из условия, что разница химических сдвигов $\delta_\theta - \delta_i$ определена с точностью 0,3 м. д. Результаты, приведенные в табл. 1, хорошо совпадают с литературными данными. Согласно [6] $\delta_{\parallel} - \delta_{\perp} = 307 \pm 4$ м. д. и $0,06 \leq S \leq 0,11$, а по данным [7], $\delta_{\parallel} - \delta_{\perp} = 302 \pm 8$ м. д. Противоположный знак обусловлен при-

Таблица 1

	Угол вращения θ		
	25°	35°	45°
$\Delta\nu_{\text{CH}}'$ Гц	-238,2	-164,8	-89,3
$\delta_{\theta} - \delta_i'$ м. д.	-11,5	-7,66	-3,78
S	0,0797	0,0782	0,0811
$\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$	$-295,3 \pm 7,7$	$-290,1 \pm 11,4$	$-279,7 \pm 22,2$

менением инверсной шкалы. В [6] использовался жидкий кристалл ЭББА, и поэтому фактор упорядочения совпадает с нашими данными, чего нельзя сказать о данных работы [7], где использовался другой нематик.

В [3] дана формула для расчета угловой зависимости химического сдвига при условии $54,7^{\circ} \leq \theta \leq 90^{\circ}$

$$\delta_{\theta} = \delta_i + \frac{1}{6} S (1 - 3 \cos^2 \theta) (\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}). \quad (7)$$

Подставляя сюда средние значения из табл. 1 $S = 0,0797$ и $\delta_{\parallel} - \delta_{\perp} = -292,7$ (значение, определенное при $\theta = 45^{\circ}$, не учитывается из-за большой погрешности), получаем величины δ_{θ} , которые сравниваются с экспериментальными значениями в табл. 2.

Таблица 2

	Угол вращения θ						
	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°
δ_{θ} , м. д. (расчет)	115,2	114,4	113,6	113,0	112,6	112,3	112,2
δ_{θ} (эксперимент)	115,4	114,5	113,7	113,2	112,6	112,4	112,3

Полученное точное совпадение расчета с экспериментом позволяет сделать два важных вывода:

— ориентация растворенного в жидком кристалле ЭББА—МББА ацетонитрила в условиях быстрого вращения образца в магнитном поле (спектрометра ЯМР) совпадает с ориентацией матрицы нематика;

— фактор упорядочения не зависит от ориентации матрицы и количественно совпадает со значениями, полученными в неподвижных образцах.

Приведенные заключения, очевидно, справедливы и в случае других нематиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saupe, A., Englert, G. Phys. Rev. Lett., **11**, № 10, 462—464 (1963).
2. Saupe, A. Z. Naturforsch., **19a**, 161—171 (1964).
3. Teeäär, R., Alla, M., Lippmaa, E. Org. Magn. Reson., **19**, 134—137 (1982).
4. Courtieu, H., Alderman, D. W., Grant, D. M., Bayles, J. P. J. Chem. Phys., **77**, № 2, 723—730 (1982).

5. Diehl, P., Khetrapal, C. L. In: NMR Basic Principles and Progress, 1. Berlin, Springer, 1969.
6. Kennedy, J. D., McFarlane, W. Mol. Phys., 29, № 2, 593—597 (1975).
7. Bhattacharyya, P. K., Dailey, B. P. Chem. Phys. Lett., 32, 2, 305—308 (1975).

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/V 1985

R. TEEAAR, E. LIPPMAA

ATSETONITRIILI MOLEKULIDE ORIENTEERUMINE NEMAATILISE VEDELA KRISTALLI MAATRIKSIS PROOVI KIIREL PÖORLEMISEL TUGEVAS ALALISMAGNETVÄLJAS

Kiiresti pöörlevas MBBA-EBBA-tüüpi nemaatilises vedelas kristallis orienteerub nemaatika direktor tugeva välise alalismagnetvälja toimel paralleelselt proovi pöörlemisteljega, kui selle telje ja magnetvälja vaheline nurk $\Theta < 54,7^\circ$, ning risti pöörlemisteljega, kui $54,7^\circ < \Theta < 90^\circ$. Artiklis on rikastatud atsetonitriili CH_3^*CN abil süsinik-13 tuumamagnetresonantsi meetodiga näidatud, et samuti käituvad ka vedelas kristallis lahustatud ained. Seejuures on CH_3^*CN korrastatuse faktoril ühesugune väärtus nii nemaatiku paralleelse kui ka ristorientatsiooni korral ning langeb arvuliselt kokku seisvas proovis mõõdetuga.

R. TEEAAR, E. LIPPMAA

ORDERING OF ACETONITRILE DISSOLVED IN RAPIDLY SPINNING NEMATIC MATRIX IN A STRONG EXTERNAL MAGNETIC FIELD

Carbon-13 NMR measurements of isotopically enriched acetonitrile CH_3^*CN dissolved in rapidly spinning nematic solvent MBBA-EBBA are reported. Dipolar splitting of the cyano group carbon in undecoupled ^{13}C spectra makes it possible to determine the orientation and order parameters of the solute molecules at various sample spinning angles. The results indicate that if the spinning angle Θ between the rotor axis and the external magnetic field direction is less than $54,7^\circ$, the solute molecules as well as the nematic director are preferably oriented in parallel with the rotor axis, and if $54,7^\circ < \Theta < 90^\circ$, perpendicularly to it. Acetonitrile order parameter and cyano carbon chemical shift tensor components, calculated in accordance with this assumption, are in agreement with the published data. The order parameter is equal to that of the stationary sample and does not depend upon the spinning angle.