

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN

CHIMICA

Curriculum Molecolare

CLASSE 21 (Scienze e Tecnologie Chimiche)

Elaborato del Tirocinio

**Determinazione dei tensori di “shielding” del  $^{13}\text{C}$  e del  $^{19}\text{F}$   
da spettri NMR in solventi liquido cristallini e da calcoli quanto-meccanici**

Relatore interno: Dott.ssa D. Catalano

Controrelatore: Prof.ssa B. Mennucci

Candidata: Elisa Carignani

Anno Accademico 2006-2007

## *Indice*

**Introduzione.** 3

### **I cristalli liquidi** 5

- 2.1 Introduzione.5
- 2.2 Cristalli liquidi termotropici 6
- 2.3 Cristalli liquidi “esotici”. 9
- 2.4 Regola di Sackmann. 10

### **Spettroscopia NMR di fasi parzialmente orientate [9]** 11

- 3.1 Parametri d'ordine [10] 11
- 3.2 Disposizione della fase nematica in un campo magnetico esterno  $B_0$  14
- 3.3 Proprietà tensoriali che dipendono dall'ordine molecolare [11] 15
  - 3.3.1 Interazione dipolare [12] 16
  - 3.3.2 Interazione Zeeman e chemical shift 22
- 3.4 Definizioni e relazioni fondamentali per lo studio della suscettività magnetica. 23
- 3.5 Cenni sui tensori teorici utilizzati nel trattamento dei dati 24

### **Strumentazione e dettagli sperimentali** 26

- 4.1 Strumentazione utilizzata. 26
- 4.2 Sostanze chimiche utilizzate. 27
- 4.3 Preparazione del campione. 28
- 4.4 Segnali di riferimento per i valori di chemical shift 29

### **Analisi dei dati e confronto con valori calcolati** 30

- 5.1 Parafluoro toluene. 30
  - 5.1.1 Spettri in fase isotropa. 30
  - 5.1.2 Spettri in fase anisotropa. 32
- 5.2 Metafluoro toluene.43
  - 5.2.1 Spettri in fase isotropa. 43
  - 5.2.2 Spettri in fase anisotropa. 45

**Conclusioni 52**

**Appendice 54**

**Bibliografia. 57**

# Capitolo 1

## Introduzione

I cristalli liquidi suscitano attualmente un grande interesse. Tale interesse, legato soprattutto al loro utilizzo nelle moderne applicazioni tecnologiche, è sostanzialmente dovuto al fatto che le proprietà macroscopiche di queste fasi possono essere variate per mezzo di perturbazioni esterne. Per esempio, gli effetti di allineamento del direttore di una fase liquido-cristallina ad opera di campi elettrici sono ampiamente sfruttati nella fabbricazione di *display* LCD.

La spettroscopia NMR è un ottimo strumento di indagine delle proprietà dei cristalli liquidi legate all'ordine molecolare. Questa spettroscopia, infatti, è estremamente sensibile al grado medio di ordine molecolare rispetto al campo magnetico.

Il nucleo maggiormente studiato fino ad ora nell'analisi dei cristalli liquidi è stato il deuterio,  $^2\text{H}$ , il quale presenta notevoli vantaggi per l'interpretabilità degli spettri, ma anche notevoli costi per la produzione di campioni arricchiti artificialmente. Nel corso di questa tesi sono stati osservati, invece, i nuclei  $^{13}\text{C}$  e  $^{19}\text{F}$  in abbondanza naturale. L'uso del  $^{13}\text{C}$  per lo studio di fasi liquido-cristalline si è sviluppato da quando sono disponibili strumentazioni e tecniche adeguate, soprattutto per quanto riguarda l'efficacia del disaccoppiamento da  $^1\text{H}$ . Gli spettri del  $^{13}\text{C}$  sono più complicati da interpretare rispetto agli spettri al deuterio, ma almeno altrettanto ricchi di informazione.

In questa tesi particolare attenzione è stata riservata al nucleo  $^{19}\text{F}$ , il quale è di grande attualità perché la fluorurazione sembra conferire ai cristalli liquidi proprietà interessanti, che li distinguono dagli analoghi non fluorurati e che li rendono migliori per alcune applicazioni tecnologiche [1].

I composti fluorurati dai quali prende spunto questo lavoro di tesi sono costituiti da un anello aromatico variamente sostituito con atomi di fluoro, a cui si lega un sostituito allungato ma flessibile di diversa natura, struttura questa che porta alla costituzione della molecola mesogena. Due di questi composti sono stati oggetto di uno studio recente [2], volto a determinare il grado d'ordine molecolare nelle loro fasi liquido cristalline mediante varie

tecniche, fra cui la spettroscopia NMR del  $^{13}\text{C}$ . L'analisi dei dati spettrali del  $^{13}\text{C}$  (anisotropie del chemical shift e accoppiamenti dipolari) ha messo in luce quale utilità potrebbe avere la conoscenza dei tensori di chemical shift per un vasto numero di carboni (così come avviene per i corrispondenti dati isotropi). Attualmente vari metodi di calcolo permettono di determinare *ab initio* questi tensori, come molte altre proprietà molecolari; solo saltuariamente, però, è stato affrontato il confronto puntuale fra valori calcolati e quantità sperimentali.

Questo lavoro di tesi si inserisce dunque in un progetto di ricerca che si propone di studiare, mediante spettroscopia NMR, le molecole di tolueni diversamente fluorurati (piccoli modelli essenziali dei mesogeni citati) disciolte in fasi liquido cristalline, per convalidare con dati sperimentali alcune quantità, in particolare i tensori di chemical shift dei nuclei di  $^{13}\text{C}$  e  $^{19}\text{F}$ , calcolate con vari metodi quantomeccanici. I valori, di cui venisse confermata l'attendibilità e definita la trasferibilità, potrebbero trovare applicazione nello studio di altre molecole fluorurate. Saranno qui prese in esame le molecole di parafluorotoluene e metafluorotoluene disciolte in una fase nematica.

Ringrazio vivamente il dott. Alberto Marini, perfezionando della Scuola Normale Superiore di Pisa, che ha contribuito in maniera determinante a tutte le fasi del lavoro.

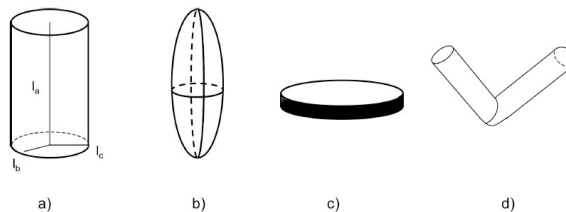
## Capitolo 2

# I cristalli liquidi

### 2.1 Introduzione

I cristalli liquidi furono scoperti da Friedric Reinitzer [3], un botanico austriaco, più di cento anni fa. Nel 1888, infatti, egli sintetizzò degli esteri del colesterolo e notò che alcuni di questi presentavano il fenomeno del “doppio punto di fusione” cioè a certe temperature questi composti cambiavano il loro aspetto solido cristallino per mostrare una fase liquida opaca che diventava liquida trasparente ad una temperatura più alta. Queste fasi erano riproducibili con l’aumentare ed il diminuire della temperatura. Fu Lehmann [4], il più grande cristallografo tedesco del momento, che scoprì l’anisotropia della fase liquida opaca degli esteri di Reinitzer. Lehmann affermò intuitivamente che l’anisotropia di questa fase doveva essere causata dall’anisotropia geometrica delle molecole che la costituiscono, perciò i cristalli liquidi vennero definiti da Lehmann come sostanze capaci di dare stati di aggregazione intermedi tra il solido cristallino ed il liquido isotropo. Nei primi anni del 1900, Daniel Vorlander iniziò un lavoro di sintesi sistematica di cristalli liquidi per trovare le connessioni tra la struttura e la presenza di una o più fasi liquido cristalline.

Oggi sappiamo che i cristalli liquidi [5,6] sono costituiti da molecole che hanno una forma geometricamente anisotropa come quella di una bacchetta, di un disco o di una banana, a partire dalla quale si può formulare una prima classificazione (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** **a)** rappresentazione di un rotore a simmetria cilindrica, **b)** rappresentazione di un rotore prolato: calamitici, **c)** rappresentazione di un rotore oblato: discotici, **d)** rappresentazione di un mesogeno a forma di banana.

a-b). cristalli liquidi calamitici (*rod-like*): le molecole sono allungate e vengono rappresentate da rotori prolati, ovvero a simmetria cilindrica. L'asse lungo molecolare è parallelo all'asse del cilindro,  $z$ ;

c) cristalli liquidi discotici (*disk-like*): le molecole hanno la forma a disco, con simmetria di un rotore oblato. In questo caso l'asse del rotore è perpendicolare al piano molecolare;

d) cristalli liquidi a forma di banana (*banana-shaped* o *bow-shaped*): sono cristalli liquidi dalla caratteristica forma piegata rassomigliante quella di un boomerang o di una banana, formano fasi non sempre riconducibili a quelle formate dagli altri termotropici ed il loro studio è piuttosto recente e tuttora aperto.

A seconda della struttura molecolare un sistema può passare attraverso una o più mesofasi, cioè fasi intermedie fra lo stato cristallino e quello liquido.

Le sostanze organiche che formano fasi liquido-cristalline sono cristalline allo stato solido, perfettamente trasparenti ed isotrope allo stato liquido. Le mesofasi hanno, a prima vista, l'aspetto di liquidi più o meno torbidi e più o meno viscosi, inoltre hanno proprietà meccaniche simili a quelle dei liquidi isotropi (proprietà di scorrimento, di formare gocce, etc.) ma presentano contemporaneamente proprietà analoghe a quelle dei solidi cristallini, come la birifrangenza e la capacità di ruotare il piano della luce incidente polarizzata.

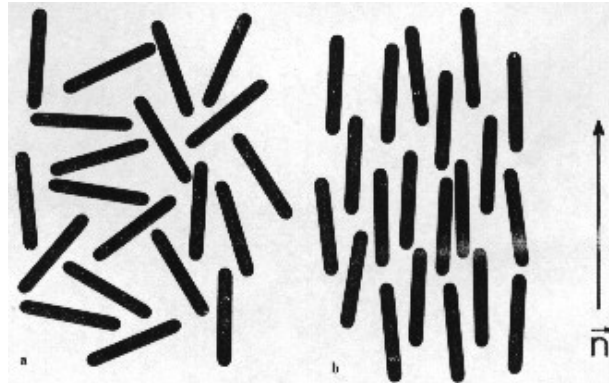
Una ulteriore classificazione dei cristalli liquidi può essere fatta in base a come si inducono le mesofasi. Se la fase liquido-cristallina è ottenuta per processi puramente termici si parla di *cristalli liquidi termotropici*. Se invece si ottiene la mesofase tramite l'influenza di solventi o della combinazione solventi-temperatura, si parla di *cristalli liquidi liotropici*. Nel resto della trattazione ci occuperemo dei cristalli liquidi termotropici, è di questo tipo, infatti, il mesogeno usato come solvente per le molecole studiate.

## 2.2 Cristalli liquidi termotropici

La grande maggioranza dei cristalli liquidi termotropici è composta da molecole a "bacchetta". Questi cristalli liquidi, detti calamitici, possono dar luogo a mesofasi che sono generalmente classificate in tre categorie: nematiche, colesteriche e smettiche.

Nella mesofase *nematica*, al contrario della fase liquida isotropa, gli assi molecolari sono, in media, su micro-porzioni di campione, paralleli ad un unico asse: il *direttore*. La fase nematica

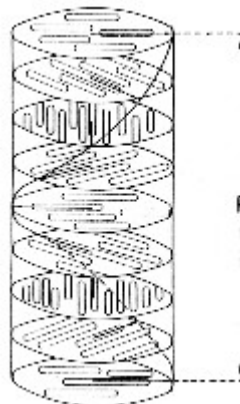
è caratterizzata da ordine orientazionale ma disordine posizionale, cioè le molecole sono disposte parallelamente ma i loro centri di massa hanno una disposizione del tutto casuale.



**Figura 2.2** a) Struttura della fase isotropica b) Struttura della fase nematica.

Le molecole possono inoltre rapidamente traslare, oscillare e ruotare attorno all'asse lungo molecolare e ciò conferisce alla fase nematica una mobilità simile a quella di un liquido.

La mesofase *colesterica* è una variante della fase nematica che è riscontrata per alcuni composti organici otticamente attivi o per miscele di composti otticamente attivi con cristalli liquidi nematici ordinari [6]. La mesofase colesterica è detta anche nematica chirale.



**Figura 2.3** Struttura della fase colesterica; P = passo dell'elica.

Essa è costituita da piani diversi di fase nematica con una variazione spaziale del direttore da piano a piano. Ciò porta ad una struttura elicoidale in cui l'asse dell'elica è in ogni punto ortogonale alla direzione statisticamente preferita delle molecole. La distanza tra due piani ruotati di  $360^\circ$  corrisponde al passo P dell'elica. Per applicazione di campi elettrici o



magnetici queste eliche possono essere “srotolate” per dare una fase nematica semplice, ma costituita da molecole chirali.

Le mesofasi *smettiche* sono più simili ai solidi cristallini perché, oltre all’ordine orientazionale dei nematici, possiedono un parziale ordine spaziale (in una o due dimensioni) con una caratteristica distribuzione dei centri di massa molecolari sui piani. I cristalli liquidi smettici possono essere divisi fra quelli con strati strutturati e quelli con strati non strutturati.

Oltre alle mesofasi termotropiche calamitiche esistono anche mesofasi formate da molecole con struttura a disco; i cristalli liquidi appartenenti a questa classe sono detti *cristalli liquidi discotici*. Queste molecole a forma di disco danno origine a fasi nematiche, caratterizzate da ordine orientazionale ma non ordine posizionale (vedi figura 2.4).



**Figura 2.4** Struttura modello della fase nematica discotica

Ci sono poi casi in cui le molecole si impacchettano una sull’altra per formare delle colonne (vedi figura 2.5). All’interno delle colonne le molecole possono essere ordinate in relazione alla posizione dei propri centri di massa lungo l’asse della colonna o disordinate. Esistono anche dei casi in cui le colonne sono inclinate.



**Figura 2.5** Fasi “colonnari” di cristalli liquidi discotici **a)** ordinate **b)** disordinate **c)** inclinate **d)** rettangolari (vista dall’alto) **e)** esagonali (vista dall’alto).

Infine, si ricordi che, per tutti i tipi di cristallo liquido, quando la successione di fasi solido-cristallo liquido-liquido si verifica sia all’aumentare sia al diminuire della temperatura si parla di fasi *enantiotropiche*, che sono fasi termicamente stabili. Esistono poi molti casi in cui,

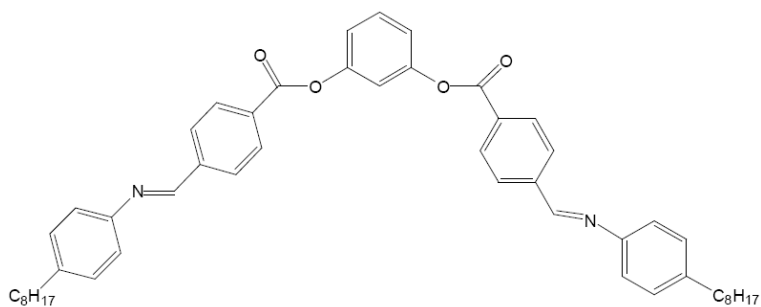
all'aumentare della temperatura, si ha una transizione diretta da solido cristallino a liquido isotropo (o un limitato mesomorfismo), mentre raffreddando il liquido isotropo si ha la formazione di una mesofase (o un mesomorfismo più esteso e complesso). Si parla in questo caso di fasi *monotropiche*.

Le fasi smettiche costituite da molecole chirali hanno particolari proprietà ferroelettriche e magnetiche, grazie alle quali suscitano un grande interesse sia in ambito accademico che applicativo-tecnologico. Tali molecole non saranno trattate in questa breve descrizione in quanto non rientrano nel lavoro sperimentale.

### 2.3 Cristalli liquidi “esotici”

Tra i cristalli liquidi recentemente sintetizzati, rivestono particolare importanza quelli costituiti da molecole dalla forma a banana: questi vengono spesso appellati come cristalli liquidi “esotici” sia per la loro recente scoperta, che per la modesta conoscenza sulle proprietà delle fasi a cui danno origine.

L'importanza di queste molecole dissimmetriche (quindi complessivamente chirali pur non avendo centri di asimmetria) è legata soprattutto alla facilità con cui esse possono formare fasi smettiche inclinate con proprietà ferroelettriche. Nel 1996 venne scoperta, da parte di Niori *et al.* [7], l'esistenza di fasi smettiche e ferroelettriche originate da molecole achirali, dalla singolare forma a banana, come quella in Figura 2.6.



**Figura 2.6** Struttura molecolare del primo cristallo liquido a forma di banana sintetizzato da Niori et al. nel 1966

Le mesofasi formate dalle banane non si mescolano alle comuni fasi smettiche date dalle ordinarie molecole *rod like*, a dimostrazione della loro diversa natura e di impaccamento peculiare.

## 2.4 Regola di Sackmann

Il polimorfismo dei sistemi liquido cristallini non può essere predetto rigorosamente e soprattutto non c'è una regola generale capace di mettere in relazione il manifestarsi delle varie fasi con il variare della temperatura. E' possibile comunque, data la svariata quantità di cristalli liquidi sintetizzati, trovare strette analogie e forti correlazioni tra le sequenze di fasi distinte in composti polimorfici simili: questo è stato fatto da H. Sackmann [8], il quale ha derivato, dall'analisi di tutte le fasi di mesogeni calamitici conosciuti, la seguente regola empirica:

*{solido cristallino-H-K-E-G-J-F-L-I-B<sub>Hex</sub>-M-C-A-N-liquido isotropo}*

Questa sequenza illustra come si manifestano le mesofasi, da sinistra verso destra, al crescere della temperatura. Questa regola prevede un decremento dell'ordine molecolare con il progressivo aumentare della temperatura e viceversa. Secondo questo schema le fasi smettiche si trovano generalmente a temperature inferiori a quelle in cui si presenta la nematica N; tra le smettiche stesse si manifestano prima quelle quasi cristalline, H, K, ed E, dalla struttura a spina di pesce, poi quelle caratterizzate da un minore ordine posizionale all'interno dei piani, G-J-F-L-I-B<sub>Hex</sub>-M, e infine quelle aventi solo ordine posizionale per piani, C e A.

Fino ad oggi non è mai stata trovata una sola sostanza capace di esibire tutte quante le fasi sopra riportate. La regola di Sackmann è valida per la maggior parte dei cristalli liquidi formati da molecole *rod-like*, anche se si conoscono alcune eccezioni molto interessanti. In composti formati da molecole capaci di associarsi in dimeri, oppure in quelli aventi parti flessibili molto lunghe, si possono infatti osservare casi di rientranza, ovvero casi in cui una fase meno ordinata si manifesta, al decrescere della temperatura, dopo una più ordinata.

## Capitolo 3

# Spettroscopia NMR di fasi parzialmente orientate [9]

### 3.1 Parametri d'ordine [10]

Il “grado di ordine” caratteristico delle molecole in una fase liquido-cristallina viene espresso tramite parametri opportunamente definiti chiamati parametri d'ordine.

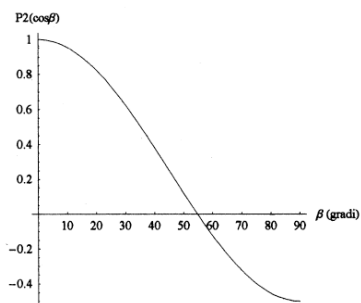
Nelle più semplici fasi liquido-cristalline (fasi uniassiali) formate da calamitici, l'asse “lungo” molecolare tende ad allinearsi parallelamente agli assi delle molecole circostanti, sebbene le molecole stesse siano soggette a fluttuare e diffondere. La direzione media preferita è chiamata direttore e indicata con il versore  $\vec{n}$ . La funzione di distribuzione orientazionale  $p(\theta)$  esprime la probabilità di trovare una molecola, osservata in un intervallo di tempo adeguato, con l'asse lungo formante un angolo fra  $\theta$  e  $\theta+d\theta$  rispetto al direttore. La stessa funzione esprime quante molecole di un campione macroscopico (popolazione sufficientemente grande) si dispongono rispetto al direttore con un angolo compreso fra  $\theta$  e  $\theta+d\theta$  in un determinato istante. Per molecole di simmetria inferiore alla simmetria cilindrica disciolte in una fase nematica e forzate dal solvente ad assumere un ordine preferenziale rispetto al direttore (è questo il caso del *p*-F-toluene e del *m*-F-toluene studiati in questa tesi), la funzione di distribuzione orientazionale dipenderà, in generale, da una terna di angoli di Eulero.

La funzione di distribuzione orientazionale completa è inaccessibile sperimentalmente. Tuttavia, se si considera una sua espansione su un insieme completo di funzioni opportune dell'angolo  $\theta$  (i polinomi di Legendre) o più in generale dei tre angoli di Eulero (funzioni di Wigner generalizzate), è possibile correlare alcuni dei coefficienti dell'espansione, detti parametri d'ordine, con quantità sperimentalmente accessibili. In particolare, varie quantità osservate e misurate nella spettroscopia NMR sono il risultato della media temporale di valori dipendenti dall'orientazione molecolare e permettono di determinare uno o più parametri d'ordine relativi a funzioni “del secondo rango”. Nell'analisi dei dati NMR tali parametri sono generalmente espressi in un formalismo relativamente semplice, che è illustrato qui di seguito.

In una fase semplice, in cui tutte le direzioni perpendicolari a  $\vec{n}$  sono equivalenti (fase uniassiale) e nell'ipotesi di molecole rigide, i parametri d'ordine molecolare accessibili sperimentalmente sono definiti come media del secondo polinomio di Legendre:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.1)$$

dove la media è pesata sulla distribuzione orientazionale  $p(\theta)$  e  $\theta$  è l'angolo compreso fra un asse fissato sulla molecola, caratteristico della quantità sperimentale considerata, ed il direttore. Il parametro d'ordine  $S$  è quindi relativo a tale asse molecolare.



**Figura 5.1** Andamento del secondo polinomio di Legendre

Osservando il grafico di figura 5.1, si deduce facilmente che valori decisamente positivi di  $S$  indicano orientazioni dell'asse molecolare in questione preferibilmente parallele al direttore: il caso limite di un'orientazione perfettamente parallela è rappresentato da  $S=1$ . Valori negativi del parametro d'ordine indicano invece orientazioni preferibilmente perpendicolare a  $\vec{n}$ :  $S = -0,5$  indica orientazione fissa perfettamente perpendicolari a  $\vec{n}$ .

Il valore zero per il parametro d'ordine proprio delle fasi isotrope dove tutte le orientazioni sono equiprobabili e la media del secondo polinomio di Legendre è nulla, si realizza anche nel caso di orientazione bloccata, con  $\theta$  pari  $54,7^\circ$ . (Questo angolo, detto angolo magico, è molto sfruttato in spettroscopia NMR a stato solido, poiché la rapida rotazione di un campione intorno ad un asse inclinato ad angolo magico rispetto al campo magnetico permette di ottenere spettri contenenti le sole proprietà isotrope anche per campioni solidi.)

E' intuitivo che il parametro d'ordine  $S_{ij}$  relativo ad un qualsiasi asse fissato su una molecola rigida possa essere correlato ai parametri d'ordine relativi ad altri assi: ciò viene formalizzato come segue.

Consideriamo una terna qualsiasi di assi cartesiani ( $a, b, c$ ) fissati sulla molecola. L'insieme completo dei parametri d'ordine relativi a tali assi è espresso dalla matrice di Saupe  $S^1$

$$S = \begin{bmatrix} S_{aa} & S_{ab} & S_{ac} \\ S_{ba} & S_{bb} & S_{bc} \\ S_{ca} & S_{cb} & S_{cc} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

il cui elemento generico è

$$S_{ab} = \left\langle \frac{3}{2} \cos \theta_{a-n} \cos \theta_{b-n} - \frac{1}{2} \delta_{ab} \right\rangle \quad (3.3)$$

$S$  è una matrice reale, simmetrica ed a traccia nulla, e può quindi essere diagonalizzata in modo da ottenere:

$$S' = \begin{bmatrix} S_{a'a'} & 0 & 0 \\ 0 & S_{b'b'} & 0 \\ 0 & 0 & S_{c'c'} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

dove  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  individuano la terna di assi molecolari rispetto ai quali l'ordine orientazionale può essere descritto con un numero minimo di parametri. Tale sistema di riferimento è detto sistema principale d'ordine.

In generale, operando un'opportuna rotazione della matrice  $S$ , è possibile esprimere il parametro d'ordine  $S_{ij}$  per una direzione qualsiasi  $ij$  fissata sulla molecola, in funzione degli elementi  $S_{ab}$  di  $S$ , tramite l'espressione:

$$S_{ij} = \sum_{a,b} \cos \theta_{a-ij} \cos \theta_{b-ij} S_{ab} \quad (3.5)$$

Eq. 3.11

La determinazione del sistema principale d'ordine è un problema che condiziona molto tutte le considerazioni sull'orientazione molecolare. Considerazioni di simmetria possono essere molto utili a questo proposito: per esempio, in caso di molecole di simmetria  $D_{2h}$ , come il  $p$ -F-toluene studiato in questa tesi, gli assi di simmetria coincidono necessariamente con gli assi del sistema principale d'ordine. Per molecole a più bassa simmetria non è immediato dedurre l'orientazione del sistema, è comunque possibile avanzare ipotesi da verificarsi ricostruendo dati sperimentali, come vedremo studiando la molecola di  $m$ -F-toluene.

<sup>1</sup> In tutta la tesi, per semplicità, non sono evidenziati graficamente vettori e tensori, nella convinzione che la natura scalare e vettoriale delle diverse quantità sia chiara dal testo.

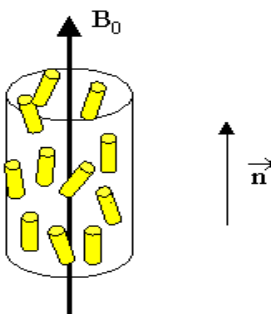
I parametri d'ordine S possono essere misurati sfruttando proprietà sperimentali medie per le quali è nota la dipendenza da tali parametri. Nell'ambito delle proprietà NMR, quelle utilizzate in questo lavoro sono l'interazione dipolare e quella di chemical shift.

### 3.2 Disposizione della fase nematica in un campo magnetico esterno $B_0$

Nelle condizioni normali usate negli esperimenti NMR il campo magnetico  $B_0$  induce un ordine parziale nelle mesofasi, tale che l'orientazione del direttore sia la stessa (parallela o perpendicolare a  $B_0$ ) in tutto il campione. Il campo magnetico  $B_0$  non è così forte da orientare una singola molecola, quindi questa riorientazione è dovuta ad effetti cooperativi. L'energia libera dell'interazione tra campo magnetico e cristallo-liquido è esprimibile nel modo seguente:

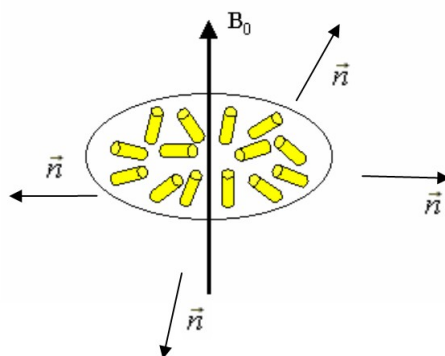
$$G = -\frac{\Delta\chi B_0^2 (3\cos^2\theta - 1)}{6} \quad (3.6)$$

dove  $\Delta\chi$  è uguale a  $\chi_{//} - \chi_{\perp}$  ed esprime la differenza tra suscettività magnetica parallela e perpendicolare al direttore  $n$ , e  $\theta$  è l'angolo formato dal direttore con il campo magnetico applicato  $B_0$ . Le orientazioni per cui l'energia libera  $G$  è minima dipendono quindi dal segno di  $\Delta\chi$ : per cristalli liquidi calamitici aventi come corpo rigido anelli aromatici o aventi catene alifatiche contenenti atomi di fluoro,  $\Delta\chi$  è positivo,  $G$  è minima per  $\theta=0^\circ$  e l'orientazione molecolare preferenziale è parallela a  $B_0$  (vedi figura 3.2).



**Figura 3.2** Disposizione del direttore  $n$  parallelo a  $B_0$ .

Per cristalli-liquidi totalmente alifatici  $\Delta\chi$  è negativo il direttore si orienta perpendicolarmente a  $B_0$ , cioè le molecole si orientano preferenzialmente con il direttore perpendicolare a  $B_0$  (vedi figura 3.3).



**Figura 3.3** Disposizione di  $n$  perpendicolare a  $B_0$ .

La fase nematica trattata nella tesi, ZLI1167, è completamente alifatica, e rientra quindi in quest'ultima categoria. Il fatto che il direttore della fase formi un angolo di  $90^\circ$  con il campo magnetico si ripercuote sulle equazioni utilizzate nella trattazione dei dati. Infatti, ogni quantità sperimentale anisotropa risulta ridotta di un fattore  $-1/2$  rispetto alla sua componente riferita al direttore;  $1/2$  è il valore assunto dal secondo polinomio di Legendre per  $\theta = 90^\circ$ . Questo fattore dovrà essere applicato a tutte le equazioni trattate ed utilizzate in seguito, nelle quali si esprime la componente lungo il direttore della fase di alcune quantità tensoriali molecolari.

### 3.3 Proprietà tensoriali che dipendono dall'ordine molecolare [11]

In condizioni in cui l'effetto Zeeman è più grande di qualsiasi altra interazione di spin nucleare, ogni parametro spettrale NMR corrisponde alla media temporale della componente del tensore  $T$  dell'interazione in esame lungo l'asse del campo magnetico esterno  $B_0$ . Tale media è indicata con  $\langle T_{zz} \rangle$ , dove l'asse  $Z$  è parallelo alla direzione del campo.

Poiché per descrivere proprietà molecolari è invece utile riferirsi a sistemi di assi solidali con la molecola, le componenti del tensore misurate dovranno essere ruotate coerentemente con l'orientazione della molecola rispetto al direttore della fase liquido cristallina, poi andrà applicata la rotazione che porta il direttore della fase lungo il campo magnetico. Come detto alla fine del paragrafo precedente, quest'ultima operazione comporta l'applicazione di un



fattore  $-1/2$  se direttore e campo magnetico sono perpendicolari. Per semplicità ometteremo tale fattore nella presentazione seguente.

Chiamiamo X Y Z il sistema di riferimento di laboratorio ( $Z // B_0 // n$ ) e x y z il sistema di riferimento molecolare (o del frammento considerato rigido).

L'elemento  $T_{ZZ}$  di un tensore cartesiano è esprimibile come combinazione lineare degli elementi  $T_{xy}$ :

$$T_{ZZ} = \sum_{x,y} \cos \theta_{xz} \cos \theta_{yz} T_{xy} = \frac{1}{3} \sum_x T_{xx} + \frac{2}{3} \sum_{x,y} \frac{1}{2} (3 \cos \theta_{xz} \cos \theta_{yz} - \delta_{xy}) T_{xy} \quad (3.7)$$

dove  $\theta_{xx}$  è l'angolo tra l'asse x di un sistema di riferimento e l'asse Z dell'altro.

La media temporale di  $T_{ZZ}$ , per una molecola rigida, coinvolge solo il suo moto riorientazionale ed è esprimibile come somma di due termini

$$\langle T_{ZZ} \rangle = T^{iso} + T_{ZZ}^{aniso} \quad (3.8)$$

dove

$$T^{iso} = \frac{1}{3} Tr\{T\} = \frac{1}{3} \sum_x \langle T_{xx} \rangle \quad (3.9)$$

e

$$T_{ZZ}^{aniso} = \frac{2}{3} \sum_{x,y} S_{xy} T_{xy} \quad (3.11)$$

Confrontando la (3.7) e l'ultima equazione con la (3.3), possiamo riconoscere nei coefficienti  $S_{xy}$  gli elementi della matrice di Saupe definiti nell'eq. (3.3). Abbiamo quindi, finalmente, un'espressione che lega una quantità misurata con un insieme di parametri d'ordine molecolari.

### 3.3.1 Interazione dipolare [12]

Esiste un'interazione dipolare tra due qualsiasi momenti magnetici e quindi tra due nuclei dotati di spin. Per semplicità assumiamo di avere due nuclei uguali con spin  $1/2$  (tutti i nuclei studiati in questa tesi,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  e  $^1\text{H}$ , hanno spin  $1/2$ ). Ogni nucleo ha due orientazioni possibili nel campo magnetico, il sistema può essere quindi descritto da quattro funzioni di base, (tre di tripletto  $I=1$  e una di singoletto  $I=0$ )

L'interazione dipolare tra i due nuclei è espressa dall'hamiltoniano  $H_D$

$$H_D = -\frac{h^2 \gamma_i \gamma_j}{4\pi^2} \left\{ \frac{I_i I_j}{r^3} - \frac{3(I_i r)(I_j r)}{r^5} \right\} \quad (3.12)$$

Gli effetti di questo termine sull'hamiltoniano totale possono essere trattati secondo la teoria delle perturbazioni al primo ordine [12].

Sostituendo le componenti cartesiane, rispetto per esempio al sistema di laboratorio, dei momenti magnetici di spin ( $I_i$ ) e del vettore internucleare  $r$ , l'equazione 3.12 può essere scritta nella forma

$$H_D = -\frac{h^2 \gamma_i \gamma_j}{4\pi^2} I_i \cdot D_{ij} \cdot I_j \quad (3.13)$$

dove  $D$  è il tensore di accoppiamento dipolare. In questo sistema d'assi esso non è in generale diagonale, per renderlo diagonale è necessario ruotare il sistema di riferimento in modo da portare  $r$  lungo uno degli assi.

Trattando  $H_D$  come perturbazione dell'Hamiltoniano Zeeman  $H_0$ , si può calcolare la frequenza delle due transizioni osservate rispetto al segnale che si avrebbe senza questa interazione:

$$\nu^\pm = \nu^* \pm \frac{3}{4} \frac{h \gamma_i \gamma_j}{4\pi^2} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3} \quad (3.14)$$

Qui  $\theta$  è l'angolo fra l'asse internucleare e il campo magnetico esterno. Se quest'angolo varia rapidamente in seguito alla riorientazione molecolare, il termine tra parentesi viene mediato rispetto a tale moto e dà origine alla dipendenza dello splitting dipolare dal parametro d'ordine  $S_{ij}$ .

In conclusione, lo splitting dipolare dovuto all'interazione tra i due nuclei uguali ( $\gamma_i = \gamma_j$ ) posti a distanza fissa  $r$  è espresso dall'equazione

$$\Delta \nu_{ij} = 3D_{ij}^{eq} = -3K_{ij} \frac{S_{ij}}{r_{ij,eq}^3} \quad (3.15)$$

con

$$K_{ij} = \frac{h \gamma_i \gamma_j}{4\pi^2} \quad (3.16)$$

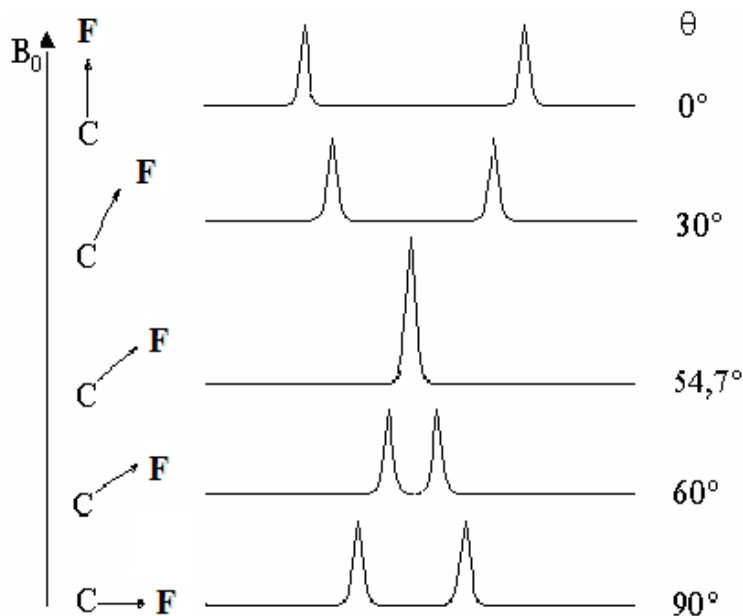
Nel caso di nuclei diversi ( $\gamma_i \neq \gamma_j$ ) l'equazione (3.15) diventa

$$\Delta \nu_{ij} = 2D_{ij}^{eq} = -2K_{ij} \frac{S_{ij}}{r_{ij,eq}^3} \quad (3.16)$$

Il parametro d'ordine  $S_{ij}$  è il parametro d'ordine già introdotto nel paragrafo 3.1 e  $D_{ij}^{eq}$  è l'accoppiamento dipolare relativo alla distanza di equilibrio.

Vediamo ora qualche semplice esempio che illustri gli effetti sperimentali descritti dalle equazioni (3.13) e (3.14).

In una situazione in cui tutte le molecole si trovano ad un angolo fisso rispetto al campo e non subiscano moti che possono variarlo, come in un cristallo perfetto allo zero assoluto, l'andamento dello splitting dipolare, ad esempio tra un nucleo di carbonio e uno di fluoro, al variare dell'angolo stesso è quello riportato in figura 3.5



**Figura 3.5** Rappresentazione degli splitting dovuti all'interazione dipolare tra un nucleo  $^{13}\text{C}$  e uno  $^{19}\text{F}$  in funzione dell'angolo che la direzione di legame forma con il campo magnetico esterno

I moti in un cristallo liquido creano una situazione in cui un vettore internucleare può assumere tutte le orientazioni ma con diversa probabilità: per esempio, quelle con angolo compreso tra  $\theta_0 - \alpha$  e  $\theta_0 + \alpha$  potrebbero avere una probabilità abbastanza alta di verificarsi e quelle fuori da questo intervallo potrebbero avere una probabilità molto bassa (che nella nostra trattazione approssimeremo a 0).

Immaginiamo dunque una distribuzione di probabilità della forma molto rudimentale illustrata nella formula seguente:

$$p(\theta) = \begin{cases} \frac{1}{2\alpha} & \theta \in (\theta_0 - \alpha; \theta_0 + \alpha) \\ 0 & \theta \notin (\theta_0 - \alpha; \theta_0 + \alpha) \end{cases} \quad (3.17)$$

Il numero di vettori internucleari con angolo compreso in un intervallo infinitesimo intorno a  $\theta$ , a sua volta compreso fra  $\theta_0 - \alpha$  e  $\theta_0 + \alpha$ , è

$$dN(\theta) = 2\pi n \sin\theta d\theta \quad (3.18)$$

dove  $n$ , la densità espressa in numero di molecole per unità angolo solido, è supposta costante. Nell'ipotesi che la media operata sull'insieme di molecole sia equivalente a quella temporale sulla riorientazione di una molecola, l'accoppiamento dipolare medio risulta

$$\overline{D}^{eq} = \frac{\int_{-\alpha}^{+\alpha} D^{eq}(\theta) p(\theta) dN(\theta)}{\int_{-\alpha}^{+\alpha} p(\theta) dN(\theta)} \quad (3.19)$$

ovvero, con le opportune sostituzioni,

$$\begin{aligned} \overline{D}^{eq} &= \frac{-\frac{1}{2\alpha} \frac{K_{ij}}{r_{ij}^3} 2\pi n \int_{-\alpha}^{+\alpha} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \sin\theta d\theta}{\frac{1}{2\alpha} 2\pi n \int_{-\alpha}^{+\alpha} \sin\theta d\theta} = -\frac{1}{2\sin\theta_0 \sin\alpha} \frac{3}{2} \frac{K_{ij}}{r_{ij}^3} \int_{-\alpha}^{+\alpha} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \sin\theta d\theta = \\ &= -\frac{3}{8} \frac{\{-\cos^3(\theta_0 + \alpha) + \cos^3(\theta_0 - \alpha) + \cos(\theta_0 + \alpha) - \cos(\theta_0 - \alpha)\}}{\sin\theta_0 \sin\alpha} \frac{K_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (3.20) \end{aligned}$$

Utilizzando questa espressione, calcoliamo gli accoppiamenti dipolari risultanti per una coppia di nuclei  $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$  ( $K_{ij} = 28404.7 \text{ Hz } \text{Å}^3$ ), distanti  $1.352 \text{ Å}$ , situazione che ritroveremo nei casi esaminati sperimentalmente:

Esempio	$\theta_0$	$\alpha$	$\overline{D}_{eq} \text{ (Hz)}$
1	45	45	0
2	45	20	-3301,8
3	45	10	-4050,2
4	45	1	-4307,5
5	10	10	-15712,3
6	10	1	-16453,2
7	80	10	7611,8
8	80	1	7838,2

L' esempio 1 si riferisce ad una distribuzione di orientazioni isotropa e mostra che l'accoppiamento dipolare non produce splitting dei segnali negli spettri di campioni liquidi. Distribuzioni via via più concentrate intorno ad un angolo di  $45^\circ$  producono splitting crescenti (esempi 2,4), mentre i casi 5,6 e 7,8 descrivono situazioni quasi-limite di vettori internucleari "ben orientati" lungo il campo ( $D_{ij}^{eq}$  negativo) o perpendicolarmente ad esso ( $D_{ij}^{eq}$  positivo). In molti casi intermedi può non essere evidente quale segno vada attribuito agli splitting sperimentali.

Torniamo ora alle espressioni (3.14) e (3.16) contenenti l'accoppiamento dipolare sperimentale.

$S_{ij}$  può essere espresso come combinazione dei termini diagonali della matrice di Saupe relativa al sistema d'assi principale dell'ordine x y z, esplicitando l'equazione 3.5

$$S_{ij} = S_{xx} \cos^2 \theta_{ij-x} + S_{yy} \cos^2 \theta_{ij-y} + S_{zz} \cos^2 \theta_{ij-z} \quad (3.21)$$

Poiché la matrice di Saupe ha traccia nulla, il problema può essere ridotto a due soli parametri.

Spesso  $S_{ij}$  viene espresso in termini di  $S_{zz}$  e  $biax = S_{xx} - S_{yy}$ .

La relazione tra i due parametri usati,  $S_{zz}$  e  $biax$ , e  $S_{xx}$  e  $S_{yy}$  è la seguente

$$\begin{cases} S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0 \\ biax = S_{xx} - S_{yy} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} S_{xx} = \frac{1}{2}[biax - S_{zz}] \\ S_{yy} = \frac{1}{2}[-biax - S_{zz}] \end{cases} \quad (3.22)$$

Sostituendo nell'equazione 3.24 risulta quindi

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \frac{1}{2} [biax \cos^2 \theta_{ij,x} - S_{zz} \cos^2 \theta_{ij,x} - biax \cos^2 \theta_{ij,y} - S_{zz} \cos^2 \theta_{ij,y}] + S_{zz} \cos^2 \theta_{ij,z} = \\ &= S_{zz} \left[ \cos^2 \theta_{ij,z} - \frac{1}{2} \cos^2 \theta_{ij,x} - \frac{1}{2} \cos^2 \theta_{ij,y} \right] + \frac{1}{2} biax [\cos^2 \theta_{ij,x} - \cos^2 \theta_{ij,y}] \end{aligned} \quad (3.23)$$

Poiché inoltre i coseni dei tre angoli in esame costituiscono le proiezioni di un vettore di intensità unitaria, sugli assi x,y,z, si ha

$$\cos^2 \theta_{ij,z} + \cos^2 \theta_{ij,x} + \cos^2 \theta_{ij,y} = 1 \quad (3.24)$$

Sostituendo nell'espressione del coefficiente di  $S_{zz}$  contenuta nell'equazione 3.26

$$\left[ \cos^2 \theta_{ij,z} - \frac{1}{2} (\cos^2 \theta_{ij,x} + \cos^2 \theta_{ij,y}) \right] = \cos^2 \theta_{ij,z} - \frac{1}{2} [1 - \cos^2 \theta_{ij,z}] = \frac{3 \cos^2 \theta_{ij,z} - 1}{2} \quad (3.25)$$

Sostituendo nuovamente nella 3.23, e il tutto nella 3.16, arriviamo alla forma usata nell'analisi degli spettri descritta nel capitolo 5

$$D_{ij}^{eq} = -K_{ij} \frac{S_{ij}}{r_{ij,eq}^3} = -\frac{K_{ij}}{r_{ij,eq}^3} \left\{ S_{zz} \frac{3 \cos^2 \theta_{ij,z} - 1}{2} + \frac{1}{2} biax [\cos^2 \theta_{ij,x} - \cos^2 \theta_{ij,y}] \right\} \quad (3.26)$$

Tale equazione non può essere però direttamente applicata ai valori degli splitting sperimentali. Essi infatti contengono, anche termini diversi dall'accoppiamento dipolare [13].

Innanzitutto, per coppie di nuclei diversi abbiamo

$$\Delta \nu_{ij} = 2D_{ij}^{exp} + J_{ij}^{iso} \quad (3.27)$$

La costante J isotropa può essere determinata da spettri in fase liquida, è quindi facile ricavare dallo splitting sperimentale il termine  $D_{ij}^{exp}$ , che a sua volta è somma di diversi contributi

$$D_{ij}^{\text{exp}} = D_{ij}^{\text{eq}} + D_{ij}^{\text{h}} + D_{ij}^{\text{ah}} + D_{ij}^{\text{d}} + \frac{1}{2} J_{ij}^{\text{aniso}} \quad (3.28)$$

$D_{ij}^{\text{eq}}$  è il dato principale per il calcolo dei parametri d'ordine (equazione 3.26),  $D^{\text{h}}$  e  $D^{\text{ah}}$  sono i contributi che tengono conto delle vibrazioni armoniche e anarmoniche rispettivamente,  $D^{\text{d}}$  è il termine dovuto alle eventuali deformazioni che subisce la molecola nella fase mesogena in cui si trova.

I termini  $D^{\text{ah}}$  e  $D^{\text{d}}$  (quest'ultimo è particolarmente piccolo in fase ZLI1167) saranno da noi trascurati in quanto sono stimati essere minori degli errori sperimentali.

Il termine  $D^{\text{h}}$  dipende dalla geometria molecolare, dai parametri d'ordine, dalle frequenze vibrazionali e coordinate normali e dalla temperatura. Viene considerato come correzione al termine di equilibrio, e può essere rilevante solo per le interazioni di nuclei vicini, poiché dipende da  $1/r^5$  e decade rapidamente con la distanza.

Nelle applicazioni dell'equazione per il lavoro di tesi, questo termine è stato stimato in analogia con composti di struttura simile per cui era stato determinato nel caso della molecola di parafluoro toluene [13]; è stato invece trascurato nell'analisi degli spettri del metafluoro toluene.

Il contributo  $\frac{1}{2} J^{\text{aniso}}$ , non trascurabile nel caso degli accoppiamenti  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ , è esprimibile nella forma seguente

$$J_{ij}^{\text{aniso}} = \frac{2}{3} \left[ \Delta J_{ij} S_{zz} + \frac{1}{2} (J_{ij,xx} - J_{ij,yy}) (S_{xx} - S_{yy}) + 2J_{ij,xy} S_{xy} + 2J_{ij,xz} S_{xz} + 2J_{ij,yz} S_{yz} \right] \quad (3.29)$$

La componente  $\Delta J$  è detta anisotropia dell'accoppiamento scalare.

$$\Delta J_{ij} = J_{ij,zz} - \frac{1}{2} (J_{ij,xx} + J_{ij,yy}) \quad (3.30)$$

Nel trattare i dati sperimentali presentati in questa tesi ci serviremo di valori di anisotropia di  $J$  riportati in letteratura.

### 3.3.2 Interazione Zeeman e chemical shift [14]

Il chemical shift è una misura dell'interazione di shielding tra lo spin nucleare e il campo magnetico locale, prodotto dagli elettroni che circondano il nucleo in risposta al campo magnetico esterno applicato.

Il termine dell'hamiltoniano per l'interazione di shielding è dato da

$$\hat{H}_{cs} = \gamma \hat{I} \cdot \sigma' \cdot B_0 \quad (3.31)$$

Applicando la teoria delle perturbazioni al termine secolare  $H_{cs}$  si ha

$$\hat{H}_{cs}^{sec} = \gamma \hat{I}_{zz} \sigma'_{zz} B_0 \quad (3.32)$$

e la frequenza di risonanza corrispondente ad una generica transizione  $|m\rangle \rightarrow |m-1\rangle$  risulta

$$\omega = \omega_0 (1 - \sigma_{zz}) \quad (3.33)$$

$\omega_0$  è la frequenza di Larmor e  $\sigma_{zz}$  è la componente zz del tensore di chemical shift scritto nel sistema di assi di laboratorio.

Il tensore di chemical shift è diagonalizzabile, il sistema di riferimento rispetto al quale il tensore è diagonale è chiamato PAS (Principal Axis System). Questo sistema di riferimento è facilmente individuabile per ogni atomo ponendo l'asse principale lungo il legame dove si ha il maggior gradiente di densità elettronica (per esempio per i  $^{13}\text{C}$  da noi considerati, tutti aromatici, il PAS ha l'asse z lungo il legame C-F, C-H o C-CH<sub>3</sub> o molto vicino ad esso).

In fase anisotropa possiamo esprimere il chemical shift sperimentale di ogni nucleo come somma dei termini isotropo e anisotropo

$$\delta^{obs} = \delta^{iso} + \delta^{aniso} \quad (3.34)$$

Il termine anisotropo può essere espresso in funzione dei parametri d'ordine di Saupe

$$\delta_i^{aniso} = \frac{2}{3} \left[ \Delta \sigma_i S_{zz} + \frac{1}{2} (\sigma_{i,xx} - \sigma_{i,yy}) (S_{xx} - S_{yy}) + 2\sigma_{i,xy} S_{xy} + 2\sigma_{i,xz} S_{xz} + 2\sigma_{i,yz} S_{yz} \right] \quad (3.35)$$

Si noti come tale equazione è analoga all'equazione 3.29 per l'anisotropia di J del paragrafo 3.3.1

L'equazione 3.35 sarà utilizzata nella sezione di analisi dei risultati per ricostruire i valori di chemical shift del  $^{19}\text{F}$  dai parametri d'ordine molecolari, a loro volta ottenuti dai valori di chemical shift del  $^{13}\text{C}$ . Il confronto tra i valori così ricostruiti e quelli sperimentali potrà fornire informazioni sull'affidabilità dei tensori  $\sigma$  usati nel calcolo, valutati teoricamente.

### 3.4 Definizioni e relazioni fondamentali per lo studio della suscettività magnetica<sup>2</sup> [15]

<sup>2</sup> Ricordiamo che in tutta la tesi, per semplicità, non sono evidenziati graficamente vettori e tensori, nella convinzione che la natura scalare e vettoriale delle diverse quantità sia chiara dal testo.

L'intensità del campo magnetico misurato,  $B$ , in una sostanza differisce da quella del campo magnetico applicato,  $H$ , misurato nel sistema di unità di misura cgs, secondo la seguente relazione:

$$B = H + 4\pi M \quad (3.36)$$

dove  $B$  viene detto campo magnetico indotto ed  $M$  momento magnetico indotto per unità di volume o, più semplicemente, magnetizzazione. In generale,  $B$ ,  $H$  ed  $M$  sono quantità vettoriali. Se consideriamo una sostanza isotropa,  $M$  dipende solo da  $H$  ed è indipendente dalla direzione di misura:

$$M = \kappa H \quad (3.37)$$

dove  $\kappa$ , la suscettività magnetica per unità di volume, è uno scalare. E' evidente che  $\kappa$  è una misura dell'attitudine di una sostanza ad essere polarizzata magneticamente. In forma più compatta possiamo scrivere:

$$B = (1 + 4\pi\kappa)H \quad (3.38)$$

La quantità che frequentemente viene misurata è la suscettibilità magnetica per grammo,  $\chi_g$ , chiamata anche suscettività magnetica specifica, definite nel modo seguente:

$$\chi_g = \kappa / \rho \quad (3.39)$$

Si può definire anche la suscettibilità magnetica molare,  $\chi_m$ :

$$\chi_m = \chi_g(M) = \kappa V \quad (3.40)$$

$\rho$  è la densità della sostanza in esame,  $M$  è la sua massa molecolare, espressa in g/mol, e  $V$  è il volume della stessa. Nello studio di sostanze in uno stato anisotropo (come ad esempio in un cristallo non cubico), il momento magnetico  $M$  dipende dalla direzione e dall'intensità del campo magnetico  $H$  e l'equazione 3.41 deve essere riscritta secondo una notazione tensoriale:

$$M = (\hat{k})H \quad (3.41)$$

dove  $\hat{k}$  è un tensore simmetrico di rango 2, per cui in notazione matriciale si ha:

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \kappa_{11} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{21} & \kappa_{22} & \kappa_{23} \\ \kappa_{31} & \kappa_{32} & \kappa_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Nell'equazione sopraccitata le componenti vettoriali di  $M$  e di  $H$  si riferiscono ad un sistema di coordinate ortonormali fissato nel cristallo. In modo simile a  $\kappa$ , le quantità  $\chi_g$  e  $\chi_m$  definite per un singolo cristallo vengono espresse in genere come tensori di rango 2. Nel caso di fluidi isotropi o di campioni di polvere, in cui cioè le orientazioni dei cristalli individuali sono distribuite con direzione equiprobabile nello spazio, si può considerare solo la suscettibilità media, definita come:



$$\chi_m = \frac{1}{3}(\chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33}) \quad (3.43)$$

Il tensore di suscettività magnetica è calcolato con metodi quanto meccanici, da questo tramite l'equazione 3.43 è calcolabile il dato isotropo di suscettività. Nel lavoro di tesi sono state svolte misure sperimentali di suscettività da confrontarsi con i valori calcolati.

### **3.5 Cenni sui tensori teorici utilizzati nel trattamento dei dati**

La strategia di analisi dei dati sperimentali prevede l'utilizzo dei tensori di shielding calcolati con metodi quantomeccanici. I calcoli sono stati effettuati dal dott. Alberto Marini e dalla prof.ssa Benedetta Mennucci con diversi metodi di calcolo. Per l'analisi i dati di anisotropia di chemical shift indagati nel lavoro di tesi sono stati utilizzati due set differenti di tensori. In questa sede non saranno discussi i dettagli dei vari metodi di calcolo, di seguito sono riportate solo alcune considerazioni qualitative che permettono di distinguere i due set di tensori utilizzati.

Le basi di funzioni utilizzate nei due sistemi di calcolo sono le stesse: si tratta di 6-31G(d,p); per quanto riguarda i calcoli DFT il funzionale utilizzato è quello consigliato da J. R. Cheeseman per il calcolo dei tensori di shielding di nuclei del secondo periodo in molecole di media grandezza [16]. Queste quantità sono state calcolate, sia per nel caso DFT che MP2, sfruttando il metodo GIAO (Gauge Including/Independent Atomic Orbitals) [17], il quale assicura che le quantità NMR calcolate non siano dipendenti dalla scelta dell'origine del potenziale vettore magnetico, che viene generalmente introdotto nell'Hamiltoniano elettronico del sistema per tenere conto dell'effetto del campo magnetico B [18].

I due metodi MP2 e DFT tengono conto della correlazione fra elettroni, differiscono però nel metodo di risoluzione dell'Hamiltoniano.

MP2 è un metodo perturbativo, ciò significa che le interazioni studiate sono considerate come perturbazioni rispetto ad una situazione nota; il secondo metodo sfrutta il principio variazionale, cioè determina la funzione d'onda minimizzando l'energia del sistema.

Inoltre i due set di tensori sono stati calcolati in situazioni diverse, con il metodo MP2 la molecola è stata considerata nel vuoto, mentre nel caso DFT i calcoli sono stati condotti “in solvente anisotropo”, nel modello è stato inserito anche il solvente, ipotizzando una cavità di geometria definita nella quale il soluto può adattarsi e costruita tenendo conto dei valori principali del tensore dielettrico del mezzo ( $\epsilon_x = \epsilon_y = 4.0$ ,  $\epsilon_z = 8.1$ ) [14]. I tensori calcolati in questo modo risentono quindi dell'interazione elettrostatica con la fase.

I valori delle componenti dei tensori di chemical shift utili per l'analisi dei dati di questa tesi sono riportati in appendice.

## Capitolo 4

### Strumentazione e dettagli sperimentali

#### 4.1 Strumentazione utilizzata

##### **Bilancia Magnetica**

Le misure di suscettività magnetica sono state eseguite con la bilancia Magway MSB Mk1, prodotta dalla ditta Sherwood Scientific ®, secondo il metodo di Gouy modificato, detto anche metodo di Evans.

##### **Spettrometro NMR Varian Unity 300 MHz**

Gli spettri di caratterizzazione  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{19}\text{F}$ -NMR riportati in questa tesi sono stati registrati per mezzo di uno spettrometro Varian Unity 300 MHz a doppio canale. Gli impulsi a  $90^\circ$  per i tre nuclei analizzati sono di 18  $\mu\text{s}$ . Per brevità evitiamo di specificare i dettagli sperimentali che rientrano in un corretto uso ordinario dello strumento.

Su questo strumento sono stati registrati anche spettri  $^{19}\text{F}$ -NMR dei soluti fluorurati disciolti in fase liquido cristallina. Sono state registrate numerose serie di spettri tra gli 85 e i 30  $^\circ\text{C}$ , dopo aver calibrato l'unità di controllo della temperatura controllando la differenza di chemical shift tra i due segnali del glicol etilenico. La temperatura risulta stabile entro un intervallo di  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , dopo circa 10 minuti di termostatazione. I campioni in fase liquido cristallina non contengono deuterio e gli spettri sono stati registrati senza *lock*. Questa ed altre esperienze hanno dimostrato che la stabilità del campo magnetico è adeguata alle nostre esigenze anche su periodi di molte ore. L'omogeneità del campo è stata ottimizzata osservando la forma e la larghezza di riga del fluoro nei campioni in fase isotropa a  $85^\circ\text{C}$  ( $\Delta\nu \approx 40 \text{ Hz}$ ).

Poiché l'asse di rotazione del campione è parallelo al campo magnetico, è stato possibile far ruotare il campione durante la registrazione degli spettri senza disturbare l'allineamento del direttore della fase rispetto al campo stesso.

## Spettrometro NMR Varian Infinity Plus 400 MHz

Le misure  $^{13}\text{C}$ -NMR sui soluti fluorurati in fase liquido cristallina sono state effettuate su uno strumento Varian Infinity Plus 400 MHz a doppio canale. Questo spettrometro NMR è concepito per l'analisi di campioni allo stato solido in alta risoluzione in quanto dotato di un amplificatore ad alta potenza per ciascuno dei due canali di osservazione, che permette di aumentare la potenza dell'impulso di radiofrequenza fino a 1kW, e di dispositivi per la rotazione del campione ad angolo magico ad alta velocità; tuttavia esso si presta molto bene anche all'analisi di sistemi liquido cristallini. Lo strumento è dotato, infatti, anche di un *probe* goniometrico, concepito per la realizzazione di esperimenti statici ad angolo d'inclinazione variabile del campione. Durante questo lavoro di tesi si è fatto uso del *probe* goniometrico in cui il portacampioni è posto perpendicolarmente rispetto al campo magnetico.

La calibrazione della temperatura è stata fatta direttamente su un campione liquido cristallino noto, avente transizioni di fase determinate via DSC e/o microscopia ottica, misurabili in modo netto da cambiamenti evidenti nel FID e nello spettro NMR; a questo scopo è stato utilizzato un campione di ZLI 1167, la stessa fase liquido cristallina utilizzata per dissolvere i fluorotolueni investigati in questo lavoro di tesi.

Per l'acquisizione degli spettri  $^{13}\text{C}$  con disaccoppiamento del protone è stata utilizzata la tecnica SPINAL [19] Tali spettri sono stati registrati più volte a varie temperatura comprese tra 70 e 35°C.

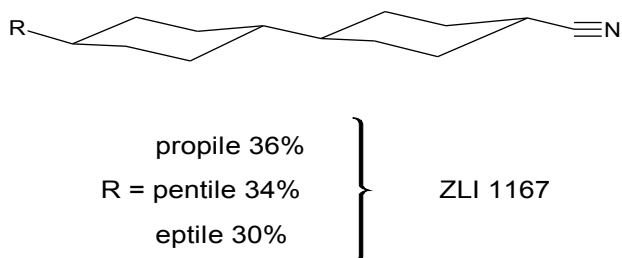
## 4.2 Sostanze chimiche utilizzate

Tutti i composti fluorurati studiati in questa tesi sono stati comperati dalla ditta Aldrich® e sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. In tabella 4.1 sono riportati alcuni valori utili per le due sostanze commerciali, 4-fluorotoluene e 3-fluoro toluene,

	4-fluorotoluene	3-fluorotoluene
Peso molecolare	110.13	110.13
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	0.998	0.991
Purezza	97%	99%

Tabella 4.1

I componenti della fase liquido cristallina ZLI 1167 sono stati comperati dalla ditta Merck ® e miscelati nelle seguenti proporzioni indicate in figura



**Figura 5.1** Composizione in peso della fase liquido cristallina ZLI 1167

Questa miscela dà luogo ad una fase nematica molto stabile tra 40 e 83°C. Queste temperature di transizione possono abbassarsi di qualche grado con l'introduzione del soluto.

### 4.3 Preparazione del campione

#### Misure di suscettività magnetica

La costante strumentale per la misura della suscettività diamagnetica dei campioni fluorurati è stata determinata compiendo una misura di suscettività direttamente su un portacampioni di vetro riempito con azoto, in modo da non dover correggere le successive misure per gli effetti del contributo paramagnetico dell'ossigeno molecolare. Le misure di suscettività diamagnetica effettuate sui campioni fluorurati sono state fatte a temperatura ambiente impiegando direttamente le sostanze commerciali.

#### Misure NMR

Per le misure effettuate sullo strumento da stato solido la preparazione del campione ha richiesto una cura notevole, soprattutto per il fatto che il portacampioni è disposto orizzontalmente. Chiaramente i cristalli liquidi, che sono fluidi, devono essere posti in portacampioni in cui è possibile realizzare una chiusura ermetica. I portacampioni sono costituiti da tubicini in vetro di altezza compresa tra i 2 ed i 4 cm, con diametro tra i 3 ed i 5 mm, per i nostri spettri sono stati utilizzati normali tubicini NMR da 5 mm, appositamente tagliati all'altezza di 3 cm. Nel nostro caso la preparazione del campione ha previsto le seguenti fasi: riempimento parziale del tubicino (1.2 cm circa) con la miscela nematica ZLI 1167, immissione del soluto (circa 5% in peso del totale) con siringa analitica (sensibilità 1  $\mu$  L) e chiusura del tubicino mediante applicazione di resina epossidica.

La preparazione dei campioni per le misure effettuate sul Varian Unity 300 non ha richiesto particolari accorgimenti. I campioni liquido cristallini già studiati sullo strumento da stato

solido sono stati trasferiti in normali tubicini NMR.

#### 4.4 Segnali di riferimento per i valori di chemical shift

Elenchiamo di seguito le procedure di calibrazione degli impulsi e della scala dei *chemical shift*, usate nei vari spettrometri utilizzati:

- Le misure di caratterizzazione dei fluorotolueni studiati in soluzione presentano una scala dei *chemical shift* riferita, per i nuclei  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , ai rispettivi segnali del TMS, usato come standard interno, mentre per il nucleo  $^{19}\text{F}$  si è fatto riferimento al segnale del  $^{19}\text{F}$  del  $\text{CFCl}_3$ .
- La scala dei *chemical shift* degli spettri  $^{19}\text{F}$ -NMR in fase liquido cristallina è stata riferita al segnale del  $^{19}\text{F}$  del  $\text{CFCl}_3$ , sul quale è stato anche calibrato l'impulso a  $90^\circ$ .
- La scala dei *chemical shift* degli spettri  $^{13}\text{C}$ -NMR statici, acquisiti con il *probe* goniometrico, è stata riferita al TMS, mentre l'impulso a  $90^\circ$  sul  $^{13}\text{C}$  è stato calibrato direttamente sul campione analizzato. Le condizioni di Hartmann-Hann necessarie alla realizzazione di esperimenti CP sono state trovate direttamente sul campione analizzato di caso in caso.

## Capitolo 5

### Analisi dei dati e confronto con valori calcolati

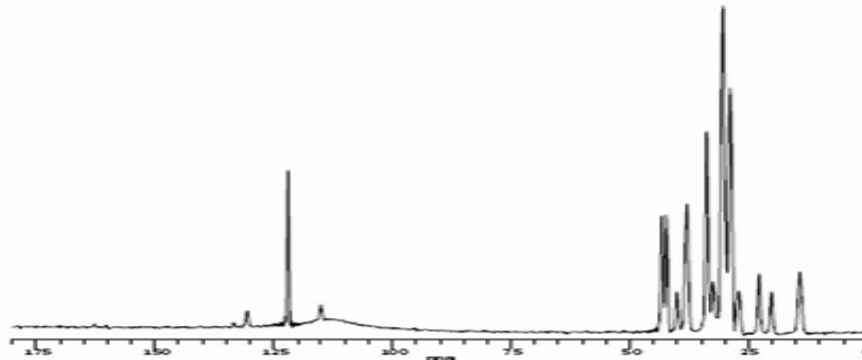
#### 5.1 Parafluoro toluene

L'indagine sulla molecola di parafluoro toluene è stata svolta partendo dagli spettri in fase anisotropa del carbonio, dai quali sono stati ricavati i parametri d'ordine in funzione delle temperature. Partendo da tali parametri sono stati calcolati gli splitting dipolari per gli accoppiamenti HF e HH, dai quali è stato possibile effettuare alcune simulazioni soddisfacenti degli spettri del fluoro e calcolarne l'anisotropia di chemical shift.

##### 5.1.1 Spettri in fase isotropa

Sono stati eseguiti spettri NMR  $^{19}\text{F}$  e  $^{13}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ , che hanno fornito i dati isotropi di chemical shift di riferimento per gli spettri in fase anisotropa.

Lo spettro  $^{19}\text{F}$  consiste in un unico segnale di singoletto dovuto al campione, e nel segnale del riferimento. Lo spettro  $^{13}\text{C}$  è stato eseguito in  $\text{CDCl}_3$  e in ZLI1167 a temperatura superiore della transizione liquido nematico. In figura 5.1 riportiamo lo spettro isotropo in ZLI1167 contenente anche i segnali della fase ed in figura 5.2 è riportata l'espansione della zona in cui sono presenti i segnali dei carboni aromatici con relativa assegnazione. Tale assegnazione è stata realizzata servendosi dei valori di chemical shift isotropi calcolati. Notiamo come la fase che è completamente alifatica non interferisce con i segnali del soluto.



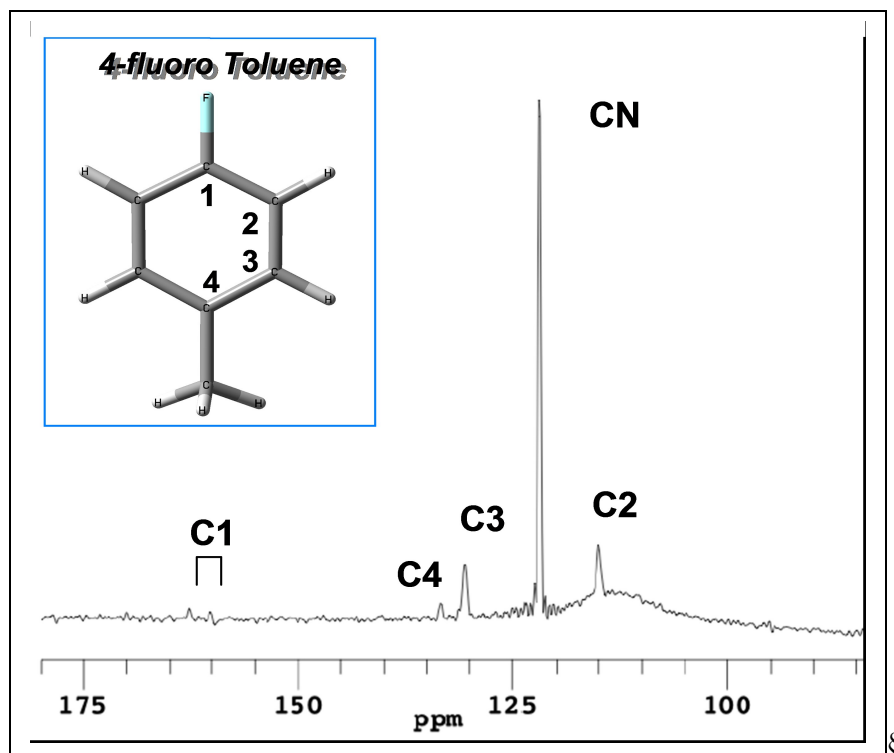


Figura 5.2 Espansione parte aromatica dello spettro in figura 5.1

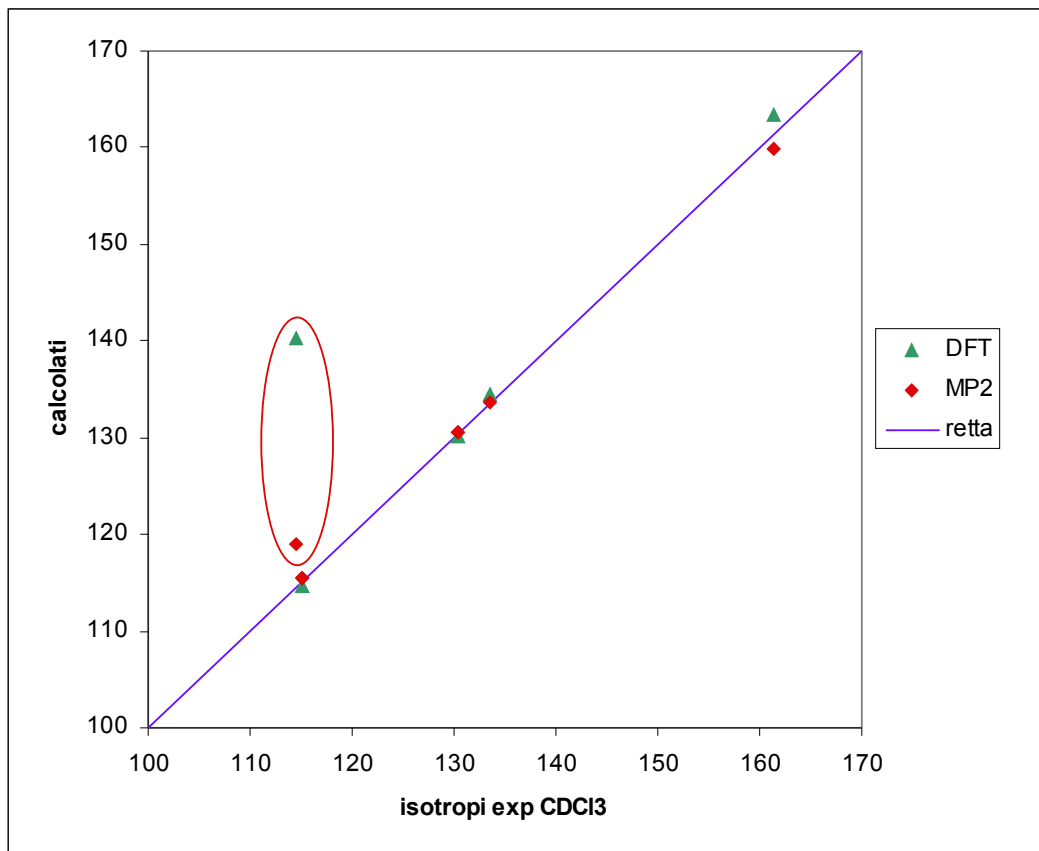
### Confronto con le proprietà isotrope calcolate

I chemical shift isotropi sperimentali costituiscono un primo confronto con i valori calcolati, come mostrato nel grafico in figura 5.4 e nella tabella 5.1. Si nota un accordo molto buono di entrambi i set di valori calcolati con gli sperimentali, con scarti inferiori a 1.3% per tutti i carboni con entrambi i metodi di calcolo. Il chemical shift del fluoro, riportato per ragioni grafiche con segno inverso, è cerchiato in rosso. Il valore calcolato con il metodo DFT si discosta in maniera molto evidente dal dato sperimentale, con uno scarto del 22%.

	DFT (GIAO- Aniso)	MP2 (GIAO)	EXP (CDCl3)
C1	163,36	159,91	161,38
C2	114,65	115,51	115,03
C3	130,17	130,60	130,44
C4	134,48	133,62	133,50
C5	130,17	130,60	130,44
C6	114,65	115,51	115,03
F	-140,36	-118,91	-114,42

Tabella 5.1 Valori di chemical shift isotropi calcolati e sperimentali

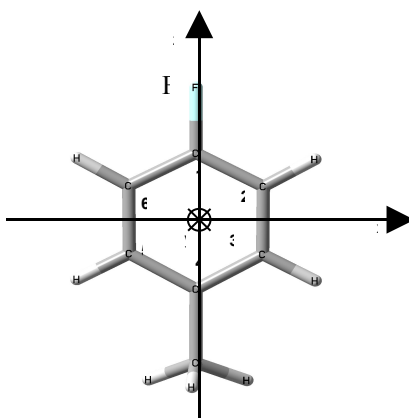




**Figura 5.3** Grafico dei valori di chemical shift isotropi calcolati rispetto dei valori sperimentali, i valori relativi al  $^{19}\text{F}$  (cerchiati in rosso) sono riportati con segno positivo per ragioni puramente grafiche.

### 5.1.2 Spettri in fase anisotropa

Per la trattazione di spettri in fase anisotropa faremo riferimento alla molecola di interesse secondo la numerazione riportata in figura 5.4



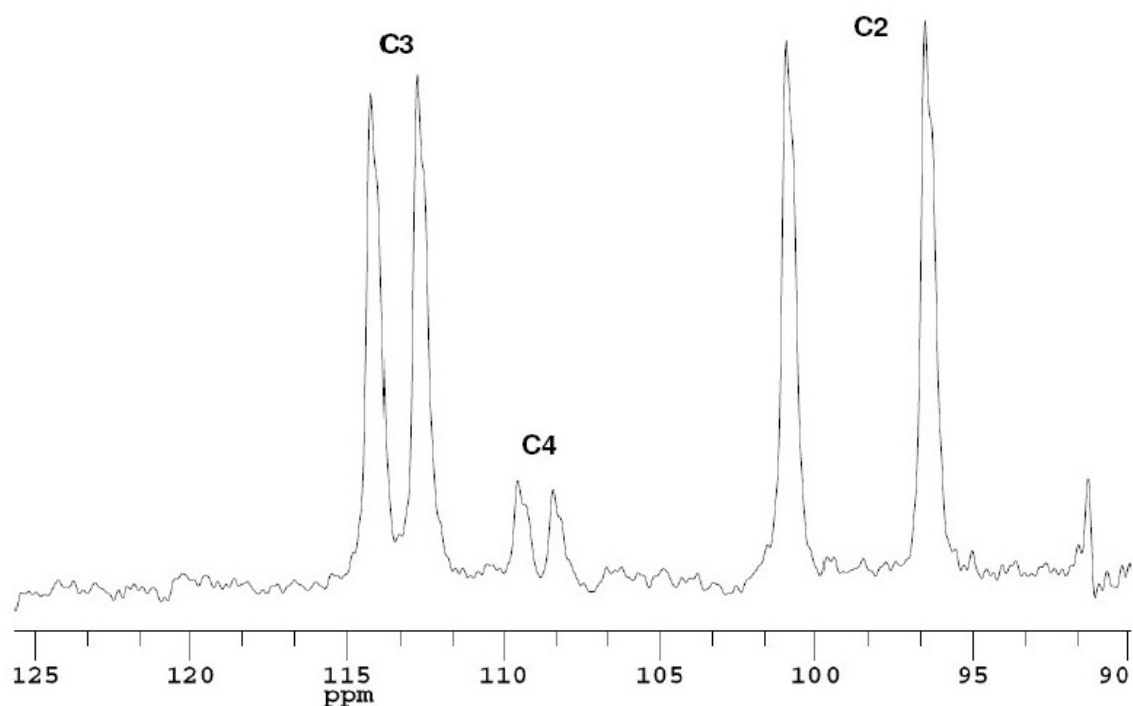
**Figura 5.4** Molecola di parafluoro toluene (disegnata con gaussian 03), è specificato il sistema di riferimento usato e la numerazione dei carboni.

Il sistema d'assi principale d'ordine è definito con l'asse z lungo i legami C-F e C-CH<sub>3</sub>, l'asse x perpendicolare ad esso sul piano dell'anello aromatico e l'asse y entrante nel piano della molecola, come rappresentato nella stessa figura.

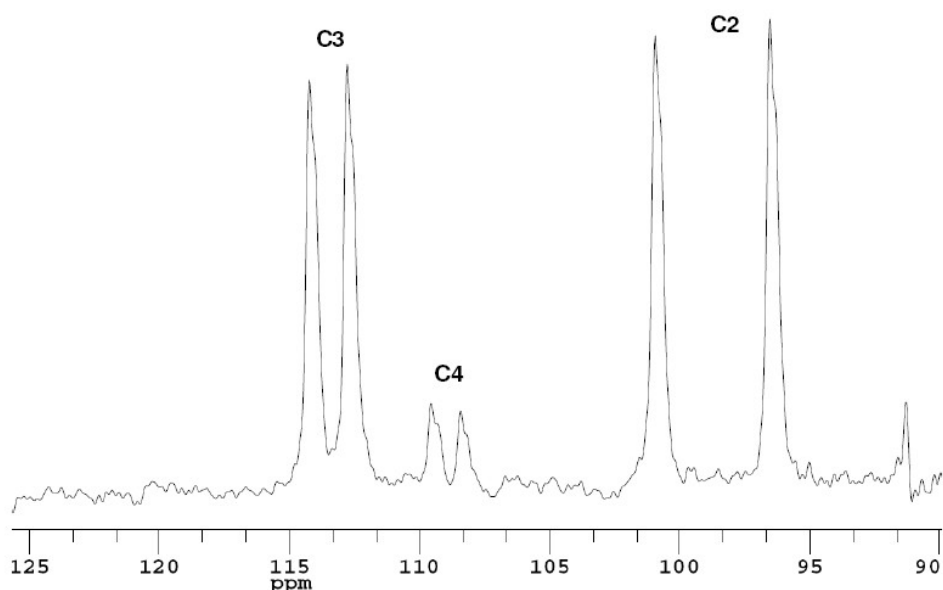
La geometria utilizzata per i calcoli di tutte le proprietà di interesse è ottimizzata con metodo MP2 per mezzo del programma di calcolo GAUSSIAN03 [20] e i parametri geometrici relativi sono disponibili come materiale aggiuntivo.

### 5.1.2.1 Spettri del carbonio

Gli spettri <sup>13</sup>C sono stati ottenuti con la tecnica riportata nel cap. 4.1 . In figura 5.5 e 5.6 sono riportati due spettri in fase anisotropa (temperature 50 e 35 °C). Il segnale di ciascun carbonio è splittato in un doppietto per accoppiamento dipolare con l'atomo di fluoro.



**Figura 5.5** Espansione della parte aromatica spettro 55°C



**Figura 5.6** Espansione della parte aromatica spettro 35°C

Il doppietto del carbonio C1 non è stato osservato, per problemi sperimentali non chiariti. Solo lo spettro registrato a 50°C presenta un doppietto ben definito relativo al C4.

### **Calcolo dei parametri d'ordine dal fitting dei valori di dipolari e dalle anisotropie di chemical shift**

Dai valori sperimentali di chemical shift dei due carboni C2 e C3 e dagli splitting dipolari degli stessi carboni con il fluoro sono stati calcolati, tramite un fitting delle equazioni 3.26 per gli accoppiamenti dipolari e 3.35 per i chemical shift, i parametri d'ordine  $S_{zz}$  e  $B_{iax}$  alle diverse temperature. Il calcolo è stato effettuato con i tensori  $\sigma$  MP2 e quindi ripetuto con i tensori  $\sigma$  DFT (vedi appendice). In entrambi i casi la qualità dei fitting è molto buona con scarti contenuti entro qualche Hz per tutti i dati.

I valori dei chemical shift e degli accoppiamenti dipolari e quelli dei parametri d'ordine risultanti dal fitting sono riportati in tabella 5.2. Nei grafici sono rappresentati gli andamenti dei parametri d'ordine con la temperatura. (figure 5.7 e 5.8)

T	C.S. ppm		dipolari Hz		DFT		MP2	
	C2	C3	C2	C3	Szz	Biax	Szz	Biax
	35	102,2	116,955	299,7	100,6	0,2618	0,2880	0,2508
40	102,535	117,4	333,9	109,6	0,2542	0,2797	0,2435	0,3360
45	103,125	117,905	364,0	121,7	0,2417	0,2693	0,2315	0,3207
50	103,635	118,475	387,2	127,7	0,2243	0,2612	0,2147	0,3098
55	104,44	119,235	413,3	133,7	0,2108	0,2429	0,2018	0,2883
60	105,15	120,025	431,4	142,8	0,1900	0,2303	0,1817	0,2721
65	106,24	121,2	442,5	149,8	0,1700	0,2039	0,1626	0,2412

Tabella 5.2

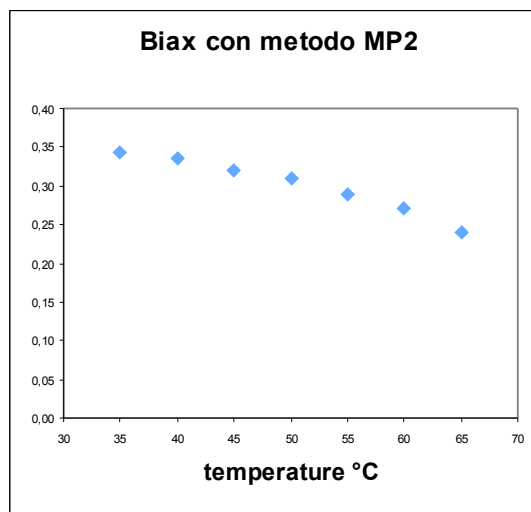
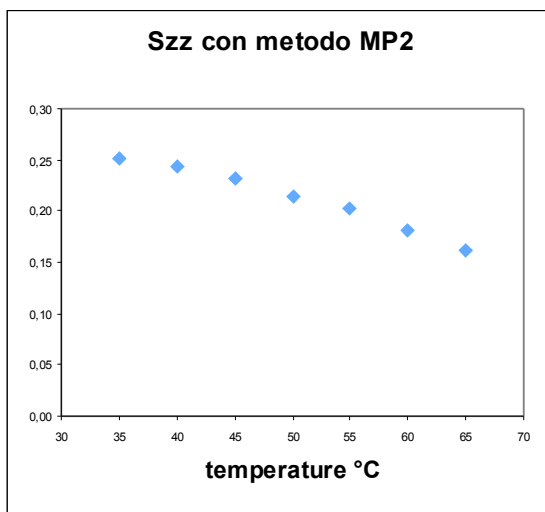


Figura 5.7 parametri d'ordine ottenuti con tensori MP2

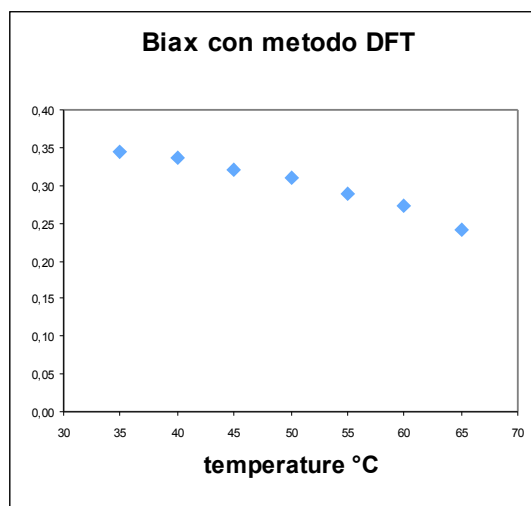
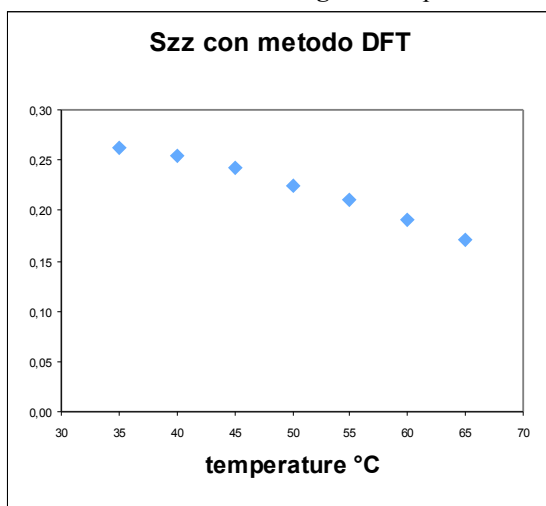
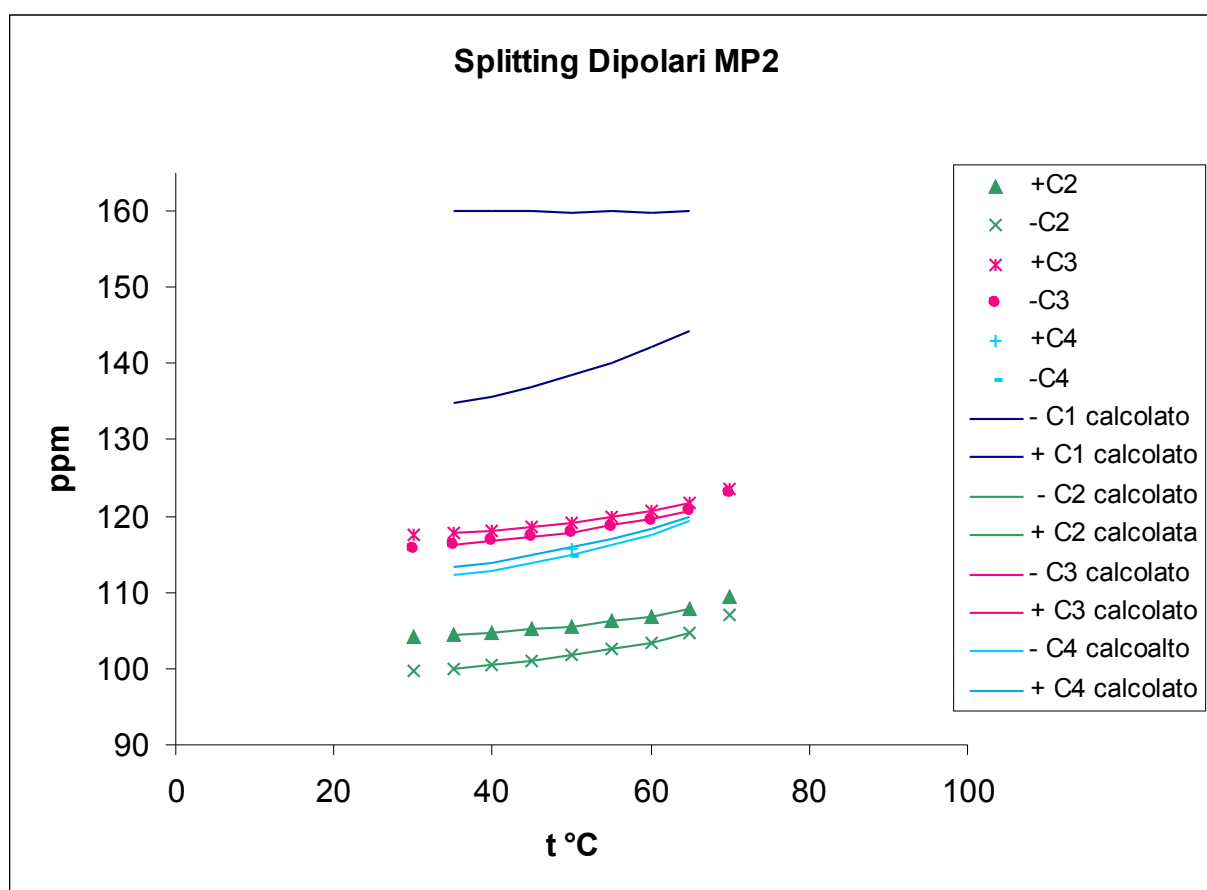


Figura 5.8 parametri d'ordine ottenuti con tensori DFT

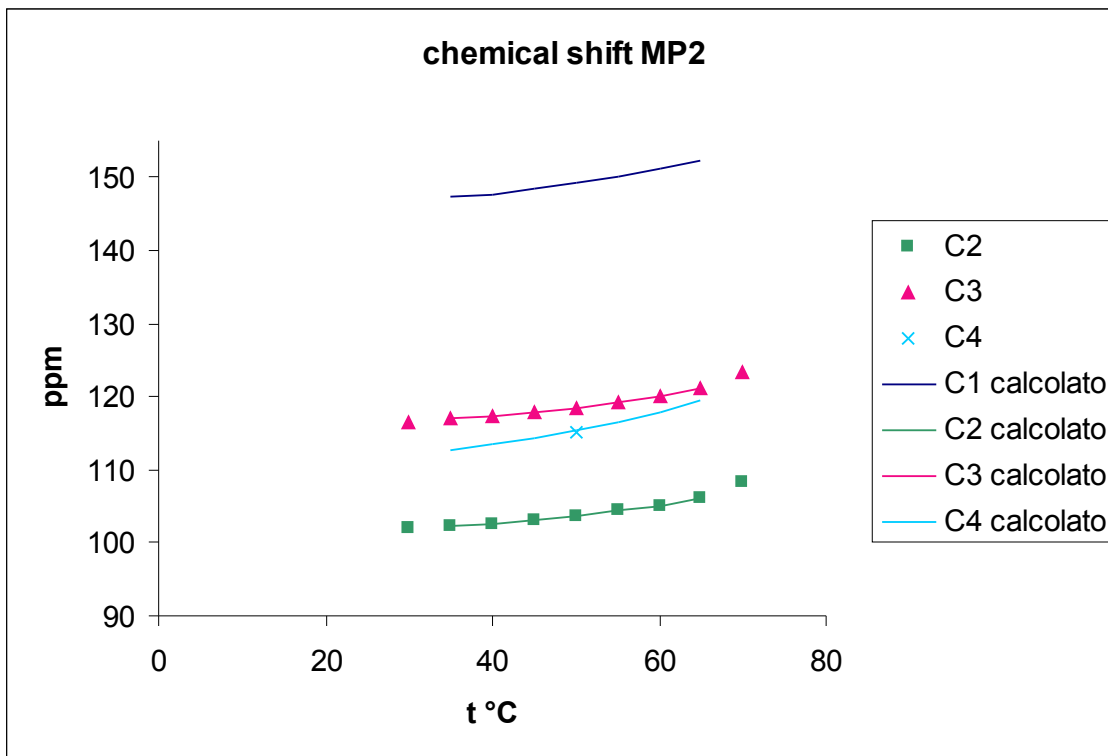
## Ricostruzione degli splitting dipolari e anisotropie

È stato quindi possibile ricostruire i valori degli splitting dipolari e delle anisotropie attraverso le equazione 3.26 e 3.35, utilizzando i parametri d'ordine ricavati dal fitting, i parametri geometrici noti e i due set di tensori MP2 e DFT. In questo modo è stato possibile ottenere una previsione di chemical shift e accoppiamenti dipolari per i carboni C1 e C4.

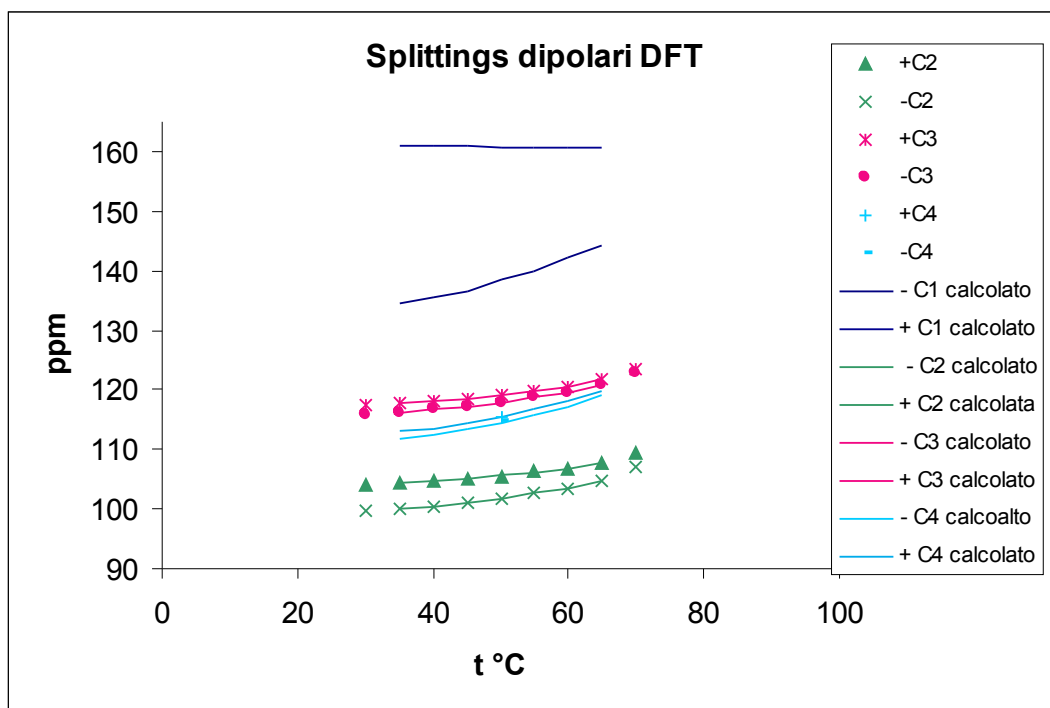
Nei grafici sono riportati gli andamenti degli splitting e dei chemical shift, sperimentali e calcolati.



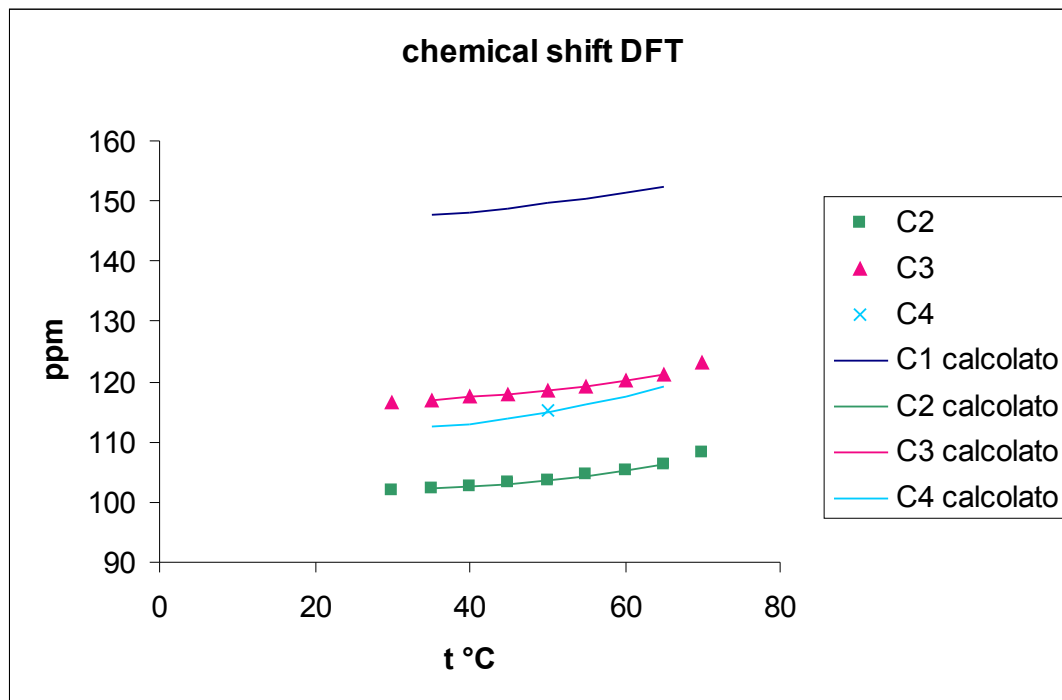
**Figura 5.9** Grafico degli andamenti degli splitting dipolari sperimentali e calcolati con tensori MP2 in funzione della temperatura



**Figura 5.10** Grafico degli andamenti dei chemical shift sperimentali e calcolati con tensori MP2 in funzione della temperatura



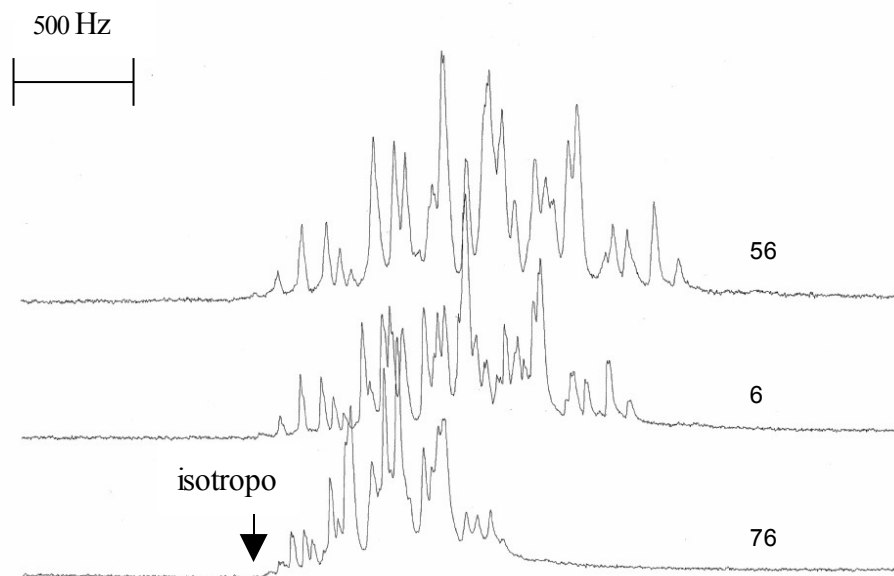
**Figura 5.11** Grafico degli andamenti degli splitting dipolari sperimentali e calcolati con tensori DFT in funzione della temperatura



**Figura 5.12** Grafico degli andamenti dei chemical shift sperimentali e calcolati con tensori DFT in funzione della temperatura

### Spettri del fluoro

Gli spettri del fluoro in fase anisotropa, eseguiti con la sequenza descritta nel paragrafo 4.1, sono riportati di seguito. In figura 5.13 sono rappresentati i segnali del fluoro ottenuti alle temperature di 76, 66, 56 °C. Si noti l'andamento degli splitting dipolari (il segnale si allarga con la diminuzione della temperatura) e l'andamento del chemical shift (il baricentro del segnale si sposta a valori maggiori di chemical shift).



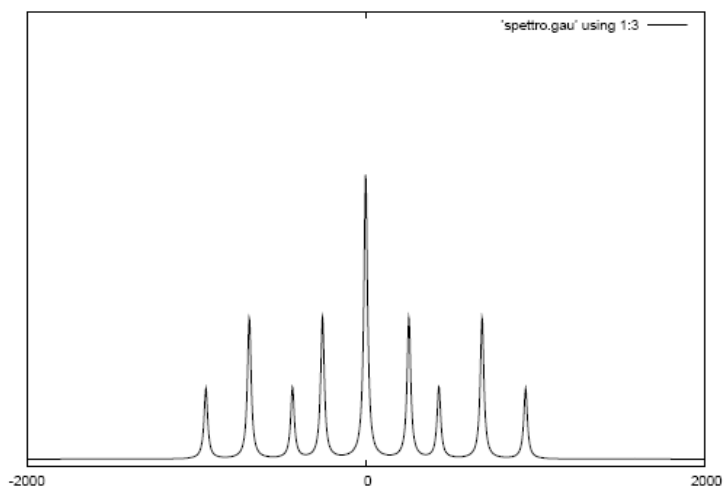
**Figura 5.13** Andamento con la temperatura dei segnali del  $^{19}\text{F}$  negli spettri anisotropi del parafluorotoluene

Come per gli spettri del  $^{13}\text{C}$  passando in fase nematica l'aspetto del segnale cambia radicalmente ad opera degli accoppiamenti dipolari HF. Lo spettro  $^{19}\text{F}$  a differenza di quello del carbonio risente inoltre degli accoppiamenti HH.

Se in prima approssimazione cerchiamo di interpretare lo spettro del fluoro al primo ordine, possiamo ipotizzare una struttura in base ai soli accoppiamenti HF aromatici, tale struttura risulterà un triplo-tripletto con accoppiamento maggiore tra fluoro e idrogeni orto e po' minore tra fluoro e idrogeni meta.

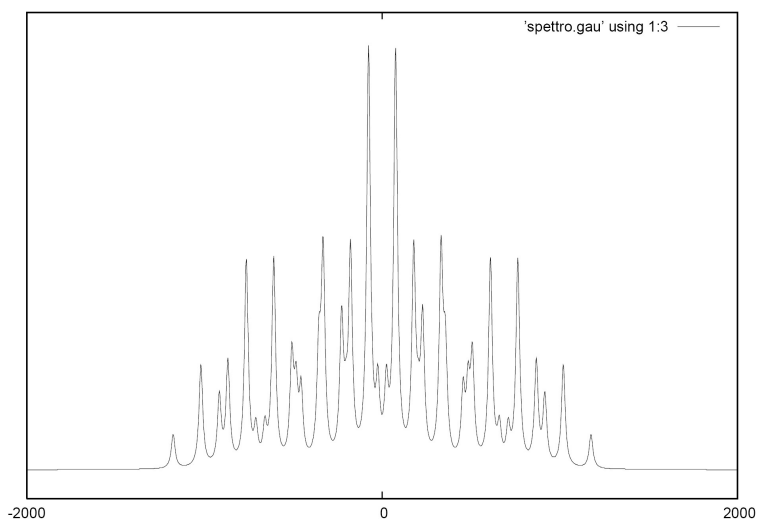
Calcolando gli splitting dipolari HF con i parametri d'ordine ottenuti dal carbonio, e simulando uno spettro del fluoro con tali valori, si ottiene proprio uno spettro di questo tipo (Figura 5.14).





**Figura 5.14** Spettro simulato del nucleo  $^{19}\text{F}$  considerando solo gli accoppiamenti con gli idrogeni aromatici

Considerando anche l'accoppiamento con gli idrogeni metilici, ci si aspetta che le righe dello spettro precedente si dividano in quartetti per accoppiamento con tre nuclei equivalenti. Lo spettro ottenuto ha effettivamente questa forma. (figura 5.15 )



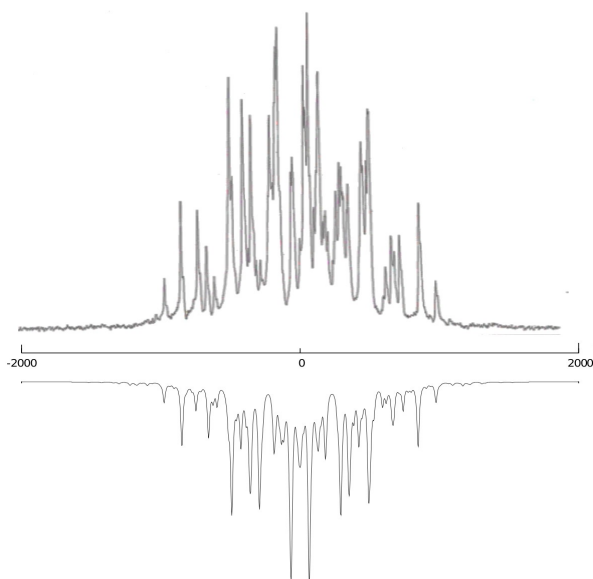
**Figura 5.15** Spettro simulato del nucleo  $^{19}\text{F}$  considerando solo gli accoppiamenti con gli idrogeni aromatici

Confrontando questi spettri con uno spettro sperimentale però è evidente che entrambe le approssimazione sono inadeguate.

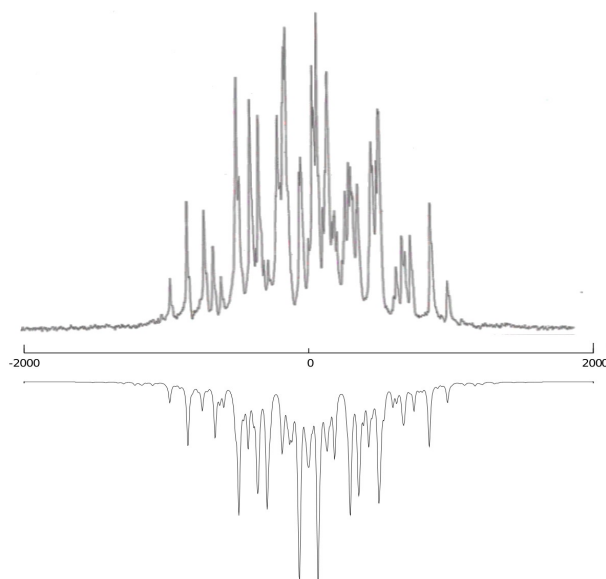
### Calcolo accoppiamenti HH

Analogamente agli accoppiamenti HF sono stati calcolati gli accoppiamenti HH. Gli idrogeni metilici sono stati trattati come un nucleo unico avente spin  $3/2$ , è stato inoltre introdotto un termine di accoppiamento dipolare interno tra gli idrogeni metilici.

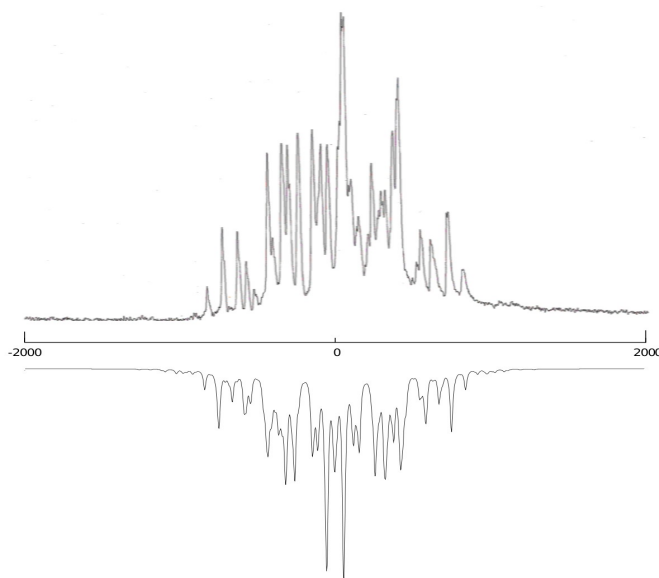
Tenendo conto di questi contributi sono stati simulati quindi spettri a diverse temperature, che sono riportati capovolti nelle figure 5.16, 5.17, 5.18 e confrontati con gli spettri sperimentali registrati alle stesse temperature.



**Figura 5.16** Spettri sperimentale e simulato a 50°C



**Figura 5.17** Spettri sperimentale e simulato a 55°C



**Figura 5.18** Spettri sperimentale e simulato a 65°C

Le simulazioni ottenute non sono perfette riproduzioni degli spettri sperimentali, infatti negli spettri sperimentali possono essere presenti effetti di disomogeneità del campo magnetico e del campione dovuti alla sua natura e alle sue dimensioni molto ridotte (la sostanza era

contenuta interamente nella bobina del trasmettitore dello strumento NMR). Inoltre in spettri di questo tipo, dove cambiano chemical shift e splitting dei segnali, si possono sviluppare asimmetrie tra le due metà dello spettro. La struttura può però essere ben riconosciuta e nonostante le intensità dei picchi non siano riprodotte perfettamente c'è corrispondenza tra le frequenze.

### Calcolo dell'anisotropia di chemical shift e confronto con i dati sperimentali.

I valori di chemical shift del segnale del fluoro sono stati calcolati attraverso l'equazione 3.35, utilizzando i valori delle S calcolate dal carbonio e i tensori di chemical shift teorici MP2, il calcolo è stato quindi ripetuto con i tensori calcolati con il metodo DFT. I risultati sono riportati in grafico in figura 5.19.

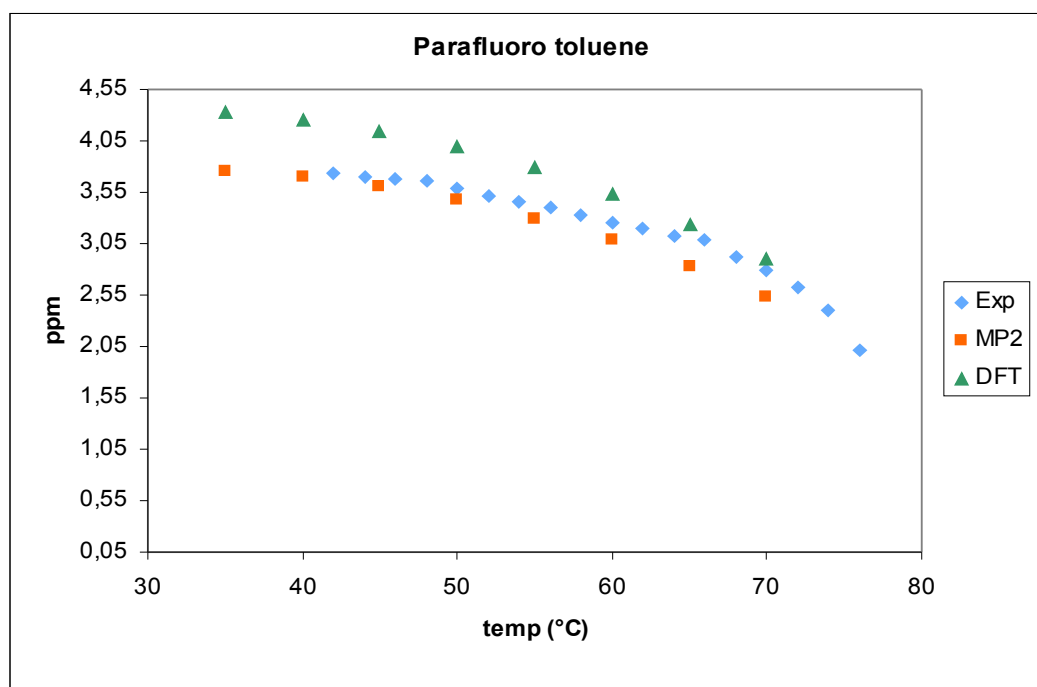


Figura 5.19 Grafico dei valori di chemical shift calcolati e sperimentali

Dal grafico risulta che i tensori calcolati con metodo DFT rispetto a quelli MP2 producono risultati più lontani dai dati sperimentali. Un'analisi degli scarti indica che i valori ottenuti con tensori MP2 mediamente scartano del 6,0% con un massimo del 9,3% in corrispondenza della temperatura di 70°C. I valori ottenuti con tensori DFT scartano mediamente del 7,7%, con un

massimo di 10,4 % in corrispondenza della temperatura più bassa 30°, tali valori presentano un errore sistematico in eccesso che si accentua con il decrescere della temperatura. Va però osservato che anche l'andamento dei dati sperimentali, esteso ad un ampio intervallo di temperature, potrebbe essere affetto da errori sistematici dell'ordine di grandezza delle differenze tra i valori calcolati con i due metodi. Complessivamente l'accordo tra dati sperimentali e calcolati in particolare con metodo MP2 può dirsi eccellente.

## **5.2 Metafluoro toluene**

L'analisi di questa molecola ha richiesto una strategia diversa, in quanto non sono stati ottenuti, con la tecnica descritta al paragrafo 4.1, spettri  $^{13}\text{C}$  soddisfacenti come nel caso del para fluoro toluene. La ragione di questa difficoltà sperimentale non è chiara, ma il sistema non risponde in modo efficiente alla sequenza di impulsi impiegata. Questo ci ha costretto a condurre il lavoro solo sugli spettri del fluoro. Una prima interpretazione di questi spettri ha prodotto dei valori iniziali degli splitting dipolari HF, da cui sono stati tratti dei parametri d'ordine usati per ricostruire gli spettri stessi con un programma di simulazione. I valori dei parametri d'ordine ottenuti dall'interpretazione degli spettri del fluoro sono stati usati per il calcolo dell'anisotropia di chemical shift.

### **5.2.1 Spettri in fase isotropa**

Per gli spettri in fase isotropa la trattazione è perfettamente analoga a quella del parafluoro toluene. Sono stati eseguiti spettri NMR  $^{19}\text{F}$  e  $^{13}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ , che hanno fornito i dati isotropi di chemical shift di riferimento per gli spettri in fase anisotropa.

Lo spettro  $^{19}\text{F}$  consiste in un unico segnale dovuto al campione e nel segnale del riferimento. La parte aromatica dello spettro  $^{13}\text{C}$  è riportata in figura 5.20, l'assegnazione dei carboni aromatici è stata realizzata servendosi dei tensori di chemical shift calcolati.

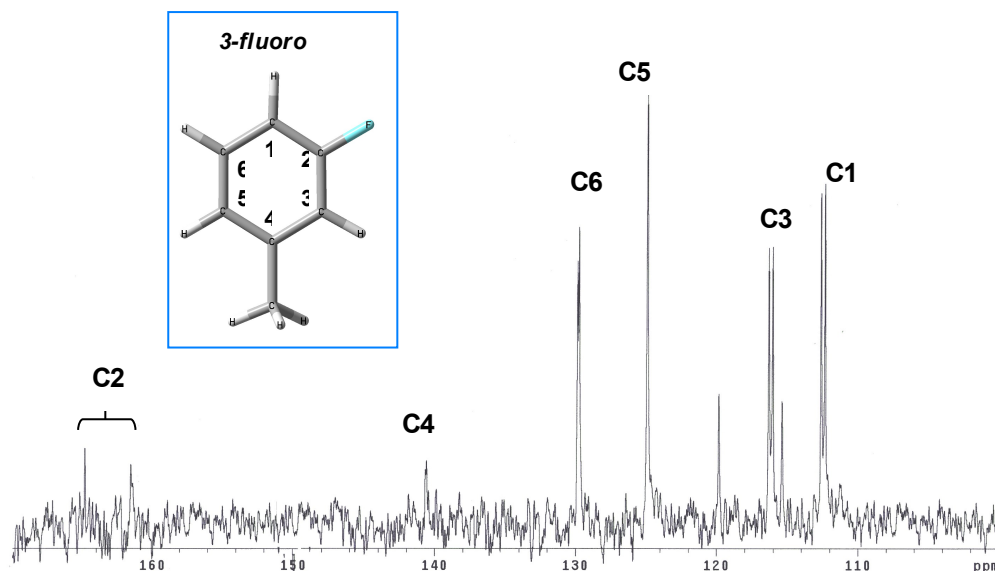


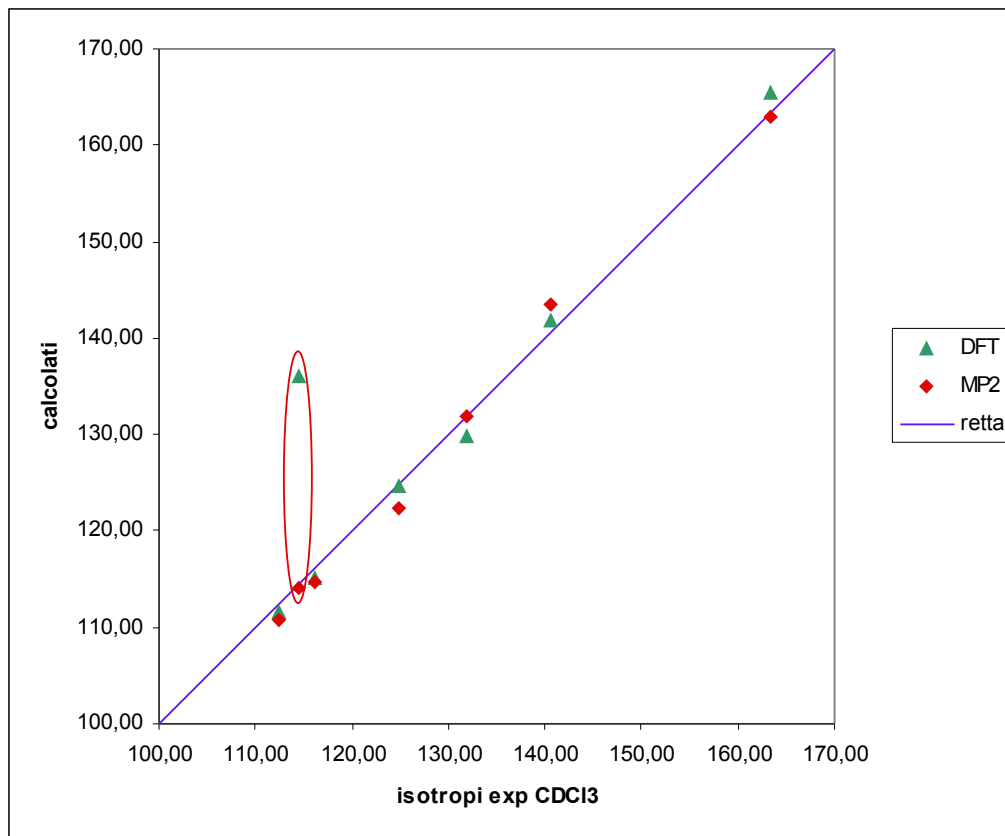
Figura 5.20 Spettro  $^{13}\text{C}$  isotropo in  $\text{CDCl}_3$

### Confronto con le proprietà isotrope calcolate

I chemical shift isotropi sperimentali costituiscono un primo confronto con i valori calcolati, come mostrato nel grafico in figura 5.21 e nella tabella 5.3. Si nota un accordo molto buono di entrambi i set di valori calcolati con gli sperimentali, con scarti inferiori a 2% per tutti i carboni con entrambi i metodi di calcolo. Il chemical shift del fluoro, riportato per ragioni grafiche con segno inverso, è cerchiato in rosso. Il valore calcolato con il metodo DFT si discosta in maniera molto evidente dal dato sperimentale, con uno scarto del 18%.

	DFT (GIAO- Aniso)	MP2 (GIAO)	EXP ( $\text{CDCl}_3$ )
C1	111,64	110,77	112,41
C2	165,52	162,93	163,41
C3	115,09	114,65	116,13
C4	141,81	143,53	140,58
C5	124,60	122,41	124,77
C6	129,74	131,90	131,92
F	-136,12	-114,17	-114,42

Tabella 5.3 Valori di chemical shift calcolati e sperimentali

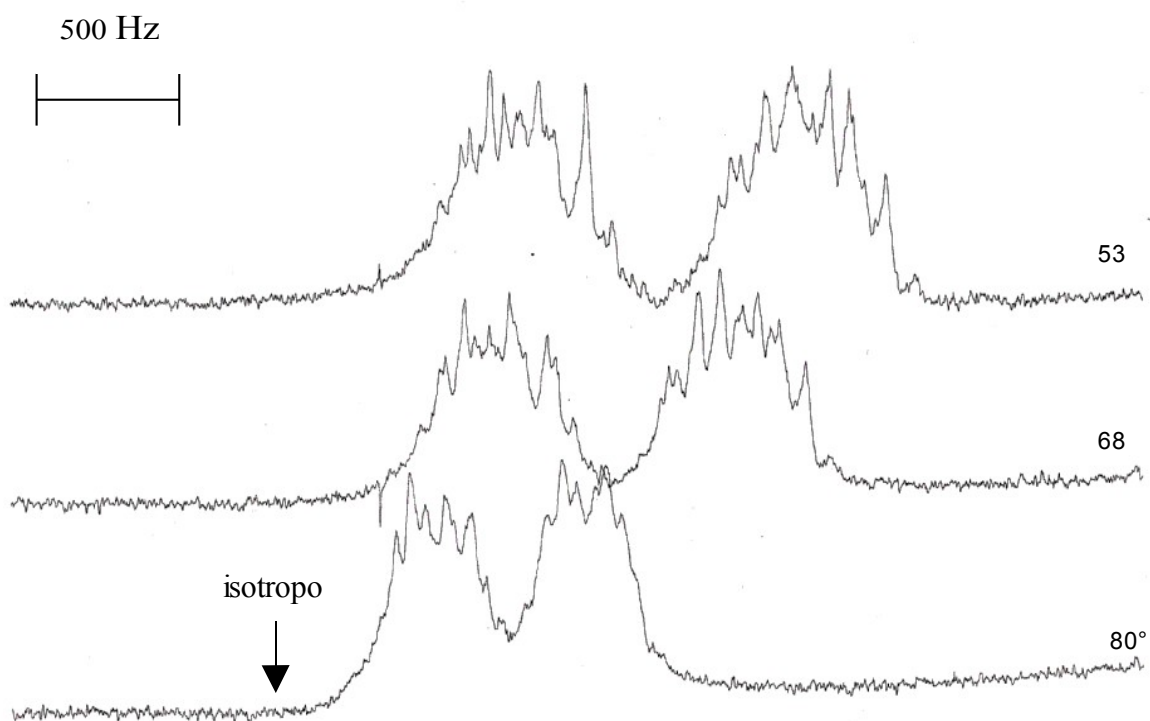


**Figura 5.21** Grafico dei valori di chemical shift isotropi calcolati rispetto dei valori sperimentali, i valori relativi al  $^{19}\text{F}$  (cerchiati in rosso) sono rappresentati con segno positivo per ragioni puramente grafiche.

## 5.2.2 Spettri in fase anisotropa

### Spettri del fluoro

Alcuni degli spettri del fluoro in fase anisotropa, eseguiti con la sequenza descritta nel paragrafo 4.5, sono riportati in figura 5.22

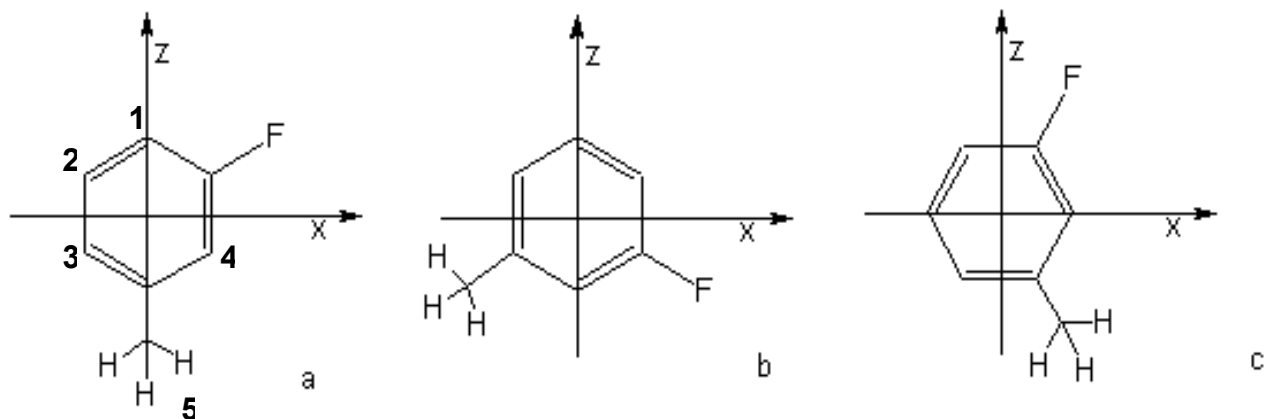


**Figura 5.22** Andamento con la temperatura dei segnali del  $^{19}\text{F}$  negli spettri anisotropi del metafluorotoluene

### **Interpretazione e stima degli accoppiamenti dipolari H-F**

Passando in fase nematica l'aspetto del segnale cambia radicalmente ad opera degli accoppiamenti dipolari HF. Lo spettro risente inoltre degli accoppiamenti HH e di un accoppiamento interno tra i protoni metilici, anche se in misura minore. Dalla forma del segnale si nota un accoppiamento di entità molto maggiore degli altri, responsabile dello sdoppiamento principale del segnale. Data la dipendenza dell'interazione dipolare da  $1/r^3$  è ragionevole supporre che l'interazione più grande coinvolga il fluoro ed uno dei due idrogeni a lui più vicini. Per effettuare una scelta tra i due idrogeni è necessario definire il sistema principale d'ordine molecolare. La scelta del sistema di riferimento risulta maggiormente problematica rispetto al caso della molecola di parafluoro toluene dove la simmetria molecolare definiva in modo molto convincente l'asse principale.

In questo caso si presentano più situazioni ipotizzabili, rappresentate in figura 5.23



**Figura 5.23** Tre sistemi d'assi ipotizzati per descrivere l'ordine molecolare, con l'asse z più orientato dell'asse x ( $S_{zz} > S_{xx}$ ).

Il caso **a** è in analogia con la molecola di p-F-toluene ma è il meno supportato da ragioni di simmetria. Il caso **b** corrisponde ad una situazione più simmetrica, con un atomo di fluoro “equivalente” al metile, ipotesi plausibile considerando la nube elettronica (3 doppietti liberi al posto di tre legami C-H), anche se le dimensioni del fluoro sono minori di quelle del metile. Il caso **d** sembra esulare dalle considerazioni di simmetria sinora riportate in quanto si perde completamente la simmetria rispetto all’asse principale z, questa situazione può però ricordare il comportamento di cristalli liquidi cosiddetti a banana (paragrafo 2.3).

Il sistema principale d’ordine ovviamente non sarà vincolato ad essere uno di quelli riportati in figura ma, ed è questa l’ipotesi più plausibile, potrà risultare con un’orientazione intermedia tra due dei casi sopra riportati.

Per discriminare tra le diverse ipotesi sono state fatte alcune prove, attribuendo lo splitting di entità maggiore ad una delle due coppie di nuclei H-F vicini, e quindi all’altra e verificando quale scelta forniva una simulazione più fedele allo spettro sperimentale.

E' stato inoltre stimato dallo spettro un accoppiamento ritenuto il secondo in ordine di intensità attribuito all’altra coppia di nuclei H-F vicini. I restanti accoppiamenti H-F sono stati stimati scalando opportunamente i due maggiori sulla base della geometria molecolare.

### **Stima dei parametri d’ordine e ricostruzione accoppiamenti H-H**

Il set di dipolari così ottenuti è stato sottoposto ad un fitting, secondo l’equazione 3.26, per ottenere stime di parametri d’ordine nel sistema di riferimento adottato. Dalle S così ottenute sono stati calcolati gli accoppiamenti H-H e interno al metile. Gli spettri simulati con questi accoppiamenti dipolari sono stati confrontati con quelli ottenuti sperimentalmente.



I migliori risultati sono stati ottenuti attribuendo lo splitting più grande alla coppia F-H1.

### Simulazione di spettri $^{19}\text{F}$ a diverse temperature

Secondo questa ipotesi sono stati simulati gli spettri a temperature diverse campionando nel range di dati sperimentali disponibili. I risultati delle simulazioni e il confronto con i rispettivi sperimentali sono riportati di seguito nel figure 5.24, 5.25, 5.26, 5.27, 5.28.

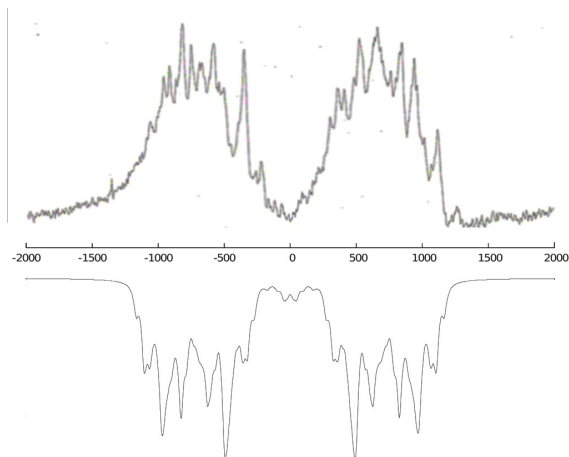


Figura 5.24 Spettri sperimentale e simulato a 56°

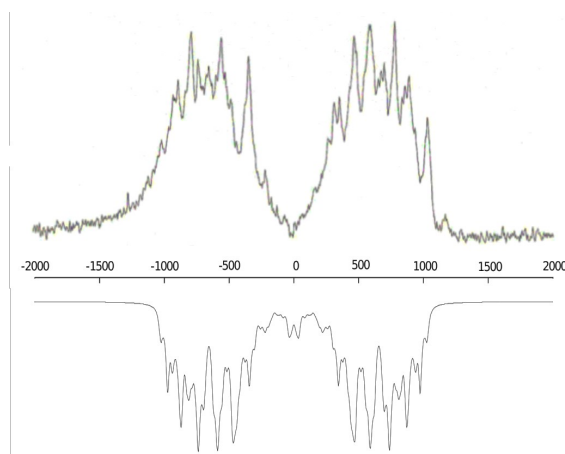


Figura 5.25 Spettri sperimentale e simulato a 62°

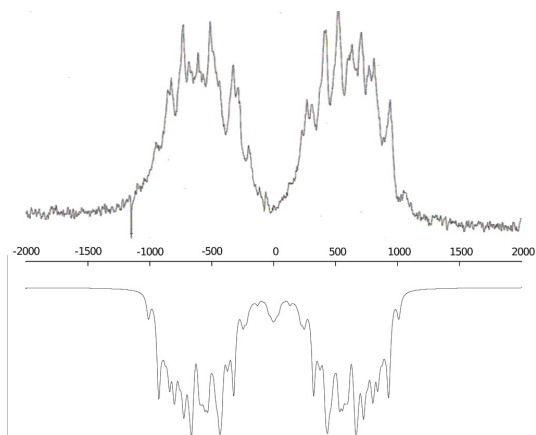


Figura 5.26 Spettri sperimentale e simulato a 68°C

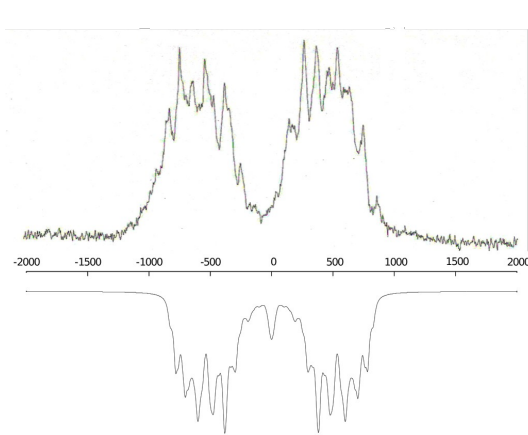
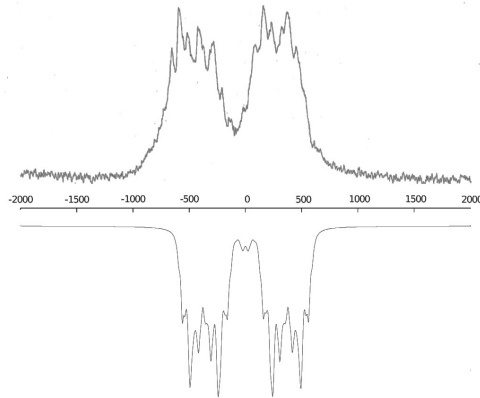


Figura 5.27 Spettri sperimentale e simulato a 74°



**Figura 5.28** Spettri sperimentale e simulato a 80°C

I valori dei parametri d'ordine meglio compatibili con gli accoppiamenti dipolari H-F sperimentali a diverse temperature, sono riportati in tabella 5.4. Il sistema d'assi x, y, z è quello dell'esempio **a** di figura 5.23, in questo sistema (che come prevedibile non è quello principale d'ordine) è presente anche il termine fuori diagonale  $S_{xz}$ .

T	$S_{zz}$	$S_{xx}$	$S_{yy}$	$S_{xz}$	$S_{bi\alpha x}$
80	0,0337	0,0959	-0,1296	-0,0283	0,2255
74	0,0406	0,1418	-0,1824	-0,0408	0,3242
68	0,0497	0,1658	-0,2155	-0,0484	0,3813
62	0,0521	0,178	-0,2301	-0,0471	0,4081
56	0,0673	0,1917	-0,259	-0,0569	0,4507

**Tabella 5.4** Valori dei parametri d'ordine stimati dagli spettri  $^{19}\text{F}$

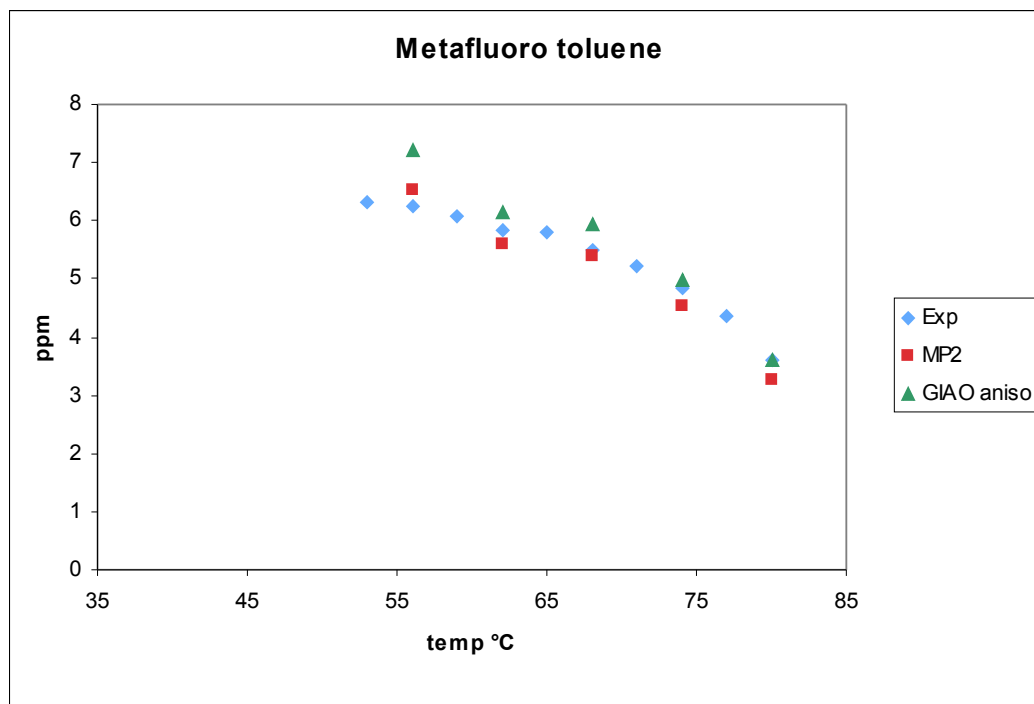
Diagonalizzando le matrici d'ordine relative alle diverse temperature si individua il sistema principale d'ordine che risulta essere ruotato di  $20^\circ \pm 1^\circ$  in senso orario rispetto a quello di figura 5.23 a oppure, cosa del tutto equivalente se si scambiano i nomi degli assi, di  $9^\circ$  in senso antiorario rispetto al sistema di figura 5.21 b.

I parametri d'ordine espressi nel sistema principali d'assi per la temperatura di 68°C risultano  $S_{zz}^{\text{diag}} = 0.1833$  e  $S_{xx}^{\text{diag}} = 0.0322$  (il valore di  $S_{yy}$  non cambia a seguito della rotazione); gli assi sono molto vicini a quelli della figura 5.23 b ma ruotati di  $9^\circ$  in senso antiorario.

### **Calcolo dell'anisotropia di chemical shift e confronto con i dati sperimentali.**

Sono stati quindi calcolati i valori di chemical shift del segnale del fluoro attraverso l'equazione 3.35, utilizzando i valori delle S calcolati e i tensori di chemical shift teorici *MP2*,

il calcolo è stato quindi ripetuto con i tensori calcolati con il metodo *DFT*. I risultati sono riportati in grafico in figura 5.29



**Figura 5.29** Grafico dei valori di chemical shift calcolati e sperimentali

Un'analisi degli scarti indica che i valori ottenuti con tensori MP2 mediamente scartano del 5.2 % con un massimo del 9,4 % in corrispondenza della temperatura di 80°C, i valori ottenuti con tensori DFT scartano mediamente del 6,4%, con un massimo di 15,4% in corrispondenza della temperatura più bassa.

Sui valori calcolati può influire l'errore commesso sui valori dei parametri d'ordine, ottenuti con un metodo apparentemente di minore precisione rispetto al caso del parafluorotoluene.

Complessivamente l'accordo tra dati sperimentali e calcolati può dirsi anche in questo caso eccellente.

### 5.3 Misure di suscettività magnetica

Le misure di suscettività magnetica sono state effettuate come accennato nel capitolo 4 sulle due molecole studiate e sul 3,4diF-toluene. In tabella 5.5 sono riportati i valori calcolati con metodo DFT (paragrafo 3.5), quelli sperimentali ed i valori calcolati con i contributi di gruppo di Pascal [ 21].

DFT suscettività magnetiche			unità di misura cgs-ppm		
			$\chi_{\text{Iso}}$ DFT	$\chi_{\text{Iso}}$ EXP	$\chi_{\text{Iso}}$ PASCAL
<b>3-F toluene</b>					
-44,17	-0,27	-0,07			
-0,25	-105,87	-0,34			
-1,24	-0,25	-50,37	-66,8	-68,4±0,7	-70,2
<b>4-F toluene</b>					
-43,9	-0,15	0,01			
-0,14	-105,3	-0,39			
0,014	-0,35	-50,4	-66,5	-68,8±0,7	-70,2
<b>3, 4-F toluene</b>					
-48,88	0,0092	-0,305			
0,008	-106,88	-0,005			
-1,29	-0,006	-57,29	-71,0	-70,7±0,7	-73,6

**Tabella 5.5** confronto tra valori di suscettività magnetica

## Capitolo 6

### Conclusioni

Il lavoro di registrazione degli spettri  $^{13}\text{C}$  e  $^{19}\text{F}$  in solvente nematico non è stato banale. Nel caso degli spettri  $^{13}\text{C}$  del p-F-toluene, per ragioni tuttora da chiarire, un segnale importante come il doppietto dipolare del  $^{13}\text{C}$  legato al fluoro non è stato osservato, mentre gli spettri  $^{13}\text{C}$  del m-F-toluene sono risultati tanto deboli e slargati da essere inservibili. Per lo studio di entrambi i composti sono risultati fondamentali gli spettri  $^{19}\text{F}$ , molto complicati e quindi ricchi di informazioni orientazionali e strutturali sulla molecola. In questo caso puntare ad ottenere una elevata omogeneità del campo magnetico è stato essenziale per la buona riuscita del lavoro.

I parametri d'ordine determinati per le due molecole in funzione della temperatura meritano un commento. I valori ottenuti per il parafluoro toluene sono del tutto confrontabili con quelli riportati nel riferimento [13] per il paradifluoro benzene nello stesso solvente nematico. È invece sorprendente e poco prevedibile l'orientazione del metafluoro toluene: infatti l'asse molecolare del piano dell'anello aromatico meglio orientato lungo il direttore risulta essere vicino all'asse z di figura 5.23 b. E' questa una direzione rispetto alla quale la molecola è approssimativamente simmetrica ma certamente non "allungata". Le ragioni di questa disposizione potranno essere argomento di ulteriore studio [22]. E' interessante notare che composti costituiti da un anello aromatico con un lungo sostituente semiflessibile e un fluoro in posizione meta rispetto ad esso non formano fasi liquido cristalline.

Per entrambe le molecole studiate i tensori di shielding calcolati con metodi quantomeccanici hanno trovato ampia compatibilità con i dati sperimentali.

I calcoli effettuati con i tensori DFT, nei quali si tiene conto del contributo del solvente, hanno dimostrato un'elevata precisione per quanto riguarda le proprietà del carbonio, comparabile a quella ottenuta con i calcoli MP2. Questo risultato è promettente per l'applicazione a molecole più complesse che potrebbero essere trattate con metodi DFT con notevole riduzione dei costi computazionali.

Il metodo DFT ha invece prodotto risultati peggiori del metodo MP2 sul chemical shift isotropo del fluoro. La differenza può essere attribuita all'introduzione del termine di interazione con il solvente. Poiché il fluoro è un atomo molto più esposto rispetto ai carboni, ed è anche molto più polarizzabile, risente in modo diverso di tale interazione. È inoltre da notare che la situazione elettronica del fluoro è ben più complessa: in particolare gli elettroni dell'orbitale p perpendicolare al piano dell'anello aromatico prendono parte alla coniugazione. Questo fenomeno evidenzia molto la dipendenza delle proprietà calcolate di tale atomo dalla distanza con il carbonio legato, potrebbero quindi assumere maggiore importanza gli effetti di vibrazione, trascurati, che modificano tale distanza.

Anche i valori di suscettività magnetica sperimentali sono in accordo con i valori calcolati ab initio e dai contributi di Pascal. Complessivamente si nota che la stima ricavata dai contributi di gruppo porta a valori di  $\chi_{\text{iso}}$  in eccesso rispetto ai valori di suscettività sperimentali, mentre i calcoli QM portano ad una stima leggermente in difetto.

È infine da notare come l'attendibilità del lavoro svolto e delle conclusioni tratte sia in buona parte fondata sullo studio sperimentale esteso ad un ampio intervallo di temperature.

# Appendice

## p-fluorotoluene

con l'angolo  $\alpha_z$  si ruota l'asse Z del tensore di chemical shift diagonalizzato (PAS) sullo Z molecolare,  $\alpha_z$  positivo per rotazione antioraria e viceversa

	DFT (GIAO-Aniso) MP2 (GIAO)	EXP (ZLI)	EXP (CDCl3)
<b>C1</b>			
Iso	163,36	159,91	161,51
XX	143,95	143,31	161,38
YY	97,08	94,95	
ZZ	249,05	241,48	
$\alpha$	-0,42	-0,20	
$\alpha Z$	<b>0,42</b>	<b>0,20</b>	
<b>C2</b>			
Iso	114,65	115,51	115,05
XX	130,68	123,71	115,03
YY	12,73	22,26	
ZZ	200,54	200,55	
$\alpha$	33,70	32,97	
$\alpha Z$	<b>56,30</b>	<b>57,03</b>	
<b>C3</b>			
Iso	130,17	130,60	130,58
XX	140,42	132,05	130,44
YY	18,17	28,47	
ZZ	231,92	231,28	
$\alpha$	-121,27	-30,85	
$\alpha Z$	<b>121,27</b>	<b>120,85</b>	
<b>C4</b>			
Iso	134,48	133,62	133,42
XX	161,84	155,64	133,5
YY	5,09	12,59	
ZZ	236,51	232,64	
$\alpha$	0,73	0,89	
$\alpha Z$	<b>179,27</b>	<b>179,11</b>	
<b>C5</b>			
Iso	130,17	130,60	130,58
XX	140,59	132,24	130,44
YY	17,92	28,22	
ZZ	231,99	231,34	
$\alpha$	31,30	30,90	
$\alpha Z$	<b>-121,30</b>	<b>-120,90</b>	
<b>C6</b>			
Iso	114,65	115,51	115,05
XX	130,66	123,69	115,03
YY	12,71	22,23	
ZZ	200,58	200,61	
$\alpha$	-33,65	-32,95	
$\alpha Z$	<b>-56,35</b>	<b>-57,05</b>	

<b>F1</b>			
Iso	-140,36	-118,91	-114,42
XX	-68,27	-57,80	
YY	-198,01	-165,48	
ZZ	-154,80	-133,45	
$\alpha$	0,04	0,02	
$\alpha Z$	<b>-0,04</b>	<b>-0,02</b>	

### m-fluorotoluene

con l'angolo  $\alpha_z$  si ruota l'asse Z del tensore di chemical shift diagonalizzato (PAS) sullo Z molecolare lungo i legami C-CH<sub>3</sub> e C-H in para ad esso,  $\alpha_z$  positivo per rotazione antioraria e viceversa

### DFT (GIAO-Aniso) MP2 (GIAO) EXP (CDCl<sub>3</sub>)

<b>C1</b>			
Iso	111,64	110,77	112,41
XX	129,51	121,26	
YY	10,25	16,11	
ZZ	195,16	194,93	
$\alpha$	-0,68	-0,2	
$\alpha Z$	<b>0,68</b>	<b>0,20</b>	
<b>C2</b>			
Iso	165,52	162,93	163,41
XX	143,48	144,44	
YY	98,90	98,71	
ZZ	232,19	245,65	
$\alpha$	31,38	31,53	
$\alpha Z$	<b>58,62</b>	<b>58,47</b>	
<b>C3</b>			
Iso	115,09	114,65	116,13
XX	126,94	118,45	
YY	21,89	29,08	
ZZ	196,43	196,42	
$\alpha$	-26,45	-26,91	
$\alpha Z$	<b>116,45</b>	<b>116,91</b>	
<b>C4</b>			
Iso	141,81	143,53	140,58
XX	173,81	169,02	
YY	10,34	21,96	
ZZ	241,28	239,61	
$\alpha$	0,81	0,89	
$\alpha Z$	<b>179,19</b>	<b>179,11</b>	
<b>C5</b>			
Iso	124,6	122,41	124,77
XX	129,72	119,45	
YY	16,05	22,58	
ZZ	228,03	225,21	



$\alpha$	31,96	31,65	
$\alpha Z$	<b>-121,96</b>	<b>-121,65</b>	
<b>C6</b>			
Iso	129,74	131,90	131,92
XX	145,90	139,56	
YY	6,25	19,55	
ZZ	237,07	236,59	
$\alpha$	-28,73	-28,7	
$\alpha Z$	<b>-61,27</b>	<b>-61,30</b>	
<b>F1</b>			
Iso	-136,12	-114,17	-114,42
XX	-64,67	-56,76	
YY	-191,23	-156,31	
ZZ	-152,47	-129,43	
$\alpha$	30,17	30,04	
$\alpha Z$	<b>59,83</b>	<b>59,96</b>	

## Bibliografia

- [1] P.Kirsh and M. Bremer *Angew. Chem. Int. Ed* 2000, 39, 4216-4235
- [2] D.Catalano, M.Geppi, A.Marini, C.A.Veracini, S. Urban, J. Czub, W. Kuczynsky, and R. Dabrowsky *J. Phys. Chem.C*, **111**, 5286-5299, (2007).
- [3] Reinitzer,F., *Monatsch Chem.*, **9**, 421, (1888).
- [4] O.Lehmann, *Z. Physical Chem.*, **4**, 462, (1889).
- [5] Chandrasekher, S., in "Liquid Crystal", Chandrasekher, S. Ed., University Press, Cambidge, (1992) Pag. 17.
- [6] Gray, G.W., in "The Molecular Physics of Liquid Crystal", Luckhurst, G.R. e Gray, G.W. Ed., Academic, London, (1979), Pag. 1-31.
- [7] T.Niori, T.Sekine, J.Watanabe, T.Furukawa, H.Takezoe, *J. Mater. Chem.* **7**, 1307(1997)
- [8] D.Demus, S.Diele, S.Grande, H.Sackmann, *Advances in Liquid Crystals*, **6**, 1-107 (1983)
- [9] "Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystal", NATO ASI SERIES C, Vol. 141, (Emsley, J.W. Ed.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1985
- [10] C. Zannoni; in Ref [9], pag. 1.
- [11] C.A. Veracini; in Ref. [9], pag. 99.
- [12] A. Carrington, A.D. "Introduction to magnetic resonance, With applications to chemistry and chemical physics" London : Chapman Hall, 1967
- [13] J. Vaara, J. Kaski, J. Jokisaari, *J. Phys. Chem.*, **103**, 5675 (1999)
- [14] C. Benzi, V. Barone, R. Tarroni and C. Zannoni. *J. Phys. Chem.*, **125**, 174904 (2006)
- [15] E. König and G. König in Landolt-Börnstein, Neue Serie II/8 Springer-Verlag Berlin 1976, pag 3.
- [16] J. R. Cheeseman, . *J. Chem. Phys.*, **104**, 5497 (1996)
- [17] R. Dichfield, *Mol. Phys.* **27**, 789, (1974)
- [18] "Calculation of NMR and EPR Parameters", eds.: M. Kaupp, M. Buhl, V. G. Malkin, 2004, WILEY-VHC, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [19] B.M. Fung, A. K. Khitrin and K. Ermolaev, *J. Mag. Reson.*, **142**, 97, 2000.
- [20] M. J. Frisch et al. Gaussian 03, Revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003
- [21] Oliver Kahn "Molecular magnetism" VCH Cambridge 1993, pag. 3
- [22] D. Catalano, C. Forte, C. A. Veracini and C. Zannoni, *Israel J. Chem.* **23**, 283, 1983