

# Anizotrópfázisú NMR. Mérések szilárd és részlegesen rendezett fázisban

Szalontai Gábor, a kémiai tudományok doktora

Veszprémi Egyetem, NMR laboratórium

gabor.szalontai@sparc4.mars.vein.hu

## Bevezetés

Különböző okok miatt az NMR mérések nagyobb része napjainkban is izotróp (folyadék) fázisban történik. Ilyen körülmények között a spektrumokban az anizotróp (irányfüggő) NMR kölcsönhatásoknak (kémiai árnyékolás, skaláris és dipoláris csatolások, kvadrupoláris hatás) csak az ún. izotróp része jelenik meg, ami vagy a három tériránynak megfelelő komponensek átlagértéke (kémiai árnyékolás, skaláris csatolás) vagy nem tartalmazza a gyors molekuláris mozgások következtében „zérusnyomú” anizotróp hozzájárulásokat (dipoláris csatolások, kvadrupoláris felhasadás). Mindezeknek persze kellemes következménye, hogy spektrumok „egyszerűbbek”, ugyanakkor a leegyszerűsödés természetszerűleg információvesztéssel jár.

Az anizotrópfázisú (szilárd és folyadékkristályos) mérések rohamos terjedésének legfőbb oka, hogy bár elkészítésük és értelmezésük bonyolultabb, de igen értékes többlet információt nyújtanak a folyadékfázisúakhoz képest, hiszen az adott minta teljes tömegének tényleges állapotáról tudósítanak.

Jelen közlemény célja, hogy felhívja a figyelmet általában az anizotrópfázisú mérésekre és kiemelten bizonyos szilárd és folyadékkristályos mérésekre, eljárásokra, amelyek hasznosak lehetnek a szélesebb vegyész és biológus társadalom számára is. Nem cél ugyanakkor a szilárd- és részlegesen rendezett fázisú eljárások elméletének általánosabb vagy a lehetséges alkalmazások kimerítő ismertetése azok nagy száma miatt.

## Anizotróp kölcsönhatások

Minden fontos kölcsönhatás (kémiai árnyékolás, dipoláris csatolás, skaláris csatolások, kvadrupoláris felhasadás) irányfüggő<sup>1</sup>, az anizotróp hozzájárulás mértékét meghatározó vonatkoztatási irány, amelyhez képest vizsgáljuk az adott kölcsönhatást leíró tenzor irányultságát, minden esetben a külső mágneses tér,  $B_0$  iránya.

## Mérések szilárd fázisban

A nagyfelbontású spektrum elérése az anizotróp effektusok törlése által érhető el, erre lehetőséget ad az irányfüggést leíró kifejezés ( $3\cos^2\theta - 1$ ) azonos volta az összes kölcsönhatás esetében<sup>2</sup>. A minta igen gyors ferdén forgatását először R. Andrew javasolta még 1958-ban<sup>3</sup>, amely azóta MAS (Magic Angle Spinning) néven a szilárdfázisú eljárások alapkísérletévé vált. Valójában az izotróp fázisban fennálló mozgások részleges szimulációját jelenti azáltal, hogy forgási szimmetriákat hoz létre. Az

eljárás akkor igazán hatásos, ha sikerül a mintát a jelenlévő legnagyobb kölcsönhatás méreténél is nagyobb sebességgel forgatni, ilyenkor ugyanis már nem jelentkeznek zavaró forgási oldalsávok a spektrumban.

Ez a napjainkban rutinszerűen elérhető forgatási sebességeket (4 mm-es rotorok esetében 14-20 kHz) figyelembe véve azt jelenti, hogy az **árnyékolási anizotrópiák** gyakran eltüntethetők a spektrumból, a dipoláris csatolások vagy még inkább a kvadrupoláris felhasadás azonban általában nem.

A kapott spektrumok felbontása általában valamivel rosszabb, viszont információtartalma gyakran több mint az izotrópfázisúaké, hiszen azok mindig a molekuláris mozgások átlagát képviselik. Az ún. lassú MAS kísérletekből a forgási oldalsávok intenzitásából meghatározhatjuk a három tériránynak megfelelő főkomponenseket, amelyekkel a mag körüli árnyékolás a térben leírható. Ennek feltétele azonban, hogy az árnyékolási tenzor és a molekula koordináta rendszere között viszonyt ismerjük.

A heteronukleáris **dipoláris csatolások** nagyságrendje (különösen az X-<sup>1</sup>H csatolásoké) gyakran nagyobb (20-35 kHz), mint a kémiai árnyékolás anizotrópiája, ezért célszerű az X-mag gerjesztése és mérése alatt szélessávú nagyteljesítményű protonlecsatolást alkalmazni. Erős dipólok közötti homonukleáris csatolások (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F) értéke elérheti a 80-100 kHz-et is, ezért megszüntetésük különösen nagy forgatási sebességet és ezzel párhuzamosan „spintérátlagolást” (CRAMPS)<sup>4</sup> is kíván.

A **skaláris csatolások** anizotrópiája kicsi, általában elhanyagolható, csak több ezer Hz feletti izotróp értékek felett érdemes számolni vele.

Ezzel szemben a **kvadrupoláris felhasadás** több tíz MHz nagyságot is elérhet, ami nyilvánvalóan nem „pörgethető ki”, ráadásul a feles spinű magok (pl. <sup>27</sup>Al, <sup>65</sup>Cu, <sup>59</sup>Co, ... stb.) spektrumaiban az izotróp jeleken ún. másodrendű kvadrupoláris torzulások jelennek meg, amelyeket a MAS kísérlet sem tud megszüntetni.

Minden „óvintézkedés” ellenére az 1/2-es spinű magok spektrumaiban is a szokásos jelszélesség általában 50-100 között van, kvadrupól magok esetében ennél jóval nagyobb is lehet, pl. a másodrendű kvadrupól effektus miatt<sup>5</sup>, amelyet a MAS kísérlet nem tud kiátlagolni feles spinű magok esetében (I=3/2, 5/2, 7/2 stb.).

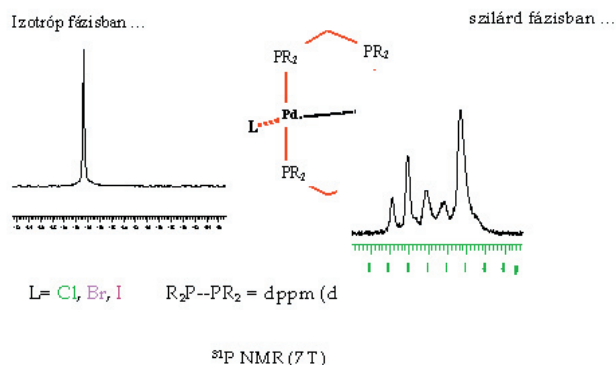
Mindezidáig nem említettük azokat az okokat, amelyek a minta jellegéből adódnak, ilyen például pormintákban

a kémiai eltolódásértékek szóródása (diszperziója), ami a kismértékben eltérő környezetek következménye. Polikristályos anyagok esetében a nagyobb rendezettség általában kisebb szóródást jelent, emiatt lényegesen élesebb jeleket kapunk.

### Szokatlan, de hasznos szilárdfázisú effektusok

A továbbiakban néhány olyan jelenségre hívjuk fel a figyelmet, amelyek segítségével hasznos többlet információk nyerhetők. Ezek mindegyike a szilárd fázishoz köthető abban az értelemben, hogy folyadékfázisú spektrumokban általában nem, vagy csak nagyon csökkentett mértékben jelennek meg.

**Lokális szimmetriák jelentkezése:** folyadékfázisú mérésekhez szokott kutatóknak általában az észlelt szimmetriaviszonyok megváltozása (a szimmetria csökkenése) okozza az első meglepetést szilárdfázisú spektrumok tanulmányozása során. A kémiai és mágneses ekvivalencia feltételei itt szigorúbbak, csak kristallográfiaailag azonos magok esetén várható azonos kémiai eltolódás, a mágneses ekvivalencia feltételei még keményebbek, ez utóbbi egy MAS kísérletben csak akkor áll fenn két mag között, ha forgás minden pillanatában nemcsak a két árnyékolási tenzor nagysága, hanem iránya is azonos <sup>6</sup>.

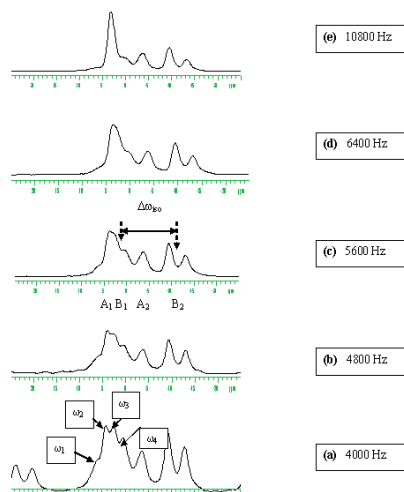


**1. Ábra.** Szimmetriaviszonyok folyadék és szilárd fázisban (a helyi szimmetriák szerepe). Pd<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: a folyadék fázisban észlelt A<sub>4</sub> spektrum helyett szilárd fázisban négy eltérő kémiai eltolódású foszfort

**J-újracsatolás kémiaailag azonos magok között:** közismert, hogy folyadék fázisban egy A<sub>2</sub> spinrendszer magjai közötti csatolás nem jelenik meg a spektrumban (a szélső átmenetek betöltöttségi valószínűsége nulla).

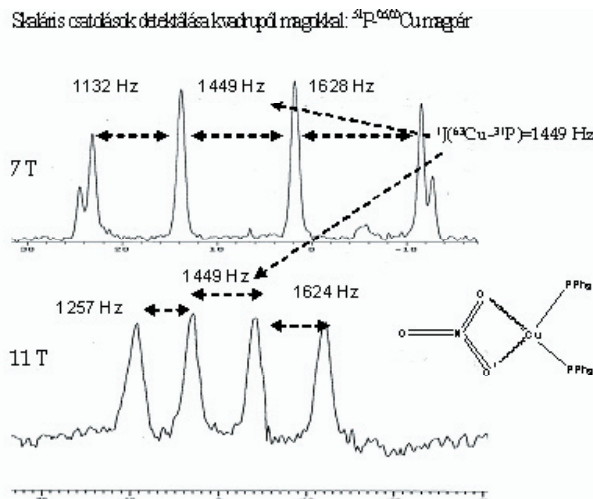
A valós rotációs-rezonancia kísérletek kiterjesztéseként is felfogható ún. nulladrendű rotációs-rezonancia esetén <sup>7</sup> (kémiai eltolódásban nem vagy alig különböző skalárisan csatolt magpárokról van szó) a MAS spektrum a forgatási sebességtől függően változni fog. Alacsony forgatási sebesség tartományban egy ún. „szokatlan” AB rendszer jelenik meg, ahol az első és a harmadik vonal különbsége megadja a két mag keresett csatolási állandóját. Magasabb forgatási sebességek esetében a felhasadás megszűnik, és a spektrum egyszerűsödik. A jelenség csak dipolárisan is csatolt magok között lép fel.

**Skaláris csatolások kvadrupól magokkal:** folyadék fázisban a gyorsan relaxáló kvadrupól magok általában „önlecsatolják”



**2. Ábra.** (Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>dppm<sub>2</sub>): <sup>31</sup>P MAS spektrumok különböző forgatási sebességek mellett felvéve. Az A<sub>1</sub>B<sub>1</sub> és A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> *transz* párok kémiai eltolódáskülönbségei kb. 100 és 400 Hz. Ennek megfelelően csak az előbbi mutatja a J-újracsatolás jelenségét ( $\omega_1 - \omega_3 = 450 \text{ Hz}$ ,  $\omega_1 - \omega_2 = 230 \text{ Hz}$ !  $J_{A_1B_1} \sim 450 \text{ Hz}$ !). A *cisz* párok (B<sub>1</sub>B<sub>2</sub> és A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>) ilyen forgatási sebességek mellett távol vannak a valós rotációs-rezonancia feltételtől ( $\Delta\omega_{\text{iso}} = 1600 = n \times \omega_{\text{forgás}} \text{ Hz}$ )<sup>7</sup>, ezért további felhasadásokat nem észlelünk.

magukat az 1/2-es spinű magokról, emiatt a fontos szerkezeti információt hordozó skaláris csatolás elvész. Szilárd fázisban a lelassuló relaxáció gyakran lehetővé teszi ezen csatolások közvetlen észlelését. A szabályos multipliett szerkezetre „rárakódhatnak” másodrendű kvadrupoláris eltolódások is (lásd alább).



**3. Ábra.** Skaláris csatolás egy 1/2-es és egy kvadrupól mag között: Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> <sup>31</sup>P MAS spektrumai 7 és 11 Tesla télerőn felvéve. Eredeti közlés 7 Teslán [Veeman, JMR. 1982 (1.4-7.0 T)]. Látható, hogy a térerő növelésével a külső felhasadások is közelítik a belső értékét azaz a tényleges J csatolást a két mag között.

**Maradék kvadrupoláris effektusok 1/2-es spin magok spektrumaiban:** dipolárisan is csatolt (általában a közvetlenül kötött) magok között gyakran lép fel a MAS által teljesen ki nem átlagolt dipoláris hatások által közvetített másodrendű kvadrupoláris hatás <sup>9</sup>. A skaláris csatolás által meghatározott átmenetek elmozdulnak (másodrendű kvadrupoláris eltolódás), és az egyes magpárookra jellemző multipliett szerkezetet mutatnak. Az effektus nagyobb térerők esetén

csökken illetve meg is szűnhet. A bemutatott példák némileg eltérő  $^{31}\text{P}$  –  $^{59}\text{Co}$  magpárookra vonatkoznak <sup>10</sup> (lásd 4.ábra), ahol a  $^{31}\text{P}$  MAS spektrumban az eltérő kobalt relaxáció függvényében eltérő mértékű felbontásokat észlelünk, amelyek a kobalt-59 mag 7/2-es spinjének köszönhető nyolc vonalra épülnek rá, illetve azok helyét módosítják.

### Mérések részlegesen rendezett (folyadékkristályos) fázisban

Rendezettség NMR-es szemmel <sup>11,12</sup>: valójában általában nagyon kis mértékű rendezettségekről van szó. Számszerű mértékét az ún. rendparaméter  $^13 S = (\frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle)$  fejezi ki, melynek értéke 1 és -0,5 között változik a külső térrel párhuzamos, illetve az arra merőleges rendezettségek megfelelően. A  $\theta$  szög a kérdéses kölcsönhatás főirányának a külső mágneses térrel alkotott szögét jelenti. A folyadékkristályos fázist alkotó molekulák tengelye (direktora) a közeg szuszceptibilitás anizotrópiájának előjelétől függően egybeesik vagy merőleges a  $B_0$  tér irányával (5.ábra). A szobajöhethető kölcsönhatások szilárd, folyadékkristályos és folyadékfázisban várható nagyságát a következő táblázatban foglaltuk össze.

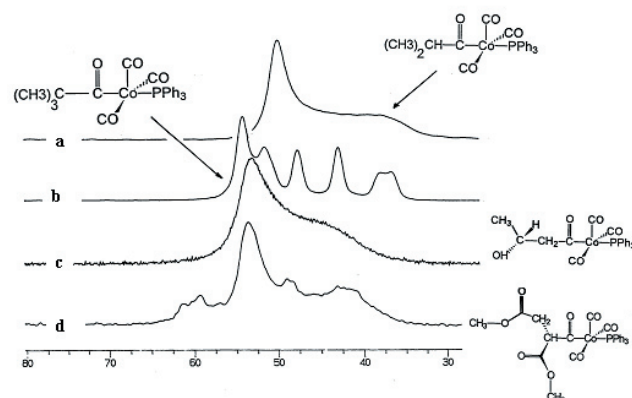
**1.Táblázat.** A kölcsönhatások nagyságrendje folyadék, folyadékkristályos és szilárd fázisban. Várható különbségek (R-S) az enantiomerek között.

Fázis/kölcsönhatás	Szilárd fázis	Liotróp folyadékkristályos fázis (R vagy -S)	Folyadék fázis
Árnyékolási anizotrópia, $\Delta\sigma$	$^{13}\text{C}$ : 30-400 [ppm]	R $\neq$ S $^{13}\text{C}$ : 3-12 Hz	0 Hz
Kvadrupoláris felhasadás, Q	2-10 MHz	R $\neq$ S 10-5000 Hz	0 Hz
Skaláris csatolás, J	$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ =110-280 Hz	J $\approx$ Jiso	J = Jiso
	Maradék felhasadás = 2D + Jiso		
Dipoláris csatolás, D	$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ =10-80 kHz	R $\neq$ S $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ =0-10 Hz	D=0

Látható, hogy igen eltérő nagyságrendű effektusokról van szó, ezért célszerű a megfelelő kölcsönhatás – rendezettségi mérték párosítás gondos kiválasztása. Ezek közül néhány:

- nagy rendezettség (termotróp) - kisebb effektus (dipoláris) párosítás
- kis rendezettség (nematikus liotróp) - nagy effektus (kvadrupól) párosítás

A bemutatott példák az utóbbira vonatkoznak, ahol egy királis poliaminosav (poli- $\gamma$ -benzil-L- glutamát, PBLG) segédoldószerekkel (pl.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vagy  $\text{CHCl}_3$ ) hoz létre kisrendezetségi nematikus folyadékkristályos fázist, amelyben a dipoláris és kémiai eltolódási effektusok maradék anizotróp értéke gyakorlatilag nulla, ezért nem észlelhetők a spektrumokban, ezzel szemben a maradék kvadrupoláris felhasadás mértéke néhány Hz-től néhány ezer Hz-ig terjed.

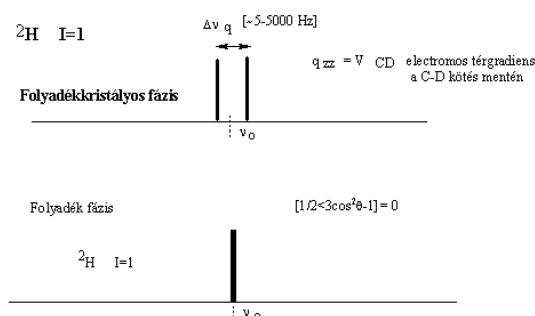
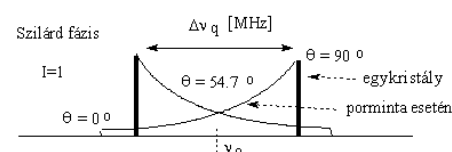


**4.Ábra.** Másodrendű maradék kvadrupoláris hatások jelentkezése,  $^{31}\text{P}$ - $^{59}\text{Co}$  magpárok vizsgálatai. A spektrumokban a kobalt mag relaxációs szintjétől függően jelentkezik a skaláris csatolás (8 átmenet a J csatolásokkal elválasztva) és a rárakódó maradék kvadrupoláris felhasadás együtt. A b esetben sikerült a spektrum dekonvolúciójával a  $^{31}\text{P}$ - $^{59}\text{Co}$  izotróp csatolási állandó értékét (241 Hz) meghatározni.

**Maradék kvadrupoláris felhasadások:** a nematikus fázisban elhelyezkedő „vendégmolekulák” helyzetét az 5., a szilárd, folyadékkristályos és izotróp fázisban várható képet egy I=1-es spinű mag esetében pedig a 6. ábrán foglaltuk össze.

$$\text{felhasadás} = \Delta\nu_Q = \frac{3e^2Qq}{4h} [3 \cos^2 \theta - 1]$$

Q=kvadrupólus momentum /  $10^{-28} \text{ m}^2$   $q_{zz}$ =elektromos térgradiens,  $\theta = B_0$  és  $q_{zz}$  által bezárt szög



**5.Ábra.** Akvadrupoláris kölcsönhatás megjelenése szilárd, folyadékkristályos és folyadék fázisban. A folyadékkristályos fázisban várható 5-5000 Hz közötti felhasadás még gyenge rendezettség esetében (pl. liotróp nematikus rendszerek) is lehetővé teszi pl. enantiomerek megkülönböztetését.

**H NMR alkalmazások:** kis és közepes molekulák (<500 D) vizsgálatai (nagyobb molekulák esetében a deutérium relaxáció jelentősen felgyorsul, ami szobahőmérsékleten komoly jelszélesedéseket eredményez).

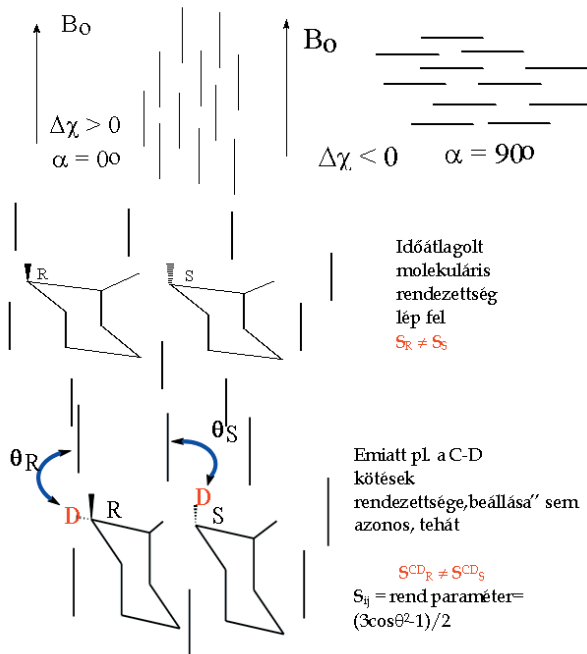
Optikai tisztaság meghatározás (7-8. ábrák): részlegesen (de lehetőleg az aszimmetriacentrum közelében), akár csak néhány százalékban deuterált minták is megfelelnek erre a célra. A királis fázisban a C-D kötések (s így az ezzel gyakorlatilag egybeeső  $^2\text{H}$  kvadrupoláris tenzor is)

iránya el fog térni a két enantiomer esetében, emiatt eltérő nagyságú maradék kvadrupoláris felhasadást kapunk a két enantiomerre.

Részleges rendezettség nematikus folyadékkristályos fázisban  $B_0$  mágneses térben. A szabadenergiacsökkenés

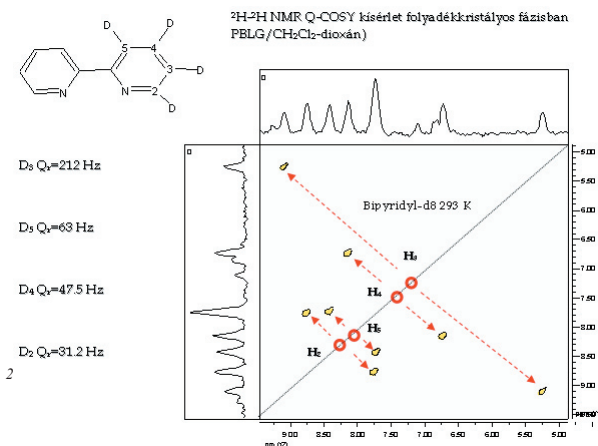
$$G = -\Delta\chi B_0^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) / 6$$

$\alpha$  a direktor és  $B_0$  közötti szög,  $\Delta\chi$  a szuszceptibilitás anizotrópiája



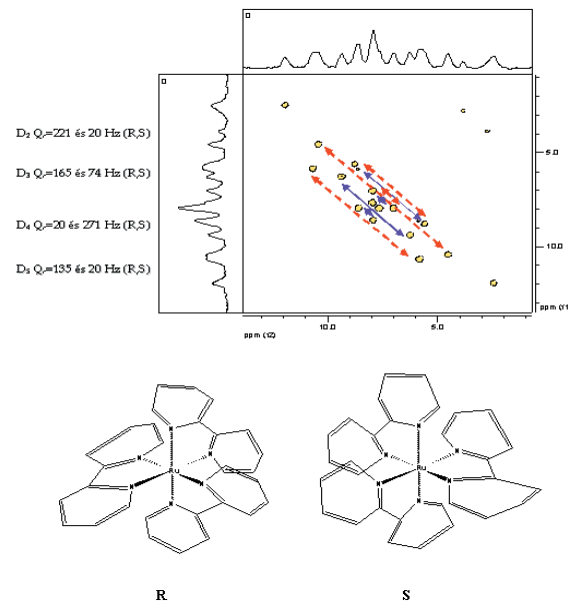
6.Ábra. Vendégmolekulák várható viselkedése nematikus fázisban

A kiválasztott mag a deutérium, talán az egyik legérdekesebb NMR aktív mag, *amfoter* abban az értelemben, hogy bár kvadrupól, de csak igen gyengén ( $Q = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ), ezért kisebb molekulák esetében a dipoláris magokét megközelítő félérték szélességeket mutat, amely emelt hőmérsékleten tovább csökkenthető. Nagy kár, hogy természetes előfordulása egy kicsit alacsony (0.1 %), de

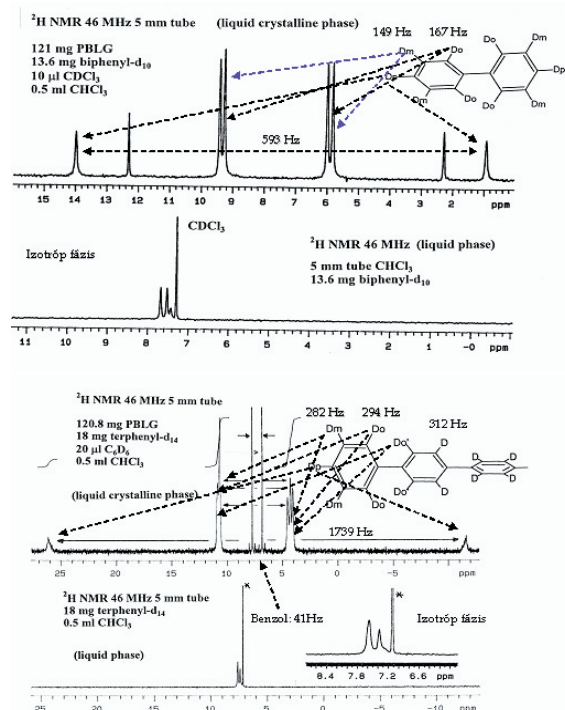


7. Ábra. Egy perdeuterált akirális ligandum ( $2,2'$ -bipiridil- $d_8$ ) viselkedése királis liotróp nematikus közegben (Poli- $\gamma$ -Benzil-L-Glutamát-dioxán- $\text{CH}_2\text{Cl}_2=120 \text{ mg}-0,4\text{ml}-0,2\text{ml}$ ).  $^2\text{H}-^2\text{H}$  Q-COSY kísérlet (46.2 MHz, 293 K)<sup>14</sup> biztosítja az összetartozó magpárok egyértelmű azonosítását. A maradék kvadrupoláris felhasadások mértéke 31 és 212 Hz között változik. A szükséges mérési idő kb. 1 perc.

$^2\text{H}-^2\text{H}$  korreláció folyadékkristályos fázisban: Q-COSY kísérlet 46,4 MHz 353 K

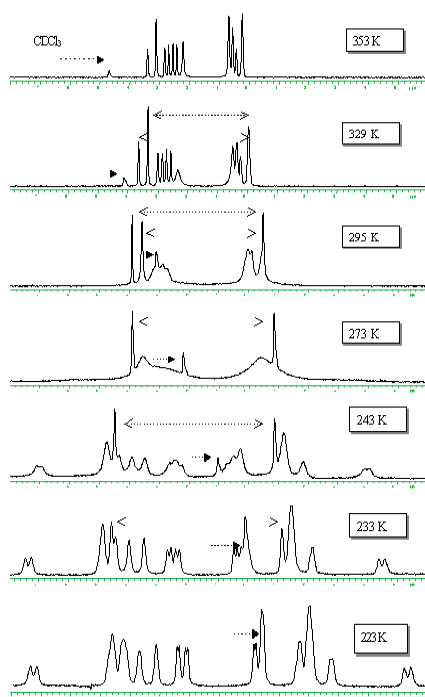


8. Ábra. Három akirális ligandummal ( $2,2'$ -bipiridil- $d_8$ ) képzett fémen királis Ru komplexek megkülönböztetése királis liotróp nematikus közegben (Poli- $\gamma$ -Benzil-L-Glutamát-dioxán- $\text{CH}_2\text{Cl}_2=120 \text{ mg}-0,4\text{ml}-0,2\text{ml}$ ). A  $^2\text{H}-^2\text{H}$  Q-COSY kísérlet (kb. 3 mg komplex)<sup>14</sup> biztosítja az összetartozó magpárok egyértelmű azonosítását. A maradék kvadrupoláris felhasadások különbsége az enantiomerek esetében 110 és 250 Hz között változik. A szükséges mérési idő kb. 1 perc. (Az eljárás nem ad lehetőséget az abszolút kiralitás meghatározására).

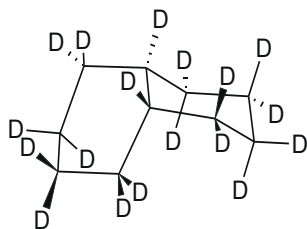


9. Ábra. Perdeuterált bifenil és terfenil molekulák  $^2\text{H}$  spektrumai PBLG- $\text{CHCl}_3$  elegyben felvéve. A maradék felhasadások tükrözik a molekula mozgásának anizotrópiáját. A *para*-deutériumokra kapott 593 (bifenil) és 1739 (terfenil) Hz -es értékek egyértelműen igazolják a preferált hossz tengely menti forgást<sup>16</sup>.

egyszerű kétdimenziós eljárásokkal ma már természetes bőségű mintákból is készíthető olyan térkép (pszeudo  $^2\text{H}$ - $^2\text{H}$  korreláció), amelyből a keresett maradék felhasadások dublettjei kiválaszthatóak <sup>14</sup>. Anizotróp molekulaformák és mozgások kimutatása <sup>15</sup> (9 és 10 ábrák): a molekula formája természetesen meghatározza mozgásának anizotrópiáját, így a mért maradék csatolásokban ez is tükröződik. Példaként a benzol, a bifenil és a terfenil spektrumai mutatjuk be. Dinamikus NMR vizsgálatok (dekalin *cisz*-*transz* konformerek <sup>17,18</sup>): miután a konformációs és egyéb mozgások esetén változik a C-D kötések iránya, változni fog a spektrum is a hőmérséklettől függően. Azon magok dublettjei, amelyek iránya az átrendeződés alatt nem változik, változatlanok maradnak (lásd 10. ábra). A lehűtés a rendparaméter jelentős növekedését eredményezi, ami nagyon jelentős maradék felhasadásokat jelenthet, a felmelegítés ellentétesen hat.



**10.Ábra.** A *cisz* dekalin  $-d_{18}$   $^2\text{H}$  spektrumának hőmérsékletfüggése PBLG- $\text{CHCl}_3$  mezogén fázisban felvéve <sup>17</sup>. (46,0 MHz, 293 K). A kétirányú nyilak a csere által nem érintett gyűrűösszekötő szénatomokhoz (lásd 1. képletábra) kötött deutériumokat jelzik.



**1.Képletábra.** *Cisz* dekalin szerkezet

*Cis*- és *transz* dekalin: közismert, hogy a két izomer gyökeresen eltérő dinamikus viselkedést mutat (a *cisz* forma *szék-szék* konformerjeinek két királis invertomerje létezik, a *transz* esetében viszont a két *szék-szék* konformer azonos) ez tükröződik a hőmérsékletfüggő spektrumokban is. A *cisz* -dekalin esetében királis formák jönnek létre, ezek is egyértelműen azonosíthatóak (10. ábra). Szobahőmérséklet felett kilenc dublett látható, amelyek aztán lehűtve megkettőződnek a két enantiomernek megfelelően.

### Köszönetnyilvánítás

A bemutatott vegyületeket Besenyei Gábor (Pd(I) dimerek), Kovács István (Co-karbonil-foszfin komplexek) és Kovács Margit (deuterált Ru-komplexek) állították elő, köszönet értük. A folyadékkristályos minták elkészítésért Balázs Attilának mondok köszönetet. Rohonczy Jánosnak a 11 Tesla térerőn készített  $^{31}\text{P}$  MAS spektrumért. Az anyagi támogatásért (T34335) pedig az OTKA-nak.

### Irodalom

- Lewitt, M.H. *Spin-Dynamics*, John Wiley & Sons: Chichester, **2002**.
- Maricq, M.M.; Waugh, J.S. *J.Chem.Phys.* **1979**, *70*, 3300-3016.
- Andrew, E.R.; Bradbury, A.; Eades, R.G. *Nature* **1958**, *182*, 1659.
- Haeberlen, U.; Waugh, J.S. *Phys.Rev.* **1968**, *175*,453
- Freude, D.; Haase J. *NMR Basic Principles and Progress* , Springer-Verlag: Berlin , **1992**, Vol. 29, pp 1-90.
- Dusold, S.; Klaus, E.; Sebald, A.; Baks, M.; Nielsen, N.C. *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, *119*, 7121-7129.
- Lewitt, M.H.; Raleigh, D.P.; Creuzet, F.; Griffin, R.G. *J.Chem.Phys.* **1990**, *92*, 6347-6364.
- Menger, E.M.; Veeman, S. *J.Magn.Reson.* **1982**, *46*, 435.
- Harris, R.K.; Olivieri, A.C. *Progress in NMR Spectroscopy***1992**, *24*, 435-456.
- Szalontai, G. *Monatshefte f. Chemie* **2002**, *133*, 1575-1586 .
- Emsley, J.W.; Lindon, J.C. *NMR Spectroscopy using liquid crystal solvents*, Pergamon Press: Oxford, **1975**.
- Yong, R.D. *NMR of Liquid Crystals*, Springer: Berlin, **1999**.
- Suryaprakash, N. *Concepts in Magn.Resonance* **1998**, *10*, 167-192.
- Merlet, D.; Ancien, B.; Courtieu, J.; Lesot, P. *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, *121*, 5249.
- Rurnell, E.E.; Lange , C.A. *Chem.Rev.* **1998**, *98* , 2359-2367.
- Szalontai, G. *Magn.Res.Chem.* **2000**,*38*, 872-876.
- Szalontai, G. *Eur.Org.Chem.* **2001**, 3511-3518.
- Sarfati, M.; Aroulanda, C.; Courtieu, J.; Lesot, P. *Tetrahedron-Asymmetry* **2001**,*12*, 737-744.