

# Zur rotatorischen Beweglichkeit der Methoxy-Gruppe

VON GERHARD KLAGES

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz

*Peter Debye zum 70. Geburtstag gewidmet*

(Z. Naturforsch. 9a, 364–367 [1954]; eingegangen am 26. Januar 1954)

Die von Hase aus Messungen der dielektrischen Relaxationszeit gefundene Abhängigkeit der Rotationsdiffusionskonstanten der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe bei Drehung um die CO-Bindung von der Molekülgröße wird diskutiert. Dabei wird ein Modell zugrunde gelegt, in dem die an einen Benzolring substituierte Gruppe in bestimmten Lagen festgeklemt ist. Die Rechnung ergibt, daß für einen Festklemmfaktor von etwa 15% bei einfach substituierten Benzolringen eine Eigenbeweglichkeit von  $1,2 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  und bei zwei Gruppen in *m*-Stellung an einem Ring eine verkleinerte von  $0,5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  für die nicht festgeklemtten Lagen anzunehmen ist.

Die Relaxationszeit der Dipolorientierung einer polaren Molekel in einem unpolaren Lösungsmittel kann zum Studium der rotatorischen Beweglichkeit von polaren Gruppen im Molekül herangezogen werden. Sie läßt sich nämlich nach einer Rechnung von Budó<sup>1</sup> stets in der Form darstellen:

$$\tau = \frac{1}{D_g + D_m}; \quad (1)$$

dabei ist  $D_g$  die Rotationsdiffusionskonstante der Gruppe bei Rotation um ihre Drehachse,  $D_m$  diejenige des ganzen Moleküls bei Drehung um eine Achse senkrecht zu dieser Drehachse und zur momentanen Momentrichtung. Ist das ganze Molekül nicht kugelförmig, so resultieren mehrere Relaxationszeiten, in die als  $D_m$  die betreffenden Konstanten für die Ellipsoidachsen eingehen<sup>2</sup>. Gl. (1) gilt für die Momentkomponente senkrecht zur Drehachse der Gruppe, während diejenige parallel dazu sich natürlich *nur* durch Drehungen des ganzen Moleküls im Felde orientieren kann.

Die  $D$  sind dann phänomenologische Konstanten des Moleküls, die allerdings noch vom umgebenden Medium, also vom Lösungsmittel, und von der Temperatur abhängen. Zu ihrer theoretischen Erfassung ist einmal von Debye<sup>3</sup> ein hydrodynamisches Bild entwickelt worden, das von der Vorstellung ausgeht, daß bei der Drehung des polaren Moleküls eine „Strömung“ der benachbarten Flüssigkeitsmoleküle wie bei der Rotation eines makroskopischen Körpers auftritt, ein Modell, das exakt nur für große Moleküle anwendbar ist. Es wird dann

$$D_m = \frac{kT}{\zeta}, \quad (2)$$

und die Reibungsgröße  $\zeta$  ist aus der Dipolmolekülgröße und -form sowie aus der makroskopischen Viskosität des Lösungsmittels zu berechnen<sup>4</sup>. Bei kleineren Molekeln kommt ein Orientierungswechsel des polaren Moleküls ohne nennenswerte Verschiebung der Lösungsmittelmoleküle in Frage, dessen Wahrscheinlichkeit in erster Linie von der zu überwindenden Potentialschwelle zwischen zwei möglichen Lagen in der Flüssigkeitsstruktur abhängt<sup>5</sup>. Bei der formalen Anwendung der hydrodynamischen Theorie auf diese Fälle muß man die Viskosität des Lösungsmittels erniedrigen, um mit der Erfahrung übereinstimmende Relaxationszeiten zu erhalten. Bei den Konstanten  $D_g$  — in Zukunft als Eigenbeweglichkeit der Gruppe bezeichnet — spielen zusätzlich noch innere Behinderungspotentiale eine Rolle.

Zuerst haben Fischer und Frank<sup>6</sup> die Eigenbeweglichkeit der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen in Benzylchlorid und *p*-Xylylendichlorid gezeigt, indem sie deren Relaxationszeiten mit denen von starren Molekülen ähnlicher Größe verglichen. Auch an einer Anzahl anderer Substanzen<sup>7</sup> wurde später die Drehbarkeit

<sup>1</sup> A. Budó, *Physik. Z.* **39**, 706 [1938].

<sup>2</sup> G. Klages, *Z. Phys.* **136**, 480 [1953].

<sup>3</sup> P. Debye, *Polare Molekeln*, S. Hirzel, Leipzig 1929.

<sup>4</sup> F. Perrin, *J. Phys. Radium*, **5**, 497 [1934]; A. Budó, E. Fischer u. S. Miyamoto, *Physik. Z.* **40**, 337 [1939].

<sup>5</sup> H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **4**, 283 [1936]; W. Kauzmann, *Rev. Mod. Phys.* **14**, 12 [1942].

<sup>6</sup> E. Fischer u. F. C. Frank, *Physik. Z.* **40**, 435 [1939].

<sup>7</sup> E. Fischer, *Z. Naturforsch.* **4a**, 707 [1949].



von polaren Gruppen durch Relaxationsmessungen untersucht. Kürzlich hat Hase<sup>8</sup> nun die Relaxationszeiten einer Reihe von aromatischen Methoxy-Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gemessen und daraus die Beweglichkeit der Methoxy-Gruppe berechnet. Da man hierzu die Beweglichkeiten des ganzen Moleküls kennen muß, sind gleichzeitig mehrere starre Vergleichsmoleküle untersucht worden, die ähnliche Form und Größe besitzen. Die hydrodynamischen Formeln von Perrin sind dann nur zur Berechnung der Abweichungen in der Beweglichkeit infolge der kleinen Unterschiede in Volumen und Form zwischen den starren Molekeln und denen mit innerer Beweglichkeit benutzt. Bei kleinen Gestaltänderungen wird also der oben erwähnte Faktor zwischen wirksamer und makroskopischer Viskosität als konstant angesetzt, ein Fehler, der kaum größer sein wird als die Ungenauigkeiten, die bei der Molekülabeschätzung aus den Bindungsradien ohnehin auftreten.

$D_b$ ,  $D_c$  in der oben geschilderten Weise bestimmt sind. So ist z. B. für *mm'*-Dianisyl die Beweglichkeit um die kleine Achse aus *p*-Joddiphenyl, die um die große Achse unter Zuhilfenahme von Ditolyl gewonnen. Beim Quateranisyl ist auf Grund der Erfahrungen bei den beiden Quatertolylen die Beweglichkeit der inneren und der äußeren Ringe um die lange Achse verschieden.

Verwendet wurde eine Momentorientierung zur CO-Drehachse mit den Komponenten  $\mu_{||} = 0,53$  D;  $\mu_{\perp} = 1,13$  D, die aus den gemessenen Momenten von Anisol und Tetramethoxydiphenyl zu entnehmen sind<sup>9</sup>. Die Annahme eines anderen Momentwinkels führt nicht zu einer Annäherung der verschiedenen Beweglichkeiten  $D_g$ , schon weil z. B. beim Tetramethoxydiphenyl wegen Fehlens einer resultierenden festen Momentkomponente aller Partialmomente die sich ergebende Beweglichkeit  $D_g$  gar nicht von dem der Rechnung zugrunde gelegten Momentwinkel abhängt.

|                           | $\tau_{\text{gem}}$<br>10 <sup>11</sup> sec | V<br>ÅE <sup>3</sup> | b/a  | c/a   | $\frac{D_a}{10^{-11} \text{ sec}^{-1}}$ | $\frac{D_b}{10^{-11} \text{ sec}^{-1}}$ | $\frac{D_c}{10^{-11} \text{ sec}^{-1}}$ | $\frac{D_g}{10^{-11} \text{ sec}^{-1}}$ |
|---------------------------|---|----------------------|------|-------|---|---|---|---|
| Anisol                    | 0,81  | 61,6                 | 0,71 | 0,325 | 0,580                                   | 0,383                                   | 0,369                                   | 1,06                                    |
| <i>p</i> -Dimethoxybenzol | 0,94  | 75,1                 | 0,59 | 0,275 | 0,510                                   | 0,184                                   | 0,184                                   | 0,88                                    |
| <i>m</i> -Dimethoxybenzol | 1,41  | 75,1                 | 0,76 | 0,325 | 0,465                                   | 0,233                                   | 0,213                                   | 0,46                                    |
| <i>mm'</i> -Dianisyl      | 2,62  | 120                  |      | 0,46  | 0,128                                   |   | 0,045                                   | 0,41                                    |
| <i>pp</i> -Dianisyl       | 5,01  | 120                  |      | 0,29  | 0,134                                   |   | 0,026                                   | 0,15 <sub>8</sub>                       |
| Tetramethoxydiphenyl      | 3,26  | 147                  |      | 0,49  | 0,104                                   |   | 0,039 <sub>4</sub>                      | 0,25 <sub>5</sub>                       |
| Quateranisyl              | 8,75  | 250                  |      | 0,26  | innen: 0,033<br>außen: 0,065            |   | 0,010 <sub>4</sub>                      | 0,12 <sub>5</sub>                       |

Tab. 1. Relaxationszeit, Molekülgröße und -form, Beweglichkeiten der aromatischen Methoxy-Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. Die Ellipsoidachsen sind  $a > b > c$ .  $D_a$ ,  $D_b$ ,  $D_c$  sind die Beweglichkeiten (Rotationsdiffusionskonstanten) bei Drehung um die Achsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  bei 25° C.

Bei dieser Auswertung ergeben sich nun für dieselbe polare Gruppe sehr verschiedene Beweglichkeiten  $D_g$ , je nach der Größe des Moleküls, in dem sie substituiert ist. Einen Überblick darüber gibt noch einmal Tab. 1, in der die wahrscheinlichsten Werte aufgeführt sind, während Hase die Grenzen angab\*, in denen der Wert sicher liegen muß. Als Vergleichsmoleküle sind hier herangezogen: Chlorbenzol, Jodbenzol, Ditolyl, *p*-Joddiphenyl, Quatertolyl und Isoquatertolyl, aus deren gemessenen Relaxationszeiten also die Beweglichkeiten des ganzen Moleküls um die verschiedenen Achsen  $D_a$ ,

Nachdem so die Molekülbeweglichkeiten für alle Molekülgrößen an gemessene Werte angeschlossen sind, ist sichergestellt, daß kein systematischer Fehler in den  $D_g$  auftritt. Die gefundenen Abweichungen zwischen den einzelnen Substanzen liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen von Abschätzung und Messung. Es ergibt sich daher die Frage, wie z. B. die um den Faktor 2 verschiedene Beweglichkeit der Methoxy-Gruppe bei *m*-Dimethoxybenzol und Tetramethoxydiphenyl zu deuten ist. Obwohl an der Anordnung der Gruppen sich nichts ändert, ergibt sich für das doppelt so große Molekül die

<sup>8</sup> H. Hase, Z. Naturforschg. **8a**, 695 [1953].

\* Das von ihm berechnete  $\tau_{\text{gr}}$  ist in unserer Bezeichnung  $1/2D_g$ .

<sup>9</sup> G. Klages u. E. Klöpping, Z. Elektrochem. **57**, 369 [1953].

kleinere Beweglichkeit, so daß in das bisher berechnete  $D_g$  noch irgendwie die Beweglichkeit des ganzen Moleküls eingehen muß. Wir wollen dazu nun einmal ein Modell untersuchen, bei dem die Methoxy-Gruppe in bestimmten Stellungen festgeklemmt ist, derart, daß dann nur durch Drehung des ganzen Moleküls eine Momentorientierung erfolgen kann. Bei dieser inneren Konfiguration, die ein bestimmter Bruchteil der Moleküle in jedem Augenblick annimmt, würde also für  $\mu_{\perp}$  eine sehr viel größere Relaxationszeit auftreten und damit im Relaxationszeitspektrum der Substanz neu erscheinen, wohingegen das Gewicht  $G$  der kleineren Relaxationszeit, die der Gruppe in den anderen — frei drehbaren — Lagen zukommt, abnimmt. Da nun der Ausgangswert der Rechnung die gemessene Relaxationszeit am langwelligen Ende des Absorptionsgebiets

$$\tau_{\text{gem}} = \sum_i G_i \tau_i \quad (3)$$

ist, muß sich jetzt für das wahre  $D_g$ , das sich nur auf die Stellungen mit freier Drehbarkeit bezieht, ein mit dem Bruchteil der festgeklebten Gruppen ansteigender Wert bei der Rechnung ergeben. Gerade für die großen Moleküle wird dabei  $D_g$  besonders stark ansteigen.

Anschaulich könnte man sich vorstellen, daß diese Festklemmung der rotierenden Gruppe in der Ringebene erfolgt. Betrachtet man nämlich das Stuartsche Molekülmodell des Anisols, so ist ein Durchschwingen der Gruppe durch die Ringebene rein sterisch nur bei einer bestimmten Orientierung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe möglich. In der Ringebene bilden dann zwei H-Atome der Methyl-Gruppe und das benachbarte H-Atom des Rings ein gleichschenkeliges Dreieck, eine Stellung, der schon aus elektrostatischen Gründen ein scharfes Potentialminimum zukommen dürfte.

Außerdem kann die zeitweilige Festlegung der Gruppe mit der bekannten Mesomerie der aromatischen Dipolmoleküle in Verbindung gebracht werden, bei der ein einsames Elektronenpaar des Sauerstoffs in die C-O-Bindung wandert und sie damit — auch gerade mit der Gruppe in der Ringebene — festklemmt. Gleichzeitig ist in diesen Zuständen das Moment verkleinert was sich ja in dem kleineren Dipolmoment des Diphenyläthers gegenüber dem von Dimethyläther bemerkbar macht.

Wir spalten also formal  $\mu_{\perp}^2$  in die Bruchteile  $t$  und  $1-t$  auf, so daß  $t$  der Bruchteil der festgeklebten Gruppen im ganzen Volumen in einem

Zeitpunkt oder die Wahrscheinlichkeit der Festklemmung einer Gruppe während einer längeren Beobachtungszeit ist. Damit erhalten wir für  $\mu_{\perp}^2$  als Beitrag zur Langwellenrelaxationszeit

$$\frac{\mu_{\perp}^2}{\mu^2} \left[ t \tau_m + (1-t) \tau_g \right], \quad (4)$$

worin  $\tau_m$  eine Relaxationszeit, zu berechnen aus den Molekülbeweglichkeiten, ist — eventuell nach Perrin aus zwei verschiedenen  $\tau$ -Werten zusammengesetzt — und  $\tau_g$  die von Gl. (1). In dieser Weise wurde  $D_g$  für die frei drehbaren Stellungen in Abhängigkeit von  $t$  formal berechnet und in Abb. 1 der Übersichtlichkeit halber graphisch dargestellt.

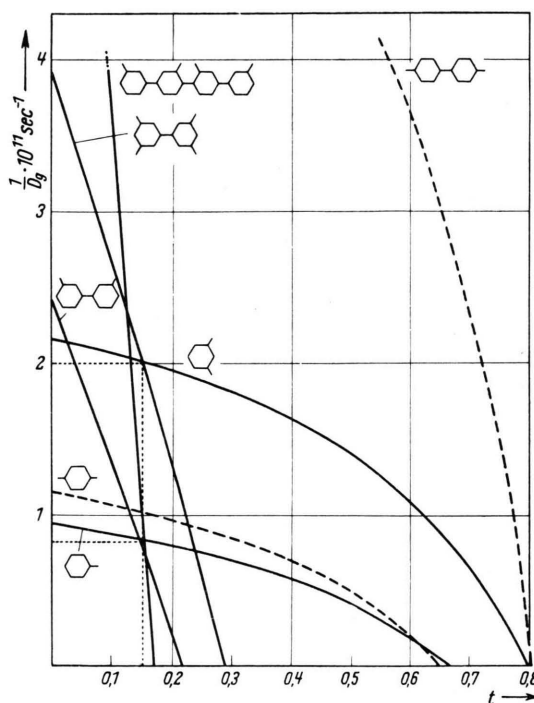


Abb. 1. Berechnete Eigenbeweglichkeit  $D_g$  der Methoxy-Gruppe in Abhängigkeit von der angenommenen Festklemmungsrate  $t$ . Dargestellt ist  $1/D_g$ . Die  $\text{OCH}_3$ -Gruppen sind durch Striche angedeutet.

Aus ihr kann man entnehmen, daß Anisol, *mm'*-Dianisyl und Quateranisyl, bei denen an jedem Ring nur eine Methoxy-Gruppe substituiert ist, gemeinsam durch einen Faktor  $t$  von 0,15 und ein  $D_g$  von  $1,2 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$  zu beschreiben sind. Das bedeutet also, daß stets 15% der Gruppen festgeklemmt sind und die restlichen diese angegebene gleiche Beweglichkeit besitzen.

Die Molekeln mit zwei Substituenten in *m*-Stellung an einem Ring ergeben beide (*m*-Dimethoxy-

benzol und Tetramethoxydiphenyl) bei derselben Festklemmungsrate von 0,15 eine Beweglichkeit der freien Gruppen von nur  $0,5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ . Wegen ihres ähnlichen Aufbaus ist zu erwarten, daß die Gruppen dieser beiden Moleküle sich ähnlich verhalten, d. h. dieselbe Beweglichkeit haben. Der gegenüber der allein stehenden Gruppe in den zuerst besprochenen drei Substanzen verkleinerte Wert von  $D_g$  muß wohl auf eine gegenseitige Beeinflussung der hier benachbarten Substituenten zurückzuführen sein. Diese kommt übrigens auch im Moment zum Ausdruck; wie schon früher festgestellt, ist nämlich das unter Annahme der Gleichverteilung der Orientierung der Gruppenmomente berechnete Moment zu groß<sup>9</sup>. Sehen wir jetzt in dieser Diskrepanz eine Folge der Wechselwirkung der beiden Gruppen, so folgt daraus, daß eine Bevorzugung von Orientierungen zur Nachbargruppe hin vorliegen muß. Es ist bemerkenswert, daß Budó<sup>10</sup> eine Relaxationszeitvergrößerung, d. h. Beweglichkeitsverkleinerung, bei derartigen bevorzugten *cis*-Stellungen theoretisch fand, wie sie sich auch hier ergibt. Die Momentrechnung zeigt, daß die Momentänderung im wesentlichen aus einem Wechselwirkungsterm zwischen den beweglichen und festen Momentkomponenten resultiert; daraus wird verständlich, daß sie bei Tetramethoxydiphenyl mit fehlendem festen Moment nicht in Erscheinung tritt.

Von den beiden *p*-Verbindungen müßte für *pp'*-Dianisyl die Festklemmungsrate viel größer sein, wenn die Beweglichkeit der nicht festgeklebten

Gruppen dieselbe sein soll wie bei den übrigen Molekülen mit einfach substituierten Ringen. Hier dürften starke Mesomerieeffekte vorliegen, bei denen durch wandernde Doppelbindungen ( $\pi$ -Elektronenpaare) einmal die Bindung zwischen den Ringen starr wird, zum anderen aber auch die zwischen C und O in stärkerem Maße festgelegt ist als beim Anisol. Die Ergebnisse der Momentmessungen gehen dem parallel, denn das gemessene Moment beträgt 1,84 D gegen 1,60 D, aus dem des Tetramethoxydiphenyls berechnet, was ebenfalls auf Änderungen der mesomeren Zustände hinweist. Beim *p*-Dimethoxybenzol sind die Mesomerieeffekte kleiner, auch nach den Momentmessungen; die Abweichungen in der Beweglichkeit, bzw. dem Festklemmfaktor gegenüber Anisol liegen jedoch noch in der Meß- und Abschätzfehlergrenze.

Im ganzen sind also die Relaxationserscheinungen bei den 5 Substanzen, bei denen die Mesomerie nicht auch das Moment wesentlich beeinflusst, mit dem Modell der teilweise festgeklebten polaren Gruppe in einfacher und begründeter Weise zu beschreiben. Insbesondere ergibt sich bei allen dieselbe Festklemmungsrate von etwa 15%. Das starke Absinken mit der Molekülgröße der zunächst berechneten „mittleren“ Beweglichkeit der Gruppe, die ein Mittel aus beweglichen und festgeklebten Lagen darstellt, wird dadurch verständlich, da für die „Beweglichkeit“ der festgeklebten Gruppe ja allein die Molekülbeweglichkeiten maßgebend sind. Die Dauer der Festklemmung müßte groß gegen die Periode des Wechselfeldes  $10^{-8} \text{ sec}$  sein.

<sup>10</sup> A. Budó, J. Chem. Phys. 17, 686 [1949].

---

## MITTEILUNG

---

### P. Debye zum 70. Geburtstag

Am 24. März 1954 wurde Peter Debye, bis 1940 Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik in Berlin-Dahlem, jetzt Professor an der Cornell University in Ithaca, N. Y., USA, 70 Jahre alt. Die deutschen Physiker wünschen ihm von Herzen Glück zu diesem Festtag. Wie gern würden wir es sehen, wenn Debye noch in Deutschland lebte und wirkte, und wir seinen 70. Geburtstag mit ihm hätten feiern können. Schmerzlich erinnern wir uns an jenen Tag Anfang 1940, als Debye, holländischer Staatsangehöriger, sich unter dem Druck der Verhältnisse entschloß, die Leitung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik niederzulegen und sich nach Amerika zu begeben. Wer das Glück hatte, eine Zeitlang in seiner Nähe zu arbeiten,

wird den Eindruck seiner ruhigen und überlegenen Persönlichkeit nicht vergessen. Leider ist es nicht möglich, hier Debyes wissenschaftliches Lebenswerk in angemessener Weise zu würdigen. Wir gedenken seiner als des Meisters der Molekularphysik, der Theorie der Elektrolyte, der Physik der Flüssigkeiten, der tiefen Temperaturen, der Theorie der spezifischen Wärmen fester Körper, der Strukturforschung durch Röntgen- und Elektronenstrahlen, dessen Wirken bis tief in die Chemie und die Mathematik reicht. Neben vielen anderen Auszeichnungen erhielt Debye den Nobelpreis für Chemie (1936). Mögen ihm noch viele Jahre der Wirksamkeit in Gesundheit und Frische beschieden sein.

K. Wirtz, Göttingen.