

## Innermolekulare Beweglichkeit von Dicarbonsäureestern und dielektrische Relaxation

R. NASUHOGLU \*

Physikalisches Institut der Universität Mainz, Abt. Mikrowellenphysik

(Z. Naturforsch. **23 a**, 827—831 [1968]; eingegangen am 15. März 1968)

An der homologen Reihe der Diäthylester und einigen verwandten Molekülen wurde  $\epsilon''$  zwischen 30 und 0,7 cm Luftwellenlänge in verdünnter Benzollösung gemessen. Dem so ermittelten Teil der Absorptionskurve läßt sich ein Relaxationszeitspektrum nach Fröhlich zuordnen, dessen Mittelwert für Bernsteinsäurediäthylester größer als bei allen anderen Homologen ist. Das geht parallel zu einem besonders niedrigen molekularen Dipolmoment und wird als innere sterische Behinderung der Rotation von polaren Gruppen gedeutet. Bei Dicyclohexyl- und Dibenzylloxalat sind die Absorptionskurven unsymmetrisch, woraus auf die Beteiligung von sehr kurzen Relaxationszeiten an der Dipolorientierung geschlossen wird.

Um Aussagen über die Struktur von Molekülen mit verwickelterem Aufbau zu erhalten, wird häufig das elektrische Dipolmoment herangezogen. Das ist besonders dann sehr nützlich, wenn die Molekel flexibel ist und mehrere polare Gruppen enthält, von denen die Partialmomente bekannt sind. Mit dem gemessenen Gesamtmoment läßt sich dann ein Überblick über die mittlere Einstellung der Gruppenmomente zueinander gewinnen, woraus Aussagen über das Auftreten bestimmter Konfigurationen abzuleiten sind. So durchläuft bei den symmetrischen Diäthylestern der Dicarbonsäuren mit steigender Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Glieder das Moment ein ausgeprägtes Minimum<sup>1</sup>, das auf eine dort etwas bevorzugte trans-Stellung der beiden Carboxyl-Gruppen schließen läßt, da diese den größten Beitrag zum Moment liefern. WÜRSTLIN<sup>2</sup> hat die zu diesem Problemkreis gemessenen Substanzen, u. a. unter Variation der aliphatischen Endketten in den Diestern oder durch die Heranziehung anderer polarer Endgruppen, in letzter Zeit noch sehr erweitert.

Ergänzend zu diesen Untersuchungen der statischen Polarisation treten nun häufig solche der dynamischen Eigenschaften, indem die Relaxationszeit für die Umorientierung der molekularen Dipole oder eine dazugehörige Relaxationszeit-Verteilung bestimmt wird. Dazu dienen meist Absorptionsmessungen mit Mikrowellen in verdünnter Lösung. So ist die Beweglichkeit polarer Gruppen z. B. am Benzolring auf diese Weise studiert worden<sup>3</sup>. Auch liegen bereits einige Messungen an aliphatischen Ketten mit

zwei endständigen Cl-Atomen<sup>4</sup> vor, bei denen aber nicht ein so ausgeprägtes Minimum des Dipolmoments in der homologen Reihe vorliegt wie bei den erwähnten Diäthylestern. Die aus den Meßdaten abgeleitete mittlere Relaxationszeit steigt bei ihnen mit der Kettenlänge monoton an. Es ist daher naheliegend, jetzt auch an den Diestern das Relaxationsverhalten zu untersuchen, um zu klären, ob mit dem minimalen Moment besondere Eigenschaften in der Umorientierung der Dipole verbunden sind, und um ganz allgemein einen weiteren Beitrag zur dielektrischen Relaxation von Kettenmolekülen mit zwei Partialdipolen zu liefern.

### Experimentelles und Substanzen

Zur Bestimmung des imaginären Teiles der DK  $\epsilon''$  an verdünnten Lösungen standen vier Apparaturen zur Verfügung, die bei 7,1 mm 1,52, 3,07 und 33,5 cm Luftwellenlänge arbeiteten. Für alle gemessenen Substanzen stieg die Absorption in den sehr verdünnten Lösungen proportional zur Dipolkonzentration. Dasselbe gilt für die Dispersionsstufe  $S = \Delta\epsilon_s - \Delta\epsilon_\infty$ , aus der sich das Dipolmoment nach der bekannten Clausius-Mosotti-Debye-Beziehung<sup>5</sup> berechnet.  $\Delta$  bedeutet die Differenz der Daten zwischen Lösung und Lösungsmittel. Wegen des großen Momentes der Ester hat das UR-Glied nur geringen Einfluß, so daß  $\Delta\epsilon_\infty$  durch  $\Delta n_D^2$  angenähert werden kann.  $\Delta\epsilon_s$  wird aus der Verstimmung eines Oszillator-Schwingkreises bei 1 MHz bestimmt, der den Flüssigkeitskondensator enthält, indem durch Überlagerung die Frequenzdifferenz zu einer Quarzfrequenz gezählt wird.

\* Jetzige Anschrift wieder: Physikalisches Institut der Universität Ankara, Türkei.

<sup>1</sup> C. P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955, S. 371.

<sup>2</sup> F. WÜRSTLIN, Ludwigshafen, private Mitteilung.

<sup>3</sup> G. KLAGES u. P. KNOBLOCH, Z. Naturforsch. **20 a**, 580 [1965].

<sup>4</sup> G. KLAGES u. R. LANGPAPE, Z. Naturforsch. **15 a**, 964 [1960].

<sup>5</sup> S. C. P. SMYTH, l. c. S. 11, 17.



Die Substanzen, insbesondere die Reihe der Diäthylester und die Oxalate, wurden von der BASF, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt\*. Diäthylloxalat und -malonat lieferte dazu noch, ebenso wie die untersuchten Methylester, Serva, Heidelberg.

### Meßergebnisse

Gemessen werden konnten bei 20 °C in Benzol die Diäthylester der Dicarbonsäuren mit 0 bis 8 CH<sub>2</sub>-Gruppen; die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt. Es gilt zunächst, daraus Aussagen über die Relaxationszeitverteilung abzuleiten. In der gebräuchlichen Darstellung von  $\epsilon''/S$  — das ist die Absorptionsgröße bezogen auf die ganze Dispersionsstufe — gegen die Frequenz, letztere im logarithmischen Maßstab, weisen alle Kurven keinerlei ausgeprägte Unsymmetrie auf. Ihr Maximum erreicht aber nicht den Wert 0,5, wie es bei einer einzigen Relaxationszeit der Fall ist. Es ist daher notwendig, außer einer mittleren Relaxationszeit  $\tau_s$  im nächsten Schritt noch ein Maß für die Breite des Relaxationszeitspektrums anzugeben. Da angesichts der Meßgenauigkeit von 2% und des hinsichtlich der Gesamtbreite der Absorptionskurve beschränkten Meßfrequenzbereichs weitergehende Informationen über die Gestalt des Spektrums kaum zu erhalten sind, genügt es, rein formal eine kontinuierliche, im logarithmischen Maßstab konstante Verteilung zwischen den Grenzwerten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  zu benutzen, wie sie FRÖHLICH<sup>6</sup> angegeben hat. Darin liefert  $p = \ln \tau_1/\tau_2$  eine Angabe über die Breite der Verteilung, während  $\tau_s = \sqrt{\tau_1 \tau_2}$  die mittlere Relaxationszeit in der logarithmischen Skala ist. Letztere bestimmt mit  $\omega_s \tau_s = 1$  gleichzeitig die Frequenz  $\omega_s/2\pi$  für das Maximum der Absorptionskurve.

Um diese beiden charakteristischen Konstanten  $\tau_s$  und  $p$  aus den Mikrowellen-Meßpunkten zu bestimmen, verzichtet man zweckmäßigerweise darauf, die Dispersionsstufe  $S$  auch mit zur Auswertung heranzuziehen. Man kann vielmehr  $\log \epsilon''$  für eine feste Dipolkonzentration gegen  $\log \omega$  darstellen<sup>7</sup> und erhält damit Kurven, deren Maximumlage  $\tau_s$  liefert und deren Gestalt dann allein von  $p$  und nicht mehr von  $S$  oder von der Konzentration abhängt. Wie Abb. 1 an drei Beispielen aus der Reihe zeigt, liegen die Meßpunkte innerhalb ihrer Genauigkeit gut auf den für eine Fröhlich-Verteilung der Relaxationszei-

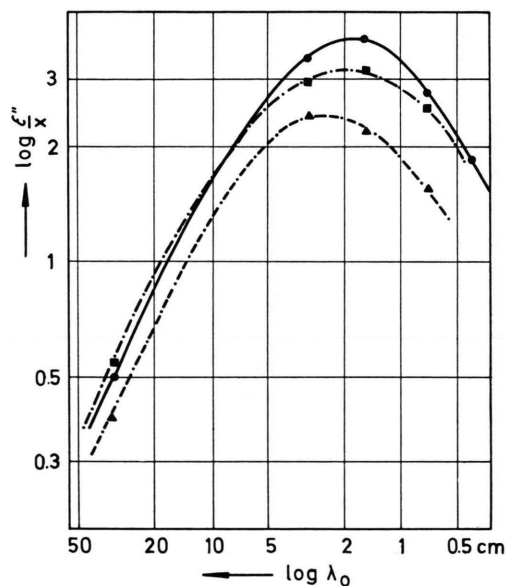


Abb. 1. Diäthylester der Dicarbonsäuren. Absorption in Benzol 20 °C in doppelt logarithmischer Darstellung. Malonsäure ( $n=1$ ) ●, Bernsteinsäure ( $n=2$ ) ×, Sebazinsäure ( $n=8$ ) ■.  $x$  Molbruch,  $n$  Zahl der aliphatischen Glieder zwischen den Ketogruppen.

$n$	Säure	$\frac{\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2}{x}$	$\mu$ [D]	$\lambda_0=0,42$	0,71	$\epsilon''/x$ 1,52	3,07	33,5 cm
0	Oxalsäure	9,17	2,54	1,87	2,72	3,59	3,04	0,38
1	Malonsäure	9,64	2,60		2,81	3,84	3,44	0,50
2	Bernsteinsäure	6,73	2,17		1,57	2,20	2,44	0,39
3	Glutarsäure	8,90	2,50		2,59	3,24	2,93	0,43
4	Adipinsäure	8,64	2,48		2,43	3,15	2,73	0,44
5	Pimelinsäure	8,82	2,52		2,49	3,19	2,89	0,48
6	Korksäure	8,95	2,51		2,33	3,12	2,96	0,53
7	Azelainsäure	9,07	2,53		2,48	3,21	3,09	0,52
8	Sebaminsäure	9,11	2,52		2,55	3,18	2,99	0,54

Tab. 1. Diäthylester der Dicarbonsäuren  $(C_2H_5OCO)_2 (CH_2)_n$ . Absorption in Benzol 20 °C.  $x$  Molenbruch.

\* Herrn Dr. WÜRSTLIN, der auch die Relaxationsuntersuchungen an den Diestern mit anregte, sei für seine freundlichen Bemühungen und Diskussionen sehr gedankt.

<sup>6</sup> H. FRÖHLICH, Journ. IEE **91** (Part I), 456 [1944]; Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1958, S. 93.

<sup>7</sup> K. KREUTER, Dissertation Mainz 1968, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

ten berechneten Kurven<sup>8</sup>. Wenn ein solches Spektrum der weiteren Diskussion zugrunde gelegt wird, so charakterisieren die Parameter  $\tau_s$  und  $p$  den Langzeitbereich zutreffend, weil der Meßpunkt bei 33 cm Luftwellenlänge schon weit auf der Flanke der Absorptionskurve liegt. In diesem Sinne kann die formal erhaltene „längste“ Relaxationszeit

$$\tau_1 = \tau_s \exp(p/2)$$

beim Vergleich innerhalb der homologen Reihe und mit anderen Molekülen benutzt werden. Dagegen ist das Kurzzeitende bei  $\tau_2$  der Relaxationszeitverteilung noch nicht durch Messungen bei so hohen Frequenzen gesichert, daß sie die Bedingung  $\omega \tau_2 > 1$  erfüllen.

Die Relaxationsdaten sind der Übersichtlichkeit wegen in Abb. 2 graphisch aufgetragen. Danach liegt die mittlere Relaxationszeit  $\tau_s$  zwischen 8,6 und 12,2 ps und nimmt nur für den Bernsteinsäureester einen deutlich höheren Wert an. Man kann daher sagen, daß das dort herabgesetzte Dipolmoment auch mit einer sterischen Behinderung der Dipolorientie-

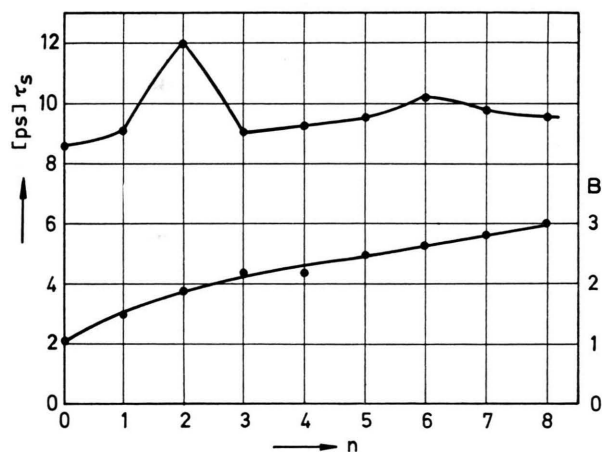


Abb. 2. Diäthylester der Dicarbonsäuren. Mittlere Relaxationszeit  $\tau_s$  und Breite des Spektrums  $B = (\tau_1 - \tau_2)/\tau_s$  bei Zugrundelegung einer Fröhlich-Verteilung.

rung verbunden ist. An der relativen Breite der Verteilung  $B = (\tau_1 - \tau_2)/\tau_s = 2 \sinh(p/2)$ , die mit der Kettenlänge ansteigt, ist dagegen keine Besonderheit für  $n=2$  zu bemerken. Die lange Grenze der  $\tau$ -Verteilung wächst nach dieser Auswertung innerhalb der Reihe von 14 bis 32 ps und ist, verglichen mit den entsprechenden Werten von starren Molekülen, — Chlorcyclohexan 10,3; 2-Bromnaphthalin 31,0 ps — für die Molekülvolumina noch ziemlich kurz. Wenigstens bei den längeren Ketten dürfte daher die Flexibilität noch in diesen Werten von  $\tau_1$  zum Ausdruck kommen, so daß sich auch die dazugehörigen Momentanteile unter Bewegung nur eines Teiles des Moleküls orientieren. In dieser Hinsicht ist dann der Bernsteinsäureester weniger beweglich. — Die aus den Meßpunkten nur extrapolierte untere Grenze des Relaxationszeitspektrums sinkt bis etwa 3 ps bei den längsten Molekülen, wo eine schnellere Orientierung der polaren Gruppen schon verständlich sein würde. Zu endgültigen Aussagen müßten aber Messungen bei höheren Frequenzen abgewartet werden.

Zusätzliche Messungen über den Temperaturbereich von 14 bis 50 °C an Diäthylmalonat ( $n=1$ ) ergeben weitere Aufschlüsse zur Dipolorientierung (Tab. 2). Die Diskussion sei auf die mittlere Relaxationszeit  $\tau_s$  beschränkt, aus deren Temperaturabhängigkeit sich eine Aktivierungsenergie von 2,4 kcal pro Mol ergibt. Dieser Wert ist ein unabhängiger Hinweis darauf, daß das Molekül sich nicht starr orientiert, denn nur sehr kleine starre Moleküle — Furan 2,3; Pyridin 2,9 kcal/Mol — haben in Benzol solch niedrige Aktivierungsenergien. — Darüber hinaus ist die Abnahme des Moments mit steigender Temperatur interessant, da eine gewisse Bevorzugung von Parallelstellungen der Partialmomente für das Malonat bei tieferen Temperaturen darin zum Ausdruck kommt. Bei Zimmertemperatur ist sein Moment gegenüber dem der längeren Ketten noch leicht erhöht. Beim folgenden Glied der Reihe ( $n=2$ ) ist das Gegenteil der Fall, und dort konnte

$t$ (°C)	$\frac{\Delta \epsilon_s - \Delta n_D^2}{x}$	$\mu$ [D]	$\lambda_0=0,71$	1,52	$\epsilon''/x$ 3,07	33,5 cm	$\tau_s$ [ps]	B
14	10,39	2,68	2,73	3,79	3,72	0,52	10,5	1,4 <sub>0</sub>
35	9,09	2,51	3,01	3,67	2,87	0,35	7,5	1,6 <sub>5</sub>
50	8,33	2,40	3,06	3,52	2,24	0,27	5,8	1,9 <sub>1</sub>

Tab. 2. Diäthylmalonat. Absorption in Benzol in Abhängigkeit von der Temperatur. 20 °C s. Tab. 1.  $x$  Molenbruch.

<sup>8</sup> Der Meßpunkt bei 4,2 mm Luftwellenlänge für den Malonsäureester wurde freundlicherweise von D. GRÄTZER mit seiner neuen Apparatur ermittelt.

Endgruppen	$\frac{\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2}{x}$	$\mu$ [D]	$\lambda_0=0,71$	1,52	$\epsilon''/x$ 3,07	33,5 cm	$\tau_s$ [ps]	B
Phenyl	6,58	2,15	1,39	2,18	2,31	0,50	14,2	1,9
Cyclohexyl	10,60	2,74	2,50	3,21	3,80	0,99	(17,7	2,2)
Benzyl	8,77	2,42	1,76	2,38	2,74	0,96	(19,3	3,2)

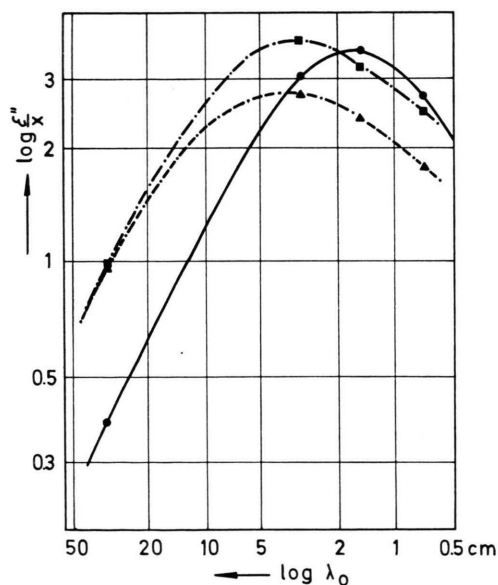
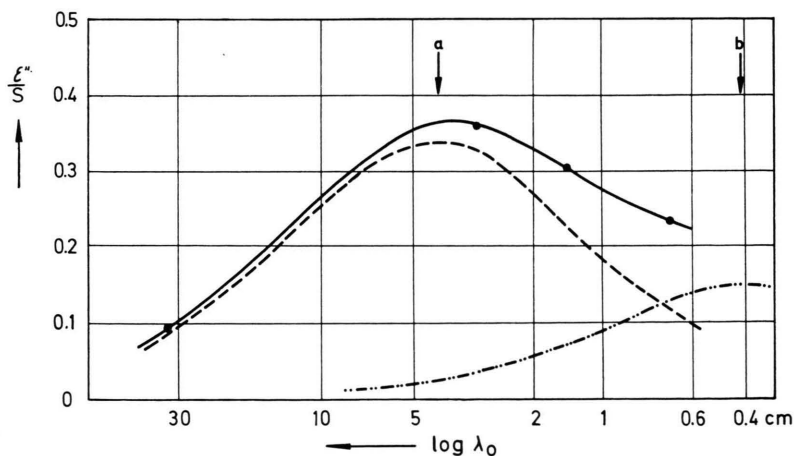
Tab. 3. Oxalsäurediester. Absorption in Benzol 20 °C.  $x$  Molenbruch. Diäthylester s. Tab. 1.

die bekannte Momentzunahme mit steigender Temperatur<sup>1</sup> bestätigt werden. Auch wenn bei der Bernsteinsäure in der inneren Kette noch eine seitenständige Methylgruppe substituiert wird, bleibt das Moment kleiner als beim Malonat. So ergab sich jetzt für die Dimethylester in Benzol bei 20 °C 2,24 D gegenüber 2,46 D. Als mittlere Relaxationszeit  $\tau_s$  wurde 8,5 ps bzw. 6,6 ps gemessen, so daß deren Verhältnis mit 1,3 dasselbe bleibt wie innerhalb der homologen Reihe bei den Diäthylestern.

Während die kleinere Methylgruppe zu kürzeren Relaxationszeiten führt, als sie bei den Äthylestern gefunden sind, ist bei noch größeren Endgruppen das Gegenteil zu erwarten. Hierzu wurden die Oxalate untersucht (Tab. 3). Wie sofort die Darstellung in Abb. 3 demonstriert, verlagern sich die Maxima der Absorptionskurven bei den Substituenten mit größerem Volumen nach längeren Wellen, so daß

ihre mittlere Relaxationszeit  $\tau_s$  entsprechend länger ist. Zugleich läßt sich aber für Dicyclohexylester und Dibenzylester der kurzwellige Teil der Kurven nicht mehr durch die Fröhlich-Verteilung annähern, die zum Maximum und der langwelligen Flanke der Kurve gehört, da dort die Absorption zu hoch, die Absorptionskurve also unsymmetrisch ist. Die Daten  $\tau_s$  und B in Tab. 3 sind daher für sie in Klammern gesetzt. Es fehlt bei dieser Darstellung ein Teil des Relaxationszeitspektrums für sehr kurze Zeiten, von dem die Meßdaten aber nur einen langwelligen Ausläufer in der Absorption erfassen.

Um etwas darüber in Extrapolation abzuleiten, wird man ihn mit einer einzigen, sehr kurzen Relaxationszeit anzunähern versuchen. Wegen der dann notwendigen Addition von zwei sich überlagernden Kurven (für die Fröhlich-Verteilung bei längeren und für die zusätzliche Relaxationszeit bei kürzeren

Abb. 3. Dioxalate, Absorption in Benzol bei 20 °C in doppelt logarithmischer Darstellung. Endgruppen: Äthyl ●, Cyclohexyl ▼, Benzyl ×.  $x$  Molbruch.Abb. 4. Dicyclohexyloxalat in Benzol 20 °C. Spezifische Absorption  $\epsilon''/S$  über logarithmischer Frequenzskala. Die Kurve ist zerlegt in zwei Anteile (gestrichelt): a) Fröhlich-Term  $\tau_s=23$  ps,  $p=1$ ; b) Debye-Term  $\tau=2$  ps.  $S=\Delta\epsilon_s-\Delta n_D^2$  Dispersionsstufe.



Wellen) kehrt man besser zur linearen Darstellung von  $\varepsilon''/x$  zurück und zieht die gemessene Höhe der Dispersionsstufe  $(\Delta\varepsilon_s - \Delta n_D^2)/x$  mit zur Analyse heran (Abb. 4). Für *Dicyclohexylester* wird dann der Beitrag  $G_F$  der Fröhlich-Verteilung am gesamten Relaxationsspektrum 70% mit einer mittleren Relaxationszeit  $\tau_s$  von 23 ps und einer Breite  $B$  von etwa 1. Die lange Grenze des Spektrums  $\tau_1$  liegt danach bei 38 ps, gegenüber 46 ps aus der Angabe in Tab. 3, was noch gut innerhalb der Meßfehler und der Grenzen der Auswertung ist. Die restlichen 30% des Spektrums liegen bei 2 ps. Für *Dibenzylester* ist die Absorptionskurve noch stärker verflacht;  $G_F$  und  $\tau_s$  haben etwa denselben Wert wie beim Cyclohexylester, nur ist die Breite 2,5. Das führt, ebenso wie die Daten in Tab. 3, zu  $\tau_1 = 67$  ps. Die zusätzliche kürzeste Relaxationszeit ergibt sich hier als 1 ps. — Vom Molekülbau her wird man den Anstieg von  $\tau_1$  zwischen Äthyl- und Benzylester von 14 auf 67 ps mit dem Anwachsen des ganzen Molekülvolumens in Verbindung bringen. Das Ergebnis, wonach die kürzeste Relaxationszeit von 5 auf 1 ps dabei sinken sollte, ist aber kaum gesichert, da diese Werte, wie schon betont, nur extrapoliert sind und erst noch durch Messungen bei kürzeren Wellen überprüft werden müssen. Ein Hinweis, daß auch bei allen Äthylestern der homologen Reihe noch kürzere Relaxationszeiten als das angegebene  $\tau_2$  auftreten könnten, muß man in dem Wert für die Dispersionsstufe sehen, der sich aus den Kurven von Abb. 1 ergibt. Er ist nämlich zwischen 12 und 20% niedriger als der aus statischen DK-Messungen ermittelte, weshalb auch dort mit der Fröhlich-Verteilung nicht das ganze Spektrum erfaßt sein dürfte. Bemerkenswert ist, daß die Unsymmetrie in den Absorptionskurven von Abb. 3 auftritt, für die  $\tau_s$  besonders lang ist. Bei Diäthylmalonat mit kurzer mittlerer Relaxationszeit dagegen liegt in Abb. 1 der Meßpunkt von 4,2 mm Luftwellenlänge ebenso weit vom Absorptionsmaximum entfernt, ohne daß eine Abweichung von der Fröhlich-Kurve zu beobachten wäre.

### Schlußbemerkung

In der homologen Reihe der Diäthylester strebt die mittlere Relaxationszeit  $\tau_s$  oberhalb der Glutarsäure sehr bald einem Endwert von etwa 9,7 ps in Benzol bei 20 °C zu. Dieses Verhalten steht im Einklang mit Beobachtungen an aliphatischen Kettenmolekülen, wenn ihr Dipol vornehmlich senkrecht zur Kettenrichtung steht. Auch die Absolutwerte von früheren Messungen<sup>4</sup> liegen nahe bei dem oben erwähnten, z. B. 1,6-Dichlorhexan 8,4 ps; Dipropylketon 8,0 ps oder 3-Chlorhexan 11 ps. Jetzt zusätzlich gemessen wurde unter denselben Bedingungen noch Glutardinitril und gefunden, daß seine Absorptionskurve durch eine Fröhlich-Verteilung mit  $\tau_s = 7,9$  ps und  $p = 1,6$  anzunähern ist.

Eine innere Behinderung der Rotationsmöglichkeiten wie beim Bernsteinsäurediäthylester läßt sich bereits an diesem Mittelwert in einer Verlängerung erkennen. Um aber die sehr kurzen Beiträge zum Relaxationszeitspektrum von etwa 3 ps für die höheren Diäthylester oder von 2 ps bei Dicyclohexyloxalat jetzt ableiten zu können, waren Messungen bei weit auseinander liegenden Streufrequenzen über einen großen Teil des Absorptionsbereiches und die Diskussion der Struktur des Relaxationszeitspektrums erforderlich. Gerade bei der letztgenannten Substanz dürften zu solch kurzen Relaxationszeiten kombinierte Drehungen innerhalb des Moleküls mit Richtungsänderung von Partialdipolen gehören, bei denen die endständigen Cyclohexylgruppen sich kaum bewegen.

Herrn Prof. Dr. G. KLAGES, Herrn Dr. F. HUFNAGEL und Mitarbeitern bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für die Gastfreundschaft in der Mikrowellenabteilung, die Anregung zu dieser Arbeit und ihr tätiges Interesse bei den Messungen und deren Interpretation. Die Untersuchungen wurden durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür auch hier sehr gedankt sei.