

Innermolekulare Beweglichkeit und dielektrische Relaxation bei drei polaren Molekülgruppen

G. KLAGES und G. KRAUSS

Institut für Physik, Abt. Mikrowellenphysik der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 26 a, 1272—1281 [1971]; eingegangen am 18. Mai 1971)

Intermolecular Rotation and Dielectric Relaxation of Three Polar Groups

Benzene derivations mono and para-disubstituted by chloromethyl, methoxy and acetyl groups have been investigated. Their complex dielectric constant was measured in dilute mesitylene solutions from -30° to 70°C and also in benzene and carbon disulfide solutions at 20°C for frequencies between 0.3 and 135 GHz. Already, chlorobenzene as a rigid molecule shows unsymmetrical absorption curves with flatter slopes at higher frequencies, where the influence of far infrared (FIR) absorption bands becomes noticeable. This additional absorption at millimetre waves can be approximated by a Debye-term. In a first approximation, its time constant is characterized by solvent and temperature and, therefore, has also been taken into account in deriving the relaxation time distribution from the absorption curves of the other molecules. For the discussion it has been assumed that molecules with free rotating groups in para position should have their absorption maximum at higher frequencies than the mono derivatives. Under these conditions relaxation time distributions of molecules with the CH_2Cl -group can be derived from the measured absorption curves in such a way that the microwave absorption alone corresponds to the Budó model of a rotating group. The same interpretation may be given for molecules with the OCH_3 -group. The acetyl group must be considered rigid. Moreover, the paper discusses the activation energies for group rotation, the very high contribution to the FIR-absorption by the orientation polarisation of the investigated groups and the relaxation times of rigid molecules with different orientation of their dipole moment with respect to the long molecular axis.

Für elektrisch polare Molekeln, deren Moment in einer drehbaren Gruppe zu lokalisieren ist, liefert die Modellrechnung von BUDÓ¹ in der flüssigen Phase grundsätzlich zwei Relaxationszeiten der Orientierungspolarisation, wenn die Gruppe sich schneller orientiert als das ganze Molekül. Die zugehörigen Stufen der anomalen Dispersion richten sich nach dem Winkel zwischen Dipol und Drehachse, dem sogen. Momentwinkel, und sind dem Quadrat der Momentkomponenten parallel und senkrecht zu dieser Achse proportional. Bereits aus dielektrischen Verlustmessungen am langwelligen Ende des Absorptionsgebietes bei m-Wellen konnte auf eine derartige innermolekulare Dipolbeweglichkeit geschlossen werden, allerdings mehr qualitativ, indem das Verhalten möglichst vieler Molekeln ähnlicher Gestalt in verdünnter Lösung miteinander verglichen wurde². Mikrowellenmessungen über einen größeren Frequenzbereich liefern den Verlauf der Dispersions- und Absorptionskurven selbst, und man

kann versuchen, durch deren Analyse weitere Einzelheiten des Relaxationszeitspektrums zu gewinnen. Wegen der wohlbekannten Breite der Debye-Kurve für eine einzige Relaxationszeit erhält man aber, wenn mehrere eng zusammenliegen und ihre Kurven sich völlig überlappen, keine sehr präzisen Aussagen, zumal meistens Meßdaten für den hochfrequenten Teil des Absorptionsgebietes fehlen.

Dazu kommt für die Diskussion einer innermolekularen Dipolbeweglichkeit, daß auch starre Molekeln verbreiterte Absorptionskurven besitzen können, was im Sinne von Fröhlich auf eine Verteilung der Aktivierungsenergien für molekulare Orientierungsplatzwechsel in der Flüssigkeit zurückzuführen ist³. Außerdem muß man noch die Absorptionsvorgänge beachten, die bei mm- und Submillimeterwellen sowohl in unpolaren Lösungsmitteln als auch zusätzlich zur Debye-Relaxation in reinen Dipolflüssigkeiten beobachtet werden⁴.

¹ A. BUDÓ, Physik. Z. **39**, 706 [1938].

² E. FISCHER u. F. C. FRANK, Physik. Z. **40**, 345 [1939]. — E. FISCHER, Z. Naturforsch. **4 a**, 707 [1949].

³ K. KREUTER, Z. Naturforsch. **23 a**, 1728 [1968].

⁴ D. H. WHIFFEN, Trans. Faraday Soc. **46**, 124 [1950]. — H. KRAMER, Z. Physik **157**, 134 [1959]. — S. K. GARG, I. E. BERTIE, H. KILP u. C. P. SMYTH, J. Chem. Soc. **49**, 2551 [1968]. — M. DAVIES, G. PARDOE, J. CHAMBERLAIN u. H. A. GEBBIE, Chem. Phys. Letters **2**, 411 [1968] und Trans. Faraday Soc. **64**, 847 [1968].



Während bei hoher Beweglichkeit und nicht zu kleinem Momentwinkel, wie bei der OH-⁵ und NH₂-Gruppe⁶, der Kurvenverlauf so stark von dem ähnlicher starrer Molekeln abweicht, daß eine innermolekulare Umorientierung des Dipols bei der dielektrischen Relaxation experimentell bestätigt sein dürfte, sind bei nicht so ausgeprägten Unterschieden auch die anderen eben erwähnten Ursachen für nur verbreiterte und verflachte Absorptionskurven zu berücksichtigen. Besonders übersichtlich werden die Momentanordnungen bei beweglichen Gruppen, die im Benzolring substituiert sind, wenn das dielektrische Verhalten der Monoverbindung mit dem des p-Derivates verglichen wird. Da im letztgenannten die beiden molekülfesten Momentkomponenten sich kompensieren, tritt dort bei freier Drehbeweglichkeit der Gruppen die längere Relaxationszeit des ganzen Moleküls nicht auf. Dann sollte also eine wirksame Eigendrehung der Gruppen ohne jede spezielle Analyse oder zusätzliche Voraussetzung sich dadurch bemerkbar machen, daß das Dämpfungsmaximum für das Derivat bei kürzeren Wellen liegt als für das Monoderivat, obwohl seine Abmessungen größer sind. Außerdem empfiehlt es sich, die Temperatur zu variieren und mehrere Lösungsmittel zu verwenden, um bei der Diskussion von umfangreicherem Beobachtungsmaterial für das einzelne Molekül ausgehen zu können. Dazu werden im folgenden Untersuchungen an der Chlormethyl-, Methoxy- und Acetylgruppe beschrieben, mit denen auch die Interpretation von früheren Meßdaten bis 40 GHz unter Erweiterung des Meßbereichs bis 135 GHz überprüft wird, indem gleichzeitig die angeführten neueren Erkenntnisse zur Absorption in Flüssigkeiten berücksichtigt werden.

1. Experimentelles

Bestimmt wird die spezifische dielektrische Verlustgröße $\Delta\epsilon''/x$ (x Molenbruch der Dipolmoleküle in der Lösung), wobei Δ die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel ausdrückt. Konzentrationsabhängigkeit dieser Größe ist bei den untersuchten Substanzen nicht zu beobachten; die konzentriertesten Lösungen hatten 5 Mol.-%. Für den Bereich von 1 m bis 4 mm Vakuumwellenlänge wurde über die Meßprinzipien bereits be-

richtet⁸. Inzwischen ist u. a. im X-Band vom Interferometer zu reinen Durchgangsmessungen übergegangen worden; diese und andere von ihm durchgeführte methodische und apparative Verbesserungen wird der eine von uns⁷ an anderer Stelle darstellen. Alle Apparaturen erreichen eine Meßgenauigkeit von etwa 1%. Besonders wichtig sind beim gestellten Problem Meßpunkte im Bereich von 2 mm Wellenlänge⁸.

Mehr zur Kontrolle wird zusätzlich die Dispersionsgröße $\Delta\epsilon'/x$ außer im MHz-Gebiet auch bei dm- und mm-Wellen bestimmt, schon um eine etwaige sehr langwellige Dispersion zu erkennen.

2. Meßergebnisse und Auswertung

a) Chlorbenzol

Als starres Molekül dient Chlorbenzol zum Vergleich, während als Lösungsmittel vor allem Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) benutzt wurde, weil mit ihm ohne experimentelle Schwierigkeiten ein Temperaturbereich der Flüssigkeit von 100° überstrichen werden kann. Die erhaltenen Absorptionskurven stellt man am besten doppeltlogarithmisch dar (Abb. 1), wenn ihre Gestalt von den Absolutwerten der Dispersionsstufe unabhängig sein soll. Dann tritt hier auch die Unsymmetrie, herrührend von einem flacheren Abfall nach kurzen Wellen hin, deutlich hervor. Auf der langwelligen Seite dagegen nimmt die Steigung den Grenzwert einer Debye-Kurve an. In Schwefelkohlenstoff bei 20 °C hat die Absorptionskurve ihr Maximum bei sehr kurzen Wellen und ist im Meßbereich noch symmetrisch, in Benzol dagegen zeigt sich bei derselben Temperatur eine Unsymmetrie wie in Abb. 1.

Wir sehen in diesen Absorptionskurven den Hauptteil der Debye-Relaxation durch Umorientierung der molekularen Dipole um größere Winkel, überlagert auf der kurzwelligen Seite vom Ausläufer der Fern-Infrarot-Absorption, die hier allein von den gelösten polaren Molekeln herrührt, weil der Lösungsmittelanteil abgezogen ist. Man bringt sie u. a. in Verbindung mit gedämpften Rotationsschwingungen der permanenten Dipole in Potentialmulden der Umgebung nach HILL⁹. Für unpolare Flüssigkeiten, die meist in etwa dem gleichen Frequenzband absorbieren, wiesen WHIFFEN⁴ und BUCKINGHAM u. a.¹⁰

⁵ F. F. HANNA u. G. KLAGES, Z. Elektrochem. **65**, 620 [1961]. — P. KNOBLOCH, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 296 [1965]. — G. KLAGES u. N. ROTH, Z. Naturforsch. **23a**, 171 [1968].

⁶ H. KRAMER, Z. Naturforsch. **15a**, 66, 974 [1960]. — W. P. PURCELL u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1060 [1961].

⁷ G. KRAUSS.

⁸ H. KILP, Z. Angew. Phys. **30**, 288 [1970]; Dissertation Mainz 1969.

⁹ N. E. HILL, Proc. Phys. Soc. London **82**, 723 [1963].

¹⁰ A. D. BUCKINGHAM u. J. A. POPE, Trans. Faraday Soc. **51**, 1029 [1955]. — R. W. ZWANZIG, J. Chem. Phys. **25**, 211 [1956].

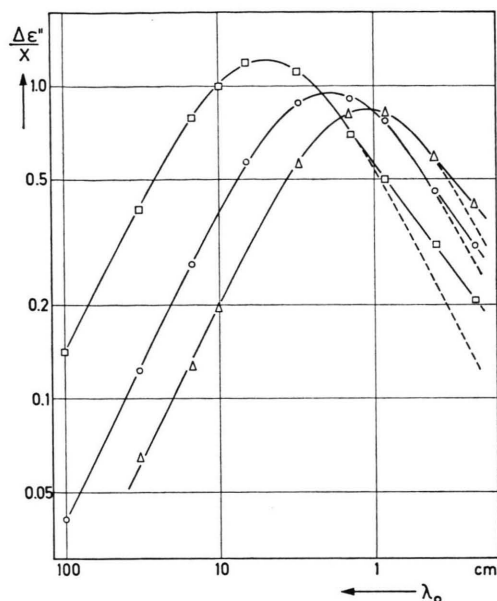


Abb. 1. Chlorbenzol. Absorption in Mesitylen bei den Temperaturen 70 °C \triangle , 20 °C \circ , -30 °C \square . Gestrichelt: symmetrische Fröhlich-Kurven. x Molenbruch.

auf influenzierte Dipole hin, wie sie in komprimierten Gasen bei Zweierstößen durch die Felder von molekularen Quadrupolen entstehen. In verdünnten Lösungen polarer Moleküle könnte man auch an derartige Momente denken, influenziert durch das Feld des permanenten Dipols in Nachbarmolekülen. Größe und Richtung wären abhängig von der Mikrostruktur der unmittelbaren Flüssigkeitsumgebung und müßten sich mit einer für deren molekulare Umordnungsprozesse charakteristischen Zeitkonstante ändern.

Im Zusammenhang mit der innermolekularen Dipolbeweglichkeit geht es nun vornehmlich darum, diese Beiträge – im folgenden mit FIR-Absorption bezeichnet – von den Meßdaten bei Mikrowellen abzuziehen. Wie die Erfahrungen an Benzol und reinem Chlorbenzol⁸ zeigen, genügt dazu aber der Ansatz einer Debye-Kurve, die durch zwei Größen, Relaxationszeit und Dispersionsstufe, festgelegt ist. Wir setzen daher die Meßkurven von Chlorbenzol in verdünnter Lösung zusammen aus einer Fröhlich-Kurve¹¹, die mit dem Parameter $p = \ln(\tau'/\tau'')$ die Relaxationszeitverteilung bei Orientierung des ganzen Moleküls beschreibt³, und einer Debye-Kurve ($p=0$) für die FIR-Absorption:

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = \frac{S}{x} \left[G_1 F(p_1, \tau_1) + G_3 \frac{\omega \tau_3}{1 + (\omega \tau_3)^2} \right]. \quad (1)$$

Darin steht als Abkürzung für die Fröhlich-Kurve:

$$F(p_1, \tau_1) = \frac{1}{p_1} \arctan \left[2 \sinh \left(\frac{p}{2} \right) \frac{\omega \tau_1}{1 + (\omega \tau_1)^2} \right]$$

mit $\tau_1 = \sqrt{\tau' \tau''}$ als mittlerer Relaxationszeit. Für die Gewichte im Relaxationszeitspektrum gilt

$$G_1 + G_3 = 1.$$

Zu dieser und der später zu besprechenden Zerlegung (2) wurde ein Fortran-Programm geschrieben, mit dem das Relaxationszeitspektrum durch Variation aller oder auch nur ausgewählter Parameter an die gemessene Absorptionskurve angepaßt wird. Innerhalb der Meßfehlergrenze ist die Zerlegung aber ohne jede weitere Voraussetzung nicht eindeutig. So sind z. B. bei Chlorbenzol in Benzol (20 °C) folgende Bereiche der Parameter noch mit den Meßdaten rein formal verträglich: $G_1 = 0,80 \dots 0,96$, $\tau_1 = 10,9 \dots 8,9$ ps, $p_1 = 0 \dots 1,0$, $\tau_3 = 3,6 \dots 0,8$ ps, die von allen gemeinsam in der angedeuteten Richtung durchlaufen werden. Wenn eine Größe, hier etwa τ_1 , vorgegeben ist, sind meist die anderen drei festgelegt. Auch die gemessenen Dispersionsgrößen $\Delta\epsilon'/x$ können nicht zwischen diesen Relaxationszeitverteilungen entscheiden; sie sind nach der Kramers-Kronig-Beziehung¹² mit den Absorptionswerten verknüpft und können daher nur diese bestätigen.

Bei den Daten von Tab. 1 haben wir uns an den Ergebnissen von Kilp in reinem Chlorbenzol orientiert ($G_3 = 0,05$; $\tau_3 = 0,85$ ps), nach denen das zur FIR-Absorption gehörende Dipolmoment 0,4 D nicht übersteigt⁸. In den Lösungen, wo diese Dämpfungsursache bisher nicht beachtet wurde, sind keine größeren Werte zu erwarten. $G_3 = 0,08$ entspricht einem Moment von 0,44 D und läßt sich für die Meßergebnisse in Mesitylen über den ganzen Temperaturbereich ebenfalls verwenden. Die so erhaltenen Relaxationszeiten τ_3 werden in erster Näherung für das Lösungsmittel bei der betreffenden Temperatur als charakteristisch angenommen und daher später bei den anderen polaren Benzolderivaten versuchsweise mit herangezogen. Sie sinken, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur.

Mit Hilfe der über ein breites Frequenzband verstreuten Meßpunkte kann man aus (1) die spezifi-

¹¹ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1958.

¹² R. DE L'KRONIG, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547 [1926]. — H. A. KRAMERS, Physik. Z. **30**, 522 [1929].

Tab. 1. Chlorbenzol. Relaxationszeitverteilung nach (1) $G_1=0,92$; $G_3=0,08$; nur in Schwefelkohlenstoff $G_1=1$.

Lösungsmittel		$\frac{S}{x}$	$\frac{\Delta\epsilon_S}{x}$	$\frac{\Delta n_D^2}{x}$	τ_1 [ps]	p_1	τ_3 [ps]
Mesitylen	70 °C	1,82	1,90	0,05	5,9	1,0	1,0
	20 °C	2,11	2,21		10,8	1,0	1,5
	0	2,27	2,38		14,8	1,0	1,8
	-30 °C	2,67	2,76		27,4	1,3	2,5
Benzol	20 °C	3,47	3,59	0,07	9,5 ₅	0,7	1,5
Schwefelkohlenstoff	20 °C	5,01	4,52	-0,65	7,2	0	—

sche Dispersionsstufe S/x berechnen. Das Ergebnis variiert mit der speziellen Relaxationszeitverteilung nur innerhalb von 1%. Dieser experimentelle Wert ist nach den Daten in Tab. 1 mit dem sogen. Erwartungswert $(\Delta\epsilon_S - \Delta n_D^2)/x$ zu vergleichen, in dem $\Delta\epsilon_\infty$ durch Δn_D^2 bei der Na-D-Linie angenähert wird. Die Unterschiede liegen fast schon innerhalb der Fehlersumme der Einzelmessungen. Außerdem vernachlässigt die Näherung die Dispersionsstufe der Schwingungsspektren im nahen IR, so daß S/x ohnehin etwas kleiner sein könnte. In Schwefelkohlenstoff bleibt eine Differenz von 0,16; das sind 3% der gesamten Stufe, was darauf zurückgeführt werden kann, daß hier kein FIR-Anteil abzuspalten war.

b) Chlormethyl-Gruppe ($-\text{CH}_2\text{Cl}$)

Das Absorptionsmaximum von Benzylchlorid liegt für alle 3 Lösungsmittel und alle Temperaturen bei längeren Wellen als das des Diderivates $\alpha\alpha'$ -Dichlorp-xylol. Die Abb. 2 und 3 bringen dazu je zwei Beispiele. Wenn beide Molekeln starr wären, müßte es gerade umgekehrt sein, und HUFNAGEL¹³ schätzt mit dem „sperrigsten“ Molekülradius und der von ihm vorgeschlagenen exponentiellen Beziehung, die über einen weiten Bereich experimentell geprüft worden ist¹⁴, Relaxationszeiten in Benzol bei 20 °C von 14 bzw. 17,5 ps ab, denen Wellenlängen für maximales ϵ'' von 2,6 bzw. 3,3 cm entsprechen. Die beobachteten Werte stehen zum Vergleich in Tab. 2. Aber nicht so sehr die kleinen Absolutwerte als vielmehr die schnellere Orientierung des sperrigeren Diderivats legen den Schluß nahe, daß sich darin eine Drehbarkeit der CH_2Cl -Gruppe andeutet. So stellt sich die Frage, ob man für beide Dipolmoleküle in allen Meßreihen Relaxationszeitverteilungen angeben kann, die den Meßwerten genügen und dem Budó-

schen Modell entsprechen und die auch mit dem bekannten Verhalten von starren Molekeln verträglich sind.

Beim *Dichlorxylol* ohne molekülfeste Momentkomponente dürften sich nur die Orientierung der Gruppen und ein FIR-Anteil in den unsymmetrischen Absorptionskurven bemerkbar machen. Diese sind dann entsprechend (1) zu zerlegen, wobei nur der Index 1, der zu Eigenschaften des Moleküls als ganzem gehörte, durch 2 ersetzt wird und die entsprechenden Größen der Molekülgruppe bezeichnet.

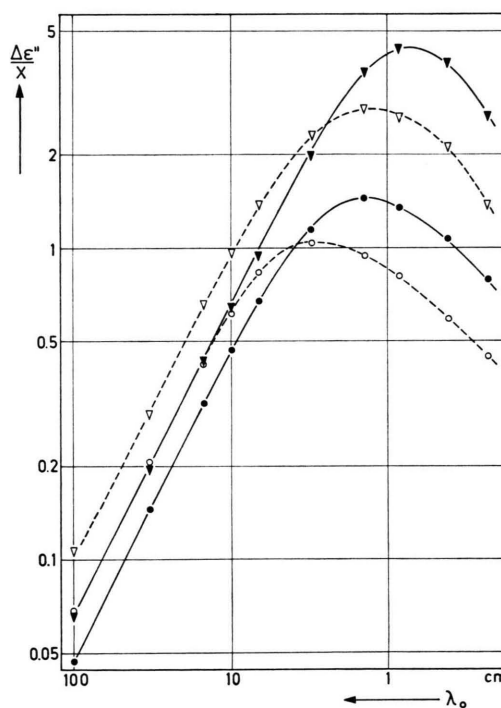


Abb. 2. Absorption 20 °C: Benzylchlorid (gestrichelt) in Mesitylen ○ und Schwefelkohlenstoff ▽; $\alpha\alpha'$ -Dichlorp-xylol in Mesitylen ● und Schwefelkohlenstoff ▼.

¹³ Herr Doz. Dr. F. HUFNAGEL ermittelte diese Werte freundlicherweise für unsere Arbeit, wofür wir besonders danken möchten.

¹⁴ F. HUFNAGEL, Z. Naturforsch. **25 a**, 1143 [1970].

Tab. 2. Vakuumwellenlängen λ_0 in cm für das Maximum von ϵ'' . Die dazugehörige Relaxationszeit τ in ps errechnet sich $\tau = 5,30 \lambda_0$.

	70	Mesitylen 20	0	-30 °C	Benzol 20 °C	Schwefel- kohlenstoff 20 °C
Chlorbenzol	1,2 ₅	2,0	2,7	5,4	1,7	1,4 ₅
Benzylchlorid	1,5	2,5	4,0	—	2,0 ₅	1,2
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylol	0,6	1,3 ₅	1,9	4,4	1,0	0,6 ₅
Anisol	1,0 ₅	1,9	3,0	—	1,5	1,1 ₅
p-Dimethoxybenzol	0,8 ₅	1,9 ₅	3,0	7,1	1,5	1,1
p-Chloranisol	3,0	5,5	8,1	—	4,5	—
Acetophenon	1,6	3,0	—	9,3	2,2	1,5
p-Diacetylbenzol	—	5,1	—	—	3,3	2,1
p-Chloracetophenon	—	—	—	—	2,6	—
p-Methoxyacetophenon	—	6,9	—	—	5,2 ₅	3,2

Für den FIR-Anteil übernehmen wir τ_3 von Chlorbenzol (Tab. 1) und finden, daß hier ein wesentlich höheres Gewicht $G_3 = 0,19$ die Meßkurven einheitlich wiedergibt; in Schwefelkohlenstoff können wir auf die Einführung eines derartigen Beitrages verzichten. Nach dieser Auswertung der Absorptionsmessungen (Tab. 3) ist die der Gruppe zugeschriebene Relaxationszahl τ_2 zwar etwas kürzer als τ_1 vom Chlorbenzol, steigt aber absolut mit sinkender Temperatur beträchtlich. Dabei ist der so erhaltene Wert von τ_2 hauptsächlich durch die Lage des ϵ'' -Maximums bestimmt und verschiebt sich in den Analysen selbst bei extremen Änderungen von G_3 um

höchstens 15%. Außerdem ist noch die τ_2 zugeordnete Relaxationszeitverteilung bei tieferen Temperaturen stark verbreitert, was schwierig ist, aus der Molekülstruktur zu begründen.

Die in Tab. 3 angegebene Dispersionsstufe S/x wird durch $\Delta\epsilon'/x$ -Werte bei mm-Wellen bestätigt, sie ist aber um 8–10% niedriger als die Differenz von statischer und optischer DK, so daß noch ein weiterer Absorptionsanteil, zusätzlich zu dem durch die Debye-Kurve mit G_3 , τ_3 erfaßten, im IR-Spektralgebiet zu erwarten ist. Im ganzen gehören demnach zu etwa 28% der Orientierungspolarisation Relaxations- oder stark gedämpfte Resonanzvorgänge, deren Zeitkonstanten bei Zimmertemperatur 1,5 ps und kürzer sind. Es fällt aber schwer, diesen sehr kurzen Zeiten die Drehung der CH_2Cl -Gruppe zuzuordnen, wie früher¹⁵ in Extrapolation von längeren Wellen her ohne Kenntnis eines FIR-Anteils versucht wurde. Schon zur sehr viel kleineren OH-Gruppe gehören Relaxationszeiten der Größenordnung 0,5 ps⁵, und die Analyse der Absorptionskurven von aliphatischen Ketten mit endständiger CH_2Cl -Gruppe⁸ geben dieser bei Zimmertemperatur in Benzol eine Relaxationszeit von etwa 12 ps, die vergleichbar mit τ_2 von Tab. 3 ist.

Benzylchlorid besitzt eine Momentkomponente parallel zur Drehachse, die molekülfest ist und eine längere Relaxationszeit dem Spektrum hinzufügt. Nach den entwickelten Vorstellungen verschiebt sich deshalb die Absorptionskurve nach längeren Wellen. Formal wäre sie darzustellen in Erweiterung von (1) als:

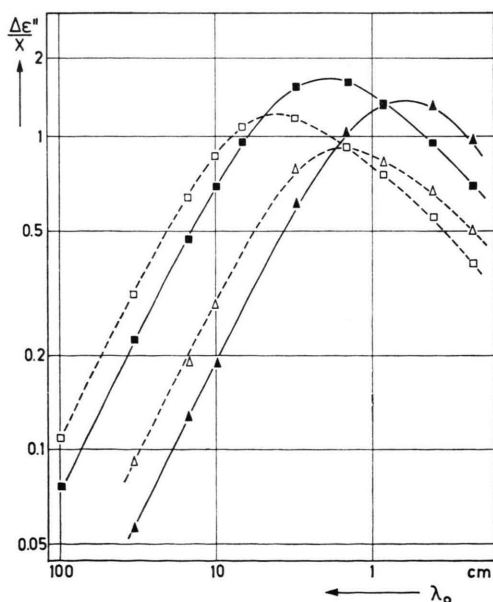


Abb. 3. Absorption in Mesitylen. Benzylchlorid (gestrichelt) 70 °C Δ , 0 °C \square ; $\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylol 70 °C \blacktriangle , 0 °C \blacksquare .

¹⁵ G. KLAGES u. P. KNOBLOCH, Z. Naturforsch. **20 a**, 580 [1965]. — W. P. PURCELL, K. FISH u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6299 [1960].

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = \frac{S}{x} \left[G_1 F(p_1, \tau_1) + G_2 F(p_2, \tau_2) + G_3 \frac{\omega \tau_3}{1 + (\omega \tau_3)^2} \right]. \quad (2)$$

Nach Budó müßte dabei $G_2/G_1 = \tan^2 \alpha$ gelten für einen Momentwinkel α . Zweitens sollte τ_2 etwas kürzer sein als bei der Molekel mit zwei p-ständigen Gruppen, weil die Relaxationsraten $1/\tau$ von Gruppe und Gesamtmolekül sich jedesmal in $1/\tau_2$ mitteln¹. Schließlich übernehmen wir wieder die Zeitkonstanten τ_3 für die einzelnen Lösungsmittel und Temperaturen aus den Chlorbenzol-Messungen. Dann liefert die Analyse durch den Computer als günstigste Darstellung, die insbesondere die zweite Bedingung am besten erfüllt und auch die Parameter p_2 vom Diderivat übernimmt, das Relaxationszeitspektrum von Tab. 3. Die so gewonnenen Relaxationszeiten τ_1 des ganzen Moleküls sind etwas länger als nach den Erfahrungen bei entsprechenden starren Molekeln, wonach, wie schon erwähnt, in Benzol 14 ps zu erwarten ist. Weniger gut stimmt der aus G_2/G_1 sich ergebende Momentwinkel von 44° mit 52 bis 60° überein, wie er aus den Momenten von Mono- und p-Diderivat nach der Zahnschen Formel folgt. Allerdings bleibt es fraglich, wie G_3 vom FIR-Term sich anteilmäßig aus beiden Momentkomponenten zusammensetzt. Selbst wenn er ganz zu der senkrecht zur Drehachse gehören würde, ergibt das Relaxationszeitspektrum nur einen Momentwinkel von 47° .

Das Gewicht G_3 mag zunächst etwas willkürlich festgesetzt erscheinen; tatsächlich setzen ihm aber die Meßkurven zusammen mit den aus den Ergeb-

nissen an Chlorbenzol und Dichlorxylol abgeleiteten Werten für τ_2 und τ_3 sehr enge Grenzen. Sein formal höchstmöglicher Wert ist 0,16; damit wird aber G_2/G_1 noch kleiner, und einige Meßwerte weichen von der berechneten Gesamtkurve etwas stärker ab. Bei G_3 -Werten unter 0,12 ergeben sich zu kurze τ_2 . Im ganzen erkennt man daraus, daß bei vergleichender Betrachtung ähnlicher Molekeln auch fundierte Aussagen über den Ausläufer der FIR-Absorption bei mm-Wellen gewonnen werden können.

c) Methoxy-Gruppe ($-OCH_3$)

Während bei der Chlormethylgruppe beide Momentkomponenten und demnach auch die zugehörigen Dispersionsstufen größenordnungsmäßig gleich sind, ist bei der Methoxygruppe die Komponente parallel zur CO-Drehachse wegen des großen Momentwinkels nur sehr klein. Letzterer ergibt sich zu 77° oder 67° , je nachdem, ob man die p-Di- oder die 1,3,5-Tri-Verbindung zur Abschätzung benutzt. Dem entspricht, wenn man den FIR-Anteil zunächst außer acht läßt, ein Beitrag der Parallelkomponenten zur Dispersionsstufe von 5 bis 18%, den man in den Meßkurven ohne weitere Hinweise kaum entdecken kann. Deshalb wurde außer Anisol und p-Dimethoxybenzol auch p-Chloranisol untersucht. Durch das substituierte Chloratom wird die molekülfeste Momentkomponente so vergrößert, daß man die zugehörige Dispersionsstufe auf etwa 78% abschätzt.

Wie Abb. 4 an einem Beispiel zeigt, nehmen für Mono- und p-Diderivat die Absorptionskurven etwa bei derselben Frequenz ihr Maximum an, was nach

Tab. 3. Relaxationszeitverteilung nach (2). Moleküle mit CH_2Cl -Gruppe. In Schwefelkohlenstoff ist $G_1 + G_2 = 1$ ($G_3 = 0$), das Verhältnis G_1/G_2 wie bei den anderen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel		$\frac{S}{x}$	$\frac{\Delta\epsilon_S}{x}$	$\frac{\Delta n_D^2}{x}$	τ_1 [ps]	p_1	τ_2 [ps]	p_2
aa'-Dichlor-p-xylol						$G_1 = 0$	$G_2 = 0,81$	$G_3 = 0,19$
Mesitylen	70°C	2,94	3,44				3,8 ₅	1,0
	20°	3,54	4,15				7,8	1,5
	0°	3,79	4,40	0,20			11,2	1,7
	-30°	4,44	5,12				25,2	1,9
Benzol	20°	6,07	6,90	0,30			6,3	0,7
Schwefelkohlenstoff	20°	9,19	9,60	-0,60			3,6 ₅	0,7
Benzylchlorid						$G_1 = 0,46$	$G_2 = 0,42$	$G_3 = 0,12$
Mesitylen	70°	2,22	2,53		11,5	0	3,7 ₅	1,0
	20°	2,72	3,02	0,09	22,2	0	6,8	1,5
	0°	3,00	3,25		30,5	0	10,1	1,7
Benzol	20°	4,44	4,92	0,14	19,7	0	6,2	0,7
Schwefelkohlenstoff	20°	6,79	6,71	-0,67	12,1	0	3,2	0,7

den Überlegungen zur Momentrichtung im Molekül zu erwarten war. Beide sind breiter als Debye-Kurven, die von Anisol noch etwas stärker. Im Chloranisol dagegen ist das Maximum nach längeren Wellen verschoben. Für alle anderen Meßreihen findet man die Wellenlängen maximaler Absorption in Tab. 2. Hier ist es das unterschiedliche Verhalten von Dimethoxybenzol und Chloranisol, aus dem man versuchen kann, eine wirksame Beweglichkeit der OCH_3 -Gruppe abzuleiten, die auch ROBERTI und SMYTH annehmen¹⁶.

Bei *Dimethoxybenzol* ergibt sich dann die Relaxationszeit der Gruppe τ_2 praktisch bereits aus der Frequenz des Absorptionsmaximums. Die Unsymmetrie der Kurve deutet aber wieder auf einen FIR-Anteil hin, den wir nach der beschriebenen Methode mit $G_3 = 0,11$ in (1) abspalten können, wodurch für τ_2 sich nur unwesentlich größere Werte ergeben (Tab. 4). τ_2 ist aber durchweg etwas länger als bei der Chlormethyl-Gruppe (Tab. 3) und übersteigt bei tieferen Temperaturen sogar die entsprechenden Relaxationszeiten τ_1 von Chlorbenzol. Dagegen ist die Breite p_2 der Relaxationszeitverteilung hier im Gegensatz zur CH_2Cl -Gruppe unbedeutend.

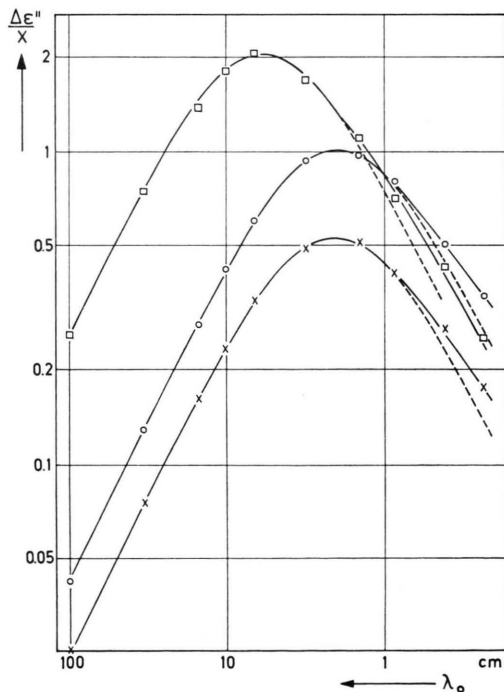


Abb. 4. Absorption in Mesitylen 20 °C. Anisol \times , p-Dimethoxybenzol \circ , p-Chloranisol \square . Gestrichelt: symmetrische Fröhlich-Kurven.

Andererseits rührt in *Chloranisol* der größte Teil der Absorption von der festen Momentkomponente her, weshalb τ_1 durch die Lage des $\Delta\epsilon''$ -Maximums im wesentlichen bereits festliegt. Man kann die Meßkurve nach (2) so zerlegen, daß mit einem aus dem Momentwinkel abgeleiteten geringen Gewicht $G_2 = 0,19$ auch eine Relaxationszeit τ_2 darin enthalten ist, gut angepaßt an den Wert, wie er sich bei Dimethoxybenzol ergeben hat und versuchsweise der OCH_3 -Gruppe zugeordnet worden ist. Die erwähnte empirische Beziehung¹⁴ liefert für τ_1 in Benzol allerdings nur einen Wert von 16 ps, kürzer als der experimentelle von Tab. 4. Für den FIR-Ausläufer bleibt bemerkenswerterweise nur ein Gewicht von 0,03 übrig; an der gesamten Dispersionsstufe bis zum sichtbaren Spektralgebiet fehlen dann noch etwa 5%. Im ganzen fällt bei diesem Molekül mit relativ großer fester Momentkomponente auf, daß nur 8% der gesamten Dispersionsstufe im Infraroten zu suchen sind, ähnlich wie bei Chlorbenzol, während es für Dimethoxybenzol durchschnittlich 24% sind, was etwa den beiden untersuchten Molekeln mit der CH_2Cl -Gruppe gleichkommt.

Wenn man zusätzlich bei *Anisol* die Anwendbarkeit des Budóschens Modells der frei drehbaren Gruppe prüfen will, so kann man davon ausgehen, daß τ_2 wie im p-Derivat in erster Näherung der Lage des Absorptionsmaximums entspricht. Seine etwas breitere Absorptionskurve (Abb. 4) könnte aber als Hinweis darauf angesehen werden, daß noch eine geringe Dispersionsstufe mit längerer Relaxationszeit τ_1 darin enthalten ist. In der diesbezüglich versuchten Darstellung von Tab. 4 wurde dafür $G_1 = 0,17$ eingesetzt, da mit kleineren Werten sich zu lange Relaxationszeiten τ_1 ergeben. In Benzol erwartet man¹⁴ 11,3 ps. G_1 entspricht damit dem Momentwinkel, wie er aus den 3 m-ständigen Gruppen folgt, denen die starke mesomere Wechselwirkung in p-Dimethoxybenzol fehlt. — Die für τ_2 angegebenen Zeiten sind bei dieser Analyse gegenüber denen, die zum Absorptionsmaximum (Tab. 2) gehören, etwas kürzer. — Der FIR-Anteil erreicht prozentual fast dieselbe Höhe wie beim Derivat, im ganzen fallen etwa 19% der Orientierungspolarisation erst im IR-Gebiet ab, so daß man beim Vergleich mit Chlorbenzol und Chloranisol einen inneren Zusammenhang zwischen dem hohen Anteil und der drehbaren Molekülgruppe vermuten könnte.

¹⁶ D. M. ROBERTI u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2106 [1960].

Tab. 4. Relaxationszeitverteilung nach (2). Molekeln mit OCH₃-Gruppe. In Schwefelkohlenstoff G₃=0, s. Tab. 3.

Lösungsmittel		$\frac{S}{x}$	$\frac{\Delta\epsilon_S}{x}$	$\frac{\Delta n_D^2}{x}$	τ_1 [ps]	p_1	τ_2 [ps]	p_2
p-Dimethoxybenzol								
Mesitylen	70°C	1,78	2,22	0,08		$G_1 = 0$	$G_2 = 0,89$	$G_3 = 0,11$
	20°	2,27	2,72				5,1	0,7
	0°	2,51	2,89				10,9	0,7
	-30°	2,93	3,39				16,7	0,7
Benzol	20°	3,63	4,34	0,13			36,2	1,0
Schwefelkohlenstoff	20°	6,22	6,38	-0,91			8,3 ₅	0,7
							5,9	1,0
p-Chloranisol								
Mesitylen	70°	3,57	3,82	0,11		$G_1 = 0,78$	$G_2 = 0,19$	$G_3 = 0,03$
	20°	4,39	4,68			0	5,3	0,7
	0°	4,75	5,11			0	11,8	0,7
	20°	4,75	5,11			0	17,2	0,7
Benzol	20°	7,04	7,63	0,14	28,3	0	10,0	0,7
Anisol								
Mesitylen	70°	0,97	1,16	0,04		$G_1 = 0,17$	$G_2 = 0,76$	$G_3 = 0,07$
	20°	1,22	1,43			0	4,8	0,7
	0°	1,32	1,54			1,0	9,1	0,7
	20°	1,32	1,54			1,0	14,1	0,7
Benzol	20°	1,97	2,33	0,09	12,7	1,0	7,8	0,7
Schwefelkohlenstoff	20°	3,07	2,87	-0,81	9,1	0,7	5,3	1,0

d) Acetyl-Gruppe ($-\text{COCH}_3$)

Anders als bei der Methoxygruppe tritt die maximale Dämpfung für das Diderivat hier deutlich bei längeren Wellen ein als für das Monoderivat (Tab. 2). Wie Abb. 5 in Benzollösung bei 20 °C zeigt, liegt zwischen diesen beiden Maxima das der Chlorverbindung, bei der die Momentkomponente in Richtung der C—C-Bindung nahezu kompensiert ist, so daß der Momentwinkel 75° übersteigt. So besteht kein experimenteller Hinweis auf eine freie rotatorische Beweglichkeit der Acetylgruppe mit Zeitkonstanten, die kürzer sind als die bei der Drehung der ganzen Moleküle in den verwendeten Lösungsmitteln.

Um einen symmetrischen Kurvenverlauf für das Hauptabsorptionsgebiet mit τ_1 aus den Meßdaten zu gewinnen, muß auch hier ein allerdings relativ kleiner FIR-Anteil nach (1) abgezogen werden (Tab. 5), außer bei Schwefelkohlenstoff. Wenn man aber von der gesamten Dispersionsstufe bis zur optischen DK n_D^2 ausgeht, so ist der an der Debye-Relaxation mit τ_1 nicht beteiligte Anteil doch ziemlich hoch. Er beträgt bei p-Diacetylbenzol etwa 18%, für die beiden Molekeln mit nur einer Acetylgruppe je etwa 11%. Diese Molekularpolarisation mit sehr kurzer Einstellzeit ist demnach wieder, wie bei Molekeln mit CH₂Cl- und OCH₃-Gruppen, für das Diderivat höher als für das Monoderivat; es mag Zufall sein, daß das Verhältnis jedesmal in der Größenordnung von $\sqrt{2}$ liegt. Absolut genommen ist dieser Kurzzeit-

anteil infolge des hohen Moments der Acetylgruppe größer als bei den entsprechenden Molekülen mit den anderen Substituenten.

Die sich so ergebenden Relaxationszeiten τ_1 sind nur unwesentlich länger als sie sich unmittelbar aus

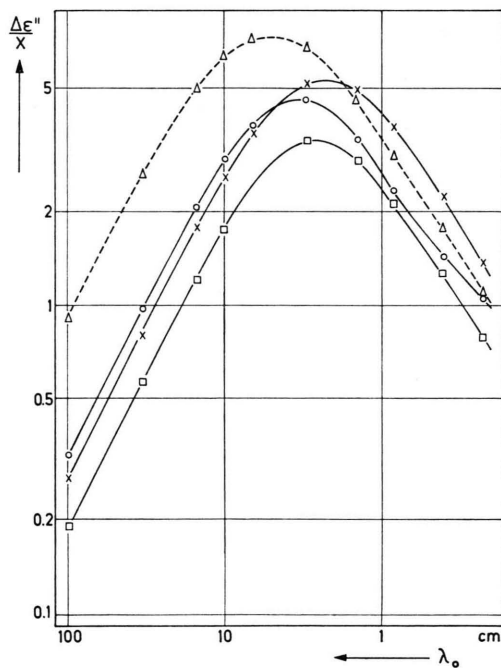


Abb. 5. Absorption in Benzol 20 °C. Acetophenon ×, p-Diacetylbenzol O, p-Chloracetophenon □, p-Methoxyacetophenon △ (gestrichelt).

Tab. 5. Relaxationszeitverteilung nach (2). Molekeln mit Acetylgruppe. In Schwefelkohlenstoff $G_3=0$, s. Tab. 3.

Lösungsmittel		$\frac{S}{x}$	$\frac{\Delta\epsilon_S}{x}$	$\frac{\Delta n_D^2}{x}$	τ_1 [ps]	p_1	τ_2 [ps]	p_2
p-Diacetylbenzol								
Mesitylen	20°C	6,35	7,31	0,21	28	1,0		$G_3 = 0,08$
Benzol	20°	10,0	11,5	0,30	18	1,0		
Schwefelkohlenstoff	20°	18,5	19,7	-1,0	11	1,3		
p-Chloracetophenon								
Benzol	20°	7,31	8,0 ₅	0,26	14	1,0		$G_3 = 0,05$
Acetophenon								
Mesitylen	70°	5,64	5,90		8,5	1,0		$G_3 = 0,06$
	20°	6,88	7,45	0,10	16	1,3		
	-30°	9,12	9,46		50	1,5		
Benzol	20°	11,7	12,4	0,21	12,5	1,0		
Schwefelkohlenstoff	20°	18,1	18,4	-0,82	8,5	1,0		
p-Methoxyacetophenon								
Mesitylen	20°	10,1	11,0	0,16	42,5	0,7	12,6	0,7
Benzol	20°	16,9	17,9	0,31	30,5	0,7	9,5	0,7
Schwefelkohlenstoff	20°	27,5	28,0	-0,75	18,5	1,3	7,2	0,7

dem Absorptionsmaximum errechnen würden. Ihre daher durch keine Modellvorstellungen beeinflussten Absolutwerte geben aber im Vergleich mit denen anderer Molekeln zu einer besonderen Diskussion Veranlassung: Bei Acetophenon sind alle τ_1 -Werte länger als bei Chlorbenzol, besonders in Mesitylen bei tieferen Temperaturen. Dagegen sind sie kürzer als die Orientierungszeiten der starren Momentkomponente von Benzylchlorid, nach der in Tab. 3 vorgenommenen Aufteilung um 30%. Formal könnte man aus den Benzylchlorid-Messungen auch Werte für τ_1 ableiten, daß die Differenz zwischen 15 und 40% variierte. Mit Anisol ist ein derartiger Vergleich nicht sinnvoll, da bei der Methoxy-Gruppe die gewonnenen τ_1 -Werte wegen des großen Momentwinkels zu unsicher sind.

Während bei den eben betrachteten Monoderivaten die Unterschiede in τ_1 nicht besonders auffallend sind, so unterscheiden sich die Benzol-Werte von Chloracetophenon 14 ps und Chloranisol 28,3 ps schon relativ stärker, wobei gerade das größere Molekül die kürzere Relaxationszeit hat. p-Diacetylbenzol mit noch größeren Abmessungen hat im selben Lösungsmittel nur 18 ps. Darin muß man wohl weniger einen Hinweis darauf sehen, daß sich doch eine rotatorische Beweglichkeit der Acetylgruppe bemerkbar macht. Vielmehr sollte man die Lage des Dipols zu den Molekülachsen beachten. In Diacetylbenzol mit einem Achsenverhältnis von 1,9 : 1 bildet er mit der langen Achse einen Winkel von 90°, in Chloracetophenon einen von über 75°, während bei

Chloranisol τ_1 der Momentkomponente in der langen Molekülachse mit 0° zugeordnet ist. Vermutlich muß daher bei Molekülen, die stärker von der Kugelgestalt abweichen, die von HUFNAGEL¹⁴ vorgeschlagene Beziehung zwischen Relaxationszeit und sperrigster Molekülabmessung noch verfeinert werden. Das würde qualitativ dem Vorgang bei PERRIN¹⁷ entsprechen, der die wirksamen Reibungsgrößen von Ellipsoiden im hydrodynamischen Modell für verschiedene Dipollagen berechnete, ohne daß allerdings quantitativ auf diese Ergebnisse zurückgegriffen werden kann.

Dem naheliegenden Einwand, daß ähnliche Schlüsse bei der CH₂Cl-Gruppe auch möglich sind, möchten wir den Hinweis entgegenhalten, daß dort die Paraverbindung eine kürzere Relaxationszeit hat als das Monoderivat, was bei den Acetylverbindungen eben gerade umgekehrt ist. Für die Methoxygruppe dagegen stellen die angegebenen Relaxationszeitverteilungen von Tab. 4 wohl nur eine Möglichkeit dar.

Die Ergebnisse am letzten der untersuchten Moleküle, *p*-Methoxyacetophenon, zu denen Abb. 5 und 6 Vergleiche mit anderen Acetyl-Verbindungen zeigen, lassen sich mit den entwickelten Vorstellungen interpretieren, aber auch sie können keine eindeutige Entscheidung über die Beteiligung einer Eigenbeweglichkeit der OCH₃-Gruppe bringen. Ihre im Verhältnis zu den anderen kleine Momentkomponente senkrecht zur Drehachse führt nur zu einem

¹⁷ F. PERRIN, J. Physique **5**, 497 [1934].

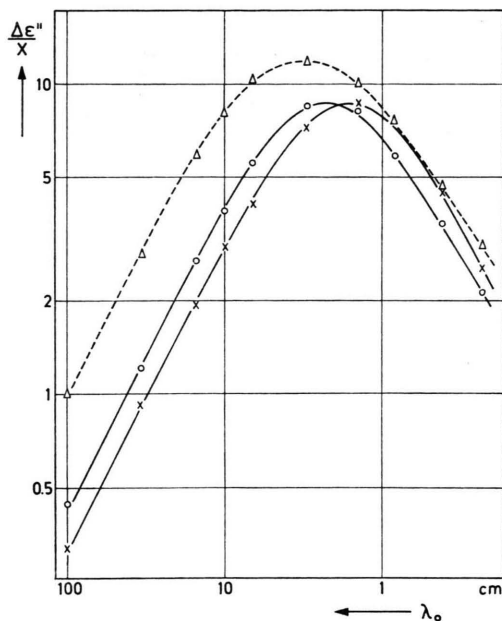


Abb. 6. Absorption in Schwefelkohlenstoff 20 °C. Acetophenon X, p-Diacetylbenzol O, p-Methoxyacetophenon Δ (gestrichelt).

Anteil von 10% an der gesamten Dispersionsstufe, der ohne weiteres aus den Meßdaten abzuspalten ist (Tab. 5). τ_2 wird dabei etwas länger als bei Dimethoxybenzol (Tab. 4), wie es mit den Ergebnissen von Budó im Einklang steht. Die sich dann ergebenden Relaxationszeiten τ_1 sind auch hier nur unwesentlich gegenüber denen verlängert, die zum Absorptionsmaximum gehören. Daß sie im Mittel um den Faktor 1,6 länger sind als bei Diacetylbenzol, erkennt man schon an den Meßkurven von Abb. 6. Das liegt im Sinne der obigen Diskussion über Relaxationszeit und Winkel, den der Dipol mit der großen Molekülachse bildet, wohl daran, daß letzterer für Acetylanisol zwischen 37° und 45° abgeschätzt wird, während er beim anderen Molekül 90° beträgt.

3. Schlußbemerkung

Abschließend ist zu erwähnen, daß die Drehbeweglichkeit der Chlormethyl- und der Methoxy-Gruppe von FISCHER² bereits aus kalorimetrischen Messungen des dielektrischen Verlustes bei mm-Wellen erkannt wurde. Auch seine Aussagen über die weitgehende rotatorische Festlegung der Acetylgruppe bei der Relaxation in verdünnter Lösung wurden durch die mm-Wellenmessungen nicht geändert. Diese

ergeben aber, daß das einfache Budósche Modell mit zwei diskreten Relaxationszeiten für einen molekularen Dipol, der schräg zur wirksamen innermolekularen Drehachse liegt, nicht ausreicht, um die Form der Dispersions- und Absorptionskurven vollständig zu beschreiben. Alle auf diese Weise aus cm-Wellenmessungen extrapolierten Absorptionswerte^{15, 18} erwiesen sich jetzt bei 4 und 2 mm Wellenlänge als zu hoch. Danach gehören zur Einstellung eines Teiles der Orientierungspolarisation, der im einzelnen angegeben werden kann, bei Zimmertemperatur Zeitkonstanten unter 2 ps. Das ist zwar auch bei starren Molekülen der Fall; es ist aber bemerkenswert, daß dieser Anteil bei Molekülen mit den untersuchten Substituenten gerade besonders hoch ist und vermutlich nicht einem einzigen Prozeß zugeordnet werden kann.

Dem Hauptteil der Polarisation allein, der im eigentlichen Mikrowellengebiet zu anomaler Dispersion führt, läßt sich bei der Chlormethyl- und Methoxygruppe ein Relaxationszeitspektrum zuordnen, wie es einer drehbaren Gruppe nach Budó in den Grundzügen zukommt. Die Zeitkonstanten der Gruppen sind aber nicht erheblich kürzer, als sie für die Drehung starrer Moleküle ähnlicher Größe und Gestalt wie das Gesamtmolekül bekannt sind. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_2 in Mesitylen nach KAUFMAN¹⁹ berechneten Aktivierungsenergien dafür liegen zwischen 2,0 und 2,7 kcal/mol. Der Vergleich mit 2,0 kcal/mol für Chlormethylbenzol oder 2,5 kcal/mol für Acetophenon würde dann besagen, daß zur Umorientierung des Dipols der Molekülgruppe im Mittel größenordnungsmäßig dieselbe Energie aufzubringen ist wie zur Moleküldrehung. Beachtet man noch die τ_2 -Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei konstanter Temperatur, so können diese Zeitkonstanten nicht ausgeprägt durch innermolekulare Kräfte, sondern mehr durch Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen bestimmt sein. Dann allerdings wäre auch eine kontinuierliche Relaxationszeitverteilung verständlich, wie sie sich besonders bei der Chlormethylgruppe ergab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir sehr für die Ermöglichung dieser Untersuchungen durch Sachbeihilfen zu danken.

¹⁸ G. KLÄGES u. A. ZENTKE, Z. Naturforsch. **16a**, 1016 [1961].

¹⁹ W. KAUFMAN, Rev. Mod. Phys. **14**, 12 [1942].