

Dielektrische Verluste in verdünnter Lösung und innermolekulare Dipolbeweglichkeit bei Carbinolen

F. F. Hanna und A. M. Bishai

Microwave Laboratory, National Research Centre, Cairo

M. Straßmann und W. Noerpel

Institut für Physik, Abt. Mikrowellenphysik der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **29 a**, 440–444 [1974]; eingegangen am 26. Oktober 1973)

Dielectric Loss of Carbinols in Dilute Solutions and Intramolecular Dipol Orientation

The dielectric loss of benzyl alcohol, diphenyl- and triphenylcarbinol in dilute solutions of benzene and carbon tetrachloride is measured in the microwave range from 1 to 300 GHz. The absorption curves can be separated into three regions, the one with the longest relaxation time is due to the overall rotation of the molecule. In both the carbinols the OH-group is hindered in its rotation and partly it reorients with time constants which we suggest being due to the rotation of the phenyl ring. For the fast angular oscillations (libration) of the OH-group itself time constants between 0.15 and 3 ps are extrapolated.

Die OH-Gruppe zeichnet sich durch eine besonders schnelle innermolekulare Beweglichkeit aus, die sich im Auftreten sehr kurzer Relaxationszeiten der Dipolorientierung meist unter 1 ps bemerkbar macht. Darauf wurde zuerst aus der relativ geringen Absorption der Alkohole in verdünnter Lösung bei m-Wellen geschlossen¹, während später Mikrowellenmessungen weitere Einzelheiten der Relaxationszeitverteilung erkennen ließen, die mit dem Anstieg der erreichbaren Meßfrequenzen detaillierter wurden^{2–4}.

In Phenolen wird gegenüber aliphatischen Alkoholen eine Verringerung der schnell beweglichen Momentkomponente durch mesomere Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem des Ringes beobachtet^{2, 5, 6}. Bei Benzylalkohol mit der OH-Gruppe an einem aliphatischen C-Atom ist das erwartungsgemäß nicht der Fall³. Uns sind aber keine Versuche bekannt, die Beweglichkeit der OH-Gruppe in Molekeln zu verfolgen, in denen weitere Wasserstoffatome der Methylgruppe sukzessive durch Phenylgruppen ersetzt sind. Über derartige Untersuchungen soll zusammen mit neuen Messungen an Benzylalkohol herab bis 1 mm Wellenlänge berichtet werden.

Experimentelles

Gemessen wird die Absorptionsgröße ε'' in verdünnter Lösung von Benzol oder Tetrachlorkohlen-

stoff bei einzelnen festen Frequenzen im Bereich der Vakuumwellenlängen 0,1 bis 30 cm; über die Meßmethoden wurde bereits früher berichtet^{7–10}. Bestimmt und für die weiteren Rechnungen verwendet wird allgemein – auch bei allen anderen Meßwerten der Lösungen – die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel, durch Vorsetzen von Δ gekennzeichnet. $\Delta\varepsilon''/x$ ändert sich bis etwa 2 Mol% linear mit steigender Dipolkonzentration x – bei längeren Wellen in dieser Richtung ansteigend, bei kürzeren abfallend –, so daß die gesuchten Werte für unendliche Verdünnung durch Extrapolation zu bestimmen sind. So werden Störungen durch die bekannte Assoziation dieser Dipolmoleküle untereinander über Wasserstoffbrücken ausgeschaltet. Die Unsicherheit der extrapolierten Meßdaten kann aber dabei 3% erreichen. Die statische DK $\Delta\varepsilon_s/x$ wird mit einer Brücke oder durch Frequenzmessung eines Oszillators, in dessen Schwingkreis der Meßkondensator liegt, im MHz-Gebiet bestimmt, die Brechzahl mit einem Abbé-Refraktometer, um Δn_D^2 zu gewinnen.

Die Lösungsmittel und Dipolsubstanzen wurden von B. D. H. Poole, England, und Schuchardt, München, bezogen. Sie wurden in der üblichen Weise getrocknet und gereinigt.

Ergebnisse

Die Meßresultate findet man als Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Frequenz in doppelt-logarithmischem Maßstab in Abb. 1 und 2. Wie erwartet, sind alle breiter als eine Debye-Kurve für

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Klages, Institut für Physik der Johannes-Gutenberg-Universität, D-6500 Mainz, Jakob-Welder-Weg 11.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

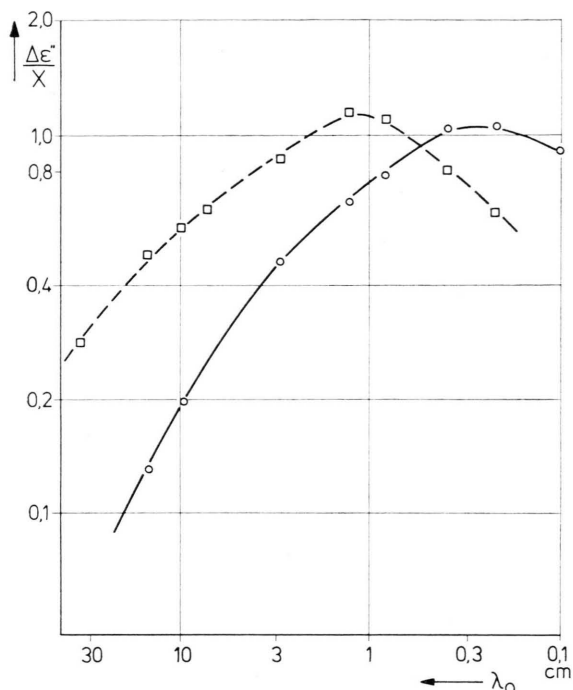


Abb. 1. Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''/x$ in Abhängigkeit von der Vakuumwellenlänge λ_0 (doppelt logarithmischer Maßstab), 20 °C, x Molenbruch; ○ Benzylalkohol in Tetrachlorkohlentstoff (ausgezogen); □ Triphenylcarbinol in Benzol (gestrichelt).

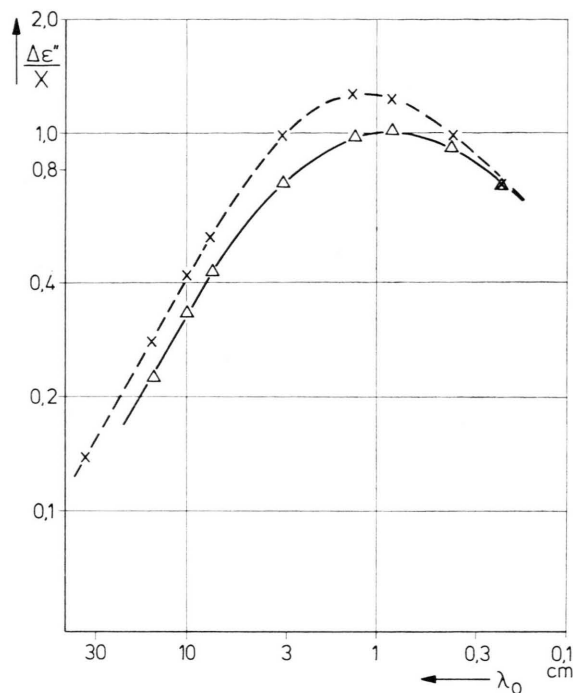


Abb. 2. Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''/x$ in Abhängigkeit von der Vakuumwellenlänge λ_0 (doppelt logarithmischer Maßstab) 20 °C. Diphenylcarbinol in × Benzol (gestrichelt), in Tetrachlorkohlentstoff △ (ausgezogen).

eine einzige Relaxationszeit. In Abb. 1 fällt eine Ausbeulung des langwelligen Kurvenverlaufes nach oben auf, was beim Diphenylcarbinol (Abb. 2) nicht der Fall ist. Darin dürfte sich die Existenz einer längeren Relaxationszeit andeuten, die in größerem zeitlichen Abstand von den übrigen liegt.

Für weitere Hinweise auf die Gestalt des zugehörigen Relaxationszeitspektrums ziehen wir bekannte Eigenschaften der Molekülstruktur und Erfahrungswerte bei ähnlichen Molekülen mit heran. So wird man beim *Benzylalkohol* erwarten, daß sich eine Momentkomponente μ_3 der OH-Gruppe, die senkrecht zur CO-Bindung steht, durch Rotation der OH-Gruppe oder Protonensprung sehr schnell orientiert (τ_3). Vom gesamten Moment in CO-Richtung wird die Komponente μ_2 , die senkrecht zur CC-Bindung steht, sich durch die langsamere Rotation der CH₂OH-Gruppe umorientieren können (τ_2). Dagegen ist zur Richtungsänderung der restlichen Momentkomponente μ_1 in CC-Richtung die Rotation des ganzen Moleküls notwendig, wozu also die längste Relaxationszeit τ_1 gehört. Die Gewichte G_i der einzelnen Werte τ_i im Relaxationszeitspektrum sind

dann $G_i = (\mu_i/\mu)^2$, wenn μ das molekulare Dipolmoment ist.

Die Analyse der gemessenen Absorptionskurven wird daher im einfachsten Fall die Überlagerung von drei Debye-Kurven anzusetzen haben:

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = \frac{S}{x} \sum_{i=1}^3 \frac{G_i \omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2}, \quad \sum G_i = 1. \quad (1)$$

Dabei ist es üblich, die spezifische Dispersionsstufe S/x anzunähern durch $(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2)/x$ aus den entsprechenden Meßwerten. Mit dem elektronischen Rechner CD-3300 des Mainzer Rechenzentrums wurde die beste Anpassung der einzelnen Parameter G_i , τ_i an die $\Delta\epsilon''/x$ -Meßwerte vorgenommen. Die Ergebnisse zeigten aber, daß die Anpassung besser gelingt, wenn anstelle eines der Summanden mit diskreter Relaxationszeit ein solcher für eine kontinuierliche Verteilung verwendet wird. Da in Anbetracht der Meßgenauigkeit nur ein weiterer Parameter, die Breite der Verteilung, ermittelt werden kann, genügt die von Fröhlich¹¹ angegebene Rechteckverteilung im logarithmischen Maßstab, mit den

Randwerten τ' und τ'' für das Kontinuum. Ihr Beitrag zur Summe von (1) ist dann

$$F(\tau_i, p_i) = \frac{G_i}{p_i} \arctan \left[\left(\sinh \frac{p_i}{2} \right) \frac{2 \omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} \right], \quad (2)$$

wobei gilt $\ln \tau'/\tau_i = \ln \tau_i/\tau'' = p/2$.

a) Benzylalkohol

Mit dem Meßwert bei 1,05 mm Wellenlänge^{11a} gelingt es, das Absorptionsmaximum festzulegen und sicherere Aussagen über die schnelleren Orientierungsprozesse zu gewinnen. Die beste Anpassung an die ganze Meßkurve von Abb. 1 ergibt die in Tab. 1 aufgenommene Relaxationszeitverteilung.

Lösungs- mittel	S/x	μ [D]	τ_1 [ps]	G_1	τ_2 [ps]	p_2	G_2	τ_3 [ps]	G_3
Benzylalkohol									
Tetrachlor- kohlenstoff	3,52	1,65	14,3	0,15	1,5	1,3	0,55	0,15	0,30
Benzol ³	4,01	1,67	13,0	0,12	4,5	0	0,40	(0,4	0,48)
Diphenylcarbinol									
Tetrachlor- kohlenstoff	3,20	1,58	25	0,12	4,4 ₅	1,7	0,63	0,29	0,25
Benzol	3,67	1,60 ₅	18	0,14	5,4	1,5	0,66	0,3	0,20
Triphenylcarbinol									
Benzol	3,63	1,60	62	0,18	5,9 ₅	1,4	0,59	0,3	0,23

Tab. 1. Relaxationszeitspektrum aus Zerlegung der Absorptionskurve nach Gln. (1) und (2) bei 20 °C. $S = \Delta \epsilon_s - \Delta n_D^2$; x Molenbruch, μ Dipolmoment.

Die lange Relaxationszeit τ_1 gehört zur ganzen Molekülrotation, und es liegen dafür Vergleichswerte in Benzol an Benzylchlorid¹² mit 19,7 ps und an Benzylalkohol³ mit 13,0 ps vor. Nach der empirischen Beziehung von Hufnagel¹³, die diese Werte mit dem Strukturparameter von Benzol gut darstellt, ergibt sich in CCl₄ ein Erwartungswert von $\tau_1 = 15,3$ ps. Mit diesem stimmt der durch die Analyse der Meßdaten sich ergebende Wert von Tab. 1 gut überein.

Das zweite Gebiet (G_2, τ_2) mit der mittleren Relaxationszeit von 1,5 ps gehört aber nicht, wie es in der vorangestellten Betrachtung über die Dipolkomponenten so bezeichnet wurde, zur Drehung der CH₂OH-Gruppe. Dafür sind längere Relaxationszeiten um 6 ps zu erwarten, wie Messungen an n-Dekanol¹⁴ und Benzylchlorid¹² zeigen. Der Relaxationsanteil um 1,5 ps muß vielmehr zur Rotation der OH-Gruppe gehören. Jedoch ist sein Gewicht $G_2 = 0,55$ noch zu klein, wenn man die zugehörige Momentkomponente der OH-Gruppe senkrecht zur CO-Bindung nach dem Vorgang von Smyth¹⁵ abschätzt, was auf ein Gewicht von etwa 0,77 führt. Daher dürfte das mit G_3, τ_3 bezeichnete dritte Gebiet, dessen aus den Meßdaten nur extrapolierte Zeitkonstante allerdings mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist, auch noch mit einem Orientierungsprozeß dieser Momentkomponente zusammenhängen. Entsprechendes beobachtete man auch bei anderen Molekeln mit drehbarer polarer Gruppe, nur ist bei

der OH-Gruppe die Zeitkonstante τ_3 besonders kurz. Die zugehörige Absorption liegt hauptsächlich im fernen IR-Spektralgebiet (FIR), und man wird dabei an sehr gedämpfte Rotationsschwingungen denken¹⁶.

Es gibt aber auch etwas abgewandelte Relaxationszeitspektren, die durchaus noch Anpassung an die Meßwerte innerhalb ihrer Genauigkeit erreichen. Sie berücksichtigen die Vorhersagen aus der Molekülstruktur etwas weitergehend. So läßt sich der langwellige Teil der Absorptionskurve auch durch zwei Debye-Kurven annähern: etwa $\tau_1 = 16,7$ ps mit dem Gewicht $G_1 = 0,08$ und $\tau_2 = 6,9$ ps $G_2 = 0,15$, zuzuordnen der Rotation des ganzen Moleküls bzw. der CH₂OH-Gruppe, wobei die Gewichte mit den Bindungsmomenten verträglich sind. Es liegt aber in der Breite einer Debye-Kurve begründet, daß die Meßergebnisse bei derartig kleinen Unterschieden, wie sie zwischen den Relaxationszeitspektren von Tab. 1 und dem jetzt besprochenen bestehen, keine Entscheidung treffen können. Dagegen ändern sich im zweiten Spektrum die Beiträge der OH-Gruppe, die im wesentlichen durch das Maximum der Absorptionskurve bestimmt sind, zahlenmäßig nur geringfügig: es ergibt sich eine Fröhlichkurve mit der Breite $p = 1,7$, der mittleren Relaxationszeit 1,0 ps und dem Gewicht 0,61, während ein FIR-Rest mit 0,16 Gewicht noch bei etwa 0,15 ps zu erwarten ist. Die Zeitkonstante der OH-Gruppe zwischen 1 und

1,5 ps und die Existenz eines FIR-Anteiles sind damit sichergestellt.

Auch lassen sich Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff und Benzol klar erkennen. In letzterem ist nämlich das Absorptionsmaximum nach etwa 8 mm Wellenlänge verschoben, so daß Stockhausen³ bei der Analyse dieser Kurve einen Relaxationsanteil vom Gewicht 0,40 bei 4,5 ps fand. Das ist ähnlich wie in *n*-Dekanol¹⁴ bzw. Phenolen und Naphtholen¹⁷. So dürfte die dortige Deutung auch für Benzylalkohol zutreffen: Eine schwache Wasserstoffbrücke zum π -Elektronensystem des Benzolmoleküls, die aber nur eine Lebensdauer von der Größenordnung der CH₂OH-Relaxationszeit hat, behindert die schnelle Umorientierung der OH-Gruppe in einem Teil der polaren Molekeln.

b) Triphenylcarbinol

Das Relaxationszeitspektrum von Tab. 1 ist den Meßwerten besonders gut angepaßt, weil die Abweichung davon quadratisch gemittelt nur 1% beträgt und somit die Meßfehlergrenze nicht überschreitet. Es ist weiter abgesichert durch Dispersionsmessungen bei 2,18 mm Wellenlänge mit dem Meßergebnis $\Delta\epsilon'/x = 1,93$, während sich aus dem Spektrum 1,92 berechnet.

Die Relaxationszeit τ_1 stimmt gut überein mit dem Meßwert von Triphenylphosphin in Benzol 60 ps¹⁸, einem etwa volumen- und formgleichen Molekül. Die zugehörige Momentkomponente, die aus Symmetriegründen in der CO-Bindungsrichtung des Moleküls liegt, ist größer als beim Benzylalkohol, wie der höhere Wert von G_1 zeigt. Das ist insofern aus der Molekülstruktur verständlich, als die Momentkomponente, die bei Benzylalkohol sich durch Drehung der CH₂OH-Gruppe schneller umorientiert, dies hier nur durch Rotation des ganzen Moleküls mit einer längeren Zeitkonstanten kann. Mit den Bindungsmomenten nach Smyth¹⁵ von OH 1,51 D und OR 1,14 D läßt sich das beobachtete Moment von Triphenylcarbinol 1,60 D in erster Näherung zusammensetzen. Das führt zum Gewicht $G_1 = 0,19$, was dem aus den Messungen abgeleiteten Wert innerhalb der Fehlergrenzen völlig entspricht. Das nicht berücksichtigte, relativ geringe Partialmoment der Hyperkonjugation dürfte diese Abschätzung nicht wesentlich beeinflussen, da durch Phenylsubstitution auch die gemessenen Gesamtmomente der Moleküle sich nur relativ geringfügig ändern.

Die andere Momentkomponente, die zur OH-Gruppe gehört und senkrecht zur CO-Bindung steht, sollte sich sehr schnell im Felde einstellen, wenn die OH-Gruppe frei drehbar ist. Aber ihr sind aus den gefundenen Relaxationszeitspektren breite Werte τ_2 und τ_3 zuzuordnen. Das deutet auf eine partielle Drehbehinderung durch die Phenylringe hin, wobei $G_3/(G_2 + G_3)$ dem mittleren frei beweglichen Anteil des Momentquadrates entspricht. Die zum behinderten Anteil gehörende, auch noch relativ kurze Zeitkonstante τ_2 von ca. 6 ps zeigt, daß für die Umorientierung jedoch nicht die Drehung des ganzen Moleküls, sondern vermutlich molekülinterne Bewegungen der Benzolringe zeitbestimmend sind. Schon am Kalottenmodell kann man sterisch ganz grob die Freigabe der OH-Rotation veranschaulichen, wenn sich die gerade sperrende Phenylgruppe geeignet dreht. Andererseits könnten interne Potentiale durch Verschiebung der einsamen Sauerstoff-Elektronenpaare auch von Bedeutung sein.

Die Relaxationszeit τ_3 ist nur ein extrapolierte Wert, der aber in der Größenordnung gut mit den Erfahrungen an aliphatischen Alkoholen¹⁴ übereinstimmt. G_3 würde einer mittleren freien Drehung der OH-Gruppe um 64° entsprechen, bzw. einer Drehschwingung, wie beim Benzylalkohol besprochen.

c) Diphenylcarbinol

Die Absorptionskurve der Benzollösung (Abb. 2) nimmt ihr Maximum bei derselben Frequenz an wie die von Triphenylcarbinol. Die vom elektronischen Rechner gelieferte Verteilung der Relaxationszeiten (Tab. 1) ergibt hier eine weniger gute Anpassung an die Meßwerte (mittlere Abweichung 2,4%). Außerdem ist sie für ein Intervall der Parameter gleich gut, etwa mit den äußersten Werten für τ_1 17 bis 19 ps, G_1 0,18–0,12 und für G_2 0,61–0,67. Zur Kontrolle wurde bei 2,18 mm Wellenlänge $\Delta\epsilon'/x = 1,43$ gemessen, während mit den Relaxationszeitverteilungen in dem umrissenen Bereich einheitlich 1,49 sich errechnet.

Als Vergleichswerte für τ_1 kann man die von Benzophenon 19 ps⁹ und 21 ps^{3, 19} oder von Diphenylmethan 20 ps¹⁹ heranziehen, die mit dem gefundenen Intervall im Einklang sind. Man sieht aber, daß hier Aussagen über G_1 aus den Analysen sehr unsicher werden, verursacht durch den relativ geringen Unterschied zwischen τ_1 und dem oberen Grenzwert der Verteilung von τ_2 . Der Wert 0,18

von Triphenylcarbinol ist mit den Meßdaten verträglich.

Die beiden anderen höherfrequenten Absorptionsgebiete haben praktisch gleiche Daten der Relaxationszeitverteilung wie bei Triphenylcarbinol. Es ist jedoch etwas überraschend, daß die Rotationsbehinderung der OH-Gruppe demnach nicht kleiner geworden ist, wenn eine Phenylgruppe durch ein Wasserstoffatom im Molekül ersetzt wurde. Das spricht dagegen, daß eine äußere sterische Behinderung den Hauptteil ausmacht.

In Lösung von *Tetrachlorkohlenstoff* verschiebt sich die Absorptionskurve (Abb. 2) mit ihrem Maximum nach kürzeren Wellen, und sie wird im ganzen breiter. Im daraus abgeleiteten Relaxationszeitspektrum (Tab. 1) spiegelt sich das formal in einer längeren Relaxationszeit τ_1 und in einer breiteren Verteilung für τ_2 mit dem Mittel bei kürzeren Zeiten als in Benzol wider.

Die Relaxationszeit bei Drehung des ganzen Moleküls τ_1 steigt mit der Viskosität des Lösungsmittels, so daß die Verlängerung in CCl_4 zu erwarten ist. Absolut liegt die Übereinstimmung mit dem Meßwert von Hufnagel an Benzophenon¹³ bei 20 °C von

28,6 ps gut im Rahmen der Fehlergrenzen beider Messungen.

Die Änderung des zweiten Relaxationsanteils mit dem Lösungsmittel ist zwar experimentell durch den Verlauf der Absorptionskurven gesichert, soweit es die Relaxationszeiten betrifft. Man könnte dabei auch an die Brückenbildung der OH-Gruppe zum Benzol denken, die sich in jenem Lösungsmittel, wie beobachtet, durch ein zusätzliches Auftreten von etwas längeren Werten in der Verteilung bemerkbar machen würde. Aber das Gewicht G_2 ist in Benzol nur geringfügig höher, und diese kleine Differenz ist im Rahmen der Analyse nicht als gesichert anzusehen. Auf jeden Fall ist bei Diphenylcarbinol diese Benzolassoziation erheblich geringer als bei Benzylalkohol. Gleichzeitig ist damit ausgeschlossen, daß sie bei Triphenylcarbinol die wesentliche Ursache für die Rotationsbehinderung der OH-Gruppe ist.

Die Autoren danken Prof. Dr. G. Klages für die Anregung und Förderung der Zusammenarbeit und für wichtige Diskussionsbemerkungen. Sie danken auch Prof. Dr. M. Mokhtar für sein Interesse an der Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch Sachbeihilfen.

- ¹ E. Fischer, Physik. Z. **40**, 645 [1939]; Z. Naturforsch. **4 a**, 707 [1949] und **8 a**, 168 [1953].
- ² F. F. Hanna u. G. Klages, Z. Elektrochem. **65**, 620 [1961].
- ³ M. Stockhausen, Z. Naturforsch. **19 a**, 1317 [1964].
- ⁴ G. Klages u. N. Roth, Z. Naturforsch. **23 a**, 171 [1968].
- ⁵ G. Klages u. P. Knobloch, Z. Naturforsch. **20 a**, 581 [1965].
- ⁶ P. Knobloch, Ber. Bunsen phys. Chem. **69**, 296 [1965].
- ⁷ K. N. Abd-El Nour, M. S. Thesis, Cairo [1966].
- ⁸ A. M. Bishai, Ph. D. Thesis, Cairo [1971].
- ⁹ K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23 a**, 1728 [1968].
- ¹⁰ H. Kilp, Z. angew. Phys. **30**, 288 [1970].
- ¹¹ A. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1958.
- ^{11a} Herrn Dr. H. Kilp danken wir sehr für diese Messung.
- ¹² G. Klages u. G. Krauss, Z. Naturforsch. **26 a**, 1272 [1971].
- ¹³ F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **25 a**, 1143 [1970].
- ¹⁴ H. Kilp, Dissertation Mainz 1969.
- ¹⁵ C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955, S. 301.
- ¹⁶ N. E. Hill, Proc. Phys. Soc. London **82**, 723 [1963].
- ¹⁷ F. K. Fong u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1565 [1963], und J. Chem. Phys. **67**, 226 [1963].
- ¹⁸ P. Knobloch u. M. Stockhausen, Angew. Chem. **76**, 186 [1964].
- ¹⁹ F. Hufnagel, G. Klages u. P. Knobloch, Z. Naturforsch. **17 a**, 96 [1962].