

Dielektrische Absorption von Alkoholen und Phenolen in verdünnter Lösung bei Mikro- und Sub-mm-Wellen

A. Camacho Beltrán und G. Klages

Institut für Physik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **33a**, 1512–1520 (1978); eingegangen am 14. 11. 1977

Dielectric Absorption of Microwaves and Submillimeterwaves by Alcohols and Phenols in Dilute Solution

Dielectric losses of benzylalcohol, cyclohexanol, n-decanol, and diphenylcarbinol and also of phenol, p-cresol, 2,4,6-trimethylphenol and diphenylether have been measured over the 1 to 300 GHz frequency band using aliphatic and aromatic solvents. In cyclohexane solutions, measurements have also been made at two frequencies in the sub-mm-wave range. From an analysis of the absorption curves a distribution of relaxation times is obtained in a first approximation. Comparing the results from 3 alcohols and 3 phenols, differences are found between the relaxation time of the hydroxyl group and the live time of hydrogen bonds to aromatic solvent molecules. More than one relaxation time is found in diphenylether and its absorption curve in cyclohexane has a slope steeper than a Debye curve in the sub-mm-wave region, which is discussed as inertial effect.

Im Zusammenhang mit den Gesetzmäßigkeiten der dielektrischen Relaxation sind Flüssigkeiten, die Moleküle mit Hydroxyl-Gruppen enthalten, bereits sehr früh [1, 2] und in der Folgezeit häufig untersucht worden [3–6]. Dabei wurde sehr bald erkannt, daß in reinen Substanzen, z.B. flüssigen Alkoholen, Wasserstoffbrücken eine Cluster-Struktur verursachen, deren dynamische Eigenschaften die Zeitkonstanten für die Dipolorientierung vornehmlich bestimmen und zu einem Hauptabsorptionsgebiet bei m-Wellen führen. Zwar schließt sich ein sehr breiter Ausläufer im Bereich der Mikrowellen an [7, 8], aber nur ein geringer Anteil der Zusatzabsorption ist Molekülen völlig ohne Wasserstoffbrücke zuzuordnen, und dieser läßt sich nicht ohne weiteres abtrennen.

Will man also die Bewegungsvorgänge im Einzelmolekül erfassen, so muß man sehr verdünnte Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln untersuchen [2, 9–12]. In ihnen führt der Anteil der Orientierungspolarisation, der mit der innermolekularen Dipolorientierung oder Drehung der Hydroxylgruppe zusammenhängt, zu einem Absorptionsgebiet bei mm-Wellen. Sein hochfrequenter Anteil ist bisher noch nicht ausreichend durch Meßpunkte festgelegt worden, um Einzelheiten der zugehörigen Verteilung der Relaxationszeiten erkennen zu können. Das auf eine einzige Relaxationszeit führende Modell einer im Mittel gleichförmigen Rotation für die stochastische Bewegung der OH-

Gruppe [13, 14] dürfte zu einfach sein, wenn man an dielektrische Verluste durch stoßinduzierte Dipole und stark gedämpfte Drehschwingungen [15] des ganzen Moleküls bzw. von Molekülgruppen denkt.

Die Eigenbeweglichkeit der OH-Gruppe hängt von der Elektronenverteilung am Sauerstoff ab, vornehmlich innerhalb seiner zweiten Bindung an ein C-Atom, worauf wir uns beschränken wollen. So könnten sich Unterschiede zwischen rein aliphatischer Bindung und einer solchen unmittelbar an einen aromatischen Ring bemerkbar machen, wie es bei der Aminogruppe [16] der Fall ist. Andererseits ist das Proton der OH-Gruppe nicht nur in der Lage, zu den einsamen Elektronenpaaren einer anderen OH-Gruppe eine Wasserstoffbrücke zu bilden, sondern auch zum π -Elektronensystem von aromatischen Lösungsmittelmolekülen [17]. Dadurch wird die Gruppenbeweglichkeit von außen herabgesetzt und eventuell für die Relaxation vollständig unwirksam, und es ist von Interesse, ob derartige Brücken von Alkoholen und Phenolen die gleichen Eigenschaften haben.

In diesem Zusammenhang soll über systematische Untersuchungen bis in das Sub-mm-Wellengebiet berichtet werden, aus denen sich charakteristische Züge und Unterschiede des zugehörigen Relaxationszeitspektrums ableiten lassen. Hinzugenommen als polares Molekül haben wir Diphenyläther, weil dessen sehr schnelle Dipolmomentorientierung ebenfalls mit der Elektronenfiguration am Sauerstoff zusammenhängt und weil auch bei ihm die Gestalt der Absorptionskurve noch nicht ausreichend bekannt ist.

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



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.

1. Experimentelles

Bestimmt wurde die dielektrische Absorptionsgröße $\Delta\epsilon''$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x des gelösten Stoffes, wobei Δ in allen Größen die Differenz von Lösung und Lösungsmittel bedeutet. Der Wert von $\Delta\epsilon''/x$ wird dann zwischen etwa 0,1 und 2 mol-% linear auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Die Unsicherheit der Ergebnisse liegt dadurch meist bei etwa 3%, sie kann bei dm-Wellen angesichts geringer Absorptionswerte noch größer sein.

Über die Meßapparaturen zwischen 30 cm und 1 mm Vakuumwellenlänge wurde bereits an anderer Stelle berichtet [18, 19]. Hinzu kommt jetzt ein Molekularlaser, der mit HCN (Betriebswellenlänge 0,337 mm) oder H₂O (0,119 mm) betrieben werden kann und zu dem ein Golay-Detektor als Nachweisgerät gehört. In der Zweikammer-Meßzelle von Kilp [20] wird damit unmittelbar die Absorptionsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel unter Verschiebung einer inneren Trennwand bestimmt. Im Rahmen dieses Meßprogramms wurde damit nur in Cyclohexan-Lösungen gemessen, weil die Eigenabsorption der aromatischen Lösungsmittel für die Zelle zu groß war und Dekalin wegen seiner höheren Viskosität darin noch meßtechnisch Schwierigkeiten machte*.

Besondere Sorgfalt wurde verwendet, um den Zutritt von Wasser zu den Meßlösungen zu vermeiden. Dazu wurden die Lösungsmittel selbst durch Molekularsiebe getrocknet. Außerdem erhielten in allen Mikrowellenapparaturen die Zuführungsröhrchen zu den Meßzellen, soweit durch sie Luft angesaugt wird, besondere Vorkammern mit Molekularsieben, und sie wurden zu einem geschlossenen Luftkreislauf verbunden.

2. Meßergebnisse und Diskussion

2.1. OH-Gruppe in aliphatischer Bindung

Als Beispiel für diese polare Molekülgruppe findet man in Abb. 1 die Absorptionsgrößen von Benzylalkohol, die in zwei aliphatischen und zwei aromatischen Lösungsmitteln bestimmt wurden (ausgezogene Kurven). Während die Absorptionskurven in ersteren, Cyclohexan und Dekalin, besonders breit sind und ihr Maximum bei etwa

1,5 mm Vakuumwellenlänge annehmen, sind sie in Benzol und Mesitylen schmaler, und ihr Maximum liegt bei etwas niedrigeren Frequenzen. Entsprechend muß auch die Verteilung der Relaxationszeiten in letzteren schmaler sein, mit dem Schwerpunkt nach längeren Zeiten verschoben. — Der beträchtliche Viskositätsunterschied der beiden aliphatischen Lösungsmittel spielt angesichts der in ihrer Frequenzlage sehr ähnlichen Absorptionskurven offensichtlich für die Dipolorientierung nur eine ganz untergeordnete Rolle, so daß in den aromatischen Lösungsmitteln aus der Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen bereits auf eine spezifische Behinderung der OH-Orientierung zu schließen ist.

Für weitergehende Aussagen ist die gesamte Gestalt der Absorptionskurven näher zu betrachten. Es wird dazu versucht, sie in additive Teilkurven mit einer einzigen Relaxationszeit, sog. Debye-Kurven, oder mit einer kontinuierlichen Relaxationszeitverteilung nach Fröhlich [21] zu zerlegen:

$$\frac{\epsilon''}{x} = \frac{\Delta S}{x} \sum_i G_i F_i(\omega \tau_i), \quad \sum_i G_i = 1; \quad (1)$$

mit

$$F_i(\omega \tau_i) = \frac{\omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} \quad (\text{Debye})$$

oder

$$F_i(\omega \tau_i) = \frac{1}{p_i} \arctan \left(\frac{\omega \tau_i}{1 + (\omega \tau_i)^2} 2 \sinh \frac{p_i}{2} \right)$$

(Fröhlich mit Grenzwerten τ' und τ'' ; $\tau_i = \sqrt{\tau' \tau''}$ und $p_i = \ln \tau' / \tau''$).

ΔS ist die gesamte Dispersionsstufe, sie kann wie bei der optischen Methode zur Bestimmung des molekularen Dipolmoments durch $\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2$ angenähert werden. Hier läßt sie sich unabhängig davon als Parameter bei Zerlegung der Absorptionskurven nach Gl. (1) ermitteln, wenn der größte Teil des Absorptionsbereiches durch Meßpunkte festgelegt ist. Anderenfalls muß obiger Näherungswert bei dieser rechnerischen Analyse vorgegeben werden.

Die Rechnungen zur Anpassung selbst — kurz als Analyse der Absorptionskurven bezeichnet — wurden mit dem Minuit-Programm auf der TR 440, Kaiserslautern, ausgeführt, damit die hier infolge der Extrapolation der Meßwerte auf unendliche Verdünnung bei den einzelnen Frequenzen unterschiedlich ausfallenden Meßunsicherheiten entsprechend berücksichtigt werden. Angesetzt werden

* Herr R. Delker stellte uns die Meßkurven für diese Absorptionsgrößen dankenswerter Weise zur Verfügung.

allgemein drei Teilgebiete, nur bei n-Dekanol in den aliphatischen Lösungsmitteln erwiesen sich vier Debye-Terme als notwendig. Auch das am besten angepaßte Ergebnis ist natürlich nur als eine etwas detailliertere erste Näherung für die Relaxationszeitverteilung anzusehen. Insbesondere sind Angaben sehr unsicher, zu denen nur Gewichte G_i unter etwa 0,15 gehören. Auch können experimentelle Unsicherheiten der Meßpunkte, besonders an den Flanken der Kurve, die Ergebnisse der Analyse stark beeinträchtigen. Sichere Schlüsse von allgemeinerer Bedeutung lassen sich daher auf diese Weise nicht isoliert aus einer einzigen Meßkurve ziehen; vielmehr gehen wir von 3 Alkoholen aus, jeder in 4 Lösungsmitteln untersucht. Durch Vorgabe desselben nicht zu weiten Bereiches für einen

Parameter der Analyse, vor allem für die mittlere Relaxationszeit τ_2 , lassen sich dann gut vergleichbare Relaxationszeitverteilungen der untersuchten Alkohole, auch in verschiedenen Lösungsmitteln gewinnen. Die Standardabweichung der Anpassung muß dabei natürlich in der Nähe ihres Minimums bleiben, das aber im allgemeinen relativ breit ist.

Die so erhaltenen Verteilungen der Relaxationszeiten werden in Tab. 1a und Tab. 1b getrennt nach aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln aufgeführt, um die Unterschiede weiter zu verfolgen, die man bereits beim Betrachten der Absorptionskurven von Abb. 1 erkennt. Die molekularphysikalische Interpretation ordnet das Absorptionsgebiet von G_1 , τ_1 der Rotation des ganzen Moleküls bzw. von Kettengliedern zu, also der

Tabelle 1a. Moleküle mit aliphatischer OH-Gruppe in aliphatischen Lösungsmitteln. Verteilung der Relaxationszeiten nach Gl. (1), 20°C. Dispersionsstufe $(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2)/x$ nach der optischen Methode. S/x aus der Absorptionskurve. x Molenbruch.

Lösungsmittel	$(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2)/x$	S/x	G_1	τ_1 ps	G_2	τ_2 ps	p_2	G_3	τ_3 ps
Benzylalkohol									
Cyclohexan	2,87	2,40	0,15	12,0	0,53	1,3	1,5	0,32	0,1 ₁
Dekalin	1,88	1,90	0,27	12,0	0,50	1,1	1,5	0,23	0,2 ₇
n-Dekanol									
Cyclohexan	2,87	—	{0,07 0,19	52 6,5	0,50	0,9	—	0,24	0,1
Dekalin	1,92	—	{0,07 0,15	95 13,8	0,40	1,6	—	0,38	0,2
Cyclohexanol									
Cyclohexan	(3,15)	2,88	0,13	9,7	0,67	1,9	—	0,20	0,1 ₂
Dekalin	2,13	1,80	0,08	20,3	0,54	3,0	2,4	0,38	0,1 ₆
Diphenylcarbinol									
Cyclohexan	2,98	2,67	0,23	14,6	0,50	3,1	2,2	0,27	0,1 ₂
Dekalin	2,13	1,99	0,23	41	0,49	9,1	2,3	0,28	1,0

Tabelle 1b. Moleküle mit aliphatischer OH-Gruppe in aromatischen Lösungsmitteln. Verteilung der Relaxationszeiten, 20°C. Bezeichnungen s. Unterschrift Tabelle 1a.

Lösungsmittel	$(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2)/x$	S/x	G_1	τ_1 ps	G_2	τ_2 ps	p_2	G_3	τ_3 ps
Benzylalkohol									
Benzol	3,68	—	0,04	12,0	0,63	3,3	2,0	0,33	0,2
Mesitylen	2,35	—	0,15	15,9	0,52	3,6	—	0,33	0,2
n-Dekanol									
Benzol	3,98	3,88	0,22	14,5	0,51	2,8	—	0,27	0,1 ₅
Mesitylen	2,36	2,42	0,30	11,5	0,40	2,6	1,4	0,30	0,1 ₄
Cyclohexanol									
Benzol	4,06	3,87	0,06	12,0	0,60	3,6	1,7	0,34	0,1 ₂
Mesitylen	2,28	—	0,23	9,4	0,65	2,1	1,7	0,12	0,2 ₅

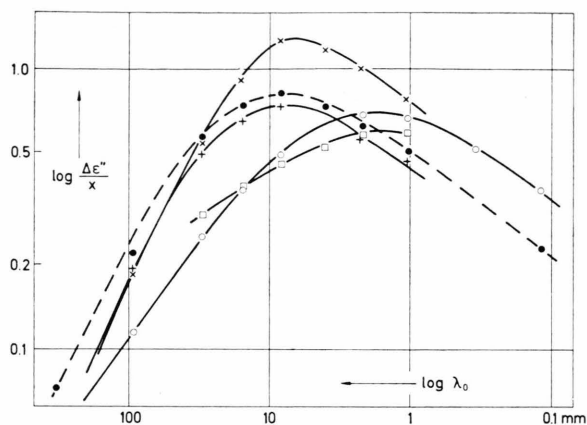


Abb. 1. Absorptionskurven (spez. Absorption $\Delta \epsilon''/x$ in Abhängigkeit von der Vakuumwellenlänge λ_0 , x Molenbruch) in doppeltlogarithmischer Darstellung, 20°C. Ausgezogen: Benzylalkohol in Cyclohexan ○, Dekalin □, Benzol ×, Mesitylen +. Gestrichelt: Diphenylcarbinol in Cyclohexan ●.

Orientierung der sog. molekülfesten Momentkomponente. Die Werte von τ_1 stimmen, besonders wenn man ihre größere Unsicherheit infolge des kleinen Gewichtes G_1 berücksichtigt, mit denen von volumengleichen „starren“ Molekülen wie Chloriden hinreichend gut überein. Das trifft auch für den flachen Ausläufer der Absorptionskurve von n-Dekanol bei m-Wellen zu, der mit der Flexibilität und der Länge der Kette zusammenhängt und wie bei den 1-Halogeniden auch hier mit zwei Debye-Termen angenähert worden ist [22].

Das Gebiet G_2 , τ_2 gehört dann zur Umorientierung der Hydroxylgruppe, schon weil die gefundenen Zeitkonstanten für die Rotation des polaren Moleküls als ganzes viel zu kurz sind. Die besonders kurzen Zeitkonstanten τ_3 führen zu dielektrischen Verlusten bei Sub-mm-Wellen, auch als FIR-Absorption bezeichnet, die jetzt in Cyclohexan durch Meßwerte unmittelbar belegt ist. Auch bei starren polaren Molekülen in verdünnter Lösung beobachtet man eine derartige Zusatzabsorption am kurzwelligen Ausläufer der Debye-Absorption [34], nur ist deren Gewicht G_3 kleiner, vor allem ist die zugehörige Zeitkonstante um etwa eine Zehner-

potenz länger und steigt, anders als hier, mit der Viskosität des Lösungsmittels an. So dürfte das Gebiet G_3 , τ_3 bei Alkoholen auf eine Eigenschaft der OH-Gruppe selbst zurückzuführen sein, und man könnte an stark gedämpfte Drehschwingungen denken.

In den *aliphatischen Lösungsmitteln* beobachten wir die freie unassoziierte OH-Gruppe und erhalten Durchschnittswerte ihres Relaxationszeitspektrums aus den Analysen der 6 diesbezüglichen Meßkurven, die in der ersten Zeile von Tab. 2 aufgeführt sind. Vielleicht deutet sich beim Cyclohexanol eine geringfügige Besonderheit an, indem bereits seine etwas schmalere Absorptionskurven mit dem Maximum bei längeren Wellen liegen (vgl. Abbildung 2). So ergeben sich auch etwas längere Werte für τ_2 , im Mittel 2,5 ps, worin zum Ausdruck kommen könnte, daß die endständige OH-Gruppe, d.h. gebunden in H_2COH , etwas beweglicher ist. Eine sterische Behinderung bei gewissen Konfigurationen des Cyclohexanringes ist im Kalottenmodell zu finden.

Bildet man für alle drei Alkohole aus der Relaxationszeitverteilung in den *aromatischen Lösungsmitteln* ebenfalls den Durchschnittswert, so wird bei sonst etwa unveränderten Daten der Wert für τ_2 nahezu doppelt so groß, s. Tabelle 2. Dies belegt jetzt durch ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial, daß in aromatischen Lösungsmitteln die Eigenbeweglichkeit der OH-Gruppe geringfügig herabgesetzt ist [23]. Man denkt dabei an die elektrostatische Wechselwirkung des Protons mit dem π -Elektronensystem der aromatischen Ringe des Lösungsmittels in einer Art Wasserstoffbrücke, deren Lebensdauer nach den jetzigen Ergebnissen allerdings nur von der Größenordnung 3 ps ist, die also nur geringe Bindungsenergie hat. — Unterschiede zwischen Benzol und Mesitylen dabei übersteigen nicht die Fehlergrenzen von Messung und Analyse.

Auch in *Diphenylcarbinol* ist die Hydroxylgruppe aliphatisch gebunden. Das Molekül entsteht aus Benzylalkohol, indem an das aliphatische C-Atom

	Lösungsmittel	G_2	τ_2 [ps]	G_3	τ_3 [ps]
Alkohole	aliphatisch	$0,52 \pm 0,06$	$1,6 \pm 0,5$	$0,29 \pm 0,07$	$0,1_6$
	aromatisch	$0,55 \pm 0,08$	$3,0 \pm 0,5$	$0,28 \pm 0,07$	$0,1_8$
Phenole	aliphatisch	$0,74 \pm 0,06$	$3,1 \pm 0,3$	0,03	$0,0_5$
	aromatisch	$0,22 \pm 0,03$	$3,2 \pm 0,9$	0,06	0,3

Tabelle 2. Durchschnittswerte für die Relaxation der Hydroxylgruppe, 20°C.

noch eine weitere Phenylgruppe angelagert wird. Aus den Absorptionskurven in Benzol und Tetra-chlorkohlenstoff wurde früher auf eine rotatorische Behinderung der OH-Gruppe geschlossen [24], im selben Ausmaß wie in Triphenylcarbinol. Um den Einfluß von H-Brücken auszuschalten, erschien es zweckmäßig, dieses Molekül auch mit Cyclohexan und Dekalin als Lösungsmittel im Rahmen dieser Meßreihe zu untersuchen.

Sein Absorptionsmaximum liegt bei längeren Wellen als das von Benzylalkohol, in Cyclohexan bei 8 gegenüber 1,4 mm Wellenlänge (s. Abb. 1), in Dekalin bei 18 gegenüber 2 mm. Die aus den Absorptionsdaten abgeleiteten Relaxationszeit-Spektren sind in Tab. 1a aufgenommen worden, sie haben etwa die gleiche Gewichtsverteilung wie die der anderen Moleküle mit aliphatischer OH-Gruppe. Nur die Relaxationszeit τ_2 ist auch in den aliphatischen Lösungsmitteln länger, was in Dekalin besonders deutlich ist. Die sich darin bestätigende, innermolekulare Behinderung der OH-Gruppe bei der Orientierung könnte, wie schon ausgeführt [24], durch sterische Behinderung und durch vermehrte Hyperkonjugation verursacht werden. Die neuen Ergebnisse zeigen einen Anstieg von τ_2 mit der Viskosität des Lösungsmittels und unterstreichen damit die Bedeutung der sterischen Behinderung durch einen Benzolring. Wie nämlich dazu am Kalottenmodell zu verfolgen ist, muß sich der Ring zunächst um die CC-Bindung drehen, damit der Hydroxylgruppe in vielen Konfigurationen des Moleküls die Orientierung freigegeben wird. Insgesamt ist dann für τ_2 die Zeitkonstante der Ringdrehung bestimmend, die von Platzwechselprozessen in der Umgebung abhängt, d.h. mit der Viskosität ansteigt.

2.2. OH-Gruppe in aromatischer Bindung

Den Erfahrungen in aliphatischer Bindung entsprechend, erwarten wir das Auftreten der freien aromatischen Hydroxylgruppe auch in Cyclohexan als Lösungsmittel*. Die gemessenen Absorptionskurven von Phenol und einem Derivat werden in Abb. 2 mit der von Cyclohexanol als aliphatischem Ring verglichen. Die Maxima von beiden liegen bei

* In Dekalin ergeben sich, vermutlich durch geringfügige Verunreinigungen, die mit den Phenolen reagieren, zusätzliche Absorptionsbeiträge bei dm- und m-Wellen. Sie machen es fraglich, ob die freie Hydroxylgruppe hier zu beobachten ist.

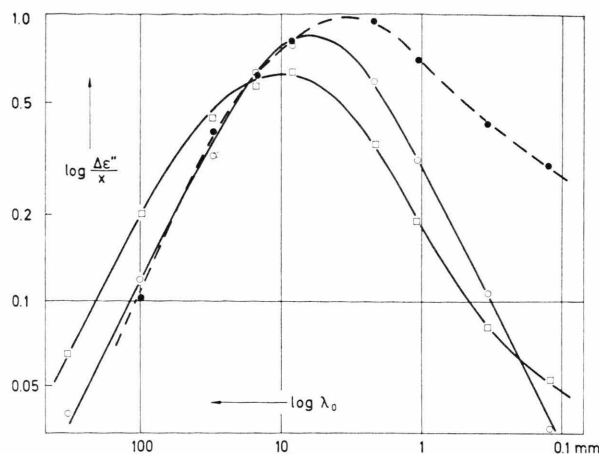


Abb. 2. Absorptionskurven (vgl. Unterschrift Abb. 1) in Cyclohexan 20°C. Ausgezogen: Phenol ○, 2,4,6-Trimethylphenol □. Gestrichelt: Cyclohexanol ●.

längeren Wellen, obwohl das Phenol-Molekül ein kleineres Volumen hat als Cyclohexanol. Das deutet bereits auf eine etwas geringere rotatorische Beweglichkeit der OH-Gruppe am aromatischen Ring hin.

Die Verteilung der Relaxationszeiten wurde, wie besprochen, aus den Absorptionskurven abgeleitet (Tabelle 3). Ihre Anteile G_2 und G_3 sind wieder der innermolekularen Orientierung der OH-Gruppe zuzuordnen; zum Vergleich mit der freien OH-Gruppe in aliphatischer Bindung sind die Mittelwerte in Tab. 2 aufgenommen worden. Dabei ergeben sich über die geringere Gruppenbeweglichkeit in aromatischer Bindung folgende speziellere Aussagen: Einmal ist τ_2 etwas länger als in aliphatischer Bindung, und zum anderen fehlt der FIR-Anteil fast ganz. Man erkennt letzteres auch schon an dem viel steileren Abfall der Absorptionskurven von Abb. 2 bei Sub-mm-Wellen. Wenn man den Mittelwert von τ_2 bildet, läßt man mesomere oder sterische Wechselwirkungen der Hydroxylgruppe mit den substituierten Methylgruppen außer acht. Sie liegen aber, wie die Analysedaten von Tab. 3 zeigen, innerhalb der Unsicherheit dieser Auswertung. Deutlicher dagegen ist der Anstieg von τ_1 mit der Zahl der Methylgruppen, weil die Moleküle dadurch für die Rotation als ganzes sperriger werden [25].

In aromatischen Lösungsmitteln verschieben sich die Absorptionskurven weiter nach längeren Wellen, wie Abb. 3 es in Mesitylen zeigt, dessen Viskosität noch etwas niedriger ist als die von Cyclohexan in Abbildung 2. Die Analyse liefert aber darüber

Tabelle 3. Moleküle mit aromatischer OH-Gruppe. Verteilung der Relaxationszeiten nach Gl. (1), 20°C. Bezeichnungen s. Unterschrift Tabelle 1a.

Lösungsmittel	$(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2)/x$	S/x	G_1	τ_1 ps	G_2	τ_2 ps	p_2	G_3	τ_3 ps
Phenol									
Cyclohexan	2,12	1,80	0,18	7,5	0,82	2,7	—	—	—
Benzol	2,91	2,86	0,73	12,7	0,22	4,5	—	0,05	0,3
Mesitylen	1,86	1,82	0,65	18,7	0,29	4,4	—	0,06	0,3
p-Kresol									
Cyclohexan	2,33	2,11	0,24	15,0	0,72	3,1	—	0,04	0,03
Benzol	3,30	2,90	0,73	11,8	0,20	2,2	—	0,07	0,4
Mesitylen	2,00	—	0,71	15,9	0,18	2,3	1,1	0,11	0,1
2,4,6-Trimethylphenol									
Cyclohexan	1,84	1,63	0,29	16,0	0,67	3,6	1,8	0,04	0,06
Mesitylen	1,51	1,28	0,77	11,1	0,23	2,8	—	—	—

hinaus Relaxationszeitspektren (Tab. 3), die von denen im aliphatischen Cyclohexan in der Gewichtsverteilung stärker abweichen. Der Relaxationsbeitrag mit τ_2 ist zwar erhalten geblieben, aber mit einem erheblich verminderten Gewicht G_2 ; die Durchschnittswerte findet man in Tabelle 2. Dafür fällt das Gewicht G_1 entsprechend größer aus. Zu folgern ist daraus, daß die H-Brücke zum π -Elektronensystem der Lösungsmittelmoleküle stärker, also längerlebig ist als die von der aliphatischen OH-Gruppe. Bei der Ableitung der Relaxationszeitspektrums läßt sich der Beitrag von molekülfester Momentkomponente, in Cyclohexan-Lösung allein mit G_1 , τ_1 bezeichnet, von dem des OH-Momentes mit H-Brücke überhaupt nicht trennen, was daran liegen mag, daß die Zeitkonstanten von beiden vergleichbar sind. Der Mittelwert von τ_1 ist in Mesitylen mit 15,2 ps geringfügig höher als 11,2 ps in Benzol.

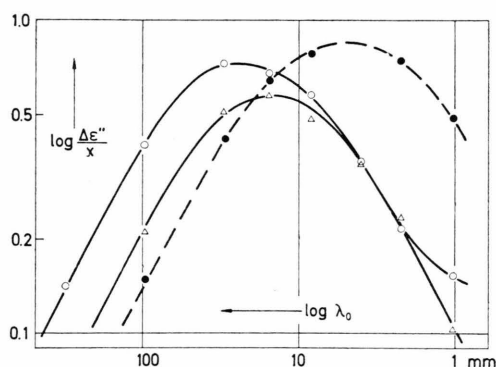


Abb. 3. Absorptionskurven (vgl. Unterschrift Abb. 1) in Mesitylen 20°C. Ausgezogen: Phenol ○, 2,4,6-Trimethylphenol △. Gestrichelt: Cyclohexanol ●.

Das verbleibende Gebiet G_2 , τ_2 wäre danach nur solchen OH-Gruppen zuzuordnen, die zur Umorientierung keine H-Brücke auflösen müssen, im Mittel etwa einem Drittel der vorhandenen. Die Frage stellt sich, ob bei den aliphatisch gebundenen OH-Gruppen in aromatischen Lösungsmitteln nicht auch derartige freie Gruppen vorhanden sind. Aber dort läßt sich deren Anteil im Relaxationszeitspektrum von dem der schwach assoziierten nicht trennen, weil beide Zeitkonstanten sich nur geringfügig unterscheiden, ebenso wenig wie man bei den aromatisch gebundenen OH-Gruppen das Gebiet G_1 , τ_1 zerlegen kann.

Naheliegender ist es, die Untersuchungen auf *Naphthole* auszudehnen [26]. Deren größeres Volumen läßt eine längere Relaxationszeit der molekülfesten Momentkomponente erwarten, so daß sich ihr Beitrag in der Absorptionskurve eventuell von dem der assoziierten OH-Gruppe wird abtrennen lassen. Leider sind sie ohne weitere substituierte Gruppen aber in Cyclohexan überhaupt nicht und in Benzol nur sehr schwer löslich. So ist es unmöglich, auf diese Weise die Beweglichkeit der freien OH-Gruppe direkt zu untersuchen, um mögliche Abweichungen von der in Phenolen zu finden bzw. ausschließen zu können. Außerdem entstehen durch geringe Löslichkeit in Benzol größere Meßunsicherheiten, weshalb die Einzeldaten von angepaßten Relaxationszeitverteilungen für detailliertere Schlußfolgerungen nicht zuverlässig genug sind.

Die Absorptionskurve von 2-Naphthol in Benzol läßt sich in der Umgebung des Maximums durch eine Fröhlich-Kurve ($\tau = 12,4$ ps; $p = 2,8$) annähern, wogegen die von 1-Naphthol beträchtlich schmaler ist mit $\tau = 14,3$ ps und $p = 1,4$. Diese

Beobachtungen kann man dahingehend interpretieren, daß die molekülfeste Momentkomponente von 2-Naphthol eine etwas längere Relaxationszeit hat als die von 1-Naphthol, ebenso wie bei den entsprechenden Bromiden (25,5 gegen 18,7 ps) [25]. Andererseits müssen in 2-Naphthol wegen der breiteren Absorptionskurve aber auch Orientierungen der OH-Gruppe mit kürzeren Zeitkonstanten möglich sein, die in 1-Naphthol nicht auftreten. Bei letzterem könnte man an eine sterische Behinderung denken. Eine sichere, eindeutige Trennung der Beiträge von molekülfester Momentkomponente und von assoziierter bzw. nichtassoziierter OH-Gruppe ist aber nicht möglich.

2.3. Diphenyläther

Wichtige zusätzliche Einsichten in die Zusammenhänge zwischen Dipolrelaxation und Elektronenverteilung bzw. Mesomerie des Sauerstoffatoms mit Benzolringen sind zu erwarten, wenn man vom Phenol zum Diphenyläther übergeht. Daß sein Dipol sich in sehr kurzen Zeiten umorientiert, ist wohl bekannt [27–29], aber genauere Angaben über die Relaxationszeitverteilung sind erst möglich, wenn Meßdaten bis herab zu etwa 1 mm Vakuumwellenlänge in verdünnter Lösung vorliegen.

Die in 3 Lösungsmitteln neu gemessenen Absorptionskurven von Abb. 4 nehmen ihr Maximum bei eng benachbarten Frequenzen an, und sie sind deutlich breiter als Debye-Kurven. Quantitativ lassen sie sich in erster Näherung durch eine einzige Fröhlich-Kurve beschreiben, s. Tabelle 4. Wenn man die so gewonnenen Parameter mittelt, erhält man als mittlere Relaxationszeit $2,7 \pm 0,2$ ps und als Breite der Verteilung nach Fröhlich $p = 1,8 \pm 0,2$. Beim Äther unterscheiden sich also die Zeitkonstanten der Dipolorientierung in aliphatischem und aromatischem Lösungsmittel nicht. Man darf das als weitere Bestätigung dafür annehmen, daß die Verschiebung der Absorptionskurven von

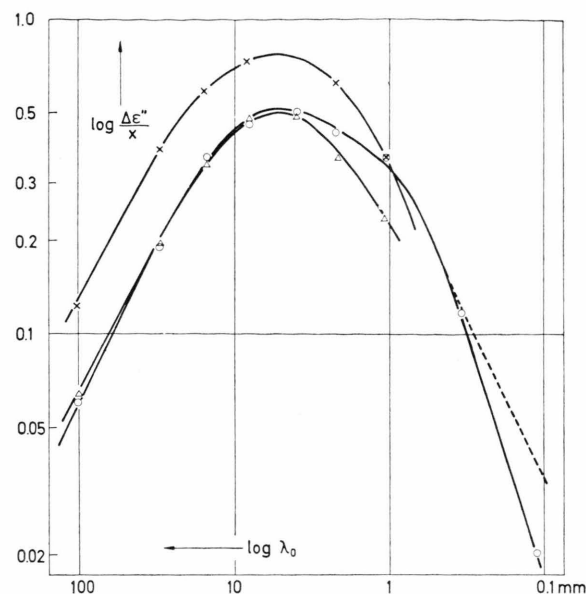


Abb. 4. Absorptionskurven (vgl. Unterschrift Abb. 1) von Diphenyläther 20°C in Cyclohexan \circ , Benzol \times und Mesitylen \triangle . Gestrichelt: Abfall einer Debye-Kurve.

Phenolen nach längeren Wellen, wie sie in Benzol und Mesitylen gegenüber Cyclohexan auftritt, s. Abb. 2 und 3, mit der OH-Gruppe zusammenhängt. Andererseits bemerkt man, daß die mittlere Relaxationszeit mit den Werten für die nicht-assozierte, aromatische OH-Gruppe in allen Lösungsmitteln von Tab. 3 gut übereinstimmt.

Bei der genaueren Analyse der Absorptionskurven stellt sich aber heraus, daß für alle drei die Überlagerung von zwei Debye-Kurven eine deutlich kleinere Standardabweichung von den Meßwerten ergibt. Ihre Parameter findet man auch in Tabelle 4.

In Cyclohexan-Lösung stehen jetzt auch zwei Meßpunkte bei Sub-mm-Wellen zur Verfügung, wonach dort die Absorptionskurve von Diphenyläther deutlich steiler als eine Debye-Kurve verläuft. Der Meßwert bei 0,11 mm Vakuumwellenlänge

Tabelle 4. Diphenyläther, 20°C. Annäherung der Absorptionskurve durch eine Fröhlich-Kurve (I) oder durch zwei Debye-Kurven (II). Bezeichnungen s. Tabelle 1a.

Lösungsmittel	$(\Delta\epsilon_s - \Delta n_D^2)/x$	I			II				
		S/x	τ ps	p	S/x	G_1	τ_1 ps	G_2	τ_2 ps
Cyclohexan	1,29	1,29	2,4	1,8	1,24	0,61	3,7	0,39	0,7
Benzol	1,71	1,80	3,0	2,1	1,77	0,52	5,5	0,48	1,6
Mesitylen	1,12	1,13	2,7	1,6	1,12	0,86	3,2	0,14	0,5

liegt so tief, daß er bei einer Analyse des gesamten Kurvenverlaufs nach Gl. (1) weggelassen werden muß. Dieser „übersteile“ Kurvenverlauf wird durch die Theorie vorausgesetzt [30–32], wenn die Trägheitskräfte bei der Brownschen Bewegung nicht gegenüber den Reibungskräften vernachlässigt werden können. Für ein kugelförmiges starres Dipolmolekül wird dafür als weitere Zeitkonstante τ_T der Quotient aus Trägheitsmoment und Reibungskonstante von Bedeutung, und nach Sack [33] ergibt sich statt der Debye-Beziehung dann unter Berücksichtigung des Trägheitseffektes

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta S}{1 - \gamma} \left[\frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} - \frac{\omega \tau \gamma^2}{1 + (\omega \tau \gamma)^2} \right]. \quad (2)$$

Vorausgesetzt ist bei dieser mit dem ersten Zusatzglied abgebrochenen Entwicklung, daß

$$\gamma^2 = (\tau_T/\tau)^2 \ll 1$$

gilt.

Diese Beziehung haben wir auch bei Diphenyläther versuchsweise einer überschlägigen Diskussion zugrunde gelegt in der Form

$$\frac{\varepsilon''}{x} = \frac{\Delta S}{x(1 - \gamma)} \left[\sum_{i=1}^2 G_i F_i(\omega \tau_i) - \frac{\omega \tau \gamma^2}{1 + (\omega \tau \gamma)^2} \right]. \quad (3)$$

τ wurde aus dem Mittelwert der Relaxationsraten $1/\tau = G_1/\tau_1 + G_2/\tau_2$ genommen mit $\tau = 1,4$ ps. Die am besten angepaßte Kurve führt auf die beiden Relaxationszeiten τ_i mit Gewichten G_i von Tab. 4, und zu ihr gehört der Parameter $\gamma = 0,065$. Das ergibt eine Zeitkonstante $\tau_T = 0,09$ ps. Sie sollte nach dem theoretischen Ansatz mit dem Trägheitsmoment des sich umorientierenden Moleküls ansteigen, bzw. verallgemeinert mit dem der beweglichen Gruppe. Bei Phenol z.B. dürfte τ_T für die OH-Gruppe so kurz sein, daß Trägheitseffekte im uns zugänglichen Frequenzbereich nicht zu beobachten sind, wie auch Abb. 2 ergibt.

Bisher wurde in der Literatur bei Diskussion der möglichen schnellen Orientierungsmechanismen des Dipolmoments von Diphenyläther der Inversion der Vorzug gegeben. Die jetzigen Untersuchungen ergeben aber, daß nicht eine einzige Relaxationszeit dazu gehört. Vorerst muß allerdings die formal durchgeführte Zerlegung in zwei verschiedene molekulare Vorgänge (Tab. 4) noch etwas hypothetisch bleiben. Man könnte an ein Zusammenwirken von Inversion und Drehbewegungen der beiden Benzolringe denken, wobei durch letztere

sowohl eine Momentkomponente umorientiert als auch eine energetisch günstigere Lage für die danach stattfindende Inversion eingestellt wird. Dann müßte man mit etwas verwickelteren Vorgängen rechnen, von deren Relaxationszeitverteilung die Analysen der Absorptionskurven bisher nur zwei charakteristische Parameter, etwa einen Mittelwert und eine Breite liefern.

3. Schlußbemerkungen

Die verringerte rotatorische Beweglichkeit der OH-Gruppe in aromatischer Bindung geht parallel mit der mesomeren Wechselwirkung, bei der sie als Elektronen-Donator für den Ring wirkt und der CO-Bindung in den Grenzstrukturen Doppelbildungscharakter verleiht. Wenn eine äußere Festlegung der Gruppe durch eine Wasserstoffbrücke zu einem aromatischen Lösungsmittelmolekül ausgeschlossen ist, dann ergeben die vorliegenden Meßreihen nur eine Verlängerung der Relaxationszeit gegenüber der bei aliphatischer Einfachbindung auf etwa den doppelten Wert. Andererseits werden die Bindungsenergie und damit die Lebensdauer der H-Brücken zu Benzol- oder Mesitylenmolekülen gerade durch diesen mesomeren Effekt vergrößert, was bei einer Elektronenverarmung im eigenen Sauerstoffatom elektrostatisch zu erwarten ist. Wird nur Benzol als Lösungsmittel verwendet, so lassen sich diese innere und äußere Rotationsbehinderung der Hydroxylgruppe nicht unterscheiden.

Für die Annahme einer Inversion als wirksamen Orientierungsmechanismus auch der OH-Gruppe in Phenolen, in Analogie zu der von Ammoniak bzw. Diphenyläther, gibt es keine zwingenden Anzeichen. Ebenso wenig wie das Wassermolekül invertieren kann, ist das bei Phenylmethyläther (Anisol) der Fall. Für diese Verbindung ergibt sich in Benzol und Mesitylen eine Relaxationszeit τ_2 der Gruppe von etwa 6,5 ps bei 20 °C [16]. Sie kann gegenüber der von Phenol in aliphatischen Lösungsmitteln nicht durch Assoziation erhöht sein, weil Anisol keine H-Brücke bildet; vielmehr macht sich die Gruppengröße bei der Rotation in der Zeitkonstanten bemerkbar. Falls ein Inversionsprozeß vorliegen würde, sollte die Relaxationszeit sich kaum gegenüber 2,7 ps von Phenol ändern, wie es z.B. bei Dimethylanilin gegenüber Anilin der Fall ist [16].

Die Inversion dürfte nur bei Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit 2 Benzolringen möglich sein [11]. Die gestreckte Form des Moleküls mit zwei sp-Hybriden ist dann energetisch weniger ungünstig, wenn zwei Elektronenpaare p_y^2 , p_z^2 des Sauerstoffs mit dem π -Elektronensystem von zwei Benzolringen, deren Ringebenen senkrecht zueinander stehen, in mesomere Wechselwirkung treten können. Von deren Winkeleinstellung hängen

also die Elektronenverteilung und damit auch die Lage des Dipolmoments im Molekül ab, was zu einem verwickelteren Gesamtprozeß bei der Momentorientierung führt mit mehr als einer Relaxationszeit.

Der Aufbau der Meßapparaturen mit Mikrowellen und Molekularlaser wurde durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, wofür auch hier besonders gedankt sei.

- [1] S. Mizushima, Physik. Z. **28**, 418 (1927).
- [2] E. Fischer, Physik. Z. **40**, 645 (1939).
- [3] P. Girard u. P. Abadie, Trans. Faraday Soc. **42A** 40 u. 143 (1946).
- [4] D. W. Davidson u. R. H. Cole, J. Chem. Phys. **19**, 1494 (1951).
- [5] C. Brot, M. Magat u. L. Reinisch, Kolloid-Z. **134**, 109 (1953).
- [6] G. Klages u. D. Roth, Z. Naturforsch. **14a**, 628 (1959).
- [7] C. Brot, Ann. Phys. (Paris) **13**, 714 (1957).
- [8] S. K. Garg u. C. P. Smyth, J. Chem. Phys. **69**, 1295 (1965).
- [9] E. Fischer, Z. Naturforsch. **4a**, 707 (1949).
- [10] F. F. Hanna u. G. Klages, Z. Elektroch. **65**, 620 (1961).
- [11] P. Knobloch, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **69**, 296 (1965).
- [12] G. P. Johari u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6215 (1969).
- [13] A. Budó, Physik. Z. **39**, 706 (1938).
- [14] R. H. Cole, J. Chem. Phys. **42**, 637 (1965).
- [15] N. E. Hill, Proc. Phys. Soc. **82**, 723 (1963) und Chem. Phys. Lett. **2**, 5 (1968).
- [16] J. K. Eloranta, Z. Naturforsch. **27a**, 1652 (1972) und **28a**, 82 (1973).
- [17] N. E. Vanderborgh, N. R. Armstrong u. W. D. Spall, J. phys. Chem. **74**, 2, 1734 (1970).
- [18] K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23a**, 1728 (1968).
- [19] H. Kilp, Z. angew. Phys. **30**, 288 (1970).
- [20] H. Kilp, J. Phys. E: Sci. Instrum. **10**, 985 (1977).
- [21] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford University Press (1958).
- [22] G. Klages u. M. Straßmann, Z. Naturforsch. **30a**, 1403 (1975).
- [23] G. Klages u. N. Roth, Z. Naturforsch. **23a**, 171 (1968).
- [24] F. F. Hanna, A. M. Bishai, M. Straßmann u. W. Noerpel, Z. Naturforsch. **20a**, 440 (1974).
- [25] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **25a**, 1143 (1970).
- [26] F. K. Fong u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 548 u. 1565 (1963); J. Chem. Phys. **67**, 226 (1963).
- [27] G. Klages, F. Hufnagel u. H. Kramer, Arch. Sci., Genf **12**, 14 (1959) fasc. spéc.
- [28] F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **15a**, 723 (1960).
- [29] W. Maier, Arch. Sci., Genf **12**, 20 (1959) fasc. spéc.
- [30] Y. Rocard, J. Phys. Radium **4**, 247 (1933).
- [31] J. G. Powles, Trans. Faraday Soc. **44**, 802 (1948).
- [32] E. P. Gross, J. Chem. Phys. **23**, 1415 (1955).
- [33] R. A. Sack, Proc. Phys. Soc. London **B70**, 402 (1957).
- [34] H. Kilp, G. Klages u. W. Noerpel, In: J. Lascombe (ed.), Molecular Motions in Liquids, 123 (1974); W. Noerpel, Z. Naturforsch. **31a**, 1543 (1976).