

# Molekülinterne Dipolorientierung und dielektrische Absorption in verdünnter Lösung bei Mikro- und Submillimeterwellen.

## II. Sekundäre und tertiäre Amine

G. Klages und E. Wieczorek

Institut für Physik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **37a**, 113–124 (1982); eingegangen am 20. Januar 1982

*Intramolecular Dipole Reorientation and Dielectric Loss of Microwaves and Submillimeterwaves in Diluted Solution II. Secondary and Tertiary Amines*

Supplementary to a preceding investigation on primary amines, the dielectric loss increments of three aromatic dimethylamino compounds, diphenylamine, N-methyldiphenylamine and triphenylamine, and of dicyclohexylamine have been measured in very diluted solutions at 20 °C. The loss data resulting from 0.1 up to 250 cm<sup>-1</sup> are now covering the complete absorption region due to reorientation of the permanent molecular dipole, especially that part based on inversion. To resolve this part, the absorption curves are analysed in terms of three areas using the same method as done for primary amines. By this the dipole components assigned to the special reorientation processes may be discerned and discussed. So the dipole component of the dimethylamino group which reorients by intramolecular motion is smaller than that of the amino group. The occurrence of an inversion process is demonstrated, but the molecular dipole component governing it also may reorient more slowly as the result of a hindered inversion. The additional reorientation of a mesomeric moment by twisting of the phenyl groups is suggested in triphenylamine and in the diphenyl compounds. The aliphatic dicyclohexylamine only shows a Poley absorption area, increased perhaps by intramolecular libration.

In einer vorangehenden Untersuchung wurde bei primären Aminen die Absorption von Submillimeterwellen in verdünnter Lösung gemessen [1], womit die Orientierungsvorgänge der NH<sub>2</sub>-Gruppe in aromatischer und aliphatischer Bindung studiert werden konnten. Im letztgenannten Falle ist danach die Rotation des ganzen Moleküls für die Umorientierung der molekülfesten Momentkomponente bestimmend, die parallel zur Drehachse der Gruppe liegt. Außerdem zeigt sich eine schnellere, molekülinterne, rotatorische Orientierung der dazu senkrechten Momentkomponente, deren Korrelationszeiten in den drei verwendeten Lösungsmitteln n-Heptan, Cyclohexan und Dekalin 1,7 bis 3,3 ps betragen. Bei noch größeren Wellenzahlen verursachen Librationsbewegungen des permanenten Dipols eine Poley-Absorption [2], die bereits von den ersten Molekülresonanzen überdeckt wird und stärker als die von starren Molekülen ähnlichen Volumens ist [3]. — In Anilin und seinen Derivaten dagegen wird die Inversion der Gruppe als sehr breite Linie mit dem Maximum bei 55 bis 70 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Es gibt aber noch ein weiteres Absorptionsgebiet etwa gleicher Stärke, das auch zur

Orientierung der innerhalb des Moleküls beweglichen Momentkomponente gehört, aber bei Wellenzahlen liegt, die um eine Dekade kleiner sind. Es wird daher solchen polaren Molekülen in der gemessenen Probe zugeschrieben, bei denen die Inversion kurzzeitig behindert ist. Das Absorptionsgebiet der molekülfesten Momentkomponente liegt bei noch längeren Wellen.

Früher wurden parallel zu Anilin meist auch Diphenylamin und Triphenylamin [4–11] untersucht. Dabei erhielt man allgemein wichtige Hinweise für ein molekülinternes Umklappen des Dipolmoments von Aminen, denn bei ihnen fand man ebenfalls, daß sich eine Momentkomponente sehr schnell umorientiert. Ihre Größe und die zugehörige Zeitkonstante waren aber bisher nur durch Extrapolation zu ermitteln. Es bietet sich daher an, auch bei diesen und anderen sekundären und tertiären Aminen die Absorption von Submillimeterwellen zu messen, um die Kenntnisse über alle Orientierungsvorgänge ihrer permanenten Dipole und deren charakteristische Parameter zu vervollständigen.

### 1. Auswertung der Meßdaten

Es werden die gleichen Apparaturen für Mikrowellen und das ferne Infrarotgebiet (FIR) wie

Reprint requests to Prof. Dr. G. Klages, Postfach 3980, D-65 Mainz.

0340-4811 / 82 / 0200-0113 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

früher verwendet, auch dieselben aliphatischen Lösungsmittel. Über das allgemeine Vorgehen bei der Auswertung der Meßdaten und die dabei zu beachtenden Gesichtspunkte wurde ebenfalls bereits ausführlich in der vorangehenden Arbeit berichtet [1].

Die Meßkurven  $\Delta\epsilon''(\bar{\nu})/x$  zerlegen wir wieder unter Abtrennung der Molekülresonanzen im FIR in drei Absorptionsgebiete, mit denen die Orientierungsprozesse des molekularen Dipols beschrieben werden, im folgenden *Dipolabsorption* genannt. Dazu dient im allgemeinsten Fall, der hier der Übersichtlichkeit wegen zusammengestellt sei, die Beziehung:

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = S_A \left[ G_1 F_a(\tau_1, p_1) + G_2 \frac{\omega \tau_2}{1 + (\omega \tau_2)^2} + G_3 F_b(\tau_D, \tau_J, \tau_M) \right] \quad (1)$$

mit dem Molenbruch  $x$  der Dipolmoleküle und  $G_1 + G_2 + G_3 = 1$ .  $S_A$  ist die Dispersionsstufe der Dipolorientierung. Dabei gehört zu

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

eine kontinuierliche Verteilung der Relaxationszeiten nach Fröhlich [12], die in logarithmischem Zeitmaßstab ein Rechteck mit den Grenzen  $\tau_1'$  und  $\tau_2''$  bildet.  $p_1 = \ln \tau_1'/\tau_1''$  ist ein Maß für die Breite der Verteilung, und  $\tau_1 = \sqrt{\tau_1' \tau_1''}$  ist die mittlere Relaxationszeit, die mit  $\omega = 1/\tau_1$  aus der Frequenz des Absorptionsmaximums folgt. Für  $p_1 = 0$  geht sie in eine sog. Debye-Kurve mit nur einer Relaxationszeit über, wie sie auch als zweiter Term in Gl. (1) steht. Eine solche Näherung auch für  $F_a(\tau_1)$  reicht praktisch bei allen Molekülen bis auf Dicyclohexylamin aus.

Weiter wird

$$F_b(\tau_D, \tau_J, \tau_M) = \frac{\omega \tau_D}{(1 - \omega^2 \tau_D \tau_J)^2 + \omega^2 (\tau_D + \tau_M [1 - \omega^2 \tau_D \tau_J])^2} \quad (3)$$

mit dem Mori-Formalismus abgeleitet [13], der  $\tau_D$ ,  $\tau_J$  und  $\tau_M$  als Korrelationszeiten von Dipolorientierung, Drehimpuls und Drehmoment des polaren Moleküls in der Lösung ansetzt. Mit  $\tau_M = 0$  aber ist die Beziehung äquivalent mit der für eine Lorentz-Kurve, wenn man Resonanzwellenzahl  $\bar{\nu}_0$

und Dämpfungskonstante  $\Gamma$  der von ihr beschriebenen Schwingung formal einführt über

$$\begin{aligned} 1/\tau_D &= 2\pi c_0 \bar{\nu}_0 / \Gamma, \\ 1/\tau_J &= 2\pi c_0 \bar{\nu}_0 \Gamma; \end{aligned} \quad (4)$$

$c_0$  ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die Lorentz-Kurve eignet sich zur Anpassung an die Meßdaten bei allen untersuchten polaren Molekülen, von Triphenylamin abgesehen, wo die Absorption  $\Delta\epsilon''/x$  mit steigender Wellenzahl  $\bar{\nu}$  zunächst stärker als mit  $\bar{\nu}^{-3}$  abfällt, ehe die Molekülresonanzen sie wieder ansteigen lassen.

Die Dispersionsstufe der Dipolorientierung  $S_A$  ergibt sich aus den Meßkurven von  $\Delta\epsilon''/x$  als angepaßter Parameter, und mit ihm errechnet sich das gesamte molekulare Dipolmoment  $\mu_A$  in der Einheit D nach der Beziehung

$$S_A = 4\pi N_A \frac{M_L}{\rho_L} \frac{(\epsilon_L + 2)(n_D^2 + 2)}{27kT} \mu_A^2 \quad (5)$$

Analoges gilt für die Teilstufen, z.B.  $G_1 S_A$  vom ersten Absorptionsgebiet, und die zugehörigen Momentkomponenten.

## 2. Diskussion der Ergebnisse

### a) NN-Dimethylamino-Verbindungen

Wir beginnen mit der Dimethylamino-Gruppe ( $N(CH_3)_2$ ) am Benzolring [5, 10, 14]. Die beiden Meßkurven in doppelt logarithmischer Darstellung von Abb. 1 zeigen ein Absorptionsmaximum bei niedrigen Wellenzahlen, das im wesentlichen von der Umorientierung der molekülfesten Momentkomponente herrührt. Auf der Kurve von Dimethyl-p-toluidin, dessen Molekül in Position 4 des Benzolringes noch eine Methyl-Gruppe enthält, kann jetzt das früher [15] nur zu vermutende zweite Maximum bei großen Wellenzahlen mit Frequenz und Höhe festgelegt werden. Es deutet sich bei Dimethylanilin nur in einer Schulter der Kurve an, weil das erste Maximum dort bei größeren Wellenzahlen liegt und außerdem erheblich höher ist. Dem kurzwelligen Absorptionsabfall überlagern sich sehr störend mehrere Molekülresonanzen.

In NNN'-Tetramethyl-p-phenylendiamin sind zwei  $N(CH_3)_2$ -Gruppen in p-Stellung am Benzolring substituiert, so daß sich in erster Näherung die Komponenten beider Partialmomente in NC-Rich-

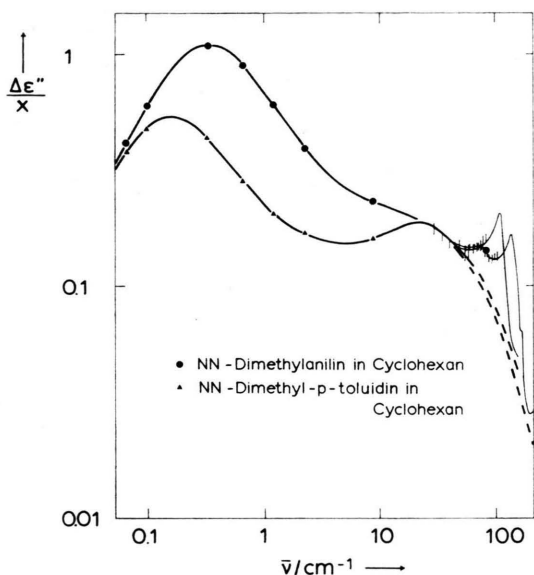


Abb. 1. Dämpfungssinkrement  $\Delta\epsilon''/x$  von NN-Dimethylanilin und NN-Dimethyl-p-toluidin in Cyclohexan, 20 °C.

tung kompensieren. Damit fehlt das Absorptionsgebiet der molekülfesten Momentkomponente, und deshalb treten die zur beweglichen gehörenden deutlicher hervor, vgl. Abbildung 2. Von den benutzten aliphatischen Lösungsmitteln löst nur Dekalin dieses Molekül in Konzentrationen, die Messungen von ausreichender Genauigkeit erlauben; bei p-Phenylendiamin ist das leider nicht möglich.

Gewichte und Korrelationszeiten der drei Absorptionsgebiete als Ergebnis der Anpassung an die Meßkurven findet man, wie für alle anderen in dieser Arbeit untersuchten Amine, in Tabelle 1. Für die Dimethylamino-Gruppe ist auch das Modell von Budó [16] anwendbar, wobei zunächst offen bleiben kann, ob die Gruppe rotiert oder invertiert. Darin ordnen wir, ebenso wie bei der Amino-Gruppe, das erste Absorptionsgebiet der molekülfesten Momentkomponente  $\mu_{\parallel} = \sqrt{G_1} \mu_A$  zu. Entsprechend ist die bewegliche Komponente  $\mu_{\perp} = \sqrt{G_2 + G_3} \mu_A$ , vgl. Tabelle 2. Diese Zuordnung wird noch durch die Meßdaten von Tetramethyl-p-phenylendiamin unmittelbar bestätigt.

Die feste Momentkomponente  $\mu_{\parallel}$  von Dimethyl-p-toluidin ist im Mittel um  $0,4_0$  D kleiner als die von Dimethylanilin, was in guter Übereinstimmung mit dem Toluol-Moment von 0,37 D ist. Die andere Momentkomponente  $\mu_{\perp}$  ergibt sich in Dimethylanilin geringfügig niedriger, was aber kaum außer-

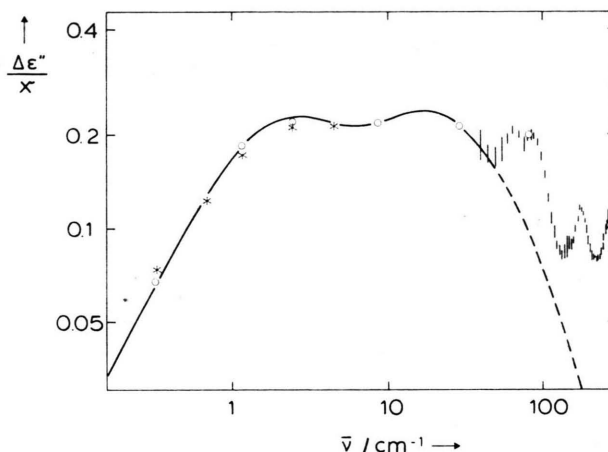


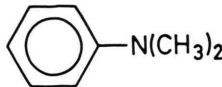
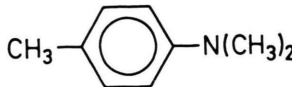
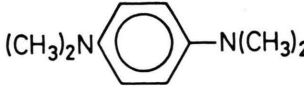

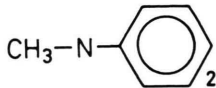
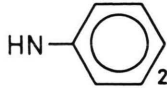
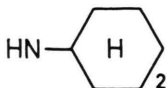
Abb. 2. Dämpfungssinkrement  $\Delta\epsilon''/x$  von NNN'N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin in Dekalin, 20 °C. \* [15], ○ und | diese Arbeit.

halb der Fehlergrenzen liegt. Bei Tetramethyl-p-phenylendiamin ist das ganze Moment innermolekular beweglich, und nach der Zahnschen Regel [17] leitet sich jedes der beiden Partialmomente zu  $\mu_{\perp}/\sqrt{2} = 0,69$  D ab; dieses ist mit dem entsprechenden Wert von Dimethyl-p-toluidin gut verträglich.

Die Moleküle mit Dimethylamino-Gruppe unterscheiden sich von denen mit Amino-Gruppe durch einen höheren Beitrag  $G_1$  der molekülfesten Momentkomponente zur Relaxationszeitverteilung. Der Winkel zwischen dem Molekülmoment und der Bindung der Gruppe an den Ring muß daher kleiner sein. Weil die Partialmomente  $\mu(\text{NC})$  und  $\mu(\text{NH})$  nicht erheblich voneinander abweichen, wie die Diskussion der Momentkomponenten  $\mu_{\parallel}$  und  $\mu_{\perp}$  von Anilin und Cyclohexylamin im Vektormodell ergab [1], ist daraus auch auf einen kleineren Bindungswinkel  $\vartheta$  zu schließen, den die  $\text{NC}_2$ -Ebene der Gruppe mit der NC-Bindung zum Ring bildet.

Zu einer Abschätzung gehen wir vom Partialmoment  $\mu(\text{NC}) = 1,67$  D aus, das sich bei Cyclohexylamin ergab [1]. Weiter ziehen wir das Moment von Trimethylamin  $\mu = 0,63$  D heran [18] und nehmen an, daß in erster Näherung die drei NC-Bindungen darin und in Dimethylanilin die gleiche symmetrische Pyramide bilden. Damit errechnet man:  $\vartheta = 21,4^\circ$ ,  $\mu_{\perp} = 0,62$  D und  $\mu_{\parallel} = 0,08$  D; die zuletzt aufgeführte Komponente hat den positiven Pol im Benzolring. Die Momentkomponente  $\mu_{\perp}$  stimmt mit dem Mittelwert von Dimethylanilin in

Tab. 1. Zerlegung des Absorptionsspektrums der Dipolorientierung in drei Gebiete entsprechend Gleichung (1). Lösungsmittel: H n-Heptan, C Cyclohexan, D Dekalin, 20 °C.

	$G_1$	$\tau_1/\text{ps}$	$G_2$	$\tau_2/\text{ps}$	$G_2$	$\tau_D/\text{ps}$	$\tau_J/\text{ps}$	
NN-Dimethylanilin								
H	0,85 <sub>3</sub>	10,8	0,08 <sub>7</sub>	0,44	0,06 <sub>0</sub>	0,13 <sub>7</sub>	0,028	
C	0,84 <sub>9</sub>	15,3	0,07 <sub>6</sub>	0,54	0,07 <sub>5</sub>	0,17 <sub>8</sub>	0,028	
D	0,83 <sub>0</sub>	30,2	0,08 <sub>4</sub>	1,9 <sub>8</sub>	0,08 <sub>6</sub>	0,17 <sub>4</sub>	0,033	
	0,84 <sub>5</sub>		0,08		0,07 <sub>5</sub>			
NN-Dimethyl-p-toluidin								
H	0,70 <sub>7</sub>	20,8	0,09 <sub>5</sub>	6,7 <sub>1</sub>	0,19 <sub>8</sub>	0,21 <sub>2</sub>	0,031	
C	0,71 <sub>6</sub>	32,9	0,09 <sub>5</sub>	1,8 <sub>2</sub>	0,18 <sub>9</sub>	0,20 <sub>7</sub>	0,038	
D	0,69 <sub>3</sub>	59,6	0,09 <sub>5</sub>	2,3 <sub>0</sub>	0,21 <sub>2</sub>	0,23 <sub>3</sub>	0,029	
	0,70 <sub>5</sub>		0,09 <sub>5</sub>		0,20			
NNN'N'-Tetramethyl-p-phenyldiamin								
D	—	—	0,50 <sub>7</sub>	2,6 <sub>7</sub>	0,49 <sub>3</sub>	0,27 <sub>0</sub>	0,025	
Triphenylamin								
D	—	—	0,33 <sub>2</sub>	10,1	0,66 <sub>8</sub>	0,23 <sub>6</sub> $\tau_M = 0,042 \text{ ps}$	0,082	
N-Methyldiphenylamin								
H	0,50 <sub>0</sub>	9,5 <sub>2</sub>	0,28 <sub>9</sub>	1,6 <sub>7</sub>	0,21 <sub>1</sub>	0,20 <sub>2</sub>	0,056	
C	0,49 <sub>2</sub>	14,4	0,29 <sub>4</sub>	1,5 <sub>4</sub>	0,21 <sub>4</sub>	0,17 <sub>2</sub>	0,046	
D	0,49 <sub>5</sub>	26,4	0,27 <sub>4</sub>	2,5 <sub>4</sub>	0,23 <sub>1</sub>	0,17 <sub>0</sub>	0,045	
	0,49 <sub>5</sub>		0,28 <sub>5</sub>		0,22			
Diphenylamin								
H	0,60 <sub>5</sub>	9,8 <sub>9</sub>	0,10 <sub>3</sub>	1,2 <sub>4</sub>	0,29 <sub>2</sub>	0,19 <sub>0</sub>	0,041	
C	0,60 <sub>1</sub>	14,4	0,10 <sub>1</sub>	1,7 <sub>5</sub>	0,29 <sub>8</sub>	0,21 <sub>2</sub>	0,031	
D	0,61 <sub>1</sub>	19,4	0,10 <sub>8</sub>	1,7 <sub>5</sub>	0,28 <sub>1</sub>	0,19 <sub>7</sub>	0,029	
	0,60 <sub>5</sub>		0,10 <sub>5</sub>		0,29			
Dicyclohexylamin								
H	0,84 <sub>8</sub>	8,1 <sub>0</sub> <sup>[p1]</sup>	0,08 <sub>4</sub>	0,3 <sub>2</sub>	0,06 <sub>8</sub>	0,12 <sub>6</sub>	0,056	
C	0,87 <sub>4</sub>	10,1 <sup>[1,5]</sup>	0,06 <sub>3</sub>	0,5 <sub>0</sub>	0,06 <sub>3</sub>	0,14 <sub>2</sub>	0,025	
D	0,83 <sub>8</sub>	16,3 <sup>[1,4]</sup>	0,08 <sub>4</sub>	1,3 <sub>6</sub>	0,07 <sub>8</sub>	0,12 <sub>9</sub>	0,024	
	0,85		0,08		0,07			

Tab. 2. Dipolmoment  $\mu_A$  und Momentkomponenten  $\mu_{||}$  parallel,  $\mu_{\perp}$  senkrecht zur CN-Bindung. Lösungsmittel s. Abbildung 1.

		$\mu_{  }/\text{D}$	$\mu_{\perp}/\text{D}$	$\mu_A/\text{D}$
Dimethylanilin	H	1,42 <sub>5</sub>	0,59 <sub>2</sub>	1,54 <sub>3</sub>
	C	1,40 <sub>9</sub>	0,59 <sub>4</sub>	1,52 <sub>9</sub>
	D	1,39 <sub>5</sub>	0,63 <sub>1</sub>	1,53 <sub>1</sub>
	Mittel	1,41	0,60	1,53
Dimethyl-p-toluidin	H	1,04 <sub>6</sub>	0,67 <sub>3</sub>	1,24 <sub>4</sub>
	C	0,99 <sub>9</sub>	0,62 <sub>9</sub>	1,18 <sub>1</sub>
	D	1,00 <sub>4</sub>	0,66 <sub>8</sub>	1,20 <sub>6</sub>
	Mittel	1,01	0,66	1,21
Tetramethyl-p-phenyldiamin	D	—	0,97 <sub>6</sub>	0,97 <sub>6</sub>

Tab. 2 aus den Absorptionmessungen gut überein. Dagegen erhalten wir experimentell als Mittel aus den drei Lösungsmitteln  $\mu_{||} = 1,41 \text{ D}$  und mit umgekehrter Polung, wie die diesbezügliche Diskussion bei Dimethyl-p-toluidin ergab. Die Summe beider Beträge führt auf das zusätzliche mesomere Moment  $1,49 \text{ D}$ , das damit von etwa gleicher Größe wäre, wie der Wert  $1,59 \text{ D}$  von Anilin [1].

Um die Unsicherheit dieser Abschätzungen ungefähr abzustecken, gehen wir noch umgekehrt vom gemessenen Moment des Tetramethyl-p-phenyldiamins aus, mit dem sich  $\mu_{\perp} = 0,976/\sqrt{2} = 0,69 \text{ D}$  ableiten läßt. Damit errechnet man  $\vartheta = 23,6^\circ$ ,  $\mu_{||} = 0,10 \text{ D}$  und das Moment von Trimethylamin

		$S_A$	$S_{opt}$	$\Delta S_{FIR}$	$S_A - S^*$	$(S_A - S^*)/S^*$
Dimethylanilin	H	1,73 <sub>3</sub>	1,83 <sub>6</sub>	0,02 <sub>1</sub>	- 0,08 <sub>2</sub>	- 5%
	C	2,43 <sub>8</sub>	2,45 <sub>3</sub>	0,04 <sub>8</sub>	0,03 <sub>3</sub>	+ 1%
	D	1,81 <sub>4</sub>	1,87 <sub>1</sub>	0,02 <sub>7</sub>	- 0,03 <sub>0</sub>	- 2%
Dimethyl-p-toluidin	H	1,12 <sub>6</sub>	1,10 <sub>8</sub>	0,04 <sub>7</sub>	0,06 <sub>5</sub>	+ 6%
	C	1,45 <sub>4</sub>	1,53 <sub>9</sub>	0,05 <sub>1</sub>	- 0,03 <sub>4</sub>	- 2%
	D	1,12 <sub>4</sub>	1,14 <sub>7</sub>	0,04 <sub>5</sub>	0,02 <sub>2</sub>	+ 2%
Tetramethyl-p-phenyldiamin	D	0,73 <sub>7</sub>	0,82 <sub>2</sub>	0,05 <sub>9</sub>	- 0,02 <sub>6</sub>	- 3%
Triphenylamin	D	0,33 <sub>7</sub>	0,28 <sub>9</sub>	0,00 <sub>9</sub>	0,05 <sub>7</sub>	(+ 20%)
Methyl-diphenylamin	H	1,00 <sub>4</sub>	0,96 <sub>9</sub>	0,03 <sub>6</sub>	0,07 <sub>1</sub>	+ 8%
	C	1,59 <sub>0</sub>	1,53 <sub>3</sub>	0,04 <sub>0</sub>	0,09 <sub>7</sub>	+ 6%
	D	1,06 <sub>6</sub>	1,11 <sub>7</sub>	0,03 <sub>8</sub>	- 0,01 <sub>3</sub>	- 1%
Diphenylamin	H	0,61 <sub>8</sub>	0,72 <sub>3</sub>	-	- 0,10 <sub>5</sub>	- 15%
	C	0,88 <sub>0</sub>	1,02 <sub>9</sub>	-	- 0,14 <sub>9</sub>	- 14%
	D	0,59 <sub>9</sub>	0,74 <sub>2</sub>	-	- 0,14 <sub>3</sub>	- 19%
Dicyclohexylamin	H	0,79 <sub>9</sub>	0,87 <sub>6</sub>	0,00 <sub>5</sub>	- 0,07 <sub>2</sub>	- 8%
	C	1,11 <sub>5</sub>	1,12 <sub>6</sub>	0,00 <sub>3</sub>	- 0,00 <sub>8</sub>	- 1%
	D	0,82 <sub>7</sub>	0,82 <sub>6</sub>	0,00 <sub>4</sub>	0,00 <sub>5</sub>	+ 1%

Tab. 3. Vergleich der Dispersionsstufen der Dipolorientierung:  $S_A$  aus Mikrowellenabsorption,  $S_{opt} = \Delta(\epsilon_s - n_D^2)/x$  ( $x$  Molenbruch),  $\Delta S_{FIR}$  aus gemessenen Molekülresonanzen, vgl. Tabelle 5.  
 $S^* = S_{opt} - \Delta S_{FIR}$ .

$\mu = 0,70$  D. Die Verkleinerung des Winkels  $\vartheta$  gegenüber  $42^\circ$  von Anilin dürfte also sichergestellt sein.

Die ganze Dispersionsstufe der Dipolorientierung  $S_A$ , die mit den dielektrischen Verlustmessungen gewonnen worden ist, wird für alle hier untersuchten Moleküle in Tab. 3 mit der optisch bestimmten Stufe  $S_{opt}$  verglichen. Von letzterer kann noch der Beitrag  $\Delta S_{FIR}$  der tiefsten Molekülschwingungen abgezogen werden, was zum Vergleichswert  $S^*$  führt. Für die drei Dimethylaniline ergibt sich Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen von etwa 6%. Darin liegt eine weitere Bestätigung, daß die gesuchte Dispersionsstufe von den Messungen voll erfaßt wird, was auch die Werte für die daraus nach Gl. (5) abgeleiteten Dipolmomente und ihrer Komponenten absichert.

Einen Eindruck, wie sicher bei den Dimethylanilinen die Angaben über das dritte, hochfrequente Absorptionsgebiet der Dipolorientierung sind, vermittelt das Beispiel in Abbildung 3. Darin haben wir, wie früher begründet [1], den Extinktionskoeffizienten  $\alpha(\bar{\nu})$  linear aufgetragen, nachdem die Anteile der beiden anderen Absorptionsgebiete entsprechend den Analysedaten in Tab. 1 von den Meßwerten subtrahiert worden sind. Die Abbildung veranschaulicht die Aufteilung in die ersten beiden Molekülresonanzen und das dritte Gebiet, dessen Höhe danach relativ genau zu bestimmen ist, während die Lage seines Maximums und damit die Resonanzfrequenz ziemlich unsicher bleiben. So müssen auch die zugehörigen Wellenzahlen in Tab. 4 mit größeren Fehlergrenzen angegeben wer-

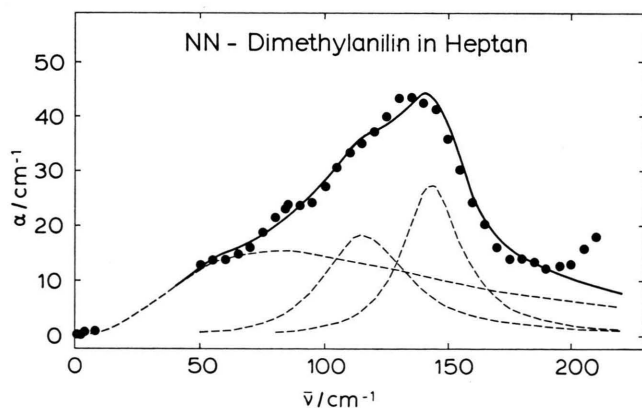


Abb. 3. NN-Dimethylanilin in Heptan 20 °C. Extinktionskoeffizient  $\alpha$  dividiert durch den Molenbruch  $x$ , abgezogen die Beiträge der Absorptionsgebiete  $G_1$ ,  $\tau_1$  und  $G_2$ ,  $\tau_2$  nach Tabelle 1.

Tab. 4. Das dritte (hochfrequente) Absorptionsgebiet der Dipolorientierung. Daten der angepaßten Lorentz-Kurve.

		$\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	$\Gamma$	$S_3$
Dimethylanilin	H	85	2,2	0,10 <sub>4</sub>
	C	75	2,5	0,18 <sub>3</sub>
	D	70	2,3	0,15 <sub>6</sub>
	Mittel	$77 \pm 8$	$2,3 \pm 0,3$	—
Dimethyl-p-toluidin	H	65	2,6	0,22 <sub>3</sub>
	C	60	2,3	0,27 <sub>5</sub>
	D	65	2,8	0,23 <sub>8</sub>
	Mittel	$63 \pm 7$	$2,6 \pm 0,3$	—
Tetramethyl-p-phenylendiamin	D	$65 \pm 8$	$3,3 \pm 0,4$	0,36 <sub>3</sub>
Triphenylamin	D	$38 \pm 5$	$1,7 \pm 0,3$	0,22 <sub>5</sub>
Methyldi-phenylamin	H	50	1,9	0,21 <sub>2</sub>
	C	60	1,9	0,34 <sub>0</sub>
	D	61	1,9	0,24 <sub>6</sub>
	Mittel	$57 \pm 7$	$1,9 \pm 0,1$	—
Diphenylamin	H	60	2,2	0,18 <sub>0</sub>
	C	65	2,6	0,26 <sub>2</sub>
	D	70	2,6	0,16 <sub>8</sub>
	Mittel	$65 \pm 5$	$2,5 \pm 0,3$	—
Dicyclohexyl-amin	H	63	1,5	0,05 <sub>4</sub>
	C	90	2,4	0,07 <sub>0</sub>
	D	95	2,3	0,06 <sub>5</sub>
	Mittel	$83 \pm 17$	$2,1 \pm 0,5$	—

den, und für die drei untersuchten Moleküle mit Dimethylamino-Gruppe gilt  $\bar{\nu}_0 = 70 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ , ohne daß Unterschiede außerhalb der Fehlergrenzen zu erkennen wären.

Zur Beantwortung der Frage, ob hier eine Inversion der Gruppe wie bei Anilin vorliegt, fällt nicht so sehr ins Gewicht, daß zum dritten Absorptionsgebiet eine sehr kurze Korrelationszeit der Dipolorientierung gehört. Wichtiger ist vielmehr, daß sein Gewicht etwa so groß wie das des zweiten Absorptionsgebietes ist, bei Dimethyl-p-toluidin sogar beträchtlich größer. Bei primären aliphatischen Aminen hat gerade das zweite Gebiet das viel größere Gewicht, so daß es hauptsächlich mit der Rotation der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in Verbindung zu bringen ist und das dritte als Poley-Absorption durch Libration von Molekül und Gruppe interpretiert wird [2, 19]. Auf die Moleküle mit Dimethylamino-Gruppe sind diese Überlegungen aber nicht zu übertragen: Einmal ist bei ihnen  $\tau_2$  kürzer als bei den primären Aminen, was nicht für eine Rotation ihrer Gruppe spricht, die größeres Volumen hat. Dann ist  $G_3$  viel zu hoch, vor allem bei Tetramethyl-

Tab. 5. Niedrigste Molekülschwingungen im fernen Infrarot. Mittelwerte aus drei Lösungsmitteln.  $\Delta S_L$  zugehörige Dispersionsstufe,  $S_A$  s. Tabelle 3.

	$\bar{\nu}_0/\text{cm}^{-1}$	$\Gamma$	$\Delta S_L/S_A$
Dimethylanilin	117	$0,5 \pm 0,2$	0,01 <sub>0</sub>
	142	0,1 <sub>9</sub>	0,005
Dimethyl-p-toluidin	89	0,4 <sub>1</sub>	0,01 <sub>3</sub>
	112	0,2 <sub>9</sub>	0,02 <sub>5</sub>
Tetramethyl-p-phenylendiamin	75	0,4 <sub>9</sub>	0,02 <sub>3</sub>
	95	0,4 <sub>4</sub>	0,05 <sub>7</sub>
Triphenylamin	209	0,1 <sub>4</sub>	0,007
	245	0,0 <sub>4</sub>	0,01 <sub>9</sub>
Methyldiphenylamin	85	0,4 <sub>8</sub>	0,01 <sub>3</sub>
	119	0,3 <sub>9</sub>	0,02 <sub>0</sub>
Dicyclohexylamin	175	0,2 <sub>2</sub>	0,005

p-phenylendiamin, so daß das dritte Gebiet nicht allein als Poley-Absorption angesehen werden kann. So dürfte auch die Dimethylamino-Gruppe invertieren, was der kleinere Valenzwinkel  $\vartheta$  ohnehin erleichtert. — Aber im zweiten Absorptionsgebiet macht sich auch noch ein Orientierungsvorgang der Momentkomponente  $\mu_{\perp}$  bemerkbar, der erheblich langsamer abläuft. Für ihn muß, ebenso wie bei der  $\text{NH}_2$ -Gruppe diskutiert [1], die Inversion in irgendeiner Weise stark behindert sein.

Zwei Molekülschwingungen wie in Abb. 3 finden wir bei allen drei Molekülen mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, vgl. Tabelle 5. Sie rücken mit Substitution einer Methyl- und einer weiteren Dimethylamino-Gruppe zu immer kleineren Wellenzahlen, wobei ihr Abstand etwa gleich bleibt. Da sie bei N-Methyldiphenylamin ebenso auftreten, dürften sie zur  $\text{NCH}_3$ -Gruppe gehören.

#### b) Triphenylamin

Von den Aminen mit mehreren aromatischen oder aliphatischen Ringen läßt Triphenylamin wegen seines symmetrischen Aufbaus das einfachste Relaxationsverhalten erwarten. Es ist von den im FIR zu verwendenden Lösungsmitteln leider auch nur in Dekalin und dort in so geringen Konzentrationen löslich, daß die Absorptionsdaten etwas unsicher sind. Die Meßkurve von Abb. 4 bestätigt die früheren Ergebnisse in Mesitylenlösung [15], wonach der Absorptionsverlauf keine einfache Struktur nach Art einer Glockenkurve hat. Jetzt in Dekalin treten zwei Maxima hervor, und der hochfrequente Abfall ist so steil, daß sich das dritte

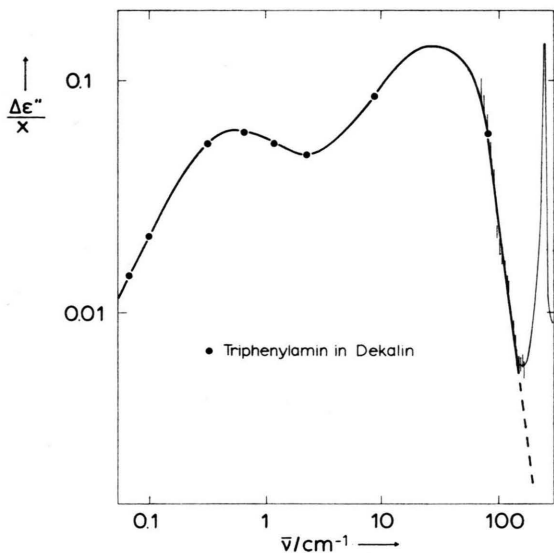


Abb. 4. Dämpfungsinkrement  $\Delta\epsilon''/x$  von Triphenylamin in Dekalin 20 °C.

Absorptionsgebiet nicht mit einer Lorentz-Kurve beschreiben läßt. Vielmehr muß in Gl. (1) für  $\tau_M$  eine endliche Korrelationszeit eingesetzt werden; alle angepaßten Parameter der beiden Absorptionsgebiete findet man in Tabelle 1. Die Korrelationszeit  $\tau_2 = 10,1$  ps gehört nicht zur Orientierung des Moleküls als Ganzes, wie schon die in dieser Arbeit mitgeteilte Relaxationszeit  $\tau_1 = 26,4$  ps für das im Volumen kleinere Methyldiphenylamin zeigt. Auch andere vergleichbare starre Moleküle haben wie Benzophenon mit 38 ps [20] oder 9-Bromphenanthren mit 54 ps [21] in Dekalinlösung deutlich längere Relaxationszeiten.

Praktische Schwierigkeiten bereitet bei Triphenylamin das kleine Dipolmoment, das aus den Absorptionsdaten als  $\mu_A = 0,66$  D bestimmt worden ist. Nach der optischen Methode ergibt sich 0,60 D mit einem Unterschied in den zugehörigen Dispersionsstufen, der wegen des kleinen Absolutwertes prozentual relativ hoch ist, vgl. Tabelle 3. — Man könnte vermuten, daß die Differenz von einer zu groß interpolierten Höhe des  $\Delta\epsilon''/x$ -Maximums in Abb. 4 herrührt. Auch das Maximum des Extinktionskoeffizienten  $\alpha$  liegt bei etwa  $57\text{ cm}^{-1}$  in einem Frequenzbereich, in dem die Meßdaten des Fourier-Spektrometers noch sehr unsicher sind. Aber selbst wenn wir das molekulare Moment nur mit 0,60 D ansetzen und ausschließlich das dritte Absorptionsgebiet mit seinem Gewicht entsprechend

herabsetzen würden, so bliebe es immer noch das stärkste Gebiet, indem sich damit  $G_3$  nur auf 0,600 vermindert.

Resonanzwellenzahl  $\bar{\nu}_0$  und Dämpfungskonstante  $\Gamma$  des zugehörigen Orientierungsvorganges berechnen wir für Tab. 4 der Einheitlichkeit wegen aus  $\tau_D$  und  $\tau_J$  mit den Gleichungen (4). Die gemessene  $\alpha$ -Kurve nimmt aber ihr Maximum bei  $\bar{\nu}_{om} = 57\text{ cm}^{-1}$  an und hat eine Halbwertsbreite von  $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 77\text{ cm}^{-1}$ , dem entspricht  $\Delta\bar{\nu}_{1/2}/\bar{\nu}_{om} = 1,34$ . — Die tiefsten Molekülresonanzen liegen erst oberhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$ , vgl. Tab. 5, so daß sie mit ihren langwelligen Ausläufern das dritte Absorptionsgebiet kaum stören.

Das gesamte molekulare Dipolmoment orientiert sich nicht in einem einheitlichen Prozeß, was schon das Auftreten von zwei Absorptionsmaxima in Abb. 4 unmittelbar erkennen läßt. Andererseits sind die Zeitkonstanten des dritten Gebietes so kurz, daß nur eine Inversion des ganzen Moleküls dafür in Frage kommt. Dabei muß aber eine Komponente des Dipolmomentes seine Richtung beibehalten, und sie kann sich nur mit einer langsameren innermolekularen Bewegung umorientieren. Wenn die Inversion daher längs der Höhe einer symmetrisch anzunehmenden  $\text{NC}_3$ -Pyramide vor sich geht, so muß im Mittel noch eine Momentkomponente senkrecht zu dieser Höhe vorhanden sein. Die dazu notwendige unsymmetrische Ladungsverteilung im Molekül könnte von unterschiedlichen Mesomomenten in den Ringen herrühren, zumal schon aus sterischen Gründen nicht gleichzeitig alle drei in der dafür günstigsten Winkellage sich befinden können. Die stochastische Variation ihrer Einstellungen bei Drehung um die NC-Bindungen verursacht eine ebensolche Schwankung des gesamten mesomeren Momentes nach Größe und Richtung, und das wäre ein möglicher Orientierungsprozeß mit der Korrelationszeit  $\tau_2$ .

In zwei einfachen Modellrechnungen seien spezielle Beispiele für einen derartigen Prozeß quantitativ behandelt. Wir setzen dazu eine symmetrische Pyramide mit Inversion in Richtung ihrer Höhe voraus,  $\mu_2$  von Tab. 6 stehe senkrecht und  $\mu_3$  parallel dazu. Außerdem sollen im ersten Beispiel die Partialmomente für zwei der Ringe den Wert ohne Mesomerie  $\mu(\text{NC}) = 1,67$  D haben, der für Cyclohexylamin früher abgeleitet worden ist [1]. Mit diesen Daten errechnet sich das Partialmoment zum dritten Ring zu 1,29 D, was einem Mesomer-

moment in diesem Modell von nur 0,38 D entspricht gegenüber 1,5<sub>6</sub>D bei Anilin. Zugleich erhält man dabei einen Winkel  $\vartheta = 20^\circ$  zwischen der NC-Bindung eines Ringes und der NC<sub>2</sub>-Ebene der beiden anderen, so daß die Pyramide noch geringfügig flacher als die von Dimethylamin ist. — Nimmt man in einer anderen Modellrechnung an, daß nur ein Ring kein Mesomermoment hat, so ergibt sich  $\vartheta = 21,6^\circ$ , und von den beiden anderen Ringen erhält jeder das gleiche Mesomermoment derart, daß beide vektoriell addiert 0,39 D ergeben, während die Summe ihrer Beträge 0,77 D ausmacht. — Größere Mesomermomente würden einen noch größeren Winkel  $\vartheta$  voraussetzen, der allerdings kaum den von Trimethylamin übersteigen dürfte.

Molekulare Eigenschwingungen beginnen erst weit oberhalb des Absorptionsgebietes der Dipolinversion. Eine sehr starke und scharfe Linie befindet sich bei 245 cm<sup>-1</sup>, auf deren langwelligem Ausläufer eine schwächere als Stufe zu erkennen ist, vgl. Tabelle 5.

### c) Diphenylamin, N-Methyldiphenylamin

Charakteristische Meßkurven für die beiden Amine mit zwei substituierten Phenyl-Gruppen bringt Abbildung 5. In Diphenylamin treten wieder zwei Absorptionsmaxima auf, von denen das bei kleineren Wellenzahlen aber höher als das ent-

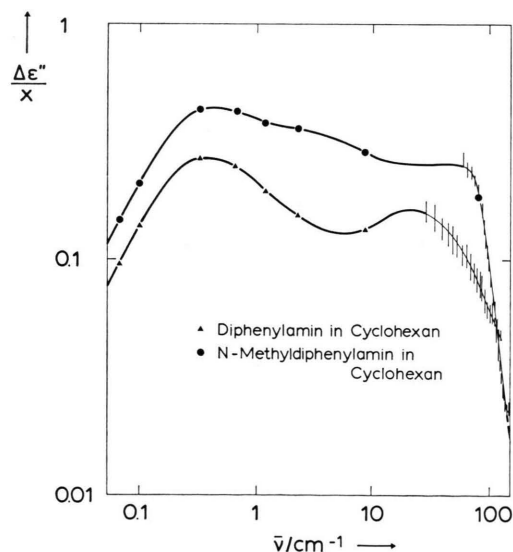


Abb. 5. Dämpfungsincrement  $\Delta\epsilon''/x$  von Diphenylamin und N-Methyldiphenylamin in Cyclohexan 20 °C.

sprechende von Triphenylamin ist, sowohl absolut als auch relativ zum zweiten. Weil es nach größeren Wellenzahlen hin flacher abfällt als auf der anderen Seite, sind zur Beschreibung des Kurvenverlaufs drei Absorptionsgebiete notwendig, von denen das zweite (mittlere) aber das kleinste Gewicht  $G_2$  von nur etwa 0,1 hat, vgl. Tabelle 1. Das erste, langwellige Gebiet mit dem größten Gewicht ist der Orientierung einer molekülfesten Momentkomponente zuzuordnen, da die zugehörige Relaxationszeit etwa der von Benzophenon gleichkommt und mit der Viskosität der Lösung entsprechend ansteigt. Wie bei allen Aminen mit mehreren Ringen ist auch hier das Modell der drehbaren, polaren Molekülgruppe nicht unmittelbar anwendbar. Dasselbe gilt für die Bezeichnungen  $\mu_{||}$  und  $\mu_{\perp}$ , so daß in Tab. 6 die drei Partialmomente, die sich aus den Dispersionsstufen der drei Absorptionsgebiete nach Gl. (5) berechnen, einzeln aufgeführt werden. Das molekulare Gesamtmoment  $\mu_A$  ist ziemlich klein, wenn auch größer als das von Triphenylamin. An ihm liegt es vor allem, daß es etwa 15% sind, um welche die optisch bestimmte Dispersionsstufe  $S_{opt}$  über der aus den Absorptionsmessungen ermittelten  $S_A$  liegt. Hinzu kommt noch, daß ein sehr starkes und breites Absorptionsgebiet von Molekülresonanzen sich oberhalb von 200 cm<sup>-1</sup> im Spektrogramm andeutet, dessen Beitrag als  $\Delta S_{FIR}$  ohne Kenntnis der Halbwertsbreite in die Bilanz von Tab. 3 nicht aufgenommen werden konnte. Auch Eloranta stellt fest, daß „ein großer Teil der gan-

Tab. 6. Momentkomponenten  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  nach (5) aus den Dispersionsstufen der einzelnen Gebiete (Tab. 1) und  $S_A$  (Tabelle 3).  $\mu_A = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2}$ .

		$\mu_1/D$	$\mu_2/D$	$\mu_3/D$	$\mu_A/D$
Triphenylamin	D	—	0,38 <sub>0</sub>	0,53 <sub>9</sub>	0,66 <sub>0</sub>
Methyldiphenylamin	H	0,83 <sub>2</sub>	0,63 <sub>2</sub>	0,54 <sub>0</sub>	1,17 <sub>6</sub>
	C	0,86 <sub>6</sub>	0,67 <sub>0</sub>	0,57 <sub>1</sub>	1,23 <sub>5</sub>
	D	0,82 <sub>6</sub>	0,61 <sub>5</sub>	0,56 <sub>4</sub>	1,17 <sub>4</sub>
	Mittel	0,84	0,64	0,56	1,19 <sub>5</sub>
Diphenylamin	H	0,71 <sub>6</sub>	0,29 <sub>6</sub>	0,49 <sub>8</sub>	0,92 <sub>1</sub>
	C	0,71 <sub>2</sub>	0,29 <sub>2</sub>	0,50 <sub>2</sub>	0,91 <sub>9</sub>
	D	0,68 <sub>8</sub>	0,28 <sub>9</sub>	0,46 <sub>6</sub>	0,88 <sub>0</sub>
	Mittel	0,70 <sub>5</sub>	0,29	0,49	0,91
Dicyclohexylamin	H	0,96 <sub>5</sub>	0,30 <sub>4</sub>	0,27 <sub>3</sub>	1,04 <sub>8</sub>
	C	0,96 <sub>7</sub>	0,26 <sub>0</sub>	0,26 <sub>0</sub>	1,03 <sub>4</sub>
	D	0,94 <sub>7</sub>	0,30 <sub>0</sub>	0,28 <sub>9</sub>	1,03 <sub>4</sub>
	Mittel	0,96	0,29	0,27	1,04

zen Absorption oberhalb des Bereiches seiner Meßfrequenzen liegen sollte“, bei ihm etwa 25% [15]. Die Auffindung des hochfrequenten Maximums (Abb. 5) erlaubt es jetzt, Korrelationszeit und Gewicht für das dritte Gebiet anzugeben, womit ein Teil der fehlenden Absorption gefunden ist. Der andere dürfte aber zu Molekülschwingungen gehören.

Der Absorptionskurve von N-Methyldiphenylamin in Abb. 5 fehlt das ausgeprägte Minimum, und sie ist in ihrem leicht abfallenden Plateau noch breiter als die von Diphenylamin. Die Zerlegung muß daher dem mittleren Absorptionsgebiet ein viel größeres Gewicht geben, vgl. Tabelle 1. Die Parameter für die ersten beiden Gebiete stimmen mit denen von Eloranta relativ gut überein [15], während aus den neuen Meßdaten im FIR eine kürzere Korrelationszeit für das dritte Gebiet resultiert. Letzterem überlagern sich zwei Molekülresonanzen, vgl. Abb. 6 und Tab. 5, ähnlich wie bei Dimethyl-p-toluidin in Abb. 3, die bei Diphenylamin fehlen. Das molekulare Moment  $\mu_A$  ist größer als das von Diphenylamin, und die Werte für die Dispersionsstufen  $S_A$  und  $S^*$  in Tab. 3 weichen weniger voneinander ab.

Dem dritten Absorptionsgebiet ist wegen seines großen Gewichtes und der hohen Wellenzahl für das Maximum des Extinktionskoeffizienten  $\alpha$  eine Inversion zuzuordnen. Für diese Inversionsbewegung wird man der Massenverhältnisse wegen in

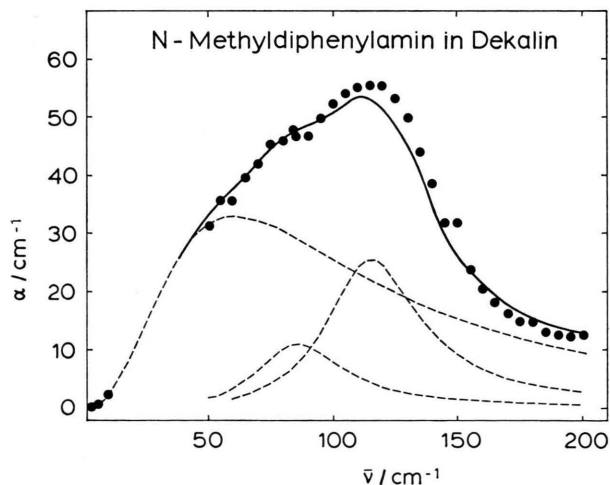


Abb. 6. N-Methyldiphenylamin in Dekalin 20 °C. Extinktionskoeffizient wie in Abbildung 3.

erster Näherung annehmen können, daß sich dabei vornehmlich nur die Methyl-Gruppe bewegt und das  $\text{NC}_2$ -Gerüst mit den beiden Benzolringen etwa ortsfest bleibt. Der Neigungswinkel  $\vartheta$ , den die NC-Bindung zur invertierenden Methylgruppe mit der  $\text{NC}_2$ -Ebene bildet, errechnet sich dann, ebenso wie bei Anilin und Dimethylanilin, aus  $\mu_3 = \mu(\text{NC}) \sin \vartheta$ , und man erhält  $\vartheta = 19,6^\circ$ , wenn wieder  $\mu(\text{NC}) = 1,67 \text{ D}$  eingesetzt wird. Der Winkel stimmt gut mit dem für Triphenylamin in Abschnitt 2b abgeschätzten überein, und auch mit dem für Dimethylanilin in Abschnitt 2a\*.

Da  $\mu_1$  die molekülfeste Momentkomponente ist, steht sie senkrecht zur Inversionsrichtung, liegt also in der  $\text{NC}_2$ -Ebene. Dasselbe gilt für die Komponente  $\mu_2$ , die auch nicht invertiert. Um deren gegenüber  $\tau_1$  beträchtlich kürzere Relaxationszeit  $\tau_2$  verständlich zu machen, wollen wir innerhalb der Ebene  $\mu_1$  parallel und  $\mu_2$  senkrecht zur Winkelhalbierenden CNC annehmen. Man könnte in Ähnlichkeit mit dem bei Triphenylamin für  $\mu_2$  vorgeschlagenen Orientierungsvorgang daran denken, daß auch hier die Ringe unterschiedliche Mesomermomente haben, bedingt durch spezielle Winkelagen bei Drehung um ihre NC-Bindung. Dann fällt das resultierende Partialmoment der beiden NC-Bindungen nicht in die Winkelhalbierende, sondern es gibt noch eine Komponente senkrecht dazu. Diese vermag sich, ähnlich wie schon bei Diphenyläther und Benzophenon [1, 22] diskutiert, durch innermolekulare Drehbewegungen der Ringe zu orientieren, zusätzlich natürlich auch noch, aber sehr viel langsamer, durch Drehung des Moleküls als Ganzes.

Indem wir in einer Modellrechnung wieder eine symmetrische Pyramide für das zentrale  $\text{NC}_3$ -Gerüst des Moleküls annehmen, können wir mit  $\vartheta = 19,6^\circ$  und  $\mu(\text{NC}) = 1,67 \text{ D}$  die Partialmomente in Richtung der beiden NC-Bindungen zu den Benzolringen ausrechnen. Man erhält 1,09 und 0,35 D, was Mesomermomenten von 0,58 bzw. 1,32 D entsprechen würde. Beide sind dem Betrage nach kleiner als bei Anilin mit 1,56 D.

\* Würde man andererseits das dritte und das zweite Absorptionsgebiet unter Addition ihrer Dispersionsstufen mit der Inversion verbinden, so müßte die Momentkomponente senkrecht zur  $\text{NC}_2$ -Ebene 0,85 D betragen. Sie verlangte mit demselben Wert für  $\mu(\text{NC})$  einen Winkel  $\vartheta = 30,6^\circ$ , was aber angesichts des viel kleineren Winkels bei Dimethylanilin wohl auszuschließen ist.

In Diphenylamin dürften in den Grundzügen die gleichen Orientierungsvorgänge des Dipols anzunehmen sein. Nur bestehen quantitative Unterschiede, die schon an den Meßkurven von Abb. 5 abzulesen sind. Einmal ist das molekulare Moment  $\mu_A$  von Diphenylamin kleiner, weil die ganze Kurve tiefer liegt. Außerdem gibt die Kurvenform der molekülfesten Momentkomponente  $\mu_1$  ein größeres Gewicht  $G_1$ , während wegen des auftretenden Kurvenminimums  $G_2$  besonders klein ist. Verglichen mit der N-Methyl-Verbindung muß damit  $\vartheta$  etwas größer und der Unterschied in den beiden mesomeren Momenten kleiner sein.

Der errechnete Neigungswinkel der NH-Bindung gegen die  $NC_2$ -Ebene liegt zwischen  $21^\circ$  und  $22^\circ$  und hängt davon ab, welches Partialmoment  $\mu(NH)$  man annimmt: den aus Anilin für eine symmetrische Pyramide erhaltenen Wert von 1,37 D [1] oder 1,30 D aus Ammoniak. Für eine auch hier vorausgesetzte symmetrische Pyramide  $NHC_2$  führt das zu mesomeren Momenten um 1,0 D für den einen und 1,3 D für den anderen Ring. Bei größerem angenommenen Winkel CNC, also unsymmetrischer Pyramide, gehen sie nur unwesentlich auf etwa 0,9 und 1,2 D zurück.

#### d) Dicyclohexylamin

Ein mit den bisher besprochenen vergleichbares, aliphatisches sekundäres Amin ist Dicyclohexylamin, von dem Abb. 7 eine der gemessenen Absorptionskurven zeigt. Sie hat die Gestalt einer breiten Glockenkurve mit flacherem Abfall und tief liegender Schulter auf der Kurzwellenseite. Der Vergleich mit den Meßergebnissen an Diphenylamin in Abb. 5 unterstreicht noch einmal, daß die innermolekulare Dipolorientierung dort einen beträchtlich größeren Anteil an der gesamten Dispersionsstufe ausmacht, was also mit den aromatischen Ringen und der von ihnen ermöglichten Mesomerie zusammenhängen muß.

Die Mikrowellenabsorption von Dicyclohexylamin läßt sich, wie schon erwähnt, besser durch eine kontinuierliche Relaxationszeit-Verteilung beschreiben, weil die Kurvenform ziemlich breit und nicht besonders unsymmetrisch ist. Der Fröhlich-Parameter  $p_1$  für die Breite der Verteilung wird nach (1) an die Meßkurve angepaßt. Die Relaxationszeiten  $\tau_1$  von Tab. 1 sind demnach nur Mittelwerte, weshalb sie auch etwas kürzer als die von

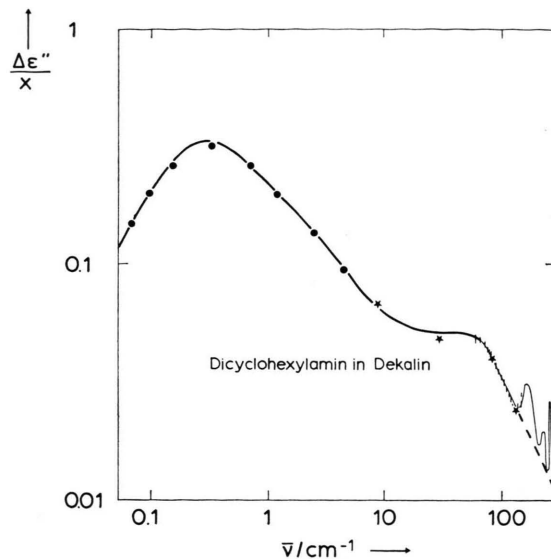


Abb. 7. Dämpfungsincrement  $\Delta\epsilon''/x$  von Dicyclohexylamin in Dekalin  $20^\circ\text{C}$ .

Diphenylamin sein dürften. Zur Begründung für die Verteilung könnte man anführen, daß die NC-Bindung prinzipiell an zwei Stellen des Cyclohexanringes — polar und äquatorial — angreifen kann, weshalb das Molekül in drei verschiedenen Strukturen vorliegen dürfte. Diese haben unterschiedliche geometrische Abmessungen und damit auch verschiedene Debye-Relaxationszeiten, wofür als erste Näherung insgesamt die verwendete Verteilung brauchbar sein dürfte.

Im ganzen gehören nur 15% der Dispersionsstufe  $S_A$  nicht zur Orientierung des ganzen Moleküls, vgl. Tab. 1, was frühere Beobachtungen bestätigt [15]. Das ist zwar mehr als bei starren Molekülen ähnlicher Größe [3], aber bei einer möglichen Inversion würde man aus Anordnung und Größe der Partialmomente einen Wert von etwa 60% erwarten. Das Molekül ist allerdings wegen der Drehmöglichkeiten um die NC-Bindungen auch nicht völlig starr. Durch geeignete gleichzeitige Drehungen der beiden Cyclohexylringe kann sich das N-Atom bewegen, und damit könnte das NH-Bindungsmoment seine Winkellage ändern, wodurch es sich teilweise umorientiert. Eine derartige innere Orientierung des Dipols würde zu der durch Libration des ganzen Moleküls hinzukommen. Die Aufteilung in zwei Gebiete mag hier allerdings nur formale Bedeutung haben, wie es bei großen starren Dipolmolekülen auch vermutet wird [3].

Es kommt hinzu, daß vom dritten Gebiet der Dipolabsorption nur das Gewicht mit befriedigender Genauigkeit und übereinstimmend für die drei Lösungsmittel aus den Meßdaten folgt, s. Tabelle 4. Dagegen ergeben sich für Halbwertsbreite und Resonanzlage erhebliche Unterschiede und Unsicherheiten. — Die tiefste Molekülresonanz liegt gut getrennt erst bei  $175\text{ cm}^{-1}$  und hat eine sehr viel kleinere Dispersionsstufe.

### 3. Schlußbemerkung

Der unterschiedliche Verlauf der Absorptionskurven von Diphenylamin und Dicyclohexylamin veranschaulicht deutlich, daß die mesomere Wechselwirkung des nichtbindenden Elektronenpaares am Stickstoff-Atom mit dem  $\pi$ -Elektronensystem von mindestens einem Phenylring die Voraussetzung für einen Inversionsprozeß in den untersuchten Aminen bildet. In allen diesen Fällen konnte durch die hier mitgeteilten Ergebnisse von Absorptionsmessungen bei Submillimeterwellen das zugehörige  $\Delta\epsilon''(\bar{\nu})/x$ -Maximum unmittelbar oder, wenn es sich im hochfrequenten Kurvenabfall nur als Schulter bemerkbar macht, durch entsprechende Analyse festgelegt werden. Damit ist das Absorptionsband, das von der Orientierung des permanenten molekularen Dipols der Amine herrührt, auch nach kurzen Wellen hin vollständig zu überblicken. Aus dem Frequenzverlauf des dielektrischen Dämpfungsinkrements gelingt es vor allem, einzelne Absorptionsgebiete, ihre Dispersionsstufen und die an ihnen beteiligten Momentkomponenten zu bestimmen. Dazu sind bei Molekülen mit nur einem Benzolring und der Dimethylamino-Gruppe die Ergebnisse an p-substituierten Derivaten hilfreich. Bei Aminen mit mehr als einem Phenylring ermöglichen es die gefundenen sehr kurzen Zeitkonstanten erst in Verbindung mit den zugehörigen größeren Dispersionsstufen, auf einen Inversionsprozeß im Molekül zu schließen. Eine weitere Ab-

sicherung bringt die Möglichkeit, mit den daraus berechneten Momentkomponenten Aussagen über die Winkel im  $\text{NC}_3$ -Gerüst der Moleküle und die mesomeren Momente zu machen, die qualitativ den Erwartungen aus unserer Kenntnis der Molekülstruktur entsprechen.

Die im Rahmen dieser Diskussion vorgeschlagene Interpretation der Prozesse im einzelnen kann naturgemäß die Vorgänge nur in groben Zügen wiedergeben. Die Einzelangaben über kurze Zeitkonstanten oder mittlere Schwingungsdauern sind hier grundsätzlich nicht besonders spezifisch, weil die Stoßzeit der Moleküle in der Lösung von der gleichen Größenordnung ist. Sterische Einwirkungen der benachbarten Lösungsmittelmoleküle dürften zu einem Zeitpunkt für die einzelnen Dipolmoleküle in der Probe sehr unterschiedlich sein und sich nur so langsam ändern, daß sie sich nicht wie bei langsameren Relaxationsprozessen in ihrer Wirkung mitteln. Das führt auch bei Resonanzcharakter der jeweiligen molekularen Prozesse zu einem strukturarmen, weiten Absorptionsband, dessen Darstellung durch eine sehr breite oder mehrere überlagerte Lorentz-Kurven immer ein Versuch bleiben wird.

Bei Submillimeterwellen sind wir in einem Übergangsgebiet, in dem gerade die Störungen von außen, also mehr kollektive Eigenschaften der Flüssigkeit maßgebend sind, so daß die Betrachtung des Einzelmoleküls, vom freien ausgehend, etwas problematisch ist. Bis herab zu etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  finden wir auch bei Aminen in verdünnter Lösung, wie in der Infrarotspektroskopie gewohnt, gute aufgelöste Linien von Molekülschwingungen. Ihre Linienbreite wird aber um so größer, je kleiner ihre Wellenzahlen sind, und bei den Inversions-, „übergängen“ ist sie so groß, daß die daraus sich ergebende Dämpfungskonstante für das Ensemble meist den Wert für den aperiodischen Grenzfall der Schwingung übersteigt.

- [1] G. Klages und E. Wieczorek, Z. Naturforsch. **37a**, 102 (1982).
- [2] J. P. Poley, J. Appl. Sci. Res. **B4**, 337 (1955).
- [3] R. Delker und G. Klages, Z. Naturforsch. **36a**, 611 (1981).
- [4] E. Fischer, Z. Naturforsch. **4a**, 707 (1949).
- [5] H. Kramer, Z. Naturforsch. **15a**, 66 (1960).
- [6] E. L. Grubb und C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4879 (1961).
- [7] E. N. DiCarlo und C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3638 (1962).

- [8] P. Knobloch und M. Stockhausen, Angew. Chem. **76**, 186 (1964).
- [9] M. Stockhausen, Z. Naturforsch. **19a**, 1317 (1964).
- [10] G. Klages und P. Knobloch, Z. Naturforsch. **20a**, 580 (1965).
- [11] P. Knobloch, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **69**, 296 (1965).
- [12] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1958.
- [13] Siehe C. J. F. Böttcher und P. Bordewijk, Theory of Electric Polarisation II, Elsevier, Amsterdam 1978.

- [14] W. P. Purcell und C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1060 (1961).
- [15] J. K. Ekloranta, Z. Naturforsch. **28a**, 82 (1973).
- [16] A. Budó, Physik. Z. **39**, 706 (1938).
- [17] Siehe H. A. Stuart, Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Heidelberg 1952, S. 320.
- [18] A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman and Co, San Francisco 1963.
- [19] N. E. Hill, Proc. Phys. Soc. London **82**, 723 (1963).
- [20] K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23a**, 1728 (1968).
- [21] U. Eichhoff und F. Hufnagel, Z. Naturforsch. **20a**, 630 (1965).
- [22] K. Higasi und C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4759 (1960).
- [23] K. Higasi, Res. Inst. Appl. Elect. **13**, 19 (1965).