

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

III. Methyläther

Gerhard Klages

Institut für Physik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **40a**, 1206–1219 (1985); eingegangen am 1. Oktober 1985

Intramolecular Dipole Reorientation and Dielectric Loss of Microwaves and Submillimeterwaves in Diluted Solution. III. Methyl ethers

The dielectric loss of seven aromatic ethers (anisole, 1,2- and 1,4-dimethoxybenzene, 4-methyl-anisole, 4-chloranisole, 1- and 2-naphtholmethylether) and of three aliphatic ethers has been measured at 20 °C in very dilute solutions of aliphatic solvents (n-heptane, cyclohexene and decalin). The microwave frequencies used cover 2 to 70 GHz, in the far infrared region (FIR), wave numbers 40 to 300 cm⁻¹ have been available. All microwave spectra of loss factor ϵ'' are analysed in terms of two or three absorption areas by fitting dispersion steps and Debye relaxation times and employing non-zero correlation times of angular momentum. On the other hand, Lorentz curves are fitted to the FIR absorption spectra of $\alpha(\tilde{\nu})$. The dispersion step got from the dielectric loss spectra now measured includes all orientation processes of the permanent molecular dipole, and it agrees with the value obtained by the so called optical method. There are about 10% of the step which belong to the FIR absorption. In aromatic ethers the methoxy group is partly hindered to rotate, in the naphthol compounds to even a higher degree. This fact is discussed concerning mesomerism and steric hindrance. All studied methyl ethers show a characteristic resonance near 100 cm⁻¹, which is suggested to be due to a rotational oscillation of the group.

Zu Aussagen über die innermolekulare Beweglichkeit von polaren Molekülgruppen sind dielektrische Verlustmessungen an verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln schon häufig herangezogen worden. Bereits die kalorimetrischen Meßdaten mit m-Wellen [1, 2] deuteten durch relativ niedrige Verluste darauf hin, daß aromatische Moleküle mit substituierter Methoxy-Gruppe (OCH₃) Beiträge zum Relaxationszeitspektrum mit kürzeren Zeitkonstanten haben, als sie der Drehung des Moleküls als Ganzes zukommen. Sie wurden, der Modellrechnung von Budó [3] folgend, der elektrischen Momentkomponente μ_{\perp} senkrecht zur CO-Achse am Benzolring zugeordnet, die sich danach mit einer kürzeren Relaxationszeit umorientiert als die molekülfeste Komponente μ_{\parallel} parallel zur Drehachse.

Gleich die ersten Absorptionsmessungen mit Mikrowellen [4, 5] ergaben aber, daß das Budó-Modell der freien inneren Drehbarkeit bei der aromatisch gebundenen Methoxy-Gruppe nicht anwendbar ist. Nach ihm sollte der Beitrag der kürze-

ren Relaxationszeit – auch „Gewicht“ in der Verteilung genannt – proportional zur entsprechenden Dispersionsstufe, also zu μ_{\perp}^2 sein. Da der Winkel zwischen Dipol und Drehachse bei Anisol etwa 65° beträgt [6, 7], war mindestens 0,8 Gewicht der kurzen Relaxationszeit zu erwarten. Nun durchläuft die gemessene (ϵ'' , ν)-Kurve, auch bei anderen aromatischen Methyläthern, in Benzollösung zwischen 3 und 30 GHz ein Maximum. Aus seiner Lage folgt eine Relaxationszeit, die etwa gleich der von ähnlichen starren Dipolmolekülen ist. Die Höhe des Absorptionsmaximums gibt ihr aber ein Gewicht über 0,8, so daß für die kürzere Relaxationszeit höchstens 0,2 übrig bleibt. Sie selbst konnte nur extrapoliert werden zu etwa 1 ps. Die Drehbarkeit der Gruppe muß daher in irgendeiner Weise „behindert“ sein, aber nicht in dem Sinne, daß ihre Relaxationszeit nicht besonders kurz ist, sondern die zugehörige Dispersionsstufe ist erheblich kleiner, als der Molekülstruktur nach zu erwarten ist. Eine Ausnahme machte 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol) mit erheblich größerer Beweglichkeit.

Weitere Untersuchungen mit mm-Wellen [8] zeigten, daß der schnelle Orientierungsprozeß in Veratrol nicht mit einer einzigen Zeitkonstanten zu be-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Klages, Postfach 3980, D-6500 Mainz.

0340-4811 / 85 / 1200-1206 \$ 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.

schreiben ist; vielmehr sind noch Absorptionsanteile bei Sub-mm-Wellen zu erwarten. Außerdem haben auch Lösungen von starren polaren Molekeln zusätzliche Verluste mit Zeitkonstanten gerade im ps-Bereich [9, 10], als Poley-Absorption bezeichnet [11], die u.a. durch stoßinduzierte Dipole und Libration der starren polaren Molekeln [12] bedingt ist. Der Versuch, auch bei aromatischen Methyläthern die kurzwellige „Zusatz“-Absorption als Poley-Anteil zu interpretieren und dagegen die längerwellige Hauptabsorption in zwei Gebiete zu zerlegen, deren Gewichte nach dem Budó-Modell mit dem Momentwinkel verträglich sind, führte zwar zu formal möglichen Darstellungen des gemessenen Teils der Absorptionskurve [13], aber die μ_{\perp} zugeordnete Relaxationszeit ist dann nicht viel kürzer als die von μ , und sie ändert sich sehr stark mit der Viskosität der Lösungen und mit der Temperatur, so daß sie „mehr durch die Wechselwirkung mit den benachbarten Lösungsmittelmolekülen bestimmt sein dürfte“ und daher vermutlich kaum zu einer innermolekularen Dipolorientierung gehört. Außerdem werden mehr als 10% der gesamten Dispersionsstufe auch durch die mm-Wellenmessungen noch nicht erfaßt.

Um abschließend die anomale Dispersion und Absorption vom Methyläthern durch Orientierung ihrer elektrischen Dipole vollständig zu erfassen, sind daher Messungen im fernen Infrarot (FIR) erforderlich. Über deren Ergebnisse für aromatische Methyläther wird hier berichtet. Zum Vergleich sind auch Methyläther mit aliphatischer Bindung untersucht worden.

1. Experimentelles

Da aromatische Lösungsmittel, die in den früheren Arbeiten [2, 4, 8, 13] bevorzugt wurden, bei Sub-mm-Wellen selbst zu stark absorbieren, wurden nur aliphatische verwendet, und zwar n-Heptan, Cyclohexan und Dekalin. Von diesen Lösungen ist zwar bei Mikrowellen kein grundsätzlich anderes Verhalten zu erwarten, als für Benzol- und Mesitylenlösungen geschildert, doch mußte der Verlauf der Absorptionskurven zur Bestimmung der Relaxationszeiten darin festgelegt werden. Dazu dienten ein das Frequenzband von 2 bis 18,5 GHz automatisch durchlaufender Generator (Wiltron 610 D) mit koaxialer Transmissionsmeßzelle von 64 cm Länge

sowie ein Gunn-Oszillator (Hughes Aircraft Comp. 472 44H-1401) bei 68 GHz, dessen Mikrowellen einen Rechteckhohlleiter mit 10 cm langer Schicht der Untersuchungsflüssigkeit durchliefen. Im FIR-Gebiet wurde mit dem Fourier-Spektrometer Brucker IFS 113 und Flüssigkeitszellen von 5 und 10 mm Dicke gemessen. Seine Ergebnisse waren bis herab zu Wellenzahlen von 40 cm^{-1} verwendbar.

Die Differenz der Meßwerte von Lösung und Lösungsmittel wird mit Δ bezeichnet, und x ist der Molenbruch der Dipolsubstanz. Alle Messungen wurden mit mindestens 3 Konzentrationen durchgeführt, um den linearen Anstieg zu kontrollieren.

2. Absorptionskurven und -gebiete

Beginnen wir, um die vorgeschlagene Zerlegung der Absorptionskurven im einzelnen zu erläutern, mit den Meßergebnissen an Phenylmethyläther (Anisol). In doppelt-logarithmischer Darstellung bringt Abb. 1 die mit den drei Lösungsmitteln erhaltenen Werte von $\Delta\epsilon''/x$, dem Imaginärteil der Dielektrizitätszahl. Jetzt ergibt sich außer dem breiten Hauptmaximum im Mikrowellengebiet eine davon getrennte Absorption bei Wellenzahlen um 100 cm^{-1} . Das Hauptmaximum wandert mit steigender Viskosität der Lösung nach kleineren Wellenzahlen; man entnimmt Abb. 1 dafür in Heptan, Cyclohexan und Dekalin 1,01, 0,71 bzw. $0,39\text{ cm}^{-1}$, dem „mittlere“ Relaxationszeiten von 5,2, 7,5 bzw. 13,5 ps entsprechen. Der Frequenzverlauf der FIR-Absorption dagegen ist unabhängig vom Lösungsmittel.

Im Gebiet ihrer *Hauptabsorption* ist die Absorptionskurve $\Delta\epsilon''/x$ breiter als eine Debye-Kurve für eine einzige Relaxationszeit, wie Abb. 2 am Beispiel der Cyclohexan-Lösung zeigt. Man könnte daher versuchen, die Mikrowellenabsorption in erster Näherung durch eine kontinuierliche Verteilung von Relaxationszeiten, etwa der nach Fröhlich [14], zu beschreiben. Die Absorptionskurven sind aber, besonders in Dekalin, unsymmetrisch, sie fallen nach höheren Wellenzahlen hin schwächer ab. So erscheint es zweckmäßiger, bei dem von Krauss [13] gewählten Verfahren der Darstellung zu bleiben und sie aus drei Gebieten mit je einer diskreten Relaxationszeit zusammengesetzen, auch um so das Verhalten von Momentkomponenten getrennt verfolgen zu können. — Vom mittleren Gebiet sind

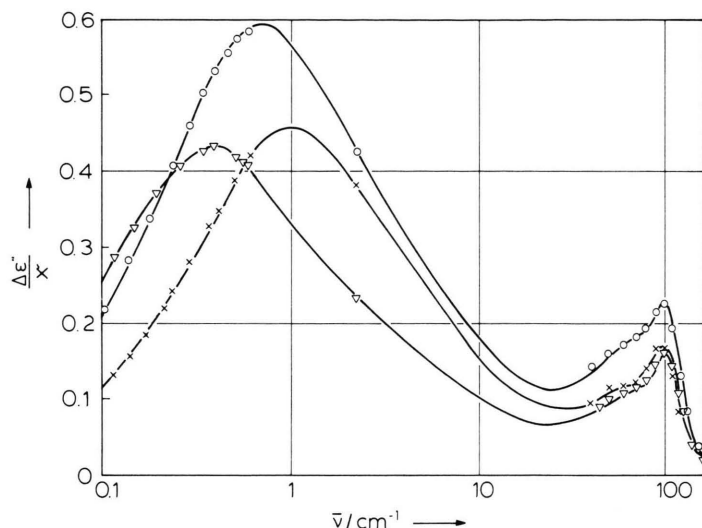


Abb. 1. Anisol, gesamtes Absorptionsspektrum $\Delta\epsilon''/x$. Lösungsmittel: n-Heptan x, Cyclohexan o, Dekalin ∇. x Molenbruch, 20 °C.

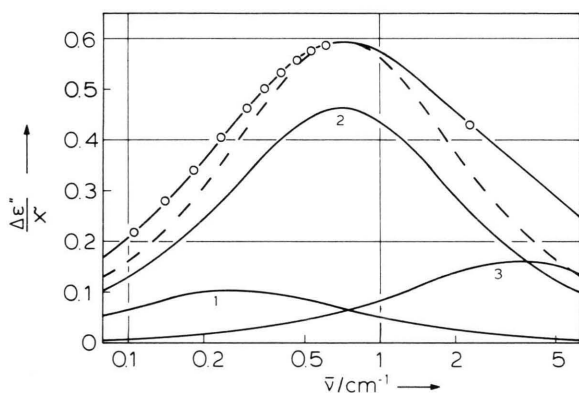


Abb. 2. Anisol in Cyclohexan, Mikrowellenabsorption 20 °C. Meßdaten o, Absorptionsgebiete 1, 2 und 3, Debye-Kurve (gestrichelt).

Relaxationszeit und Gewicht am genauesten zu bestimmen, weil sein Maximum nahe bei dem der gemessenen Absorptionskurve liegt. Die Angaben für die anderen sind, besonders da sie nur kleine Gewichte haben, entsprechend unsicherer. Das läßt sich etwas verbessern, wenn man so verfährt, daß der innerhalb der Genauigkeit von Messung und Anpassung zulässige Wert für das Gewicht G_i eines Gebietes in den drei Lösungsmitteln etwa gleich ist.

Für jedes einzelne der sich völlig überlappenden Absorptionsgebiete wurde über den Ansatz von Debye [15] hinaus die Wirkung der Trägheitskräfte berücksichtigt, d.h. im ersten Glied des Mori-Formalismus [16, 17] eine endliche Korrelationszeit τ_i

des Drehimpulses angesetzt. Die entsprechende Beziehung haben bereits Rocard [18] und Powles [19] angegeben. Bei drei Debye-Relaxationszeiten τ_i folgt damit die gesamte Absorptionskurve bei Mikrowellen der Gleichung

$$\frac{\Delta\epsilon''}{x} = \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta S_i}{x} \frac{\omega \tau_i}{(1 - \omega^2 \tau_i^2)^2 + (\omega \tau_i)^2}, \quad (1)$$

die sechs anzupassende Parameter enthält. $\Delta S_i/x$ ist dem Quadrat der zum Prozeß gehörenden Momentkomponente μ_i^2 proportional

$$\frac{\Delta S_i}{x} = 4\pi N_A \frac{q_L}{M_L} \frac{(\epsilon_s + 2)(n_D^2 + 2)}{27 kT} \mu_i^2, \quad (2)$$

wobei alle Stoffkonstanten die des Lösungsmittels sind.

Die Korrelationszeit des Drehimpulses wird der Beziehung

$$\tau_{ji} = \frac{I_{\perp}}{2kT} \frac{1}{\tau_i} \quad (3)$$

entnommen [17, 20]. Dabei genügt es, das Trägheitsmoment I_{\perp} senkrecht zur betreffenden Dipolkomponente (μ_{\parallel} für das erste, μ_{\perp} für das zweite und dritte Gebiet) aus der Molekülstruktur oder der der Gruppe zu berechnen. Für die Kurvengestalt bei Mikrowellen ist τ_i nicht besonders kritisch, so lange die Debye-Relaxationszeit τ sehr viel länger ist.

Abbildung 2 veranschaulicht in linearem $\Delta\epsilon''/x$ -Maßstab diese Zerlegung für Anisol, vgl. auch Tabelle 1a. Beim kurzwelligen, dritten Gebiet er-

scheint die Zeitkonstante vielleicht etwas willkürlich. Erst der Vergleich mit den Daten von Veratrol und die Diskussion der gesamten Dispersionsstufe geben Hinweise, daß, bei aller Unsicherheit des exakten Kurvenlaufes zwischen 5 und 40 cm⁻¹ mangels entsprechender Meßpunkte, eine diskrete Relaxationszeit τ_3 nicht kürzer sein dürfte. Über eine kontinuierliche Verteilung mit schwächerem Ausläufer nach kurzen Relaxationszeiten wird im Zusammenhang mit der Poley-Absorption in Abschnitt 4 diskutiert.

Im *FIR-Gebiet* betrachten wir besser den Absorptionskoeffizienten der Leistung

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{2\pi}{\sqrt{\epsilon'}} \bar{\nu} \frac{\Delta \epsilon''}{x} \quad (4)$$

Dabei kann $\sqrt{\epsilon'}$ durch die Brechzahl n_D des Lösungsmittels angenähert werden. Die Terme von Gl. (1), die einen Relaxationsvorgang mit Trägheitseffekten beschreiben, bleiben auch für die FIR-Resonanzen anwendbar. Nur erweist sich τ_{ji} meist länger als τ_i , und man gibt besser das Absorptions-

maximum von $\Delta x/x$ durch die Resonanzwellenzahl $\bar{\nu}_0$ und die Breite der Resonanzkurve durch die Dämpfungskonstante Γ an. Mit der Umformung

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi c_0 \frac{\bar{\nu}_0}{\Gamma}; \quad \frac{1}{\tau_j} = 2\pi c_0 \bar{\nu}_0 \Gamma \quad (5)$$

folgt aus (1) und (4) die bekannte Lorentz-Formel. $\Delta S_i/x$ behält die Bedeutung der Stufe anomaler Dispersion, die zu der betreffenden Resonanz gehört.

Die gemessene FIR-Absorption $\Delta x/x$ von Anisol in Cyclohexan bringt in doppelt-linearem Maßstab Abbildung 3. Die gesamte Debye-Absorption – ihr kurzweiliger Ausläufer extrapoliert mit den Daten von Tab. 1a – ist ebenfalls eingezeichnet. Sie verliert in dieser Darstellung naturgemäß völlig ihre charakteristische Form von Abb. 2 und erscheint nur noch als geringfügige Beigabe zur FIR-Absorption, die oberhalb von etwa 70 cm⁻¹ kaum die Fehlergrenzen der Messung erreicht. Ein sog. Debye-Plateau entsteht wegen der endlichen Werte von τ_j nicht, vielmehr fällt die Kurve mit $1/\bar{\nu}^2$ ab.

Tab. 1. Anisol, Absorptionsgebiete 20 °C. Lösungsmittel: n-Heptan (H), Cyclohexan (C), Dekalin (D).

a) Mikrowellenabsorption

	G_1	τ_1 ps	τ_{j1} ps	G_2	τ_2 ps	τ_{j2} ps	G_3	τ_3 ps	τ_{j3} ps
H	0,12 ₇	13,5	0,054	0,58 ₇	5,5	0,065	0,18 ₃	1,5 ₃	0,086
C	0,12 ₉	20	0,036	0,57 ₄	7,6	0,047	0,18 ₉	1,5 ₈	0,084
D	0,13 ₈	43	0,017	0,60 ₁	13,0	0,027	0,16 ₅	1,6 ₈	0,079
	0,13 ₁			0,58 ₇			0,17 ₉		

b) FIR-Absorption

	G_4	G'_4	$\bar{\nu}'_0$ cm ⁻¹	Γ'	G''_4	$\bar{\nu}''_0$ cm ⁻¹	Γ''
H	0,10 ₃	0,04 ₅	60,5	0,88	0,05 ₈	99	0,46
C	0,10 ₈	0,05 ₂	62	0,86	0,05 ₆	101	0,47
D	0,09 ₆	0,04 ₅	62	0,88	0,05 ₁	104	0,44
	0,10 ₂	0,04 ₇	61,5	0,87	0,05 ₅	101	0,46

c) Gesamte Dispersionsstufe

	$\Delta S_A/x$	μ_A/D	$\Delta \epsilon_S/x$	$\Delta n_D^2/x$	$\Delta S_{opt}/x$	μ_{opt}/D
H	1,17 ₄	1,27 ₀	1,45 ₆	0,27 ₈	1,17 ₉	1,27 ₃
C	1,61 ₀	1,24 ₆	1,88 ₅	0,24 ₂	1,64 ₃	1,25 ₉
D	1,20 ₁	1,24 ₇	1,26 ₁	0,05 ₂	1,20 ₉	1,25 ₁
		1,25 ₄				1,26 ₁

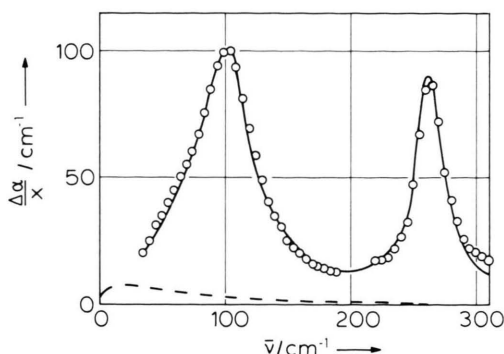


Abb. 3. Anisol in Cyclohexan, FIR-Absorption $\Delta\alpha/x$ 20 °C. Gesamte Debye-Absorption (gestrichelt).

Man erkennt zwei Resonanzgebiete, von denen nur das langwellige nennenswert zur gesamten Dispersionsstufe $\Delta S/x$ beiträgt, während die Resonanz bei 263 cm^{-1} lediglich 0,46% ausmacht. Wir wollen derartige Resonanzen oberhalb 200 cm^{-1} als Beitrag zur Ionenpolarisation ansehen, sie also bei Bestimmung des permanenten Dipolmoments nicht zur Orientierungspolarisation zählen.

Die Absorptionskurve um 100 cm^{-1} Wellenzahl ist unsymmetrisch und läßt sich auch nach Abzug der Debye-Absorption nicht durch eine einzige Lorentz-Kurve annähern. Vielmehr sind mindestens zwei erforderlich, von denen die kurzwellige aus gemessener Maximumhöhe und hochfrequentem Abfall gut festgelegt werden kann. Die andere dagegen ist flacher, relativ breiter, und die Absorptionswerte an ihrer langwelligen Flanke unterhalb 60 cm^{-1} haben größere Fehler. So hat der Wert $\bar{\nu}_0$ in Tab. 1 b nur orientierende Bedeutung.

In Tab. 1 sind die so gewonnenen Daten der vier Absorptionsgebiete von Anisol zusammengestellt, das FIR-Gebiet noch in zwei Anteile 4' und 4'' aufgeteilt. Die unmittelbar angepaßten Parameter $\Delta S_i/x$ sind nicht aufgeführt. Alle vier addieren sich zur aus der Absorption bestimmten gesamten Dispersionsstufe der Dipolorientierung, die in Tab. 1 c unter $\Delta S_A/x$ angegeben ist. Mit ihr folgt das Gewicht G_i jedes einzelnen Absorptionsgebietes aus

$$\frac{\Delta S_i}{x} = G_i \frac{\Delta S_A}{x} \quad (6)$$

In Tab. 1 sind diese Gewichte aufgenommen, weil ihre Werte für die drei Lösungsmittel unmittelbar

miteinander verglichen und daher gemittelt werden können, was auch für $\bar{\nu}_0$ und Γ der FIR-Resonanzen gilt, nicht jedoch für die Relaxationszeiten. Die Größe $\Delta S_A/x$ ist durch den Flächeninhalt unter der $(\Delta\epsilon''/x, \log \bar{\nu})$ -Kurve festgelegt, der bei vorgegebenen Meßdaten gegen Änderungen in der Zerlegung nicht empfindlich ist.

Die geringe Streuung von G_1 und G_3 in den drei Lösungsmitteln darf angesichts der geschilderten Auswertung nicht als Zeichen für die Sicherheit der Absolutwerte genommen werden. Ausführliche Studien zur Anpassung zeigen vielmehr, daß $G_1 = 0,16_5$ bei etwas kürzerer Relaxationszeit τ_1 auch noch mit den Meßdaten verträglich wäre. Dann würden G_2 und G_3 geringfügig niedriger und τ_2 und τ_3 etwas kürzer als in Tab. 1 a. Die durch Absorptionsmessungen erhaltene Glockenkurve bei Mikrowellen erlaubt aber weitergehende Variationen der Gewichte nicht.

Wenn wir die Relaxationszeit τ_1 der Momentkomponenten μ zuordnen, so erhalten wir für den sog. Momentwinkel ϑ zwischen Dipol und innerer Drehachse nach dem Budó-Modell $\cos^2 \vartheta = G_1$. Das führt auf Winkel zwischen 69° und 66° , im Einklang mit Ergebnissen der Momentdiskussion bei Benzol- und Biphenyl-Derivaten, die mehrere Methoxygruppen enthalten [6].

Gewöhnlich wird die Dispersionsstufe der Dipolorientierung nach der optischen Methode bestimmt:

$$\frac{\Delta S_{\text{opt}}}{x} = \frac{\Delta\epsilon_S}{x} - \frac{\Delta n_D^2}{x}, \quad (7)$$

was wir ebenfalls getan haben, vgl. Tab. 1 c. Die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werte für die ganze Dispersionsstufe stimmen in jedem Lösungsmittel sehr gut überein.

Außerdem lassen sich aus $\Delta S_A/x$ und $\Delta S_{\text{opt}}/x$ nach (2) zwei Werte für das elektrische Molekularmoment berechnen, entsprechend mit μ_A und μ_{opt} bezeichnet. Sie liegen alle innerhalb eines Fehlerintervalls von 1%.

3. Meßergebnisse und ihre Auswertung

Bei allen untersuchten Methyläthern ergeben sich Absorptionskurven, deren Gestalt der von Anisol in Abb. 1 ähnelt. Es ist deshalb zweckmäßig, von den Meßkurven getrennt den Mikrowellenteil als $\Delta\epsilon''/x$ und die FIR-Absorption als $\Delta\alpha/x$ darzustellen.

3.1 Phenyl-Verbindungen

Für Dekalinlösungen als Beispiel findet man in Abb. 4 die Mikrowellen-Meßdaten und den Verlauf der angepaßten Absorptionskurven. Man wird zunächst die Lage der Maxima vergleichen und findet für Veratrol $2,4_0 \text{ cm}^{-1}$, 1,4-Dimethoxybenzol $0,43_5$, 4-Methylanisol $0,45_2$ und für 4-Chloranisol $0,10_0 \text{ cm}^{-1}$. Dazu gehören Relaxationszeiten von 2,2 ps bzw. 12,2, 11,7 oder 53 ps, während für Anisol 13,5 ps ermittelt wurde.

Schon aus diesen „mittleren“ Zeitkonstanten kann man, ohne die Kurven weiter zu zerlegen, wegen des etwa gleichen Molekylvolumens erkennen, daß in Veratrol die innere Dipolbeweglichkeit, wie bereits bekannt [4, 8], größer ist. Die beiden folgenden Moleküle verhalten sich ähnlich wie Anisol, während die sehr lange Relaxationszeit von 4-Chloranisol durch seine große Momentkomponente μ_{\parallel} entsteht.

Die Kurven werden wie bei Anisol in drei Absorptionsgebiete zerlegt, die von 1,4-Dimethoxybenzol in nur zwei. Von den Ergebnissen sind in Tab. 2 nicht die Gewichte G_i sondern die zugehörigen Momentkomponenten μ_i aufgeführt, die sich aus den primär angepaßten Dispersionsstufen $\Delta S_i/x$ nach (2) berechnen. Die Gewichte hängen nämlich vom Gesamtmoment ab, während entsprechende μ_i aller Methyläther, soweit sie zur Gruppe gehören, direkt miteinander zu vergleichen sind.

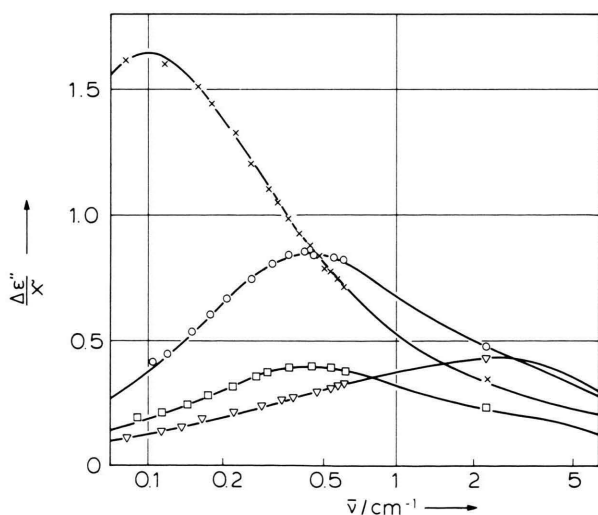


Abb. 4. Phenylmethyläther, Mikrowellenabsorption in Dekalin 20 °C. Veratrol ∇ , 1,4-Dimethoxybenzol \circ , 4-Methylanisol \square , 4-Chloranisol \times .

Die Momentkomponenten μ_{\parallel} der 1,4-Verbindungen kann man überschlägig aus der Molekülstruktur durch Addition folgender Partialkomponente gewinnen: Anisol 0,45 bis 0,51 D, Toluol $-0,37$ D und Chlorbenzol 1,54 D. Die beste Übereinstimmung mit μ_1 findet man bei Chloranisol mit 1,99 bis 2,05 D, während beim Methylanisol, wo beide Partialmomente entgegengesetzt gerichtet sind, die Summe mit 0,08 bis 0,14 D kleiner als μ_1 ist. Der Unterschied übersteigt aber kaum die wegen des kleinen G_1 hohen Fehler. Dimethoxybenzol hat aus Symmetriegründen $\mu_{\parallel} = 0$, und in Veratrol ist μ_{\parallel} gegenüber der Vektorsumme 0,78 bis 0,88 D durch mesomere und induktive Wechselwirkung der beiden Dipole stark herabgesetzt. Diese Überlegungen und die Größe der Relaxationszeiten τ_1 , deren Werte bei 4-Chloranisol sehr zuverlässig sind, weil sie mit der „mittleren“ aus dem Absorptionsmaximum nahezu übereinstimmen, unterstützen die Annahme, daß das langwellige Absorptionsgebiet μ_{\parallel} zuzuordnen ist.

Zur Momentkomponente μ_{\perp} würden dann μ_2 und μ_3 gehören, und $\mu_{\perp}^* = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2}$ wäre der „Teil“ aus der Mikrowellenabsorption. Um auch bei den Dimethoxy-Verbindungen den mittleren Beitrag einer einzigen OCH_3 -Gruppe zu erhalten, ist μ_{\perp}^* durch $\sqrt{2}$ zu dividieren. Nach den Daten von Tab. 2 fällt Veratrol aus dem Intervall heraus, das mit $\mu_{\perp}^* = 1,10 \pm 0,05$ D für die anderen vier Äther gilt. Die Erniedrigung deutet auf bevorzugte Transstellungen der beiden Gruppen durch gegenseitige sterische Behinderung hin.

Die FIR-Absorption ist wegen der geringen Eigendämpfung am genauesten in Cyclohexan zu messen. Deshalb bringen Abb. 3, 5 und 6 die Spektren der Phenyläther in diesem Lösungsmittel. Alle haben das starke Absorptionsgebiet bis etwa 125 cm^{-1} , das z.B. in Chlorbenzol fehlt und demnach der Methoxy-Gruppe zuzuordnen ist. Sein Maximum liegt für 1,4-Dimethoxybenzol und 4-Chloranisol bei etwas kleineren Wellenzahlen. Die Daten der angepaßten Lorentz-Kurven findet man in Tabelle 3. Weitere Resonanzen zwischen 100 und 200 cm^{-1} sind als $\bar{\nu}_0'''$ mit aufgenommen, obwohl sie keinen nennenswerten Beitrag zur Dispersionsstufe liefern. Die quadratische Summe der FIR-Anteile gibt μ_4 ; auf nur eine Gruppe bezogen erhält man dafür $0,40 \pm 0,04$ D, was auch für Anisol gilt. In erster Näherung liefert also jede an den Benzolring gebundene OCH_3 -Gruppe den gleichen Anteil zur FIR-

Tab. 2. Phenylmethylläther, Mikrowellenabsorption 20 °C. Lösungsmittel: n-Heptan (H), Cyclohexan (C), Dekalin (D). $\mu_{\perp}^{*2} = \mu_2^2 + \mu_3^2$, s. Text.

	μ_1/D	τ_1/ps	μ_2/D	τ_2/ps	μ_3/D	τ_3/ps	μ_{\perp}^*/D	
Anisol								
	0,45		0,96		0,53		1,10	<chem>c1ccccc1OC</chem>
Veratrol								
H	0,25 ₃	18	0,66 ₇	5,9	1,04 ₉	1,69		<chem>c1cc(OC)cc(OC)c1</chem>
C	0,28 ₁	29	0,65 ₅	8,2	1,05 ₉	1,73		
D	0,27 ₅	56	0,65 ₁	11,7	0,96 ₇	1,95		
	0,27		0,66		1,02 ₅		0,86 $\sqrt{2}$	
1,4-Dimethoxybenzol								
H	—		1,44 ₅	6,5	0,77 ₃	1,67		<chem>COc1ccc(OC)cc1</chem>
C	—		1,43 ₈	8,4	0,76 ₇	1,69		
D	—		1,42 ₇	13,1	0,73 ₀	1,71		
	—		1,44		0,75 ₅		1,15 $\sqrt{2}$	
4-Methylanisol								
H	0,26 ₁	18	0,95 ₆	5,9	0,56 ₅	1,63		<chem>Cc1ccc(OC)cc1</chem>
C	0,30 ₂	32	0,93 ₄	8,1	0,58 ₇	1,68		
D	0,27 ₀	58	0,95 ₆	12,4	0,50 ₉	1,80		
	0,28		0,95		0,55		1,10	
4-Chloranisol								
H	2,00 ₆	18	0,85 ₃	6,2	0,62 ₉	1,60		<chem>Clc1ccc(OC)cc1</chem>
C	1,99 ₅	29	0,85 ₆	10,0	0,61 ₀	1,60		
D	1,98 ₂	57	0,77 ₇	15	0,62 ₂	1,75		
	1,99		0,83		0,62		1,04	

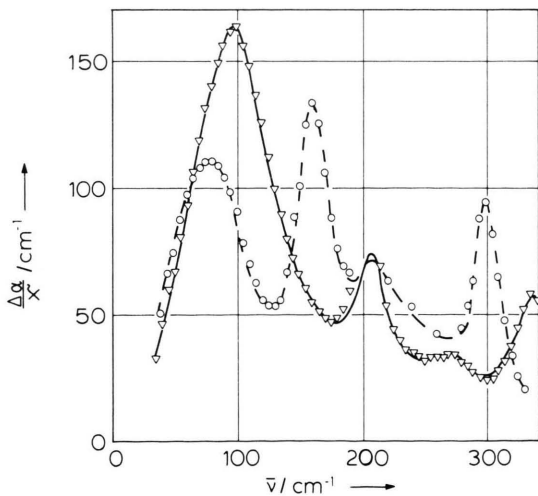


Abb. 5. FIR-Absorption 20 °C. Veratrol ▽ (ausgezogen), 1,4-Dimethoxybenzol ○ (gestrichelt). Lösungsmittel Cyclohexan.

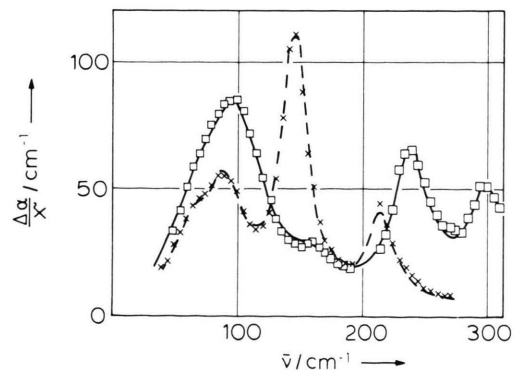


Abb. 6. FIR-Absorption 20 °C. 4-Methylanisol □ (ausgezogen), 4-Chloranisol × (gestrichelt). Lösungsmittel Cyclohexan.

Tab. 3. FIR-Absorption 40–200 cm⁻¹, angepaßte Lorentz-Kurven. Gemittelte Ergebnisse aus Lösungen in n-Heptan, Cyclohexan und Dekalin.

	μ_4 (D)	μ'_4 (D)	$\bar{\nu}_0'$ (cm ⁻¹)	Γ'	μ''_4 (D)	$\bar{\nu}_0''$ (cm ⁻¹)	Γ''	μ'''_4 (D)	$\bar{\nu}_0'''$ (cm ⁻¹)	Γ'''
Anisol	0,40 ₁	0,27 ₃	61	0,87	0,29 ₄	101	0,46	—		
Veratrol	0,42 ₄	0,36 ₂	63	0,79	0,47 ₉	98	0,66	—		
1,4-Dimethoxybenzol	0,38 ₈	0,38 ₀	56	0,76	0,35 ₄	86	0,59	0,17 ₇	160	0,20
4-Methylanisol	0,44 ₅	0,34 ₉	65	0,90	0,27 ₀	98	0,49	0,05 ₈	163	0,22
4-Chloranisol	0,34 ₄	0,22 ₅	62	0,65	0,20 ₆	90	0,43	0,16 ₀	145	0,17
1-Naphtholmethyläther	0,39 ₇	0,23 ₇	66	0,74	0,28 ₄	99	0,41	0,14 ₃	151	0,11
Nerolin	0,37 ₆	0,24 ₈	63	0,81	0,25 ₆	98	0,41	0,12 ₁	199	0,14
Benzylmethyläther	0,51 ₂	0,45 ₂	56	1,6 ₀	0,20 ₁	104	0,56	0,13 ₂	152	0,48
t-Butylmethyläther	0,32 ₉	0,19 ₉	44	0,89	0,22 ₃	109	0,56	0,13 ₈	176	0,40
n-Butylmethyläther	0,47 ₅	0,33 ₁	42	1,3	0,32 ₅	104	0,89	0,10 ₂	144	0,46

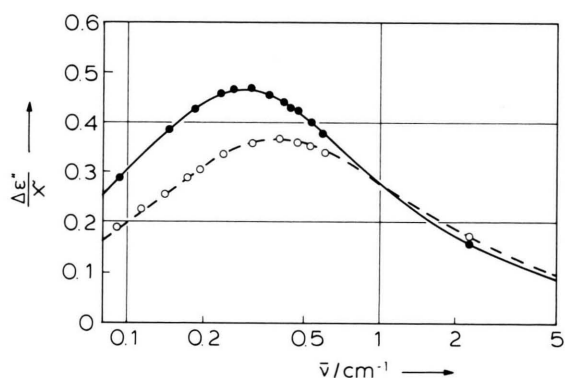


Abb. 7. Naphtholmethyläther, Mikrowellenabsorption in n-Heptan 20 °C. 1-Naphtholmethyläther ● (ausgezogen), Nerolin ○ (gestrichelt).

Absorption; die gefundenen Unterschiede überschreiten kaum die Unsicherheit von Messung und Auswertung. Weil 4-Chloranisol mit der großen Momentkomponente $\mu_{||}$ keine Ausnahme macht, wird μ_4 zur Komponente μ_{\perp} gehören. Quadratische Addition mit μ_{\perp}^* führt insgesamt auf $\mu_{\perp} = 1,16 \pm 0,05$ D.

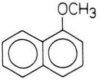
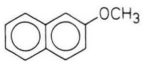
3.2 Naphtholäther

Um das Beobachtungsmaterial zu erweitern, wurde auch die Beweglichkeit der Methoxy-Gruppe untersucht, wenn sie am Naphthalinring substituiert ist. Die Mikrowellenabsorption der beiden Naph-

tholmethyläther zeigt Abb. 7 in Heptan-Lösung. Deren niedriger Viskosität wegen liegen die Absorptionsmaxima für diese sperrigen Moleküle mitten in unserem Meßbereich, und zwar von 1-Naphtholmethyläther bei 0,28₉ cm⁻¹ und von 2-Naphtholmethyläther (Nerolin) bei 0,39₆ cm⁻¹. Dem entsprechen mittlere Relaxationszeiten von 18 bzw. 13 ps. Auch jede dieser Kurven ist breiter als eine Debye-Kurve und hat einen hochfrequenten Ausläufer, so daß wieder eine Zerlegung nach (1) möglich ist, s. Tabelle 4.

Den beiden niederfrequenten Gebieten können hier nicht unmittelbar Momentkomponenten zugeordnet werden. Ihre Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 sind so lang und steigen so stark mit der Viskosität des Lösungsmittels, daß sie zur Orientierung der Moleküle als ganzes gehören. Deren Gestalt wird dadurch bestimmt, an welcher Stelle im Ring die Gruppe substituiert ist: Das Molekül der 2-Verbindung (Nerolin) ist gestreckter und schmäler als das andere. Interessant ist, daß das Verhältnis τ_1/τ_2 bei Nerolin größer als bei der 1-Verbindung ist, wie es die hydrodynamische Theorie von Perrin [21, 22] für ellipsoidförmige Moleküle in diesem Falle ergibt. Weil sich aber die Molekülform noch mit der Winkellage der Gruppe ändert und eine Ellipsoidnäherung zur Festlegung der Achsen unsicher ist, sei auf eine quantitative Diskussion verzichtet, zumal die Aufteilung in zwei Gebiete auch mit etwas anderen Gewichtsverhältnissen möglich wäre.

Tab. 4. Naphtholmethyläther, Mikrowellenabsorption 20 °C. Lösungsmittel: n-Heptan (H), Cyclohexan (C), Dekalin (D).

	μ_1 (D)	τ_1 (ps)	μ_2 (D)	τ_2 (ps)	μ_{12} (D)	τ_{12} (ps)	μ_3 (D)	τ_3 (ps)	
1-Naphtholmethyläther									
H	0,72 ₆	27	0,87 ₇	15	1,13 ₉	20	0,34 ₀	2,1	
C	0,66 ₈	44	0,89 ₅	25	1,11 ₇	32	0,34 ₅	2,3	
D	0,68 ₆	82	0,84 ₆	45	1,08 ₉	60	0,38 ₄	2,2	
	0,69		0,87		1,11		0,36		
2-Naphtholmethyläther (Nerolin)									
H	0,67 ₆	22	0,76 ₀	10,2	1,01 ₇	15	0,34 ₇	2,0	
C	0,65 ₀	33	0,75 ₆	14	0,99 ₇	22	0,33 ₁	2,0	
D	0,68 ₂	79	0,72 ₃	22	0,99 ₄	49	0,34 ₇	2,3	
	0,67		0,75		1,00		0,34		

Daher fassen wir beide zusammen und berechnen ihr Gesamtmoment mit $\mu_{12}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2$ und eine mittlere Relaxationszeit mit $\tau_{12} = (\tau_1 \mu_1^2 + \tau_2 \mu_2^2) / \mu_{12}^2$. Das sind charakteristische Größen, welche die spezielle Verteilung der Relaxationszeiten offen lassen. Die 1-Verbindung hat von diesen Äthern die größere Momentkomponente μ_{12} und längere mittlere Relaxationszeiten τ_{12} . Bei den Chlornaphthalinen [18] findet man umgekehrt für die 2-Verbindung die längeren Relaxationszeiten, noch geringfügig länger als τ_{12} von Nerolin, während die des 1-Chlorides kürzer, nämlich nur etwa halb so lang wie τ_{12} von 1-Naphtholmethyläther sind. Dieses gegensätzliche Verhalten dürfte dadurch bedingt sein, daß bei den Methoxy-Verbindungen die größere Momentkomponente nicht in der Bindung zum Ring, sondern senkrecht dazu liegt. So befindet sie sich für 1-Stellung beim Äther etwa in der großen Molekülachse mit langer Relaxationszeit, beim Chlorid aber in der kleinen mit kürzerer Relaxationszeit. Weil außerdem die Methoxy-Gruppe ein größeres Volumen als das Chloratom hat, wird die Differenz der zwei Relaxationszeiten bei 1-Stellung noch größer. Für die 2-Stellung gilt bei den Momentrichtungen das Gegenteil, so daß die Relaxationszeiten von Chlorid und Äther sich nur wenig unterscheiden.

Das dritte Absorptionsgebiet entspricht in seinen Zeitkonstanten etwa dem dritten der Phenyläther, nur ist μ_3 deutlich kleiner. Das stimmt mit früheren Ergebnissen in Benzollösung überein [4].

In der FIR-Absorption beider Naphtholäther, vgl. Abb. 8, beobachten wir wieder die Resonanz der

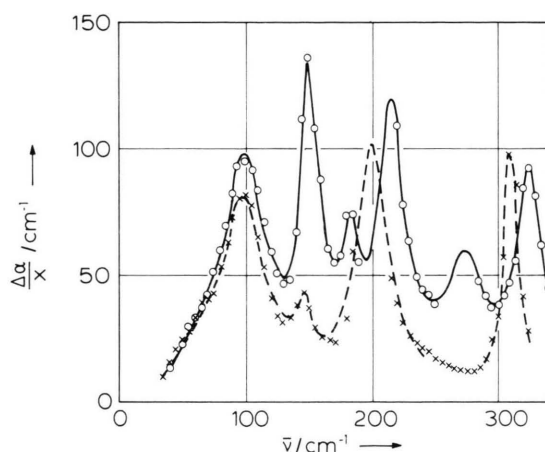


Abb. 8. FIR-Absorption 20 °C. 1-Naphtholmethyläther ○ (ausgezogen), Nerolin × (gestrichelt). Lösungsmittel Cyclohexan.

OCH₃-Gruppe um 100 cm⁻¹. Dazu kommt noch eine Reihe von Molekülschwingungen, deren weitere Verfolgung nicht zum gestellten Problem der Orientierung des permanenten Dipols gehört. Die Daten der angepaßten Lorentz-Kurven in Tab. 3 zeigen, daß μ_4 im Rahmen der Meßunsicherheit mit den entsprechenden Momenten für eine Gruppe bei den Phenyläthern übereinstimmt. Die sehr schwachen und daher ziemlich unsicheren Resonanzen 182 cm⁻¹ von 1-Naphtholmethyläther und 146 cm⁻¹ von Nerolin sind nicht aufgenommen. Mit Momenten von 0,07 bzw. 0,05 D tragen sie innerhalb der Fehlergrenzen nichts zu μ_4 bei.

3.3 Aliphatische Methyläther

Um Besonderheiten in der Dipolbeweglichkeit bei aromatischer Bindung herauszustellen, wurden abschließend drei Substanzen untersucht, in denen die Methoxygruppe aliphatisch gebunden ist; das ist wegen der zwischengeschalteten CH_2 -Gruppe auch im Benzyläther der Fall. Da ihre Mikrowellenabsorption das Maximum erst bei relativ hohen Frequenzen annimmt, ergibt sich der beste Über-

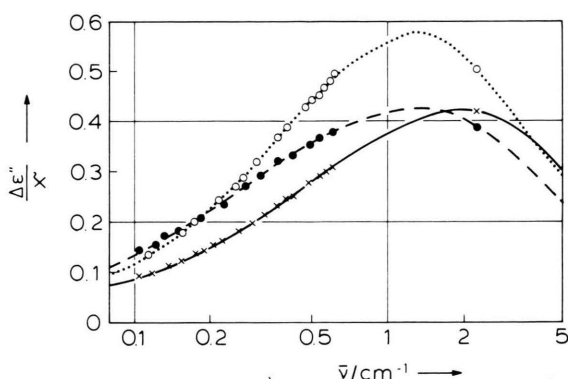


Abb. 9. Aliphatische Methyläther, Mikrowellenabsorption in Dekalin 20 °C. Benzylmethyläther ● (gestrichelt), t-Butylmethyläther ○ (punktiert), n-Butylmethyläther × (ausgezogen).

blick in Dekalin. Abbildung 9 entnimmt man durch Interpolation die Lage des Maximums bei den Wellenzahlen $1,3_5 \text{ cm}^{-1}$ (Benzylmethyläther), $1,4_8$ (t-Butylmethyläther) und $1,9_4 \text{ cm}^{-1}$ (n-Butylmethyläther). Dazu gehören mittlere Relaxationszeiten 3,9, 3,6 bzw. 2,7 ps, gegenüber 13,5 ps von Anisol in Dekalin. Bereits daraus ist zu erkennen, daß die aliphatisch gebundene Methoxy-Gruppe beweglicher ist als die aromatisch gebundene, in Veratrol ausgenommen.

Beim t-Butyläther genügen bereits zwei Absorptionsgebiete für die Anpassung, vgl. Tabelle 5. Davon wird das langwellige (μ_2 , τ_2) der Momentkomponente μ_{\parallel} , also der Orientierung des Moleküls als ganzes zugeordnet, τ_2 nimmt deutlich mit der Viskosität zu. Bei den beiden anderen Äthern läßt sich noch ein Gebiet mit längerer Relaxationszeit τ_1 abtrennen, das auch zu μ_{\parallel} gehört. Man wird dabei an die Komponente parallel der langen Molekülachse denken. Zusammengefaßt beträgt μ_{\parallel} für die drei aliphatischen Methyläther im Mittel $0,71 \pm 0,05 \text{ D}$.

Das dritte, kurzwellige Absorptionsgebiet hat Relaxationszeiten, weniger viskositätsabhängig und von einer Länge, wie man sie bei einer frei drehbaren Molekülgruppe erwartet. Die Momentkomponente μ_{\perp} liefert hier also keine Verlustbeiträge mit längerer Relaxationszeit.

Tab. 5. Aliphatische Methyläther, Mikrowellenabsorption 20 °C. Lösungsmittel: n-Heptan (H), Cyclohexan (C), Dekalin (D).

	μ_1 (D)	τ_1 (ps)	μ_2 (D)	τ_2 (ps)	μ_3 (D)	τ_3 (ps)	
Benzylmethyläther							
H	0,24 ₆	19,5	0,67 ₇	5,7	0,93 ₇	2,1 ₅	<chem>c1ccccc1CO</chem>
C	0,20 ₅	32	0,67 ₁	8,1	0,95 ₂	2,5	
D	0,22 ₉	59	0,68 ₅	12,1	0,91 ₅	3,0	
	0,23		0,68		0,93 ₅		
t-Butylmethyläther							
H	—		0,74 ₉	4,0	1,09 ₁	1,9	<chem>CC(C)(C)OC</chem>
C	—		0,76 ₅	6,0	1,09 ₄	2,1	
D	—		0,78 ₆	8,6	1,05 ₁	2,7	
	—		0,77		1,08		
n-Butylmethyläther							
H	0,23 ₅	19	0,61 ₃	3,0	0,95 ₇	1,9 ₅	<chem>CCCCOC</chem>
C	0,23 ₃	26	0,63 ₅	5,2	0,93 ₁	2,2	
D	0,23 ₆	48	0,60 ₁	7,7	0,92 ₆	2,2 ₅	
	0,23 ₅		0,62		0,94		

Die FIR-Absorption der aliphatischen Methyläther in Abb. 10 weicht deutlich von der bei aromatischen (Abb. 3, 5, 6, 8) ab. Die Struktur der Kurven ist mehr verwaschen, so daß die charakteristische Resonanz um 100 cm^{-1} nicht so hervortritt; insbesondere fällt die Absorption bis 200 cm^{-1} nicht stärker ab. Es ist nicht auszuschließen, daß hier mehrere nicht aufgelöste Molekülresonanzen liegen. Die vorgeschlagene Zerlegung in Lorentz-Kurven, vgl. Tab. 3, hat daher mehr formale Bedeutung und dient vornehmlich zur Bestimmung der zugehörigen Dispersionsstufe. Die sehr großen Dämpfungskonstanten Γ' und Γ'' deuten auf diese mehr summarische Darstellung hin.

Während Benzyl- und n-Butyläther sich im Spektrum bis herauf zu 200 cm^{-1} nur unwesentlich unterscheiden, ist die FIR-Absorption von t-Butyläther besonders unterhalb 60 cm^{-1} auffallend klein.

3.4 Dispersionsstufe der Dipolorientierung

Bei Anisol haben wir bereits in Tab. 1c die aus der Absorption gewonnene gesamte Dispersionsstufe $\Delta S_A/x$ mit der nach (7) bestimmten $\Delta S_{\text{opt}}/x$ verglichen. Für das molekulare Dipolmoment errechnen sich damit nach (2) die Werte μ_A und μ_{opt} ; beide findet man von allen untersuchten Methyläthern in Tab. 6. Der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Herausstellung von Lösungsmiteinflüssen verzichtet, so daß die Mittelwerte aus den Messungen in drei Lösungsmitteln angegeben sind. In Dekalin ergibt sich häufig ein um 1–2% kleineres Moment.

Die optisch bestimmte Dispersionsstufe enthält zusätzlich den Beitrag der Ionenpolarisation; außerdem ist wegen der normalen Dispersion im sichtbaren Spektralbereich, verursacht durch die nächste UV-Resonanz, n_D etwas größer als der kurzwellige IR-Grenzwert. Diese beiden gegenläufigen Effekte führen im allgemeinen dazu, daß der optische Näherungswert für die fragliche Dispersionsstufe geringfügig überhöht ist. Bedenkt man noch die experimentelle Unsicherheit von jeweils etwa 2%, so stimmen μ_A und μ_{opt} in Tab. 6 hinreichend gut überein; nur bei drei Substanzen übersteigt die Differenz 3%.

Das ist ein sicherer Hinweis, daß jetzt mit den Verlustmessungen bis 200 cm^{-1} und der geschilderten Auswertung die ganze Absorption, die zur Umorientierung des permanenten molekularen Dipols

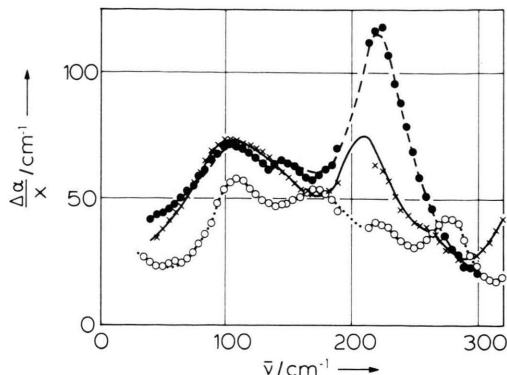


Abb. 10. FIR-Absorption 20 °C. Benzylmethyläther ● (gestrichelt), t-Butylmethyläther ○ (punktirt), n-Butylmethyläther × (ausgezogen). Lösungsmittel Cyclohexan.

Tab. 6. Molekulares Dipolmoment. Gemittelte Ergebnisse aus Lösungen in n-Heptan, Cyclohexan und Dekalin nach (2). μ_A mit Dispersionsstufe aus der Absorption, μ_{opt} mit optisch nach (7) bestimmter Dispersionsstufe.

	μ_A/D	μ_{opt}/D
Anisol	$1,25 \pm 0,02$	$1,26 \pm 0,01$
Veratrol	$1,38 \pm 0,04$	$1,39 \pm 0,04$
1,4-Dimethoxybenzol	$1,72 \pm 0,02$	$1,77 \pm 0,02$
4-Methylanisol	$1,22 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,02$
4-Chloranisol	$2,27 \pm 0,03$	$2,29 \pm 0,04$
1-Naphtholmethyläther	$1,24 \pm 0,03$	$1,25 \pm 0,02$
Nerolin	$1,12 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,02$
Benzylmethyläther	$1,28 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,01$
t-Butylmethyläther	$1,36 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,01$
n-Butylmethyläther	$1,24 \pm 0,02$	$1,28 \pm 0,02$

gehört, erfaßt worden ist. Im FIR-Bereich liegen davon noch etwa 10%, die bei den früheren Mikrowellenmessungen naturgemäß fehlten [13].

4. Diskussion

Das Spektrum von diskreten Relaxationszeiten, das an die gemessenen Absorptionskurven angepaßt worden ist, stellt natürlich nur eine orientierende Näherung dar. Kontinuierliche Verteilungen würden, besonders beim dritten Absorptionsgebiet, vielleicht eine günstigere Darstellung sein. Wegen der großen Breite schon der Debye-Kurve selbst läßt es aber die Meßgenauigkeit generell nicht zu, zwischen einem Kontinuum und entsprechend gewählten diskreten Werten zu unterscheiden [23]. Dem Budó-Modell folgend wurde versucht, die einzelnen Ab-

sorptionsgebiete mit der Orientierung von Komponenten des molekularen Dipols in Verbindung zu bringen. Diese sollen für die untersuchten drei Arten von Methyläthern etwas näher betrachtet werden.

4.1 Momentkomponenten

Für *aliphatische* Äther haben wir aus den angepaßten Daten vom ersten und zweiten Absorptionsgebiet bereits eine feste Momentkomponente $\mu_{\parallel} = 0,71 \pm 0,05$ D berechnet. Bei Benzylmethyläther liegt trotz des zusätzlichen Toluol-Moments μ_{\parallel} nicht außerhalb der Schwankungsbreite. Entsprechend bilden wir überschlägig $\mu_{\perp} = \sqrt{\mu_3^2 + \mu_4^2}$, lassen damit eventuelle Besonderheiten durch Poley-Absorption außer acht, und erhalten $\mu_{\perp} = 1,08 \pm 0,04$ D. Dem entspricht, wenn beide CO-Partialmomente gleich sind, ein Valenzwinkel COC von $113 \pm 2^\circ$, in hinreichender Übereinstimmung mit Literaturwerten [24].

In *aromatischer* Windung liegt μ_{\parallel} bei Anisol zwischen 0,45 und 0,51 D und gehört nur zum Absorptionsgebiet (μ_1, τ_1). Wie wir sahen, ändert p-Substitution von Chlor oder Methylgruppe diese Momentkomponente so, daß der positive Pol dem Ring abgewandt sein muß. In aliphatischen Äthern ist μ_{\parallel} entgegengesetzt gepolt. Der beträchtliche Unterschied rührt vom Mesomermoment her, entstanden durch Wechselwirkung eines einsamen Elektronenpaares vom Sauerstoff als Donator mit den π -Elektronen des Benzols. Dadurch erhält die CO-Bindung zum aromatischen Ring Doppelbindungscharakter, und die Drehbarkeit der Gruppe wird eingeschränkt. – Die andere Momentkomponente μ_{\perp} ist mit $1,16 \pm 0,05$ D vielleicht geringfügig größer als in aliphatischen Äthern.

4.2 Relaxation der aromatisch gebundenen Methoxy-Gruppe

Wie die Diskussion des Momentswinkel ϑ in Abschnitt 2 ergab, muß bei Phenyläthern μ_{\perp} so groß sein, daß zwei Gebiete der Mikrowellenabsorption neben der im FIR ihr zuzuordnen sind. Dabei beruht das zweite Gebiet wegen der Länge von τ_2 und dessen starker Viskositätsabhängigkeit, analog den Ergebnissen in aromatischen Lösungsmitteln [13], auf einer Orientierung des Moleküls als ganzes. τ_2 ist, der Theorie von Perrin entsprechend [21], des-

halb kürzer als τ_1 , weil μ_{\perp} in Richtung der kleinen Molekülachse liegt.

Fraglich ist zunächst, welche Orientierungsprozesse dem dritten Gebiet zu Grunde liegen. Wie bei starren Dipolmolekülen sollte nämlich auch bei Methyläthern die molekülfeste Momentkomponente – das ist $\sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}$ – zur Poley-Absorption beitragen. Die entsprechenden Chloride [20] haben ein zusätzliches, sehr breites Absorptionsband als hochfrequenten Ausläufer, das Gewichte zwischen 0,08 und 0,10 sowie Zeitkonstanten von 2 und 0,7 ps hat. Davon stimmt die erstgenannte ungefähr mit τ_3 überein. So stellt sich die Frage, welcher Wert für ein Momentquadrat μ_p^{*2} der Poley-Absorption zu erwarten ist, wenn die molekülfeste Komponente der Äther sich in dieser Hinsicht ebenso verhält wie die der entsprechenden Chloride. Dazu berechnen wir bei den Äthern den Bruchteil des angepaßten Wertes von μ_3^2 , den unter diesen Voraussetzungen μ_p^{*2} ausmachen würde. Das sind für Anisol 41%, 1,4-Dimethoxybenzol 33%, 4-Methylanisol 29% und für Veratrol nur knapp 5%.

Danach wäre bei den ersten drei Äthern etwa ein Drittel der Dispersionsstufe (μ_3, τ_3) als Poley-Absorption zu interpretieren. Das ist aber eine obere Grenze, weil in der verwendeten, gesamten Poley-Absorption der Chloride auch noch Beiträge mit 0,7 ps Relaxationszeit enthalten sind. Das exakt auf die Äther übertragen, ließe noch einen Ausläufer des dritten Gebiets nach kurzen Wellen vermuten. Damit würde die etwas auffällige Senke bei etwa 20 cm^{-1} in der angepaßten Kurve von Abb. 1 abflachen, der Wert von μ_A geringfügig erhöht, und nur etwa ein Sechstel der angepaßten dritten Dispersionsstufe gehörte zur Poley-Absorption. Der Rest, also um 80%, bliebe für einen schnellen Orientierungsprozeß von μ_{\perp} der OCH_3 -Gruppe. Seine Zeitkonstante stimmt mit der bei Veratrol überein, wo die Poley-Absorption nur untergeordnete Bedeutung hat.

Bei den Naphthalinen ist die Situation etwas anders. Für 1-Naphtholmethyläther errechnet sich als obere Grenze von μ_p^{*2} etwa 90%, für Nerolin 75%. Zieht man davon einen Anteil bei 0,7 ps ab, so bliebe noch gut die Hälfte der hier aber kleineren dritten Dispersionsstufe für molekülinterne Dipolorientierung übrig. Mit Naphthalin ergibt es 6 bzw. 7 mesomere Grenzstrukturen gegenüber 3 mit Benzol, so daß die stärkere Festlegung der Gruppe mit erhöhter mesomerer Wechselwirkung parallel geht.

In 4-Chloranisol mit sehr großem Festmoment errechnet sich sogar auf diese Weise eine gesamte Poley-Absorption, die etwa 10% größer als die Stufe des dritten Gebietes ist. Die Abschätzung ist aber noch viel unsicherer als bei den Naphtholäthern, so daß wir dieses Molekül bei Aussagen zur Eigenbeweglichkeit der Gruppe ausklammern müssen.

Bei Anisol, 1,4-Dimethoxybenzol und 4-Methylanisol aber werden als Ergebnis dieser Untersuchung beträchtliche Anteile des dritten Gebietes von einer schnellen Umorientierung der Gruppe durch innermolekulare Drehung verursacht. Zusätzlich beobachten wir dieselbe Gruppe im zweiten Gebiet praktisch molekülfest. Ein derartiges unterschiedliches Verhalten von μ_{\perp} sollte aus dem Potentialverlauf bei Drehung der OCH_3 -Gruppe resultieren, der durch Mesomerie und sterische Behinderung bestimmt ist. Dazu seien zwei Möglichkeiten diskutiert, wobei man aber nicht erwarten darf, daß die dielektrische Relaxation allein ausreichen könnte, zwischen beiden zu entscheiden, also spezielle Einzelheiten im Potentialverlauf zu klären.

1. In jedem Molekül besitzt die Gruppe zwei Gleichgewichtslagen mit kleinem Winkelabstand. Wie schon Knobloch diskutiert hat [25], müßte dazu die potentielle Energie in der Ringebeine durch sterische Behinderung so erhöht sein, daß sie dort ein Maximum hat. Dann würden bei Drehung der Gruppe auf beiden Seiten Potentialmulden und in Senkrechtstellung ein höherer Wall entstehen, weil dort die Mesomer-Energie fehlt. Der Winkel θ zwischen Ringebeine und Potentialmulde läßt sich mit $\sin \theta = \mu_3 / \mu_{\perp}$ grob abschätzen. Wird Poley-Absorption nicht beachtet, erhält man für θ in Anisol $27,0^\circ$, 1,4-Dimethoxybenzol $26,3^\circ$ und 4-Methylanisol $27,9^\circ$. Wenn sie als anderer Grenzfall nach den Erfahrungen an Chloriden voll von μ_3^2 abgezogen wird, ergibt sich $21,6 \pm 1,6^\circ$. Substitution in p-Stellung ändert also θ kaum, und man darf 24° als Richtwert entsprechend obiger Diskussion zur Poley-Absorption ansetzen. Dagegen erhält man für Veratrol größere Winkel, als Grenzen $49,0^\circ$ bzw. $47,4^\circ$, worin in diesem Modell die gegenseitige Beeinflussung der zwei benachbarten Gruppen zum Ausdruck kommt. — In den Naphtholäthern, deren Moment μ_A kleiner als das von Anisol ist, kann man μ_{\perp} nicht unmittelbar aus den Absorptionsdaten ableiten. Bei ähnlichen Valenzwinkeln würden die Grenzwerte von θ in die Größenordnung 20 bis 10° fallen.

2. Zu den beiden Orientierungsprozessen tragen Moleküle bei, die sich in verschiedenen Zuständen befinden. Beim einen ist die Gruppe in einer tiefen Potentialmulde für eine Zeit länger als τ_2 festgeklemmt, im anderen außerhalb davon relativ frei beweglich. Bei der Festlegung könnte man an die Ringebeine denken, falls die sterische Behinderung weniger wirksam ist. Das Mesomer-Moment wäre in beiden Zuständen sehr verschieden, die fragliche Momentkomponente μ_{\perp} aber kaum. So kann man eine Festlegungsrate der Moleküle $\kappa = \mu_2^2 / (\mu_2^2 + \mu_3^2)$ angeben, bzw. wieder zwei Grenzwerte, ohne und mit Berücksichtigung eines Poley-Anteiles an μ_3^2 . Dabei würde vorausgesetzt, daß beide Zustände zum FIR-Gebiet in gleicher Weise beitragen. Man berechnet für Anisol, 1,4-Dimethoxybenzol und 4-Methylanisol κ -Werte von $0,76 \pm 0,02$ bzw. $0,83 \pm 0,02$. Für Veratrol erhält man mit $0,29$ bzw. $0,30$ eine erhebliche geringere Festlegung, während die Abschätzung für die Naphtholäther $0,88$ bzw. $0,97$ ergibt. — Daß 1,4-Dimethoxybenzol und Anisol die gleiche Festlegungsrate haben sollen, überrascht etwas. Man hätte erwartet, daß zwei Gruppen in p-Stellung sich hinsichtlich der Mesomerie gegenseitig schwächen würden.

4.3 FIR-Absorption

Die an sich etwas unsicheren Daten des abgetrennten langwelligen Gebietes würden sich noch ändern, falls bei der Anpassung das dritte Mikrowellengebiet nach höheren Frequenzen hin auszuweiten ist. In etwa demselben Frequenzband zeigen starre Moleküle Poley-Absorption, und n-Butyläther verhält sich dort mit seiner niedrigen Absorption, vgl. Abb. 10, ähnlich wie t-Butylchlorid, das fast keine Zusatzabsorption hat [20] und dessen Molekül der Kugelgestalt noch näher kommt. Aus diesen Gründen dürfte das Gebiet keine spezifische Eigenschaften der Gruppe wiedergeben.

Dagegen ist die Resonanz um 100 cm^{-1} hier, wie der Vergleich mit Chlorbenzol zeigt, für die OCH_3 -Gruppe charakteristisch. Ist diese aromatisch an Benzol oder Naphthalin gebunden, so liegt die Resonanz bei $\bar{\nu}_0' = 96 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, wenn man die an sich etwas niedrigeren Werte von 1,4-Dimethoxybenzol und 4-Methylanisol in die Mittelung mit einbezieht. Das zugehörige Moment pro Gruppe im Molekül ist $\mu_4' = 0,27 \pm 0,04 \text{ D}$, bei Veratrol davon am größten, macht also bis zu 5% der Dispersions-

stufe aus. Beide Daten sind nicht vom Lösungsmittel abhängig. Dasselbe gilt für die Dämpfungskonstante $\Gamma'' = 0,48 \pm 0,09$, die bei den Dimethoxy-Verbindungen besonders hoch ist.

Die untersuchten aliphatischen Äther haben die Resonanz mit etwa gleicher Stärke (μ'_\parallel) geringfügig nach größeren Wellenzahlen $106 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Die Resonanzkurve ist dort breiter und wird von weiteren bis etwa 200 cm^{-1} überlappt, die zu molekularen Biegeschwingungen gehören dürften.

Diese Resonanz könnte man mit Drehschwingungen der Methoxy-Gruppe um die Gleichgewichtslage in Verbindung bringen. Mit $\sin \varphi = \mu'_\parallel / \mu_\perp$ ergibt sich dann für aromatische Äther klassisch eine Schwingungsamplitude $\varphi = 13 \pm 2^\circ$. Nur bei Veratrol wäre sie etwa 17° , selbst wenn für μ_\perp der Mittelwert der Phenyläther genommen wird. – Die ersten beiden aliphatischen Äther liegen mit $\varphi = 11 \pm 1^\circ$ im gleichen Bereich, während bei n-Butylmethyläther die angepaßte, viel größere Linienbreite vermutlich andeutet, daß eine andere nicht aufgelöste Linie mit erfaßt ist.

Die Biegeschwingung der beiden Ringe von Diphenyläther [26] fällt wohl nur zufällig in dasselbe

Frequenzband, und zur Hauptabsorption dieses Moleküls bei mm-Wellen gehört die Inversion. – Auch NN'-Dimethylanilin hat, ebenso wie Anilin, eine FIR-Absorption, deren Maximum zwischen 65 und 80 cm^{-1} liegt und der eine Inversion zugeordnet wird [27]. Für die aromatisch gebundene OCH_3 -Gruppe gibt es dagegen keinen Hinweis auf eine Inversion. Da ihre Momentwinkel ϑ größer als bei Aminen ist, müßte dann die FIR-Absorption höher sein und den größten Teil der Dispersionsstufe liefern.

In aliphatischer Bindung verhält sich dagegen die Aminogruppe ähnlich wie die Methoxy-Gruppe. Ihre Komponente μ_\perp orientiert sich vornehmlich durch innermolekulare Drehungen mit einer Relaxationszeit um 2 ps. Die FIR-Absorptionskurven sind flach und wenig strukturiert, auch bei ihnen wird die Beteiligung von Drehschwingungen vermutet.

Herrn Dipl.-Phys. R. Koschitzka habe ich sehr für seine freundliche Unterstützung bei den Messungen mit dem Fourier-Spektrometer zu danken.

- [1] E. Fischer, Z. Naturforsch. **4a**, 707 (1949) u. **9a**, 909 (1954).
- [2] H. Hase, Z. Naturforsch. **8a**, 695 (1953).
- [3] A. Budó, Physik. Z. **39**, 706 (1938).
- [4] G. Klages u. A. Zentek, Z. Naturforsch. **16a**, 1016 (1961).
- [5] D. M. Roberti u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2106 (1960).
- [6] G. Klages u. E. Klöpping, Z. Elek. Chemie **57**, 369 (1953).
- [7] C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955, S. 253.
- [8] M. Stockhausen, Z. Naturforsch. **19a**, 1317 (1964).
- [9] H. Kilp, G. Klages u. W. Noerpel, Molecular Motions in Liquids, Dordrecht, Boston 1973, S. 123.
- [10] W. Noerpel, Z. Naturforsch. **31a**, 1543 (1976).
- [11] J. P. Poley, J. Appl. Sci. Res. **B4**, 337 (1955).
- [12] N. E. Hill, Proc. Phys. Soc. London **82**, 723 (1963).
- [13] G. Klages u. G. Krauss, Z. Naturforsch. **26a**, 1272 (1971).
- [14] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1958.
- [15] P. Debye, Polare Molekeln, S. Hirzel, Leipzig 1929.
- [16] H. Mori, Progr. Theor. Phys. **33**, 423 (1965).
- [17] C. J. F. Böttcher u. P. Bordewijk, Theory of Electric Polarisation II, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [18] Y. J. Rocard, J. Physique Radium **4**, 247 (1933).
- [19] J. G. Powles, Trans. Faraday Soc. **44**, 802 (1948).
- [20] R. Delker u. G. Klages, Z. Naturforsch. **36a**, 611 (1981).
- [21] F. Perrin, J. Physique Radium **5**, 497 (1934).
- [22] A. Budó, E. Fischer u. S. Miyamoto, Physik. Z. **40**, 337 (1939).
- [23] K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23a**, 1728 (1968).
- [24] Landolt-Börnstein II, **7** (1976), S. 204, 251.
- [25] P. Knobloch, Dissertation Mainz 1964, S. 42.
- [26] J. E. Katon, W. R. Fairheller jr. u. E. R. Lippincott, J. Molec. Spect. **13**, 72 (1964).
- [27] G. Klages u. E. Wiczorek, Z. Naturforsch. **37a**, 102 u. 113 (1982), Parts I and II of the present series.