

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

IV. Chlormethyl-Verbindungen

Gerhard Klages

Institut für Physik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **43a**, 1–13 (1988); eingegangen am 7. Oktober 1987

Intramolecular Dipole Reorientation and Dielectric Loss of Microwaves and Submillimetre Waves. IV. Chloromethyl Compounds

The dielectric loss of eight molecules with the polar group in aromatic bonds and three in aliphatic bonds has been measured in very dilute solutions of cyclohexane at 20°C. The measurements have been made at microwave frequencies in the range 2 to 130 GHz and at five wave numbers in the range 8 to 85 cm⁻¹ (generated by a pumped molecular laser). These measurements are supplemented using a Fourier transform spectrometre up to 300 cm⁻¹. The dielectric loss spectra $\epsilon''(\bar{\nu})$ have been separated into a number of absorption regions (three or four in the microwave area) using the two variable Mori formalism. The power absorption spectra $\alpha(\bar{\nu})$ are fitted to the Lorentzian shapes in order to determine the FIR resonances.

The dielectric dispersion step determined from loss measurements contains the contributions from all orientational processes of the permanent molecular dipole moment. The distribution of relaxation times indicates that the polar group reorientates by a fast intramolecular rotational process in five of the eight aromatic molecules investigated. Furthermore these five substances show characteristic broad resonance centred at approximately 39 cm⁻¹. In order to determine the influence of the other substituted groups, the components of the dipole moment parallel and perpendicular to the internal axis of rotation are calculated from the dispersion steps. The perpendicular component does contribute as well to the Debye relaxation according to the Budó model as to the Poley and FIR absorptions. The relative magnitudes of these contributions are rather similar in the five molecules. In two other molecules, the intramolecular orientational process plays a relatively minor role due to the steric hindrance by a neighbouring group. However in dichloro-o-xylene, the two neighbouring groups do not prevent the fast process except that the net dipole moment is significantly reduced. Again, due to steric hindrance, the aliphatic bonded group molecules do not exhibit the fast dipolar orientational process or the characteristic resonance at 39 cm⁻¹.

Es waren zuerst mit Chlormethyl substituierte aromatische Moleküle, aus deren dielektrischen Verlusten bei m-Wellen sich eine kürzere mittlere Relaxationszeit der Dipolorientierung als bei anderen polaren Molekülen ergab [1, 2, 3]. Da ihr Molekülvolumen von dem der Vergleichsmoleküle kaum abweicht, wurde das auf eine molekülinterne, schnellere Orientierung des Dipols zurückgeführt bzw. seiner Komponente μ_{\perp} senkrecht zur CC-Bindung. In diesem Zusammenhang führte die Modellrechnung von Budó [4] auf ein Spektrum von zwei diskreten Relaxationszeiten mit Gewichten proportional zum Quadrat der entsprechenden Komponenten; die längere gehört zu μ_{\parallel} parallel der innermolekularen Drehachse, die sich nur langsamer durch Rotation des ganzen Moleküls umorientieren kann.

Untersuchungen mit Mikrowellen [5, 6, 7] bis in das mm-Wellengebiet bestätigten, daß die dielektrische Absorptionskurve dieser Moleküle über logarithmi-

scher Frequenzskala keine symmetrische sog. Debye-kurve für eine einzige Relaxationszeit ist; sie ist breiter und nach hohen Frequenzen abgeflacht. Beim Versuch, sie aus zwei Debye-Kurven zusammensetzen, um die Ergebnisse von Budó zu überprüfen, traten aber Schwierigkeiten auf: Die auf diese Weise extrapolierten Relaxationszeiten der Gruppe waren sehr kurz und lagen im Bereich von 1 ps. Ihr Gewicht in der Relaxationszeit-Verteilung war erheblich zu klein, verglichen mit dem aus dem bekannten Winkel zwischen Dipol und innermolekularer Drehachse abgeleiteten Wert.

Außerdem tritt auch bei starren polaren Molekülen in verdünnter Lösung ein zusätzliches Absorptionsgebiet gerade mit Zeitkonstanten in gleicher Größenordnung auf, von Poley [8] vorhergesagt und von Hill [9] in Verbindung gebracht mit Libration der Dipolmoleküle in Potentialmulden, die durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle gebildet werden

0932-0784 / 88 / 0100-0001 \$ 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.

[10, 11]. Diese sog. Poley-Absorption wurde später bei Benzylchlorid durch Vergleich mit Chlorbenzol berücksichtigt [12], was in Benzol und Mesitylen für μ_{\perp} zu Relaxationszeiten von ca. 6 ps führte, deren Gewicht etwa der Molekülstruktur entsprach. Sie ändern sich aber mit der Temperatur und der Viskosität des Lösungsmittels etwa ebenso stark wie die von μ_{\parallel} bzw. die Relaxationszeiten von starren Molekülen. Daraus wurde geschlossen, daß die betreffenden Relaxationszeiten, nicht ausgeprägt durch innermolekulare Kräfte sondern mehr durch Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen bestimmt sind*. Dafür sprach auch, daß das zugehörige Absorptionsgebiet noch verbreitert ist, also mehrere Zeitkonstanten enthält. Außerdem wurden 7 bis 10% der Absorption, die zur Orientierung des permanenten Dipols gehört, von den Meßwerten bis herauf zu 135 GHz und ihrer Zerlegung in Gebiete noch nicht erfaßt, wie Dispersionsmessungen bei mm-Wellen im Vergleich mit dem Quadrat der Brechzahl n_D^2 zeigten.

Es steht also an, die bisherigen Ergebnisse zur eigenen Beweglichkeit der Chlormethyl-Gruppe dadurch zu sichern und auszubauen, daß auch die noch unbekannten Absorptionsgebiete herangezogen werden. Dazu war im Anschluß an Untersuchungen der NH_2 - und der OCH_3 -Gruppe [13, 14] die dielektrische Absorption auch von Molekülen mit CH_2Cl -Gruppe bis in das ferne Infrarot (FIR) zu messen. Als Lösungsmittel genügt Cyclohexan, das in diesem Gebiet wegen seiner sehr geringen Eigendämpfung die genauesten Daten liefert, zumal dort bei den Vorgangsarbeiten in Hexan und Dekalin keine grundlegenden Unterschiede auftraten. Im folgenden wird über die Absorption von acht Substanzen berichtet, in denen die Chlormethyl-Gruppe aromatisch gebunden ist; zum Vergleich wurden drei mit aliphatischer Bindung hinzugenommen.

1. Experimentelles

Da die Mikrowellendaten in Cyclohexan größtenteils nicht bekannt waren, mußten sie mit den bisherigen Apparaturen [14] ebenfalls bestimmt werden. Im FIR-Gebiet wurde wieder das Fourier-Spektrometer Bruker IFS 113 benutzt. Seine Absolutwerte konnten jetzt durch Messungen mit einem Molekular-Laser, gepumpt mit einem CO_2 -Laser [15], bei 52 und 84 cm^{-1} im Absolutwert kontrolliert bzw. angepaßt werden. Als Laser-Gase dienten Methyljodid und

Methanol, und verwendet wurde eine Doppelzelle mit verschiebbarer Trennwand für Lösung und Lösungsmittel [16]. Weitere Meßdaten mit dem Laser bei ca. 22, 14 und 8 cm^{-1} verbessern jetzt die Kenntnis des Kurvenverlaufs gegenüber der Vorgangsarbeit [14] im Bereich der ersten FIR-Resonanz und der Poleyabsorption. Zu letzterer trugen auch Messungen bei $4,6\text{ cm}^{-1}$ mit einer Impatt-Diode (47 138H-1101) als Generator bei*; das Meßprinzip mit freien Raumwellen war dasselbe [16].

Zur Festlegung der Dispersionsstufe der Dipolorientierung wurden wieder die statische Dielektrizitätszahl ϵ_s und die Brechzahl n_D bestimmt. Angegeben wird die Differenz von Lösung und Lösungsmittel, mit Δ bezeichnet, dividiert durch den Molenbruch x der polaren Substanz.

Im ganzen dürfte die Unsicherheit der Absorptionsdaten 2% nicht überschreiten. Die Dämpfung ist in allen Fällen der Dipolkonzentration proportional. Es wurde mit verdünnter Lösung von 0,8 bis 2,5 mol% gearbeitet, nur bei den Dichlorxylenen war die Konzentration kleiner, bei der p-Verbindung wegen geringer Löslichkeit in Cyclohexan nur bis 0,7 mol%. Die Substanzen lieferten mit einem Reinheitsgrad > 98% Merck, Fluka, Riedel-de Haën und Aldrich; sie wurden nicht besonders gereinigt.

2. Die gesamte Dispersionsstufe der Dipolorientierung

Zunächst wollen wir überprüfen, wie weit die jetzt aufgenommene Absorptionskurve die dielektrischen Verluste durch Orientierungspolarisation erfaßt. Dazu ziehen wir die zugehörige Dispersionsstufe heran: Sie wird einmal nach der sog. optischen Methode als

$$\frac{\Delta S_{\text{opt}}}{x} = \frac{\Delta \epsilon_s}{x} - \frac{\Delta \epsilon_{\infty}}{x} \quad (\epsilon_{\infty} \approx n_D^2) \quad (1)$$

bestimmt. Zu vergleichen damit ist die Größe $\Delta S_A/x$, die wir unabhängig davon durch Zerlegung der Absorptionskurve $\Delta \epsilon''(\log \bar{\nu})$ in einzelne Gebiete (s. (4) und (6)) gewinnen. Sie ist gegeben allein durch die Fläche unter dieser Meßkurve und daher kaum von den speziell benutzten Zeitkonstanten abhängig. Aus ΔS_A und ΔS_{opt} haben wir je einen Wert für das molekulare Dipolmoment (μ_a bzw. μ_{opt}) berechnet nach der

* Für die Hilfe bei diesen Messungen sei Herrn Dipl.-Phys. H. Hartmann sehr gedankt.

Beziehung

$$\frac{\Delta S}{x} = 4\pi N_A \frac{\varrho_L}{M_L} \frac{(\varepsilon_s + 2)(n_D^2 + 2)}{27 kT} \mu^2 \quad (2)$$

mit Avogadroscher Konstante N_A und Dichte ϱ_L sowie relativer Molmasse M_L des Lösungsmittels.

Die Ergebnisse findet man in Tab. 1 miteinander verglichen. Die Unsicherheit von μ_A dürfte mindestens 1% betragen, weil $\Delta\varepsilon''$ mit geschätztem 2% Fehler proportional μ^2 ist; für μ_{opt} ist sie der Streuung der Einzelmessungen entnommen worden. Die dritte Stelle hinter dem Komma soll Unklarheiten durch Rundung vermeiden, hat also nur formale Bedeutung. Die Differenz bleibt durchweg unter 2%, also innerhalb der Fehlergrenzen.

Resonanzen tragen nur dann zur Orientierungspolarisation der Lösung, also zu ΔS_A bei, wenn sie zu Drehschwingungen des permanenten Dipols und zur

Änderung von Dipolmomenten gehören, die er in seiner Umgebung induziert oder durch Stoß erregt. Alle Streck- und Biegeschwingungen liefern nur Anteile der Ionenpolarisation. Die dazu von uns vorgenommene etwas willkürliche Begrenzung bis 200 cm^{-1} ist aber nicht sehr kritisch, da die Beiträge von Resonanzen schon ab 100 cm^{-1} noch in die Fehlergrenzen der gesamten Stufe fallen. μ_A ist sonst von systematischen Fehlern frei, während bei μ_{opt} bekanntlich Unsicherheiten im Näherungswert n_D^2 für ε_∞ liegen. Er fällt durch Vernachlässigung der Ionenpolarisation zu klein und durch normale Dispersion von Elektronenresonanzen im UV zu groß aus. So ist völlige Identität von μ_A und μ_{opt} kaum zu erwarten, und die gefundene Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen liefert zwar keinen genaueren Wert für ε_∞ , läßt aber erkennen, daß jetzt die vollständige Absorptionskurve der Dipolorientierung vorliegt.

Tab. 1. Molekulare Dipolmomente. Lösungsmittel Cyclohexan 20°C : μ_A aus dielektrischen Verlusten, μ_{opt} nach der optischen Methode (s. Text). Relativer Unterschied $\delta = (\mu_A/\mu_{\text{opt}} - 1)$.

	μ_A/D	μ_{opt}/D	δ in %	$X \Rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}$
Benzylchlorid	1,85 ₂	1,84 ₂ $\pm 0,01_3$	+0,5	
4-Methylbenzylchlorid	2,03 ₆	2,05 ₃ $\pm 0,01_2$	-0,8	
4-Chlorbenzylchlorid	1,68 ₅	1,68 ₄ $\pm 0,02_4$	0	
2,5-Dimethylbenzylchlorid	1,87 ₃	1,88 ₀ $\pm 0,02_4$	-0,4	
1-(Chlormethyl)naphthalin	1,84 ₈	1,82 ₇ $\pm 0,02_7$	+1,1	
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylol	2,10 ₀	2,13 ₇ $\pm 0,00_7$	-1,7	
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylol	2,24 ₇	2,22 ₅ $\pm 0,01_7$	+1,0	
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylol	2,00 ₄	1,98 ₂ $\pm 0,01_8$	+1,1	
1-Chloroctan	1,96 ₅	1,99 ₅ $\pm 0,03_0$	-1,5	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6\text{-X}$
1-Chlorhexadecan	1,96 ₁	1,97 ₀ $\pm 0,04_5$	-0,5	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}\text{-X}$
β -Chlor-t-butylbenzol	1,78 ₉	1,80 ₃ $\pm 0,01_3$	-0,8	

3. Das Maximum von $\Delta\varepsilon''/x$ bei Mikrowellen

Es ist wichtig, daß man bereits aus dem Verlauf der gemessenen Absorptionskurven allein, d. h. ohne eine Anpassung von mehreren Relaxationszeiten mit Gewichten als Parameter, Aussagen über die Beteiligung von schnellen Orientierungsprozessen des molekularen Dipols machen kann. Sie alle nehmen zwischen 0,1 und 50 cm^{-1} ein einziges Maximum an, dessen Lage und Höhe in Tab. 2 aufgeführt sind. Nur zur Interpolation zwischen den Meßpunkten sind die später in Abschnitt 4 besprochenen, angepaßten Kurven herangezogen worden. Der Maximalwert von $\Delta\varepsilon''/x$ beträgt für eine Debye-Kurve mit nur einer Relaxationszeit $\Delta S_A/2x$. Er ist bei allen Meßkurven um einen „Verflachungsfaktor“ $\xi = 1 - 2\Delta\varepsilon''(\text{max})/\Delta S_A$ erniedrigt, der auch ein ungefähres Maß für ihre Breite ist.

Zu einer ersten Interpretation kann man Tab. 2 z. B. für 2,5-Dimethylbenzylchlorid und 1-(Chlormethyl)naphthalin entnehmen, daß die Kurven schmäler als bei Benzylchlorid sind und ihr Maximum bei sehr viel kleineren Wellenzahlen annehmen. Deshalb können schnellere Relaxationsvorgänge bei beiden nur geringeres Gewicht haben. – Andererseits ist die betreffende Wellenzahl bei p-Dichlorxylol etwa doppelt so groß, ebenso wie in aromatischen Lösungsmitteln, woraus früher [12] auf das Vorhandensein einer innermolekularen Gruppenbeweglichkeit geschlossen wurde. Dasselbe gilt jetzt für m-Dichlorxylol, während bei der entsprechenden o-Verbindung das Maximum bei län-

Tab. 2. Maximum der Absorption $\Delta\epsilon''/x$, Lösungsmittel Cyclohexan 20°C, x Molenbruch. Wellenzahl $\bar{\nu}(\text{max})$, Höhe $\Delta\epsilon''(\text{max})/x$, Dispersionsstufe $\Delta S_A/x$, ξ Verflachungsfaktor (s. Text), $\tau_{\text{eff}} = 1/[2\pi c_0 \bar{\nu}(\text{max})]$.

	$\bar{\nu}(\text{max})$ cm^{-1}	τ_{eff} ps	$\frac{\Delta\epsilon''}{x}(\text{max})$	$\frac{\Delta S_A}{x}$	ξ	Abb.
Benzylchlorid	0,86	6,2	1,20	3,55	0,32	1
4-Methylbenzylchlorid	0,26	20,4	1,43	4,29	0,33	2
4-Chlorbenzylchlorid	1,49	3,6	1,11	2,94	0,25	1
2,5-Dimethylbenzylchlorid	0,30	18,0	1,50	3,63	0,17	2
1-(Chlormethyl)naphthalin	0,21	25,4	1,55	3,54	0,12	2
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylyl	1,75	3,0	1,82	4,57	0,20	1
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylyl	1,39	3,8	1,75	5,23	0,33	3
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylyl	0,27	19,4	1,48	4,16	0,29	3
1-Chloroctan	0,53	10,0	1,25	4,00	0,38	4
1-Chlorhexadecan	0,26	20,2	1,21	3,99	0,39	4
β -Chlor-t-butylbenzol	0,25	21,1	1,46	3,32	0,12	4

geren Wellen liegt, so daß im Spektrum die Anteile mit kurzen Zeitkonstanten schwächer sind.

Der große Unterschied zwischen Methyl- und Chlorbenzylchlorid in der Lage des Maximums hat dagegen andere Ursachen. Wie wir noch im einzelnen verfolgen werden, sind hier die molekülfesten Komponenten μ_{\parallel} sehr verschieden, was sich auch in den entsprechenden Unterschieden von μ_A oder $\Delta S_A/x$ widerspiegelt.

Für β -Chlor-t-butylbenzol dürften, der wenig verflachten Kurve mit dem Maximum bei längeren Wellen wegen, nur geringe Anteile mit schneller Dipolorientierung existieren. Die beiden Kettenmoleküle haben etwa gleiche Verflachung und sehr unterschiedliche Wellenzahlen $\bar{\nu}(\text{max})$, woraus schon folgt, daß eine völlig freie Drehbarkeit der endständigen CH_2Cl -Gruppe nicht möglich ist, wie bereits früher geschlossen [17, 18, 19].

4. Zerlegung in Absorptionsgebiete

Bei der Auswertung der Meßkurven gehen wir vor wie in der Vorgangsarbeit [14] und verwenden bei Mikrowellen den Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätszahl $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ und im FIR-Gebiet den Absorptionskoeffizienten α der Leistung. Beide hängen nach

$$\frac{\Delta\alpha}{x} = \frac{2\pi\bar{\nu}}{\sqrt{\epsilon'}} \cdot \frac{\Delta\epsilon''}{x} \quad (3)$$

zusammen, bei der stets ausreichenden Näherung $\epsilon' \approx n_D^2$.

Um die Debye-Relaxation zu beschreiben, ist es unerläßlich, die Trägheitskräfte zu berücksichtigen, will

man den Ausläufer bis nach sehr kurzen Wellen verfolgen. Dazu genügt die zweite Näherung des Mori-Formalismus [20], in der nur eine endliche Korrelationszeit τ_j des Drehimpulses berücksichtigt wird. So setzen wir die Meßkurven aus Summanden

$$\frac{\Delta\epsilon''_i}{x} = \frac{\Delta S_i}{x} \frac{\omega\tau_i}{(1 - \omega^2\tau_i\tau_{ji})^2 + \omega^2\tau_i^2} \quad (4)$$

zusammen [21, 22, 23]. Zwischen τ_{ji} und der Debye-Relaxationszeit τ_i besteht die Beziehung [11, 24]

$$\tau_{ji} = \frac{I_{\perp}}{2kT} \cdot \frac{1}{\tau_i}, \quad (5)$$

wobei das Trägheitsmoment I_{\perp} für Rotation um Achsen – des ganzen Moleküls oder der Gruppe – senkrecht zur betreffenden Dipolkomponente der bekannten Molekülstruktur entnommen werden kann.

Für die Resonanzen im FIR werden die bekannten Lorentz-Formeln benutzt:

$$\frac{\Delta\alpha_i}{x} = \frac{2\pi\bar{\nu}_0}{n_D} \cdot \frac{\Delta S_i}{x} \frac{\Gamma_i(\bar{\nu}_0\bar{\nu})^2}{(\bar{\nu}_0^2 - \bar{\nu}^2)^2 + (\Gamma_i\bar{\nu}_0\bar{\nu})^2}. \quad (6)$$

Die neuen Parameter $\bar{\nu}_0$ und Γ lassen sich in τ und τ_j umrechnen, so daß (6) mit (3) in (4) übergeht.

4.1. Mikrowellenbereich

Diese Zerlegung der Meßkurven hat zum Ziel, das Relaxationsverhalten der beiden Komponenten μ_{\parallel} und μ_{\perp} getrennt zu beschreiben. So bietet es sich an, von Dichlor-p-xylyl auszugehen, das aus Symmetriegründen keine Komponente μ_{\parallel} besitzt. Den Gang von $\Delta\epsilon''/x$ mit der Wellenzahl vergleicht Abb. 1 in doppelt logarithmischem Maßstab mit dem bei Benzylchlorid

und Chlorbenzylchlorid. Die eingezeichneten Meßpunkte, gewonnen mit Sweeper [14], Molekularlaser und mm-Wellenapparaturen, überdecken jetzt in befriedigender Dichte den ganzen Frequenzbereich. Sie sind durch die nach (4) und (6) angepaßten Kurven verbunden. Ab 80 cm^{-1} werden die Meßdaten des Fourier-Spektrometers verwendet. – Die sich ergebenden Glockenkurven verlaufen auf der kurzwelligen Seite ihres Maximums zunächst etwas flacher, dann folgt ein von Resonanzerhöhungen überlagerter steiler Abfall.

Für die Relaxation von μ_{\perp} in Dichlor-p-xylyl läßt sich eine symmetrische Absorptionskurve beiderseits

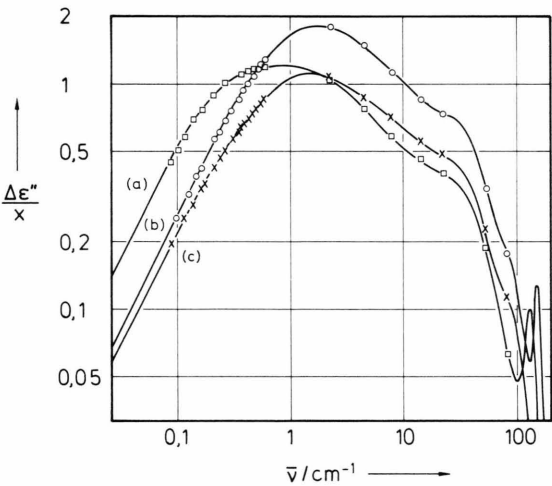


Abb. 1. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ in Cyclohexan, 20°C , x Molenbruch. (a) Benzylchlorid \square , (b) $\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylyl \circ , (c) 4-Chlorbenzylchlorid \times .

des Maximums angeben, die aber breiter als eine Debye-Kurve für eine einzige Zeitkonstante ist. Um das zu beschreiben, wurden zwei diskrete Relaxationszeiten τ'_2 und τ''_2 mit gleichem Gewicht angesetzt. Wie schon früher dargelegt [14], ließe sich so auch eine kontinuierliche, in log. Maßstab kastenförmige Relaxationszeit-Verteilung nach Fröhlich [25] rechnerisch erfassen, wenn ihre Breite p nicht zu groß ist. Es gilt dann $p_2 = \sqrt{3} \ln(\tau'_2/\tau''_2)$. Im ganzen wird man weitere Einzelheiten dieser Verteilung wegen der Breite der Einzelkurven und der Meßunsicherheit kaum aus den Meßdaten ableiten können. So geben wir in Tab. 3 nur ihren Schwerpunkt $\tau_2 = \sqrt{\tau'_2 \tau''_2}$ und als Maß für ihre Breite $v_2 = \ln \tau'_2/\tau''_2$ an – nicht den Fröhlich-Parameter p –. Das gilt auch für die anderen Moleküle von Abb. 1 und für einige weitere; nur ist dann auch ein Gebiet mit längerer Relaxationszeit τ_1 abzutrennen, bei Chlorbenzylchlorid mit sehr kleinem, bei Benzylchlorid mit größerem Gewicht. Es gehört zur Orientierung der Momentkomponente μ_{\parallel} .

Die erste Resonanz deutet sich in Abb. 1 bei etwa 40 cm^{-1} Wellenzahl durch eine Ausbeulung der danach stark abfallenden Kurve von $\Delta\epsilon''/x$ an. Der zunächst flachere Abfall der Debye-Absorption hinter dem Maximum ähnelt dem bei starren Dipolmolekülen in verdünnter Lösung [11, 26] und wird dort als Poley-Absorption bezeichnet. Der Einheitlichkeit halber und in Anlehnung an die Daten bei 4-Chlortoluol in Cyclohexan [11] wurde durchweg $\tau_{J3} = 0,105\text{ ps}$ dafür verwendet.

Bei 4-Methylbenzylchlorid in Abb. 2 verläuft die Kurve noch ähnlich wie die von Abb. 1. Relativ hohe

Tab. 3. Absorptionsgebiete bei Mikrowellen, Zerlegung nach Gleichung (4). τ Debye-Relaxationszeit, τ_J Korrelationszeit des Drehimpulses, $\Delta S/x$ Dispersionsstufe, $v = \ln \tau'/\tau''$ Breite der Verteilung. $\tau_{J3} = 0,105\text{ ps}$.

	τ_1 ps	τ_{J1} ps	$\Delta S_1/x$	τ_2 ps	v_2	τ_{J2} ps	$\Delta S_2/x$	τ_3 ps	$\Delta S_3/x$
Benzylchlorid	16,7	0,068	1,33 ₇	3,8 ₅	0,64	0,137	1,60 ₇	0,95	0,26 ₅
4-Methylbenzylchlorid	26,5	0,058	2,30 ₀	4,4 ₄	0,53	0,081	1,40 ₉	0,96	0,28 ₃
4-Chlorbenzylchlorid	26,0	0,082	0,09 ₈	4,2 ₉	0,62	0,089	1,95 ₄	0,98	0,51 ₇
2,5-Dimethylbenzylchlorid	24,4	0,056	1,38 ₄	4,9	0	0,074	0,34 ₉	0,94	0,22 ₂
	15,6	0,068	1,48 ₄						
1-(Chlormethyl)-naphthalin	31	0,049	1,69 ₈	–				1,08	0,25 ₄
	20,5	0,074	1,44 ₂					$v_3 = 0,50$	
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylyl	–			3,7 ₁	0,71	0,102	3,32 ₆	0,95	0,69 ₁
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylyl	19,5	0,053	1,26 ₀	3,6 ₈	0,69	0,101	2,79 ₀	0,98	0,53 ₁
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylyl	21,7	0,056	2,66 ₈	3,1 ₅	0	0,105	0,85 ₈	0,63	0,38 ₀
1-Chloroctan	58	0,038	1,35 ₄	10,9		0,043	1,09 ₃	1,05	0,32 ₅
				5,7 ₅		0,056	0,99 ₉		
1-Chlorhexadecan	175	0,013	0,87 ₈	25,6		0,018	1,50 ₅	1,05	0,35 ₂
				8,7 ₅		0,037	0,98 ₈		
β -Chlor-t-butylbenzol	26,8	0,061	1,70 ₆	15,8		0,068	1,26 ₉	1,10	0,24 ₆

Verlustwerte zwischen 1 und 10 cm^{-1} weisen stets auf Zeitkonstanten um 4 ps hin. Diese sind bei den beiden anderen Molekülen von Abb. 2 nicht zu beobachten. Besonders 1-(Chlormethyl)-naphthalin hat eine verhältnismäßig schmale Absorptionskurve. Abgesehen vom Poley-Gebiet, das hier am besten mit einer Breite $\nu_3 = 0,5$ darzustellen ist, bleiben nur zwei fast gleiche Anteile für Orientierungen des Moleküls als ganzes (s. Tabelle 3). Ähnliches gilt für 2,5 Dimethylbenzylchlorid, nur läßt sich dort noch ein allerdings sehr schwaches Gebiet mit der Relaxationszeit 4,9 ps abspalten.

Die Absorption der Dichlorxylole findet man in Abb. 3 zusammengestellt, punktiert zum Vergleich noch einmal die p-Verbindung (s. Abbildung 1). Das m-Derivat ähnelt in seinem Verhalten wieder Benzylchlorid. Für o-Stellung dagegen fällt die Absorption zwischen 1 und 10 cm^{-1} stark ab, so daß die schnelle Dipolorientierung nur ein geringes Gewicht hat.

Die beiden aliphatischen Kettenmoleküle mit endständiger CH_2Cl -Gruppe haben im FIR oberhalb 20 cm^{-1} gleiche Verluste, während bei mm-Wellen das längere Molekül 1-Chlorhexadecan deutlich schwächer absorbiert (Abbildung 4). Auch die Zerlegung bestätigt das frühere Ergebnis in anderen Lösungsmitteln [17, 18], daß eine bei beiden Molekülen etwa gleiche Relaxationszeit für eine Gruppenorientierung nicht vorliegt. – Zunächst haben wir dabei das Gebiet

mit der längsten Relaxationszeit τ_1 abgetrennt; der ziemlich breite Rest ohne Poley-Absorption wurde – mehr formal – durch zwei Gebiete erfaßt. Früher [18] ist dafür eine ziemlich breite Fröhlich-Verteilung angesetzt worden. Dem Kurvenverlauf entsprechend sind alle diese Relaxationszeiten bei Chloroctan erheblich kürzer (Tabelle 3). In β -Chlor-t-butylbenzol ist die Gruppe selbst auch aliphatisch gebunden. Das Molekül hat eine sehr schmale Absorptionskurve, so daß kurze Relaxationszeiten völlig fehlen.

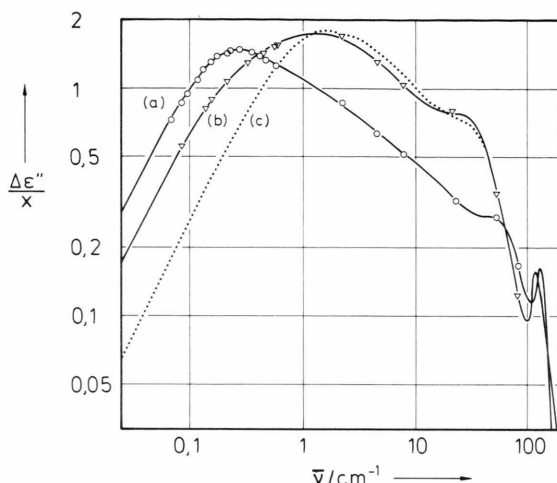


Abb. 3. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ in Cyclohexan, 20°C . (a) $\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylol \circ , (b) $\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylol ∇ , (c) $\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylol (punktiert s. Abbildung 1).

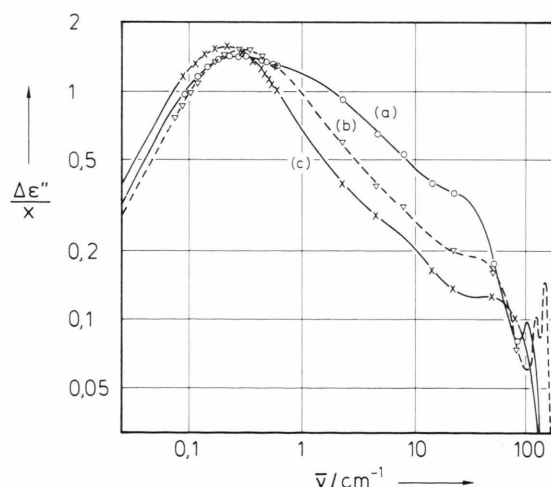


Abb. 2. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ in Cyclohexan, 20°C . (a) 4-Methylbenzylchlorid \circ , (b) 2,5-Dimethylbenzylchlorid ∇ , (c) 1-(Chlormethyl)naphthalin \times .

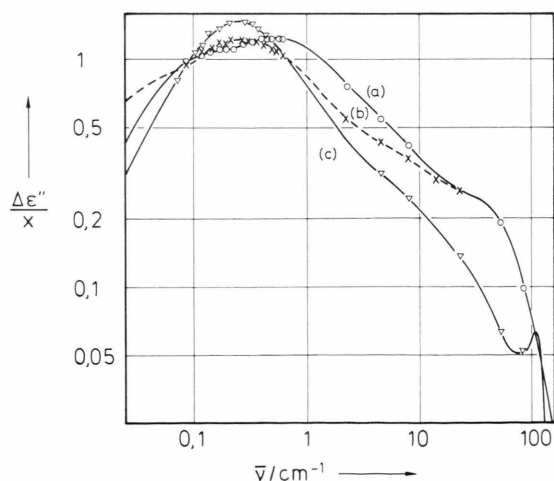


Abb. 4. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ in Cyclohexan 20°C . (a) 1-Chloroctan \circ , (b) 1-Chlorhexadecan \times geht oberhalb 25 cm^{-1} in (a) über, (c) β -Chlor-t-butylbenzol ∇ .

4.2. FIR-Absorption

Für die Absorptionskurven $\Delta\alpha/x$ dienen jetzt bis 100 cm^{-1} die mit dem Molekular-Laser gemessenen Werte als Stützpunkte. Sie sind in Abb. 5–8 besonders markiert und haben nach ihrer Streuung eine Sicherheit von $\pm 1\%$. Zur Interpolation dienen von etwa 45 cm^{-1} aufwärts die Daten des Fourier-Spektrometers, die im Absolutwert daran durch einfache Verschiebung angepaßt sind. Oberhalb 100 cm^{-1} erreichen letztere nach den Abweichungen bei drei Konzentrationen und mit zwei verschiedenen Strahlteilern in der Umgebung der Resonanzen eine Sicherheit von ca. 5%, während in Gebieten kleinerer Absorption der Fehler größer sein kann. Die Abbildungen bringen nach (6) angepaßte Lorentz-Kurven; ihre Parameter findet man in Tabelle 4.

Nach Abb. 5 liegt bei Benzylchlorid sowie seinem 4-Methyl- und 4-Chlorderivat die erste Resonanz bei ca. 39 cm^{-1} mit etwa derselben Linienbreite $\Gamma = 1,4$. Zugleich zeigen gerade diese Stoffe eine kurze Relaxationszeit τ_2 , die der Orientierung der Gruppe zugeordnet ist, mit einer Dispersionsstufe $\Delta S_2/x > 1,4$ (s. Tabelle 3). Die nächste Resonanz rückt mit Methyl- und Chlor-Substitution sukzessive näher an die erste heran, so daß schließlich beide kaum noch getrennt sind. Die zugehörige Dispersionsstufe macht aber nur 5 bis 8% von der der ersten Resonanz aus.

Zum Vergleich ist für Benzylchlorid der Beitrag der Mikrowellenabsorption von Tab. 3 mit eingezeichnet.

Der Poley-Anteil allein ist mit $\Delta S_3/x = 0,265$ etwas kleiner als der von der ersten Resonanz, und er geht bei $16,8\text{ cm}^{-1}$ durch ein Maximum von $\Delta\alpha/x = 6,53$. Die sehr unterschiedliche Gestalt dieser beiden Teilkurven – die erste Resonanz allein hat fast die achtfache Höhe – liegt an der großen Breite der Poley-Absorption von $\Gamma = 3,0$ sowie an den Eigenschaften der linearen $\Delta\alpha$ -Darstellung, in der die ganze Debye-Absorption zu einem unbedeutenden Nebeneffekt bei niedrigen Wellenzahlen wird.

2,5-Dimethylbenzylchlorid und 1-(Chlormethyl)naphthalin in Abb. 6 haben keine Resonanz bei 39 cm^{-1} . Damit fällt zusammen, daß bei ihnen auch das Gebiet mit sehr kurzer Relaxationszeit τ_2 entweder völlig fehlt oder, wie bei dem 2,5-Derivat, nur ein sehr kleines Gewicht hat. – Das ist noch deutlicher bei den Molekülen mit zwei Chlormethyl-Gruppen am Benzolring in Abbildung 7. Während m- und p-Verbindung wieder eine Resonanz um 39 cm^{-1} zeigen – erstere bei etwas kleinerer Wellenzahl –, ist das bei der o-Verbindung, deren τ_2 -Gebiet wieder nur ein sehr kleines Gewicht hat, nicht der Fall.

So haben wir 5 Beispiele dafür, daß die aromatisch gebundene CH_2Cl -Gruppe eine Resonanz um 39 cm^{-1} besitzt, wenn ein schneller Orientierungsprozeß mit größerem Gewicht für μ_\perp existiert. In 3 Beispielen hat der betreffende Prozeß ein sehr kleines Gewicht, und die Resonanz fehlt.

Die nächste Resonanz in Abb. 7 nimmt in der Wellenzahl von der o- über die m- zur p-Verbindung ab.

Tab. 4. Resonanzen im FIR-Gebiet, Zerlegung nach Gleichung (6). $\bar{\nu}_0$ Resonanz-Wellenzahl, Γ Dämpfungskonstante, $\Delta S/x$ Dispersionsstufe.

	I			II			III			IV			Weitere Resonanzen
	$\bar{\nu}_0$ cm^{-1}	Γ	$\Delta S/x$	$\bar{\nu}_0$ cm^{-1}	Γ	$\Delta S/x$	$\bar{\nu}_0$ cm^{-1}	Γ	$\Delta S/x$	$\bar{\nu}_0$ cm^{-1}	Γ	$\Delta S/x$	
Benzylchlorid	39,3	1,48	0,330				131,7	0,195	0,016				264,4
4-Methylbenzylchlorid	39,1	1,38	0,273				107	0,31	0,022	192,5	0,08	0,010	286,1 338,2
4-Chlorbenzylchlorid	39,4	1,42	0,352	91	0,40	0,018				177,7	0,08	0,045	
2,5-Dimethylbenzylchlorid				55	1,39	0,168	121,5	0,16	0,010				248 279,8 322
1-(Chlormethyl)naphthalin				70,5	1,33	0,118	148	0,14	0,017				275,2 296,5
				95	0,34	0,010				172,2	0,04	0,010	
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylo	39,0	1,25	0,495	89	0,58	0,046	152,9	0,11	0,011	184,4	0,05	0,006	
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylo	36,7	1,25	0,603				125	0,34	0,047				246,2 282,5
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylo				67,7	1,20	0,232	129,5	0,19 ₅	0,022				230,5 302,5
1-Chloroctan				60,3	1,74	0,230							246,6
1-Chlorhexadecan				60,7	1,95	0,263							248,5
β -Chlor-t-butylbenzol	38,2	1,6	0,069	85	0,62	0,013	109	0,28	0,012				207 247 323
							149	0,10	0,003				

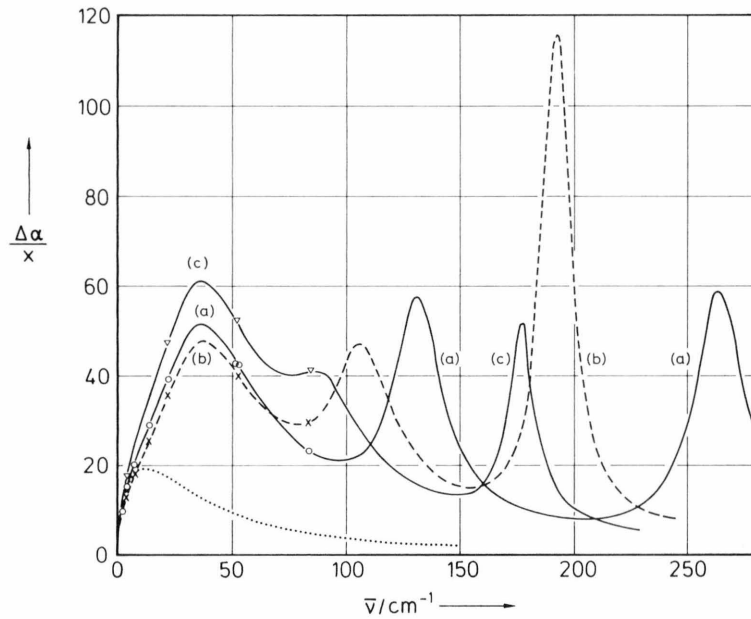


Abb. 5. Absorptionskoeffizient der Leistung $\Delta\alpha/x$ in Neper/cm, Cyclohexan 20°C, x Molenbruch. (a) Benzylchlorid \circ (punktiert Mikrowellenanteil), (b) 4-Methylbenzylchlorid \times (gestrichelt), (c) 4-Chlorbenzylchlorid ∇ .

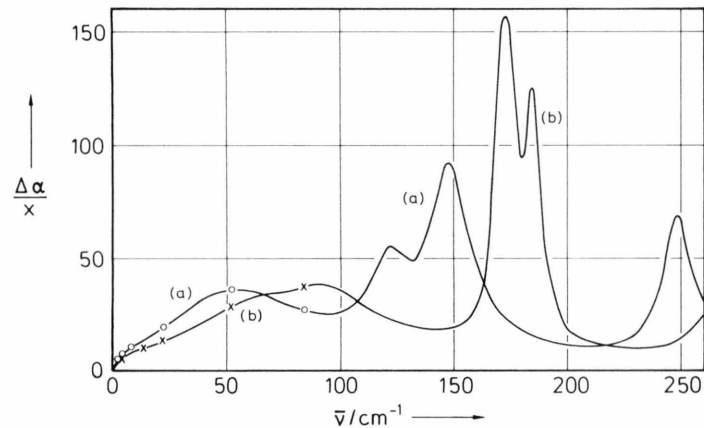


Abb. 6. Absorptionskoeffizient $\Delta\alpha/x$ in Neper/cm, Cyclohexan 20°C, x Molenbruch. (a) 2,5 Dimethylbenzylchlorid \circ , (b) 1-(Chlormethyl)naphthalin \times .

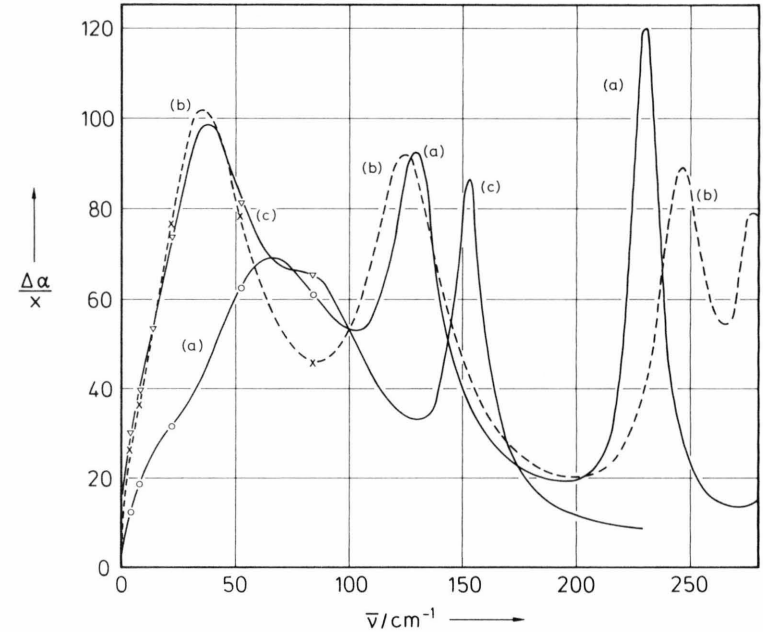


Abb. 7. Absorptionskoeffizient $\Delta\alpha/x$ in Neper/cm, Cyclohexan 20°C, x Molenbruch. (a) $\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylol \circ , (b) $\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylol \times (gestrichelt), (c) $\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylol ∇ .

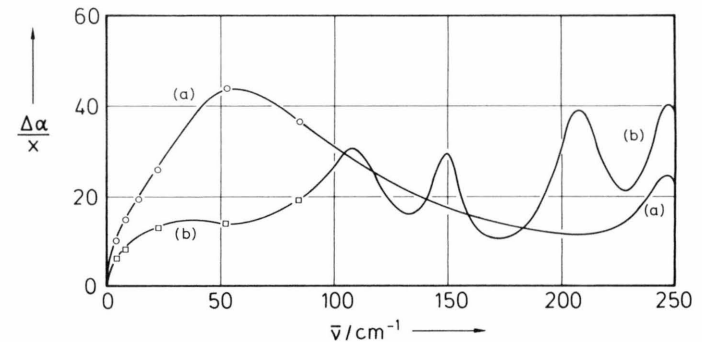


Abb. 8. Absorptionskoeffizient $\Delta\alpha/x$ in Neper/cm, Cyclohexan 20°C, x Molenbruch. (a) 1-Chloroctan \circ , (b) β -Chlor-t-butylbenzol \square .

Für die zwei aliphatischen Kettenmoleküle sind die FIR-Kurven innerhalb der Meßfehler gleich; nur von 1 bis 10 cm^{-1} hat 1-Chlorhexadecan kleinere Werte, wie auch für $\Delta\epsilon''/x$ in Abbildung 4. Am Zustandekommen der beiden beobachteten Resonanzen bei etwa 60 und 247 cm^{-1} in Abb. 8 ist deshalb im wesentlichen die endständige polare Gruppe, eventuell mit den angrenzenden CH_2 -Gruppen, aber nicht die lange Kette beteiligt. Der aliphatisch gebundenen Chlormethylgruppe fehlt also die Resonanz bei ca. 39 cm^{-1} . β -Chlor-t-butylbenzol besitzt zwar eine solche, sie tritt aber im Kurvenverlauf kaum als Maximum auf, weil sie breiter und sehr viel schwächer als bei Benzylchlorid ist. Ausgeprägtere Resonanzen folgen bei höheren Frequenzen in größerer Zahl. Sie dürften durch die aromatische Bindung der t-Butylgruppe oder durch Wechselwirkung der CH_2Cl -Gruppe mit drei ausgedehnten Nachbarn bedingt sein.

5. Diskussion

5.1. Momentkomponenten

Mit der Zahnschen Formel [27] kann man bekanntlich aus den gemessenen Dipolmomenten von Benzylchlorid und Dichlor-p-xylol Komponenten μ_{\parallel} und μ_{\perp} und damit den Winkel ϑ zwischen Moment und innerer Drehachse, den sog. Momentwinkel, berechnen. Nach Tab. 1 erhalten wir, je nachdem, ob μ_{opt} oder μ_A herangezogen werden, $\mu_{\parallel} = 1,05$ bzw. $1,11\text{ D}$ und $\mu_{\perp} = 1,51$ bzw. $1,48\text{ D}$. Dazu gehören Momentwinkel ϑ von $55,1$ bzw. $53,3^\circ$.

Als zweiten Weg benutzen wir die Zerlegung der gemessenen Absorptionskurve $\Delta\epsilon''/x$ von Tabelle 3. Zunächst berechnen wir nach Gl. (2) aus der Dispersionsstufe $\Delta S_1/x$ mit der längsten Relaxationszeit einen Wert für μ_{\parallel} und aus dem Rest der ganzen Dispersionsstufe einen solchen für μ_{\perp} . Die so erhaltenen Komponenten sind in Tab. 5, I für die Moleküle zu-

sammengestellt, bei denen nach der Diskussion in Abschnitt 4 eine nennenswerte innere Beweglichkeit von μ_{\perp} sich bemerkbar macht. – Bei Benzylchlorid ergibt das einen Momentwinkel von $52,2^\circ$, etwas kleiner als auf dem ersten Wege. Einen niedrigeren Betrag für die Dispersionsstufe $\Delta S_1/x$, der zu einem größeren Winkel ϑ führen würde, lassen die Meßdaten bei der Zerlegung kaum zu; der Unterschied dürfte aber die Fehlergrenzen dieser Diskussion nicht überschreiten. Das Moment von Dichlor-p-xylol folgt daraus zu $1,46 \cdot \sqrt{2} = 2,07\text{ D}$, noch verträglich mit dem Meßwert.

Unter Zugrundelegung der Momentkomponenten von Benzylchlorid in Tab. 5 diskutieren wir jetzt die der anderen Moleküle.

Für 4-Methylbenzylchlorid können wir aufteilen $\mu_{\parallel} = 1,14 + 0,35\text{ D}$. Das sich addierende Partialmoment stimmt mit dem von Toluol nach Vorzeichen und Betrag überein. μ_{\perp} ist etwas kleiner als ohne CH_3 -Substitution. Bei 4-Chlorbenzylchlorid kompensieren sich in μ_{\parallel} die beiden Partialmomente, die entgegengesetzte Richtung haben, weitgehend. Wir müssen subtrahieren $\mu_{\parallel} = 1,45 - 1,14\text{ D}$; Chlorbenzol hat dagegen das Moment $1,56\text{ D}$. Der Unterschied könnte auf mesomere Wechselwirkung hinweisen, aber der absolut sehr kleine Wert $\mu_{\parallel} = 0,31\text{ D}$ ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet, weil die Zerlegung der Meßkurven nur sein relativ noch kleineres Quadrat liefert. – μ_{\perp} wird deutlich größer als in Benzylchlorid, was schon durch das verhältnismäßig hohe Gesamtmoment bedingt ist und durch eine andere eventuell mögliche Zerlegung in Absorptionsgebiete nicht zu beheben ist. Bemerkenswerterweise ist es gerade die Komponente μ_{\perp} , die durch die p-ständige Cl-Gruppe geändert wird – ebenso, aber geringfügiger durch CH_3 . Da die beiden Gruppen in p-Stellung weit entfernt sind, muß man mesomere Wechselwirkung als Ursache dafür annehmen.

Tab. 5. Momentkomponenten μ_{\parallel} und μ_{\perp} aus Zerlegung der Absorptionskurven. I (Untere Grenze) μ_{\parallel} nur aus $\Delta S_1/x$; II (Obere Grenze) μ_{\parallel} mit 8%-Anteil in der Poley-Absorption (s. Text).

	I		II	
	μ_{\parallel}/D	μ_{\perp}/D	μ_{\parallel}/D	μ_{\perp}/D
Benzylchlorid	1,14	1,46	1,18	1,42
4-Methylbenzylchlorid	1,49	1,39	1,55	1,32
4-Chlorbenzylchlorid	0,31	1,66	0,32	1,65
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylol	–	$2,10 = 1,48\sqrt{2}$	–	$2,10 = 1,48\sqrt{2}$
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylol	1,10	$1,96 = 1,38\sqrt{2}$	1,15	$1,93 = 1,36\sqrt{2}$
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylol	1,60	$1,20 = 0,85\sqrt{2}$	1,67	$1,10 = 0,78\sqrt{2}$
2,5-Dimethylbenzylchlorid	1,16	1,47	1,21	1,43

In Dichlor-m-xylol schließen die beiden Drehachsen den Winkel 120° ein, so daß nach Vektoraddition $\mu_{||}$ denselben Betrag wie bei Benzylchlorid haben sollte, was in etwa zutrifft. Für μ_{\perp} würde bei regelloser Winkellage der beiden Partialmomente μ'_{\perp} zueinander, wie sie die Zahnsche Formel voraussetzt, gelten $\mu_{\perp}^2 = 2\mu'_{\perp}{}^2$. Aus der Beobachtung, daß μ_{\perp} aber etwas kleiner ist, könnte man eine leichte Bevorzugung von trans-Stellungen vermuten, zumal mesomere Wechselwirkung in m-Stellung kaum zu erwarten ist. – Bei Dichlor-o-xylol ist die Zahnsche Formel nicht anwendbar, da z.B. gleichzeitige cis-Stellung beider Gruppen in Ringebene sterisch unmöglich ist. μ_{\perp} wird im ganzen sogar kleiner als in Benzylchlorid; für $\mu_{||}$ liefert Vektoraddition der beiden unter 60° stehenden Partialmomente 1,97 D, der beobachtete kleinere Wert resultiert aus mesomerer und induktiver Wechselwirkung.

Nun ist aber der bisher verwendete Ansatz, daß $\mu_{||}$ ausschließlich zum Absorptionsgebiet mit der längsten Relaxationszeit τ_1 gehört, nur ein unterer Grenzfall. Bei 4-Chlortoluol als vergleichbarem starren Molekül kommen 8% der ganzen Dispersionsstufe auf die Poley-Absorption [11]. Das sollte man hier als oberen Grenzfall auch ansetzen, die abgetrennte Poley-Absorption $\Delta S_3/x$ reicht dem Betrage nach dafür aus. Die unter dieser Voraussetzung aus $\Delta\epsilon''/x$ berechneten Momentkomponenten findet man in Tab. 5, II. Mit ihnen würde der Momentwinkel von Benzylchlorid $50,3^\circ$, also noch kleiner. Die besprochenen Abweichungen von μ_{\perp} , die auf Mesomerie und unsymmetrischer Winkellage beruhen dürften, würden etwas größer. Die aus $\mu_{||}$ sich ergebenden Partialmomente der p-Liganten steigen für CH_3 auf 0,37 D und für Cl auf 1,50 D.

Kommen wir nun zu den restlichen untersuchten Substanzen. Bei 2,5-Dimethylbenzylchlorid ist ein schwaches Absorptionsgebiet mit 4,9 ps Relaxationszeit zu beobachten, seine Dispersionsstufe führt rein rechnerisch auf eine Momentkomponente von 0,58 D, was sehr viel kleiner wäre als μ_{\perp} von Benzylchlorid. Andererseits sind zur Beschreibung der Absorptionskurven zwei Gebiete mit langen Relaxationszeiten notwendig, denen man Drehungen des ganzen Moleküls um unterschiedliche Achsen zuordnen könnte. Dabei ist es interessant, daß man mit Benzylchlorid vergleichbare Momentkomponenten erhält, wenn das erste dieser beiden Gebiete wieder für $\mu_{||}$ herangezogen wird, vgl. Tabelle 5. Auch hier fällt die Komponente $\mu_{||}$ etwa in die große Achse des als Ellipsoid

angenäherten Moleküls, und dazu gehört, wie zuerst Perrin [28] am hydrodynamischen Modell zeigte, die längste Relaxationszeit bei Orientierung des ganzen Moleküls. Die aus der restlichen Gesamtdispersionsstufe abgeleitete Komponente μ_{\perp} zeigt in Richtung der kleinen Molekülachsen. Sie würde sich dann zu 66%, dem zweiten Absorptionsgebiet entsprechend, nur durch Drehung des ganzen Moleküls mit einer etwas kürzeren Zeitkonstanten orientieren können, ist also im Molekül teilweise festgeklemt. Nur zu 15% wäre sie molekülintern so beweglich wie die CH_2Cl -Gruppe in den anderen Molekülen.

1-(Chlormethyl)naphthalin zeigt keine merkliche innere Orientierung seines Dipols, was schon Knobloch [7] allein aus Mikrowellenmessungen in Benzollösung schloß. Die Poley-Absorption macht 7%, die FIR-Absorption 4% der ganzen Dispersionsstufe aus. Damit werden die erwähnten Erfahrungen über den Anteil der gesamten Poley-Absorption bei starren polaren Molekülen [11] hier quantitativ bestätigt. Eine Aufteilung in Momentkomponenten mit Hilfe der beiden langwelligen Absorptionsgebiete ist sehr unsicher, weil auch Zerlegungen mit etwas anderem Gewichtsverhältnis der beiden Gebiete möglich wären. Formal ergibt sich für die beiden Partialmomente 1,28 und 1,18 D. Vergleich mit Benzylchlorid ließe vermuten, daß $\mu_{||}$ eher dem zweiten Wert mit der kürzeren Debye-Relaxationszeit zuzuordnen wäre. – Interessant ist, daß auch die OCH_3 -Gruppe in der 1-Naphthol-Verbindung [14] weniger beweglich ist als in Anisol, was mit verstärkter mesomerer Wechselwirkung in Verbindung gebracht wird.

Bei den aliphatischen Kettenmolekülen gehen wir am besten von der Molekülstruktur aus. Liegt der Dipol, einmal von der Induktion in benachbarten Kettengliedern abgesehen, in der CCl -Bindung, so bildet er mit der nächsten CC -Bindung den Tetraeder-Winkel $70,56^\circ$. Das Moment μ_A von 1-Chloroctan teilt sich damit in $\mu_{||} = 0,65$ D und $\mu_{\perp} = 1,85$ D auf. Die letztgenannte Komponente ist deutlich größer als bei allen aromatischen Molekülen in Tab. 5. Durch mesomere Wechselwirkung mit dem Benzolring, hier Hyperkonjugation, wird also nicht nur $\mu_{||}$ verändert, sondern auch μ_{\perp} . Analoges fanden wir bei p-Substitution von Methyl und Chlor in Tabelle 5.

Aus der Relaxationszeit-Verteilung von Tab. 3 lassen sich diese Komponenten nicht ableiten. Würde man nämlich versuchsweise das Gebiet mit der Relaxationszeit unter 10 ps, sowie die ganze Poley- und FIR-Absorption mit ihren Dispersionsstufen zusam-

menfassen, so ergäbe sich formal bei 1-Chloroctan die Komponente 1,14 D. Die zugehörige Dispersionsstufe erreicht nur 38% von der für 1,85 D, wobei sogar noch die Poley-Absorption der anderen Momentkomponente nicht abgezogen ist. μ_{\perp} trägt also auch zu den Gebieten mit längerer Relaxationszeit bei. Gegen eine ausgeprägte Drehfähigkeit der Endgruppe spricht außerdem die starke Abhängigkeit der herangezogenen Relaxationszeit τ_2 von der Kettenlänge.

In β -Chlor-t-butylbenzol ist die CH_2Cl -Gruppe durch ein weiteres C-Atom vom aromatischen Ring getrennt, so daß eine unmittelbare Wechselwirkung sehr gering sein wird. Aber das Dipolmoment ist kleiner als die Komponente $\mu_{\perp} = 1,85$ D der aliphatisch gebundenen Gruppe. Das kann nur sein, wenn das zusätzliche Partialmoment des Toluols in den Konfigurationen, die das Molekül aufgrund seiner zwei Drehachsen annimmt, sich von dem der Gruppe im wesentlichen subtrahiert. Die möglichen Winkellagen sind also sehr eingeschränkt und bevorzugen trans-Stellungen der beiden Partialdipole; die Zahnsche Formel kann nicht angewendet werden. Damit geht parallel, daß im Relaxationszeitspektrum von Tab. 3 kein schnellerer molekülinterner Orientierungsprozeß sich bemerkbar macht, die sterische Behinderung durch zwei benachbarte Methylgruppen ist also stärker als am Ende der aliphatischen Kette. Die Relaxationszeit τ_1 ist vergleichbar der von 4-Methylbenzylchlorid, und τ_2 ähnelt Zeitkonstanten von Benzylchlorid und 2,5-Dimethylbenzylchlorid für die Orientierung des Moleküls als ganzem.

5.2. Molekülinterne Beweglichkeit der aromatisch gebundenen Gruppe

Die besprochenen Ergebnisse bestätigen bei Benzylchlorid, 4-Methylbenzylchlorid, 4-Chlorbenzylchlorid, Dichlor-p-xylyl und Dichlor-m-xylyl einen Relaxationsprozeß mit Zeitkonstanten im Mittel von 4 ps. Seine Dispersionsstufe umfaßt gerade die Orientierung der ganzen Momentkomponenten μ_{\perp} , wenn man einen kleinen Poley-Anteil mit der Zeitkonstanten von etwa 1 ps und FIR-Resonanzen hinzunimmt. Mit diesen Zusätzen könnte man das Budó-Modell „molekülinterner Drehbarkeit“ für realisiert ansehen. Es schließt nicht aus, daß bei Umorientierung der Molekülgruppe außer Kräften innerhalb des Moleküls auch äußere gegen die Behinderung durch ihre Umgebung zu überwinden sind, vor allem bei größerem Volumen der Gruppe. Auf die Bedeutung von

äußeren Kräften wurde schon angesichts der mit Temperatur und Lösungsmittelviskosität stark sich ändernden Relaxationszeiten τ_2 hingewiesen [12]. Außerdem sollte man die Breite der Relaxationszeit-Verteilung beachten. Die obere Grenze liegt zwischen 5,3 und 5,8 ps, die untere zwischen 3,4 und 2,6 ps, wenn man zwei diskrete Werte mit gleichem Gewicht ansetzt. Das ist natürlich, wie schon betont, nur eine orientierende Näherung. So würde sich eine kontinuierliche Verteilung nach Fröhlich maximal sogar von 7 bis 2 ps erstrecken.

Man könnte vielleicht bezweifeln, daß überhaupt eine innermolekulare Beweglichkeit der Gruppe vorliegt, und müßte dann überlegen, ob diese Relaxationszeiten nicht auch zur schnelleren Orientierung des Moleküls als ganzem, im wesentlichen um seine lange Achse, gehören können. Dazu seien sie mit 15,6 ps von 2,5-Dimethylbenzylchlorid oder 15,8 ps von β -Chlor-t-butylbenzol verglichen, jeweils der kürzeren der diesbezüglichen Zeitkonstanten. Weiter könnte man heranziehen Acetophenon 8,2 ps, 4-Methylacetophenon 10,8 ps oder 1,4-Diacetylbenzol 15,5*, die auch jeweils der Orientierung des praktisch starren Moleküls um die lange Achse in Cyclohexan bei 20°C zuzuordnen sind. Wichtig ist dabei der Anstieg mit dem Volumen der polaren Moleküle, der bei den hier diskutierten Relaxationszeiten um 4 ps gerade nicht vorliegt. Danach dürfte die Orientierung von μ_{\perp} durch Drehung des ganzen Moleküls zur Relaxationsrate $1/\tau_2$ zwar beitragen, aber damit allein würde die Rate zu klein. Es muß also noch ein Beitrag der inneren Bewegung hinzukommen. Daß eine Verteilung dieser Relaxationsraten beobachtet wird, bedeutet jeweils unterschiedliche Raten für die einzelnen polaren Moleküle in der Lösung während einer kurzen Zeitspanne, wobei aber weder die spezielle Gestalt der Verteilung selbst noch der Beitrag von inneren und äußeren Kräften im einzelnen aus den dielektrischen Verlustdaten entnommen werden kann.

Das ist bei der Methoxy-Gruppe [14] etwas anders, weil bei ihr der Komponente μ_{\perp} zwei getrennte Absorptionsgebiete zuzuordnen sind. Die längere Zeitkonstante gehört zur Orientierung des ganzen Moleküls, die kürzere hat in Cyclohexan die Größenordnung 1,6 ps und kann von der Poley-Absorption nicht unmittelbar getrennt werden. Nur ist das betreffende Gewicht erheblich größer als bei ähnlichen starren Molekülen, so daß eine zusätzliche, innermoleku-

* Noch nicht veröffentlichte eigene Untersuchungen.

lare Beweglichkeit der Komponente μ_{\perp} dazu beitragen muß.

Dem ähnelt 2,5-Dimethylbenzylchlorid im Verhalten, zu dessen Komponente μ_{\perp} nach der Diskussion bei Tab. 5 die beiden Relaxationszeiten 15,6 und 4,9 ps gehören. Bei letzterer gelingt die beste Anpassung mit nur einer Zeitkonstanten. Am Orientierungsprozeß mit der großen Relaxationsrate $(1/4,9) \text{ ps}^{-1}$ dürften innermolekulare Drehbewegungen maßgebend beteiligt sein. Ihre Behinderung angesichts der kleineren Dispersionsstufe geht parallel mit einer Veränderung der ersten FIR-Resonanz, deren Wellenzahl bei geringerem Gewicht größer ist.

Eine solche Verschiebung tritt auch bei Dichloro-xylol ein. Sein Relaxationsspektrum und die Diskussion der Momentkomponenten in Tab. 5 sprechen aber nicht dafür, daß die Komponente μ_{\perp} ganz oder teilweise sich mit einer längeren Relaxationszeit umorientiert.

1-(Chlormethyl)naphthalin ist praktisch starr, seine erste Resonanz ist noch schwächer und noch mehr frequenzverschoben. Das H-Atom im Nachbarring sperrt das Durchschwingen des Cl-Atoms völlig, das eines H-Atoms der Gruppe zwar sterisch nicht, es dürfte es aber durch elektrische Abstoßung stark behindern.

5.3. Gruppenorientierung mit sehr kurzen Zeitkonstanten

Gegenüber den Vorstellungen, von denen Budó bei seinem Modell ausgegangen ist, bedeutet das gesonderte Auftreten der Poley-Absorption und von FIR-Resonanzen einen Zusatz-Effekt. Seine Berücksichtigung bei der Bestimmung des permanenten Momentes aus der dielektrischen Absorption ist unumgänglich. Da wir uns hier vornehmlich für die bewegliche Komponente μ_{\perp} interessieren, wollen wir in Tab. 6

ihre prozentuale Beteiligung an den einzelnen Orientierungsprozessen verfolgen. Dazu wird der Bruchteil berechnet, den die betreffenden Dispersionsstufen ausmachen, d. h. die Momentquadrate.

Bei den ersten fünf aufgeführten Molekülen, dadurch gekennzeichnet, daß die innermolekulare Drehung beträchtlich an der Relaxationsrate beteiligt ist, weichen zwar die Absolutwerte von μ_{\perp} erheblich voneinander ab, wie die zugehörige Dispersionsstufe in Tab. 6 demonstriert. Aber selbst, wenn zwei Chlormethyl-Gruppen am Ring substituiert sind, bleibt der prozentuale Anteil der Budó-Relaxation – das sei die Debye-Typ genannte mit molekülinterner Relaxationsrate – nahezu konstant etwa 71%. Abweichungen spiegeln vermutlich mehr die Unsicherheiten in der Zerlegung der Absorptionskurven und deren Meßfehler wider als individuelle Moleküleigenschaften. Die Berücksichtigung der Komponenten μ_{\parallel} in der Poley-Absorption, wieder in den beiden Grenzfällen vorgenommen, stellt hierbei eine zusätzliche Quelle der Unsicherheit dar, am meisten natürlich für den Poley-Anteil von μ_{\perp} selbst.

Er variiert, wie auch der FIR-Anteil, stärker zwischen den einzelnen Stoffen. Das ist vermutlich mit dadurch bedingt, daß das sehr breite Poley-Gebiet mit dem $\Delta\alpha/x$ -Maximum bei etwa $16,5 \text{ cm}^{-1}$ nicht völlig eindeutig von der ersten FIR-Resonanz bei 39 cm^{-1} zu trennen ist. Angesichts der sehr breiten Teilkurven sind innerhalb der Meßgenauigkeit auch Anpassungen mit etwas anderem Gewichtsverhältnis möglich.

Im ganzen möchten wir die bei fünf Molekülen nahezu gleichen Prozentzahlen in Tab. 6 als Hinweis darauf ansehen, daß die rotatorische Beweglichkeit der CH_2Cl -Gruppe bei ihnen gleich ist. Auch die Resonanz bei 39 cm^{-1} dürfte eine spezielle Eigenschaft dieser aromatisch gebundenen Gruppe sein. 4-Chlortoluol [11] hat als starres Molekül auch eine breite Poley-Absorption mit dem Maximum bei ca.

Tab. 6. Aufteilung der Dispersionsstufe $\Delta S/x(\mu_{\perp})$ auf Budó-Relaxation, Poley-Absorption und FIR-Gebiet. Untere Grenze I, in Klammern: obere Grenze II. s. Unterschrift Tabelle 5.

	$\Delta S/x(\mu_{\perp})$	Budó	Poley	FIR
Benzylchlorid	2,21 ₈ (2,10 ₂)	0,72 ₅ (0,76 ₁)	0,12 ₀ (0,07 ₁)	0,15 ₅ (0,16 ₄)
4-Methylbenzylchlorid	1,99 ₈ (1,79 ₄)	0,70 ₆ (0,78 ₄)	0,14 ₁ (0,04 ₆)	0,15 ₃ (0,17 ₆)
4-Chlorbenzylchlorid	2,84 ₆ (2,83 ₇)	0,68 ₇ (0,68 ₉)	0,18 ₂ (0,17 ₉)	0,13 ₁ (0,13 ₂)
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-p-xylol	4,56 ₈	0,72 ₈	0,15 ₁	0,12 ₁
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-m-xylol	3,97 ₀ (3,86 ₀)	0,70 ₃ (0,72 ₃)	0,13 ₄ (0,10 ₄)	0,16 ₃ (0,16 ₄)
Mittel		0,71 ₀ \pm 0,01 ₇ (0,73 ₈ \pm 0,03 ₇)	0,14 ₅ \pm 0,02 ₃ (0,11 ₁ \pm 0,05 ₃)	0,14 ₅ \pm 0,01 ₇ (0,15 ₁ \pm 0,02 ₃)
$\alpha\alpha'$ -Dichlor-o-xylol	1,49 ₂ (1,26 ₀)	0,57 ₅ (0,68 ₁)	0,25 ₅ (0,11 ₇)	0,17 ₀ (0,20 ₂)
2,5-Dimethyl-benzylchlorid	2,25 ₀ (2,13 ₀)	0,15 ₅ (0,16 ₄)	0,09 ₉ (0,04 ₄)	0,08 ₇ (0,09 ₁)
Molekülfest		0,65 ₉ (0,69 ₇)		

19 cm^{-1} und der Höhe $\Delta z/x = 6,3$ also ähnlich wie Benzylchlorid mit gleicher Molmasse, aber bis über 100 cm^{-1} keine weitere Resonanz. Man könnte an Drehschwingungen der CH_2Cl -Gruppe denken.

In Dichlor-o-xylol beeinflussen sich zwar die zwei eng benachbarten Gruppen erheblich. Doch weicht die Aufteilung von Tab. 6, wenigstens im Grenzfall II, nicht sehr stark vom Mittel der anderen fünf ab. Das würde bedeuten, daß zwar wegen bevorzugter trans-Stellungen eine relativ niedrige Gesamtkomponente μ_{\perp} resultiert, deren Umorientierungsprozeß durch interne Gruppendrehungen ähnelt aber durchaus dem ohne Nachbar. Die erste Resonanz hat zwar eine höhere Eigenfrequenz, aber ihre Dispersionsstufe steht etwa in demselben Verhältnis zu μ_{\perp}^2 wie bei den Molekülen ohne Gruppenbehinderung. – Interessant ist, daß die beiden OCH_3 -Gruppen in o-Stellung von Veratrol sogar erheblich stärker beweglich sind als die eine in Anisol [14].

Dagegen sind bei 2,5-Dimethylbenzylchlorid alle Daten anders. Je nach Abschätzung gehören zwischen 66 und 70% der Dispersionsstufe von μ_{\perp} zur Orientierung des Moleküls als ganzes. Die übrigen Anteile fallen daher alle kleiner aus, ohne daß ihr Verhältnis auch nur etwa dasselbe ist wie bei den anderen Benzolderivaten. – Die CH_3 -Gruppe in o-Stellung hat also einen anderen Einfluß auf das Relaxationsverhalten als eine zweite CH_2Cl -Gruppe. Der entscheidende Unterschied liegt wohl darin, daß sie ohne Momentkomponente μ_{\perp} ist. Sie kann daher die benachbarte Chlormethyl-Gruppe nur in der Eigendrehung ganz oder teilweise behindern, aber keine Wechselwirkung

von zwei Partialmomenten verursachen, wie bei Dichlor-o-xylol besprochen.

In den Molekülen mit aliphatisch gebundener CH_2Cl -Gruppe können wir die zusätzliche Absorption nur mit der ganzen Dispersionsstufe $\Delta S_A/x$ vergleichen. Für das Poley-Gebiet ist das Verhältnis mit $0,08_1 \pm 0,00_7$ gleich dem bei starren Molekülen, also deutlich kleiner als für die untersuchten aromatischen Moleküle mit innerer Dipolbeweglichkeit. Letzteres gilt auch für die FIR-Absorption mit rund 0,06 bei den Kettenmolekülen und sogar nur 0,03 von β -Chlor-t-butylbenzol.

5.4. Schlußfolgerung

Im Gegensatz zu den Methyläthern dürfte mesomere Wechselwirkung die Eigendrehbarkeit der CH_2Cl -Gruppe nicht grundsätzlich beeinflussen, da sie gerade bei aromatischer Bindung beobachtet wird. Von viel größerer Bedeutung ist, wie vor allem die aliphatischen Ketten zeigen, die sterische Behinderung. Das gilt auch für eine benachbarte CH_3 -Gruppe im Benzolring und den anderen Ring im 1-Naphthol-Derivat. Lediglich zwei o-ständige Chlormethyl-Gruppen haben eine Wechselwirkung, die zwar das permanente Dipolmoment verkleinert, aber den schnellen Orientierungsprozeß der resultierenden Komponente μ_{\perp} kaum stört.

Für die freundlichen Unterstützungen bei den Messungen mit dem Molekular-Laser möchte ich mich bei den Herren Dipl.-Phys. M. Helker, L. Braun und F. Drexler vielmals bedanken.

- [1] L. D'Or u. J. Henrion, *Physik. Z.* **38**, 426 (1937).
- [2] E. Fischer u. F. C. Frank, *Physik. Z.* **40**, 345 (1939).
- [3] E. Fischer, *Z. Elektrochemie* **53**, 16 (1949) u. *Z. Naturforsch.* **4a**, 707 (1949).
- [4] A. Budó, *Physik. Z.* **39**, 706 (1938).
- [5] W. P. Purcell, K. Fish u. C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6294 (1960).
- [6] M. Stockhausen, *Z. Naturforsch.* **19a**, 1317 (1964).
- [7] P. Knobloch, *Z. Naturforsch.* **20a**, 851 (1965).
- [8] J. P. Poley, *J. Appl. Sci. Res.* **B4**, 337 (1955).
- [9] N. E. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* **82**, 723 (1963).
- [10] M. Davies, G. W. Pardoe, J. E. Chamberlain u. H. A. Gebbie, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 847 (1968); *ibid.* **66**, 273 (1970).
- [11] R. Delker u. G. Klages, *Z. Naturforsch.* **36a**, 611 (1981).
- [12] G. Klages u. G. Krauss, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1272 (1971).
- [13] G. Klages u. E. Wiczorek, *Z. Naturforsch.* **37a**, 102 u. 113 (1982).
- [14] G. Klages, *Z. Naturforsch.* **40a**, 1206 (1985).
- [15] M. Helker, Diplomarbeit Mainz (1985), referiert in J. K. Vij, F. Hufnagel, M. Helker u. C. J. Feid, *IEEE J. Quantum Elec.* **QE-22**, 1123 (1986).
- [16] H. Kilp, *J. Physics E. Sci. Instrum.* **10**, 985 (1977).
- [17] W. M. Heston, E. J. Hennelly u. C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 4093 u. 4103 (1948).
- [18] G. Klages u. R. Langpape, *Z. Naturforsch.* **15a**, 964 (1960).
- [19] G. Klages u. M. Straßmann, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1405 (1975).
- [20] H. Mori, *Progr. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965).
- [21] Y. J. Rocard, *J. Physique Radium* **4**, 247 (1933).
- [22] J. G. Powles, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 802 (1948).
- [23] B. Quentrec u. P. Bezot, *Mol. Phys.* **27**, 879 (1974).
- [24] C. J. F. Böttcher u. P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarisation II*, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [25] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, Oxford 1958.
- [26] W. Noerpel, *Z. Naturforsch.* **31a**, 1543 (1976).
- [27] C. T. Zahn, *Physik. Z.* **33**, 400 (1932), vgl. auch C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw-Hill, New York 1955, S. 234.
- [28] F. Perrin, *J. Physique Radium* **5**, 497 (1934).