

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

V. Acetyl-Verbindungen

Gerhard Klages

Institut für Physik, Universität Mainz

Z. Naturforsch. **44a**, 853–865 (1989); eingegangen am 18. Juli 1989

Intramolecular Dipole Reorientation and Dielectric Loss of Microwaves and Submillimeterwaves in Diluted Solution. V. Acetylene Compounds

The dielectric loss of sixteen molecules, eleven with the acetylene group in aromatic bonds and five in aliphatic bonds, has been measured in very dilute solutions of cyclohexene at 20 °C. Five of these molecules are investigated in decalene solutions, too. The measurements have been made at wavenumbers in the range 0.08 to 140 cm⁻¹, above 8 cm⁻¹ making use of a pumped molecular laser. They are supplemented by the data of a Fourier transform spectrometer up to 300 cm⁻¹. All microwave spectra of loss factor ϵ'' are analysed in terms of three absorption areas using the two variable Mori formalism. On the other hand, Lorentz curves are fitted to the FIR absorption spectra of $\alpha(\tilde{\nu})$.

The fast relaxation process of the aliphatic compounds is suggested to be due to intramolecular reorientation of the acetylene group itself, since in acetylene cyclohexene the remaining part of the molecule is rigid. To the contrary, the acetylene group is not able to reorientate swiftly, if bounded to aromatic rings. Presumably, it is fixed by mesomeric interaction with the dipole in the plain of the ring. However, 2-methyl acetophenone and 1-acetylene naphthone show some quick dipole reorientation, which coincides with a steric hindrance of the group in entering the plain of the ring.

In aromatischer Bindung scheint die Acetylgruppe zunächst kein besonders geeignetes Objekt zu sein, mit Hilfe der dielektrischen Relaxation Aussagen über Zeitkonstanten der innermolekularen, rotatorischen Gruppenbeweglichkeit zu machen. Bereits aus kalorimetrischen Messungen mit m-Wellen konnte nämlich Fischer [1] ableiten, daß diese Beweglichkeit in Acetophenon, verglichen mit der der Chlormethylgruppe, sehr gering ist. Mikrowellenmessungen im Gebiet maximaler Verluste bestätigten das [2–4]. Aber die Absorptionskurven waren alle breiter als Debye-kurven für eine einzige Relaxationszeit, und es fehlten Meßdaten im fernen Infrarot-Bereich (FIR). Dort war nach Analyse des erfaßten Kurvenverlaufs noch ein Absorptionsgebiet mit ca. 10% der gesamten Dispersionsstufe zu erwarten, die zur Orientierung des permanenten Dipols gehört. Das regte dazu an, mit den jetzt gegebenen experimentellen Möglichkeiten auch in diesem Frequenzband zu messen und dabei noch den Einfluß von weiteren im Benzolring substituierten Gruppen auf die Relaxationsprozesse zu untersuchen und Naphthone hinzuzunehmen.

Reprint requests to Prof. Dr. G. Klages, Institut für Physik, Universität Mainz, D-6500 Mainz.

Aliphatische Kettenmoleküle mit endständiger Acetylgruppe wurden ebenfalls schon mehrfach untersucht [5–7]. Die Interpretation der Meßergebnisse ergibt allgemein eine innere Beweglichkeit der Kette. Aber die Frage, ob die Eigenbeweglichkeit der Endgruppe den Hauptteil der Relaxationsprozesse ausmacht, wird von den Autoren unterschiedlich beantwortet. Will man dazu weiteres Beobachtungsmaterial gewinnen, bietet es sich an, Acetylcyclohexan zu untersuchen, um die innere Beweglichkeit des aliphatischen Restes zu vermeiden. Im ganzen wurden zum unmittelbaren Vergleich Moleküle mit aromatisch und mit aliphatisch gebundener Acetylgruppe, auch Kettenmoleküle, in verdünnter Lösung mit denselben Apparaturen gemessen und die Ergebnisse nach derselben Methode ausgewertet.

1. Experimentelles

Über die verwendeten Mikrowellenapparaturen ist bereits früher berichtet worden [8]. Bei Wellenzahlen oberhalb von 5 cm⁻¹ wurde der Verlauf der Absorptionskurven vor allem durch Messungen mit dem Mo-

0932-0784 / 89 / 0900-0853 \$ 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.

lekularlaser [9] festgelegt, der jetzt durch Einsatz des CO₂-Lasers Apollo 570 zum Pumpen stabiler arbeitet. Als Laser-Gase dienten Methanol, Methylbromid und -jodid, mit denen 9 Meßpunkte zwischen 7,9 und 142 cm⁻¹ gewonnen wurden. Dabei erlaubte es die durchstrahlte Doppelzelle, gefüllt mit Lösung und Lösungsmittel, unter kontinuierlicher Verschiebung der Trennwand die Absorptionsdifferenz $\Delta\alpha$ beider unmittelbar zu bestimmen [10].

Das Fourier-Spektrometer Bruker IFS 113, das erst oberhalb von 50 cm⁻¹ verlässliche Werte liefert, diente bis 100 cm⁻¹ mehr zur Interpolation, indem seine Absolutwerte an die Laserdaten angeglichen wurden. Die Absorptionswerte bei noch kürzeren Wellen erreichen nur eine Genauigkeit von etwa $\pm 5\%$.

Die unpolaren Lösungsmittel waren Cyclohexan und in einigen Fällen noch zusätzlich Dekalin. Die Konzentrationen der Dipolsubstanzen lagen zwischen 0,3 und 1,5 mol%; nur 1,4-Diacetylbenzol löst sich in Cyclohexan so schwer, daß mit höchstens 0,07 mol% dessen Absorptionsdaten etwas unsicherer als die anderen sind, deren Fehlergrenze unter $\pm 2\%$ liegt. Die Chemikalien lieferten mit einem Reinheitsgrad $>98\%$ Aldrich, Fluka und Riedel de Haën; sie wurden nicht besonders gereinigt.

2. Gesamte Dispersionsstufe der Dipolorientierung

Zur Orientierung des molekularen Dipolmomentes μ gehört in verdünnter Lösung die Dispersionsstufe

$$\frac{\Delta S}{x} = \frac{\Delta\epsilon_S - \Delta\epsilon_\infty}{x} = 4\pi N_A \frac{q_L}{M_L} \frac{(\epsilon_S + 2)(n_D^2 + 2)}{27kT} \mu^2, \quad (1)$$

wenn das Lösungsmittel die Dichte ρ_L , die relative Molmasse M_L , die statische Permittivität ϵ_S und die Brechzahl n_D hat. N_A und k sind die Avogadro- bzw. Boltzmannsche Konstante, und Δ bezeichnet die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel, x den Molenbruch der polaren Moleküle.

Diese Dispersionsstufe läßt sich aus den vorliegenden Meßdaten auf zwei Wegen bestimmen. Einmal werden nach der sog. optischen Methode ihre Grenzen unmittelbar gemessen, indem das dielektrische Dekrement bei „sehr hohen“ Frequenzen durch das bei der Na D-Linie angenähert wird,

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

Andererseits hat nach der Kramers-Kronig-Beziehung [11, 12] die Fläche unter der Kurve $\Delta\epsilon''(\ln \bar{\nu})$ den Inhalt $\Delta S \pi/2$. Wir erhalten durch die später zu besprechende Zerlegung des Absorptionsverlaufs in einzelne Gebiete (s. Abschn. 4) unmittelbar den Anteil jedes einzelnen an der Dispersionsstufe. Ihre Summe ist also die gesuchte Gesamtstufe, mit $\Delta S_A/x$ bezeichnet. Sie wird von den speziell angepaßten Parametern der Absorptionsgebiete nur geringfügig beeinflußt. Zu ihr gehören sinngemäß auch Resonanzen von Dreh- und Biegeschwingungen des permanenten Dipols allein, aber nicht die von reinen Molekülschwingungen. Beiträge oberhalb von 100 cm⁻¹ sind ohnehin so klein, daß sie noch weit innerhalb der Fehlergrenzen für das Moment liegen. Die willkürlich angesetzte Grenze von 200 cm⁻¹ für die bei $\Delta S_A/x$ berücksichtigten Resonanzen ist daher nicht kritisch.

Auf diesen beiden Wegen errechnen wir nach (1) die zwei Werte μ_{opt} und μ_A für das Molekülmoment, die in Tab. 1 aufgeführt sind. In der dort angegebenen Unsicherheit von μ_{opt} sind nur die Streuungen von Messungen mit drei Konzentrationen enthalten, aber keine systematischen und prinzipiellen Fehler durch Ionenpolarisation und normale Dispersion. Bei μ_A dürfte der Fehler kaum unter 1% liegen und könnte bei Molekülen mit besonders langen Relaxationszeiten noch größer sein, weil die Meßsicherheit mit dem benutzten automatisch durchgestimmten Generator bei Wellenzahlen unter 0,1 cm⁻¹ schnell abnimmt. Im ganzen kann man daher die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnen, zumal Ergebnisse in den beiden Lösungsmitteln in derselben Größenordnung voneinander abweichen. Damit dürfte, wenigstens nach kurzen Wellen hin, die Absorption, die zur Orientierung des permanenten Dipols gehört, vollständig erfaßt sein.

3. Maximum von $\Delta\epsilon''$ bei Mikrowellen

Zwischen 0,1 und 30 cm⁻¹ Wellenzahl verlaufen alle erhaltenen Absorptionskurven glockenförmig mit einem einzigen Maximum. Dessen Lage und Höhe können meist unmittelbar bis auf wenige Prozent festgelegt werden; nur wenn die benachbarten Meßpunkte ein größeres Intervall von Wellenzahlen offen lassen, wird zur Unterstützung der Interpolation die später zu besprechende Zerlegung in Absorptionsgebiete herangezogen. $\Delta\epsilon''/x$ nimmt in der Debyekurve mit nur einer Relaxationszeit den Maximalwert

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

	$\mu_{\text{opt}}/\text{D}$	μ_A/D	δ (%)	$X = -\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}\text{CH}_3$
Cyclohexan				
Acetophenon	$2,87 \pm 0,04$	2,86	−0,3	
4-Methylacetophenon	$3,18 \pm 0,02$	3,14	−1,3	
3-Methylacetophenon	$3,01 \pm 0,01$	3,02	+0,3	
2-Methylacetophenon	$2,62 \pm 0,04$	2,60	−0,6	
2,4,6-Trimethylacetophenon	$2,75 \pm 0,02$	2,67	+0,4	
4-Chloracetophenon	$2,33 \pm 0,02$	2,29	−1,7	
3-Chloracetophenon	$2,77 \pm 0,04$	2,67	−3,6	
1,4-Diacetylbenzol	$2,98 \pm 0,04$	2,88	−3,4	
1,3-Diacetylbenzol	$3,18 \pm 0,04$	3,07	−3,5	
1-Acetylnaphthon	$2,74 \pm 0,02$	2,74	0	
2-Acetylnaphthon	$3,11 \pm 0,04$	3,01	−3,2	
Acetylcyclohexan	$2,78 \pm 0,02$	2,73	−1,8	
2-Heptanon	$2,73 \pm 0,02$	2,68	−1,8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-X}$
2-Nonanon	$2,72 \pm 0,02$	2,69	−1,1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{-X}$
2-Undecanon	$2,73 \pm 0,02$	2,68	−1,8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-X}$
2,5-Hexandion	$2,93 \pm 0,01$	2,87	−2,0	$\text{X-(CH}_2)_2\text{-X}$

Tab. 1 (Fortsetzung)

	$\mu_{\text{opt}}/\text{D}$	μ_A/D	δ (%)
Dekalin			
Acetophenon	$2,91 \pm 0,04$	2,85	−2,1
4-Chloracetophenon	$2,34 \pm 0,03$	2,34	0
Acetylcyclohexan	$2,74 \pm 0,02$	2,71	−1,1
2-Heptanon	$2,70 \pm 0,01$	2,65	−1,9
2,5-Hexandion	$2,92 \pm 0,02$	2,81	−3,8

$\Delta S_A/2x$ an. Experimentelle Kurven verlaufen aber fast immer flacher und sind entsprechend breiter, weshalb in Tab. 2 außer Wellenzahl und Höhe des Maximums noch eine „Verflachung“ $\xi = 1 - 2 \Delta \varepsilon''(\text{max})/S_A$ angegeben wird. Letztere ist besonders groß, wenn zwei Orientierungsprozesse mit stärker differierenden Relaxationszeiten aber vergleichbaren Gewichten, d.h. zugehöriger Dispersionsstufe, wirksam sind.

In Tab. 2 fällt zunächst auf, daß die Moleküle mit aromatisch gebundener Acetylgruppe ihr Absorptionsmaximum bei kleineren Wellenzahlen annehmen als die mit aliphatischer Bindung. Der Unterschied macht mindestens den Faktor 2 aus, geht bis über 8 und wird in beiden Lösungsmitteln beobachtet. Bei der Chlormethylgruppe findet man gerade umgekehrt in aromatischer Bindung das Maximum bei kürzeren Wellen [13]. Um die Absolutwerte zu beurteilen, berechnen wir besser aus der betreffenden Wellenzahl formal eine effektive oder mittlere Relaxationszeit $\tau_{\text{eff}} = 1/(2\pi \bar{\nu} c)$. Bei den Aromaten sind diese meist vergleichbar mit gemessenen Debye-Relaxationszeiten von starren Molekülen, etwa Chlorbenzol 8,4 ps in Cyclohexan, 12,2 ps in Dekalin oder 2-Chlornaphthalin in Cyclohexan 26,0 ps [14]. Damit bestätigen sich die früheren Beobachtungen [1–4], daß die aromatisch gebundene Acetylgruppe meistens keine innermolekulare Beweglichkeit besitzt. – Andererseits sind die mittleren Relaxationszeiten der aliphatischen Moleküle kürzer und liegen in der Größenordnung derer von drehbaren polaren Gruppen, in Cyclohexan z. B. 3,6 bis 4,4 ps für die CH_2Cl -Gruppe [13] oder 1,6 bis 3,2 ps für die OH-Gruppe [15]. Sie nehmen im viskoser Dekalin prozentual weniger zu als für die Aromate, ein weiterer Hinweis, daß die Acetylgruppe in aliphatischer Bindung eine Eigenbeweglichkeit besitzt.

Die Verflachung ist bei den Aromaten geringfügig kleiner als bei den Aliphaten; in Dekalin ist sie für letztere aber deutlich größer als in Cyclohexan. Aus-

Tab. 2. Maximum von $\Delta\epsilon''/x$, 20 °C. $\bar{\nu}(\text{max})$ Wellenzahl und $\Delta\epsilon''/x(\text{max})$ Höhe des Maximums, $\Delta S_A/x$ Dispersionsstufe der Dipolorientierung, x Molenbruch, ξ Verflachung (siehe Text), $\tau_{\text{eff}} = 1/(2\pi\bar{\nu}(\text{max})c)$.

	$\bar{\nu}(\text{max})$ cm^{-1}	τ_{eff} ps	$\Delta\epsilon''/x(\text{max})$	$\Delta S_A/x$	ξ	Abb.
Cyclohexan						
Acetophenon	0,55 ₆	9,5	3,58	8,49	0,16	1
4-Methyl-acetophenon	0,29 ₇	17,9	4,25	10,21	0,17	1
3-Methyl-acetophenon	0,28 ₇	18,5	4,07	9,45	0,14	
2-Methyl-acetophenon	0,48 ₃	11,0	2,46	6,98	0,30	1
2,4,6-Tri-methyl-acetophenon	0,14 ₆	36,3	3,36	7,91	0,15	
4-Chlor-acetophenon	0,44 ₈	11,8	2,25	5,41	0,17	4
3-Chlor-acetophenon	0,34 ₆	15,3	3,13	7,38	0,15	
1,4-Diacetyl-benzol	0,33 ₉	15,6	3,70	8,57	0,14	
1,3-Diacetyl-benzol	0,18 ₄	28,8	3,88	9,78	0,21	
1-Acetyl-naphthon	0,25 ₉	20,5	2,79	7,77	0,28	2
2-Acetyl-naphthon	0,18 ₇	28,4	3,98	9,37	0,15	2
Acetylcyclo-hexan	1,25	4,2	3,17	7,72	0,18	2
2-Heptanon	1,24	4,3	3,14	7,43	0,15	
2-Nonanon	1,01	5,3	3,06	7,51	0,19	
2-Undecanon	0,90	5,9	2,93	7,46	0,21	
2,5-Hexandion	1,33	4,0	3,28	8,54	0,23	
Dekalin						
Acetophenon	0,28 ₈	18,4	2,62	6,29	0,17	3
4-Chlor-acetophenon	0,23 ₃	22,8	1,75	4,23	0,17	4
Acetylcyclo-hexan	0,83	6,4	2,14	5,66	0,24	3
2-Heptanon	0,78	6,8	2,20	5,43	0,19	4
2,5-Hexandion	1,06	5,0	2,22	6,09	0,27	3

nahmen mit besonders großer Verflachung erkennt man bei 2-Methylacetophenon und 1-Acetylnaphthon; auch liegt deren Absorptionsmaximum bei etwas größeren Wellenzahlen als das von aromatischen Molekülen in Tab. 2, die in Volumen und Gestalt mit ihnen vergleichbar sind. Das deutet, wie oben gesagt, auf die Existenz eines Prozesses mit kürzerer Relaxationszeit hin, der von einer gewissen innermolekularen Beweglichkeit der Gruppe in diesen Molekülen herühren könnte.

So erhält man aus dem Absorptionsmaximum bereits unmittelbare Hinweise auf molekülinterne Dipolbeweglichkeit, auch ohne das gesamte Spektrum im

einzelnen zu betrachten und zu analysieren, was aber für weitergehende Aussagen notwendig ist.

4. Zerlegung in Absorptionsgebiete

Wie in den Vorgangsarbeiten ausgeführt [8, 13], gelingt eine molekülphysikalische Interpretation der dielektrischen Verluste am besten, wenn man von den Resultaten zweier Modellrechnungen ausgeht. Nach Budó [16] sind bei einer frei drehbaren polaren Molekülgruppe zwei Relaxationszeiten zu erwarten, mit deren langer die Momentkomponente μ_{\parallel} parallel zur innermolekularen Drehachse sich orientiert, mit der kürzeren die senkrecht dazu μ_{\perp} . Nach Perrin [17] gilt entsprechendes für die Momentkomponenten in Richtung der Achsen eines starren Moleküls, wenn es von der Kugelgestalt stärker abweicht und als Ellipsoid anzunähern ist. Wegen der Breite einer Debyekurve und der begrenzten Meßgenauigkeit lassen sich aber praktisch nicht alle Details der Relaxation aus einer Absorptionskurve ableiten. Es ist daher ausreichend, den Mikrowellenteil zunächst in zwei Gebiete zu zerlegen. Für jedes verwenden wir die Beziehung von Rocard [18] und Powles [19]

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

Das ist die zweite Näherung des Mori-Formalismus [20], die eine endliche Korrelationszeit des Drehimpulses τ_j , also Trägheitskräfte bei der Umorientierung berücksichtigt. Dabei gilt

$$\frac{1}{\tau_{ji}} = \frac{2kT}{I_{\perp}} \tau_i \quad (4)$$

Das Trägheitsmoment I_{\perp} um Achsen von Molekül oder Gruppe senkrecht zur betreffenden Momentkomponente wird der Molekülstruktur entnommen, so daß nur τ_i und $\Delta S_i/x$ als Parameter anzupassen sind.

Eine Besonderheit liegt vor, wenn die Anpassung dadurch besser gelingt, daß eine der beiden Teilkurven symmetrisch, aber breiter als die von (3) gewählt wird, was auch bei starren Dipolmolekülen häufiger der Fall ist [14, 21]. Dann werden dazu zwei Terme (3) mit gleicher Dispersionsstufe $\Delta S_i/2x$ aber etwas unterschiedlichen Relaxationszeiten τ'_i und τ''_i verwendet. In Tab. 3 findet man $\tau_i = \sqrt{\tau'_i \tau''_i}$ als Mittelwert einer engeren Verteilung, die auch kontinuierlich wie die

Tab. 3. Absorptionsgebiete bei Mikrowellen, Zerlegung nach (1). τ_i Debye-Relaxationszeit, $G_i = \Delta S_i / \Delta S_A$ Gewicht, $v_i = \ln \tau'_i / \tau''_i$ Breite des Gebietes; G_4 FIR-Anteil.

	τ_1 ps	v_1	G_1 %	τ_2 ps	v_2	G_2 %	τ_3 ps	G_3 %	G_4 %
Cyclohexan									
Acetophenon	14,5		39,1	7,2	0,25	48,2	1,2 ₈	4,6	8,1
4-Methylacetophenon	24,9		53,3	10,8		35,5	2,1	4,1	7,1
3-Methylacetophenon	23,2		57,8	12,0		31,7	2,1	1,9	8,6
2-Methylacetophenon	16,2		51,5	4,1		28,4	2,5	7,0	13,1
2,4,6-Trimethylacetophenon	36,8		84,0	—		—	2,5	5,6	10,4
4-Chloracetophenon	33		2,1	12,2	0,47	81,0	2,3	6,7	10,2
3-Chloracetophenon	23		15,9	14,6	0,31	68,6	2,3	6,4	9,1
1,4-Diacetylbenzol	—		—	15,8		85,4	2,3	0,8	13,8
1,3-Diacetylbenzol	36		58,2	15,4	0,34	26,1	2,3	4,3	11,4
1-Acetylnaphthon	22,9	0,40	66,5	3,6		16,2	1,3	7,6	9,7
2-Acetylnaphthon	37	0,30	53,5	19,5		35,2	2,5	4,4	6,9
Acetylcyclohexan	13,2		22,0	3,9		64,2	1,4	4,2	9,6
2-Heptanon	8,5		21,7	3,9		62,3	1,2	4,9	11,1
2-Nonanon	13,5		21,2	4,7		64,2	1,2	2,0	12,6
2-Undecanon	17,5		21,4	5,2 ₅		62,7	1,2	2,9	13,0
2,5-Hexandion	9,0		12,8	4,0		60,5	1,1	7,1	19,6
Dekalin									
Acetophenon	25		40,0	14,4	0,39	45,4	1,9 ₅	6,2	8,4
4-Chloracetophenon	44		6,8	22,0	0,41	77,7	1,2 ₅	7,4	8,1
Acetylcyclohexan	20,5		26,9	5,5		57,1	1,3	6,7	9,3
2-Heptanon	12,2		24,2	6,0		56,8	1,2 ₅	7,8	11,2
2,5-Hexandion	16,0		12,8	5,0		59,4	1,2 ₅	8,8	19,0

nach Fröhlich [22] sein könnte, und ihre Breite $v_i = \ln \tau'_i / \tau''_i$.

Zu diesen sog. Debye-Gebieten kommt noch das der Poley-Absorption [23] mit kleinerer Zeitkonstante hinzu, von Hill [24] mit Librationsbewegungen der polaren Moleküle in der Flüssigkeit in Verbindung gebracht. Dafür wird, mit Index 3 bezeichnet, ebenfalls (3) verwendet, einheitlich mit $\tau_j = 0,1$ ps, wie für Chlorbenzol und 4-Chlortoluol in denselben Lösungsmitteln beobachtet [14].

Für den FIR-Bereich mit Molekülresonanzen trägt man besser statt der Größe ε'' den Absorptionskoeffizienten der Leistung α in linearem Maßstab auf. Nach Abzug des Ausläufers der Debye- und Poley-Absorption wird der Rest in Lorentz-Kurven zerlegt:

$$\frac{\Delta \alpha}{x} = \frac{2\pi \bar{v}}{n_D} \frac{\Delta \varepsilon''}{x} = \sum_i \frac{2\pi \bar{v}}{n_D} \frac{\Delta S_i}{x} \frac{\frac{\Gamma_i \bar{v}}{\bar{v}_{0i}}}{\left(1 - \left(\frac{\bar{v}}{\bar{v}_{0i}}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_i \bar{v}}{\bar{v}_{0i}}\right)^2} \quad (5)$$

Bekanntlich geht (5) in (3) über, wenn $\Gamma = \sqrt{\tau/\tau_j}$ und $1/\bar{v}_{0i} = 2\pi c/\tau_j$ gesetzt wird.

4.1. Mikrowellenbereich

Die angepaßten Parameter der Absorptionsgebiete sind in Tab. 3 zusammengestellt. Auf Angabe der verwendeten Korrelationszeiten des Drehimpulses τ_j wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Sie liegt meist zwischen 0,04 und 0,07 ps und hat bei Variation in diesem Bereich keinen maßgebenden Einfluß auf die Anpassung und ihre Parameter. Die Dispersionsstufe $\Delta S_i/x$ jedes Gebietes wird relativ zur gesamten von Tab. 2 als Gewicht $G_i = \Delta S_i / \Delta S_A$ angegeben, um bei unterschiedlichem Molekülmoment die Anteile unmittelbar erkennen zu können. G_4 ist der FIR-Anteil (s. Tabelle 4).

Betrachten wir zunächst die zweitlängste Relaxationszeit τ_2 . Sie ist bei allen aliphatischen Acetylverbindungen kürzer als 6 ps, nimmt nur geringfügig mit der Molekülgröße und der Viskosität zu, und bei einem Gewicht von 60% gehört der wichtigste Relaxationsprozeß zu ihr. Insbesondere das gleichartige Verhalten von Acetylcyclohexan mit seinem sonst starren Molekülrumpf läßt sich nur durch eine Drehbarkeit der Acetylgruppe interpretieren, was demnach auch für Kettenmoleküle gilt, bei deren Flexibilität das sonst nicht unmittelbar schlüssig wäre.

Von den aromatischen Molekülen haben nur 2-Methylacetophenon und 1-Acetylnaphthon eine Relaxationszeit dieser Länge, allerdings mit erheblich geringerem Gewicht. Wenn sich darin also eine innere Beweglichkeit der Gruppe andeutet, so sind die übrigen Aromate praktisch starr. τ_2 steigt hier mit Molekülvolumen und Viskosität ebenso wie τ_1 , und beide könnten der Rotation des Moleküls als ganzes zugeordnet werden, für die Momentkomponenten μ_{\parallel} und μ_{\perp} um verschiedene Molekülachsen nach Perrin [17] mit etwas verschiedenen Zeitkonstanten. Es ist in dieser Hinsicht bemerkenswert, daß bei 2,4,6-Trimethylacetophenon mit seiner größeren Symmetrie in der Ringebene eine einzige Relaxationszeit zur Beschreibung der Meßkurve genügt. Bei den 1,4-Verbindungen liegt μ_{\parallel} in der langen Molekülachse mit der längeren Relaxationszeit τ_1 . Sie fehlt in 4-Chloracetophenon fast ganz, weil die beiden Partialmomente in dieser Richtung sich nahezu kompensieren.

Nützlich ist es, einige der Meßkurven $\Delta\epsilon''/x(\bar{\nu})$ im doppeltlogarithmischen Maßstab zu betrachten, weil so Besonderheiten der gefundenen Relaxationszeitverteilungen meist unmittelbar zu erkennen sind. Gezeichnet sind die angepaßten Kurven, zu denen die Meßpunkte markiert sind. Ab 100 cm^{-1} würden sie sich in einem Bild mehrfach unübersichtlich überschneiden, so daß dort manche nicht ausgezogen sind.

Insbesondere werden deshalb die höheren Resonanzen meist nicht gezeichnet.

In Abb. 1 ist die Kurve von 2-Methylacetophenon breiter als die von 4-Methylacetophenon. Ihre besondere Überhöhung um 20 cm^{-1} rührt vom relativ großen Gewicht G_3 der Poley-Absorption her, während sich die Kürze der Relaxationszeit τ_2 darin anzeigt, daß der Abfall oberhalb von 1 cm^{-1} flacher als bei den anderen Kurven ist.

Das unterschiedliche Verhalten von 1- und 2-Acetylnaphthon demonstriert Abb. 2, indem die Gruppenbeweglichkeit in ersterem zu einem ähnlich flachen Abfall der Absorptionskurve auf der kurzwelligen Flanke führt, sogar bis über 20 cm^{-1} hinaus. Bei der starren 2-Verbindung dagegen ist der betreffende Abfall sogar so steil, daß die ersten FIR-Resonanzen zu einem kleinen Maximum um 50 cm^{-1} führen. Zum Vergleich ist hier die Meßkurve von Acetylcyclohexan mit eingezeichnet, die wegen der molekülinternen Dipolbeweglichkeit ebenfalls stärker verbreitert ist, aber ihr Maximum bei einer Wellenzahl annimmt, die fast eine Zehnerpotenz größer ist.

Dasselbe zeigt sich für dieses Molekül verglichen mit Acetophenon in Abb. 3 bei den Dekalin-Lösungen. 2,5-Hexandion hat darin zwischen 1 und 100 cm^{-1} besonders hohe Verluste, wozu sowohl die innermolekulare Beweglichkeit als auch die Resonanzen der bei-

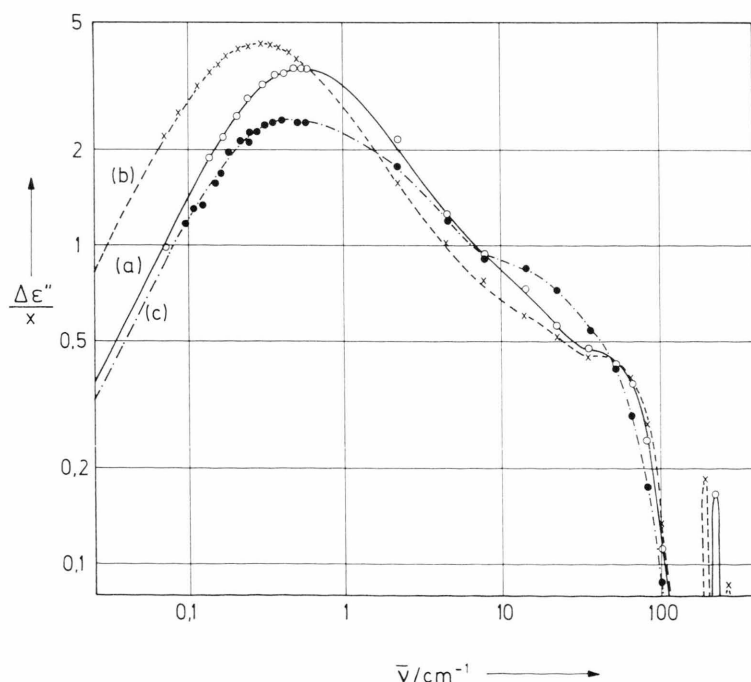


Abb. 1. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ in Cyclohexan 20°C , x Molenbruch: (a) Acetophenon \circ , (b) 4-Methylacetophenon \times , (c) 2-Methylacetophenon \bullet .

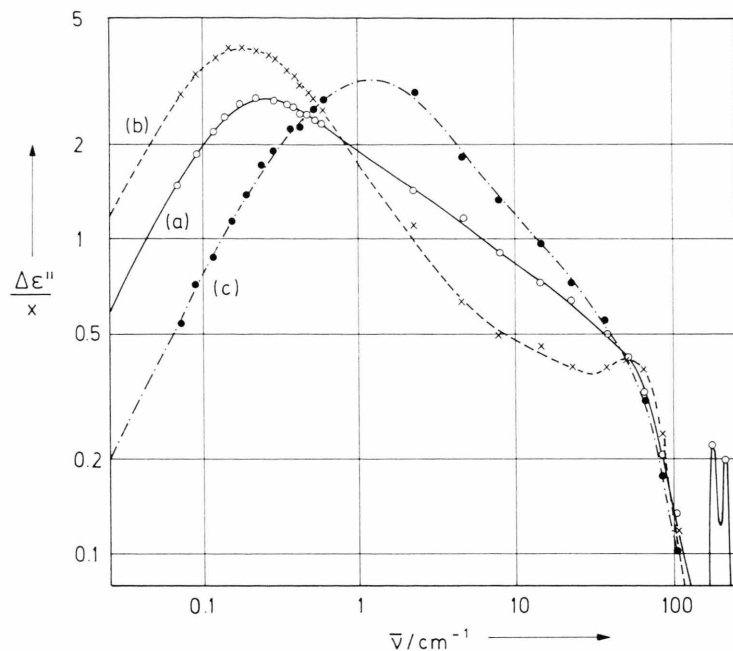


Abb. 2. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ in Cyclohexan 20 °C: (a) 1-Acetylnaphthon \circ (ausgezogen), (b) 2-Acetylnaphthon \times (gestrichelt), (c) Acetylcyclohexan \bullet (strich-punktiert).

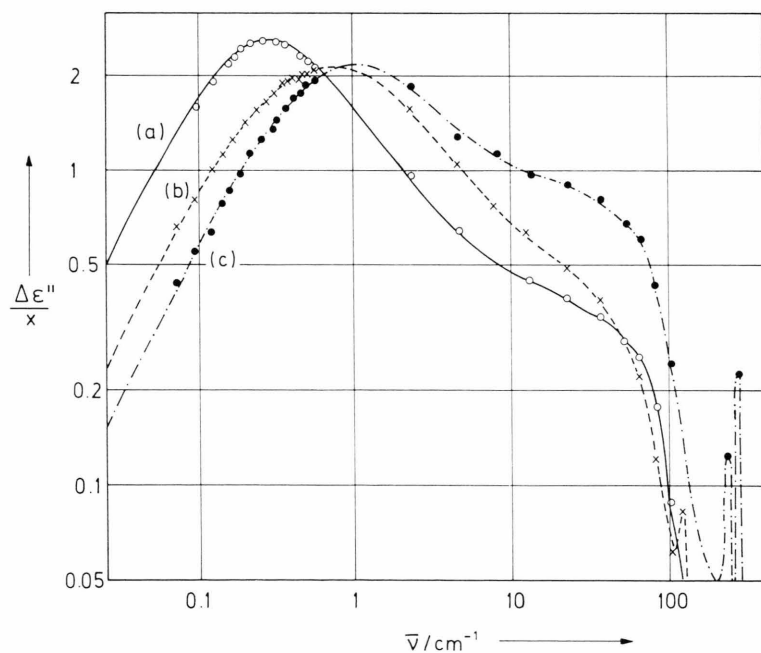


Abb. 3. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ in Dekalin 20 °C: (a) Acetophenon \circ (ausgezogen), (b) Acetylcyclohexan \times (gestrichelt), (c) 2,5-Hexandion \bullet (strich-punktiert).

den endständigen Acetylgruppen beitragen. Andererseits ist seine Langwellenabsorption verhältnismäßig niedrig, was dem relativ kleinen Wert von G_1 entspricht.

Den Einfluß des Lösungsmittels auf den Kurvenverlauf zeigt Abb. 4 für 4-Chloracetophenon und

2-Heptanon. Beide Kurven von ersterem sind wesentlich schmäler als die von 2-Heptanon, da G_1 sehr klein ist; auch ist mit dem starken Abfall der rechten Flanke, weil Debye-Prozesse mit kleinen Zeitkonstanten fehlen, wieder ein nochmaliger Anstieg der Absorption um 50 cm^{-1} verbunden. 2-Heptanon da-

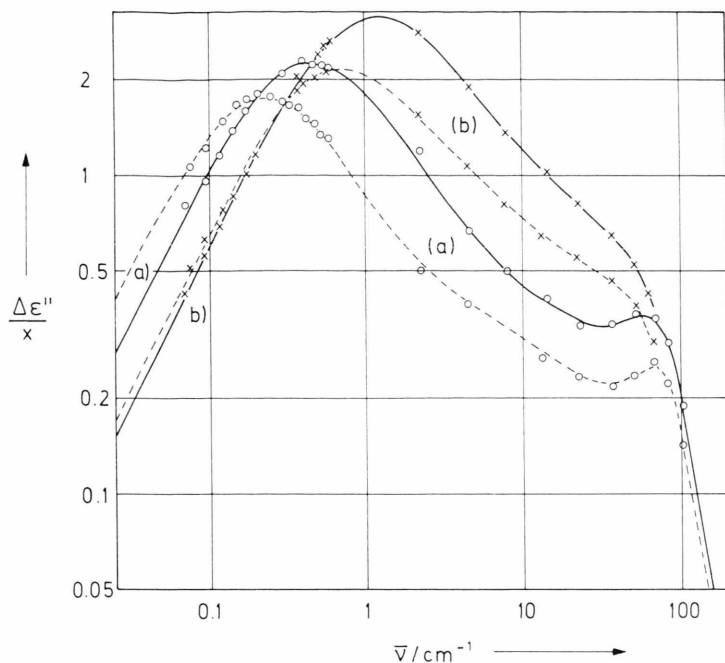


Abb. 4. Absorption $\Delta\epsilon''/x$ 20 °C in Cyclohexan (ausgezogen), in Dekalin (gestrichelt): (a) 4-Chloracetophenon \circ , (b) 2-Heptanon \times (FIR-Gebiet zur Übersichtlichkeit nicht gezeichnet).

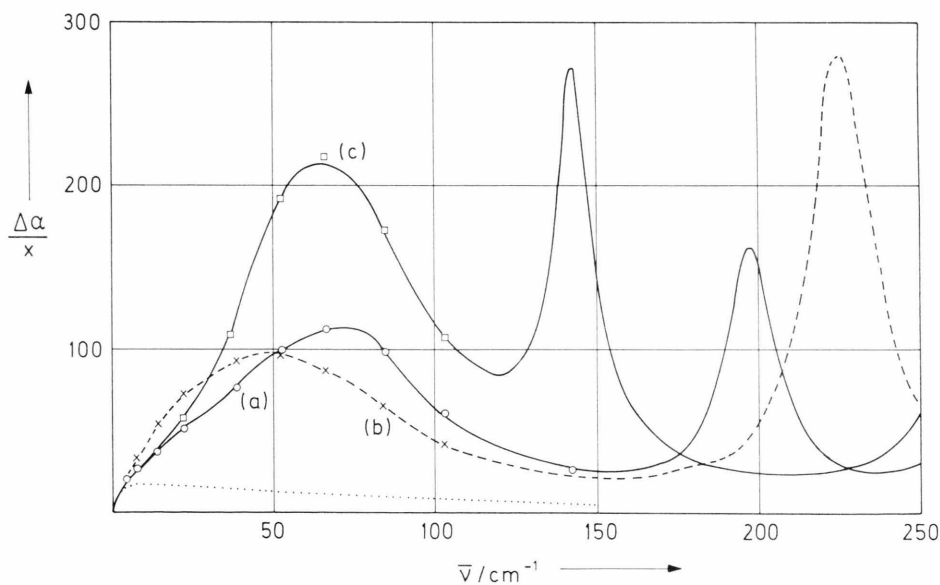


Abb. 5. Absorptionskoeffizient der Leistung $\Delta\alpha/x$ in Neper/cm, Cyclohexan 20 °C: (a) 4-Methylacetophenon \circ , (b) 2-Methylacetophenon \times (gestrichelt), (c) 1,3-Diacetylbenzol \square . Punctiert Mikrowellenanteil zu (a).

gegen hat hohe Verluste zwischen 1 und 10 cm^{-1} . Die Frequenz des Hauptmaximums verschiebt sich etwas weniger als beim Aromaten, wenn man zum viskose- ren Lösungsmittel übergeht, was aber nur etwa 20% ausmacht (s. Tabelle 2).

4.2. FIR-Absorption

Einige Beispiele für den Verlauf des Absorptions- koeffizienten $\Delta\alpha/x$ in linearem Maßstab findet man in Abb. 5 für aromatische und in Abb. 6 für aliphatische

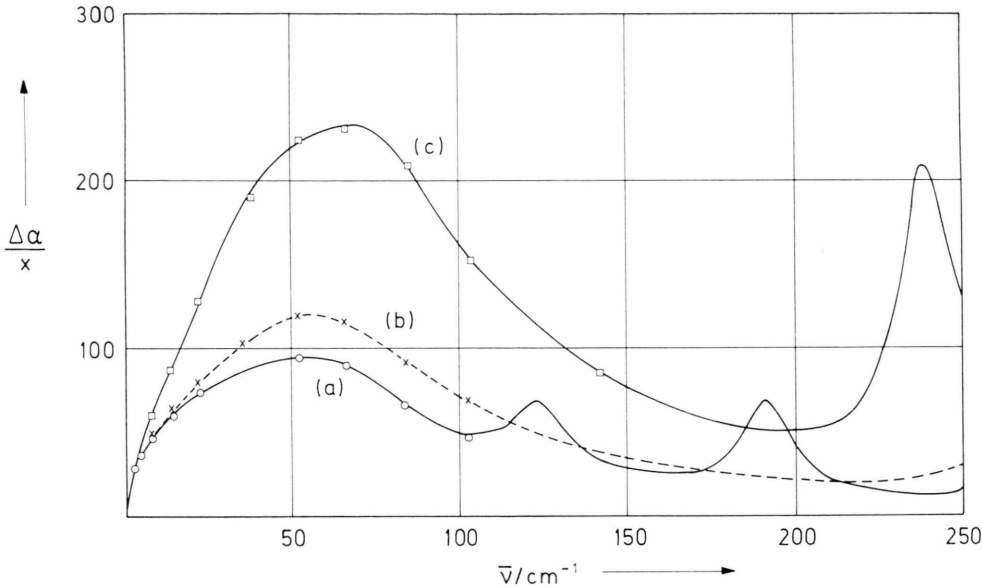


Abb. 6. Absorptionskoeffizient $\Delta\alpha/x$, Cyclohexan 20 °C: (a) Acetylcyclohexan \circ , (b) 2-Heptanon \times (gestrichelt), (c) 2,5-Hexandion \square .

Tab. 4. Resonanzabsorption im FIR-Gebiet, Zerlegung nach (5). $\bar{\nu}_0$ Resonanzwellenzahl, Γ Dämpfungskonstante (Linienbreite), $\Delta S_i/x$ zugehörige Dispersionsstufe.

	I			II			III			IV				
	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	Γ	$\Delta S_i/x$	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	Γ	$\Delta S_i/x$	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	Γ	$\Delta S_i/x$	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	Γ	$\Delta S_i/x$	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	
Cyclohexan														
Acetophenon	26,0	2,05	0,418	49,1	0,77	0,148	75,0	0,57	0,121	—	—	—	222,5	
4-Methylacetophenon	25,8	1,95	0,439	49,0	0,77	0,151	76,5	0,62	0,140	197,5	0,09 ₅	0,016	268,2	
3-Methylacetophenon	25,7	1,95	0,485	51,5	0,82	0,204	74,7	0,57	0,107	191,3	0,10	0,021	219,9	
2-Methylacetophenon	25,3	1,79	0,703	47,2	0,78	0,167	74,5	0,59	0,063	—	—	—	225,4	
2,4,6-Trimethylacetophenon	26,5	1,95	0,433	47,2	0,82	0,248	79,5	0,68	0,126	178,8	0,09 ₂	0,033	224,5 276,9	
4-Chloracetophenon	25,7	2,05	0,222	59,8	1,05	0,185	85,5	0,69	0,132	181,8	0,07 ₅	0,017	302,0 316,8	
3-Chloracetophenon	23,5	2,05	0,292	55,0	1,05	0,265	72,0	0,65	0,100	165	0,06 ₂	0,015	302,6 313,2	
1,4-Diacetylbenzol	25,5	1,95	0,549	52,5	0,83	0,344	76,0	0,56	0,263	154,5	0,08 ₅	0,025	261	
1,3-Diacetylbenzol	25,5	1,95	0,422	56,0	0,87	0,482	77,5	0,63	0,175	142,5	0,09 ₅	0,035	266,4	
1-Acetylnaphthon	26,5	1,92	0,474	51,5	0,88	0,182	75,2	0,63	0,069	101,0	0,24	0,009	209,8	
										181,4	0,10	0,018		
2-Acetylnaphthon	25,5	2,05	0,309	51,5	0,86	0,165	74,0	0,67	0,144	170,5	0,06 ₂	0,017	236,4	
										192,3	0,05 ₆	0,009		
Acetylcyclohexan	26,5	2,02	0,451	52,0	1,35	0,188	66,0	0,82	0,093	123,5	0,16	0,011	282	
										191	0,09 ₅	0,006		
2-Heptanon	26,5	2,00	0,425	50,8	1,27	0,171	68,0	1,20	0,227	—	—	—	258 308	
2-Nonanon	24,1	2,02	0,445	50,8	1,27	0,348	68,0	1,20	0,155	—	—	—	285,5	
2-Undecanon	26,5	2,00	0,457	50,8	1,34	0,325	68,0	1,29	0,185	—	—	—	271 309	
2,5-Hexandion	26,5	2,00	0,737	57,5	1,40	0,830	83,0	0,64	0,106	—	—	—	238,7 274,4	
Dekalin														
Acetophenon	28,3	1,92	0,330	47,3	0,84	0,099	76,0	0,68	0,097	—	—	—	222,2	
4-Chloracetophenon	28,7	2,02	0,101	60,3	1,54	0,109	82,5	0,80	0,131	180,3	0,08 ₆	0,012	301,8 314,0	
Acetylcyclohexan	26,5	2,02	0,274	50,2	1,34	0,199	66,0	0,82	0,038	123,5	0,20	0,008	280	
										191,0	0,09 ₅	0,004		
2-Heptanon	28,0	1,95	0,282	49,0	1,30	0,180	72,5	1,18	0,145	—	—	—	256 306	
2,5-Hexandion	29,2	1,95	0,534	56,0	1,50	0,441	76,0	0,76	0,183	—	—	—	239 274,5	

Moleküle. Die gezeichneten Kurven sind bis 100 cm^{-1} an die ebenfalls angegebenen Laserdaten angepaßt. Der in Abb. 5 eingezeichnete Mikrowellenanteil nebst Ausläufer nach Tab. 3 für 4-Methylacetophenon demonstriert den sehr geringen Beitrag der Debye-Absorption, einschließlich Poley-Gebiet, in dieser Darstellungsart, obwohl er über 90% der gesamten Dispersionsstufe der Dipolorientierung ausmacht.

Der FIR-Rest zeigt sich im wesentlichen als breites, unstrukturiertes Band mit dem Maximum zwischen 50 und 70 cm^{-1} . Deutlich erkennbare Unterschiede, etwa zwischen aliphatischen und aromatischen Molekülen, fallen nicht auf. Bei ersteren tendieren die Kurven etwas zu kleineren Wellenzahlen, was in Abb. 5 auch bei 2-Methylacetophenon zu erkennen ist. Die Höhen der Maxima (in Cyclohexan 109 ± 7 Neper/cm aromatisch und 116 ± 14 Neper/cm aliphatisch) unterscheiden sich ebenfalls kaum. In Dekalin sind sie etwa um den Faktor des inneren Feldes aus (1) niedriger. – Bei den drei untersuchten Substanzen mit zwei Acetylgruppen im Molekül aber sind sie mit 226 ± 11 Neper/cm in Cyclohexan doppelt so groß, vgl. Abb. 5c und Abb. 6c. Daraus ist zu schließen, daß dieser Teil der Absorption allein von der Acetylgruppe verursacht wird, daß sich deren unterschiedliche rotatorische Beweglichkeit aber nicht durch prägnante Unterschiede bemerkbar macht. Das ist also anders als bei der Chlormethyl-Gruppe [13], die bei innermolekularer Beweglichkeit eine besondere Resonanz um 39 cm^{-1} hat.

Es werden mindestens drei Lorentz-Kurven benötigt, um den Absorptionsverlauf bis ca. 100 cm^{-1} zu beschreiben, hinzu kommen bei noch kürzeren Wellen weitere für Molekülschwingungen. Die Ergebnisse findet man in Tab. 4 zusammengestellt. Der verhältnismäßig breite Anteil um 26 cm^{-1} ist relativ einfach abzutrennen; er überlappt sich allerdings stark mit der Poley-Absorption, die in dieser Darstellung ihr Maximum bei Wellenzahlen zwischen 10 und 15 cm^{-1} annimmt. Mit einer Halbwertsbreite Γ von $3,5$ bis 5 verläuft sie sehr flach, was man auch in Abb. 5a sehen kann. – Wesentlich unsicherer ist die Zerlegung in die beiden anderen Anteile, weil diese eng benachbart sind. Der mit größerer Wellenzahl wird im wesentlichen durch den relativ steilen Abfall der Verluste oberhalb 80 cm^{-1} festgelegt. Im ganzen dürfte die Meßgenauigkeit nicht ausreichen, um kleinere Unterschiede in diesem ziemlich gleichförmigen Verhalten der Acetylgruppe im FIR mit Sicherheit herauszustellen.

5. Diskussion

Weil bei den aromatischen Molekülen nur als Sonderfall eine innermolekulare Dipolbeweglichkeit sich abzeichnet, gehen wir besser von aliphatischen Substanzen aus, um Beziehungen zwischen den Dispersionsstufen der einzelnen Absorptionsgebiete und den Momentkomponenten μ_{\parallel} und μ_{\perp} zu diskutieren.

5.1. Aliphatische Moleküle

Bei ihnen können wir das Molekülmoment in der CO-Bindung lokalisieren. Es bildet daher mit der CC-Bindung zum Molekülumpf den Winkel 60° , so daß als Mittel aus den Meßdaten von Tab. 1 $\mu_{\parallel} = \mu \cos 60 = 1,36\text{ D}$ und $\mu_{\perp} = \mu \sin 60 = 2,36\text{ D}$ ($\mu = 2,72\text{ D}$) mit einer Schwankung von $\pm 0,02\text{ D}$ folgen.

So ergäbe sich aus der Molekülstruktur das Gewicht $G_1 = 0,25$ für das Absorptionsgebiet mit der langen Relaxationszeit τ_1 , z.B. von Acetylcyclohexan, falls die Momentkomponente μ_{\parallel} nicht auch noch zur Poley-Absorption beitragen würde. Für starre Moleküle mit vergleichbarem Volumen sind das etwa 8% [14], womit sich der zu erwartende Wert auf $G_1 = 0,23$ verringert, was in guter Übereinstimmung mit den Daten von Tab. 3 ist. Damit sichern nicht nur die beobachteten kurzen Relaxationszeiten τ_2 , sondern auch die gefundenen zugehörigen Dispersionsstufen, verglichen mit der Erwartung aus der Molekülstruktur, gut die Vorstellung ab, daß die aliphatisch gebundene Acetylgruppe rotatorisch innerhalb des Moleküls sehr gut beweglich ist.

Von 2,5-Hexandion mit seinen beiden Acetylgruppen in der Kette ist das Moment nicht sehr viel größer als bei nur einer Gruppe im Molekül. Nicht nur die Momentkomponenten μ_{\parallel} bevorzugen, des kleinen Wertes von G_1 wegen, Antiparallelstellung, sondern auch die Partialmomente μ_{\perp} können nicht unabhängig voneinander jede Winkellage bei Drehung um ihre CC-Bindungen einnehmen. Sonst müßte das Molekülmoment größer sein. Das dürfte mit dem geringen Abstand der beiden Gruppen verbunden mit elektrischer Abstoßung zusammenhängen, so daß daraus keine Schlüsse auf das Verhalten der Gruppe allein zu ziehen sind.

Wir berechnen noch die Momente μ_3 und μ_4 , die zu den Dispersionsstufen von Poley- und FIR-Absorption nach (1) gehören. Als Mittel aus allen Messungen an aliphatischen Molekülen mit nur einer Acetyl-

gruppe ergeben sich $0,57 \pm 0,13$ D bzw. $0,90 \pm 0,05$ D und für 2,5-Hexandion $0,77 \pm 0,04$ D bzw. $1,21 \pm 0,02$ D. Letztere sind beide innerhalb der Fehlergrenzen um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als erstere, was darauf hinweist, daß die zwei Gruppen bei diesen Prozessen unabhängig voneinander sind. Im vorigen Abschnitt wurde entsprechendes bereits für die FIR-Maxima festgestellt.

5.2. Aromatische Moleküle

Das Molekülmoment von Acetophenon mit im Mittel 2,87 D ist größer als das aliphatische. Die Gruppe als Elektronenacceptor verschiebt das π -Elektronensystem des aromatischen Ringes. Dadurch erhält die CC-Bindung zum Ring Doppelbindungscharakter, und das O-Atom gewinnt eine zusätzliche negative Ladung. Diese mesomere Wechselwirkung ist energetisch begünstigt, wenn die Gruppe so orientiert ist, daß O-Atom und CH_3 -Gruppe von ihr nahe der Ringebene liegen. Die Doppelbindung ist es, die eine innermolekulare Umorientierung der Gruppe in Zeitspannen kürzer als die Relaxationszeiten bei Drehung des Moleküls als ganzes verhindert.

Die Elektronenverschiebung wird ein zusätzliches Mesomermoment in Richtung von μ_{\parallel} erzeugen und μ_{\perp} gegenüber dem aliphatischen Wert in erster Näherung nicht ändern. Unter diesen Voraussetzungen kann man die beiden aromatischen Momentkomponenten aus den Momenten der aliphatischen Moleküle mit nur einer Gruppe und Acetophenon berechnen. Etwa die gleichen Werte erhält man auch aus den Momenten von 4-Chloracetophenon und Acetophenon, wenn man als zusätzliches Partialmoment 1,56 D von Chlorbenzol verwendet, sogar ohne daß eine Zusatzannahme über μ_{\perp} notwendig ist. Die beiden Rechnungen, jede mit μ_{opt} und μ_{A} in Cyclohexan durchgeführt, ergeben für Acetophenon $\mu_{\parallel} = 1,67$ D und $\mu_{\perp} = 2,33$ D – beide mit $\pm 0,05$ D. Danach vergrößert sich μ_{\parallel} um das Mesomermoment 0,31 D, und der Momentwinkel beträgt $54,3 \pm 1,2^\circ$. Die Ergebnisse aus Dekalinlösung liegen innerhalb der angegebenen Grenzen.

Mit diesen Daten von μ_{\parallel} und μ_{\perp} lassen sich nun die Momente der anderen aromatischen Verbindungen diskutieren, indem man Erwartungswerte nach der Zahnschen Formel [25] dafür berechnet:

Die Methylgruppe in 4-Stellung vergrößert, im Gegensatz zu Chlor, das Moment von Acetophenon, weil hier beide Gruppenmomente μ_{\parallel} die gleiche Richtung

haben. Nur ist die Zunahme höher, als dem Toluolmoment von 0,37 D entsprechen würde. Es dürfte also eine verstärkende mesomere Wechselwirkung vorliegen. Ähnliches deutet sich auch geringer für die Methylgruppe in 3-Stellung an. 2,4,6-Trimethylacetophenon ist symmetrisch substituiert, trotzdem ist das Moment deutlich kleiner als das von Acetophenon und nur so groß wie das aliphatische. Hier ist gerade die Stellung der Acetylgruppe mit μ_{\perp} in der Ringebene sterisch nicht möglich, so daß das Mesomermoment nur sehr klein sein kann.

Für 3-Chloracetophenon und die beiden Diacetylbenzole wird das so berechnete Erwartungsmoment zu groß, da vermutlich die Voraussetzung der Zahnschen Formel, daß bewegliche Gruppen eine symmetrische Verteilung annehmen, nicht erfüllt ist. Wegen des relativ hohen Moments der Acetylgruppe dürfte die elektrische Abstoßung so groß sein, daß die Gruppen in der Ringebene eine trans-Stellung ihrer Partialmomente bevorzugen. Daher kann man nicht, wie es häufig analog bei kleineren Partialmomenten möglich ist, aus Acetophenon und 1,4-Diacetylbenzol den Momentwinkel berechnen. Er würde sich zu klein ergeben.

Da die Momente der beiden Acetylnaphthone stark voneinander abweichen, muß die mesomere Wechselwirkung mit dem Naphthalinring bei Position 1 und 2 sehr unterschiedlich sein: 2-Acetylnaphthon ist starr, und das gefundene sehr große Moment weist auf mesomere Ladungsverschiebung über eine längere Strecke hin, wofür von Position 2 aus über die beiden Ringe hin auch die Möglichkeit besteht. In 1-Acetylnaphthon dagegen zeigt die Gruppe eine gewisse Beweglichkeit, und das Molekül hat nur ein Moment ähnlich dem aliphatischen. Der Molekülstruktur nach behindert der Nachbarring ihre Einstellung in die Ringebene erheblich, was natürlich in Position 2 nicht der Fall ist. Die Existenz eines Relaxationsanteiles mit kurzer Zeitkonstante könnte deshalb damit zusammenhängen, daß der Aufenthalt der Gruppe in der Ringebene mit Doppelbindung hier weniger wahrscheinlich ist. Das O-Atom der Acetylgruppe hat eine geringere Ausdehnung als ihre CH_3 -Gruppe, es dürfte daher noch die Potentialschwelle überwinden können.

Entsprechendes gilt auch für 2-Methylacetophenon. In 2,4,6-Trimethylacetophenon aber liegt auf beiden Seiten der Gruppe ein Hindernis, und für eine rotatorische Beweglichkeit bleibt nur ein relativ sehr kleiner Winkelbereich übrig, so daß sie bei der Relaxation nicht besonders auffällt.

Aber auch bei den beiden beweglichen Aromaten kann sich die Acetylgruppe nicht über einen Winkel von 360° frei bewegen, was schon die hohen G_1 -Werte von über 0,5 zeigen. Wegen des unterschiedlichen Molekülmoments sind die Gewichte aber nicht unmittelbar ein Maß für die Beweglichkeit. Man geht besser vom Dipolmoment μ_2 aus, das zur zweiten Dispersionsstufe mit der kurzen Relaxationszeit τ_2 gehört. μ_2 ergibt sich zu 1,38 D für 2-Methylacetophenon und 1,10 D für 1-Acetylnaphthon. Bei den aliphatischen Molekülen mit einer Acetylgruppe beträgt μ_2 – hier frei beweglich – in Cyclohexan gemittelt $2,15 \pm 0,03$ D, und zur Abschätzung der Beweglichkeit kann man die Werte von μ_2^2 miteinander vergleichen: Sie machen bei den beiden Aromaten nur 41 bzw. 26% aus. Ob das dem Bruchteil der Moleküle zu einem Zeitpunkt entspricht, der frei beweglich ist, oder dem Winkelbereich, in dem alle sich frei bewegen können, – um nur zwei Grenzfälle zu nennen – muß hier offen bleiben.

Die Aufteilung in zwei Debye-Relaxationsprozesse (τ_1, G_1 und τ_2, G_2) bei den starren aromatischen Molekülen ist auch mit Parametern möglich, die von denen in Tab. 3 etwas abweichen. Wenn man sie mit der Ellipsoidform der Moleküle nach Perrin [17] in Verbindung bringen will, so würde für Acetophenon aus dem Momentwinkel $54,3^\circ$ ein Höchstwert $G_1 = 0,34 \pm 0,02$ sich ergeben. Damit wären 0,39 und 0,40 von Tab. 3 angesichts der Unsicherheit der Zerlegung noch verträglich. Dazu würde ein Momentwinkel von 51° gehören. Für 4-Methyl- und 4-Chloracetophenon wurden die anderen Werte von G_1 schon qualitativ erörtert. Zu einer mehr quantitativen Diskussion betrachtet man besser das Moment μ_2 des zweiten Gebietes, das in erster Näherung bei den drei Molekülen gleich sein sollte, weil μ_\perp konstant ist. Man findet 1,97 D mit einer Schwankung unter 5%. – Bei Substituenten in Position 2 und 3 liegen μ_\parallel und μ_\perp nicht mehr in den Molekülachsen, so daß eine Diskussion angesichts der Unsicherheit in den Analysedaten kaum lohnt.

Interessant ist bei unserer Untersuchung der gesamten Absorption der Dipolorientierung wieder die

Beteiligung der Prozesse, die schneller als die Debye-Relaxation verlaufen. Wir fassen dazu Poley- und FIR-Absorption zusammen, indem wir ein zur Summe beider Dispersionsstufen $(\Delta S_3 + \Delta S_4)/x$ gehöriges Moment μ_{34} nach (1) berechnen. Aus 9 Messungen an starren Molekülen mit nur einer Acetylgruppe ist dieses $1,02 \pm 0,06$ D und für die beiden mit innerer Beweglichkeit $1,15 \pm 0,01$ D. Bei den aliphatischen Molekülen liegt nach Abschn. 5.1 der entsprechende Wert $1,07 \pm 0,05$ D gerade dazwischen, so daß kaum Unterschiede vorliegen. Bei 1,4-Diacetylbenzol aber ergibt sich 1,10 D und bei 1,3-Diacetylbenzol 1,22 D. Das ist jedesmal deutlich kleiner als bei $1,02 \cdot \sqrt{2}$, was hauptsächlich auf die kleinere Poley-Absorption zurückzuführen ist.

5.3. Schlußbemerkung

Die aromatisch gebundene Acetylgruppe ist durch mesomere Wechselwirkung mit dem Dipol in der Ringebene festgelegt, so daß eine innermolekulare Beweglichkeit bei der dielektrischen Relaxation nicht zu beobachten ist. Wenn diese Lage aber sterisch behindert ist, wie in 2-Methylacetophenon und 1-Acetylnaphthon, existiert ein derartiger schneller Orientierungsprozeß.

An Cyclohexan gebunden oder am Ende einer aliphatischen Kette stellt die molekülinterne Umorientierung der Acetylgruppe einen sehr wichtigen Relaxationsprozeß dar mit Zeitkonstanten zwischen 3,9 und 5,3 ps in Cyclohexan und 5,0 bis 6,0 ps in Dekalin. Das gilt auch für 2,5-Hexandion, dessen endständige Acetylgruppen, unabhängig davon, aber durch elektrische Wechselwirkung Winkellagen mit antiparalleler Stellung der drehbaren Momentkomponenten bevorzugen.

Vielen Angehörigen der Arbeitsgruppe Mikrowellenphysik habe ich für freundliche Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Das gilt ganz besonders für Herrn Dipl.-Phys. M. Helker, der bei den Messungen mit dem Molekular-Laser sehr geholfen hat.

[1] E. Fischer, Z. Naturforsch. **4a**, 707 (1949).

[2] F. K. Fong u. C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 548 (1963).

[3] G. Klages u. P. Knobloch, Z. Naturforsch. **20a**, 580 (1965).

[4] G. Klages u. G. Krauss, Z. Naturforsch. **26a**, 1272 (1971).

[5] J. Crossley, J. Chem. Phys. **56**, 2549 (1972).

[6] M. P. Madan, Can. J. Phys. **54**, 794 (1976).

[7] J. K. Vij u. F. Hufnagel, Adv. Diel. Spec. Techn. **775** (1985).

[8] G. Klages, Z. Naturforsch. **40a**, 1206 (1985).

[9] J. K. Vij, F. Hufnagel, M. Helker u. C. J. Feid, IEEE J. Quantum Elec. **QE-22**, 1123 (1986).

[10] H. Kilp, J. Physics E, Sci. Instrum. **10**, 985 (1977).

- [11] R. de L'Kronig, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 547 (1926).
- [12] H. A. Kramers, Physik. Z. **30**, 522 (1929).
- [13] G. Klages, Z. Naturforsch. **43a**, 1 (1988).
- [14] R. Delker u. G. Klages, Z. Naturforsch. **36a**, 611 (1981).
- [15] A. Camacho Beltrán u. G. Klages, Z. Naturforsch. **32a**, 1512 (1977).
- [16] A. Budó, Physik. Z. **39**, 706 (1938).
- [17] F. Perrin, J. Physique Radium **5**, 497 (1934).
- [18] Y. J. Rocard, J. Physique Radium **4**, 247 (1933).
- [19] J. G. Powles, Trans. Faraday Soc. **44**, 802 (1948).
- [20] H. Mori, Progr. Theor. Phys. **33**, 423 (1965), siehe auch C. J. Böttcher u. P. Bordewijk, Theory of Electric Polarisation II, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [21] K. Kreuter, Z. Naturforsch. **23a**, 1728 (1968).
- [22] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford 1958.
- [23] J. P. Poley, J. Appl. Sci. Res. **B 4**, 337 (1955).
- [24] N. E. Hill, Proc. Phys. Soc. London **82**, 723 (1963).
- [25] C. T. Zahn, Physik. Z. **33**, 400 (1932), siehe auch C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill, New York 1955, S. 234.