

# Über dielektrische Relaxationszeiten einiger Dipolmoleküle und der Zusammenhang mit ihrer Struktur.

Von Erich FISCHER

(Aus dem Institut für allgemeine Physik der Universität Ankara).

**Özet.** Acetal, Tetrahydrofuran, Di-isopropylsulfid, Thianthron, Pyrrol, indol ve Carbazol molekülleri için effektiv dielektrik relaxation zamanları  $\tau$  (eff) sayreltik benzol çözeltilerinde ölçüldü ve bu değerler rijid moleküller için hesap edilen  $\tau$  (rijid) değerleri ile karşılaştırıldı. Acetal ve Di-isopropylsulfid için vaki olan ve moleküllerin iç dönüş hareketleri ile izah edilebilecek küçük sapmalardan başka kuvvetli sapmalar ancak Thianthron ve Carbazol ölçülerinde meydana gelmiştir, Thianthronde elde edilen sonuç düzlem olmayan konfigürasyon'un simetrik-invers'i üzerine devrilmesi imkânını gösteriyor. Carbazol'un, Pyrrol ve Indol'a nazaran olan farkı bu moleküllerin teorik hesap edilen  $\pi$ -elektronları-yoğunluk-bölüşümüne uymaktadır.

\*\*

Wie in einer Reihe von Arbeiten [1] gezeigt wurde können die dielektrischen Relaxationszeiten, welche man für verdünnt gelöste Dipolmoleküle misst, in der Weise systematisch geordnet werden, dass sich ihre Abhängigkeit von Molekül-Volumen und -Form und von dem Volumenverhältnis von Lösungsmittel- und Dipol-Molekül theoretisch darstellen lässt. Das gilt zunächst für starre, d. h. keine innere Beweglichkeit besitzende Moleküle. Darüber hinaus kann man eine innere Beweglichkeit eines Moleküls, die zugleich einen ansehnlichen Teil seines Dipolmoments mitbetrifft, daran erkennen, dass seine gemessene effektive Relaxationszeit  $\tau$  (eff) kleiner ist als der für den Fall der Starrheit des Moleküls berechnete Wert  $\tau_{\text{Starr}}$  [1].

Es sollen hier einige ergänzende Messungen an weiteren Molekülen zu dieser Frage mitgeteilt werden, wobei die gemessenen  $\tau$  (eff) - Werte mit den berechneten  $\tau_{\text{Starr}}$  verglichen und gegebenenfalls ein Einfluss innermolekularer Beweglichkeit festgestellt werden soll. Untersucht wurden Acetal, Tetrahydrofuran, Diisopropylsulfid, Thianthron, Pyrrol, Indol und Carbazol (s. Abb.). Die effektiven Relaxationszeiten  $\tau$  (eff) für verdünnte Lösungen

(Konzentrationen  $< 2$  Mol %) dieser Moleküle im unpolaren Lösungsmittel Benzol ( $25^{\circ}\text{C}$ ) wurden wie früher [1] durch kalorisch-dilatometrische Verlustmessung im m-Wellengebiet bestimmt und sind in Spalte 11 der folgenden Tabelle wiedergegeben. Ebenfalls erfolgte die Abschätzung der Werte  $\tau_{\text{Starr}}$  in der Tab. genauso wie in der entsprechenden Tabelle der früheren in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit [1] unter Beibehaltung der Bezeichnungen. Es sind also nur die Resultate  $\tau$  (eff) für die einzelnen Moleküle durch Vergleich mit den entsprechenden Werten  $\tau_{\text{Starr}}$  zu diskutieren.

**Tabelle: Zur Berechnung von  $\tau_{\text{Starr}}$  und gemessene Werte  $\tau$  (eff).**

Molekül	abc	a	b	c	$f_a$	$f_b$	$f_c$	$f^n$	$\tau_{\text{Starr}}$ 10 <sup>11</sup> (Sec)	$\tau$ (eff)
Acetal	16.2	3.0	2.3	2.3	1.3	1.02	1.02	0.21	0,80	$0,67 \pm 0,08$
Tetrahydrofuran	9.8	2.5	2.5	1.57	1.13	1.13	1.03	0.173	0,36	$0,35 \pm 0,07$
Di-isopropylsulfid	17.2	2.5	3.8	1.8	1.08	1.39	1.07	0.235	0,80	$0,68 \pm 0,05$
Thianthren	27.2	5.9	3.2	1.47	2.45	1.38	1.41	0.38	2,73	$2,3 \pm 0,15$
Pyrrrol	8.7	2.7	2.7	1.2	1.29	1.29	1.15	0.176	0,37	$0,35 \pm 0,05$
Indol	15.6	4.2	3.1	1.2	1.88	1.62	1.47	0.246	1,15	$1,05 \pm 0,08$
Carbazol	23.0	5.2	3.3	1.34	2.07	1.47	1.47	0.345	2,16	$1,55 \pm 0,15$

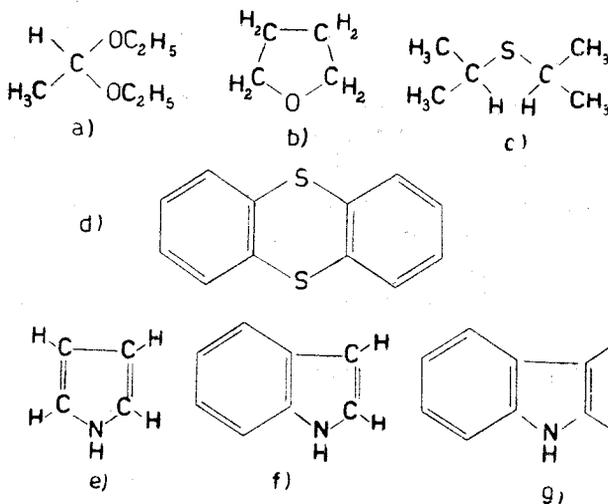


Abb: 1 a) Acetal, b) Tetrahydrofuran, c) Di-isopropylsulfid d) Thianthren, e) Pyrrol, f) Indol, g) Carbazol.

### I. Acetal.

Für Acetal ist der gemessene Wert  $\tau(\text{eff})$  nur wenig über die Fehlergrenze hinaus gegenüber dem berechneten Wert  $\tau_{\text{Starr}}$  erniedrigt, was sich durch die Möglichkeit einer gewissen Beweglichkeit der beiden Dipolgruppen  $\text{OC}_2\text{H}_5$  durch Drehung um die Bindung vom O-Atom zum zentralen C-Atom des Moleküls erklärt. Ein stärkerer Einfluss auf  $\tau(\text{eff})$  ist offenbar wegen der dieser Drehbarkeit entgegenstehenden sterischen Hinderung nicht möglich.

### II. Tetrahydrofuran.

Für Tetrahydrofuran findet man innerhalb der Fehlergrenze der Messung Übereinstimmung zwischen  $\tau(\text{eff})$  (gemessen) und  $\tau_{\text{Starr}}$ . Es ist zwar bekannt, dass dieses Molekül nicht ganz eben ist, aber nach den Angaben über den Valenzwinkel am O-Atom [2] und unter Annahme des normalen Valenzwinkels für die C-Atome kann diese Abweichung nur geringfügig sein, und daher wäre auch eine Momentum-orientierung durch Inversion (in Analogie zu Cyklohexanderivaten) nur in ganz geringem Masse möglich und ohne merklichen Einfluss auf  $\tau(\text{eff})$ . Es ist demnach der für ein starres Molekül berechnete Wert zu erwarten, und dem entspricht das Ergebnis.

Für Tetrahydrofuran wurde die Untersuchung noch in Richtung auf eine andere Fragestellung erweitert, indem  $\tau(\text{eff})$  auch für konzentriertere Lösungen und für die reine Dipolflüssigkeit gemessen wurde. In folgender Weise kann dadurch die Frage nach einer evtl. Assoziation bei höheren Konzentrationen der Dipolmoleküle beantwortet werden. Wenn  $\tau(\text{eff})/\eta$  ( $\eta =$  Viskosität) vom Gebiet der verdünnten Lösung bis zur reinen Flüssigkeit konstant bleibt (abgesehen von dem geringen Einfluss einer Variation des Faktors  $f\eta$ , der in diesem Falle sich nur von 0,172 auf 0,180 erhöht), so wäre das ein Zeichen, dass keine Assoziation stattfindet. Im Falle von Assoziation sollte sich  $\tau(\text{eff})/\eta$  dagegen mit der Konzentration wesentlich erhöhen. Das Ergebnis der Messung war nun, dass bis zur reinen Flüssigkeit  $\tau(\text{eff})$  den Wert  $(0,35 + 0,07) \cdot 10^{-11}$  sec beibehält. Die Viskosität  $\eta$  nimmt vom Wert  $0,61 \cdot 10^{-12}$  (verdünnte Lösung) bis zu  $0,46 \cdot 10^{-2}$  (reine Flüssigkeit) ab. Bei Mitberücksichtigung der geringen Zunahme von  $f\eta$  sollte also  $\tau(\text{eff})$  etwa

um 20 % abnehmen, damit die Bedingung für Assoziationsfreiheit erfüllt ist. Da der gemessene Wert  $\tau$  (*eff*) bei Variation der Konzentration innerhalb einer Fehlergrenze von 20 % konstant bleibt, und andererseits  $\tau$  (*eff*) bereits auf schwache Assoziation sehr empfindlich mit einer Erhöhung anspricht [3], kann man schliessen, dass Tetrahydrofuran wenn überhaupt nur in sehr geringem Ausmass assoziiert.

### III. Di-isopropylsulfid.

Bei diesem Molekül deutet sich eine Erniedrigung des gemessenen Wertes  $\tau$  (*eff*) gegenüber  $\tau_{\text{Starr}}$  an und erklärt sich durch die Drehung, welche die Momentkomponente, die in der Valenzrichtung vom S-Atom zur einen der Isopropyl-Gruppen liegt, um die Valenzrichtung zur anderen Gruppe als Achse durchführen

kann. Im Vergleich etwa zu dem Äther  $(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ist infolge der grösseren räumlichen Ausdehnung des S-Atom die sterische Behinderung einer solchen Drehung vermindert.

### IV. Thianthren.

Dieses Molekül sollte, wenn es eben ist, das Dipolmoment Null besitzen. Der endliche Wert des Moments  $\mu = 1,43$  D zeigt jedoch, dass die Valenzwinkelung an den beiden S-Atomen eine Lage der beiden Phenylringe in einer gemeinsamen Ebene nicht zulässt, d.h. die beiden Phenylringe einen gewissen Winkel miteinander bilden. W. Hückel [4] weist bereits auf Grund der Tatsache, dass geeignete Derivate des Thianthrens sich nicht in optische Antipoden spalten liessen, darauf hin, dass bei dieser nichtebenen Konfiguration des Moleküls ein Umklappen in die spiegelbildlich-inverse Lage möglich sein muss. Das würde nun gleichzeitig ein Umklappen des Dipolmoments bedeuten, und ein solcher Effekt würde eine Verkleinerung der effektiven Relaxationszeit gegenüber der für ein starres Molekül berechneten bewirken können. Der gemessene Wert  $\tau$  (*eff*) für Thianthren ist nun ausserhalb der Fehlergrenze kleiner als  $\tau_{\text{Starr}}$ , d.h. der Vorgang des Umklappens in die inverse Konfiguration macht sich in der Relaxationszeit bemerkbar.

V. Pyrrol, Indol, Carbazol.

In dieser Reihe von Molekülen, denen der heterocyklische Fünfringmit  gemeinsam ist, zeigt nur Carbazol eine deutliche Erniedrigung des gemessenen Wertes  $\tau(eff)$  gegenüber  $\tau_{Starr}$ . Ist beim Pyrrol wegen des absolut kleinen  $\tau$ -Wertes und der damit verbundenen relativ grösseren Fehlergrenze nicht ganz auszuschliessen, dass der Wert  $\tau(eff)$  etwas unterschritten wird, so ist doch beim zweiten Molekül der Reihe, dem Indol, sicher, dass dies nur in geringem Mass der Fall sein kann (im Unterschied zu Carbazol).

Eine innermolekulare Dipolbeweglichkeit dieser Moleküle ist nur dann denkbar, wenn die Valenz N-H und das Moment des Moleküls gegen die Ringebene geneigt sind und zugleich die Möglichkeit des Umklappens in die inverse Richtung gegeben ist (Was ein Umklappen einer Komponente des Gesamtmoments bedeutet). Eine Einschränkung dieser Beweglichkeit würde in dem Masse erfolgen, in welchem das einsame Elektronenpaar des N-Atom in die Konjugation des Fünfrings einbezogen wird; denn damit ist die Tendenz zur ebenen Konfiguration des Va-

lenzgerüsts  verbunden, d.h. die Tendenz zum starren Molekül. Interessant ist nun das Ergebnis einer Berechnung der  $\pi$ -Elektronendichten für die Moleküle Pyrrol, Indol und Carbazol durch Longuet-Higgins u. Coulson [5].

Danach ist für Pyrrol und Indol die  $\pi$ -Elektronendichte in den Fünferingen grösser als beim Benzol und damit eine stärkere Tendenz in Richtung auf eine ebene Anordnung des Va-

lenzgerüsts  anzunehmen, dagegen resultiert für Carbazol eine  $\pi$ -Elektronendichte in den Ringen ungefähr gleich derjenigen des Benzols, also eine im Vergleich zu Pyrrol und Indol schwächere Tendenz. (Dass auch bei Pyrrol und Indol diese

Tendenz nicht zur vollkommenen ebenen  Anordnung führt, zeigen Ultrarot-Untersuchungen über die Assoziationsfähigkeit der Moleküle [6]). Dass unsere Messungen von  $\tau(eff)$  für Pyrrol

(mit etwas grösserer Fehlerspanne) und für Indol nicht wesentlich unter dem  $\tau_{\text{Starr}}$ -Werten liegen, für Carbazol dagegen sehr deutlich darunter, ist eine experimentelle Stütze der theoretischen Berechnung, deren Ergebnis sich in diesem Sinne für Pyrrol und Indol einerseits und Carbazol andererseits unterscheidet.

#### Zusammenfassung.

Für die Moleküle Acetal, Tetrahydrofuran, Di-isopropylsulfid, Thianthren, Pyrrol, Indol und Carbazol werden die effektiven dielektrischen Relaxationszeiten  $\tau(\text{eff})$  bei verdünnter Lösung in Benzol gemessen und mit den für starre Moleküle berechneten Werten  $\tau_{\text{Starr}}$  verglichen. Ausser geringen Abweichungen bei Acetal und Di-isopropylsulfid, welche durch innere Drehbeweglichkeit der Moleküle erklärt werden können, zeigen sich stärkere Abweichungen nur für Thianthren und Carbazol. Bei Thianthren weist das Ergebnis auf die Möglichkeit einer Umklappung der nicht ebenen Konfiguration in die spiegelbildlich-inverse hin. Der Unterschied im Verhalten von Carbazol gegenüber Pyrrol und Indol ist im Einklang mit theoretischen Berechnungen der  $\pi$ -Elektronen-Dichteverteilung dieser Moleküle.

#### Literaturverzeichnis:

- [1] E. Fischer, Z. Naturforschg., 4a, 707 (1949), 9a, 50 (1954), Comm. Fac. Sciences Univ. Ankara VI, 193 (1954)
- [2] H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, Springer Verlag Berlin 1952, S. 176.
- [3] E. Fischer u. R. Fessler, Z. Naturforschg. 9a, 474 (1954)
- [4] W. Hückel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, II 5 Aufl. S. 72 Akad. Verl. Ges. Leipzig 1948
- [5] H. C. Longuet-Higgins u. C.A.Coulson Trans. Farad Soc.43, 87,1947)
- [6] N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell u. E. Utterback, J. Chem. Phys. 20, 145 (1952)

(Manuskript eingegangen am 28.3.1956)