

Die dielektrische Relaxation einiger Pyridinderivate

P. KNOBLOCH

Physikalisches Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. **20 a**, 854—855 [1965]; eingegangen am 19. Mai 1965)

Bei fünf verschiedenen Wellenlängen zwischen 60 cm und 7 mm wurde die dielektrische Absorption von Pyridinderivaten in benzolischer Lösung bestimmt, um Aussagen über die rotatorische Beweglichkeit polarer Molekülgruppen am Pyridin zu gewinnen. Zusätzlich ist das elektrische Moment gemessen worden¹. Es soll geprüft werden, ob die Beweglichkeit von der Stellung des Substituenten im Molekül abhängt und wie weit Unterschiede gegenüber entsprechenden Benzolderivaten auftreten. Dort war aus einem umfangreichen Meßmaterial erschlossen worden, daß mit zunehmendem Doppelbindungscharakter der Bindung zwischen Substituent und π -Elektronensystem ein immer kleinerer Anteil des elektrischen Moments durch Drehung der Gruppe im elektrischen Wechselfeld orientiert wird².

Die Meßwerte sind mit Hilfe eines Ansatzes von zwei DEBYE-Termen analysiert:

$$\frac{\epsilon''}{\Delta\epsilon_s - \Delta n^2} = (1 - G) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + G \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}.$$

$\Delta\epsilon_s$ und Δn^2 sind die Differenzen der Dielektrizitätskonstanten zwischen Lösung und Lösungsmittel statisch und bei der Na—D-Linie. Die Relaxationszeit τ_1 gehört zur Drehung des ganzen Moleküls, die kürzere Relaxationszeit τ_2 zur Orientierung der Gruppe. Der Momentanteil μ_2 , der sich mit der Relaxationszeit τ_2 orientiert, errechnet sich aus dem Gesamtmoment μ und dem Gewichtungsfaktor G zu $\mu_2 = \mu \sqrt{G}$.

Pyridin ist in Tab. 1 vorangestellt. Die Verflachung der Absorptionskurve von 6% gegenüber einer DEBYE-Kurve ist mit der relativen Kleinheit dieses Moleküls gegenüber den Lösungsmittelmolekülen zu deuten. Am besten wird der Absorptionsverlauf mit einer FRÖHLICH-Kurve beschrieben³, bei der die diskrete Relaxationszeit τ_1 durch ein Kontinuum geringer Breite ersetzt ist.

Pyridin-2-Aldehyd und 2-Acetyl-Pyridin (s. Abb. 1) sind starr. Dagegen orientiert sich in Pyridin-3- und Pyridin-4-Aldehyd sowie in 3- und 4-Acetyl-Pyridin ein Teil des Momentes durch Drehung der Gruppe. Dabei entspricht μ_2 den bei Benzaldehyd bzw. Acetophenon gefundenen Werten. Da sich die 2-Stellung gegenüber den anderen Stellungen sterisch nicht auszeichnet, besteht die Möglichkeit, daß diese Substituenten mit negativem mesomeren Effekt in besonderem Maß in 2-Stellung negative Ladung aus dem aromatischen System herausziehen, so den Doppelbindungscharakter der Drehachse erhöhen und damit eine Drehung um die Bindungsrichtung verhindern.

Pyridin verhält sich also nicht wie ein Benzolderivat mit einem Substituenten von negativem mesomeren Effekt an dem C-Atom, das in ihm durch Stickstoff ersetzt ist. Obwohl die Elektronendichte an den Ring-C-Atomen derjenigen eines solchen Moleküls sehr ähnlich ist, dürfte die Möglichkeit der Ladungsverschiebung eine andere sein, denn sonst müßte gerade bei einem Substituenten mit negativem mesomeren Effekt in 2-Stellung die Beweglichkeit erhöht sein². Zudem tritt kein alternierender Effekt auf, wie er bei zweifach substituierten Benzolderivaten angedeutet war.

Im Gegensatz zu den obigen Substituenten verhält sich die Methoxygruppe in 2-Methoxy-Pyridin (siehe Abb. 1) wie beim Benzolderivat. Bei 2-Amino-Pyridin

Molekül	μ D	τ_1 psec	τ_2 psec	G	μ_2 D	μ^* D
Pyridin	2,23	3,75		0		
Benzaldehyd	2,92	12,2	0,9	0,11	0,9 ₇	4,34
Pyridin-2-Aldehyd	3,28	12,4		0		
Pyridin-3-Aldehyd	2,34	11,9	1,7	0,10	0,7 ₄	2,90
Pyridin-4-Aldehyd	1,79	9,9	0,8	0,15	0,6 ₉	1,76
Acetophenon	2,90	13,4	1—3	0,05	0,6 ₅	4,21
2-Acetyl-Pyridin	2,86	16,8		0		
3-Acetyl-Pyridin	2,44	11,3	1,1	0,10	0,7 ₇	2,96
4-Acetyl-Pyridin	2,38	12,8	1,4	0,12	0,8 ₃	2,05
Anisol	1,26	9,0	0,9	0,25	0,6 ₃	
2-Methoxy-Pyridin	1,23	14,6	1,9	0,27	0,6 ₄	2,41
Anilin	1,52	7,15	0,5	0,35	0,9 ₀	
2-Amino-Pyridin *	1,98	13,6	3,7	0,55	1,4 ₈	2,60
3-Amino-Pyridin *	3,13	16,4	2,9	0,40	1,9 ₇	3,44

Tab. 1. Pyridinderivate und — zum Vergleich — einige Benzolderivate. μ^* : Aus dem Moment von Pyridin und den an Benzolderivaten abgeschätzten Momentkomponenten formal nach der ZAHNSEN Formel berechnet. — * Hier ist die Fehlerbreite an G wegen schlechter Löslichkeit etwa $\pm 0,04$, während sie sonst $\pm 0,02$ beträgt.

¹ Meßmethode und Auswertung in ². Herrn P. NEHMIZ sei für die Durchführung der Messungen bei 7 mm Wellenlänge sehr gedankt.

² G. KLAGES u. P. KNOBLOCH, Z. Naturforsch. **20 a**, 580 [1965].

³ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford—London 1949.



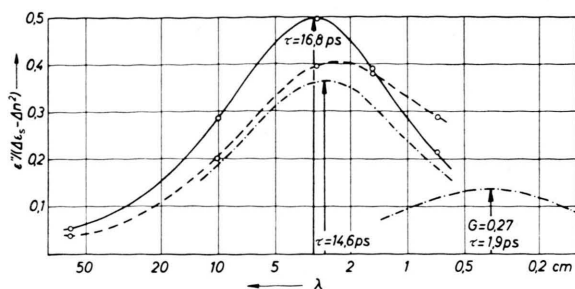


Abb. 1. Absorption von 2-Acetyl-Pyridin (—) und von 2-Methoxy-Pyridin (---). Bei letzterem sind die DEBYE-Kurven angegeben (· · · · ·), aus denen die Absorptionskurve zusammengesetzt ist.

und auch 3-Amino-Pyridin schließlich ist der Anteil von μ_2 am Gesamtmoment ganz besonders groß, wie der Vergleich mit Anilin zeigt. Gleichzeitig ist die Relaxationszeit τ_2 länger als für alle anderen Moleküle. Die Meßwerte geben keinen Hinweis darauf, daß hier nicht auch, wie bei Anilin und verwandten Molekülen, die Momentorientierung mit der Relaxationszeit τ_2 durch einen Klapp-Prozess⁴ erfolgt, der die mesomere Wechselwirkung zwischen aromatischem System und Amino-

gruppe zur Voraussetzung hat. Auf eine solche Wechselwirkung weist die Verschiebung der UV-Spektren dieser beiden Verbindungen gegenüber Pyridin hin⁵. Allerdings wird der Bindungszustand anders sein als bei Anilin, da dort die Momentkomponente senkrecht zur Bindungsrichtung — also der obere Grenzwert für μ_2 — zu 1,07 D abgeschätzt wurde, während hier μ_2 deutlich größer ist. 4-Amino-Pyridin konnte leider nicht gemessen werden, da es in Benzol unlöslich ist.

Eine Berechnung der Momente nach der ZAHNSCHEN Formel aus Komponenten, wie sie für die untersuchten Gruppen an Benzolderivaten abgeleitet wurden, führt bei den 4-Derivaten des Pyridins zu ungefähre Übereinstimmung mit den Meßwerten, bei den 2-Derivaten aber zu großen Diskrepanzen, denn das berechnete Moment ergibt sich stets als zu hoch. Da das Moment des Pyridins vornehmlich durch die Elektronenverteilung im Ringsystem bestimmt ist, wird es sich stark unter dem Einfluß eines Substituenten ändern und so, besonders bei Substituenten in 2-Stellung, eine Momentberechnung aus Partialmomenten erschweren.

Herrn Prof. Dr. G. KLAGES danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele Diskussionen; der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung durch Sachbeihilfen.

⁴ E. FISCHER, Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949]. — H. KRAMER, Z. Naturforschg. **15a**, 66 [1960]. — P. KNOBLOCH, Z. Elektrochem., im Druck.

⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, 3, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.

Elektronenbeugung im konvergenten Bündel an gekühlten Präparaten mit dem Siemens Elmiskop I

H. RAITH

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin
(Z. Naturforschg. **20a**, 855—856 [1965]; eingegangen am 4. Mai 1965)

Die Beugung im konvergenten Bündel nach KOSSEL und MÖLLENSTEDT¹ ermöglicht neben einer Bestimmung der Kristalldicke im Rahmen der Zweistrahl-näherung auch die Messung von Struktur-faktoren². Die Methode gestattet ferner die Aussagen der dynamischen Beugungstheorie im Zwei- und Mehrstrahl-fall zu prüfen und ist insbesondere dazu geeignet, die in letzter Zeit eingehend diskutierten anomalen Absorptionseffekte^{3,4} experimentell zu untersuchen. Es ist daher wünschenswert, derartige Untersuchungen auch in kommerziellen Elektronenmikroskopen durchführen zu können.

Zur Beugung im konvergenten Bündel muß sich das Präparat in einer Ebene befinden, in der sich ein möglichst kleiner Fokus einstellen läßt. Beim Elmiskop eignet sich dazu die hintere Brennebene des Objektivs, die sich jedoch innerhalb der Polschuhbohrung (2,6 mm ϕ) befindet und deshalb schwer zugänglich ist. Erschwerend ist ferner, daß durch die erforderliche hohe Stromdichte in einem kleinen Gebiet eine schnelle Objektverschmutzung eintritt, die die Beugung an einem ausgewählten Objektbereich bereits nach wenigen Sekunden unmöglich macht, wenn nicht besondere Maßnahmen getroffen werden.

Zur Vermeidung derartiger Objektverschmutzungen gibt es im wesentlichen die folgenden Möglichkeiten⁵⁻⁷:
a) Heizung des Objektes auf Temperaturen über 200 °C,
b) Kühlung des Objektes unter -80 °C,
c) Kühlung des Objektraumes (Umgebungs-kühlung). Die zuletzt genannte Möglichkeit ist wegen des Platzmangels im Objektivpolschuh nicht einfach zu realisieren, so daß nur die Methoden a) und b) oder eine Kombination von b) und c) zur Wahl stehen.

¹ W. KOSSEL u. G. MÖLLENSTEDT, Ann. Phys., Lpz. **5**, 36, 113 [1939].

² G. H. MACGILLAVRY, Physica **7**, 329 [1940].

³ H. HASHIMOTO, A. HOWIE u. M. J. WHELAN, Proc. Roy. Soc., Lond. **269**, 80 [1962].

⁴ H. BOERSCH, G. JESCHKE u. H. RAITH, Z. Phys. **181**, 436 [1964].

⁵ A. E. ENNOS, Brit. J. Appl. Phys. **4**, 101 [1953]; **5**, 27 [1954].

⁶ S. LEISEGANG, Proc. 3rd Intern. Conf. Electron Microscopy, London 1954, S. 184.

⁷ H. G. HEIDE, Z. Angew. Phys. **15**, 116 [1963].