

Zwei elektro-optische Methoden zur Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle

Von J. CZEKALLA

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 11. August 1960)

Die Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht durch einen Farbstoff hat die Anregung eines Leuchtelektrons zur Folge. Dadurch ändert sich im allgemeinen die Ladungsverteilung innerhalb des Farbstoffmoleküls. Diese Ladungsverteilung beschreibt die Quantenmechanik durch die Ψ -Funktionen. Trotz einer gewissen Anschaulichkeit, wie sie vor allem dem Modell des freien Elektronengases zukommt und die in dem Vortrag von KUHN¹ so überzeugend demonstriert worden ist, ist es gerade für den Chemiker von Interesse, seiner Denkweise etwas vertrautere Daten über die Struktur des angeregten Zustands in die Hände zu bekommen.

Die für den Grundzustand gebräuchlichen Methoden zur Messung irgendwelcher physikalischer Eigenschaften versagen im allgemeinen, wenn angeregte Moleküle untersucht werden sollen. Selbst mit den intensiven

Lichtblitzen, wie sie z. B. in der von PORTER² entwickelten Blitzlichtspektroskopie verwendet werden, kann man nicht genügend Moleküle in angeregte *Singulettzustände* bringen, um ihre physikalisch-chemischen Daten mit konventionellen Methoden zu messen. Hier müssen von Fall zu Fall neue Meßverfahren entwickelt werden.

Vor einigen Jahren haben bereits LIPPERT³ und MATAGA⁴ im Anschluß an qualitative Betrachtungen von FÖRSTER⁵ ein Verfahren angegeben, um aus der Lösungsmittelabhängigkeit von Fluoreszenz- und Absorptionsspektren in polaren Lösungsmitteln die Dipolmomente angeregter Moleküle zu ermitteln.

¹ H. KUHN, dieser Band, S. 53.

² z. B. G. PORTER, dieser Band, S. 63.

³ E. LIPPERT, *Z. Naturforsch.* 10a (1955) 541; *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.

⁴ N. MATAGA, Y. KAIFU und M. KOIZUMI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 28 (1955) 690, 29 (1956) 465.

⁵ TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 571.

Ich möchte Ihnen im folgenden über zwei *elektro-optische* Methoden berichten, mit deren Hilfe man ebenfalls die elektrischen Dipolmomente angeregter Moleküle bestimmen kann. Es sind dies die Methoden der elektrischen Fluoreszenzpolarisation und des elektrischen Dichroismus.

Elektrische Fluoreszenzpolarisation⁶

Die optischen Eigenschaften eines Moleküls sind im allgemeinen anisotrop. Dies kommt besonders deutlich dadurch zum Ausdruck, daß auch die optischen Eigenschaften von Kristallen, in denen die Moleküle ja orientiert vorliegen, stark anisotrop sein können: Kristalle können doppelbrechend und dichroitisch sein, und die Fluoreszenz eines Kristalls ist im allgemeinen stark polarisiert. Die optischen Eigenschaften einer isotropen Lösung von Molekülen jedoch sind ebenfalls isotrop. Man kann aber durch partielles Ausrichten von gelösten Dipolmolekülen in einem starken äußeren Feld erreichen, daß auch verdünnte Lösungen doppelbrechend und dichroitisch werden. Diese Effekte sind als Kerr-Effekt und Kuhn-Effekt schon länger bekannt. Der Nachweis, daß auch der Fluoreszenzpolarisationsgrad durch ein äußeres Feld verändert werden kann, ist erst kürzlich gelungen⁶. Die Größe des Orientierungseffektes ist für alle elektro-optischen Phänomene für Dipolmoleküle durch den Boltzmann-Faktor $\exp(\mu E_i/kT)$ bestimmt (μ = Dipolmoment, E_i = innere Feldstärke, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur). μ ist für Doppelbrechung und Dichroismus das Dipolmoment des Grundzustandes, μ_g . Die Fluoreszenz geht jedoch von den angeregten Molekülen aus. Wenn die dielektrische Relaxationszeit der angeregten Moleküle wesentlich kürzer als ihre mittlere Lebensdauer ist, so kann sich das statistische Gleichgewicht nach der Lichtabsorption im angeregten Zustand entsprechend dem veränderten Dipolmoment neu einstellen, und es wird für die Größe der elektrischen Fluoreszenzpolarisation das Dipolmoment des angeregten Zustandes, μ_a , bestimmend.

Quantitativ wird die Größe des Feldeffekts bei der Fluoreszenzpolarisation dann durch die Gleichung

$$P_E - P_0 = \frac{1}{10} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \cdot \left(\frac{\mu_a}{kT}\right)^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{DK} + 2}{3}\right)^2 \cdot E^2 \quad (1)$$

beschrieben, wenn P_E den Fluoreszenzpolarisationsgrad im Feld E , P_0 den Polarisationsgrad ohne Feld und α den Winkel zwischen Übergangsmoment (Polarisationsrichtung des Elektronenübergangs) und Dipolmoment μ_a bedeuten. ε_{DK} ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, E die äußere Feldstärke in cgs-Einheiten. Bei Kenntnis von α läßt sich aus Gl. (1) das Dipolmoment des angeregten Zustandes berechnen. (Auf die Bestimmung von α wird bei der Besprechung des elektrischen Dichroismus noch eingegangen.)

⁶ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., 64 (1960) Heft 10.

Die Voraussetzung, daß die Einstellung des Gleichgewichts im angeregten Zustand vollständig erfolgt, läßt sich durch Messung des Fluoreszenzpolarisationsgrades ohne Feld bei Anregung mit linear polarisiertem Licht prüfen. Ist der so gemessene Polarisationsgrad p , so gilt, wenn man die Fluoreszenz durch Einstrahlung in die langwelligste Absorptionsbande anregt, für das Verhältnis von Fluoreszenzabklingzeit (mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle) zu ihrer dielektrischen Relaxationszeit die Beziehung⁶

$$\frac{\tau_F}{\tau_\varepsilon} = \frac{0,45 - p}{2,55 \cdot p} \quad (2)$$

Dieses Verhältnis muß größer als 3 sein, um mit Hilfe von Gl. (1) μ_a berechnen zu können.

Da die durch äußere Felder der Größenordnung 100 kV/cm erreichbaren Orientierungseffekte nur klein sind, muß eine genügend empfindliche Meßapparatur zur Verfügung stehen, um den Einfluß des Feldes auf den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichts feststellen zu können. Das Schema einer solchen Apparatur⁶ zeigt Abb. 1. Die Quecksilberlampe HBO 200 dient zur An-

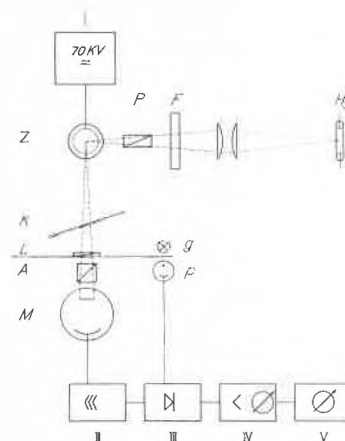


Abb. 1. Prinzip der Apparatur zur Messung der elektrischen Fluoreszenzpolarisation

- Hg = Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200
- F = Glasfiltersatz
- P = Polarisator
- Z = Hochspannungszelle (die Elektroden liegen oberhalb und unterhalb der Zeichenebene)
- K = Kompensatorplatte
- L = rotierende $\lambda/2$ -Platte mit Viersektorenscheibe
- A = Analysator
- M = Multiplier EMI 6256
- g = Glühlampe } zur Erzeugung des Steuersignals für den
- p = Photozelle } Gleichrichter
- I = Zeiß-Hochspannungsanlage HA 150/R
- II = Selektiver NF-Verstärker
- III = phasenabhängiger Gleichrichter
- IV = Röhrenvoltmeter mit Nullinstrument
- V = Registrierendes Voltmeter (Philips-Schreiber)

regung der Fluoreszenz; aus ihrem Spektrum wird mittels der Filter die gewünschte Anregungslinie ausgesondert. Das Anregungslicht kann durch den Polarisator linear polarisiert werden. Das Fluoreszenzlicht der in der Hochspannungszelle befindlichen Lösung (die Elek-

troden sind oberhalb und unterhalb der Zeichenebene zu denken) gelangt durch eine Kompensatorplatte (die zunächst senkrecht zum Strahlengang steht), eine rotierende $\lambda/2$ -Platte und einen feststehenden Analysator auf den Multiplier. Das aus dem polarisierten Anteil des Fluoreszenzlichts entstehende Wechselsignal wird in einem schmalbandigen Selektivverstärker verstärkt und auf einem Meßinstrument oder einem Schreiber angezeigt. Durch Drehen der Kompensatorplatte um einen Winkel κ kann man das Fluoreszenzlicht depolarisieren, d. h. das Meßsignal zum Verschwinden bringen. Der Winkel κ ist dann ein Maß für den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichts. Einzelheiten der Meßanordnung und des Meßvorgangs sind in ⁶ ausführlich beschrieben.

Die maximal erreichte äußere Feldstärke betrug etwa 150 kV/cm, die Meßempfindlichkeit etwa $p = 10^{-4}$, so daß ein Polarisationsgrad von 10^{-3} noch mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnte. Die untere Grenze der noch meßbaren Dipolmomente μ_a lag somit bei etwa $6 D$.

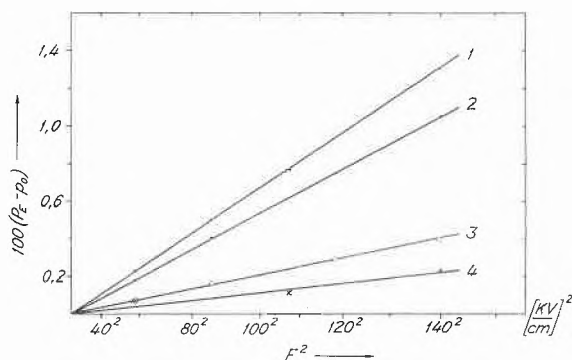


Abb. 2. Messungen der elektrischen Fluoreszenzpolarisation in Benzol bei 20°C

- 1 = Dimethylamino-nitro-stilben
- 2 = Amino-nitro-diphenyl
- 3 = Dimethylamino-cyan-stilben
- 4 = Amino-cyan-diphenyl

Die Theorie fordert eine quadratische Abhängigkeit des im Feld induzierten Polarisationsgrades von der Feldstärke. In Abb. 2 sind einige Meßresultate wiedergegeben, die dies experimentell bestätigen.

Elektrischer Dichroismus

Schickt man durch eine zwischen zwei Elektroden befindliche absorbierende Lösung unpolarisiertes Licht, so ist das aus der Küvette austretende Licht schwach polarisiert, wenn man an die Elektroden Hochspannung anlegt. Dieser elektrische Dichroismus wurde von KUHN erstmalig⁷ nachgewiesen und wird von uns deshalb als Kuhn-Effekt bezeichnet. Da die Lichtabsorption vom Elektronen-Grundzustand ausgeht, ist für die Größe

⁷ W. KUHN, H. DÜHRKOP und H. MARTIN, *Z. physik. Chem. B* 45 (1940) 121.

des Kuhn-Effekts zunächst das Dipolmoment des Grundzustandes ausschlaggebend. Bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, daß durch die partielle Orientierung im Feld auch eine geringfügige Bandenverschiebung verursacht wird, welche die Größe des dichroitischen Effekts merklich beeinflussen kann. Diese Bandenverschiebung beträgt für ein Molekül, dessen μ_g - und μ_a -Achse zusammenfallen und einen Winkel ϑ mit der Feldrichtung bilden:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{(\mu_a - \mu_g) E_i \cos \vartheta}{hc}, \quad (3)$$

wie aus dem Termschema, Abb. 3, ersichtlich ist*. Berücksichtigt man diese Bandenverschiebung in der Theorie des elektrischen Dichroismus^{8,9}, so erhält man für den durch das Feld induzierten Polarisationsgrad folgende Beziehung⁸:

$$p_E = -2,3 D \left\{ \frac{1}{20} (3 \cos^2 \gamma - 1) \frac{\mu_g^2}{k^2 T^2} + \frac{2,3}{10} \left[(3 \cos^2 \gamma - 1) (\mu_a \cos \beta - \mu_g) + \frac{3}{2} \mu_a \sin 2\gamma \cdot \sin \beta \cos \kappa \right] \frac{d \log \epsilon}{hc \cdot d\tilde{\nu}} \cdot \frac{\mu_g}{kT} \right\} \left(\frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 E^2. \quad (4)$$

D = optische Dichte (Extinktion) der Meßlösung,
 γ = Winkel zwischen μ_g und Übergangsmoment M ,
 β = Winkel zwischen μ_a und μ_g ,
 κ = Winkel zwischen den Projektionen von M und μ_a auf eine Ebene senkrecht zu μ_g ,
 ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient.

Der erste Summand in Gl. (4) beschreibt den normalen Orientierungseffekt, der zweite und dritte werden

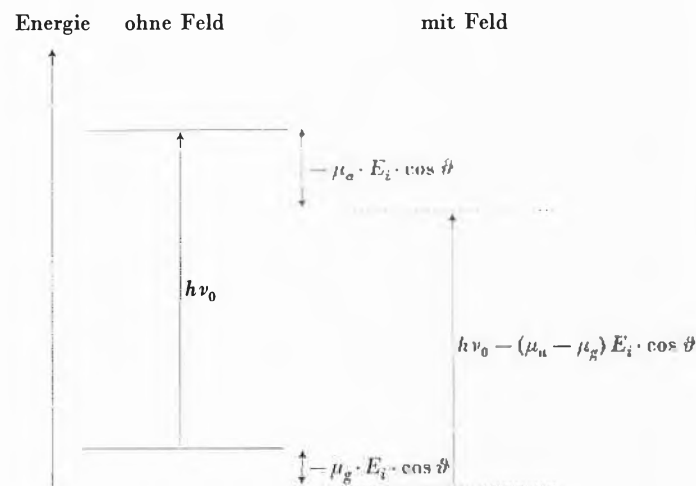


Abb. 3. Termschema zum Einfluß eines Feldes E_i auf die Absorptionsfrequenz eines polaren Moleküls (μ_g = Dipolmoment im Grundzustand, μ_a = Dipolmoment im angeregten Zustand, μ_a parallel zu μ_g), dessen Dipolachse einen Winkel ϑ mit der Feldrichtung bildet

* Für $\mu_a - \mu_g = 10 D$, $E_i = 100$ kV/cm und $\cos \vartheta \approx 1$ wird $\Delta\tilde{\nu} \approx 20$ cm⁻¹.

⁸ W. LIPTAY und J. CZEKALLA, *Z. Naturforsch.*, 15a (1960) 1072.

⁹ Vgl. auch den Vortrag von H. LABHART, dieser Band, S. 20.

durch die oben diskutierte Bandenverschiebung verursacht. Sie machen sich, wie aus der Gleichung ersichtlich ist, nur an den Bandenflanken ($d \log \epsilon / d\tilde{\nu} \neq 0$) bemerkbar. Durch Messen des Dichroismus im Bandenmaximum läßt sich der erste Summand und damit bei Kenntnis von μ_g auch der Winkel γ ermitteln. Mit der Annahme, daß die Dipolmomentänderung durch die Anregung, $\mu_a - \mu_g$, in Richtung des Übergangsmoments M liegt, wird $\kappa = 0$. Dann lassen sich aus Dichroismusmessungen an den Bandenflanken μ_a und β bestimmen⁸. Der Anstieg der Bande bei der Meßwellenlänge, $d \log \epsilon / d\tilde{\nu}$, kann aus dem normalen Absorptionsspektrum des Farbstoffs errechnet werden. Für den bei den von uns bisher untersuchten Verbindungen gegebenen Spezialfall $\gamma = 0$ folgt auch $\beta = \kappa = 0$, so daß sich Gl. (4) vereinfacht zu

$$p_E = -2,3 \cdot D \left\{ \frac{1}{10} \frac{\mu_g^2}{k^2 T^2} + \frac{2,3}{5} \frac{(\mu_a - \mu_g) \mu_g}{hc \cdot kT} \frac{d \log \epsilon}{d\tilde{\nu}} \right\} \left(\frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \cdot E^2. \quad (5)$$

Zum Messen des dichroitischen Effekts wurde die in Abb. 4 skizzierte Apparatur verwendet*. Das von der Quecksilberlampe St41 kommende Licht wird im Monochromator spektral zerlegt, durchsetzt die Hochspannungszelle und gelangt durch eine rotierende $\lambda/2$ -Platte und den Analysator auf den Multiplier. Diese

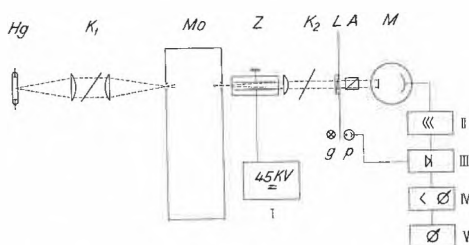


Abb. 4. Prinzip der Apparatur zur Messung des elektrischen Dichroismus

- Hg = Quecksilberbrenner St41
- K₁ = Kompensator (Quarzplatte) zum Abgleich der Apparatepolarisation
- Mo = Zeiß-Monochromator M4 Q
- Z = Hochspannungszelle
- K₂ = Meßkompensator

Die übrigen Buchstaben und Ziffern haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 1

* Eine etwas andere, im allgemeinen günstigere Meßanordnung ist in dem Vortrag von LABHART⁹ beschrieben. Mit dieser Apparatur läßt sich insbesondere eine Trennung der beiden Summanden in Gl. (4) für jede beliebige Wellenlänge erreichen. $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_A$ ist gleich $-2 p_E$ in unserer Gl. (4). Für $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_B$ nach LABHART folgt aus unserer Theorie

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_B \equiv q_E = -2,3 \cdot D \frac{2,3}{3} \cdot \frac{(\mu_a \cos \beta - \mu_g) \mu_g}{hc \cdot kT} \frac{d \log \epsilon}{d\tilde{\nu}} \left(\frac{\epsilon_{DK} + 2}{3} \right)^2 \cdot E^2. \quad (6)$$

Daraus ist ersichtlich, daß die Meßanordnung B von LABHART⁹ besonders günstig ist, wenn Dipolmomente angeregter Moleküle gemessen werden sollen.

Polarisationsgradmeßeinrichtung arbeitet der bei der elektrischen Fluoreszenzpolarisation beschriebenen völlig analog. Der Kompensator 1 dient zum Abgleich der Apparatepolarisation vor Anlegen des Feldes. Mit dem Kompensator 2 wird der durch das Feld nach Gl. (4) hervorgerufene Polarisationsgrad kompensiert. Aus dem Abgleichwinkel läßt sich der Feldpolarisationsgrad berechnen. Wegen der höheren Lichtintensität im Vergleich zu den Fluoreszenzmessungen liegt die mit dieser Apparatur erreichbare Meßempfindlichkeit bei $p = 10^{-5}$.

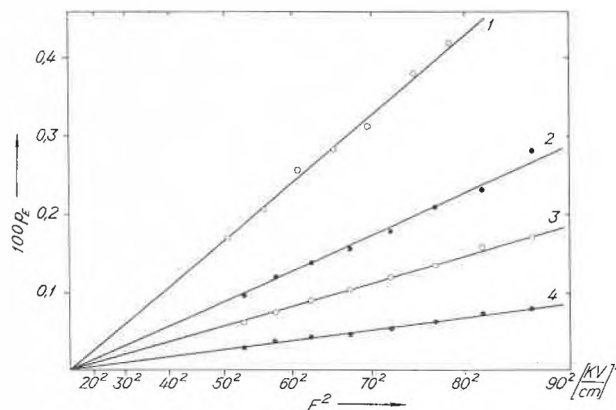


Abb. 5. Messungen des elektrischen Dichroismus an Dimethylamino-nitro-stilben in Benzol bei 20°C

- 1: $\lambda = 492 \text{ m}\mu$. Extinktion der Lösung $D = 1,92$
- 2: $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. $D = 2,38$
- 3: $\lambda = 405 \text{ m}\mu$. $D = 2,30$
- 4: $\lambda = 365 \text{ m}\mu$. $D = 1,98$

Als Beispiel einer Messung ist in Abb. 5 der Feldeffekt für *p*-Dimethylamino-*p'*-nitro-stilben bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit vom Quadrat der Feldstärke aufgezeichnet. Wie bei der elektrischen Fluoreszenzpolarisation ist auch hier die von der Theorie geforderte quadratische Feldstärkeabhängigkeit gut erfüllt.

Meßergebnisse, Vergleich der drei Methoden zur Dipolmomentbestimmung an angeregten Molekülen

In Tabelle 1 sind einige nach den beschriebenen Methoden erhaltene Ergebnisse zusammengestellt. Zusätzlich sind in die Tabelle noch die Daten von LIPPERT³ aufgenommen, die nach der eingangs erwähnten spektroskopischen Methode (Lösungsmittelabhängigkeit von Absorptions- und Fluoreszenzspektren) erhalten wurden. Ehe wir die Zahlenwerte diskutieren, muß gesagt werden, daß alle drei Methoden grundsätzlich verschiedene Dipolmomente messen: Aus den Dichroismusmessungen wird das Dipolmoment des angeregten Moleküls im Franck-Condon-Zustand erhalten, die elektrische Fluoreszenzpolarisation liefert das Dipolmoment des Gleichgewichtszustandes, beide in dem betreffenden unpolaren Lösungsmittel, in dem die Messungen durchgeführt wurden. Die spektroskopische Methode liefert einen Mittelwert des Dipolmoments in allen verwendeten (unpolaren und polaren) Lösungsmitteln.

Tabelle 1: Dipolmomente von innermolekular-polarisierten Farbstoffen *

Substanz	Lösungs- mittel ^a	$\mu_a \cdot 10^{18}$			$\mu_g \cdot 10^{18} \text{ h}$
		Fluoreszenz- polarisation	Dichroismus	Spektren ³	
1. 4-Dimethylamino-4'-nitro- stilben	CCl ₄	21,9 ± 0,5	24 ± 1	} 32 ± 5	7,05 ± 0,05
	Benzol	21,9	23		7,15
	Dioxan	20,7	25		7,25
2. 4-Amino-4'-nitro-stilben	Benzol	21,0	? ^e	} ? ^f	6,5
	Dioxan	20,1	-		-
3. 4-Dimethylamino-4'-cyan- stilben	Benzol	≥ 12 ^b	17,5	} 29	6,95
	Dioxan	≥ 11,5 ^b	20,5		7,05
4. 2-Amino-7-nitro-fluoren	Benzol	20,3	22	} 25	5,65
	Dioxan	19,0	-		-
5. 4-Amino-4-nitro-diphenyl	Benzol	19,7	22,5	} 18	6,05
	Dioxan	20,5	-		-
6. 4-Amino-4'-cyan-diphenyl	Benzol	9,0	? ^e	} -	5,65
	Dioxan	12,1	-		-
7. <i>p</i> -Nitroso-dimethylanilin	Hexan	} ? ^d	12	} ? ^d	6,45
	Benzol		12		6,90
8. <i>p</i> -Nitro-dimethyl-anilin	Benzol	? ^d	14,5	? ^d	6,85
9. <i>p</i> -Cyan-dimethyl-anilin (<i>p</i> -Dimethylamino-benzo- nitril)	Dioxan	12,8	? ^e	23	6,55

? = mit der betreffenden Methode nicht meßbar. Der Grund ist jeweils als Fußnote angegeben.

- = noch nicht gemessen.

^a Gilt für μ_a nur bei den beiden elektro-optischen Methoden.

^b Wegen zu kleinem τ_F/τ_E ist nur ein unterer Grenzwert angebar.

^c τ_F/τ_E zu klein.

^d Fluoreszenzunfähig.

^e Zu starke Überlagerung zweier Absorptionsbanden.

^f Meßwerte streuen zu stark.

^g Photochemisch zu instabil.

^h Eigene, unveröffentlichte Messungen.

* Die Tabelle wurde zum Teil mit Meßwerten ergänzt, welche erst nach dem Symposium über Farbenchemie zur Verfügung standen.

Soweit man aus den wenigen bisher vorliegenden Daten schon allgemeine Schlüsse ziehen kann, ist das aus dem elektrischen Dichroismus erhaltene Dipolmoment etwas höher als das bei der Fluoreszenzpolarisation gemessene. Die spektroskopischen μ_a -Werte liegen zum Teil, selbst wenn man ihren größeren Fehler berücksichtigt, noch höher. Dies dürfte seine Ursache hauptsächlich darin haben, daß durch polare Lösungsmittel das Dipolmoment der angeregten Farbstoffmoleküle vergrößert wird. Der Faktor des inneren Feldes kann für die Differenzen zwischen den elektro-optischen und spektroskopischen μ_a -Werten nicht verantwortlich sein, da eine Auswertung der elektro-optischen Messungen nach ONSAGER die μ_a -Werte praktisch nicht verändert, wie dies auch bei Dipolmomentmessungen an verdünnten Lösungen im Grundzustand gefunden wird.

Natürlich setzt die Anwendung der spektroskopischen Methode Fluoreszenzfähigkeit in unpolaren und polaren Lösungsmitteln voraus. Die Methode der elektrischen

Fluoreszenz-polarisation verlangt eine nicht zu kleine Fluoreszenzquantenausbeute in unpolaren Lösungsmitteln, das Molekül darf nicht zu groß sein, damit die dielektrische Relaxationszeit kleiner als die Fluoreszenzabklingzeit bleibt. Am vielseitigsten anwendbar ist die Methode des elektrischen Dichroismus: Sie kann an nicht fluoreszierenden Substanzen angewendet werden, Relaxationszeiten können (bei Messungen im Wechselfeld nach der Labhartschen Methode) bis zu 10^{-3} s betragen, außerdem sind auch die Dipolmomente höherer angeregter Singulettzustände mit dieser Methode meßbar, wenn nur die kurzwelligeren Absorptionsbanden des Farbstoffs genügend isoliert sind.

Aus der Tabelle geht ferner hervor, daß nur in einigen Fällen alle drei Methoden anwendbar sind.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten μ_a -Werte von Substanzen, die alle als Prototyp eines Neutrocyanin-Farbstoffes gelten können (ohne natürlich im färberischen Sinn Farbstoffe zu sein), lassen bereits einige erste Gesetzmäßigkeiten erkennen (vgl. hierzu LIPPERT³): Das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand ist abhängig 1. vom Lösungsmittel, 2. von der geometrischen Länge des konjugierten Systems, 3. von der Art der Substituenten und 4. von der Beweglichkeit des Kerngerüsts.

1. Bei der Methode der elektrischen Fluoreszenz-polarisation wird μ_a in Hexan am größten erhalten; die Werte in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff liegen merklich niedriger, während die Dioxanwerte teils höher, teils tiefer als die Benzolwerte liegen. Von der Verwendung

von Dioxan als Lösungsmittel wird im allgemeinen schon bei normalen dielektrischen Messungen abgeraten, es ist wegen seiner starken Partialmomente kein geeignetes unpolares Lösungsmittel. Es wurde hier nur deswegen verwendet, weil sich Dimethylamino-benzonitril nur in diesem Lösungsmittel untersuchen läßt (in den anderen Lösungsmitteln erfolgt die Fluoreszenz aus einem angeregten Zustand anderer Symmetrie, der mit den hier zur Diskussion stehenden stark polaren angeregten Zuständen nicht vergleichbar ist.) Es hat jedoch den Anschein, als ob die zum Teil erheblich höheren μ_a -Werte in Dioxan bei den Diphenylderivaten auf eine Stabilisierung der stark polaren Grenzform durch die Solvatation in Dioxan zurückzuführen sind, denn bei Festlegung der beiden Phenylkerne durch eine CH_2 -Brücke in Fluoren verhält sich Dioxan «normal». Damit ist gleichzeitig ein Beispiel für den Einfluß der freien Drehbarkeit (Punkt 4) auf μ_a gegeben.

Man könnte versuchen, aus der Lösungsmittelabhängigkeit der μ_a -Werte auf den Gaswert zu extrapolieren, etwa nach dem Vorgang von SMYTH¹⁰,

$$\mu_{\text{Lösung}} = \mu_{\text{Gas}} + \mu_{\text{Gas}} \cdot C(\epsilon_{DK} - 1)$$

Man erhält dann für Dimethylamino-nitro-stilben (wenn man den Dioxanwert aus den oben erwähnten Gründen unberücksichtigt läßt) $\mu_{\text{Gas}} = 28 D$. Doch ist es fraglich, ob dieses Vorgehen sinnvoll ist. Es ist vor allem spekulativ, so lange man keine direkt gemessenen

μ_{Gas} -Werte als Kontrolle hat. Die theoretische Interpretation der Beziehung (7) sieht die Ursache der Lösungsmittelabhängigkeit der μ -Werte in der Abweichung der Molekelgestalt von der Kugelform, während besonders GÄUMANN¹¹ darauf hingewiesen hat, daß viel eher die Annäherung der Umgebung des Dipols als isotropes Medium für diese Lösungsmittelabhängigkeit verantwortlich sein wird. Im Franck-Condon-Zustand scheint dagegen der μ_a -Wert in Dioxan am höchsten zu liegen.

2. Je länger das konjugierte System zwischen den *p*- bzw. *p'*-ständigen Substituenten ist, desto größer ist μ_a . Dieser Einfluß wird bei den spektroskopischen μ_a -Werten besonders deutlich, weil offenbar hier die polaren Lösungsmittel das Mesomeriegleichgewicht noch stark zugunsten der polaren Grenzform verschieben.

3. Substanzen mit einer Dimethylaminogruppe anstelle einer Aminogruppe haben durchweg höhere μ_a -Werte. Analog nimmt der μ_a -Wert beim Ersatz einer CN- durch eine NO_2 -Gruppe deutlich zu. Ein Zusammenhang mit der Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptorstärke der Substituenten ist hier eindeutig feststellbar.

Mit diesen mehr qualitativen Bemerkungen müssen wir uns vorerst begnügen. Die Hauptaufgabe bleibt zunächst, das experimentelle Material zu vermehren.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor BRIEGLER, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰ W. P. CONNER, R. P. CLARK und C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1942) 1379.

¹¹ C. BÉGUIN und T. GÄUMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1971.