

Zweites Internationales Farbensymposium [*]

Vom 21. bis 24. April 1964 auf Schloß Elmau/Oberbayern

Aus den Vorträgen:

Methoden zur Bestimmung der Ladungsverteilung in elektronisch angeregten Zuständen

H. Labhart, Basel (Schweiz)

Die hauptsächlich experimentellen Methoden zur Bestimmung der Ladungsverteilung in elektronisch angeregten Molekülzuständen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß mit Ausnahme der Substituenteneinflüsse, welche

die Abschätzung von Ladungsänderungen auf den Atomen des konjugierten Systems erlauben, alle Methoden lediglich Dipolmomente in angeregten Zuständen liefern. Diese experimentellen Dipolmomente können aber zur Prüfung von theoretisch ermittelten Atomladungen benützt werden. SCF-Pariser-Parr-Pople-Berechnungen lieferten – nach Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung zwischen den neun tiefsten, einfach angeregten Konfigurationen – Ladungsverteilungen, wie sie für das p-Nitrosodimethylanilin in Tabelle 2 angegeben sind. Tabelle 2 enthält auch den Vergleich der theoretischen und experimentellen Dipolmomente.

Tabelle 1. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Ladungsverteilungen in angeregten Zuständen.

Effekt	Interpretation	Resultat	Bemerkungen (Vor- und Nachteil)
Einfluß von Substituenten auf das Spektrum	Störung des π -Elektronensystems durch induktiven Effekt	Änderung der Atomladungen bei optischer Anregung	V: Lokale Ladungsänderungen N: Störung oft zu groß oder mesomer
Lösungsmiteleinflüsse auf Absorptions- und Fluoreszenzspektrum	Stark-Effekt im Reaktionsfeld des Lösungsmittels	Dipolmoment im tiefsten angeregten Singulettzustand	V: Beobachtung einfach N: Größe des Reaktionsfeldes unsicher. Nur für fluoreszenzfähige Moleküle geeignet
Bandenverschiebung im äußeren elektrischen Feld	Stark-Effekt der teilweise orientierten Moleküle im angelegten Feld	Dipolmomente in mehreren angeregten Singulettzuständen	V: Auch für nicht fluoreszenzfähige Moleküle geeignet N: Effekt oft klein
Polarisation der Lumineszenz im äußeren elektrischen Feld	Orientierungsgrad angeregter Moleküle im Feld	Dipolmomente im tiefsten angeregten Singulett- oder Triplettzustand	V: Dipolmomente von Triplettzuständen bestimmbar N: Lumineszenz notwendig

Tabelle 2. Ladungsverteilungen und Dipolmomente von p-Nitrosodimethylanilin.

Zustand	Ladungsverteilung in 10^{-4} Protonen-Ladungen	π -Dipolmoment, berechnet [Debye]	Totales Dipolmoment, experimentell [Debye]
Grundzustand		5,96	6,45
1. angeregter $\pi-\pi^*$ -Zustand $\lambda = 390 \text{ m}\mu$		17,7	13,5
2. angeregter $\pi-\pi^*$ -Zustand $\lambda = 300 \text{ m}\mu$		12,9	—
3. angeregter $\pi-\pi^*$ -Zustand $\lambda = 270 \text{ m}\mu$		14,8	13,4

Inwiefern diese Ladungsverteilungen den Ort elektrophiler oder nucleophiler Substitution in optisch angeregten Molekülen bestimmen, ist heute mangels genügender experimenteller Daten noch nicht abzusehen.

Es sei darauf hingewiesen, daß es ohne Rechnung unmöglich ist, durch Anschreiben mesomerer Grenzformen solche Ladungsverteilungen in angeregten Zuständen auch nur qualitativ vorauszusagen.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen

W. Liptay, Würzburg

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl der Absorption und Emission wird wesentlich durch Polarisations- und Dispersionswechselwirkungen zwischen dem gelösten Molekül und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen bestimmt, soweit spezifische Wechselwirkungen, wie z.B. Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen oder Wasserstoffbrücken-Assoziaten, ausgeschlossen werden können. Die Mediumigenschaften des Lösungsmittels werden durch Funktionen der Dielektrizitätskonstanten und der Brechungsindizes approximiert.

[*] Sämtliche Vorträge werden zusammen mit den Diskussionsbemerkungen in Buchform erscheinen.