

- [78] K. W. Stahl, E. Schlimme, F. E. Köster, *Naturwissenschaften* 61, 38 (1974).
- [79] E. Schlimme, G. Schäfer, R. S. Goody, F. Eckstein in G. F. Azzone, L. Ernster, S. Papa, E. Quagliariello, N. Siliprandi: *Mechanisms in Bioenergetics*. Academic Press, London 1973, S. 89.
- [80] J. Lüstorff, E. Schlimme, F. Eckstein, W. Lamprecht, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 355, 1400 (1974).
- [81] J. Lüstorff, K. S. Boos, E. Schlimme, Abstr. 10 IUB Congr. Biochem., Hamburg 1976, S. 338.
- [82] J. Lüstorff, Dissertation, Technische Universität Hannover 1976.
- [83] F. Eckstein, R. S. Goody, *Biochemistry* 15, 1685 (1976).
- [84] K. W. Stahl, E. Schlimme, F. Eckstein, FEBS Lett. 40, 241 (1974).
- [85] K. S. Boos, Diplomarbeit, Technische Universität Hannover 1974.
- [86] F. von der Haar, E. Schlimme, M. Gomez-Guillen, F. Cramer, Eur. J. Biochem. 24, 296 (1971).
- [87] K. S. Boos, J. Lüstorff, E. Schlimme, H. Hesse, H. Strotmann, FEBS Lett. 71, 124 (1976).
- [88] K. S. Boos, E. Schlimme, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 357, 290 (1976).
- [89] K. S. Boos, Dissertation, Technische Universität Hannover 1977.
- [90] K. S. Boos, J. Lüstorff, E. Schlimme, Abstr. Symp. Biochem. Membrane Transport, Zürich 1976, P. 401, S. 62.
- [91] O. Röder, H. D. Lüdemann, E. von Goldammer, Eur. J. Biochem. 53, 517 (1975).
- [92] P. C. Manor, W. Saenger, D. B. Davies, K. Jankowski, A. Rabczenko, Biochim. Biophys. Acta 340, 472 (1974).
- [93] R. W. Estabrook, Methods Enzymol. 10, 41 (1968).
- [94] E. Schlimme, J. Lüstorff, K. S. Boos, U. Oppermann, unveröffentlichte Ergebnisse (1976).
- [95] K. S. Boos, J. Lüstorff, E. Schlimme, M. Ikehara, Abstr. 10 IUB Congr. Biochem., Hamburg 1976, S. 288.
- [96] M. Ikehara, T. Maruyama, Tetrahedron 31, 1369 (1975).
- [97] K. S. Boos, E. Schlimme, M. Ikehara, Abstr. Meeting Fed. Eur. Biochem. Soc., Kopenhagen 1977, Nr. 301.
- [98] M. Ikehara, *Biochemistry* 11, 830 (1972).
- [99] E. Darzynkiewicz, M. Remin, A. Dworak, D. Shugar, *Cancer Biochem. Biophys.* 1, 85 (1975).
- [100] M. Remin, E. Darzynkiewicz, A. Dworak, D. Shugar, J. Am. Chem. Soc. 98, 367 (1976).

## Der elektrooptische Kerr-Effekt in der Konformationsanalyse

Von Manuel James Aroney<sup>[\*]</sup>

Neue analytische Methoden (10)

Als Kerr-Effekt wird die Doppelbrechung bezeichnet, die durch Einwirkung eines elektrischen Feldes in einem Material hervorgerufen wird. Die große Empfindlichkeit dieser Eigenschaft gegenüber Veränderungen von Molekülgeometrie und -umgebung hat sie zur Grundlage einer wirksamen Methode zur Untersuchung der Konformation von Molekülen gemacht. Sie wurde außerdem erfolgreich zur Erforschung der Geometrie von Solvatation und Aggregation gelöster Stoffe angewendet. Dieser Aufsatz gibt eine Übersicht über die allgemeine Methode zur Messung des Kerr-Effekts, die Herkunft gerichteter effektiver Polarisierbarkeiten gelöster Moleküle und Struktureinheiten, die Berechnung theoretischer Kerr-Konstanten zur Prüfung von Molekülstrukturen und die Verfahren zur Bestimmung der Konformationen gelöster Stoffe. Anwendungsbereich und Grenzen der Methode werden an speziellen Konformationsproblemen erläutert. Bei hochbeweglichen Molekülen lassen sich gemessene und berechnete Kerr-Konstante nicht exakt vergleichen, weil die Konformationsenergie nicht genügend genau bekannt ist. Diese Übersicht befaßt sich vorwiegend mit der Bestimmung detaillierter Konformationsmerkmale von Molekülen. Auf die Anwendung gepulster orientierender Felder zur Untersuchung von Gestalt und Größe biologischer Makromoleküle wird jedoch ebenfalls hingewiesen.

### 1. Einführung

Wenn ein starkes, homogenes elektrisches Feld auf eine Aggregation von Molekülen im gasförmigen oder flüssigen Zustand einwirkt, wird ein gewisser Grad an Ordnung durch die Wechselwirkung permanenter und induzierter elektrischer Momente mit dem Feld  $\mathbf{E}$  hervorgerufen. Dabei wird ein statistisches Gleichgewicht erreicht, in dem die ungerichtete thermische Bewegung den orientierenden Wechselwirkungen entgegenwirkt. Das Molekülsystem im Feld wird optisch anisotrop. Der Brechungsindex, in Richtung des Feldes gemessen ( $n_{||}$ ), unterscheidet sich vom Brechungsindex senkrecht zum Feld ( $n_{\perp}$ ), d. h. die Substanz wird doppelbrechend. Experimentell wird der Effekt gewöhnlich untersucht, indem durch das

teilweise geordnete System ein Strahl monochromatischen, linear polarisierten Lichts gesandt wird, wobei die Polarisationsebene um  $45^\circ$  gegen  $\mathbf{E}$  gedreht ist. Der Vektor des einfallenden Lichts kann als Summe von zwei phasengleichen Komponenten betrachtet werden, die parallel bzw. senkrecht zu

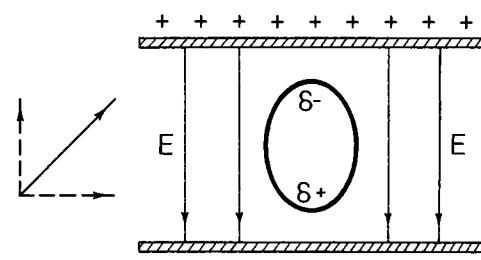


Abb. 1. Linear polarisiertes Licht, das in ein „geordnetes“ System von Molekülen eintritt.  $n_{||} \neq n_{\perp}$ .

[\*] Dr. M. J. Aroney  
Department of Inorganic Chemistry, University of Sydney  
Sydney, New South Wales 2006 (Australien)

$E$  sind. Da  $n_{\parallel}$  und  $n_{\perp}$  ungleich sind, durchwandern die Lichtkomponenten in diesen Richtungen das Medium mit verschiedenen Geschwindigkeiten und geraten außer Phase; der austretende Lichtstrahl ist dann elliptisch polarisiert (Abb. 1).

Die Phasendifferenz  $\delta$  in Bogeneinheiten steht in Beziehung zur Doppelbrechung  $\Delta n (= n_{\parallel} - n_{\perp})$  durch die Gleichung

$$\delta = 2\pi l(n_{\parallel} - n_{\perp})/\lambda = 2\pi B/E^2 \quad (1)$$

wobei  $l$  die Länge des Lichtweges durch das doppelbrechende Medium ist.  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Lichts und  $B$  die „Kerr-Konstante“ der Substanz. Diese experimentell abgeleitete Beziehung wird Kerr-Gesetz genannt nach *John Kerr*, der 1875 als erster über diesen Effekt berichtete<sup>[1]</sup>.

## 2. Messung des Kerr-Effekts

Für Gase und nichtleitende Flüssigkeiten kann die Kerr-Konstante  $B$  ohne Schwierigkeiten durch Anwendung der experimentellen Grundanordnung (Abb. 2)<sup>[2]</sup> bestimmt werden. Ein monochromatischer Lichtstrahl von der Quelle ML wird durch eine Linse L parallel gerichtet und durch ein polarisierendes Glan-Thompson-Prisma P geleitet, so daß das Licht in einer Ebene von  $45^\circ$  zum statischen elektrischen Feld  $E$  polarisiert wird. Dieses Feld befindet sich zwischen zwei parallelen Elektroden bekannter Größe in einer Kerr-Zelle KC. A ist ein zweites Glan-Thompson-Prisma, welches gegenüber P gekreuzt steht. PM ist ein Photoverstärker. Die Probe (ein Dielektrikum) befindet sich in der Kerr-Zelle. Solange kein Feld angelegt wird, bleibt das aus KC austretende Licht linear polarisiert und wird durch den Analysator A ausgelöscht. Legt man in KC eine hohe Spannung an (ca.  $10^6 \text{ V m}^{-1}$  bei einer nichtleitenden Flüssigkeit ohne Dipolmoment wie Benzol), tritt das Licht elliptisch polarisiert aus und passiert den Analysator. Die Lichtintensität, die vom Photoverstärker registriert wird, kann – in Verbindung mit der Intensität des aufstreffenden Lichtes – benutzt werden, um die Phasendifferenz  $\delta$  zu bestimmen. Alternativ kann eine Kompensationsvorrichtung C (ein Glimmerplättchen oder eine zweite Kerr-Zelle mit einem Standard<sup>[3]</sup>), die eine bekannte

lichere Beschreibung der Bestandteile ist in der Literatur zu finden<sup>[2]</sup>. Bei einer weiteren, hochempfindlichen Methode wird ein  $\lambda/4$ -Plättchen benutzt, um die Elliptizität in eine optische Drehung umzuwandeln, die durch eine Faraday-Spulen-Anordnung<sup>[4]</sup> aufgehoben wird. Die Messung von  $\delta$  und damit von  $B$  für eine Substanz wird normalerweise mit Licht im sichtbaren Bereich durchgeführt, jedoch nicht in der Nähe von Absorptionsbanden, um anomale Dispersionseffekte zu vermeiden. Da  $B$  für eine Substanz von  $\lambda$  [Gl. (1)] abhängt, sollte die Wellenlänge des verwendeten Lichtes angegeben werden. Gepulste Spannungen von kurzer Dauer werden ebenfalls zur Erzeugung orientierender Felder benutzt. Puls-Verfahren für die Doppelbrechung sind im allgemeinen weniger empfindlich als Methoden, bei denen ein statisches Feld kompensiert wird, lassen sich aber breiter anwenden, weil mit ihnen auch leitende Medien<sup>[2, 5, 6]</sup> untersucht werden können.

Der Kerr-Effekt einer aus Molekülen aufgebauten Substanz wird oft durch die molare Kerr-Konstante  ${}_mK$  ausgedrückt, die als

$${}_mK = 6\lambda n BM / (n^2 + 2)^2 (\epsilon_r + 2)^2 d \quad (2)$$

definiert ist.  $n$  ist der Brechungsindex,  $\epsilon_r$  die relative Durchlässigkeit,  $M$  das Molekulargewicht und  $d$  die Dichte. Diese Beziehung wurde ursprünglich auf verdünnte Gase angewendet. Physikalisch ist  ${}_mK$  ein Maß der Differenz – bezogen auf ein Feld der Stärke 1 – der Molrefraktionen<sup>[\*]</sup>  $R_{\parallel}$  und  $R_{\perp}$ , parallel bzw. senkrecht zur Feldrichtung gemessen<sup>[7]</sup>. Für Moleküle, die in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst sind, kann die molare Kerr-Konstante des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung, die man als  $\propto ({}_mK_2)$  bezeichnet, aus Messungen von  $B$ ,  $\epsilon_r$ ,  $d$  und  $n$  mit Hilfe einer Verdünnungsreihe gewonnen werden<sup>[7]</sup>.

## 3. Theoretische Grundlagen

### 3.1. Molekulare Anisotropie der Polarisierbarkeit

Jedes Molekül, das einem homogenen statischen elektrischen Feld  $E$  ausgesetzt ist, unterliegt einer Deformation seiner

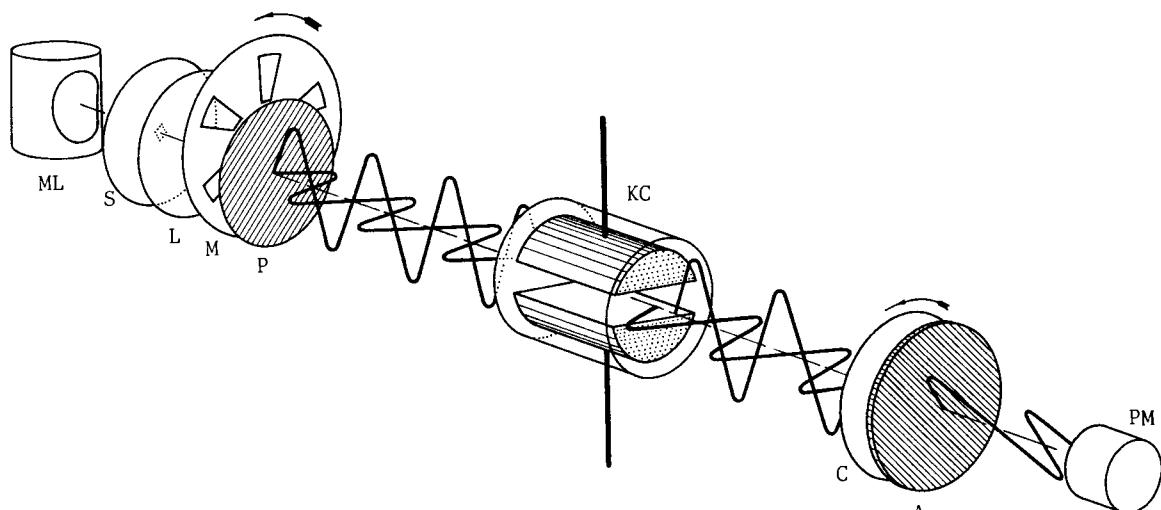


Abb. 2. Anordnung zur Messung des Kerr-Effektes. ML Monochromatische Lichtquelle, S Blende, L Linse, M Modulator, P Polarisator, KC Kerr-Zelle, C Kompensator, A Analysator, PM Photoverstärker.

Phasenänderung hervorruft, zwischen die Kerr-Zelle und den Analysator gesetzt werden, um  $\delta$  zu bestimmen. Eine ausführ-

[\*] Die physikalische Eigenschaft der Molrefraktion wird durch die Beziehung [8]  $R_{\lambda} = (n_{\lambda}^2 - 1)M / (n_{\lambda}^2 + 2)d$  definiert.

Elektronen und geringen Lageveränderungen der Atome relativ zueinander. Ein Dipolmoment  $m$  wird im Molekül induziert (zusätzlich zum *permanenten* Moment  $\mu$ , welches es vielleicht schon besitzt), wobei – vorausgesetzt, das Feld ist nicht zu stark – die Größe des induzierten Moments direkt proportional der Intensität des angelegten Feldes ist.

$$m = \alpha E = (\alpha_E + \alpha_A) E \quad (3)$$

Die Proportionalkonstante  $\alpha$  (d. h. das induzierte Moment, bezogen auf das Feld der Stärke 1) wird als mittlere Polarisierbarkeit des Moleküls bezeichnet. Sie setzt sich aus  $\alpha_E$  und  $\alpha_A$ , der Elektronen- bzw. Atom-Polarisierbarkeit, zusammen. In den Wechselfeldern elektromagnetischer Strahlung mit Frequenzen im Bereich des sichtbaren Lichts sind nur die Elektronen genügend beweglich, um vom Feld beeinflußt zu werden, so daß das induzierte Moment fast ausschließlich von  $\alpha_E$  bestimmt wird. Die Größe  $\alpha_E$  ist mit der molaren Elektronen-Polarisation  $P$  einer Substanz durch die bekannte Lorentz-Lorenz-Gleichung verbunden<sup>[8]</sup>

$$P = N_A \alpha_E / 3 \varepsilon_0 \quad (4)$$

worin die Konstanten  $N_A$  und  $\varepsilon_0$  die Loschmidtsche Zahl bzw. die Durchlässigkeit des Vakuums bedeuten.  $P$  wird aus Messungen der Refraktionsdispersion ( $R_A$ ) durch Extrapolationsverfahren ermittelt, die angewendet werden, um jeglichen Anteil der Atom-Polarisation auszuschließen<sup>[9]</sup>.

Die Elektronen in einem Molekül sind im allgemeinen nicht in allen Richtungen gleich stark polarisierbar; so würde man z. B. bei den Benzol-Elektronen eine größere Deformierbarkeit in der Molekülebene als senkrecht dazu erwarten. Daher sagt man, daß die Polarisierbarkeit eines Moleküls *anisotrop* ist: Sie ändert sich bezüglich des Molekülgerüsts mit der Richtung. Man kann einem Molekül ein *Polarisierbarkeits-Ellipsoid* zuschreiben, das durch die Halbachsen  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  in den Richtungen der Hauptachsen 1, 2 und 3 gegeben ist. So ist  $b_1$  das Moment, das durch ein elektrisches Feld der Intensität 1 induziert wird, welches in Richtung der Achse 1 angelegt ist. Analog sind  $b_2$  und  $b_3$  durch Felder der Stärke 1 entlang den Achsen 2 bzw. 3 induzierte Momente. Die Hauptachsen liegen so, daß je eine von ihnen der Richtung der größten und der kleinsten Polarisierbarkeit entspricht und alle drei senkrecht aufeinanderstehen (Abb. 3). Die Lage der Hauptach-

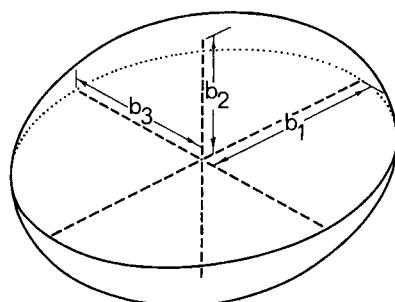


Abb. 3. Polarisierbarkeits-Ellipsoid eines Moleküls.

sen kann manchmal aus Symmetrie-Überlegungen abgeleitet werden: eine Symmetriechse muß mit einer der Hauptachsen zusammenfallen, während eine Symmetrieebene zwei Hauptachsen enthalten muß. Aus Gl. (4) folgt, daß

$$P = N_A (b_1 + b_2 + b_3) / 9 \varepsilon_0 \quad (5)$$

da  $\alpha_E$  der Mittelwert von  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  ist.

### 3.2. Interpretation des Kerr-Effekts

Der Kerr-Effekt kann als Folge einer teilweisen orientierten Ausrichtung von anisotrop polarisierbaren Molekülen durch das angelegte Feld erklärt werden<sup>[10, 11]</sup>. Dadurch wird die Substanz insgesamt optisch anisotrop und doppelbrechend. Abbildung 4 zeigt die bevorzugte Ausrichtung von Molekülen für drei Arten der Wechselwirkung: a) unpolare Moleküle wie Benzol, die sich mit der Achse der größten Polarisierbarkeit, und daher dem maximalen induzierten Moment, parallel zum Feld ausrichten; b) polare Moleküle, in denen das permanente elektrische Moment  $\mu$  in Richtung der Hauptachse der Polarisierbarkeit liegt; c) polare Moleküle, in denen  $\mu$  senkrecht zur Hauptachse liegt. Methylchlorid und Chloroform sind Beispiele für b) bzw. c).

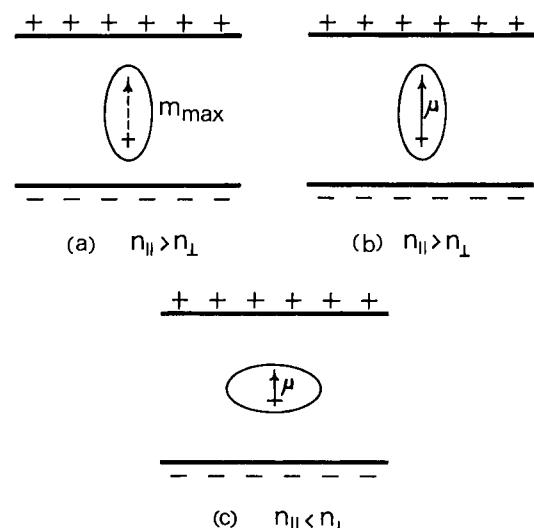


Abb. 4. Orientierende Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf unpolare (a) und polare Moleküle (b) und (c). Erklärung siehe Text.

Da permanente Momente ca.  $10^5$  mal größer als induzierte Momente sind, wird die orientierende Wirkung eines Feldes auf ein polares Molekül fast ausschließlich durch die Anordnung von  $\mu$  innerhalb des Molekülgerüsts bestimmt. Das bedeutet, daß  $B$  und  $mK$  bei polaren Molekülen einen positiven oder negativen Zahlenwert haben können, je nach der Lage von  $\mu$  bezüglich der Achsen der Polarisierbarkeit. Bei unpolaren Molekülen ist der Kerr-Effekt positiv, allerdings im allgemeinen kleiner als bei polaren Molekülen. Wären jedoch die Moleküle isotrop polarisierbar (d. h.  $b_1 = b_2 = b_3$ ), wäre der Effekt natürlich gleich Null. Daraus geht hervor, daß Größe und Vorzeichen der Kerr-Konstante  $mK$  in Beziehung zur Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Moleküls und zur Größe und Lage des permanenten elektrischen Moments stehen. Quantitativ wird dies durch Gl. (6), eine abgewandelte Form<sup>[2]</sup> der klassischen Gleichungen von *Langevin* und *Born*, ausgedrückt:

$$mK = (N_A / 810 k T \varepsilon_0) \{ (D_P / E_P) [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2] + (kT)^{-1} [(b_1 - b_2)(\mu_1^2 - \mu_2^2) + (b_2 - b_3)(\mu_2^2 - \mu_3^2) + (b_3 - b_1)(\mu_3^2 - \mu_1^2)] \} \quad (6)$$

Die molare Verformungspolarisation („distortion polarisation“)  $\delta P$  ist die Summe der molaren Elektronen- und Atom-Polarisationen ( $\epsilon P + \alpha P$ )<sup>[12]</sup>. Bei polaren organischen Substanzen kann man für das Verhältnis  $\delta P/\epsilon P$  gewöhnlich den Wert 1.1 annehmen. Er gibt eine befriedigende Näherung, da der zweite Teil von Gl. (6) fast immer ein weitaus größeres Gewicht hat als der erste. In Fällen, in denen eine genauere Kenntnis des Verhältnisses benötigt wird, kann  $\delta P$  durch die auch für Dipolmomentmessungen angewendeten Standardmethoden ermittelt werden<sup>[12]</sup>.  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu_3$  sind die Vektorkomponenten des permanenten Moments in Richtung der Hauptachsen 1, 2 bzw. 3,  $k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Für unpolare Moleküle vereinfacht sich die Gleichung, da die Ausdrücke mit  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu_3$  wegfallen.

Die Ableitung von Gl. (6) setzt voraus, daß die Polarisierbarkeit eine lineare Funktion der Stärke des angelegten Feldes ist [wie in Gl. (3)]. *Buckingham* und *Pople*<sup>[13]</sup> haben die Langevin-Born-Näherung abgewandelt, so daß sie eine Feldabhängigkeit der Polarisierbarkeit berücksichtigt:

$$m = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots \quad (7)$$

$m$  ist das induzierte Moment,  $\alpha$  die normale Polarisierbarkeit bei geringen Feldstärken,  $\beta, \gamma \dots$  sind Ausdrücke für die *Hyperpolarisierbarkeit*, die die zusätzlichen (nichtlinearen) Effekte starker Felder beschreiben. Beide Behandlungen lassen sich exakt auf Moleküle in der Gasphase bei niedrigem Druck anwenden. Die einfachere (abgewandelte) Langevin-Born-Interpretation ist umfassend genutzt worden, um „effektive“ Elektronen-Polarisierbarkeiten gelöster Stoffe ( $b$ ) aus  $\alpha_{(m)K_2}$ -Messungen in unpolaren Lösungsmitteln herzuleiten. Die Analyse solcher Daten mit der Buckingham-Pople-Näherung ist für die meisten Moleküle viel zu komplex. Diese Theorie erklärt jedoch die Beobachtung sehr kleiner positiver Kerr-Konstanten, die auf Feld-induzierte Verformung ( $\gamma$ -Glied) zurückzuführen sind, bei Molekülen wie Tetrachlorkohlenstoff.

### 3.3. Hauptpolarisierbarkeiten von Molekülen in Lösung

Bei Molekülen wie Ammoniak, Chloroform oder Benzol, die eine drei- oder mehrzählige Symmetriearchse haben, sind zwei der Hauptpolarisierbarkeiten (nämlich diejenigen in einer Ebene senkrecht zur Symmetriearchse) gleich, so daß das Ellipsoid ein Rotationsellipsoid ist. In solchen Fällen kann man die Gleichungen (5) und (6) für  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  lösen. Im allgemeineren Fall, für  $b_1 \neq b_2 \neq b_3$ , ist eine dritte Gleichung notwendig. Sie kann aus Rayleigh-Lichtstreuungs-Experimenten erhalten werden.

Wenn man einen unpolarisierten monochromatischen Lichtstrahl durch ein System anisotrop polarisierbarer Gasmoleküle leitet, wird das senkrecht zum Weg des einfallenden Lichts gestreute Licht nicht vollkommen polarisiert. Der Depolarisationsgrad  $\Delta_u$ <sup>[\*]</sup> ist mit der „molekularen Anisotropie“  $\delta^2$  der Moleküle durch die Beziehung

$$\delta^2 = 10 \Delta_u / (6 - 7 \Delta_u)$$

verknüpft. Aus  $\Delta_u$ -Messungen an Lösungen kann der  $\alpha \delta^2$ -Wert (für unendliche Verdünnung in unpolaren Lösungsmitteln)

des gelösten Stoffes erhalten werden. Dieser Wert steht nach der Ableitung von *Le Fèvre* und *Rao*<sup>[14]</sup> zu den effektiven Polarisierbarkeiten ( $b$ ) des gelösten Stoffes in der durch Gl. (8) gegebenen Beziehung:

$$\alpha \delta^2 = [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2] / (b_1 + b_2 + b_3)^2 \quad (8)$$

Die Gleichungen (5), (6) und (8) bilden nur dann drei unabhängige Gleichungen, wenn  $\mu \neq 0$ . Voraussetzung ist auch, daß die Symmetrie eines polaren Moleküls dem Moment  $\mu$  eine Anordnung in Richtung der Hauptachsen gestattet. Tabelle 1 enthält einige Beispiele molekularer Hauptpolarisierbarkeiten, die auf diese Weise hergeleitet wurden.

Tabelle 1. Molekulare Hauptpolarisierbarkeiten [ $10^{40} b/\text{Cm}^2 \text{ V}^{-1}$ ] [a, b].

	Molekül	$b_1$	$b_2$	$b_3$	Lit.
1		5.66	4.57	4.57	[15]
		7.49	10.0	10.0	[14]
		7.80	7.61	5.36	[14]
		8.27	9.89	5.97	[16]
		12.4	12.4	8.28	[17]
		16.4	14.0	9.13	[18]

[a] In SI-Einheiten. Umrechnung in das CGS-System:  $1 \text{ Cm}^2 \text{ V}^{-1} = 0.8988 \times 10^{16} \text{ cm}^3$ .

[b] Aus Messungen bei  $\lambda = 589 \text{ nm}$ .

### 3.4. Polarisierbarkeiten von Bindungen und Struktureinheiten

Es ist bekannt, daß zwei miteinander verbundene Atome sowie funktionelle Gruppen charakteristische Refraktionsinkremente und mittlere Polarisierbarkeiten haben<sup>[8]</sup>. Gerichtete Polarisierbarkeiten lassen sich einzelnen Bindungen und Gruppen zuordnen und können aus der Analyse<sup>[8]</sup> experimentell bestimmter Hauptpolarisierbarkeiten von Molekülen bekannter Geometrie hergeleitet werden. Eine Auswahl solcher Werte gibt Tabelle 2.  $b_L$  für eine Bindung bedeutet die Polarisierbarkeit entlang der Kernverbindungs-(Längs-)Achse,  $b_T$  und  $b_V$  (transversale und vertikale Polarisierbarkeit) stehen senkrecht zu dieser Achse. Eine aliphatische C—C-Bindung z. B. ist achsensymmetrisch, so daß  $b_L = b_T = b_V$ . Bei der C=O-Bindung dagegen sind alle drei Polarisierbarkeiten ungleich; in solchen Fällen liegt  $b_T$  in der Ebene der Valenzen des trigonalen Kohlenstoffs und  $b_V$  senkrecht zu dieser Ebene.

Es hat sich gezeigt<sup>[2, 8]</sup>, daß dieses Konzept von  $b$ -Werten für Bindungen und Gruppen zur Vorhersage anisotroper Pola-

[\*]  $\Delta_u$  wird als Intensitätsverhältnis von horizontal polarisiertem (d. h. in der Ebene, die durch den einfallenden und gestreuten Strahl gebildet wird) zu vertikal polarisiertem Licht gemessen.

risierbarkeiten und Kerr-Konstanten von Molekülen benutzt werden kann, vorausgesetzt, daß die für bestimmte molekulare Gegebenheiten verwendeten Daten aus analogen Situationen abgeleitet werden. Die Parameter einer Bindung sind natürlich nicht konstant für jede beliebige Umgebung im Molekül; z. B. führt die Mesomerie in den Halogenbenzolen zu Polarisierbarkeiten für die  $C_{Ar}-$ Halogen-Bindung, die sich von den

Tabelle 2. Gerichtete Polarisierbarkeiten von Bindungen und Gruppen [ $10^{40} b/\text{Cm}^2 \text{V}^{-1}$ ] [a].

Bindung oder Gruppe (AB)	$b_L(\text{AB})$	$b_T(\text{AB})$	$b_V(\text{AB})$	Umgebung der Bindung	Lit.
C—H	0.72	0.72	0.72	Cyclohexan und verwandte Kohlenwasserstoffe	[20] [b]
C—C	1.08	0.29	0.29	1,1-Dichlorethylen	[21]
C=C	3.12	0.81	0.86	Trimethylamin	[22] [c]
C—N	0.89	0.57	0.57	Aceton	[23] [c]
C=O	2.56	1.56	0.51	Ammoniak	[22] [c]
N—H	0.45	0.98	0.98	Methylchlorid	[2] [c]
C—Cl	3.54	2.45	2.45	Chlorbenzol	[2] [c]
$C_{Ar}-Cl$	4.7	2.2	1.7	Methylbromid	[2] [c]
C—Br	5.17	3.45	3.45	Brombenzol	[2] [c]
$C_{Ar}-Br$	6.9	2.7	2.4	Acetonitril	[2] [c]
C—C≡N	4.05	1.95	1.95	Benzol	[17] [d]
$C_6H_5$	11.7	11.7	7.5		

[a] Aus Daten bei  $\lambda = 589 \text{ nm}$  ( $1 \text{ Cm}^2 \text{V}^{-1} = 0.8988 \times 10^{16} \text{ cm}^3$ ).

[b] Le Fèvre, Orr und Ritchie [20] rechtfertigen die isotropen  $b(C-H)$ -Werte als diesem Modell eher angemessen als die anisotropen geschätzten  $\alpha(C-H)$ -Werte, die aus Raman-Untersuchungen von Methan in der Gasphase abgeleitet wurden [24, 25].

[c] Diese Polarisierbarkeiten schließen, aufgrund ihrer Herleitung, Anteile der freien Elektronenpaare ein.

[d]  $b_L$  und  $b_T$  sind die in der Molekülebene gelegenen Polarisierbarkeiten der Phenylgruppe.

entsprechenden Werten in Methylhalogeniden unterscheiden<sup>[18]</sup>. Wenn die Bindungspolarisierbarkeiten nicht durch Messungen des Kerr-Effekts zugänglich sind, kann man Näherungswerte aus empirischen und halbempirischen Beziehungen unter Verwendung von Atomdurchmessern und Bindungslängen<sup>[17, 26]</sup>, Schwingungsfrequenzen<sup>[27]</sup> oder  $\delta$ -Funktions-Potentialen<sup>[28]</sup> erhalten.

#### 4. Anwendung des Kerr-Effekts auf Konformationsuntersuchungen

Kerr-Effekt-Messungen sind auf vielerlei Konformations- und Konfigurationsprobleme angewendet worden. Mehr als 300 Publikationen sind seit 1953 über dieses Gebiet erschienen. Die wichtigsten Zusammenfassungen der Ergebnisse sind unter [2, 8, 29, 30] zu finden. Gewöhnlich wird die Kerr-Konstante, d. h.  $\infty(mK_2)$ , einer zu untersuchenden Substanz in Lösung gemessen und dann mit theoretischen  $mK$ -Werten verglichen, die für mögliche geometrische Anordnungen berechnet wurden. Das Vorgehen ist im Prinzip ähnlich wie bei Dipolmoment-Untersuchungen, jedoch ist der Kerr-Effekt bedeutend vielseitiger, weil seine Anwendung nicht auf Konformationssituationen beschränkt ist, bei denen die relative Anordnung dipolarer Gruppen eine Rolle spielt. Oft können die beiden Verfahren einander ergänzen. Andere physikalische Methoden, insbesondere die NMR- und IR-Spektroskopie, liefern häufig Daten, die die Analyse des Kerr-Effekts erleichtern, indem sie einen Bereich der möglichen Konformationen definieren und/oder ihn einschränken.

#### 4.1. Berechnung theoretischer molarer Kerr-Konstanten

Folgende Angaben werden zur Berechnung der molaren Kerr-Konstante  $mK$  für eine bestimmte geometrische Anordnung eines Moleküls gebraucht: a) die anisotropen Polarisierbarkeiten aller beteiligten Bindungen oder Gruppen, b) die permanenten elektrischen Momente aller dipolaren Bindungen oder Gruppen.

Die Polarisierbarkeit für eine Molekülstruktur bestimmter Geometrie kann durch Addition der gerichteten Polarisierbarkeiten (vgl. Tabelle 2) der Struktureinheiten errechnet werden. Die Methode lässt sich am einfachen Beispiel eines gewinkelten Moleküls  $A-B-A$  erläutern, in dem die  $A-B$ -Gruppen jeweils die Polarisierbarkeiten  $b_L(A-B)$ ,  $b_T(A-B)$ ,  $b_V(A-B)$  besitzen (siehe Abb. 5). Aufgrund der Symmetrie können die Hauptachsen 1 und 2 für das Molekül wie in Abbildung 5 gelegt werden; 3 steht senkrecht zur  $A_2B$ -Ebene.

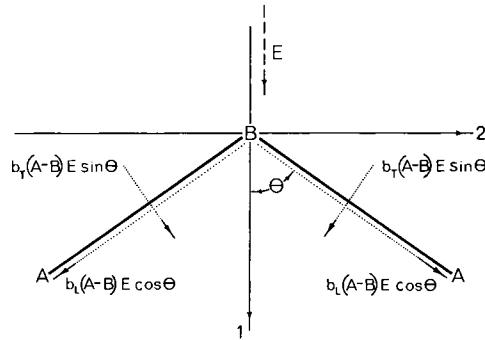


Abb. 5. Ein elektrisches Feld  $E$ , in Richtung der 1-Achse des Moleküls  $A_2B$  angelegt, polarisiert die Struktureinheiten  $A-B$  und induziert Momente.

Ein elektrisches Feld  $E$  der Stärke 1, das man sich in Richtung der 1-Achse wirkend denkt, hat die Feldkomponenten  $E \cos \theta$  längs der Longitudinalachse jeder  $A-B$ -Bindung, wobei die Momente  $b_L(A-B)E \cos \theta$  in Richtung dieser Achsen induziert werden. Die Vektorkomponenten des Feldes in Richtung der transversalen Achse jeder  $A-B$ -Bindung betragen  $E \sin \theta$  und induzieren Momente von  $b_T(A-B)E \sin \theta$ . Das resultierende induzierte Moment für das Molekül ist

$$2b_L(A-B)\cos^2 \theta + 2b_T(A-B)\sin^2 \theta$$

(die elektrische Feldstärke beträgt 1) und ist entlang der 1-Achse gerichtet. Auf diese Weise haben wir das molekulare Moment  $b_1$  errechnet, welches – per Definition – das durch Einwirkung eines Einheitsfeldes längs 1 induzierte Moment in dieser Richtung ist. Wenn man sich das Einheitsfeld nacheinander längs der 2- und 3-Achse gerichtet denkt, können  $b_2$  und  $b_3$  analog durch Vektor-Addition der induzierten Gruppenmomente errechnet werden. Man geht hier umgekehrt vor wie bei der Herleitung der Bindungs- und Gruppenpolarisierbarkeiten aus molekularen Hauptpolarisierbarkeiten (Abschnitt 3.4). Es ist wichtig sich einzuprägen, daß ein in Richtung einer Hauptachse wirkendes elektrisches Feld ein Gesamtmoment induziert, welches mit dieser Achse zusammenfällt. Wenn das Feld in einer anderen Richtung als der der Hauptachse angelegt wäre, würde der resultierende Vektor des induzierten Moments im Molekül *nicht* mit der Feldrichtung übereinstimmen.

Bei komplizierteren Strukturen kann die Lage der molekularen Hauptachsen gewöhnlich nicht mehr festgestellt werden.

Man wählt dann irgendeine bequeme Anordnung orthogonaler Achsen  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  im Molekül. Ein elektrisches Feld der Stärke 1, das längs  $X$  wirken soll, polarisiert jede Struktureinheit; der resultierende Vektor aller induzierten Momente im Molekül liegt aber nicht in Richtung von  $X$ , da  $X$  keine Hauptachse ist. Das resultierende induzierte Moment hat Vektorkomponenten längs  $X$ ,  $Y$  und  $Z$ , die mit  $b_{xx}$ ,  $b_{xy}$  bzw.  $b_{xz}$  bezeichnet werden. Analog werden bei einem Feld, das längs  $Y$  wirkt, die Momente  $b_{yx}$ ,  $b_{yy}$  und  $b_{yz}$  in Richtung von  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  induziert und entsprechend längs  $Z$  die Momente  $b_{zx}$ ,  $b_{zy}$  und  $b_{zz}$ . Demzufolge hat die Polarisierbarkeit des Moleküls, ausgedrückt in bezug auf die gewählte Anordnung der Achsen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$ , neun Komponenten:  $b_{xx}$ ,  $b_{xy}$ , usw. Mathematisch oder durch empirische Methoden kann man eine solche Anordnung der  $X$ -,  $Y$ - und  $Z$ -Achsen finden, für die alle Glieder außer  $b_{xx}$ ,  $b_{yy}$  und  $b_{zz}$  null sind. Man weiß dann, daß man die Hauptpolarisierbarkeiten  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  und damit die Hauptachsen im Molekül bestimmt hat. Diese letzte Information macht es möglich, die permanenten elektrischen Momente aller Teilgruppen längs der Hauptachsen zu errechnen und damit  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu_3$  zu erhalten. Einsetzen der errechneten Werte von  $b_i$  und  $\mu_i$  ( $i=1$  bis 3) in Gl. (6) ergibt die theoretische molare Kerr-Konstante für die zugrunde gelegte Geometrie des untersuchten Moleküls<sup>[\*]</sup>.

Zwei Dinge sollten beachtet werden: a) Korrekturen für die Polarisierbarkeiten werden in das Additivitätsschema eingefügt, wenn die experimentelle mittlere Polarisierbarkeit etwas größer ist als die Summe der Teilgruppen-Polarisierbarkeiten. Solche Erhöhungen, die die verstärkte Elektronenmobilität in konjugierten und hyperkonjugierten Systemen widerspiegeln, werden in die Berechnungen als zusätzliche Polarisierbarkeitsinkremente einbezogen, die längs der Achse der größten mesomeren Verschiebung<sup>[8]</sup> gerichtet sind. Die Berechnung der Polarisierbarkeit aus Teilgruppen-Inkrementen kann beim gegenwärtigen Wissensstand noch nicht vernünftig auf Moleküle wie konjugierte Polyene, bei denen umfassende Wechselwirkungen durch Resonanz auftreten, angewendet werden. b) Das permanente elektrische Moment eines untersuchten Moleküls wird ebenfalls gemessen. In vielen Fällen helfen diese Werte bei der Analyse von Molekülkonformationen ausschließlich aus Dipol-Vektor-Betrachtungen. Oft kann man aus  $\mu$  (beobachtet)  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu_3$  für Gl. (6) ableiten.

## 4.2. Einige Anwendungen

Die Methode wird am besten durch einige neuere Beispiele erläutert.

### 4.2.1. Carbonsäureester

Viele Verfahren, einschließlich der Messung und Deutung des Kerr-Effekts, wurden zum Studium der Konformation

[\*] Man erkennt hier, daß die Polarisierbarkeit ein symmetrischer Tensor ist. Sie wird eleganter in Matrix-Form (bezogen auf das gewählte Achsenystem  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ) dargestellt.

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{Achsen- transformation}} \begin{bmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{bmatrix}$$

Es ist bei Strukturbestimmungen allgemein üblich, die Notwendigkeit einer Achsenttransformation zu umgehen und stattdessen eine allgemeinere Form von Gl. (6) zu benutzen, um das theoretische  $\mu K$  direkt aus den Ausdrücken  $b_{xx}$ ,  $b_{xy}$  usw. und aus den  $\mu_x$ -,  $\mu_y$ -,  $\mu_z$ -Gleichungen 30, 35, 36 von [8] zu errechnen.

von Carbonsäureestern herangezogen (siehe Übersichtsartikel<sup>[31]</sup>). Neuere Untersuchungen betreffen ungesättigte Ester. Für Ameisensäurevinylester ergaben sich z. B. ein experimentelles Dipolmoment von 5.07<sup>[1]</sup> und ein  $\mu K$ -Wert von 48.1<sup>[\*]</sup> in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung<sup>[32]</sup>. Modell-Konformationen wurden durch die Interplanarwinkel  $\theta$  und  $\phi$  (siehe Abb. 6) festgelegt.  $\theta$  ist der Diederwinkel zwischen den  $O=C^*$ - $O$ - und  $C-O-C$ -Ebenen,  $\phi$  derjenige zwischen den  $C=C^*$ - $O$ - und  $C-O-C$ -Ebenen. Für die coplanare *s-cis-s-trans*-Ver gleichsstruktur haben  $\theta$  und  $\phi$  den Wert 0. Aufgrund der Additivität der Bindungsdipole liegen die vorhergesagten Momente zwischen einem Minimum von 5.01 ( $\theta=0^\circ$ ) und einem

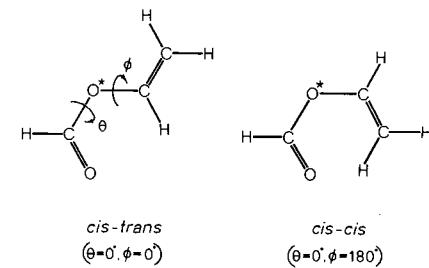


Abb. 6. Konformationsmodelle für Ameisensäurevinylester.

Maximum von 11.67 ( $\theta=180^\circ$ ), was deutlich darauf hinweist, daß das Molekül in Lösung eine *s-cis*-Geometrie mit  $\theta=0$  besitzt. Diese Form wird durch die antiparallele Anordnung der Dipole der  $COC$ - und  $C=O$ -Gruppe stabilisiert. Das Dipolmoment des Moleküls wird durch innere Rotationen mit Änderung von  $\phi$  nicht beeinflußt. Die berechnete Kerr-Konstante ändert sich dagegen mit  $\phi$ , da die Vinylgruppe anisotrop polarisierbar ist. Man erhält folgende theoretische  $\mu K$ -Werte für Konformationen, die durch bestimmte Werte von  $\phi$  festgelegt sind (wobei  $\theta$  stets  $0^\circ$  bleibt):

$\phi$	$0^\circ$	$30^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	$150^\circ$	$180^\circ$
$\mu K$ (ber.)	+49	+38	+21	+22	+51	+90	+109

Eine Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Kerr-Konstanten ergibt sich für Strukturen mit  $\phi \approx 0^\circ$  oder  $\phi \approx 120^\circ$ . Die erste dürfte wegen der Stabilisierung durch Konjugation günstiger sein. Daraus wurde geschlossen, daß Ameisensäurevinylester in Lösung bevorzugt eine *s-cis-s-trans*-Konformation ( $\theta=0 \pm 10^\circ$ ,  $\phi=0 \pm 10^\circ$ ) aufweist. Dieses Ergebnis wurde durch ab-initio-MO-Rechnungen<sup>[32]</sup> bestätigt und steht im Einklang mit den Ergebnissen einer früheren Untersuchung in der Gasphase mit Hilfe der Mikrowellen-Spektroskopie<sup>[33]</sup>. Eine ähnliche Schlußfolgerung wurde für Essigsäurevinylester gezogen<sup>[32]</sup>.

### 4.2.2. Diaryldisulfide

Die synclinale Konformation („skew“) der Disulfid-Brücke von Verbindungen des Typs  $R_2S_2$  in Lösung ist durch Messungen des Dipolmoments und des dielektrischen Verlustes bei Mikrowellenbestrahlung nachgewiesen worden<sup>[34, 35]</sup>. Aus dem gemessenen Dipolmoment von 6.07 wurde für Diphe-

[\*] Dipolmomente und molare Kerr-Konstanten sind durchweg in SI-Einheiten angegeben als  $10^{30} \mu C/m$  bzw.  $10^{27} \mu K/m^5 V^{-2} mol^{-1}$ . Umrechnungsfaktoren:  $1 C/m = 0.2998 \times 10^{30} D$  und  $1 m^5 V^{-2} mol^{-1} = 0.8988 \times 10^{15} e.s.E. mol^{-1}$ .

nyldisulfid der Winkel  $\theta$  zwischen den beiden R—S—S-Ebenen zu  $85^\circ$  bestimmt. Die experimentelle Konstante  $\infty(mK_2)$  wurde dann analysiert um nachzuweisen, daß jede der beiden Phenylgruppen mit ihrer  $C_6H_5$ -Ebene praktisch koplanar mit der angrenzenden  $C_{Ar}SS$ -Ebene ist.

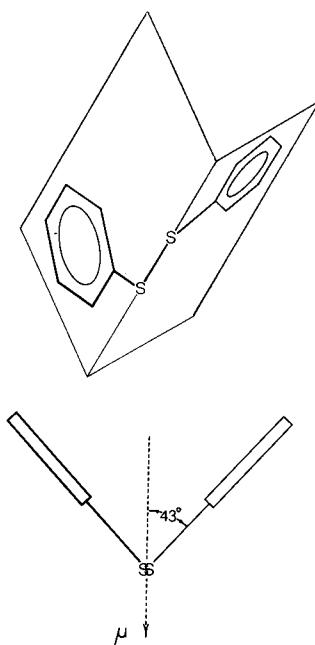


Abb. 7. Konformation von Diphenyldisulfid.

Das Ergebnis ist eindeutig, da der beobachtete Wert ( $-12.8$ ) dem berechneten Wert für das obige Modell ( $-16$ ) (siehe Abb. 7) nahe kommt und jede Drehung einer oder beider Phenylgruppen aus der koplanaren Anordnung heraus zu einem schnellen Anstieg von  $mK$  (ber.) führt. Wenn z. B. beide Phenylgruppen senkrecht zur angrenzenden  $C_{Ar}SS$ -Ebene stehen, beträgt der  $mK$  (ber.)-Wert 186. Mit ähnlichen Argumenten wurden auch die synclinalen Anordnungen von Di(4-pyridyl)- und Di(2-pyridyl)disulfid in Lösung nachgewiesen ( $\theta = \text{ca. } 74^\circ$ ), wobei die Pyridyl- und die benachbarten  $C_{Py}SS$ -Gruppen fast koplanar sind<sup>[36]</sup>.

Das oben beschriebene Verfahren wurde ebenso auf die Konformationsanalyse aromatischer Diketone wie Benzil<sup>[37]</sup>, Di(2-pyridyl)<sup>[38]</sup>, Di(1-naphthyl)- und Di(2-naphthyl)diketon<sup>[39]</sup> in Lösung angewendet.

#### 4.2.3. Konformationsgleichgewichte

Bei Molekülen, die in Lösung als Gleichgewichtsgemisch zweier oder mehrerer Konformere<sup>[40]</sup> vorliegen, kann die gemessene molare Kerr-Konstante des gelösten Stoffes als Mittelwert angesehen werden, der mit den molaren Kerr-Konstanten der Einzelformen durch die Beziehung

$$\infty(mK_2) = \sum_{i=1}^n N_i (mK_i) \quad (9)$$

verknüpft ist, wobei  $N_i$  der Molenbruch des  $i$ -ten Konformers und  $mK_i$  die molare Kerr-Konstante dieses Konformers ist. Der analoge Ausdruck für Dipolmomente wird durch Gl. (10) gegeben.

$$\mu^2(\text{exp.}) = \sum_{i=1}^n N_i \mu_i^2 \quad (10)$$

Dabei gilt ebenfalls

$$\sum_{i=1}^n N_i = 1 \quad (11)$$

Die Gleichungen (9) und (11) werden zur Bestimmung des *trans/gauche*-Verhältnisses bei Molekülen wie den *n*-Propylhalogeniden herangezogen<sup>[41]</sup>, deren Dipolmomente – im Gegensatz zu denen der 1,2-Dihalogenethane – durch Konformationsänderungen nicht beeinflußt werden. Voraussetzung ist jedoch, daß die Geometrie jedes Rotamers vernünftig festgelegt werden kann. Ältere Arbeiten über das Konformationsgleichgewicht der Stickstoffheterocyclen Morpholin, Piperazin usw. (aufgeführt in<sup>[8]</sup>) berücksichtigen nicht den starken Lösungsmittelfaktor von Benzol (siehe Abschnitt 4.3) und werden gegenwärtig mit den Werten der molaren Kerr-Konstanten und Bindungspolarisierbarkeiten in „wechselwirkungsfreien“ Lösungsmitteln berücksichtigt. In neuerer Zeit untersuchten Huang et al.<sup>[42, 43]</sup> eine Anzahl substituierter Ethane, bei denen sich sowohl die Dipolmomente als auch die molaren Kerr-Konstanten mit der Rotation um die Ethan-C—C-Bindung merklich ändern. Mit den Gleichungen (9) bis (11) wurden die experimentellen Daten durch zwei Variablen ausgedrückt: den Prozentsatz an *gauche*-Population ( $\chi$ ) und den Diederwinkel ( $\theta$ ), der das *gauche*-Konformer definiert. Für 2,2,3,3-Tetramethylbutandinitril in Tetrachlorkohlenstoff bei  $25^\circ\text{C}$  wurden  $\chi = 18\%$ ,  $\theta = 85^\circ$  und  $\Delta E$  (die Differenz der inneren Energien der Isomere) =  $5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden (siehe Abb. 8). Huang

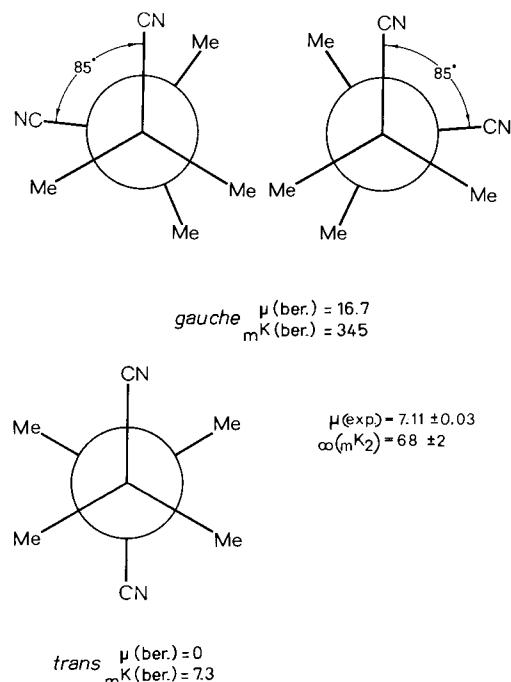


Abb. 8. Konformationsisomere von 2,2,3,3-Tetramethylbutandinitril.

et al. benutzen manchmal ein graphisches Verfahren, um  $\chi$  und  $\theta$  für derartige Moleküle, z. B. 1,2-Dibrompropan, herzuleiten<sup>[43]</sup>. Die Ergebnisse für dieses Molekül sind jedoch etwas unsicher, weil die errechneten molaren Kerr-Konstanten der beiden *gauche*-Konformere nicht gleich sind. Die Epihalogenhydrine (2-(Halogenmethyl)oxirane) sind Beispiele für Konformationsgleichgewichte zwischen drei definierten Formen niedriger Energie<sup>[44]</sup>. Auf dieser Grundlage wurden aus experimen-

teil bestimmten Dipolmomenten und molaren Kerr-Konstanten durch Lösung der Gleichungen (9) bis (11) Konformerverteilungen erhalten<sup>[45]</sup>. *Arbuzov et al.*<sup>[30, 46]</sup> haben in diese Betrachtungen Lichtstreuungsuntersuchungen ( $\Delta_u$  in Abschnitt 3.3) einbezogen, die einen weiteren konformationsabhängigen Parameter liefern. Die Autoren beschreiben eine dreidimensionale graphische Analyse unter Einbeziehung aller drei gemessenen Größen, die sie zur Bestimmung des Konformationsgleichgewichts an Molekülen wie den Tetrahalogennorcaranen benutzen (siehe Abb. 1 in <sup>[46]</sup>). Es ist jedoch klar, daß die Methode im allgemeinen auf Moleküle mit relativ wenigen Rotationsisomeren beschränkt ist.

#### 4.2.4. Substituierte Cyclopropane

Die Cyclopropylgruppe hat wegen ihres ungesättigten Charakters die Fähigkeit, mit benachbarten  $\pi$ -Elektronensystemen in Konjugation zu treten. Phenylcyclopropan z. B. hat bekanntermaßen eine resonanzstabilisierte bisektierte („bisected“) Struktur (definiert durch  $\phi = 0^\circ$ ), in der die Ebenen der Phenyl- und Cyclopropylgruppe senkrecht zueinander angeordnet sind<sup>[47]</sup>, d. h. die CCC-Winkelhalbierende (gestrichelte Linie in Abb. 9) liegt in der Ebene der C<sub>6</sub>-Gruppe. Die Rechnung

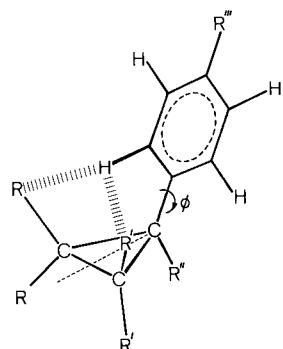


Abb. 9. Konformationen substituierter Arylcyclopropane in Abhängigkeit von  $\phi$ .

zeigt, daß der theoretische  ${}_mK$ -Wert für dieses Molekül nur in geringem Maße von der Drehung  $\phi$  um die C(Phenyl)—C(Cyclopropyl)-Bindung beeinflußt wird<sup>[48]</sup>. Werden jedoch polare Gruppen als Substituenten in den Cyclopropanring eingeführt, nimmt  ${}_mK(\text{ber.})$  einen weiten Bereich von Werten für

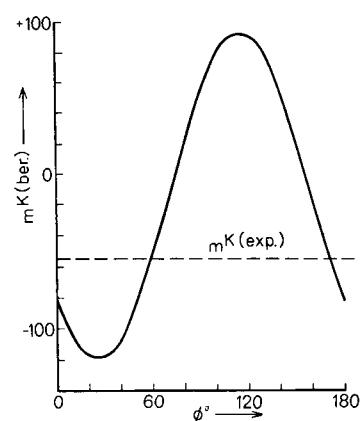


Abb. 10. Theoretische  ${}_mK$ -Werte für Konformationen  $0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$  von 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan.  $\phi$  ist der Rotationswinkel. Die Phenylgruppe wird aus der bisektierten Form ( $\phi = 0^\circ$ ) herausgedreht in Richtung des Pfeils in Abb. 9 ( $R = \text{Cl}$ ,  $R'$  bis  $R''' = \text{H}$ ).

$0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$  an. Dies geschieht, weil die Drehung  $\phi$  mit einem Richtungswechsel des Dipolmoments im Molekül relativ zur hoch anisotrop polarisierbaren aromatischen Gruppe verbunden ist. Eine typische Berechnung, die für 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan, ist in Abbildung 10 graphisch wiedergegeben, wobei die theoretischen  ${}_mK(\phi)$ -Werte gegen  $\phi$  aufgetragen sind<sup>[49]</sup>. Man erkennt, daß das gemessene  ${}_\infty({}_mK_2)$  mit dem berechneten Wert für  $\phi \approx 60^\circ$  und  $\approx 170^\circ$  übereinstimmt, wobei der zweite Wert aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden kann. Es gibt jedoch auch alternative Interpretationen<sup>[\*]</sup>.

Das gewählte Verfahren bestand in der Berechnung analoger, aber unabhängiger  ${}_mK(\phi)$ -Funktionen für eine Reihe *para*-substituierter 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropane. Es zeigte sich, daß für die Reihe nur eine Übereinstimmung zwischen der theoretischen und beobachteten molaren Kerr-Konstante erreicht wird, wenn  $\phi = 60 \pm 5^\circ$  ist. Weiterhin wurde die Änderung der Molekülgeometrie in Abhängigkeit von den Gruppen R, R', R'' und R''' (siehe Abb. 9) untersucht. Man erhielt einen Winkel  $\phi \approx 6^\circ$  für 1,1-Disulfur-2-phenylcyclopropan<sup>[45]</sup>, während bei den Chlor- und Brom-Analogen ( $\phi = 67 \pm 6^\circ$  für letzteres<sup>[48]</sup>) das *cis*-ständige Halogen die Phenylgruppe über die zur Cyclopropyl-Methylengruppe ekliptische Anordnung hinausdrängt. Beim 1,1-Dichlor-2-mesitylcyclopropan (Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl) ist  $\phi \approx 76^\circ$ . Im Gegensatz zu Phenylcyclopropan wurde für *N*-Phenylaziridin<sup>[50]</sup> ein Winkel  $\phi$  von ca.  $90^\circ$  gefunden (stabilisiert in dieser Anordnung durch Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in den Phenylring).

Diese Methode wurde ebenfalls bei folgenden Stoffen zur Konformationsbestimmung in Lösung angewendet: Cyclopropylmethylketon<sup>[51]</sup> („bisektierte“ *s-cis*-Form, wie sie auch in der Gasphase durch Mikrowellen-Spektroskopie gefunden wurde<sup>[52]</sup>), Cyclopropylphenylketonen mit substituiertem Phenylring<sup>[51]</sup>, substituierten Bicyclopropyle<sup>[53]</sup> und Aryloxiranen<sup>[45]</sup>. Die gegenwärtigen Untersuchungen richten sich auf die Wechselwirkungen zwischen elektronenliefernden Substituenten und dreigliedrigen Ringen sowie die Weiterleitung elektronischer Effekte in polysubstituierten Cyclopropanen durch Konjugation.

#### 4.2.5. Substituierte Pentafluorbenzole

Die Bestimmung der Polarisierbarkeiten der Pentafluorphenylgruppe<sup>[54]</sup> erlaubte die Analyse der gemessenen molaren Kerr-Konstanten von Decafluorbibenzen, Decafluorbenzophenon und Molekülen der allgemeinen Formel C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>R (R = OH, NH<sub>2</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CN)<sup>[55, 56]</sup>. Decafluorbibenzen ist nicht-dipolar, aber die berechnete molare Kerr-Konstante ändert sich schnell bei einer Änderung der gegenseitigen Anordnung der beiden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen, da sie stark anisotrop polarisierbar sind. Abbildung 11 zeigt eine Auftragung von  ${}_mK(\text{ber.})$  gegen den Diederwinkel  $\phi$ . Dabei gilt  $\phi = 0^\circ$  für die coplanare Anordnung. Der experimentelle

[\*]  ${}_\infty({}_mK_2)$  sollte eigentlich als Mittelwert für eine Vielzahl von Konformationen betrachtet werden, die eine Torsionsoszillation um eine oder mehrere energetisch begünstigte geometrische Anordnungen ausführen, d. h.

$$\langle {}_mK \rangle = \int_{-\pi}^{+\pi} {}_mK(\phi) \cdot \exp[-U(\phi)/kT] d\phi / \int_{-\pi}^{+\pi} \exp[-U(\phi)/kT] d\phi$$

$U(\phi)$  ist die Funktion der Potentialenergie, die die Verteilung unter den möglichen Molekülkonformationen festlegt. Diese Gleichung wird nicht oft angewendet, da  $U(\phi)$ -Funktionen im allgemeinen unsicher und spekulativ sind (siehe jedoch Abschnitt 4.2.6).

$\infty(mK_2)$ -Wert in Cyclohexan beträgt 43.2 und stimmt mit dem berechneten Wert für einen Winkel  $\phi \approx 62^\circ$  überein. Dies kommt den Werten nahe, die für die Konformation in Lösung (ca.  $60^\circ$ ) durch UV-spektroskopische Messungen in Ethanol<sup>[57]</sup>, im festen Zustand ( $62^\circ$ ) durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[58]</sup> und in der Gasphase ( $70^\circ$ ) durch Elektronenbeugung<sup>[59]</sup> bestimmt wurden.

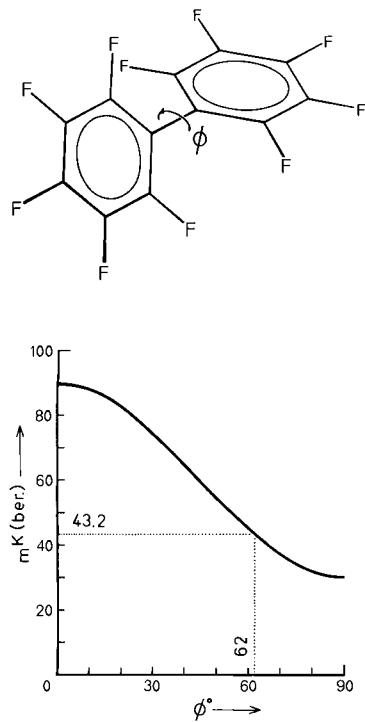


Abb. 11. Berechnete molare Kerr-Konstanten für Konformationen von Decafluor biphenyl in Abhängigkeit von  $\phi$ .

Tabelle 3. Molare Kerr-Konstanten und Konformationen (abhängig von  $\phi$ ) für Moleküle der Formel  $C_6F_5R$  in Cyclohexan-Lösung.

R in $C_6F_5R$	$\infty(mK_2)$ [a]	$mK$ (ber.) [a] ( $\phi=0^\circ$ )	$mK$ (ber.) [a] ( $\phi=90^\circ$ )	$\phi$ [°] ( $C_6F_5R$ ) [b]	$\phi$ [°] ( $C_6H_5R$ ) [b, c]
OH	186	199	— 59	ca. 0	ca. 0
NH <sub>2</sub> [d]	423	431	542	ca. 0	0
CHO	103	181	— 154	28 $\pm$ 6	0
COCH <sub>3</sub>	— 113	341	— 269	58 $\pm$ 7	0
OCH <sub>3</sub>	124	185	48	47 $\pm$ 5	ca. 18
SCH <sub>3</sub>	112	240	80	64 $\pm$ 5	ca. 23
CH <sub>2</sub> CN	— 357	512	— 524	68 $\pm$ 4	ca. 32

[a]  $10^{27} \text{ mK/m}^5 \text{ V}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ .

[b] Bei diesem Wert  $\phi$  stimmen gemessene und berechnete Kerr-Konstante überein.

[c] Zitiert aus früheren Publikationen. Die Originalarbeiten sind in [56] angegeben.

[d] Die H  $\cdots$  H-Linie ist bei  $\phi=0^\circ$  parallel zum  $C_6$ -Ring.

Die Ergebnisse für die Verbindungen  $C_6F_5R$  sind in Tabelle 3 zusammengefaßt<sup>[56]</sup>.  $\phi$  bezieht sich auf die Drehung von R aus der resonanzstabilisierten „planaren“ Form. Bei jeder Verbindung  $C_6F_5R$  wurden die  $mK(\phi)$ -Werte für  $0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$  errechnet; die Werte für 0 bzw.  $90^\circ$  sind in den Spalten 3 bzw. 4 aufgeführt. Die Angaben für  $\phi$  in Spalte 5 bezeichnen die Konformation, für die die theoretische und gemessene molare Kerr-Konstante übereinstimmen. Diese Werte geben in Wirklichkeit Durchschnittskonformationen wieder. Spalte

6 enthält die ebenfalls aus Kerr-Effekt-Daten bestimmten  $\phi$ -Werte für die analogen Verbindungen  $C_6H_5R$ . Danach liegen die Moleküle  $C_6H_5OH$ ,  $C_6F_5OH$ ,  $C_6H_5CHO$  und  $C_6H_5COCH_3$  in Lösung praktisch planar vor. Bei  $C_6H_5NH_2$  und  $C_6F_5NH_2$  ist die Anordnung der Aminogruppe durch  $\phi \approx 0^\circ$  gegeben. Anisol und *para*-substituierte Anisole sind – nach Aussage des Kerr-Effekts – planar oder fast planar, je nach der Art des *para*-Substituenten<sup>[60]</sup>. Eine annähernd planare Struktur für Anisol wurde kürzlich auch von Emsley et al.<sup>[61]</sup> aufgrund von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nematischer Lösungen vorgeschlagen. Es sollte allerdings angemerkt werden, daß diese Autoren die Kerr-Effekt-Ergebnisse von<sup>[60]</sup> nicht korrekt zitieren. Emsley et al.<sup>[62]</sup> untersuchten ebenfalls Pentafluorbenzaldehyd (in nematischer Lösung), das nach ihrer Schlußfolgerung eine planare „Gleichgewichtsstruktur“ hat. Die  $\phi$ -Werte für  $C_6F_5R$ , wobei R = OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>CN ist, sind größer als für die entsprechenden  $C_6H_5R$ -Verbindungen, was im Vergleich zu Wasserstoff auf größere sterische/elektrostatische Abstoßung zwischen den *ortho*-Fluoratomen und jeder dieser Gruppen R hinweist. Bei R = CHO oder COCH<sub>3</sub> können die höheren  $\phi$ -Werte der Pentafluorphenyl-Verbindungen auf größere Abstoßung von R und *ortho*-F zurückgeführt werden und zusätzlich auf verminderte Resonanzenergie, die durch den induktiven elektronenziehenden Effekt der Fluoratome auf das aromatische  $\pi$ -System hervorgerufen wird.

#### 4.2.6. Kerr-Konstanten von Amiden und Peptiden

Flory et al.<sup>[63]</sup> haben versucht, die in Dioxan-Lösung gemessenen molaren Kerr-Konstanten von einigen Amiden und Peptiden mit Hilfe von Abschätzungen von Konformationsenergie-Daten auszuwerten. Für *N*-Methylpropionsäureamid z. B. wurden theoretische  $mK$ -Werte für die innere Rotation  $\psi$  in der CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>-Gruppe im Bereich  $0^\circ \leq \psi \leq 180^\circ$  berechnet (siehe Abb. 12). Es wurde angenommen, daß die Amidgruppe in der planaren *s-trans*-Konformation bleibt. Die mittlere theoretische molare Kerr-Konstante wurde durch Addition der  $mK$  (ber.)-Werte – gewichtet nach Konformationsenergien – berechnet. Letztere wurden für verschiedene Werte von  $\psi$

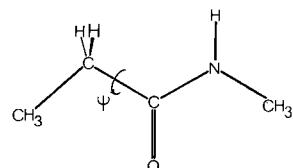


Abb. 12. Konformationen von *N*-Methylpropionsäureamid in Abhängigkeit von  $\psi$ .

als Summe der Wechselwirkung zwischen nicht verbundenen Atomen und des eigentlichen Torsionspotentials für die Rotation um die zentrale C—C-Bindung errechnet<sup>[64]</sup>. Man erhielt eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem  $\langle mK \rangle$ . Bei *N*-Ethylacetamid ist das experimentelle Ergebnis jedoch beträchtlich größer als der in ähnlicher Weise für die Rotation der *N*-Ethylgruppe errechnete Wert. Bei beiden Molekülen ist die Konformationsenergie minimal, wenn die rotierende CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>-Gruppe ungefähr senkrecht zur Ebene der Amidgruppe steht. Das Verfahren wurde auf Glycyl-, L-Alanyl- und L-Leucyl-Derivate des Typs



(in denen die Aminosäure-Einheit durch zwei Torsionswinkel festgelegt ist) sowie auf Oligoglycine und Oligo-L-alanine ausgedehnt. Es zeigte sich, daß die berechneten mittleren molaren Kerr-Konstanten empfindlich von den Konformationsenergien abhängen, diese jedoch noch nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind, um quantitative Berechnungen von  $\langle_m K \rangle$  zu erlauben. Flory et al.<sup>[63]</sup> kamen auch zu dem Schluß, daß „die Kerr-Konstante ein besonders aussagekräftiges Kennzeichen der mittleren Konformation“ ist.

#### 4.2.7. Der Cotton-Mouton-Effekt

Eine weitere, kürzlich für die Konformationsanalyse angewendete Methode benutzt die Messung der durch ein magnetisches Feld induzierten Doppelbrechung (Cotton-Mouton-Effekt) bei diamagnetischen organischen Molekülen. Das experimentelle Vorgehen entspricht demjenigen beim Kerr-Effekt, nur daß die Moleküle in der Zelle einer starken homogenen magnetischen Induktion (ca. 2 Tesla) ausgesetzt werden. Die Moleküle versuchen sich aufgrund ihrer magnetischen Anisotropie nach dem magnetischen Feld auszurichten. Da jedes Molekül anisotrop polarisierbar ist, wird das teilweise geordnete Molekül-System optisch anisotrop und doppelbrechend. Die molare Cotton-Mouton-Konstante  $mC$  – eine vorgegebene Eigenschaft eines Moleküls – hängt sowohl mit der magnetischen Anisotropie als auch mit der Anisotropie der Polarisierbarkeit zusammen (siehe Gl. 1 und 4 von<sup>[65]</sup>).

Der Cotton-Mouton-Effekt wird analog dem Kerr-Effekt im Hinblick auf die Konformationen gelöster Stoffe ausgewertet. Das gemessene  $mC$  des gelösten Stoffes wird mit theoretischen  $mC$ (ber.)-Werten für mehrere mögliche geometrische Formen verglichen. Die Berechnungen basieren auf der Additivität der Gruppeninkremente der magnetischen Anisotropie und der Polarisierbarkeits-Anisotropie (wie in Abschnitt 4.1). Der Cotton-Mouton-Effekt ist im allgemeinen keine vergleichbar empfindliche Sonde zur Strukturuntersuchung wie der Kerr-Effekt. Dieses trifft jedoch bei einigen nicht-dipolaren aromatischen Molekülen wie 9-Phenylanthracen oder 1,3,5-Triphenylbenzol nicht zu, bei denen der Bereich der errechneten Cotton-Mouton-Konstanten für die möglichen Stereostrukturen größer als der Bereich der entsprechenden Kerr-Konstanten ist. Für 9-Phenylanthracen zum Beispiel variiert  $mC$ (ber.) bei der Rotation der 9-Phenylgruppe mit einer Änderung des Winkels  $\phi$  zwischen 515 (für  $\phi=0^\circ$ , das ist die planare Form<sup>[\*]</sup>) und 213 ( $\phi=90^\circ$ ),  $mK$ (ber.) dagegen nur zwischen 244 ( $\phi=0^\circ$ ) und 119 ( $\phi=90^\circ$ ). Vergleicht man die theoretischen  $mC(\phi)$ - und  $mK(\phi)$ -Funktionen mit den gemessenen  $mC$ - und  $mK$ -Werten (248 bzw. 134 in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung), erhält man in beiden Fällen für die Konformation einen Mittelwert von  $70^\circ \pm 6$ . Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Interplanarwinkel von  $68^\circ$  überein, der aus der Analyse des Elektronenspinresonanz-Spektrums des 9-Phenylanthracen-Radikalansions<sup>[66]</sup> erhalten wurde.

#### 4.3. Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel

Bei gelösten Stoffen in verdünnter Lösung kann eine nicht-lineare Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Doppel-

brechung durch Molekül-Assoziation des gelösten Stoffes wie bei Anilin<sup>[67]</sup> oder durch Konformationsänderungen entstehen, die durch das Reaktionsfeld des Mediums<sup>[68, 69]</sup> hervorgerufen werden (die dielektrischen Eigenschaften des Mediums hängen natürlich von der Konzentration des gelösten Stoffes ab).

Für Strukturuntersuchungen werden die molaren Kerr-Konstanten eines gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung bestimmt, am besten in unpolaren, „inerten“ und nahezu isotrop polarisierbaren Lösungsmitteln wie etwa Cyclohexan. Auch Tetrachlorkohlenstoff ist oft verwendet worden, obwohl er bekanntermaßen mit gelösten Stoffen wie Aminen<sup>[50, 70]</sup> in Wechselwirkung tritt. Bei Lösungen in Benzol jedoch können die im Zeitmittel in einer Vorzugsrichtung verteilten Moleküle des hoch-anisotrop polarisierbaren Lösungsmittels um den gelösten Stoff herum scheinbare  $\infty(mK_2)$ -Werte bewirken, die sehr verschieden von denen in „unschädlichen“ Lösungsmitteln sind. Der  $\infty(mK_2)$ -Wert von Chloroform zum Beispiel beträgt  $-26.9$  in Tetrachlorkohlenstoff und  $-45.5$  in Benzol. Das negative Inkrement  $\Delta_m K$  läßt vermuten, daß die Benzolmoleküle im Lösungsmittelcluster um das  $\text{CHCl}_3$ -Molekül so ausgerichtet sind, daß die Polarisierbarkeit senkrecht zur Dipolachse von  $\text{CHCl}_3$  in größerem Ausmaß erhöht wird als in der Richtung parallel zu dieser Achse. Dies ist vereinbar mit einer bevorzugten vorübergehenden  $\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ -Assoziation, die über eine  $\pi$ -Wasserstoff-Bindung zustandekommt, in der das Dipolmoment des Chloroforms senkrecht zur Ebene des Benzolmoleküls steht<sup>[71]</sup>.

Die Kerr-Konstante eines gelösten Stoffes kann, ebenso wie sein Kernresonanzspektrum, stark durch stereospezifische Wechselwirkung mit aromatischen Lösungsmitteln beeinflußt werden<sup>[72]</sup>. Ein extremes Beispiel liefert der neutrale Metallkomplex  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiaminzink(II)-chlorid, für den folgende scheinbare  $\infty(mK_2)$ -Werte ermittelt wurden:  $-7$  (in „inertem“ Lösungsmittel),  $-2450$  (in Benzol) und  $+5560$  (in Hexafluorbenzol)<sup>[72]</sup>. Messungen des Kerr-Effekts in Benzol und anderen aromatischen Lösungsmitteln sind schwierig in bezug auf die Konformation des gelösten Stoffes zu interpretieren, liefern aber zweifellos eine empfindliche und wirksame Methode zur Untersuchung der Geometrie der Solvatation.

#### 5. Elektrische Doppelbrechung gelöster Stoffe in Wasser

Die Anwendung von Verfahren mit gepulster Spannung hat die Ausdehnung von Kerr-Effekt-Untersuchungen auf leitende Medien gestattet. Kleine Moleküle und einfache Ionen in Wasser sind wenig untersucht worden. Eine Hauptschwierigkeit ist die theoretische Auswertung der gemessenen Daten, was die Unzulänglichkeit der bestehenden dielektrischen Theorie widerspiegelt. Das experimentelle Verfahren für solche Messungen ist in der Literatur beschrieben<sup>[2]</sup>. Ein Rechteck-Spannungspuls wirkt auf ein Molekülsystem ein, das doppelbrechend wird. Das durch die gekreuzten Prismen austretende Licht und die angelegte Spannung werden gleichzeitig auf einem Doppelstrahl-Oszilloskop sichtbar gemacht (Beispiele in Abb. 6.11 von<sup>[2]</sup>). Die Lichtintensität, gemessen als die Höhe der Lichtspur der Stationärzustands-Doppelbrechung, ist linear von  $E^4$  abhängig, wenn das Kerr-Gesetz befolgt wird. Die Kerr-Konstanten  $B(\lambda=633 \text{ nm})$  für reines Wasser

[\*] Molare Cotton-Mouton-Konstanten sind hier in SI-Einheiten angegeben als  $10^{26} \text{ m}^2 \text{ C/m}^5 \text{ A}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ m}^5 \text{ A}^{-2} \text{ mol}^{-1} = 0.6333 \times 10^{10} \text{ e.m.E.} \cdot \text{mol}^{-1}$

und für eine Anzahl organischer Lösungsmittel wurden kürzlich durch dieses Verfahren bestimmt, indem Spannungspulse von  $70\text{ }\mu\text{s}$  Dauer und Felder bis zu einer Stärke von  $15 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$ <sup>[73]</sup> benutzt wurden. *Orttung* und *Meyers*<sup>[74]</sup> hatten schon früher versucht, die anisotropen Polarisierbarkeiten von Glycin, DL-Alanin und  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure aus in Wasser gemessenen *B*-Werten zu berechnen.

Das Verfahren der elektrischen Doppelbrechung ist in den letzten Jahren oft bei stereostrukturellen Untersuchungen von biologisch wichtigen Makromolekülen angewendet worden<sup>[5, 6, 75]</sup>. Die Dauer des orientierenden Pulses der Rechteckspannung wird so eingestellt, daß eine maximale Orientierung der Makromoleküle erreicht wird (sichtbar gemacht durch den horizontalen Abschnitt der Doppelbrechungslichtspur), jedoch darf die Pulsdauer nicht unnötig lang sein, um Elektrolyse, Erhitzung und Zersetzung möglichst gering zu halten. Makromolekulare Stoffe in Lösung zeigen gewöhnlich drei Bereiche der Doppelbrechung (Abb. 13): die Aufbauphase  $\Delta n_R$  (wenn das Feld angelegt wird), den stationären Zustand  $\Delta n_0$  und das Abklingen  $\Delta n_D$  (bei plötzlicher Entfernung des Feldes).

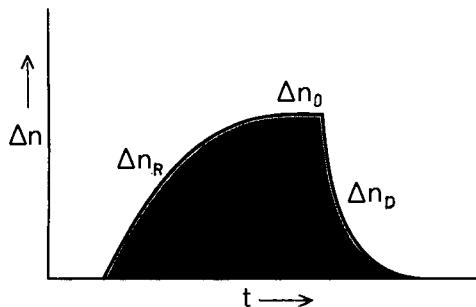


Abb. 13. Darstellung der Lichtspur der zeitabhängigen elektrischen Doppelbrechung.

Bei hohen Feldstärken kann eine Sättigungs-Doppelbrechung  $\Delta n_s$  erreicht werden, d. h. ein Grenzwert des gemessenen  $\Delta n$  mit Ansteigen der Feldintensität, so daß das Kerr-Gesetz nicht mehr befolgt wird. Die Größe  $\Delta n_s$  steht in Beziehung zur Polarisierbarkeits-Anisotropie des gelösten Stoffes<sup>[76]</sup>. Ein komplizierender Faktor bei solchen Auswertungen – besonders bei Lösungen von Polyelektrolyten – ist die „Grenzflächen-Polarisierbarkeit“, die entsteht, wenn Gegenionen durch das angelegte Feld längs der Makroionen verschoben werden<sup>[77, 78]</sup>. *Benoit*<sup>[79]</sup> hat gezeigt, daß das Abklingen der Doppelbrechung einer monodispersen Lösung von Teilchen zylindrischer Symmetrie durch

$$\Delta n_D = \Delta n_0 e^{-\Theta t} = \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad (12)$$

gegeben ist, wobei  $\Delta n_D$  die Doppelbrechung zur Zeit  $t$  nach Entfernung des Feldes ist.  $\Delta n_0$  ist der Wert für die Doppelbrechung in dem Augenblick, in dem der Puls gelöscht wird;  $\Theta$  ist eine Konstante (die Rotations-Diffusions-Konstante) und  $\tau$  die Relaxationszeit der Teilchen. Der Ausdruck  $\Theta$  steht in Beziehung zur Teilchengröße<sup>[6]</sup>: für zylindrische, stäbchenförmige Teilchen der Länge  $2l$  und Breite  $2m$  gilt

$$\Theta = 3kT[\ln(2l/m) - 0.8]/8\pi\eta l^3 \quad (13)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels ist. So kann die Länge eines langen, starren Makromoleküls abgeleitet werden,

wenn eine Abschätzung des Achsenverhältnisses  $l/m$  vorliegt, z. B. aus Viskositätsmessungen. Die Analyse der Abklingkurven der Doppelbrechung ist jedoch ein kompliziertes und unsicheres Verfahren bei polydispersen gelösten Stoffen<sup>[75]</sup> oder bei flexiblen Teilchen, bei denen die Relaxation durch Orientierung von Abschnitten des Makromoleküls auftreten kann. *Frederiq* und *Houssier*<sup>[6]</sup> haben kürzlich eine Übersicht über die Methode der dynamischen elektrischen Doppelbrechung in Anwendung auf biologische Makromoleküle gegeben; die Autoren gehen detailliert auf Untersuchungen an Viren, Nucleinsäuren, Nucleoproteinen, fibrillären und globulären Proteinen ein. Die Auswertung geschieht zwar höchst selten in Ausdrücken exakter Konformationsparameter, das Verfahren ist jedoch von großem Wert bei der Erforschung des Formen- und Größenwechsels von Biopolymeren in Lösung bei Veränderung von Temperatur, pH-Wert, Konzentration, Ionenstärke oder Intensität des angelegten Feldes.

## 6. Schlußbetrachtung

Der elektrooptische Kerr-Effekt ist die Grundlage eines hochempfindlichen, doch relativ unkomplizierten Verfahrens, das umfassend zur Untersuchung bevorzugter Molekül-Konformationen in unpolaren Lösungsmitteln genutzt worden ist. Die Methode ist außerdem zur Untersuchung der Geometrie der Solvatisierung, der Aggregation gelöster Stoffe<sup>[80]</sup> und der Formen und Abmessungen von Biopolymeren in Lösung angewendet worden. Es bleiben Probleme der theoretischen Auswertung zu lösen, besonders für polare und leitende dielektrische Medien. Das Verfahren wird immer häufiger herangezogen, obwohl keine kommerziellen Geräte erhältlich sind.

*Ich danke Prof. R. J. W. Le Fèvre, F. R. S. für alle früheren und neuerlichen Anregungen, Prof. Dr. W. Lüttke für kräftige Ermutigung und meinen vielen Freunden und Kollegen aus Sydney, besonders Dr. R. S. Armstrong, Dr. M. P. Bogaard, Dr. K. E. Calderbank, Dr. J. M. Eckert, Herrn S. W. Filipczuk, Dr. R. K. Pierens und Dr. G. L. D. Ritchie für wertvolle Diskussionen. Außerdem danke ich dem Australian Research Grants Committee für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 31. August 1976,  
in veränderter Form am 23. November 1976 [A 184]  
Übersetzt von Dr. Christian Weitemeyer und Helma Schlieper, Göttingen

- [1] J. Kerr, Philos. Mag. 50, 337, 446 (1875).
- [2] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre in A. Weissberger: Techniques of Chemistry. Vol. 1/III C. Wiley, New York 1972, S. 399.
- [3] L. L. Boyle, A. D. Buckingham, R. L. Disch, D. A. Dunmur, J. Chem. Phys. 45, 1318 (1966).
- [4] A. D. Buckingham, H. Sutter, J. Chem. Phys. 64, 364 (1976).
- [5] C. T. O'Konski in N. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 9. Wiley, New York 1968, S. 551.
- [6] E. Frederiq, C. Houssier: Electric Dichroism and Electric Birefringence. Clarendon Press, Oxford 1973.
- [7] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, Rev. Pure Appl. Chem. 5, 261 (1955).
- [8] R. J. W. Le Fèvre, Adv. Phys. Org. Chem. 3, 1 (1965).
- [9] R. J. W. Le Fèvre: Dipole Moments. 3. Aufl. Methuen, London 1953.
- [10] P. Langevin, Radium (Paris) 7, 249 (1910).
- [11] M. Born, Ann. Phys. (Paris) 55, 177 (1918).
- [12] C. P. Smyth: Dielectric Behaviour and Structure. McGraw-Hill, New York 1955.
- [13] A. D. Buckingham, J. A. Pople, Proc. Phys. Soc. A 68, 905 (1955).
- [14] R. J. W. Le Fèvre, B. Purnachandra Rao, J. Chem. Soc. 1957, 3644.
- [15] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. 1954, 1577.
- [16] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, B. Purnachandra Rao, M. R. Smith, J. Chem. Soc. 1959, 1188.

- [17] R. J. W. Le Fèvre, L. Radom, *J. Chem. Soc. B* 1967, 1295.
- [18] R. J. W. Le Fèvre, B. Purnachandra Rao, *J. Chem. Soc.* 1958, 1465.
- [19] A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery, *J. Leicester*, *J. Chem. Soc.* 1952, 514.
- [20] R. J. W. Le Fèvre, B. J. Orr, G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc. B* 1966, 273.
- [21] R. Bramley, C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, B. Purnachandra Rao, *J. Chem. Soc.* 1959, 1183.
- [22] R. S. Armstrong, M. J. Aroney, K. E. Calderbank, R. K. Pierens, *Aust. J. Chem.* 30, 1411 (1977).
- [23] C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, B. Purnachandra Rao, *J. Chem. Soc.* 1959, 2340.
- [24] T. Yoshino, H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectrosc.* 2, 241 (1958).
- [25] R. S. Armstrong, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 72, 11 (1976).
- [26] R. J. W. Le Fèvre, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 283.
- [27] R. J. W. Le Fèvre, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 363.
- [28] W. H. Nelson, *J. Phys. Chem.* 76, 1502 (1972), zit. Lit.
- [29] H. A. Stuart: *Moleküllstruktur*, Springer, Berlin 1967.
- [30] A. N. Vereshchagin, S. G. Vul'fson, B. A. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1974, 1026.
- [31] G. I. L. Jones, N. L. Owen, *J. Mol. Struct.* 18, 1 (1973).
- [32] M. J. Aroney, E. A. W. Bruce, I. G. John, L. Radom, G. L. D. Ritchie, *Aust. J. Chem.* 29, 581 (1976).
- [33] V. M. Rao, R. F. Curl, *J. Chem. Phys.* 40, 3688 (1964).
- [34] M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, R. K. Pierens, H. L. K. The, *Aust. J. Chem.* 21, 281 (1968).
- [35] M. J. Aroney, S. W. Filipczuk, D. V. Radford, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 695.
- [36] C. L. Cheng, G. L. D. Ritchie, *Aust. J. Chem.* 26, 1785 (1973).
- [37] P. H. Cureton, C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* 1961, 4447.
- [38] R. J. W. Le Fèvre, P. J. Stiles, *J. Chem. Soc. B* 1966, 420.
- [39] E. A. W. Bruce, P. H. Gore, S. D. Gupta, I. G. John, G. L. D. Ritchie, *Aust. J. Chem.* 27, 2663 (1974).
- [40] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison: *Conformational Analysis*, Interscience, New York 1965.
- [41] R. J. W. Le Fèvre, B. J. Orr, *J. Chem. Soc.* 1965, 5353; *B* 1966, 37.
- [42] L. H. L. Chia, H. H. Huang, P. K. K. Lim, *J. Chem. Soc. B* 1969, 608.
- [43] L. H. L. Chia, E. Huang, H. H. Huang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1973, 766.
- [44] C. J. Macdonald, W. F. Reynolds, *Can. J. Chem.* 48, 1046 (1970).
- [45] H. J. Stootman, Ph. D. Thesis, University of Sydney 1974.
- [46] B. A. Arbuzov, S. G. Vul'fson, A. P. Timosheva, A. N. Vereshchagin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1973, 1386.
- [47] L. V. Vilkov, N. I. Sadova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 162, 565 (1965).
- [48] M. J. Aroney, K. E. Calderbank, H. J. Stootman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1973, 2060.
- [49] R. S. Armstrong, M. J. Aroney, A. Hector, P. Hopkins, R. J. W. Le Fèvre, W. Lüttke, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1499.
- [50] R. S. Armstrong, M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, W. Lüttke, H. J. Stootman, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2104.
- [51] M. J. Aroney, K. E. Calderbank, H. J. Stootman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1973, 1365.
- [52] P. L. S. Lee, *Diss. Abstr. Int. B* 32, 5131 (1972).
- [53] M. J. Aroney, K. E. Calderbank, H. J. Stootman, *Aust. J. Chem.* 27, 1563 (1974).
- [54] M. J. Aroney, G. Cleaver, R. J. W. Le Fèvre, R. K. Pierens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 3.
- [55] M. J. Aroney, K. E. Calderbank, G. Cleaver, R. K. Pierens, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] M. J. Aroney, G. Cleaver, R. J. W. Le Fèvre, R. K. Pierens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1976, 1854.
- [57] D. E. Fenton, *Chem. Ind. (London)* 1969, 695.
- [58] N. N. Neronova, *Zh. Strukt. Khim.* 9, 147 (1968).
- [59] A. Almenningen, A. O. Hartmann, H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* 22, 1013 (1968).
- [60] M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, R. K. Pierens, M. G. N. The, *J. Chem. Soc. B* 1969, 666.
- [61] J. W. Emsley, J. C. Lindon, J. M. Street, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1976, 805.
- [62] J. W. Emsley, J. C. Lindon, D. S. Stephenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 1508.
- [63] R. T. Ingwall, E. A. Czurylo, P. J. Flory, *Biopolymers* 12, 1137 (1973).
- [64] R. T. Ingwall, P. J. Flory, *Biopolymers* 12, 1123 (1973).
- [65] C. L. Cheng, D. S. N. Murthy, G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 68, 1679 (1972).
- [66] L. O. Wheeler, K. S. V. Santhanam, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 71, 2223 (1967).
- [67] M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, L. Radom, G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc. B* 1968, 507.
- [68] R. J. W. Le Fèvre, G. L. D. Ritchie, P. J. Stiles, *Chem. Commun.* 1966, 846.
- [69] R. J. W. Le Fèvre, G. L. D. Ritchie, P. J. Stiles, *J. Chem. Soc. B* 1967, 819.
- [70] R. J. W. Le Fèvre, L. Radom, G. L. D. Ritchie, *J. Chem. Soc. B* 1969, 913.
- [71] R. J. W. Le Fèvre, D. V. Radford, G. L. D. Ritchie, P. J. Stiles, *J. Chem. Soc. B* 1968, 148.
- [72] R. S. Armstrong, M. J. Aroney, R. K. Duffin, R. J. W. Le Fèvre, H. J. Stootman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1973, 1272, 1362.
- [73] M. J. Aroney, M. R. Battaglia, R. Ferfoglia, D. Millar, R. K. Pierens, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 72, 724 (1976).
- [74] W. H. Orttung, J. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* 67, 1911 (1963).
- [75] B. R. Gerber, A. Minakata, L. D. Kahn, *J. Mol. Biol.* 92, 507 (1975).
- [76] C. T. O'Konski, K. Yoshioka, W. H. Orttung, *J. Phys. Chem.* 63, 1558 (1959).
- [77] C. T. O'Konski, *J. Phys. Chem.* 64, 605 (1960).
- [78] K. Kikuchi, K. Yoshioka, *Biopolymers* 15, 583 (1976); zit. Lit.
- [79] H. Benoit, *Ann. Phys. (Paris)* 6, 561 (1951).
- [80] M. S. Beevers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 31, 333 (1975); zit. Lit.