

ΕΚΤΑΚΤΟΣ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 14^{ΗΣ} ΙΟΥΝΙΟΥ 1982

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΠΕΡΙΚΛΗ ΘΕΟΧΑΡΗ

ΗΛΕΚΤΡΟ-ΟΠΤΙΚΗ, ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

ΟΜΙΛΙΑ ΤΟΥ ΑΝΤΕΠΙΣΤΕΛΛΟΝΤΟΣ ΜΕΛΟΥΣ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ

Κ. ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΑΡΩΝΗ

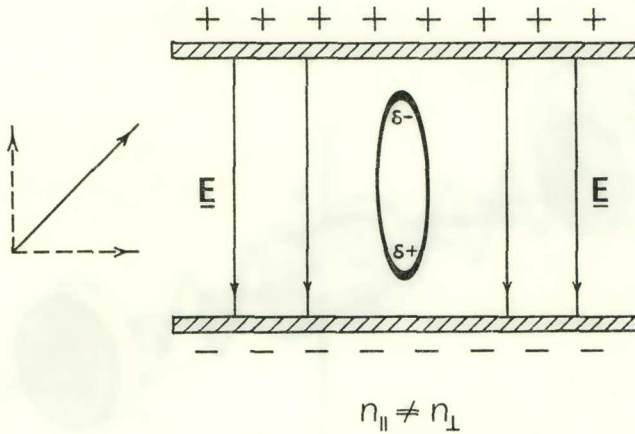
Αυτή η εργασία αναφέρεται κυρίως στη διπλοθλαστικότητα που επάγεται από ηλεκτρικό πεδίο (τò ηλεκτρο-οπτικό φαινόμενο Kerr), ιδιότητα η οποία είναι πολύ ευαίσθητη στη μοριακή γεωμετρία και στο περιβάλλον. Τεχνικές που βασίζονται σ' αυτό τò φαινόμενο, κερδίζουν πλατύτερη χρήση στη στερεοδομική ανάλυση τών μοριακών και μακρομοριακών ούσιων [1-7].

Στη δουλειά που γίνεται στο Σύνδεσ, χρησιμοποιούνται για συμπλήρωση τών μελετών τής ηλεκτρικής διπλοθλαστικότητας, μελέτες μοριακής διαθλαστικότητας, ηλεκτρικών διπολικών ροπών, μικροκυματικής διηλεκτρικής απώλειας, αποπλωμένης σκέδασης Rayleigh και εντάσεις ταινιών Raman. Αυτό επιτρέπει μία πολύπλευρη προσέγγιση στην έρευνα τής μοριακής γεωμετρίας, τών ηλεκτρονικών μετατοπίσεων, τών δεσμικών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

1. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ KERR

Τò φαινόμενο Kerr μελετάται συνήθως με διαβίβαση δέσμης μονοχρωματικού επίπεδα - πολωμένου φωτός δια μέσου ενός συστήματος μορίων που είναι μερικώς διατεταγμένα, δι' εφαρμογής ισχυρού, όμοιογενούς ηλεκτρικού πεδίου E .

Τὸ σύστημα, μέσα στὸ προσανατολίζον πεδίο γίνεται ὀπτικά ἀνισότροπο. Ὁ συντελεστής διαθλάσεως ὁ μετρούμενος κατὰ τὴν κατεύθυνση τοῦ πεδίου (n_{\parallel}) διαφέρει ἀπὸ ἐκεῖνον ποὺ μετριέται κάθετα πρὸς τὴν κατεύθυνση τοῦ πεδίου (n_{\perp}). Τὸ ἐπίπεδο πολώσεως τοῦ προσπίπτοντος φωτὸς κανονίζεται νὰ εἶναι 45° ὡς πρὸς τὸ E (σχ. 1). Τὸ ἄνυσμα τοῦ φωτὸς μπορεῖ νὰ θεωρηθεῖ ὡς τὸ ἄθροισμα δύο συνιστωσῶν σὲ φάση, ποὺ εἶναι ἀντίστοιχα παράλληλες καὶ κάθετες στὸ E . Ἐφό-



Σχ. 1. Ἐπίπεδα — πολωμένο φῶς ποὺ προσπίπτει σὲ σύστημα μορίων μερικὰ προσανατολισμένων — ἢ παραπάνω εἶναι μία ἐξιδανικευμένη ἀναπαράσταση.

σον $n_{\parallel} \neq n_{\perp}$, οἱ συνιστώσες τοῦ φωτὸς στὶς κατευθύνσεις αὐτὲς διανύουν τὸ μέσον μὲ διαφορετικὲς ταχύτητες καὶ ἐξέρχονται μὲ διαφορὰ φάσεως· τὸ φῶς εἶναι τώρα ἔλλειπτικά πολωμένο. Ἡ διαφορὰ φάσεως δ σὲ ἀκτίνια σχετίζεται μὲ τὴν διπλοθλαστικότητα $\Delta n = (n_{\parallel} - n_{\perp})$ μὲ τὴν ἐξίσωση

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

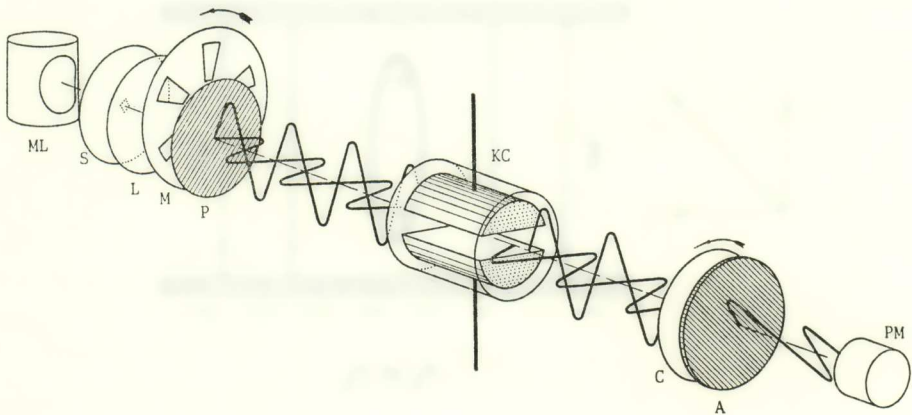
ὅπου l εἶναι τὸ μῆκος τῆς διαδρομῆς τοῦ φωτὸς μέσα στὸ διπλοθλαστικὸ μέσο, λ εἶναι τὸ μῆκος κύματος τοῦ φωτὸς, καὶ B εἶναι ἡ σταθερὰ Kerr τῆς οὐσίας.

Συσκευὴ μετρήσεως τοῦ δ καὶ ἐπομένως καὶ τοῦ B εἶναι ἡ εἰκονογραφημένη στὸ Σχ. 2.

Τò φαινόμενο Kerr μιᾶς μοριακῆς οὐσίας ἐκφράζεται συνήθως ὡς ἡ μοριακῆ¹ σταθερὰ Kerr (molar Kerr constant) ${}_mK$ ἡ ὁποία ὀρίζεται ὡς

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

ὅπου ϵ_r εἶναι ἡ σχετική διαπερατότητα, M τὸ μοριακὸ βάρους καὶ d ἡ πυκνότητα. Ἡ σχέση ἐφαρμόσθηκε ἀρχικὰ σὲ ἀραιωμένα ἀέρια, ἀλλὰ χρησιμοποιώντας νόμους



Σχ. 2. Συσκευή μετρήσεως τοῦ φαινομένου Kerr².

ML Πηγὴ μονοχρωματικοῦ φωτός, S Ἐνοίγμα, L Φακός, M Ρυθμιστής, P Πολωτής, KC Κυψέλιδα Kerr, C Ἀντισταθμιστής, A Ἀναλύτης, PM Φωτοπολλαπλασιαστής.

μιγμάτων, ἡ μοριακῆ σταθερὰ Kerr μιᾶς διαλυμένης οὐσίας σὲ ἀπειρη ἀραίωση (${}_mK_s$), μπορεῖ νὰ ἐξαχθεῖ ἀπὸ μετρήσεις σὲ διαλύματα [8].

1. Σύμφωνα μὲ τὴν ὀρολογία τῆς IUPAC θὰ ἦταν προτιμότερο νὰ χρησιμοποιηθεῖ ὁ ὅρος μοριακὴ σταθερὰ Kerr. Ἐν τούτοις ἔχει γίνει συνήθεια νὰ χρησιμοποιεῖται ὁ ὅρος μοριακῆ σταθερὰ Kerr. Γιὰ ὁμοιομορφία ὁ ἴδιος ὅρος θὰ χρησιμοποιηθεῖ στὶς περιπτώσεις: μοριακὸ βάρους, μοριακὴ πόλωση ὀφειλομένη σὲ μετατοπίσεις ἠλεκτρονίων καὶ πυρήνων, μοριακὴ ἠλεκτρονικὴ πόλωση, μοριακὴ διαθλαστικότητα. Καὶ οἱ δύο ὅροι χρησιμοποιοῦνται στὴ βιβλιογραφία.

2. Πάρθηκε ἀπὸ τὸ M. J. Aroney, «The Electro-Optical Kerr Effect in Conformational Analysis», *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 1977, 16, 663

2. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ KERR

Τὸ φαινόμενο Kerr μπορεῖ νὰ ἐξηγηθεῖ μὲ βάση μιὰ μερικὰ προσανατολισμένη ἀπὸ τὸ ἐφαρμοζόμενο πεδίο διάταξη μορίων, πὸν μπορεῖ νὰ εἶναι ἀνισοτροπικὰ πολωμένα. Σ' ἓνα μόριο ἠλεκτρόνια μποροῦν νὰ μετατοπισθοῦν ἀπὸ στατικά ἢ ὀπτικῆς συχνότητας ἠλεκτρικὰ πεδία. Ἡ πολωσιμότητα εἶναι μέτρο τέτοιων μετατοπίσεων. Ἀυτὴ ὀρίζεται ὡς ἡ ροπή πὸν ἐπάγεται ἀνὰ μονάδα πεδίου. Τὸ μέγεθός της ποικίλλει μὲ τὴν κατεύθυνση ὡς πρὸς τὸ μοριακὸ σκελετό. Ἐὰν X, Y, Z εἶναι σύστημα ἀναφορᾶς ἀπὸ ὀρθογωνικοὺς ἄξονες μέσα στὸ μόριο, τότε ἡ πολωσιμότητα, ἓνας συμμετρικὸς ταυσιτής, μπορεῖ νὰ παρασταθεῖ σὲ μορφῇ μήτρας ὡς

$$b = \begin{bmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{bmatrix}$$

καὶ ἄξονικοὶ μετασχηματισμοὶ ὀδηγοῦν σὲ

$$b = \begin{bmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{bmatrix}$$

ὅπου b_1, b_2, b_3 εἶναι οἱ κύριες πολωσιμότητες τοῦ μορίου. Οἱ κύριοι ἄξονες 1, 2 καὶ 3 μποροῦν μερικὲς φορὲς νὰ ταυτοποιηθοῦν ἀπὸ μελέτες συμμετρίας.

Οἱ κύριες πολωσιμότητες μποροῦν νὰ συσχετισθοῦν μὲ τὴ μετρούμενη μοριακὴ σταθερὰ Kerr μὲ τὴ θεωρία τῶν Langevin [9] καὶ Born [10] ὅπως προσαρμόστηκε ἀπὸ τοὺς Le Fèvre καὶ Le Fèvre [8].

$${}_m K = (N_A / 810kT\epsilon_0) \left\{ ({}_D P / {}_E P) [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2] + (kT)^{-1} [(b_1 - b_2)(\mu_1^2 - \mu_2^2) + (b_2 - b_3)(\mu_2^2 - \mu_3^2) + (b_3 - b_1)(\mu_3^2 - \mu_1^2)] \right\} \quad (3)$$

${}_D P / {}_E P$ εἶναι ὁ λόγος τῆς μοριακῆς πολώσεως πὸν ὀφείλεται στὶς μετατοπίσεις ἠλεκτρονίων καὶ πυρήνων καὶ τῆς μοριακῆς ἠλεκτρονικῆς πολώσεως· μ_1, μ_2, μ_3 εἶναι οἱ ἀνυσματικὲς συνιστώσες τῆς μόνιμης ἠλεκτρικῆς ροπῆς κατὰ μῆκος τῶν κυρίων ἄξόνων· k εἶναι ἡ σταθερὰ Boltzmann· T εἶναι ἡ ἀπόλυτη θερμοκρασία.

Συνάγεται ότι έρμηνεία του φαινομένου Kerr απαιτεί επίσης πειραματικό προσδιορισμό της μοριακής διπολικής ροπής, της μικροκυματικής διηλεκτρικής απόλειας και της διαθλαστικής διασποράς για την εκτίμηση των ποσοτήτων

$$\mu_i, {}_D P \text{ και } {}_E P \text{ [11].}$$

Οί Buckingham και Pople [12] έχουν γενικεύσει τη θεωρία Langevin-Born, έτσι ώστε να περιληφθεί και η πρόσθετη πολωσιμότητα που προέρχεται από ισχυρά πεδία.

$$m = aE + \frac{1}{2} \beta E^2 + \frac{1}{6} \gamma E^3 + \dots \quad (4)$$

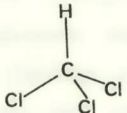
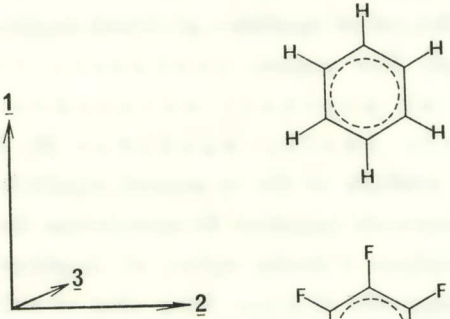
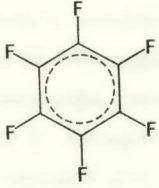
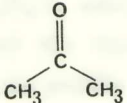
m είναι η ροπή που επάγεται σε μόριο από εφαρμοζόμενο πεδίο E . a είναι η χαμηλού πεδίου πολωσιμότητα, $\beta, \gamma \dots$ είναι όροι ύπερολωσιμότητας που περιγράφουν τις πρόσθετες (μη-γραμμικές) επιδράσεις ισχυρών πεδίων. Και οι δύο διεργασίες εφαρμόζονται ιδεωδώς σε μόρια στην αέριο κατάσταση σε χαμηλή πίεση. Η προσέγγιση Langevin-Born έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τον όρισμό της αποτελεσματικής ή οπτικής πολωσιμότητας του διαλυμένου συστατικού b από μετρήσεις $\infty(mK_s)$ σε μη πολικούς διαλύτες [1]. Ανάλυση τέτοιων δεδομένων με χρησιμοποίηση των εξισώσεων Buckingham-Pople είναι παρεμποδιστικά πολύπλοκη για τα περισσότερα μόρια. Μελέτες της εξάρτησης από τη θερμοκρασία του φαινομένου Kerr και της δεύτερης αρμονικής γενεάς που δημιουργείται από το ηλεκτρικό πεδίο, έχουν δείξει ότι οι συνεισφορές από τους όρους β και γ είναι συνήθως πολύ μικρές [13].

3. ΚΥΡΙΕΣ ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΕΣ ΜΟΡΙΩΝ

Στη γενική περίπτωση όπου $b_1 \neq b_2 \neq b_3$ χρειάζονται για ύπολογοισμό των b_i για ένα μόριο, δύο εξισώσεις διαφορετικές από εκείνες που ήδη έχουν δοθεί για τη μοριακή σταθερά Kerr. Το άθροισμα Σb_i λαμβάνεται από μετρήσεις μοριακής διαθλαστικότητας [8]. Διατίθεται μία τρίτη εξίσωση που δίνει το $\Sigma (b_i - b_j)^2$ από το λόγο αποπολώσεως (depolarisation ratio) του φωτός που σκεδάζεται από το μοριακό σύστημα κατά γωνία 90° προς την προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη [14]. Μ' αυτό τον τρόπο μπορεί να ορισθεί ακριβώς η μοριακή πολωσιμότητα, μία θεμελιώδης ιδιότητα. Παραδείγματα δίνονται στον πίνακα 1.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 1.

Κύριες μοριακές πολωσιμότητες ($10^{10} b / Cm^2 V^{-1}$).

	b_1	b_2	b_3
	7.49	10.0	10.0
	12.4	12.4	8.28
	12.7	12.7	8.57
	7.80	7.61	5.36

4. ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΕΣ ΟΜΑΔΩΝ
Η ΣΘΕΝΟ-ΟΠΤΙΚΗ (VALENCE-OPTICAL) ΑΡΧΗ

Δομικές ομάδες είναι γνωστό ότι έχουν χαρακτηριστικές διαθλαστικότητες και μέσες πολωσιμότητες. Πολωσιμότητες σε όρισμένες διευθύνσεις έχουν αποδοθεί σε μοριακές ομάδες όπως το φαινύλιο, ναφθύλιο, κυκλοπροπύλιο, αμιδικές και άλλες ομάδες όπως επίσης για απλά ενώματα συστήματα, από ανάλυση πολωσιμότητων που προσδιορίστηκαν πειραματικά για μόρια γνωστής γεωμετρίας. Η μέθοδος βασίζεται στην σθενο-οπτική αρχή (valence-optical), όπου ο μοριακός ταυσιτής λαμβάνεται σαν το άθροισμα των συνεισφορών των ταυσιτών πολωσιμότητων των συνιστωσών ομάδων. Έχει επινοηθεί ένα σχήμα των τιμών b ομάδων, έσωτερικά συνεπές, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για να προβλέψει με λογική ακρίβεια, ανισοτροπικές πολωσιμότητες και σταθερές Kerr μορίων, νοουμένου ότι τα δεδομένα εφαρμόζονται σε μοριακές καταστάσεις ανάλογες με εκείνες από τις οποίες προήλθαν [1]. Οι πολωσιμότητες ομάδων δεν είναι φυσικά σταθερές σε όλο το μοριακό περιβάλλον, π.χ. συζυγικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μοριακών τμημάτων θα προκαλοῦσαν αποκλίσεις από την προσθετικότητα, ένας παράγον ο οποίος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Η αρχή δεν μπορεί λογικά να εφαρμοσθεί σε μόρια όπως είναι τα συζυγικά πολυμένα στα οποία οι αλληλεπιδράσεις λόγω συντονισμού είναι έκτεταμένες.

Σε υποκατεστημένα αρωματικά συστήματα, ή σύγκριση των παρατηρουμένων και υπολογιζόμενων πολωσιμότητων στις διάφορες διευθύνσεις έχει δώσει τη μοναδική μαρτυρία για ηλεκτρονικές μετατοπίσεις. Η δουλειά των Le Fèvre και Rao [15] με μονοῦποκατεστημένα βενζόλια C_6H_5X ($X=Cl, Br, I, CN, NO_2$) έδειξε ότι μεσομερείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών και των φαινυλικών ομάδων έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της πολωσιμότητας κατά μήκος του άξονα της μεγαλύτερης συζυγιακής μετατόπισης και τις μικρές μειώσεις στις εγκάρσιες διευθύνσεις. Η ύπαρξη των υπερέσεων της πολωσιμότητας προς όρισμένες διευθύνσεις έχει εξελιχθεί σε απόδειξη της υπάρξεως αλληλεπιδράσεων του τύπου των συζυγικών, σε μόρια όπως το τολουόλιο [16], τριτοταγές βουτυλοβενζόλιο [17] και τριχλωροβενζόλιο [17].

5. ΠΟΛΩΣΙΜΟΤΗΤΕΣ ΔΕΣΜΩΝ ΑΠΟ ΕΝΤΑΣΕΙΣ ΤΑΙΝΙΩΝ RAMAN
ΚΑΙ ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ KERR

Τελευταία εξέλιξη είναι η χρήση δεδομένων από εντάσεις ταινιών Raman σε συνδυασμό με δεδομένα από ηλεκτρική διπλοθλαστικότητα και διπολικές ροπές, για τον όρισμό των ανισότροπων πολωσιμότητων δεσμών με πιδ μεγάλη ακρίβεια απ' όση ήταν δυνατό προηγούμενα. Μέχρι στιγμής έχουν εξετασθεῖ οργανοπυρρικές και οργανογερμανικές ενώσεις [18], [19]. Για τήν κάθε σειρά έχει βγει ἕνα ἐκπληκτικά καλό σχῆμα προσθετικότητας τῆς πολωσιμότητας δεσμοῦ. Πρέπει νά σημειωθεῖ ὅτι ὅλα τὰ δεδομένα ἐλήφθησαν ἀπό διάλυμα με τὸν ἴδιο ἐσωτερικό παράγοντα πεδίου. Ἐνδιαφέρον ἀποτέλεσμα τῆς ἀντιμετώπισης αὐτῆς εἶναι ἡ διευκρίνιση τῆς ἀβεβαιότητας ὡς πρὸς τὸ σημεῖο στὶς ἀνισοτροπίες δεσμῶν πὸν προέρχονται ἀπὸ μετρήσεις τῶν εντάσεων Raman. Ἡ ἐλάττωση τῶν δια-ομαδικῶν διαταραχῶν ἀπὸ τὰ μόρια διαλύτου ἔχει προταθεῖ [20] γιὰ τὴν ἐξήγηση τοῦ βαθμοῦ ἰσχύος τῆς σθενο-οπτικῆς (valence-optical) προσέγγισης πὸν ἔχει βρεθεῖ γιὰ συστήματα διαλυμένων συστατικῶν. Ἐν τούτοις, ὑπάρχει γενική συμφωνία, στὸ ὅτι σὲ ὁποιοδήποτε σχῆμα προσθετικότητας εἶναι πιδ ἀσφαλές νά χρησιμοποιοῦνται δεδομένα πολωσιμότητας ἀπὸ μεγαλύτερα τμήματα (ὀμάδες).

6. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΩΝ

Ἡ τεχνική τοῦ φαινομένου Kerr, συμπληρωμένη ἀπὸ τὶς ἄλλες μεθόδους πὸν ἀναφέρθηκαν προηγούμενα, ἔχει ἐφαρμοσθεῖ στὸν προσδιορισμὸ τῶν στερεοδομῶν μιᾶς πολὺ μεγάλης κλίμακας ὀργανικῶν καὶ ὀργανομεταλλικῶν ενώσεων. Οἱ πρῶτες μελέτες συνοφίζονται ἀπὸ τὸν H. A. Stuart στὸ βιβλίο του «Molekülstruktur» [21]. Οὐσιαστικὲς ἐπισκοπήσεις [1], [2], [8] ἔχουν γραφεῖ ἀπὸ τὸν Καθηγητὴ R. J. W. Le Fèvre, F. R. S., πὸν ἀνέπτυξε τὴ μέθοδο γιὰ μελέτες στὴν κατάσταση διαλύματος.

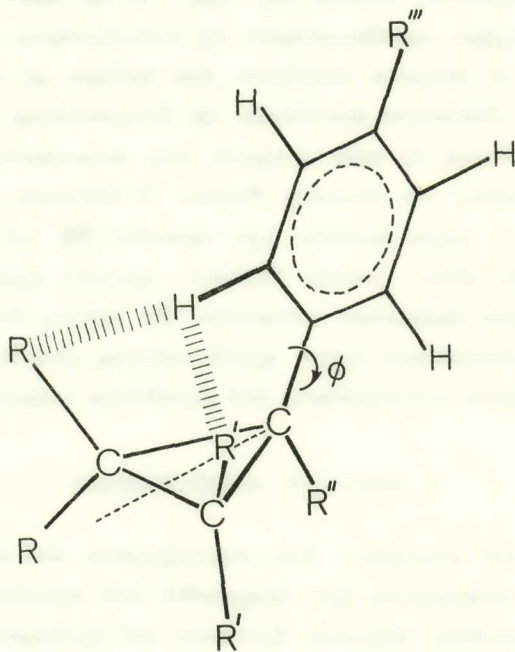
Ἡ διαδικασία πὸν συνήθως ἐφαρμόζεται περιλαμβάνει μέτρηση τῆς μοριακῆς σταθερᾶς Kerr τῆς ὑπὸ μελέτη οὐσίας σὲ διάλυμα, δηλαδὴ τῆς $\infty(mK_s)$, καὶ ἀκολούθως σύγκριση με θεωρητικὲς τιμὲς mK γιὰ δυνατὲς στερεοδομὲς.

Οἱ τελευταῖες ὑπολογίζονται με τὴν προσθετικότητα τῶν πολωσιμότητων καὶ πολικοτήτων τῶν ὀμάδων. Αὐτὲς μετατρέπονται ὡς πρὸς ἄξονες ὀριζόμενους στὸ μόριο, τοὺς X, Y, Z γιὰ νά ὀρισθεῖ ὁ μοριακὸς τανυστὴς πολωσιμότητας καὶ τὸ ἄνυσμα τῆς διπολικῆς ροπῆς γιὰ τὴν ὀρισμένη γεωμετρική μορφή. Ἀπὸ τὰ στοιχεῖα μητρῶν τῶν πολωσιμότητων καὶ πολικοτήτων μπορεῖ νά ὑπολογισθεῖ,

μὲ τὴ χρήση μιᾶς πὺδ γενικῆς μορφῆς τῆς ἐξίσωσης (3), ἢ θεωρητικὴ μοριακὴ σταθερὰ Kerr γιὰ τὸ συγκεκριμένο στερεομοντέλο τοῦ μορίου. Ἡ προσέγγιση ἀπεικονίζεται μὲ ἀναφορὰ στὰ ἀκόλουθα παραδείγματα.

6. 1. Ὑποκατεστημένα συστήματα τριμελῶν δακτυλίων.

Αὐτὸ τὸ θέμα ἄρχισε ἀπὸ τὸν Συγγραφέα σὲ συνδυασμὸ μὲ τὸν Καθηγητὴ Dr. W. Lüttke τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Göttingen στὴ Γερμανία. Περιελάμβανε



Σχ. 3. Ἡ διχοτομημένη δομὴ ($\varphi = 0^\circ$) γιὰ τὸ φαινυλοκυκλοπροπάνιο.

συστηματικὴ μελέτῃ ὑποκατεστημένων ἐνώσεων δακτυλίου κυκλοπροπανίου, ὀξιρανίου καὶ ἀζιριδίνης γιὰ τὸν προσδιορισμὸ τῶν προτιμωμένων διαμορφώσεων στὴν κατάσταση διαλύματος, πρὸς εὔρεση δυνατῶν συζυγιακῶν ἀλληλεπιδράσεων μεταξὺ τοῦ τριμελοῦς δακτυλίου καὶ γειτονικῶν συστημάτων π-ἠλεκτρονίων, καὶ πρὸς ἐκτίμηση τοῦ κύρους τῶν σύγχρονων θεωριῶν δεσμῶν σὲ τέτοια συστήματα δακτυλίων.

Τὸ φαινυλοκυκλοπροπάνιο, γιὰ παράδειγμα, εἶναι γνωστὸ ὅτι ἔχει διχοτομημένη δομὴ (πὺδ ὀρίζεται ἀπὸ τὴν $\varphi = 0^\circ$), στὴν ὁποία τὰ ἐπίπεδα τοῦ φαινυλικοῦ καὶ κυκλοπροπυλικοῦ δακτυλίου εἶναι ὀρθογωνικά (Σχ. 3). Σύμφωνα

μέ το μοντέλο του κεκαμμένου δεσμού για το κυκλοπροπάνιο, συζυγία δια - δακτυλική θα ήταν μέγιστη, για τη γεωμετρία αυτή [22]. Η υπολογιζόμενη μοριακή σταθερά Kerr για το διαμορφωμένες συμφωνεί με την προερχόμενη από το πείραμα [23].

Πολύ λίγα ήταν γνωστά για τις επιδράσεις της υποκατάστασης στο φαινυλοκυκλοπροπάνιο. Μελετήθηκαν ενώσεις με διάφορους υποκαταστάτες, R , R^I , R^{II} , R^{III} . Τα αποτελέσματα για επτά από αυτές συνοψίζονται στο Σχ. 4. Οι υπολογισθείσες συναρτήσεις που αναφέρονται εδώ ως ${}_mK$ (ύπολ.) / ${}_mK$ (παρατ.), παρίστανται γραφικά συναρτήσει της γωνίας περιστροφής φ . Τα δεδομένα δίδονται στις παραπομπές [23] και [24].

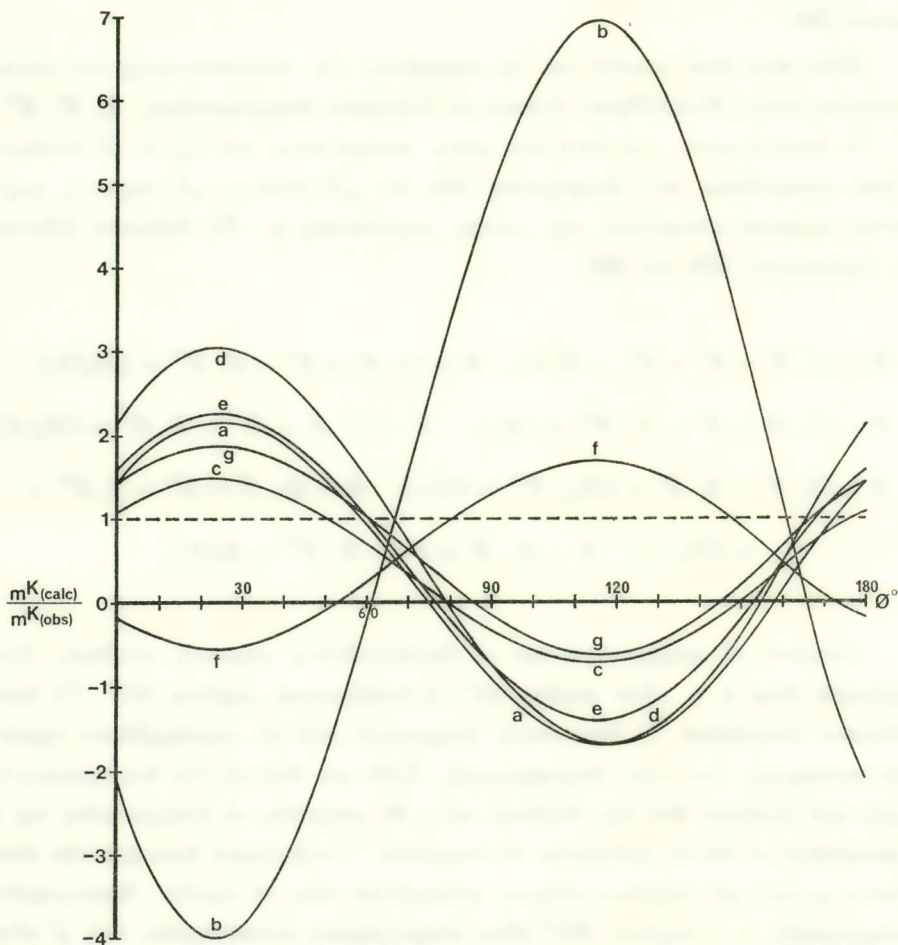
$$R = Cl, R^I = R^{II} = R^{III} = H(a); \quad R = Cl, R^I = R^{II} = H, R^{III} = CH_3(b);$$

$$R = Cl, R^I = R^{II} = H, R^{III} = Cl(c); \quad R = Cl, R^I = R^{III} = H, R^{II} = CH_3(d);$$

$$R = Cl, R^I = H, R^{II} = CH_3, R^{III} = Cl(e); \quad R = Br, R^I = R^{II} = H, R^{III} = CH_3(f); \quad R = Br, R^I = R^{II} = H, R^{III} = Br(\delta).$$

Συνολικά οι πειραματικές και οι υπολογισθείσες μοριακές σταθερές Kerr συμφωνούν όταν η φ είναι περίπου 60° , ή εναλλακτικά περίπου 165° . Τα αποτελέσματα αποκλείουν τη δυνατότητα ισορροπιών που να περιλαμβάνουν σημαντικές συνεισφορές από άλλα διαμορφωμένη. Κάθε μία από τις δύο διαμορφωμένες μορφές που βγαίνουν από την ανάλυση αυτή, θα μπορούσε να υπάρχει μόνη της ή θα μπορούσαν οι δύο να βρίσκονται σε ισορροπία. Υπολογισμοί διαπυρηνικών αποστάσεων μεταξύ μη ενωμένων ατόμων φανερώνουν πως το σχεδόν - διχοτομημένο διαμορφωμένες $\varphi =$ περίπου 165° είναι στερεοχημικά συνωπισμένο, και, μ' αυτή τη βάση, ή μορφή $\varphi =$ περίπου 60° θα εννοείται περισσότερο. Το μοντέλο κεκαμμένου δεσμού για το κυκλοπροπάνιο δείχνει ότι ο βαθμός αυτός αποκλίσεως από τη διχοτομημένη γεωμετρία επιτρέπει μειωμένη, αλλά σημαντική δια - δακτυλική συζυγία.

Παρόμοια μελέτη έχει γίνει πρόσφατα για μια σειρά αρυλοξιρανίων [25]. Βρέθηκε ότι το φαινυλοξιράνιο υπάρχει σε διάλυμα κυρίως σαν μορφή σχεδόν - διχοτομημένη με την φαινυλομάδα στραμμένη περίπου 18° ως προς το δξυγόνο. Σ' αντίθεση με το φαινυλοκυκλοπροπάνιο και το φαινυλοξιράνιο, η προτιμωμένη



Σχ. 4. Αναπαράσταση υπολογισθεισών συναρτήσεων $mK(\varphi)$ για υποκατεστημένα φαινολοκυκλοπροπάνια.

διαμόρφωση τῆς διαλυμένης N -φαινυλοαζιριδίνης ἔχει δειχθεῖ ὅτι εἶναι αὐτὴ ποὺ ἔχει τὸν δακτύλιο τοῦ φαινυλίου περιστραμμένο κατὰ 90° ἀπὸ τὸ διχοτομημένο μοντέλο [26]. Αὐτὸ τὸ διαμορφομερὲς σταθεροποιεῖται μὲ ἔκτοπισμὸ (ἀπεντοπισμοῦ) τοῦ μονήρους ζεύγους ἠλεκτρονίων τοῦ N (ἀζώτου) μέσα στὸ ἀρωματικὸ σύστημα. Ἄλλα παραδείγματα δίδονται στὶς παραπομπές [27] καὶ [28].

6. 2. Διαμορφομερεῖς Ἴσορροπίες.

Γιὰ μόρια ποὺ ὑπάρχουν σὲ διάλυμα ὡς μίγματα ἰσορροπίας δύο ἢ περισσοτέρων γεωμετρικῶς γνωστῶν διαμορφομερῶν ἰσομερῶν, μποροῦν νὰ ἐφαρμοσθοῦν οἱ ἀκόλουθες σχέσεις :

$$\infty ({}_mK_s) = \sum_{i=1}^n N_i ({}_mK_i) \quad (5)$$

$$\mu_{\text{exp}}^2 = \sum_{i=1}^n N_i \mu_i^2 \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^n N_i = 1 \quad (7)$$

ὅπου N_i εἶναι τὸ μοριακὸ κλάσμα τοῦ i -οστοῦ διαμορφομεροῦς ${}_mK_i$ καὶ μ_i εἶναι, ἀντίστοιχα, ἡ ὑπολογισθεῖσα μοριακὴ σταθερὰ Kerr καὶ ἡ διπολικὴ ροπή γιὰ τὸ διαμορφομερὲς αὐτό.

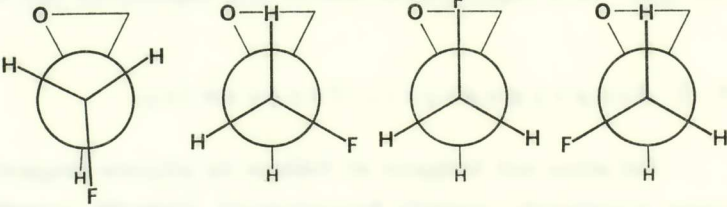
Αὐτὴ ἡ μέθοδος ἔχει χρησιμοποιηθεῖ στὸ 2-φθορομεθυλοξιδάνιο [29]. Ἐνα μοντέλο ἀναφορᾶς, γιὰ τὸ ὁποῖο $\varphi = 0^\circ$, ἔχει *trans*-διευθέτηση τῶν ομάδων *C-F* καὶ ὀξειανίου.

Διαμορφομερεῖς ἰσορροπίες συμβαίνουν σὲ διάλυμα μεταξὺ τριῶν διαβαθμισμένων, χαμηλῆς ἐνεργείας μορφῶν ποὺ ἀντιπροσωπεύονται ἀπὸ τιμὲς φ 60° , 180° καὶ 300° . Οἱ ὑπολογισθεῖσες διπολικὲς ροπὲς καὶ μοριακὲς σταθερὲς Kerr φαίνονται στὸ Σχ. 5. Τὰ πειραματικὰ δεδομένα εἶναι :

$$10^{27} \infty ({}_mK_s) / m^5 V^{-2} \text{ mol}^{-1} = -17.4 \quad \text{καὶ} \quad 10^{30} \mu / \text{Cm} = 8.41.$$

Ἀντικατάσταση στὶς ἐξισώσεις (5) - (7) δείχνει ὅτι τὸ 2-φθορομεθυλοξιδάνιο σὲ ἀραιὸ διάλυμα κυκλοξανίου στοὺς 298 K ἔχει τὴν ἀκόλουθη ἑκατοστιαία κατα-

νομή διαμορφωμερών : 28 (60°), 32 (180°), 40 (300°). Από αυτά τα δεδομένα μπορούν να υπολογισθούν διαφορές εσωτερικής ενέργειας ανάμεσα στα διαμορφωμερή. Είναι δυνατό να επεκταθεί αυτή η διαδικασία ώστε να περιλάβει δεδομένα



ϕ /Degrees	0	60	180	300
$10^{30} \mu/\text{Cm}$	6.07	0.80	9.67	10.1
$10^{27} \text{m}^2\text{K}/\text{m}^5\text{V}^{-2}\text{mol}^{-1}$	-58.7	1.4	104	-128

Σχ. 5. Υπολογισθείσες διπολικές ροπές και μοριακές σταθερές Kerr για διαμορφώσεις του 2-φθορομεθυλοξικιανίου.

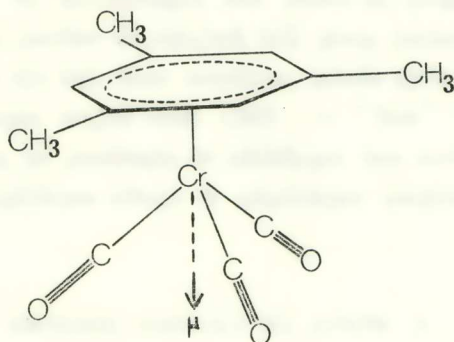
από μελέτες σκεδασμού του φωτός που δίνουν άλλη μία παράμετρο εξαρτώμενη από τη διαμόρφωση [3].

7. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η μοριακή σταθερά Kerr μπορεί να επηρεασθεί από τις αλληλεπιδράσεις διαλυμένου σώματος - διαλυμένου σώματος ή διαλυμένου σώματος - διαλύτου. Οι πρώτες συνήθως (όχι όμως πάντα) περιορίζονται με μέτρηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις και άκολούθως προέκταση σε άπειρη αραίωση. Για ξεννες δομής, μοριακές σταθερές Kerr διαλυμένης ουσίας $\infty (\text{m}K_s)$ προσδιορίζονται σε μη-διπολικούς, $\alpha \delta \rho \alpha \nu \epsilon \iota \varsigma$, και σχεδόν-όπτικως ισότροπους διαλύτες, π. χ. κυκλοεξάνιο.

Η χρήση αρωματικών διαλυτών όπως του βενζολίου ή του εξαφθοροβενζολίου οδηγεί σε φαινομενικές μοριακές σταθερές Kerr για τη διαλυμένη ουσία, οι οποίες συνήθως διαφέρουν πολύ από εκείνες που προσδιορίζονται σε άθωο υς διαλύτες. Αυτό συμβαίνει λόγω μεταβατικών στερεο-ειδικών αλληλεπιδράσεων διαλυμένης ουσίας - διαλύτου και λόγω μη-τυχαίας κατανομής των ανισοτροπικών

μορίων διαλύτου γύρω από τη διαλυμένη ουσία. Μεταβολές από την πραγματική ∞ (mK_s) της διαλυμένης ουσίας, επερχόμενες μ' αυτό τον τρόπο, εάν χρησιμοποιηθούν μαζί με μετατοπίσεις στο NMR επερχόμενες από αρωματικούς διαλύτες, παρέχουν μία δυναμική μέθοδο εξερεννήσεως της γεωμετρίας της επιδιαλυτώσεως βλ. παραπομπή [30] και [31]. Μία άκρως περίπλοκη συμβαίνει με το χλωρίδιο του *N, N, N', N'*-τετραμεθυλο-αιθυλενο-διαμινο-ψευδαργύρου (II) για το οποίο η φαινομενική $10^{27} \infty (mK_s) / m^5 V^{-2} mol^{-1}$ είναι -7 (σε δ δ ρ α ν η διαλύτη), -2450 (σε βενζόλιο) και $+5560$ (σε εξαφθοροβενζόλιο). Άλλο παρά-



Διαλύτης	$10^{30} \mu / Cm^*$ (static)	$10^{30} \mu / Cm^+$ (loss)	$10^{27} (mK) / m^5 V^{-2} mol^{-1}$	t/ps
Κυκλοεξάνιο	18.2	18.2	1310	34.5
Διοξάνιο	19.9	19.4	1440	57.2
Βενζόλιο	19.0	19.2	520	33.0

Σχ. 6. Μετρηθείσες διπολικές ροπές, μοριακές σταθερές Kerr και διηλεκτρικοί χρόνοι επαναφορᾶς του τρικαρβονυλο-μεσιτυλενοχρωμίου.

δειγμα προερχόμενο από τρέχουσα μελέτη συμπλόκων ἀρενίων [32], φαίνεται στο Σχ. 6. Τα δεδομένα εξηγούνται συναρτήσεως των προτιμωμένων από επιδιαλυτοποιούντα μόρια διοξάνης ή βενζολίου προσεγγίσεων στο π-σύστημα του ἀρενίου απ' όπου έχει λιγοστέψει το π-νέφος.

* Από «στατικές» (μικρής συχνότητας) μετρήσεις διαπερατότητας.

+ Από μετρήσεις μικροκυματικής διηλεκτρικής απώλειας.

Στη διαλυμένη ουσία γίνονται μετατοπίσεις ηλεκτρονικού φορτίου προς το $Cr(CO)_3$ πού προέρχονται από τέτοιες αλληλεπιδράσεις και αδιάκνουν τή μοριακή ροπή (σχετικά με τήν έντος τοῦ κυκλοεξανίου) και ὀδηγοῦν στίς παρατηρούμενες ἐλαττώσεις στίς συχρότητες τάσεως τοῦ καρβονυλίου στό ὑπέροτρο.

Οἱ διηλεκτρικοὶ χρόνοι ἀποκαταστάσεως γι' αὐτὲς τίς ἐνώσεις, σ' ἀντίθεση με ἄλλων διαλυμάτων ἐμφανίζονται ἀνεπηρέαστοι ἀπὸ τίς αλληλεπιδράσεις αὐτές. Ἡ μεγάλη τιμὴ τοῦ τ στή διοξάνη ὀφείλεται σὲ ἀγαπηόμενες διαφορὲς ἰξώδους. Ἡ μοριακὴ σταθερὰ Kerr δὲν ἐπηρεάζεται πολὺ ἀπὸ αλληλεπιδράσεις τῆς διαλυμένης οὐσίας με τὰ σχεδὸν - ὀπτικά ἰσότροπα μόρια διοξανίου ἢ ἐλαφρῶς μεγαλύτερη τιμὴ σὲ σύγκριση με ἐκείνη πού παρατηρεῖται σὲ κυκλοεξάνιο συμφωνεῖ με τήν ἀξημένη διπολικὴ ροπή. Στὸ βενζόλιο, ἐν τούτοις, ἡ φαινομενικὴ μοριακὴ σταθερὰ Kerr διαλυμένης οὐσίας μειώνεται πολὺ ἀπὸ τήν τιμὴ της σὲ κυκλοεξάνιο ($10^{27} \Delta_m K / m^5 V^{-2} mol^{-1} = -790$). Αὐτὸ δείχνει σαφῶς ὅτι ἐντὸς τοῦ συμπλέγματος τοῦ διαλύτου πού περιβάλλει τὸ σύμπλοκο, τὰ μόρια βενζολίου στατιστικὰ ἐννοοῦν διευθετήσεις παράλληλες ἢ σχεδὸν παράλληλες πρὸς τὸν δακτύλιο τοῦ ἀρενίου.

8. ΜΟΡΙΑ ΣΕ ΥΛΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Καινούργια ἐξέλιξη στὸ ἐρευνητικὸ μας πρόγραμμα εἶναι ἡ μέτρηση και συσχετισμὸς τῶν σταθερῶν Kerr διαλυμένων οὐσιῶν σὲ ἀγώγιμα μέσα. Τεχνικὲς διὰ παλμοῦ - δυναμικοῦ χρησιμοποιοῦνται γι' αὐτὸ τὸ σκοπὸ. Οἱ πειραματικὲς μέθοδοι ἔχουν περιγραφεῖ στίς παραπομπές [33] - [35]. Ἡ σταθερὰ Kerr τοῦ καθαροῦ νεροῦ ἔχει προσδιορισθεῖ ὡς $10^{14} B / V^{-2} m = 2.96$ στοὺς 293 K και 632.8 nm [36]. Ἀκολουθώντας αὐτὸ, ἔχουν γίνε μετρήσεις B γιὰ τριάντα μοριακὲς οὐσίες σὲ ὕδατικὸ διάλυμα στὰ ἐργαστήριά μας, χρησιμοποιώντας τετραγωνικοὺς παλμοὺς δυναμικοῦ διάρκειας $1,5 \mu \text{ sec}$. Ἡ μέγιστη δυσκολία εἶναι ἡ ἀδυναμία τῶν ὑπαρχουσῶν θεωριῶν νὰ ἐξηγήσουν τὰ μετρηθέντα ἀποτελέσματα συναρτήσῃ μοριακῶν πολωσιμότητων. Τὸ μοντέλο Lorentz τοῦ ἐσωτερικοῦ πεδίου πού ἔχει ἀποδειχθεῖ ἱκανοποιητικὸ γιὰ μὴ - διπολικοὺς διαλύτες ὀπτικῶς ἰσότροπους, δὲν μπορεῖ νὰ ἐφαρμοσθεῖ γιὰ τὸ νερό. Ἡ θεωρία τοῦ Onsager τῆς σφαιρικῆς κοιλότητος βυθισμένης σὲ διηλεκτρικὸ συνεχὲς ἔχει χρησιμοποιηθεῖ γιὰ τὴ λήψη σταθερῶν Kerr, διαλυμένων οὐσιῶν και διπολικῶν ροπῶν ἀπὸ μετρηθέντα δεδομένα σὲ νερό [35]. Ἐχει ἐπίσης δοκιμασθεῖ παραλλαγή αὐτῆς τῆς θεωρίας πού ἔγινε ἀπὸ τοὺς Block και Walker (πού ὑπέθεσαν μὴ - ὁμοιογενὴ σχετικὴ διαπερατότητα κοντὰ στὰ σύνορα τῆς κοιλότητος). Ἀποτελέσματα γιὰ ἀμίδια και

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 2.

Ἄνισοτροπίες μοριακῆς πολωσιμότητας.

$$10^{40} [b_{xx} - (b_{yy} + b_{zz}) / 2] / \text{Cm}^2 \text{V}^{-1}$$

Διαλυμένη οὐσία	Διοξάνη Lorentz	Ν ε ρ ὶ	
		Onsager	Τροποποιημένη Onsager
Φορμαμίδιο	2.0	2.2	1.3
Διμεθυλοφορμαμίδιο	2.4	2.8	1.4
Ἄκεταμίδιο	1.7	2.0	1.1
Μεθυλακεταμίδιο	1.4	1.7	0.9
Διμεθυλακεταμίδιο	2.0	2.5	1.3
Διαιθυλακεταμίδιο	2.1	2.7	0.8
Θειοακεταμίδιο	4.7	4.0	2.2
Θειουρία	3.2	2.2	1.3
Μεθυλοθειουρία	3.6	2.5*	1.4*
Διμεθυλοθειουρία	3.5	2.7*	1.4*
Τετραμεθυλοθειουρία	4.1	3.0*	1.6*
Διαιθυλοθειουρία	3.2	2.7*	1.4*

* Ἀπὸ τὴν Honours B. Sc. Thesis τοῦ K. Dowling, Πανεπιστήμιο Σέδνεϋ, 1980, οἱ τιμὲς θεωροῦνται σὰν προσωρινές.

θαιοαμίδια στους 298 K συνοψίζονται στον Πίνακα 2 [35], [37]. Με διπολικά διαλυμένα σώματα ή μοριακή ανισοτροπία πολωσιμότητας $b_{xx} - (b_{yy} + b_{zz}) / 2$ λαμβάνεται κατ' εὐθείαν ἀπὸ τὴ μοριακὴ σταθερὰ Kerr καὶ τὴ διπολικὴ ροπὴ (νοουμένον ὅτι ἔχει χρησιμοποιηθεῖ τὸ ἴδιο θεωρητικὸ μοντέλο στὸν ὑπολογισμὸ καὶ τῆς ${}_mK_s$ καὶ τῆς μ ἀπὸ πειραματικὰ δεδομένα). Ἡ διεύθυνση X εἶναι ὁ μόνιμος διπολικὸς ἄξονας.

Σύγκριση τῶν ἀνισοτροπιῶν κατὰ Onsager διαλυμένων οὐσιῶν σὲ νερὸ μὲ τὶς τιμὲς ἀναφορᾶς ἀπὸ διοξάνιο δείχνει μεγάλη προσέγγιση παρ' ὅλες τὶς μεγάλες διαφορὲς ποῦ θὰ προέρχονταν ἀπὸ τὶς συσχετίσεις διαλυμένης οὐσίας - νεροῦ. Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἐνθαρρύνουν τὴν περαιτέρω ἔρευνα δυαδικῶν συστημάτων ποῦ περιλαμβάνουν νερὸ καὶ ἄλλα διπολικά, σχεδὸν ἰσότροπα μοριακὰ διαλυτικά.

9. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Ὁ Flory καὶ οἱ συνεργάτες του [5] ἐφάρμοσαν τὴν τεχνικὴ τῆς ἠλεκτρικῆς διπλοθλαστικότητος καὶ ἀποπολωμένης σκέδασης Rayleigh στὴν μελέτη ὀλιγομερῶν σωματιδίων σὲ μὴ - διπολικὸς διαλύτες. Ἡ προσέγγιση ἔχει πῶς πρόσφατα ἐπεκταθεῖ σὲ μία ποικιλία πολυμερῶν. Ἡ ἐρμηγεία τῶν πειραματικῶν δεδομένων ἀπαιτεῖ τὴ γνώση τοῦ ταυσιῆ πολωσιμότητος καὶ τοῦ ἀνύσματος τῆς διπολικῆς ροπῆς τῆς μονομεροῦς μονάδας. Ἀπὸ αὐτὰ μποροῦν νὰ ὑπολογισθοῦν, χρησιμοποιώντας τὸ σθενοοπτικὸ σχῆμα (valence-optical), τιμὲς τῆς μοριακῆς σταθερᾶς Kerr, καὶ τῆς ὀπτικῆς ἀνισοτροπίας γιὰ γεωμετρικὲς μορφὲς τοῦ μορίου τοῦ πολυμεροῦς. Ἡ θεωρία τῆς περιστρεφόμενης ἰσομεροῦς κατάστασης³⁸ τοῦ Flory ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸ μιᾶς χωροδιατακτικῆς μέσης τιμῆς, ἀπὸ τὴν ἄθροιση τῶν συνεισφορῶν τοῦ καθενὸς διαμορφομεροῦς, χρησιμοποιώντας ἕνα στατιστικὸ «ζύγισμα» βασισμένο σὲ ἐνέργειες διαμορφώσεων. Ἐχει δειχθεῖ ὅτι ἡ μοριακὴ σταθερὰ Kerr μπορεῖ νὰ ἐπηρεασθεῖ ἀπὸ μεταβολὲς διαμορφώσεων σὲ τέτοια συστήματα καὶ ὅτι ὁ διαμορφομεροῦς μέσος ὅρος $\langle {}_mK \rangle$ εἶναι πολὺ εὐαίσθητος σὲ μικρὲς μεταβολὲς στὴν ἐνέργεια τῶν διαμορφώσεων. Αὐτὸ συνιστᾶ μία νέα καὶ δυναμικὴ μέθοδο μελέτης τῶν διαμορφώσεων καὶ τῆς ἐνεργητικῆς τῶν πολυμερῶν σὲ διάλυμα.

Ἡ ἠλεκτρικὴ διπλοθλαστικότης ἔχει ἐπίσης ἐκτεταμένα χρησιμοποιηθεῖ τὰ τελευταῖα χρόνια γιὰ στερεοδομικὲς μελέτες μακρομορίων μὲ βιολογικὴ σημασία [6], [7]. Αὐτὰ μελετῶνται σὲ ὕδατικά μέσα συχνὰ μὲ οὐσιαστικὲς συγκεντρώσεις ἰόντων. Ὁ τετραγωνικὸς παλμὸς δυναμικοῦ χρησιμοποιεῖται γιὰ νὰ προσανατολίσει τὰ μακρομόρια. Ἡ διάσκεια τοῦ παλμοῦ (συνήθως τῆς τάξεως τῶν

χιλιοστῶν τοῦ δευτερολέπτου) ρυθμίζεται ἔτσι ὥστε νὰ κατορθωθεῖ τὸ μέγιστο τοῦ προσανατολισμοῦ ἀλλὰ δὲν πρέπει νὰ εἶναι αὐτὴ ἀπαραίτητα μεγάλη, ἔτσι ὥστε νὰ ἐλαχιστοποιηθοῦν ἡ ἠλεκτρόλυση, ἡ θέρμανση καὶ ἡ ἀποικοδόμηση. Σὲ ὑψηλές ἐντάσεις πεδίου λαμβάνει χώραν ἓνα φαινόμενο κορεσμοῦ μ' αὐτὲς τὶς ἐνώσεις, δηλαδή μιὰ ὀριακὴ τιμὴ τῆς διπλοθλαστικότητος Δn μὲ αὐξηση τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου. Αὐτὴ ἢ ποσότητα σχετίζεται μὲ τὴ φαινομενικὴ ἀνισοτροπία τοῦ διαλυμένου συστατικοῦ. "Όταν ὁ παλμὸς δυναμικοῦ τελειώσει, παρατηρεῖται μία πτώση τῆς διπλοθλαστικότητος ἐν ὅσω τὰ μακρομόρια ἐπιστρέφουν στὴν ἀταξία. Οἱ καμπύλες ἀποσβέσεως τῆς διπλοθλαστικότητος καταγράφονται καὶ ἀναλύονται. Μία λεπτομερὴς ἀναφορὰ τῆς δυναμικῆς τεχνικῆς τῆς διπλοθλαστικότητος ὅπως ἐφαρμόζεται σὲ μιὰ ποικιλία βιολογικῶν μακρομορίων ἔχει δοθεῖ ἀπὸ τοὺς Fredericq καὶ Houssier [6]. Ἡ ἐρμηγεία δὲν γίνεται συνήθως συναρτησίσει καθορισμένων μορφῶν διαμορφώσεων ἀλλὰ ἡ μέθοδος εἶναι μεγάλης ἀξίας στὴν ἐξέταση μεταβολῶν τῶν σχημάτων καὶ τῶν διαστάσεων τῶν βιοπολυμερῶν σὲ διάλυμα, μεταβάλλοντας τὴν θερμοκρασίαν, τὸ pH, τὴ συγκέντρωση καὶ τὴν ἰοντικὴν ἰσχύ.

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τὸ ἠλεκτρο - οπτικὸ φαινόμενο Kerr εἶναι ἡ βάση μιᾶς δυναμικῆς μεθόδου στερεοδομικῆς ἀναλύσεως μορίων στὴν κατάσταση διαλύματος. Αὐτὸ εἶναι συνέπεια τῆς μεγάλης του ἐδαισθησίας στὴ μεταβολὴ τῆς γεωμετρίας καὶ τῆς κατανομῆς φορτίου μέσα σ' ἓνα μόριο, καὶ στὶς διαταραχὰς ποὺ προέρχονται ἀπὸ ἠλεκτρονικὰς ἀλληλεπιδράσεις, τὴν εἰσαγωγὴ ὑποκαταστατῶν, ἢ μεταβολῶν στὰ διηλεκτρικὰ ἢ ὀπτικὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ μοριακοῦ περιβάλλοντος. Ἡ τεχνικὴ ἐφαρμόζεται μὲ μεγαλύτερα πλεονεκτήματα σὲ συνδυασμὸ μὲ συγγενῆ ἠλεκτρο - οπτικὰ καὶ διηλεκτρικὰ φαινόμενα. Τελευταῖες ἐφαρμογὰς περιλαμβάνουν τὴ μελέτη συστημάτων πολυμερῶν καὶ βιοπολυμερῶν.

Εὐχαριστίες: Ὁ συγγραφέας εὐχαριστεῖ τὴν Δρ. Ἀθηνᾶ Πέτρου γιὰ τὴ μετάφραση καὶ ἐπιμέλεια καὶ τὴν Καθ. κ. Εἰρήνη Δηλάση γιὰ τὴ συνεργασία της στὴ μετάφραση τοῦ κειμένου ἀπὸ τὴν Ἀγγλικὴν στὴν Ἑλληνικὴν.

S U M M A R Y

The electro-optic and dielectric behaviour of substances can often be interpreted in terms of the structural and electronic characteristics of molecules. Examples of such correlations are described in this paper. Particular emphasis is given to electric field induced birefringence (the electro-optical Kerr effect), a property which is highly sensitive to variation of molecular geometry. It is the basis of a potent method of stereostructural analysis of molecules. In addition the Kerr effect is acutely responsive to changes in electron distribution and electron mobility within molecules which may result from inter-segment conjugation, insertion of substituent groups or changes in the dielectric or optical properties of the molecular environment.

An outline is presented of the experimental determination of the Kerr effect and of the utilisation of this method, together with molar refractivity, depolarised Rayleigh scattering, electric dipole moments, microwave dielectric loss and Raman band intensity measurements, to specify molecular and segment polarisability tensors and dipole moment vectors. In deriving segment parameters, judicious use is made of the «valence-optical» concept. The data so obtained from model compounds are used to compute the anisotropic polarisabilities, dipole moments and electric birefringences (expressed as molar Kerr constants) for possible geometric forms of molecules under investigation.

The procedure adopted for molecular conformational analysis is illustrated by, *inter alia*, studies of a variety of substituted cyclopropanes, oxirans and aziridines examined in the solution state. The preferred solute conformations have been deduced and the results explained in terms of competitive steric and conjugative interactions. Such analysis requires an «innocent» solvent, *i. e.* one whose molecules are non-dipolar and near optically isotropic. It is suggested that the solvent tends to diminish inter-segment perturbations within the solute molecule.

Apart from stereostructural investigations, attention is drawn to a systematic study of substituted benzenes for which it has been shown that polarisability enhancement occurs in the direction of maximum electromeric shift. This observation has been used to provide direct evidence for conjugative electron shifts in toluene, *t*-butylbenzene and benzotrichloride.

Electric birefringence, in conjunction with dielectric and spectral data, can provide information on solute-solvent interactions and the geometry of solva-

tion. The metal complexes (n^6 -mesitylene) tricarbonylchromium (0) and dichloro- N, N, N', N' -tetramethylethylenediaminezinc (II) chloride, examined in a variety of non-dipolar solvents, are cited as examples. The apparent solute molar Kerr constant can sensitively be affected through «organisation» of anisotropic solvent molecules within the cluster encompassing the complex.

Recent studies of the Kerr effect of molecular solutes in water are described. Pulsed orienting electric fields of microsecond duration have been used and effective solute molecular polarisability anisotropies derived from the experimental data using Onsager-type interpretations. Comparisons with solute anisotropies from dioxan solution are presented for a series of amides and thioamides

Reference is made also to the utilisation of static field and of dynamic electric birefringence methods in the investigation of structure and behaviour of polymer and biopolymer species in solution.

BΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre, in «Techniques of Chemistry» ed. A. Weissberger, Wiley - Interscience, New York, 1972, vol. I, part IIIC, p. 399.
2. R. J. W. Le Fèvre, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1965, 3, 1.
3. A. N. Vereshchagin - S. G. Vulfson and B. A. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1974, 1026.
4. M. J. Aroney, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 1977, 16, 663.
5. R. T. Ingwall - E. A. Czurylo and P. J. Flory, *Biopolymers*, 1973, 12, 1137.
6. E. Fredericq and C. Houssier, «Electric Dichroism and Electric Birefringence», Clarendon Press, Oxford, 1973.
7. «Molecular Electro - Optics : Electro - Optic Properties of Macromolecules and Colloids in Solution», NATO Advanced Study Institute Series, Series B: Physics, Volume 64, ed. S. Krause, Plenum Press, New York, 1981.
8. C. G. Le Fèvre and R. J. W. Le Fèvre, *Rev. Pure Appl. Chem. Australia*, 1955, 5, 261.
9. P. Langevin, *Radium (Paris)*, 1910, 7, 249.
10. M. Born, *Ann. Phys. (Paris)*, 1918, 55, 177.
11. C. P. Smyth, «Dielectric Behaviour and Structure», McGraw - Hill, New York, 1955.
12. A. D. Buckingham and J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc.*, 1955, A 68, 905.
13. B. J. Orr, in «Proceedings of the Conference on Non - Linear Behaviour of Molecules, Atoms and Ions in Electric, Magnetic and Electromagnetic Fields», Elsevier, Amsterdam, 1979.

14. R. J. W. Le Fèvre and B. Purnachandra Rao, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3644.
 15. ———, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1465.
 16. M. J. Aroney - K. E. Calderbank - R. J. W. Le Fèvre and R. K. Pierens, *J. Chem. Soc. B.*, 1969, 159.
 17. ———, *J. Chem. Soc. B.*, 1970, 1120.
 18. R. S. Armstrong - M. J. Aroney - B. S. Higgs and K. R. Skamp, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, 77, 55.
 19. R. S. Armstrong - M. J. Aroney and K. R. Skamp, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982, 78, 1641.
 20. A. D. Buckingham and H. Sutter, *J. Chem. Phys.*, 1976, 64, 364.
 21. H. A. Stuart, «*Molekülstruktur*», Springer, Berlin, 1967.
 22. W. A. Bennett, *J. Chem. Educ.*, 1967, 44, 17.
 23. M. J. Aroney - K. E. Calderbank and H. J. Stootman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 2060.
 24. R. S. Armstrong - M. J. Aroney - A. Hector - P. Hopkins - R. J. W. Le Fèvre and W. Lüttke, *J. Chem. Soc. B.*, 1971, 1499.
 25. M. J. Aroney - K. E. Calderbank and H. J. Stootman, unpublished results.
 26. R. S. Armstrong - M. J. Aroney - R. J. W. Le Fèvre - W. Lüttke and H. J. Stootman, *J. Chem. Soc. B.*, 1971, 2104.
 27. M. J. Aroney - K. E. Calderbank and H. J. Stootman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1973, 1365.
 28. ———, *Austral. J. Chem.*, 1974, 27, 1563.
 29. ———, *Austral. J. Chem.*, 1978, 31, 2303.
 30. R. S. Armstrong - M. J. Aroney - R. K. Duffin - H. J. Stootman and R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 1272.
 31. ———, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 1362.
 32. M. J. Aroney et. al., unpublished results.
 33. M. A. Cusiter - R. J. W. Le Fèvre - D. Millar and R. K. Pierens, *Austral. J. Chem.*, 1977, 30, 503.
 34. M. S. Beevers and G. Khanarian, *Austral. J. Chem.*, 1979, 32, 263.
 35. S. Filipczuk and G. Khanarian, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, 77, 477.
 36. M. J. Aroney - M. R. Battaglia - R. Ferfoggia - D. Millar and R. K. Pierens, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1976, 72, 724.
 37. M. J. Aroney - K. Dowling and R. K. Pierens, unpublished results.
 38. P. J. Flory, «*Statistical Mechanics of Chain Molecules*», Wiley, New York, 1969.
-