

251. Induktion von Circulardichroismus in einer optisch inaktiven Verbindung durch zwischenmolekulare Wechselwirkung mit einem optisch aktiven Lösungsmittel

von K. Noack

Abteilung für Physik und physikalische Chemie der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel

(10. X. 69)

Summary. *l*-menthol induces a circular dichroism in the $n-\pi^*$ transition of saturated, optically inactive ketones. Its magnitude is strongly dependent on the total concentration and the menthol-ketone ratio. It increases with increasing excess of menthol and with increasing total concentration of the components. An analysis shows that the reciprocal of the induced CD. ($1/4\epsilon$) is proportional to the reciprocal of the menthol concentration, and from this follows, that probably optically active 1:1 complexes are formed. This complexing is due to hydrogen bonding. It is strongly temperature dependent. Sterical hindrance of the ketone has also a strong influence. It was also possible to induce with *l*-menthol a CD. in aliphatic nitro compounds.

Einleitung. – Die optische Rotationsdispersion (ORD.) und der Circulardichroismus (CD.) werden, wie auch z. B. die UltraviolettabSORPTION, vom verwendeten optisch inaktiven Lösungsmittel beeinflusst. COULOMBEAU & RASSAT haben diesen Lösungsmittelleffekt auf den CD. von optisch aktiven KETONEN untersucht [1].

Umgekehrt kann auch durch ein optisch aktives Lösungsmittel in einer optisch inaktiven, jedoch geeignet absorbierenden Moleköl ein Circulardichroismus induziert werden [2]. Über den Mechanismus dieser Induktion herrscht aber noch ziemliche Unklarheit. Durch eingehendere Untersuchungen an einem geeigneten System über einen grossen Konzentrationsbereich hofften wir, darüber etwas mehr Klarheit zu erlangen. Das kürzliche Erscheinen zweier weiterer Arbeiten über solchen induzierten CD. [3] [4] veranlasst uns, über unser ähnliches, aber viel umfangreicheres Material zu berichten.

Wir haben von vorneherein auf die Messung der ORD. verzichtet und uns nur auf die Beobachtung des CD. konzentriert, da hierbei Störungen durch die zwar optisch aktive, aber im untersuchten Bereich nicht absorbierende Komponente vermieden werden. Als induzierende Komponente haben wir für die Mehrzahl der Messungen *l*-Menthol verwendet. Als Substanzen, in denen ein CD. induziert werden sollte, boten sich zunächst natürlich Ketone an. Am gründlichsten haben wir daher auch den Effekt an der $n-\pi^*$ Bande von Cyclohexanon untersucht. Die Keton- und *l*-Mentholkonzentration, sowie das *l*-Menthol-Ketonverhältnis wurden über den grösstmöglichen, messtechnisch noch erfassbaren Bereich variiert, um die Abhängigkeit des induzierten CD. von diesen Grössen möglichst quantitativ zu studieren. Neben *l*-Menthol wurden (*–*)-2-Methyl-1-butanol und Weinsäure als optisch aktive Komponenten getestet, und, um den Einfluss von sterischer Hinderung zu studieren, neben Cyclohexanon noch eine ganze Reihe weiterer gesättigter Ketone untersucht. Daneben wurden aber auch verschiedene andere, im Bereich von 220 nm bis 350 nm absorbierende Verbindungen mit mehr oder weniger Erfolg geprüft, so z. B. aromati-

sche und aliphatische Nitroverbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und andere mehr.

Ergebnisse und Diskussion. -- 1) *l-Menthol und Cyclohexanon, gelöst in Cyclohexan.* Dieses System wurde am gründlichsten untersucht unter grosser Variation der Konzentration und des *l*-Menthol-Keton-Verhältnisses: Mentholkonzentration c_M von 3,63 bis 0,01 Mol/l und c_M/c_K von 10 bis 0,2.

Die Messergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt; und zwar ist der beobachtete CD., jeweils bezogen auf die im Unterschuss vorhandene Komponente, gegen die Konzentration der im Überschuss vorhandenen Komponente aufgetragen. D.h. für die c_M/c_K -Verhältnisse von 10, 2 und 1 ist das $\Delta\epsilon$ auf die Ketonkonzentration (c_K), und für 0,5 und 0,2 auf die *l*-Mentholkonzentration bezogen. Messpunkte gleichen Menthol-Keton-Verhältnissen sind durch Kurven verbunden. Bei konstantem Verhältnis c_M/c_K steigt $\Delta\epsilon$ zunächst mit wachsender Konzentration stark an, um sich dann einem Grenzwert zu nähern. Dieser Grenzwert ist am kleinsten beim Menthol-Keton-Verhältnis von 1 und nimmt sowohl bei Menthol- als auch bei Ketonüberschuss zu. Zwischen $c_M/c_K = 10$ und 30 besteht jedoch nur noch ein sehr geringer Unterschied (die Messpunkte für $c_M/c_K = 30$ sind auf dem Diagramm nicht eingetragen). Trägt man $1/\Delta\epsilon$ gegen $1/c$ (c = Konzentration der Überschusskomponente) auf, so erhält man die in Fig. 2 gezeigten Geraden. Diese sind für die c_M/c_K -Verhältnisse 10, 2 und 1 parallel, für $c_M/c_K = 0,5$ und 0,2 sind die Steigungen etwas verschieden. Wegen dieser linearen Abhängigkeit von $1/\Delta\epsilon$ und $1/c$ kann man schreiben:

$$\frac{1}{\Delta\epsilon} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A \cdot c}, \quad (1)$$

wobei c die Konzentration der Überschusskomponente und A und B Konstanten sind. $1/A$ ist der Ordinatenabschnitt, aus dem sich der Grenzwert A für $\Delta\epsilon$ bei unendlich grosser Konzentration c ergibt. Diese so bestimmten Grenzwerte sind auf Fig. 1 mit eingetragen. Sie fügen sich recht gut an die betreffenden Kurven an (reines *l*-Menthol hat die Konzentration $c = 5,7$ Mol/l). B/A ist die Steigung der Geraden. Diese ist, wie im folgenden gezeigt wird, umgekehrt proportional der Gleichgewichtskonstanten der Bildung des optisch aktiven Komplexes. Die aus den Geraden kleinster Fehlerquadrate bestimmten Grenzwerte A und Steigungen B/A , sowie die daraus bestimmten B -Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

Löst man Gl. 1 nach $\Delta\epsilon$ auf:

$$\Delta\epsilon = A \cdot c / (B + c), \quad (1a)$$

Tabelle 1. Grenzwerte und Steigungen der $1/\Delta\epsilon$ gegen $1/c$ -Kurven

c_M/c_K	10	2	1	0,5	0,2
$A \cdot 10^5$	985	667	497	634	747
B/A	51	57	59	43	72
B	0,50	0,39	0,29	0,27	0,54

so sieht man, dass für $c \ll B$ die Konzentration c im Nenner gegenüber B vernachlässigt werden kann, und $\Delta\epsilon$ dann proportional c wird. $\Delta\epsilon$ ist definitionsgemäss gleich $\Delta D/c_U \cdot l$ (c_U ist die Konzentration der im Unterschuss vorhandenen Komponente, ΔD die Differenz der optischen Dichte für links und rechts circular polarisiertes Licht, und l die Schichtdicke der Lösung).

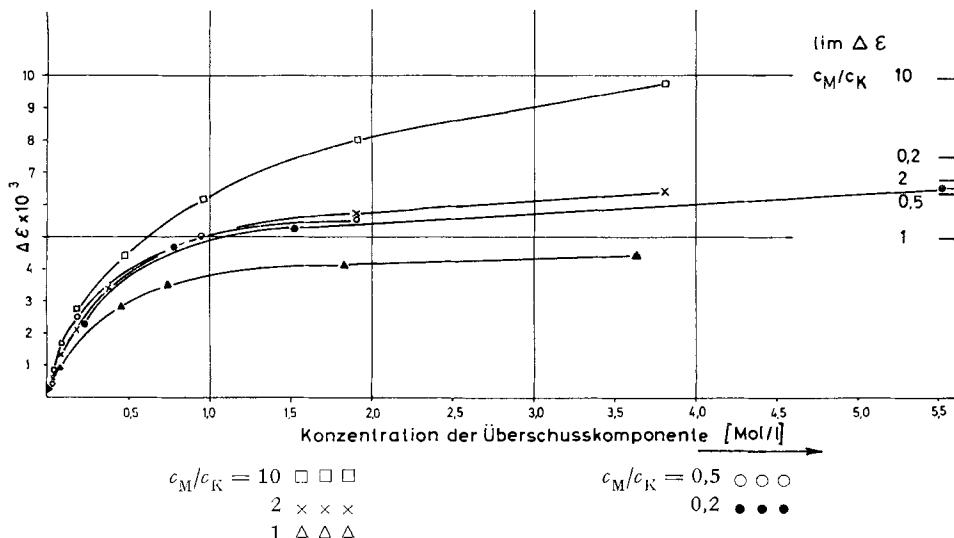


Fig. 1. Durch l-Menthol in Cyclohexanon induzierter CD.
 $\Delta\epsilon$ aufgetragen gegen die l-Mentholkonzentration

Damit wird aus 1a: $\Delta D/c_U \cdot l = A \cdot c/B$. Da $\Delta D/l$ proportional der Konzentration c_{K_p} des optisch aktiven Komplexes ist (vorausgesetzt, dass nur eine optisch aktive Spezies mit konstantem $\Delta\epsilon$ im Spiel ist), folgt c_{K_p}/c_U proportional $A \cdot c/B$ bzw. A/B proportional $c_{K_p}/c_U \cdot c$.

Dies bedeutet, dass man es (bei $c \ll B$) mit einem einfachen Gleichgewicht der Form



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = c_{K_p}/c_K \cdot c_M$$

zu tun hat. Diese ist umgekehrt proportional der Neigung B/A der Geraden von Fig. 2.

Dass alle Geraden einigermaßen parallel verlaufen (diejenigen für $c_M/c_K = 10, 2$ und 1 recht gut, die für $c_M/c_K = 0,5$ und 0,2 weniger gut) rechtfertigt die obige Deutung der Versuchsergebnisse. Da jedoch die Konzentration c_{K_p} des optisch aktiven Komplexes nicht direkt bestimmt werden kann, und die obige Methode nur erlaubt, Änderungen von c_{K_p} in Abhängigkeit von Konzentration und Mischungsverhältnis zu bestimmen, kann über den Absolutwert von K nichts ausgesagt werden.

Das beschriebene Verfahren erlaubt jedoch die Aussage, dass der induzierte CD. bei kleiner Konzentration auf der Bildung von 1:1-Komplexen von Keton und *l*-Menthol beruht. Dies ist der Bereich des starken, linearen Anstiegs von $\Delta\epsilon$ mit wachsendem c_M auf Fig. 1 bei $c_M < 0,2$. Bei höherer Konzentration treten dann mehr und mehr Wasserstoffbrücken zwischen *l*-Menthol-Molekülen in Konkurrenz zu den *l*-Menthol-Keton-Komplexen und c_{K_p} nimmt nur noch sehr viel langsamer mit steigendem c_M zu.

Da der induzierte CD. in der $n-\pi^*$ -Bande der Carbonylgruppe beobachtet wird folgt, dass durch die Komplexbildung die Symmetrie des Carbonylchromophors gestört wird. Dass diese Komplexbildung auf einer Wasserstoffbrückenbildung beruht, ist in zahlreichen Arbeiten wohl dokumentiert [1] [3] [5].

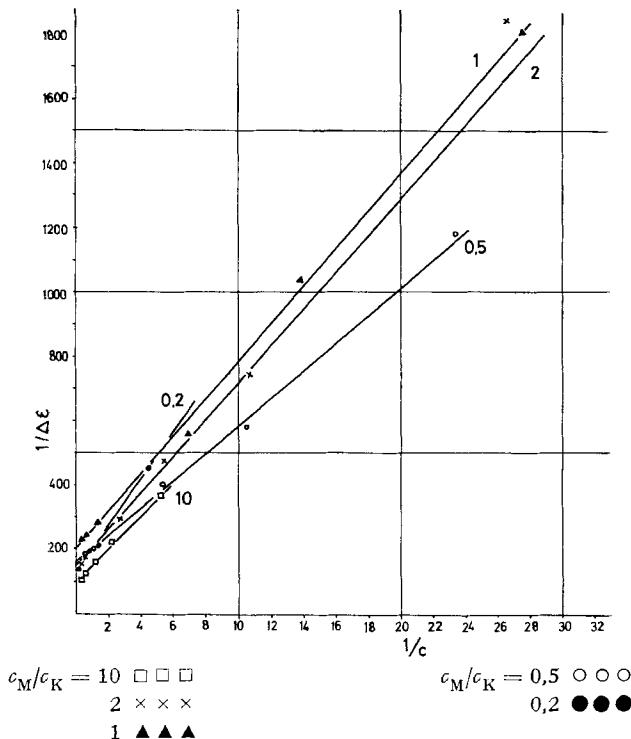


Fig. 2. Durch *l*-Menthol in Cyclohexanon induzierter CD.
 $1/\Delta\epsilon$ aufgetragen gegen $1/c$

BOLARD [3] konnte dies durch Messung der Verschiebung der ν -CO-Frequenzen im Infrarotspektrum an solchen optisch aktiven Komplexen direkt nachweisen. Ferner stellte er fest, dass im Bereich $c_M \sim 0,36$ noch ν -OH-Banden von freien OH-Gruppen zu sehen sind, während bei $c_M = 3,6$ nur noch solche von Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Gruppen auftreten.

Da, wie oben gezeigt, nur bei kleinem c_M eine ungefähre Linearität von $\Delta\epsilon$ und c_M besteht, kann man daraus folgern, dass das erwähnte Gleichgewicht sich zwischen freien OH-Gruppen und Carbonylgruppen einstellt.

Damit stimmt auch unsere Beobachtung überein, dass in einer Methanolösung von *l*-Menthol + Keton kein oder nur ein extrem schwacher induzierter CD. beobachtet werden kann. Durch den grossen Überschuss an optisch inaktiver hydroxylhaltiger Komponente werden jetzt sowohl die Hydroxylgruppen des *l*-Menthols, als auch die Carbonylgruppen bevorzugt durch Wasserstoffbrücken mit optisch inaktiven Partnern abgesättigt.

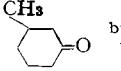
2) *Einfluss der Struktur der optisch aktiven Komponente.* Auch durch $(-)$ -2-Methyl-1-butanol wird in Cyclohexanon ein CD. induziert. Dieser ist jedoch etwa 10mal schwächer als der von *l*-Menthol induzierte, unter sonst gleichen Bedingungen. Dies zeigt, wie stark die Fähigkeit, in gesättigten Ketonen einen CD. zu induzieren, von der Natur des optisch aktiven Alkohols abhängt. Wahrscheinlich beruht der starke Unterschied der beiden geprüften Alkohole darauf, dass beim $(-)$ -2-Methylbutanol die Hydroxylgruppe nicht wie beim *l*-Menthol direkt am optisch aktiven Zentrum gebunden ist. Aber auch ein Einfluss der grösseren, durch das Ringsystem des *l*-Menthols gegebenen Starrheit kann nicht ausgeschlossen werden.

Neben *l*-Menthol und $(-)$ -2-Methyl-1-butanol wurde die Wirkung von *D*- und *L*-Weinsäure auf die $n-\pi^*$ -Bande von Aceton untersucht. Eine Lösung von ca. 0,3 M *L*- oder *D*-Weinsäure in Aceton zeigte einen ganz schwachen CD. bei ca. 270 nm ($\Delta\epsilon = 50 \cdot 10^{-5}$), und zwar induzierte die *D*- $(-)$ -Weinsäure einen negativen und die *L*- $(+)$ -Weinsäure einen positiven CD.

3) *Sterisch gehinderte Ketone.* Um den Einfluss der Struktur des Ketons und vor allem den Einfluss von sterischer Hinderung auf den induzierten CD. und damit die Komplexbildung zu bestimmen, haben wir ausser Cyclohexanon eine Reihe anderer Ketone mit wachsender Substitution am α -C-Atom im Gemisch mit *l*-Menthol untersucht. Das *l*-Menthol-Keton-Verhältnis war jedesmal 10 und die *l*-Menthol-Konzentration 2 M. Die Messwerte (s. Tabelle 2) zeigen deutlich, dass mit zunehmender Substitution, besonders wenn diese beidseitig erfolgt, der induzierte CD. stark abnimmt. Bei Diisopropylketon und Hexamethylaceton ist die Komplexbildung fast vollständig unterdrückt. Bei einseitiger Substitution ist jedoch die Carbonylgruppe noch relativ gut für eine Komplexbildung zugänglich. So ist der induzierte CD. bei Methyl-*t*-butylketon immer noch etwa halb so gross wie bei Aceton.

4) *Versuche, in anderen Verbindungen durch *l*-Menthol einen CD. zu induzieren.* Folgende Verbindungen, die alle mehr oder weniger stark im Bereich $\lambda > 200$ nm absorbieren, wurden daraufhin untersucht, ob sich durch *l*-Menthol in einer ihrer

Tabelle 2. *In verschiedenen Ketonen durch *l*-Menthol induzierter CD.*

Keton ^{a)}	$\lambda_{\text{extr.}} [\text{nm}]$	$\Delta\epsilon \cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	275	920
$\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$	278	800
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2$	282	860
$\text{CH}_3\text{-CO-CH(CH}_3\text{)}_2$	282	700
$\text{CH}_3\text{-CO-C(CH}_3\text{)}_3$	286	520
	289	810
	289	780
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5$	277	520
	288	550
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CO-CH(CH}_3\text{)}_2$	~ 280	$\sim 100^c)$
$(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-C(CH}_3\text{)}_3$	~ 280	$\sim 100^c)$

a) $c_M/c_K \sim 10$, $c_M \sim 2$; b) $c_M/c_K = 19,5$, $c_M 2,14$; c) An der Grenze der Nachweisbarkeit.

Absorptionsbanden ein CD. induzieren lässt: Nitromethan, Diacetyl, Mesityloxid, *o*-Kresol, Nitrobenzol, Pikrinsäure, Acetophenon, Jod.

Nur im Nitromethan war ein induzierter CD. nachweisbar (s. Tab. 3).

Tabelle 3. *In Nitromethan durch l-Menthol bei 270 nm induzierter CD.*

c_M	2,06 ^{a)}	1,03 ^{a)}	0,51 ^{a)}	0,7 ^{b)}
$\Delta\epsilon \cdot 10^5$	460	295	222	230
^{a)} $c_M/c_{\text{CH}_3\text{NO}_2} = 10$; ^{b)} $c_M/c_{\text{CH}_3\text{NO}_2} = 12$.				

Der induzierte CD. hat danach die gleiche Tendenz wie in den gesättigten Ketonen, d.h. er nimmt bei konstantem *l*-Menthol-Nitromethan-Verhältnis mit wachsender Verdünnung ab. Daher kann man hier wohl den gleichen Mechanismus annehmen.

In allen übrigen Verbindungen konnte kein induzierter CD. beobachtet werden. Dies mag zum Teil, so z.B. beim Acetophenon und Mesityloxid daher röhren, dass wegen der starken Absorption die Messung sehr ungenau wird, so dass ein eventuell induzierter CD. unter die Fehlergrenze der Messung rückt.

Wie die geschilderten Ergebnisse zeigen, wird durch die Bindung des optisch aktiven Alkohols an die Carbonylgruppe eines inaktiven Ketons der Carbonylchromophor asymmetrisch gestört. Da jedoch wegen der freien Drehbarkeit der OH-Gruppe viele Konformationen bzw. relative Lagen des Ketons gegenüber dem Alkohol möglich sind, lässt sich durch Anwendung der Oktantenregel [6] nichts über das Vorzeichen des COTTON-Effektes aussagen, solange man nichts über diese relative Orientierung weiß.

Sterische Hinderung bewirkt jedoch, dass gewisse relative Orientierungen bevorzugt sind, und dass deshalb im Mittel eine asymmetrische Störung des Carbonylchromophors resultiert und ein COTTON-Effekt auftritt. Wegen der zahlreichen Möglichkeiten der relativen Orientierungen sollte der beobachtete CD. stark temperaturabhängig sein. Dies wurde auch wirklich beobachtet. Eine Lösung von *l*-Menthol (1M) und Cyclohexanon (0,1M) in Isopentan zeigt bei 288 nm bei 25° ein $\Delta\epsilon$ von $610 \cdot 10^{-5}$, bei 0° von $820 \cdot 10^{-5}$, bei -20° von $1050 \cdot 10^{-5}$. Merkwürdig scheint allerdings, dass in der ganzen Reihe der untersuchten gesättigten Ketone ein positiver CD. resultiert, und dass nur die Grösse, nicht aber das Vorzeichen von der Struktur des Ketons abhängt. Dies deutet darauf hin, dass in dem optisch aktiven Komplex alle Ketone unabhängig von sterischer Hinderung eine ähnliche relative Lage zum *l*-Menthol einnehmen.

Die Induktion des CD. hängt auch nicht davon ab, ob die optisch inaktive Komponente ein Racemat ist (wie die eingewandten 2- und 3-Methylcyclohexanone) und die optisch aktiven Komplexe somit Diastereomere darstellen, oder ob die optisch inaktive Komponente eine symmetrische Verbindung ist.

Die gefundene starke Abhängigkeit des induzierten CD. sowohl von der Konzentration als auch vom Mengenverhältnis der Komponenten zeigt, dass man beim Vergleich der induzierten $\Delta\epsilon$ -Werte verschiedener Systeme sehr vorsichtig sein muss. Wenn irgend möglich sollte man die Konzentrationsabhängigkeit experimentell bestimmen und nur die Grenzwerte für unendlich grosse Konzentration miteinander vergleichen, oder jedenfalls nur Werte benützen, die bei gleicher Konzentration gemessen wurden.

Ausser den hier untersuchten werden sicherlich noch weitere Systeme zu finden sein, in denen sich ein induzierter CD. beobachten lässt, sowohl mit anderen induzierenden optisch aktiven Komponenten als auch mit anderen Verbindungen, in denen ein CD. induziert wird.

Die Messung des induzierten CD. könnte sich zu einer Methode zum Studium intermolekularer Wechselwirkungen entwickeln. Ihr Vorteil läge darin, dass nur die Komplexe einen CD. geben, nicht aber die unkomplexierten Anteile, und deshalb nicht, wie z. B. beim UV.-Spektrum, nur eine mehr oder weniger grosse Verschiebung einer auch ohne Komplexbildung schon vorhandenen Bande beobachtet wird. So wurde kürzlich über einen induzierten CD. berichtet, der bei der Bindung von bestimmten, optisch inaktiven Heilmitteln an Eiweißstoffe auftritt [7]; die Untersuchung dieses CD. erlaubt Rückschlüsse auf die Art und eventuell den Ort solcher Wechselwirkungen.

Experimentelles. - Alle untersuchten Verbindungen waren Handelsprodukte. Die CD.-Messungen wurden an einem ROUSSEL-JOUAN-Dichrographen Mod. CD 815 bei Schichtdicken von 2 cm bis 0,01 cm durchgeführt. Der Messfehler variiert je nach Konzentration und Schichtdicke, darf aber $\Delta\epsilon \pm 50 \cdot 10^{-5}$ nicht übersteigen.

Der CD. im Maximum der Bande wurde jeweils auf die im Unterschuss anwesende Komponente bezogen. Er ist definiert als

$$\Delta\epsilon = \Delta D/c \cdot l$$

mit ΔD = Differenz der optischen Dichte für links bzw. rechts-circular-polarisiertes Licht, l = Schichtdicke in cm und c = Konzentration der Unterschuss-Komponente in Mol/l.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. COULOMBEAU & A. RASSAT, Bull. Soc. chim. France 1963, 2773; 1966, 3752.
- [2] B. BOSNICH, J. Amer. chem. Soc. 89, 6143 (1967).
- [3] J. BOLARD, J. Chim. phys., phys. chim. biol. 66, 389 (1969).
- [4] J. D. HAYWARD & R. N. TOTTY, Chem. Comm. 1969, 676.
- [5] W. P. HAYES & C. J. TIMMONS, Spectrochim. Acta 21, 529 (1965).
- [6] Siehe z. B. C. D. DGERASSI, «Optical Rotatory Dispersion», McGraw-Hill, 1960.
- [7] C. F. CHIGNELL, Life Sci. 7 (II), 1181 (1968).

252. Cinétique du coupage de la fluorescence du *p*-terphényle en solution

par Maurice Cosandey-Tenthorey et Vladimir Haralamboff

Institut de chimie-physique de l'EPF-Lausanne

(9 X 69)

Summary. The quenching effect in a solution of *p*-terphenyl in toluene has been studied for an aliphatic and an aromatic ketone. The rate constant of the quenching effect has been determined by three methods, and found to be independent of the choice of the particular method. FÖRSTER's resonance theory can be applied successfully.

Le phénomène du coupage («quenching») de la fluorescence présente l'avantage de permettre une approche aisée du phénomène de transfert d'énergie entre solutés en