

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 Eiweisstoffe 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, dürfte 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] L. 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. DJERASSI, «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 Haralambof**

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

phase liquide. Dans un solvant S , la fluorescence d'un soluté quelconque X , en présence d'un agent de coupage Q , est due à l'espèce X^* pour la dégradation de laquelle il existe au minimum les cinq voies suivantes:



Dans la même solution, en présence et en l'absence de soluté Q , l'intensité de fluorescence est respectivement I et I_0 . Ces intensités sont reliées entre elles par la relation de STERN-VOLMER (6) dont la pente γ définit le pouvoir de coupage.

$$I_0/I = 1 + \gamma[Q] = 1 + k_5 \tau_0[Q], \quad (6)$$

$$1/\tau_0 = k_1 + k_2 + k_3[X] + k_4[S]. \quad (7)$$

Si les interactions entre X^* et l'une des molécules X , Q ou S est décrite par la diffusion seule, les constantes de vitesse de réaction bimoléculaire sont au maximum de l'ordre de $10^{12} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et peuvent être décrites par la relation de SMOLUCHOWSKI [1] ou celle d'UMBERGER [2]. Si l'interaction est décrite par des constantes de vitesse plus élevées, elle ne peut alors être décrite que par résonance entre molécules assimilées à des dipôles. La théorie du transfert par résonance a été établie par FÖRSTER [3]. Elle a été appliquée en phase liquide par VOLTZ [4]: la valeur calculée de I_0/I ne donne une relation linéaire avec $[Q]$ qu'aux hautes dilutions.

Nous avons montré dans une publication antérieure [5] que γ peut être relié à la distance critique de FÖRSTER R_0 par la relation (8) et que R_0 est proportionnel à la racine sixième de l'intégrale de recouvrement $J(\tilde{\nu})$ selon (9),

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} \frac{N}{1000} R_0^3, \quad (8)$$

$$R_0^6 = \frac{3 \cdot 10^8 (\ln 10)^2 c \tau_0}{8 \pi^4 n^2 N^2 \tilde{\nu}_m^2} \cdot J(\tilde{\nu}), \quad (9)$$

$$J(\tilde{\nu}) = \int \varepsilon_X (2 \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}) \varepsilon_Q(\tilde{\nu}) \cdot d\tilde{\nu} \quad (10)$$

où ε_X et ε_Q sont respectivement les coefficients d'extinction du soluté X et de l'agent de coupage Q . $\tilde{\nu}_0$ est le nombre d'onde de la transition 0-0 du soluté. Cette relation utilise implicitement la symétrie bien connue qui relie entre eux les spectres d'absorption et de fluorescence du même composé X [6].

La validité des relations (6) à (10) a été démontrée dans le cas du coupage de la scintillation [5]. Nous nous proposons maintenant de l'appliquer au coupage de la fluorescence du *p*-terphényle en solution dans le toluène. Le terphényle a été choisi pour deux raisons: son spectre de fluorescence ne donne qu'un seul pic, relativement étroit, et sa solution ne forme ni dimère, ni excimère, au moins aux concentrations faibles que nous avons utilisées. Comme agent de coupage, nous avons utilisé deux cétones dont une étude précédente [5] avait mis en évidence la différence de comporte-

ment: l'une est l'acétone, dont le pouvoir de coupage peut être interprété par l'effet de diffusion seul, l'autre est l'acétophénone dont l'effet de coupage est dû à un transfert d'énergie par résonance. Ces deux cétones présentent une transition $n - \pi^*$ dans le domaine 250 à 300 nm et leurs états excités se dégradent essentiellement par voie thermique [7].

Partie expérimentale. Les spectres de fluorescence ont été mesurés sur un spectrophotofluoromètre AMINCO 4-8202. Le *p*-terphényle donne un maximum de fluorescence à 352 nm et un maximum d'excitation à 319 nm. La transition O–O se situe à 332 nm. Les spectres d'absorption ont été mesurés sur un spectromètre enregistreur UV. BECKMAN DK-2A.

Pour mesurer le pouvoir de coupage γ des cétones envisagées, on ajoute des quantités variables de cétones à une solution de terphényle dans le toluène. On mesure l'intensité de fluorescence à 352 nm en irradiant la solution au maximum d'excitation. Les intensités I lues sont corrigées pour supprimer l'effet de l'absorption par des cétones des radiations de 319 et 352 nm.

Résultats. – Les valeurs expérimentales I_0/I reportées en fonction de la concentration de l'agent de coupage donnent une droite de STERN-VOLMER. La pente de cette droite γ est d'autant plus élevée que la concentration de *p*-terphényle est plus faible. La figure 1 reproduit diverses droites obtenues avec l'acétone comme agent de coupage et diverses concentrations initiales de *p*-terphényle. Les droites tendent à s'incurver aux concentrations plus élevées d'acétone.

Le présent travail se limite aux concentrations faibles de *p*-terphényle, celle pour lesquelles l'intensité I_0 croît avec la concentration de *p*-terphényle. Aux concentrations de terphényle supérieures à 10^{-2} M, I_0 tend vers un plateau et le pouvoir de coupage ne varie que très peu avec la concentration du soluté fluorescent.

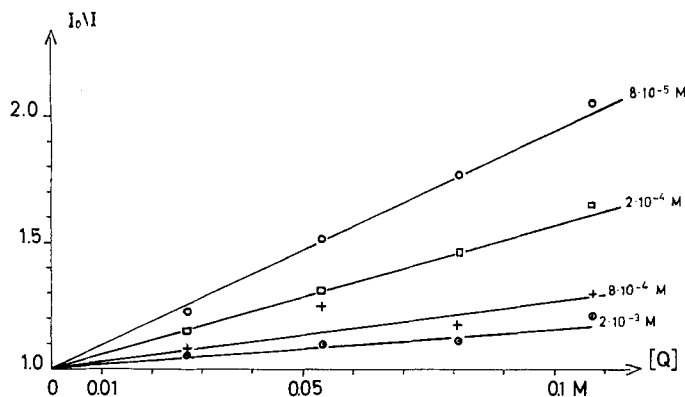


Fig. 1. Droites de STERN-VOLMER

Décroissance de l'intensité de fluorescence I en fonction de la concentration $[Q]$ d'acétone comme agent de coupage Q (concentrations de *p*-terphényle utilisées: $8 \cdot 10^{-5}$ M, $2 \cdot 10^{-4}$ M, $8 \cdot 10^{-4}$ M et $2 \cdot 10^{-3}$ M)

Discussion. – Selon la relation (6) et (7), l'inverse du pouvoir de coupage doit être proportionnel à la concentration $[X]$ de *p*-terphényle. On a en effet:

$$1/\gamma = \frac{k_1 + k_2 + k_4[S]}{k_-} + \frac{k_3}{k_-} [X] = \alpha + \beta[X]. \quad (11)$$

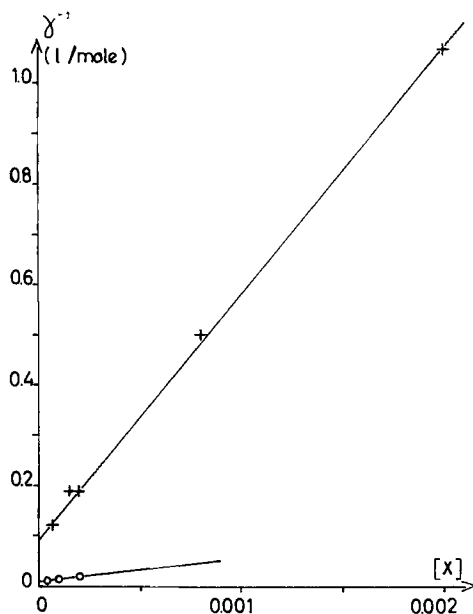


Fig. 2. Comparaison entre le coupage par deux cétones

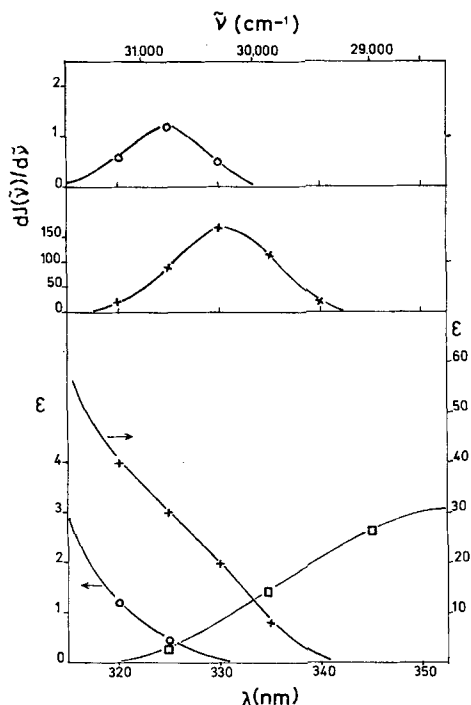
γ^{-1} est l'inverse de la pente de STERN-VOLMER; $[X]$ = concentration du *p*-terphényle en mole/l;
 + : coupage par l'acétone; O : coupage par l'acétophénone

Malgré les différences d'échelle, nous avons reporté dans la même figure 2 la variation de $1/\gamma$ en fonction de la concentration de *p*-terphényle, ceci pour les deux cétones utilisées comme agent de coupage. Pour l'acétone qui a un pouvoir de coupage faible, γ varie beaucoup plus rapidement que pour l'acétophénone. Les droites de la figure 2 ont pour ordonnée à l'origine et pour pente des valeurs α et β :

	α	β
Acétone	0,090 mole/l	560
Acétophénone	0,0073 mole/l	45

Comme $\beta = k_3/k_5$, on peut en déduire que le *p*-terphényle est 560 fois plus efficace que l'acétone et 45 fois plus que l'acétophénone pour effectuer le coupage de sa propre fluorescence. Le coupage de concentration est donc un phénomène important même à haute dilution, puisqu'il est lui-même beaucoup plus important que le coupage produit par de puissants agents comme l'acétophénone. Il est clair que le transfert d'énergie qui en est la cause ne peut avoir lieu que par résonance, puisque le coupage dû à l'acétophénone était lui-même déjà trop élevé pour être expliqué par diffusion moléculaire en phase liquide.

Cette interprétation dépend bien entendu du choix des réactions par lesquelles l'énergie d'excitation électronique se dégrade. Il semble toutefois difficile de mettre en œuvre d'autres réactions que (1) à (5). En effet, le *p*-terphényle ne présente ni excimère ni dimère. D'autre part, si l'on utilise l'indice ' pour les valeurs se rapportant

Fig. 3. *Intégrales de recouvrement*

La partie inférieure comprend les coefficients d'extinction molaires ϵ de l'acétone (○) et de l'acétophénone (+) sur deux échelles séparées. Le spectre de fluorescence du *p*-terphényle (□) est reporté en unités arbitraires. La partie supérieure comprend les points de la courbe dont l'intégrale donne $J(\tilde{\nu})$.

à l'acétophénone, on constate que les rapports α/α' et β/β' doivent être égaux, car d'après (11):

$$\alpha'/\alpha = \beta'/\beta = k'_5/k_5. \quad (12)$$

Or les mesures expérimentales donnent $\alpha'/\alpha = 12,3$ et $\beta'/\beta = 12,4$. Cette bonne concordance montre que le schéma cinétique est correct.

L'attribution du transfert d'énergie à un phénomène de résonance selon les relations (8) à (10) est par ailleurs confirmée par la comparaison des intégrales de recouvrement $J(\tilde{\nu})$ (voir Fig. 3). Exprimées en unités arbitraires, on trouve $J(\tilde{\nu}) = 2,5$ pour l'acétone et $J(\tilde{\nu}) = 425$ pour l'acétophénone. Si le coupage est bien décrit par les relations (6), (8) et (9), on devrait avoir:

$$k'_5/k_5 = \sqrt{J'(\tilde{\nu})/J(\tilde{\nu})}.$$

Or nos mesures donnent $\sqrt{J'(\tilde{\nu})/J(\tilde{\nu})} = 12,6$. Ainsi le rapport k'_5/k_5 mesuré de trois manières indépendantes donne trois valeurs identiques à 1% près. Ainsi se trouve vérifié l'origine bimoléculaire irréversible du transfert d'énergie d'une part, et son attribution à un phénomène de résonance d'autre part.

Un travail précédent [5] fait sur le coupage d'un scintillateur liquide relativement concentré avait obtenu des résultats semblables. Le pouvoir de coupage d'une solution de diphenyloxazole dans le toluène est de 40 l/mole pour l'acétone et de 4,2 l/mole pour l'acétophénone, d'où un rapport k'_5/k_5 égal à 9,5 ce qui est de l'ordre de grandeur du présent résultat.

Nous remercions sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE de l'aide accordée pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. Physik 48, 1103 (1915); Z. physikal. Chem. 92, 129 (1917).
- [2] J. UMBERGER & V. LA MER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1099 (1945).
- [3] T. FÖRSTER, Ann. Phys. 2, 55 (1947).
- [4] R. VOLTZ, C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. 257, 1473 (1963).
- [5] M. COSANDEY & P. LERCH, Helv. 50, 2215 (1967).
- [6] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Neue Serie, Gruppe II, Bd. III, p. 263, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- [7] M. KASHA, Disc. Faraday Soc. 9, 14 (1950).

253. ESR.-Messungen an Radikal-Anionen Trimethylsilyl-substituierter Hetero- π -Systeme¹⁾

von F. Gerson²⁾, U. Krynitz²⁾ und H. Bock³⁾

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(30. IX. 69)

Summary. The ESR. spectra of the radical anions of trimethylsilyl-substituted derivatives of *p*-benzoquinone, phenylketone, diimine, *p*-benzoquinone-diimide, aniline and *p*-phenylenediamine are reported. In most cases the coupling constants of ²⁹Si isotopes in natural abundance have been measured. The comparison of the ESR. data for the radical anions of the trimethylsilyl derivatives with those for the radical anions of the corresponding parent hydrocarbons and/or alkyl-substituted compounds provide additional evidence for the overall electron withdrawing effect of the trimethylsilyl substituent (Si \leftarrow C $_{\pi}$ and Si \leftarrow n $_{\pi}$ delocalization).

Im Anschluss an die Abhandlung über die ESR.-Spektren von Radikal-Anionen Trimethylsilyl-substituierter Kohlenwasserstoffe [2] berichten wir in der vorliegenden Arbeit über die analogen Untersuchungen an Trimethylsilyl-Derivaten von Hetero- π -Verbindungen. Diese Arbeit fasst die bereits in zwei Kurzmitteilungen [1] [3] veröffentlichten Daten zusammen und ergänzt sie durch weitere Messergebnisse. Dabei können auch hier für die meisten Radikal-Anionen die Kopplungskonstanten der

1) 21. Mitteilung über *d*-Orbitaleffekte in Silicium-substituierten π -Elektronensystemen. 20. Mitteilung: [1].

2) Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel.

3) Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Robert Mayer-Str. 7–9, Frankfurt/Main.