

dest. Wasser gewaschen und im Vakuum bei 130° (14 Std.) getrocknet: 1,2 g violettbraunes Pulver. Im Dünnschichtchromatogramm (Alox, Äthanol als Entwickler) einheitlich.

$C_{38}H_{32}O_6N_6S_2CrCs$	Ber. C 49,37	H 3,52	N 9,16	S 6,99	Cr 5,68%
	Gef. „ 50,07	„ 3,84	„ 9,13	„ 6,97	„ 5,36%

*Stabilitätsprüfung.* Eine kleine Substanzprobe wurde während 5 Std. in Methanol zum Sieden erhitzt. Im Dünnschichtchromatogramm liess sich neben dem unveränderten Komplex sowohl eine nicht wandernde rötliche Zone, eine gelborange vorwandernde (metallfreier Disazofarbstoff) und eine knapp an diese anschliessende braunorange Zone (Komplex A) nachweisen. Die Komplexe I, n = 2 und 3 zersetzen sich bei diesem Verfahren nicht.

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Chromanalyse unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Spektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2 unter Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen.

#### SUMMARY

A five- or six-membered ring in pentacyclic azo-dyestuff-chromium complexes with the sandwich arrangement, having sulphonamido groups as complex formers, was extended into a nine-membered ring. This altered not only the electron spectrum but also the stability of the complex. Whilst the five- and six-membered pentacycles are very stable, the corresponding nine-membered ring complex is considerably less stable. Its stability approaches that of the corresponding 1:2-Cr complexes which, because of deformed valency angles, are very strained and, therefore, are also very unstable. This tension is counteracted in pentacycles having a lower number of members (5 and 6), and so the system is stabilised. If the number of ring members is increased, this counteraction is reduced and, therefore, the stabilising effect is lessened.

Laboratorien der J. R. GEIGY AG., Basel  
Forschungsabteilung

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 48, 1042 (1965).  
[2] G. SCHETTY, *Helv.* 49, 461 (1966).  
[3] G. SCHETTY, *Helv.* 50, 1836 (1967).

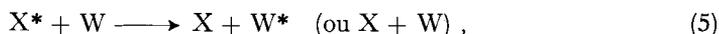
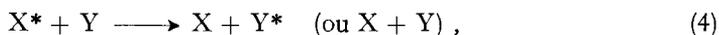
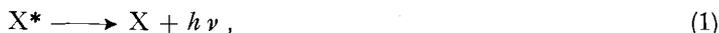
## 232. Etude du transfert d'énergie en milieu liquide à l'aide du coupage de la scintillation

par Maurice Cosandey et Pierre Lerch

(16 VI 66)

**1. Introduction.** – Un scintillateur liquide est formé d'un solvant X, d'un soluté Y, d'un éventuel soluté secondaire Z, ainsi que d'impuretés W. Le solvant absorbe pratiquement la totalité de l'énergie cédée par les radiations ionisantes. L'énergie de X est transférée à Y, car les photons de la scintillation sont émis par le soluté uniquement. Le mécanisme de ce transfert est mal compris [1]. Ce dernier est trop important pour pouvoir être dû soit à une réabsorption par Y de la faible fluorescence de X [2],

soit à une simple collision X-Y. Les réactions par lesquelles X peut perdre son excitation sont les suivantes:



Nous avons choisi d'étudier ce transfert solvant-soluté en utilisant la compétition des réactions (4) et (5), c'est-à-dire le coupage (quenching) de la scintillation par W. Dans une même solution, en présence et en l'absence de W, l'intensité de la scintillation vaut respectivement  $I$  et  $I_0$  et, d'après la relation de STERN-VOLMER, pour une concentration  $[W]$ , on a:

$$I_0/I = 1 + \xi [W], \quad (7)$$

où  $\xi$  définit le pouvoir de coupage de W.

a) Si l'interaction est décrite par la diffusion seule, on a:

$$\xi = k_5 \tau_X, \quad (8)$$

$$k_5 = 4 \pi D r \frac{N}{1000} \left( 1 + \frac{2r}{\sqrt{D \tau_X}} \right), \quad (9)$$

$$\tau_X^{-1} = k_1 + k_2 + k_3 [X] + k_4 [Y] + k_6 [O_2], \quad (10)$$

$$D = RT / (3 \pi N \eta r). \quad (11)$$

$k_i$  est la constante de vitesse de la  $i^{\text{me}}$  réaction,  $\tau_X$  la durée de vie de  $X^*$  en l'absence de W,  $D$  la constante de diffusion mutuelle,  $N$  le nombre d'AVOGADRO,  $\eta$  la viscosité de la solution,  $r$  la moyenne harmonique des rayons des molécules entrant en collision et supposées sphériques. La présence d'un soluté Z affecte  $\xi$  de manière négligeable [3]. Dans les solutions aérées de diphényloxazole-2,5 à 5 g/l dans le toluène, on a [4]:

$$k_1 = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}, \quad k_2 + k_3 [X] = 3,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad k_4 = 6,6 \cdot 10^{10} \text{ l/mole} \cdot \text{s},$$

$$k_6 = 3,9 \cdot 10^{10} \text{ l/mole} \cdot \text{s} \quad \text{et} \quad [O_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l.}$$

b) Si l'interaction s'établit par résonance entre molécules fixes, selon la théorie de FÖRSTER [5], la relation de  $I_0/I$  en fonction de  $[W]$  n'est linéaire qu'aux dilutions élevées:

$$\xi = \frac{2 \pi^3}{3} \frac{N}{1000} R_0^3, \quad (12)$$

où  $R_0$ , distance critique de FÖRSTER, vaut:

$$R_0^6 = \frac{3 \cdot 10^6 (\ln 10)^2 c}{8 \pi^4 n^2 N^2 \bar{v}_m^2} \tau_X \cdot J(\tilde{\nu}) = 1,685 \cdot 10^{-33} \cdot \frac{\tau_X \cdot J(\tilde{\nu})}{n^2 \bar{v}_m^2}, \quad (13)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction,  $\tilde{\nu}_m$  le nombre d'ondes moyen d'excitation du solvant, et  $J(\tilde{\nu})$  l'intégrale de recouvrement donnée par :

$$J(\tilde{\nu}) = \int_0^{\infty} \epsilon_X(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}) \epsilon_Y(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (14)$$

si  $\epsilon_X$  et  $\epsilon_Y$  sont respectivement les coefficients d'absorption de X et Y, et  $\tilde{\nu}_0$  est le nombre d'ondes correspondant à la transition O-O de X. Comme les spectres d'absorption et d'émission sont symétriques par rapport à  $\tilde{\nu}_0$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{absorpt.}} - \tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{fluor.}}$ , et  $\epsilon_X(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{absorpt.}})$  donne le spectre de fluorescence avec une bonne approximation.

La relation (12) suppose que la distance intermoléculaire reste invariable dans le temps. L'introduction du mouvement brownien conduit à une expression mathématique (SAMSON [6]) qui, tabulée, donne des résultats proches de ceux obtenus en supposant les molécules fixes (FEITELSON [7]).

On peut néanmoins introduire le transfert par résonance dans la théorie de la diffusion, de manière plus empirique, en remplaçant dans (9) le rayon  $r$  par la demi-distance critique de FÖRSTER  $R_0$ , et en introduisant un coefficient de diffusion  $\Delta$  de l'énergie d'excitation à l'intérieur du solvant, selon VOLTZ [8]. L'équation (9) devient alors :

$$\xi = 4\pi(D + \Delta) \frac{N}{1000} \frac{R_0}{2} \tau_X \left( 1 + \frac{R_0}{(D + \Delta) \tau_X} \right). \quad (15)$$

Nous nous sommes proposés de comparer les expressions (8) et (15) appliquées au coupage provoqué par différents composés W dans la même solution scintillante.

**2. Partie expérimentale.** – 2.1. *Méthode.* Des composés non fluorescents W sont ajoutés en concentration variable, mais faible, à un scintillateur constitué par une solution à 5 g de diphényloxazole-2,5 et 50 mg *p*-(bis-phényloxazoly)-benzène (POPOP) par litre de toluène. Le mélange est irradié par les électrons de conversion de  $^{113}\text{Sn}$ . A la sortie du photomultiplicateur, les impulsions dues à ces électrons monoénergétiques sont distribuées en un pic dont la moyenne  $I$  est déterminée par la méthode de ZIMMERMANN [9].

Les valeurs de  $I_0/I$ , reportées en fonction de  $[W]$ , donnent une droite de pente  $\xi$  qui peut être déterminée avec une précision de 2 à 5%. La limite inférieure mesurable de  $\xi$  est de 0,02 l/mole, alors qu'elle n'était que de 1 à 2 l/mole jusqu'ici [10], [11]. Cette méthode permet d'éliminer le bruit de fond et présente l'avantage de déceler les phénomènes parasites éventuels qui se trahiraient par un défaut de linéarité de  $I_0/I$ .

2.2. *Instrumentation.* Le scintillateur est introduit dans des godets de 16 ml, type EKCO N 674, en verre revêtu extérieurement de  $\text{TiO}_2$ . La source de radiations est déposée sur les parois intérieures par évaporation de 0,2 ml d'une solution alcoolique de  $\text{SnCl}_2$  à 10  $\mu\text{Ci/ml}$  de  $^{113}\text{Sn}$ . Le godet est couplé optiquement par une huile de silicone à un photomultiplicateur EMI 9514 S, vertical, blindé par 2,5 cm de plomb. Le préamplificateur incorporé, de gain 25, fournit des impulsions de 36 V en moyenne pour une haute tension de 960 V. La dérive moyenne du signal due au vieillissement du tube a été contrôlée avant chaque mesure et trouvée inférieure à 3% par mois. Les impulsions sont traitées par un analyseur monocanal, muni d'une fenêtre de 1 V; après leur mise en forme, elles attaquent une décade rapide de 1  $\mu\text{s}$  de pouvoir de résolution, puis une double décade et un numérateur électromécanique. Le temps de comptage est mesuré par une horloge à moteur synchrone avec présélection de temps.

2.3. *Spectroscopie ultra-violette.* Pour permettre le calcul de l'intégrale de recouvrement, les spectres d'absorption des substances W ont été mesurés en solution dans le cyclohexane, au moyen d'un spectrophotomètre ZEISS-IKON PMQ II. Le spectre d'émission du toluène a été obtenu graphiquement à partir de son spectre d'absorption par effet miroir [12]. Le produit du spectre

d'absorption de W par celui d'émission du toluène donne le spectre de recouvrement que l'on intègre par planimétrie pour trouver  $J(\bar{\nu})$ , selon la relation (14).

**3. Interprétation des résultats.** – Les hydrocarbures, alcools, esters et dérivés chlorés aliphatiques ont un pouvoir de coupage faible ( $\xi < 1$  l/mole), qui a fait l'objet d'une publication antérieure [13]. Comme ces composés n'absorbent pas l'émission du toluène, ils ne peuvent interagir avec X\* que par collision. A l'aide de (9), et en attribuant aux molécules supposées sphériques un rayon déduit de la constante de VAN DER WAALS, on peut calculer un pouvoir de coupage théorique  $\xi_{\text{calc}}$ , qui est comparé aux valeurs mesurées, dans le tableau 1. Le rapport  $\eta = \xi_{\text{mes}}/\xi_{\text{calc}}$  exprime l'efficacité des chocs ou la probabilité pour qu'une collision X-W amène la dégradation de l'énergie. Le rapport  $\eta$  est faible ( $= 0,02 \pm 0,01$ ) et dépend peu de la nature des molécules. Cette conclusion, basée sur l'hypothèse de la sphéricité des molécules, ne représente évidemment qu'une première approximation, assez grossière.

Tableau 1. Pouvoir de coupage des principaux\*) alcools ( $\xi$  en l/mole)

	$\xi_{\text{calc}}$	$\xi_{\text{mes}}$	$\eta$		$\xi_{\text{calc}}$	$\xi_{\text{mes}}$	$\eta$
CH <sub>3</sub> OH	10,7	0,13	0,012	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	13,1	0,28	0,022
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10,9	0,17	0,015	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	10,9	0,16	0,015
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	11,2	0,18	0,016	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	11,0	0,14	0,012
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	12,0	0,21	0,018	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> OH	10,9	0,29	0,027

\*) Une liste plus complète est donnée dans une publication antérieure: LERCH [13].

Les cétones aliphatiques ont un pouvoir de coupage supérieur d'un ordre de grandeur au moins aux précédents (tableau 2, 1<sup>re</sup> colonne), et le coupage par collision ne peut pas l'expliquer. Comme ces cétones possèdent une transition  $n - \pi^*$  vers 2900 Å, le transfert par résonance est possible et doit pouvoir expliquer ce coupage élevé.

Tableau 2. Pouvoir de coupage de cétones aliphatiques

		$\xi_{\text{mes}}$	$\xi_{\text{calc}}$	$\eta$	$R_0$
Acétone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	4,2	13,9	0,30	5,5
Diéthylcétone	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO	4,3	13,8	0,31	5,5
Di- <i>n</i> -propylcétone	( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> CO	4,0	13,9	0,28	5,5
Di- <i>i</i> -propylcétone	( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> CO	3,9	14,0	0,28	5,6
Ethylvinylcétone	CH <sub>2</sub> =CHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	30	23,0	1,3	6,0
Oxyde de mésityle	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	29	26,1	1,1	6,1
Acétylacétone	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	22	41,4	0,55	16,4
Acétonylacétone	(CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	8,2	27,8	0,29	7,6

Dans le tableau 2, les valeurs expérimentales  $\xi_{\text{mes}}$  sont comparées à celles  $\xi_{\text{calc}}$  obtenues par la relation (15). L'accord est satisfaisant pour les cétones non saturées. Il est mauvais pour les cétones saturées, puisque  $\eta = \xi_{\text{mes}}/\xi_{\text{calc}}$  vaut environ 0,30. Ceci peut néanmoins être interprété avec l'hypothèse supplémentaire d'un transfert réversible, c'est-à-dire en admettant que la molécule de cétone excitée par résonance ait la possibilité de rétrocéder au solvant une partie au moins de son énergie.

Pour les cétones saturées, l'état excité  $\pi^*$  qui entre en résonance avec celui du toluène est au niveau vibrationnel fondamental. En effet, le pic d'émission du toluène est à 2853 Å et l'acétone présente un maximum d'absorption à 2850 Å. La durée de vie de la cétone excitée doit donc être assez longue pour permettre un transfert en retour. Ceci expliquerait pourquoi le pouvoir de coupage calculé, qui suppose un transfert irréversible, est trop élevé. Pour les cétones non saturées, le maximum d'absorption est situé vers 3100 Å. C'est donc un niveau vibrationnel élevé qui entre en résonance avec le toluène. Avant que la résonance puisse s'établir en sens inverse, la molécule a perdu son énergie vibrationnelle, ce qui empêche le transfert de s'établir en retour. Il est donc compréhensible que dans leur cas, les pouvoirs de coupage resp. mesuré et calculé coïncident.

Le pouvoir de coupage des dicétones présente un intérêt particulier. Une molécule à deux groupements cétoniques non conjugués comme l'acétonylacétone a un pouvoir de coupage double de la moyenne de ceux des cétones simples (tabl. 2) : son effet est donc équivalent à celui de deux molécules de monocétone saturée. L'acétylacétone a un pouvoir de coupage bien plus élevé que l'acétonylacétone, dû au fait qu'à température ordinaire, 69% des molécules sont sous forme monocéto-monoénolique [14], avec un pouvoir de coupage présumé égal à 30 l/mole, comme celui des cétones non saturées. Le pouvoir de coupage du mélange des formes tautomères, déduit de leurs proportions relatives, donne 23,5 l/mole, en bon accord avec la valeur expérimentale de 22 l/mole.

Les composés aromatiques entrent en résonance par transition  $\pi-\pi^*$ . L'intégrale de recouvrement des dérivés benzéniques est toujours élevée, ce qui présage un pouvoir de coupage élevé. Cependant la plupart des hydrocarbures benzéniques ont un pouvoir de coupage nul, le toluène en particulier, puisqu'il sert ici de solvant. Le transfert vers de telles molécules doit donc être totalement réversible et l'énergie ne

Tableau 3. *Pouvoir de coupage de dérivés aromatiques ( $\xi$  en l/mole)*

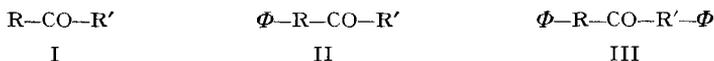
Formule type	Substance		$\xi_{\text{calc}}$	$\xi_{\text{mes}}$	$R_0$ (Å)
ROH, ROR'	Phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	48,5	14,4	11,8
	Anisole	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	46	0,02	11,2
	Phénylméthanol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	29	0,56	7,6
	Phényl-2-éthanol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	31	0,27	8,3
RX	Fluorobenzène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	28	0,08	9,7
	Chlorobenzène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	28	3,3	7,6
	Bromobenzène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	27,5	13,9	7,6
	Iodobenzène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	34	26,5	8,9
R-CO-R'	Acétophénone	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	42	39	10,9
	Propiophénone	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	38	34	9,9
	Butyrophénone	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_3\text{H}_7$	36	32	9,4
	Benzaldéhyde	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	46	47	11,3
	Benzophénone	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	73	75	16,2
	Benzalacétone	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHCOCH}_3$	86	84	18,1
	$\beta$ -Naphtyl-méthyl-cétone	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_3$	76	84	15,5
	<i>p</i> -Acétyl-diphényle	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{COCH}_3$	93	48	19,1
	Désoxybenzoïne	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	51	41	12,4

peut y être trappée. Il en est de même pour les éthers et les alcools dérivés (tabl. 3). Le phénol montre un pouvoir de coupage élevé, indice d'un transfert irréversible dans 30% des cas ( $\xi_{\text{mes}}/\xi_{\text{calc}} = 0,30$ ).

Le pouvoir de coupage des halogénobenzènes, à peu près nul pour le fluorobenzène, augmente rapidement pour les dérivés resp. chloré, bromé, et iodé (tabl. 3), ainsi que l'avaient déjà montré KROPP [10] et LIPSKY [11] à l'aide de solutions scintillantes plus diluées que les nôtres. Par contre, les pouvoirs de coupage calculés selon (15) sont sensiblement constants pour les quatre dérivés: la réversibilité du transfert doit donc décroître régulièrement du fluor à l'iode.

Les cétones aromatiques présentent en plus une transition  $n - \pi^*$  plus près du visible. L'énergie d'excitation reçue par résonance peut alors s'y dégrader totalement par voie thermique [15]. Le transfert serait alors irréversible et la théorie devrait décrire exactement le coupage mesuré. En effet, l'accord entre les valeurs resp. mesurées et calculées selon (15) est excellent pour les cétones monobenzéniques (tabl. 3). Pour les cétones à deux groupes benzéniques, l'accord est satisfaisant pour la benzophénone et la  $\beta$ -naphtyl-méthyl-cétone. Mais  $\xi_{\text{calc}}$  est trop élevé pour deux molécules dont les groupes benzéniques ne sont pas coplanaires, le *p*-acétyldiphényle et la désoxybenzoïne. Comme les deux orbitales  $\pi$  qui peuvent entrer en résonance ne sont pas couplées, on peut admettre que le transfert d'énergie vers le cycle benzénique couplé au radical CO soit irréversible comme sur l'acétophénone, et que le transfert vers le second cycle soit réversible comme sur le benzène. Le pouvoir de coupage de ces deux cétones, serait alors équivalent à celui de l'acétophénone. Le tableau 3 montre que tel est bien le cas, en première approximation tout au moins. En réalité, leur pouvoir de coupage reste supérieur à celui de l'acétophénone.

Pour interpréter cette différence, le comportement de molécules à plusieurs transitions  $\pi - \pi^*$  ou  $n - \pi^*$ , rendues indépendantes par l'interposition de groupes  $\text{CH}_2$ , a été étudié pour les composés des types suivants:



où R et R' désignent des restes saturés à 1 ou à 2 C. Le tableau 4 indique qu'indépendamment du nombre d'atomes de carbone des groupes R et R' le pouvoir de coupage mesuré grandit en passant de 4,2 l/mole à 8,7 l/mole (moyenne) puis à 12,6 l/mole, lorsque l'on passe de I à II puis à III. Ces valeurs sont à peu près comme 1:2:3. Les trois types de composés étudiés se comportent donc respectivement comme des mono-, des di- et des tricétones aliphatiques. De plus, comme dans le cas des cétones

Tableau 4. Pouvoir de coupage de cétones des types I, II et III ( $\xi$  en l/mole)

Type	Cétone	$\xi_{\text{calc}}$	$\xi_{\text{mes}}$	$\eta$
I	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	13,9	4,2	0,30
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CO-CH}_3$	37	8,7	0,24
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$	30	8,6	0,28
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$	29	8,7	0,30
III	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	34	12,6	0,38

saturées, le rapport  $\eta$  est sensiblement constant et égal à 0,30 environ. Ainsi les groupes phényle non directement liés aux groupes carbonyle contribuent au coupage comme s'ils étaient eux-mêmes des groupes carbonyle non liés. L'énergie captée par résonance sur le groupe phényle doit donc pouvoir migrer sélectivement sur le groupe cétonique de la même molécule, où cette énergie se dégrade thermiquement comme sur les cétones saturées. La raison de la sélectivité de ce transfert intramoléculaire est encore mal comprise.

*Conclusions:* La mesure du pouvoir de coupage de la scintillation permet l'étude du transfert d'énergie en phase liquide. La méthode proposée présente les avantages de la précision, de la reproductibilité, et d'une mise en œuvre facile.

Pour les composés sans transitions électroniques entre 2500 et 3000 Å, le pouvoir de coupage est faible, et on peut le décrire par la théorie des collisions, en prenant une efficacité des chocs égale à  $0,02 \pm 0,01$ .

Les composés qui présentent des transitions dans ce domaine spectral ont un pouvoir de coupage qu'on peut interpréter par la théorie de la résonance de FÖRSTER et VOLTZ, en introduisant de plus la notion de réversibilité variable: le pouvoir de coupage est d'autant plus faible que le transfert est plus réversible. Le degré de réversibilité dépend de la hauteur du niveau vibrationnel minimum du premier état excité. Si ce niveau est situé entre 2500 et 3000 Å, le transfert d'énergie est partiellement réversible. Lorsque ce niveau est situé plus près du visible, le transfert devient totalement irréversible.

#### SUMMARY

The scintillation quenching effect in a liquid medium (toluene) has been studied for numerous compounds W. The quenching power  $\xi = d(I_0/I)/d[W]$  of most aliphatic compounds is small, less than 1 l/mole, and may be interpreted by a collision theory. The ketones, and in general all compounds with a high extinction coefficient for toluene fluorescence, have such a high quenching effect that it appears to be due to a transfer by resonance. The experimental data fit the theory perfectly if, in the expression for collisional energy transfer, the average molecular radius is replaced by half the FÖRSTER critical resonance distance, and if a coefficient of migration of energy is added to the diffusion constant. The transfer is more or less reversible. For compounds which can only be deexcited by a  $\pi - \pi^*$  transition, it is completely reversible, and quenching is null. When the excitation energy can be degraded by a  $n - \pi^*$  transition, the transfer is completely irreversible, and the quenching is maximum. For intermediate cases, the quenching effect is interpreted with the supplementary hypothesis of an intramolecular energy transfer.

Institut de Radiophysique appliquée  
de l'Université, Lausanne

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. FÖRSTER, *Discuss. Faraday Soc.* 27, 1 (1959); M. KASHA, *Radiation Res.* 20, 55 (1963).
- [2] J. BIRKS, *Proc. New Mexico Conference on Organic Scintillators*, Washington, TID 7612, p. 12 (1960).
- [3] S. KHILIN, *Optic. Spectr.* 11, 209 (1961).
- [4] W. MELHUISH, *J. chem. Physics* 40, 1369 (1964); I. BERLMANN, *ibid.* 33, 1124 (1960).
- [5] T. FÖRSTER, *Ann. Physik* 2, 55 (1947).

- [6] A. SAMSON, *Optic. Spectr.* 13, 285 (1962).  
[7] J. FEITELSON, *J. chem. Physics* 44, 1497 (1966).  
[8] R. VOLTZ, *C. r. hebd. Séances, Acad. Sci.* 257, 1473 (1963).  
[9] W. ZIMMERMANN, *Rev. sci. Instr.* 32, 1063 (1961).  
[10] J. KROPP & M. BURTON, *J. chem. Physics* 37, 1742 (1962).  
[11] S. LIPSKY & M. BURTON, *J. chem. Physics* 36, 2858 (1959).  
[12] A. WEISSBERGER, *Techniques of Organic Chemistry IX*, 677 (1956).  
[13] P. LERCH & M. COSANDEY, *Helv.* 47, 2417 (1964).  
[14] K. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 47, 835 (1914).  
[15] M. KASHA, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14 (1950).

## 233. Über Pterinchemie

23. Mitteilung [1]

### Radikalbildung während der Oxydation von Tetrahydrofolsäure und 5,6,7,8-Tetrahydropterin

von A. Bobst

(12. IX. 67)

Die vorliegende Arbeit ist ein weiterer Beitrag zum Verständnis der Redoxmechanismen von Tetrahydrofolsäure (III a) und 5,6,7,8-Tetrahydropterin (II a), zwei Verbindungen, die als Elektronendonatoren in enzymatischen [2] oder nicht-enzymatischen [3] Hydroxylierungssystemen wirken. Ein Verfahren zur Darstellung und Stabilisierung dieser äusserst autoxydablen Produkte ist bereits entwickelt worden [4], so dass diese Verbindungen für physikalisch-chemische Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Es existieren indirekte Befunde, welche eine Oxydation dieser Verbindungen über einen Radikalmechanismus für möglich erscheinen lassen, doch ist ein direkter experimenteller Nachweis bisher nicht gelungen. Man weiss, dass die Autoxydation von II a durch Eisen (II) bzw. (III) katalysiert wird und dass sich während der Oxydation Polymere bilden.

Als Arbeitshypothese wurde nun angenommen, dass sich der Oxydationsverlauf von *p*-Phenylendiamin ähnlich demjenigen von 5,6,7,8-Tetrahydropterin und Tetrahydrofolsäure verhält. Vergleicht man nämlich die Elektronenverteilung beider Systeme (vgl. die Formeln I mit den entsprechenden Formeln II bzw. III) und den Verlauf der Resonanzenergie nach Entfernung von 1 bzw. 2 Elektronen in den Verbindungen I, II und III [5], so lässt sich in den Systemen eine Analogie erkennen. MICHAELIS [6] hatte anhand potentiometrischer Messungen gezeigt, dass es unter geeigneten Bedingungen möglich ist, *p*-Phenylendiamin in einem Zweistufenmechanismus zu oxydieren. Er stellte fest, dass die Lebensdauer des sich als Zwischenprodukt bildenden Radikals erhöht ist, wenn es in der protonisierten Form vorliegt und wenn auch die Untersuchung in einem nichtwässrigen Milieu durchgeführt wird. Die Stabilität des Radikals ist ebenfalls erhöht, wenn die Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Methylgruppen ersetzt werden. Im Falle des 5,6,7,8-Tetrahydropterins ergaben MO-Berechnungen [5], dass die Methylierung des N(5)-Wasserstoffes die