

Eine zum Ausgleich dieser Benachteiligung bei der E-Form (a) eintretende stärkere Elektronendelokalisierung innerhalb des Thioamidsystems würde die kurzwellige Verschiebung der Thioamid-B-Bande (größerer C-N-Doppelbindungscharakter) und die bathochrome Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges erklären.

Eingegangen am 29. März 1968 [Z 770]

[*] Prof. Dr. W. Walter, cand. chem. E. Schaumann und
Dipl.-Chem. K.-J. Reubke
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie
2 Hamburg 13, Papendamm 6

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Sauerstoffradikale und Chemilumineszenz

Von J. Stauff^[*]

Bei sehr vielen Oxidationen mit Wasserstoffperoxid, Hypohalogenit, Ozon, aber auch mit molekularem Sauerstoff treten schwache Chemilumineszenzen auf (10^3 – 10^8 $\text{hv} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$). Diese können auf intermediär entstehende Sauerstoffradikale vom Typ O_2H , O_3H und O_2R (R = organischer Rest) zurückgeführt werden, die bei ihrer Rekombination Sauerstoff im Singulett-Zustand ($^1\Delta$ oder $^1\Sigma$) erzeugen, z.B. $2 \text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^*$ ($\Delta H = -58$ kcal/mol). Der angeregte Sauerstoff kann unter Emission von rotem Licht in den Grundzustand übergehen.

Da aber spektroskopisch auch Emissionen im Wellenlängenbereich 360–580 nm gefunden wurden, müssen auch Prozesse stattfinden, die durch Zusammenstoß zweier angeregter Singulett-Sauerstoffmoleküle ausgelöst werden, wobei sich deren Energien addieren. Gestützt wird diese Ansicht durch eine quadratische Abhängigkeit der Emission von der O_2 -Konzentration bei der durch Cu^{2+} katalysierten Oxidation von Sulfiten mit molekularem Sauerstoff. Da die Geschwindigkeit des Abklingens der Chemilumineszenz, die durch Rekombination von 2 O_2H -Radikalen (aus $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$) erzeugt wird, sehr viel größer ist als die Rekombinationsgeschwindigkeit der Radikale selbst, wird der Schluß gezogen, daß Licht erst beim Zusammenstoß zweier einzelner Singulett- O_2 emittiert wird, wobei nicht unbedingt die Bildung eines O_2 - O_2 -Komplexes in statu nascendi erforderlich ist, obwohl die Möglichkeit dazu in anderen Fällen (z.B. $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^* + \text{H}_2\text{O}$) besteht.

O_2H -Radikale lassen sich mit einer Strömungsapparatur ESR-spektrometrisch bestimmen; ihre Reaktionskinetik ist dadurch bekannt. Bei OH^- und daraus entstehenden O_3H -Radikalen (z.B. aus $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$) erschwert Komplexbildung mit den erzeugenden Kationen eine quantitative Deutung der ESR-Signale; diese lassen jedoch Zusammenhänge zwischen Radikalreaktionen und Chemilumineszenz erkennen.

Da die blaue Chemilumineszenz ein Indikator für das Auftreten von O_2H - und – bei $\text{pH} > 5$ oder in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante – O_2^- -Radikalen ist, lassen sich damit leicht Autoxidationen und Einelektronen-Übertragungen auf O_2 verfolgen: bei der kathodischen Reduktion von O_2 , sowie bei Einwirkung von O_2 auf Semichinone und viele andere – auch biologische – Elektronendonatoren. Besonders Komplexe von Schwermetallionen mit Aminosäuren, Proteinen, Nucleotiden und Nucleinsäuren geben in Gegenwart von Cystein und anderen Donatoren ebenso wie natürliche Oxidasen mit O_2 gut meßbare Lichtemissionen, die sich als methodisches Hilfsmittel zur Aufklärung ihrer Reaktionsmechanismen verwenden lassen.

[GDCh-Ortsverband Gießen,
am 30. Januar 1968]

[VB 141]

[*] Prof. Dr. J. Stauff
Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie
der Universität
6 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Straße 11

[**] Zur Nomenklatur siehe J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca u. J. E. Rush, J. Amer. chem. Soc. 90, 509 (1968).

[1] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963); W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem., im Druck; A. Mannschreck, Angew. Chem. 77, 1032 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 985 (1965).

[2] H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).

[3] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).

[4] J. Sandström u. B. Uppström, Acta chem. scand. 21, 2254 (1967).

Kernresonanzuntersuchungen zur Ionenbeweglichkeit in einigen Kupfer(I)-Verbindungen

Von H. Richtering (Votr.) und G. W. Herzog^[*]

In den Hochtemperaturphasen von CuBr und CuI ist die Kationenbeweglichkeit größer als in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur.

An polykristallinem CuBr und CuI wurden Form und Breite der NMR-Signale von ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{79}Br , ^{81}Br und ^{127}I zwischen -100 und $+500^\circ\text{C}$ untersucht, für ^{63}Cu wurde außerdem die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bis 330°C bestimmt.

In den kubischen Tieftemperaturphasen ist die Breite aller Signale bei niedrigen Temperaturen konstant (1,5 bis 2,5 G), und man gewinnt aus ihnen zweite Momente ($\approx 1,0$ bis $1,4 \text{ G}^2$), die ziemlich gut mit den aus der Gitterstruktur berechneten übereinstimmen. Zwischen 20 und 150°C nimmt die Breite der Cu-Signale in beiden Verbindungen ab (auf $< 0,4 \text{ G}$), was auf die zunehmende Beweglichkeit der Cu^+ -Ionen mit steigender Temperatur zurückzuführen ist; nach Bloembergen, Purcell und Pound^[1] erhält man bei 100°C für die mittlere Aufenthaltszeit eines Cu^+ -Ions auf seinem Gitterplatz $\tau_{\text{Cu}^+} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ sec. Die Halogen-Signale werden im gleichen Bereich zunächst etwas schmaler, dann aber erheblich breiter ($> 5 \text{ G}$). Für Br durchläuft die Breite bei 240°C ein Maximum; dieses liegt für Proben verschiedener Reinheit bei der gleichen Temperatur, ist aber umso ausgeprägter, je mehr zweiwertige Kationen (Cu^{2+} , Cd^{2+}) vorhanden sind. Das Maximum der Signalbreite entspricht einem Minimum von T_1 , hervorgerufen durch Quadrupolwechselwirkung^[2]. Bei 240°C hat demzufolge die mittlere Platzwechselfrequenz der Fehlstellen im Cu-Gitter – welche zur Quadrupolwechselwirkung beitragen – die Größenordnung 10^8 Hz der Larmorfrequenz der Br-Kerne in dem äußeren Magnetfeld (14000 G). Die Cu-Signale werden kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur für den Übergang kubisch \rightarrow hexagonal geringfügig breiter. Die Signalbreite wird hier bereits durch T_1 wesentlich beeinflusst; T_1 für ^{63}Cu nimmt von 5 – 10 msec bei 25°C auf ca. $500 \mu\text{sec}$ bei 330°C ab. Kurz vor dem Umwandlungspunkt nähert sich also τ_{Cu^+} der reziproken Larmorfrequenz der Cu-Kerne ($1,0 \cdot 10^8 \text{ Hz}$).

In den hexagonalen β -Phasen (CuBr 390 – 470°C ; CuI 373 bis 410°C) sind die Cu-Signale zuerst breiter, unsymmetrisch und um $0,5 \text{ G}$ (CuBr) bzw. um 2 G (CuI) nach kleinerem Feld verschoben. Die Verschiebung nimmt mit steigender Temperatur ab, die Signale werden symmetrisch und schmaler.

[*] Dr. H. Richtering und Dr. G. W. Herzog
Institut für Physikalische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50

[1] N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Physic. Rev. 73, 679 (1948).

[2] F. Reif, Physic. Rev. 100, 1597 (1955).