

Photophysikalische Primärprozesse

Von *Albert Weller*^[*]

Durch die Absorption eines Lichtquants wird der Energieinhalt des absorbierenden Moleküls erhöht und seine Elektronendichte-Verteilung geändert. Dies führt zu charakteristischen Veränderungen des Dipolmoments, der Säure- und Basenstärke, der Assoziationsfähigkeit und des elektrochemischen Potentials. Die als Folge dieser Veränderungen möglichen Reaktionen im angeregten Zustand können mit lumineszenz- und blitzlichtspektroskopischen Methoden untersucht und ihre Halbwertszeit durch Vergleich mit der durch intramolekulare (strahlende und strahlungslose) Desaktivierungsprozesse bestimmten Lebensdauer der angeregten Reaktanden bestimmt werden.

Von den untersuchten bimolekularen Prozessen:

1. Proton-Übertragung (Säuredissoziation, Basenhydrolyse, Säure-Basen-Reaktionen)
2. Komplexbildung (Excimeren- und Hetero-Excimerenbildung)
3. Elektron-Übertragung (univalente Redoxprozesse)
4. H-Atom-Übertragung („gleichzeitige“ Proton- und Elektron-Übertragung)

die alle reversibel verlaufen, das heißt rasch in die ursprüngliche Grundzustandskonfiguration zurückkehren und daher üblicherweise nicht zu den photochemischen Reaktionen gerechnet werden, führen 1 und 2 zu einer Umwandlung der Fluoreszenz (der Anregungszustand bleibt also erhalten), während bei 3 und 4 die Fluoreszenz gelöscht wird.

Wie die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, handelt es sich in allen Fällen um diffusionsbestimmte Reaktionen, deren eigentlicher, im Begegnungskomplex stattfindender Reaktionsschritt Häufigkeiten von der Größenordnung 10^{11} s^{-1} besitzt.

[*] Prof. Dr. A. Weller
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie
34 Göttingen-Nikolausberg, Postfach 968

Einige neuere Ergebnisse aus der Chemie der Borazin-Metall-Komplexe

Von *Helmut Werner* (Vortr.), *Edith Deckelmann* und *Karl Deckelmann*^[*]

Bei der Suche nach reaktionsfähigen Ausgangsverbindungen für die Synthese der Komplexe $R_3B_3N_3R'_3M(CO)_3$ [$M=Cr, Mo, W; R=R'=Alkyl$] wurde eine Reihe neuer Nitril-Komplexe des Typs cis -(RCN)₃ $M(CO)_3$ dargestellt; ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden studiert. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen gelang die erstmalige Darstellung der Hexaalkylborazin-Molybdän-Komplexe $Me_3B_3N_3Et_3Mo(CO)_3$ und $Et_3B_3N_3Me_3Mo(CO)_3$ mit einer Ausbeute von maximal fünf Prozent auf drei Reaktionswegen:

1. Durch Umsetzung von cis -($MeCN$)₃ $Mo(CO)_3$ oder cis -($PhCN$)₃ $Mo(CO)_3$ mit $R_3B_3N_3R'_3$ unter genau kontrollierten Bedingungen im Hochvakuum;
2. Durch Einwirkung von $R_3B_3N_3R'_3$ auf die aus cis -($MeCN$)₃ $Mo(CO)_3$ und Dioxan erhaltene Additionsverbindung $[(MeCN)_3Mo(CO)_3]_2 \cdot C_4H_8O_2$ im Hochvakuum;

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. E. Deckelmann und Dr. K. Deckelmann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

3. Durch photochemische Reaktion von $Mo(CO)_6$ mit $R_3B_3N_3R'_3$ bei ≈ 20 Torr. Dabei entstehen Zwischenverbindungen der Zusammensetzung $R_3B_3N_3R'_3Mo(CO)_5$, die in Lösung bei Raumtemperatur stabil sind.

Die Hexaalkylborazin-Metall-Komplexe $R_3B_3N_3R'_3M(CO)_3$ [$M=Cr, Mo$] sind kinetisch labil und reagieren auch mit schwachen Nucleophilen sehr rasch. Die außerordentliche Reaktivität steht in enger Beziehung zu den Bindungsverhältnissen, die auf der Grundlage von IR-, NMR- und Röntgen-Strukturuntersuchungen diskutiert werden.

Schnelle radiochemische Trennungen durch elektrolytische Ablösung

Von *Max Weber* (Vortr.), *Alfred Stelter* und *Günter Herrmann*^[*]

Die Ablösung von $3.1\text{-min}^{-208}Tl$ aus kathodisch geschalteten Schichten seiner Muttersubstanz $60\text{-min}^{-212}Bi$ in wässrige Medien wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Ablösung auch aus wägbaren ^{212}Bi -Schichten innerhalb von wenigen Sekunden abläuft. Dabei spielt der α -Rückstoß des ^{208}Tl eine wesentliche Rolle. Er bedingt einerseits, daß 50% des ^{208}Tl für die Ablösung verloren gehen, überspielt andererseits aber eine potentialabhängige Absorption geringer Thalliummengen an der Kathode. Als Konsequenz ergeben sich erhebliche Unterschiede im Verhalten von ^{208}Tl gegenüber von nicht aus Rückstoßvorgängen stammendem Thallium. Anwendungen der Ablöstechnik beim Studium von kurzlebigen Nukliden, aber auch von elektrochemischen Vorgängen werden diskutiert.

[*] Dr. M. Weber, Dr. A. Stelter und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 28

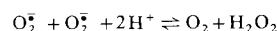
Erythrocuprein

Von *Ulrich Weser*^[*]

Erythrocuprein, ein grünblaues Cu-Protein mit einem Molekulargewicht von 32 600, wurde aus Rinder-Erythrocyten isoliert. Zur Präparation wurde eine Chloroform-Äthanol-Extraktion verwendet, die durch DEAE-Chromatographie und zusätzliche Gelfiltrationsschritte erweitert wurde^[1]. Analog dem Erythrocuprein aus Human-Erythrocyten^[2] konnten auch hier zusätzlich zwei Atome Zn je Molekül nachgewiesen werden. Das Rinder-Erythrocuprein ist also ebenfalls ein Cu-Zn-Protein^[1, 3]. Spektroskopische Untersuchungen bei 77°K zeigen eine Intensitätszunahme der Cu-Absorptionsbande bei 670 nm auf das Fünffache; außerdem tritt die Schulter bei 430 nm deutlicher auf. Aus ESR-Messungen kann geschlossen werden, daß Cu^{2+} an mehrere Stickstoffatome gebunden ist^[1, 4]. Wird Erythrocuprein unter Argon mit Dithionit titriert, so nimmt das Metalloprotein zwei Elektronen auf, d. h. jedes Cu^{2+} ein Elektron. CD- und MCD-Messungen weisen auf einen geringen Helix-Anteil im Proteinrest hin. Nach Inkubation des Erythrocupreins in 1-proz. Natrium-dodecylsulfat und 4 M Harnstoff bilden sich monomere und tetramere Einheiten, die elektrophoretisch voneinander getrennt werden konnten. Das mit den üblichen Präparationsmethoden erhaltene Erythrocuprein ist dagegen dimer.

[*] Doz. Dr. U. Weser
Physiologisch-chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Hoppe-Seyler-Straße 1

Außer einer Dismutase-Reaktion^[5], der Disproportionierung



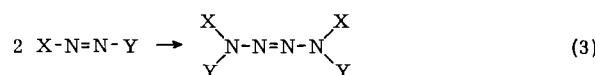
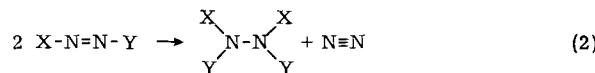
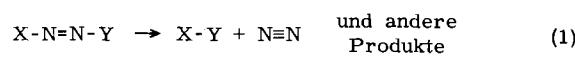
konnte keine biochemische Reaktion dieses Metalloproteins nachgewiesen werden.

- [1] U. Weser, E. Bunnernberg, R. Cammack, C. Djerassi, L. Flohé, G. Thomas u. W. Voelter, *Biochim. Biophys. Acta* 243, 203 (1971).
- [2] R. C. Carrico u. H. F. Deutsch, *J. Biol. Chem.* 245, 723 (1970).
- [3] J. Bannister, W. Bannister u. E. Wood, *Europ. J. Biochem.* 18, 178 (1971).
- [4] G. Rotilio, A. F. Agrò, L. Calabrese, F. Bossa, P. Guerrieri u. B. Mondovi, *Biochemistry* 10, 616 (1971).
- [5] J. M. McCord u. I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 244, 6049 (1969).

Zur thermischen Zersetzung von Azosilanen

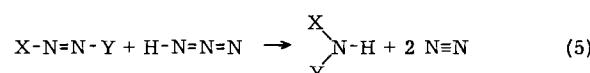
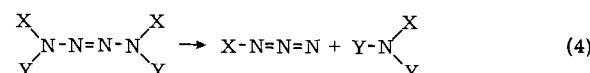
Von Nils Wiberg (Vortr.) und Wilfried Uhlenbrock^[1]

Die Thermolyse von Azoerbindungen $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$ kann unter Verbindungszerfall [Gl. (1)], Verbindungsdisproportionierung [Gl. (2)] und – wie von uns darüber hinaus gefunden wurde – Verbindungsdimersierung [Gl. (3)] stattfinden:



Während *Azoalkane* ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}$, Alkyl) unter „Zerfall“ und „Disproportionierung“ thermolysieren^[1, 2], zersetzen sich *Azosilane* ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}$, Silyl) unter „Disproportionierung“ und „Dimerisierung“. Produkte der Thermolyse von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ bzw. dessen Reaktion mit $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$ sind demgemäß $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ (radikalische Bildung) sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw.

$(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ (nichtradikalische Bildung)^[3]. Da silylierte Tetrazene, wie wir fanden, nach Gl. (4) zerfallen können und Stickstoffwasserstoffsäure mit Azosilanen gemäß Gl. (5) abreagiert, findet man unter „be-



sonderen“ Reaktionsbedingungen als Endprodukte einer Dimerisierungsreaktion auch Azide, Amine sowie Stickstoff. So entsteht aus einem Gemisch von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und LiMe (intermediäre Bildung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{Li}$) LiN_3 und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dr. W. Uhlenbrock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

im Molverhältnis 1:1, aus einem Gemisch von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und Salzsäure (intermediäre Bildung von $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$) u. a. NH_3 und Stickstoff im Molverhältnis 1:1.

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Bd. 10/2. Thieme-Verlag, Stuttgart 1967, S. 790.

[2] T. Tsuji u. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1992 (1971).

[3] Vgl. hierzu auch N. Wiberg, *Angew. Chem.* 83, 379 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 374 (1971).

Vernetzung von Polyäthylen in Gegenwart von Zusatzstoffen

Von Rudolf Wiedenmann (Vortr.) und Helmut Markert^[4]

Für die Vernetzung von Polyäthylen geeignet erscheinende Peroxide wurden in Paraffinkohlenwasserstoffen (Modellsubstanzen für PE) bei 150–180°C zersetzt und die Gasentwicklung sowie die Zusammensetzung der Reaktionsgase in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration und der Zersetzungstemperatur untersucht. Bei Dicumylperoxid (Di-Cup) und 1,3-Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol (m-P 14) wurden dazu auch die übrigen Zerfallsprodukte bestimmt und die Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsenergien nicht wie üblich durch Rückbestimmung der Peroxid-Konzentration, sondern über die Messung der Gasvolumina ermittelt.

Als gasförmiges Reaktionsprodukt entsteht bei Di-Cup und m-P 14, abgesehen von Spuren anderer Gase, ausschließlich Methan. Das Reaktionsgas von m-P 14 enthält zusätzlich noch die leicht flüchtigen Spaltprodukte Aceton und tert.-Butanol. Die Bildung von Methan kann erheblich reduziert werden, wenn man durch Zusatzstoffe, wie ausgewählte Polymethine oder spezielle Aromaten, die zur Methanbildung führenden, in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur als sekundäre Peroxid-Spaltprodukte gebildeten Methylradikale abfängt. Der Einfluß dieser Zusätze auf den Zerfallsmechanismus der Peroxide und auf den Vernetzungsgrad vernetzter Folien wurde untersucht.

[*] Dr. R. Wiedenmann und Dr. H. Markert
Siemens AG, Forschungslaboratorien
852 Erlangen 2, Postfach 325

Polymeres aus Bernsteinsäuredinitril

Von Dieter Wöhrle^[5]

Wir untersuchten die katalytische Umsetzung von Bernsteinsäuredinitril (1) zu Polymeren, die in jedem Fall ($-\text{C}=\text{N}-$)-Bindungen enthalten. Bei der kationischen

Polymerisation wurde (1) z. B. mit Metallhalogeniden wie ZnCl_2 bei 180–300°C zur Reaktion geführt. Man erhielt dunkle Polymere der vernetzten Struktur (2). Die Untersuchung der Halbleitereigenschaften ergab spezifische elektrische Leitfähigkeiten $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zur anionischen Polymerisation konnte (1) in Lösung, z. B. in Methanol bei Gegenwart von NaOCH_3 , umgesetzt werden [Polymere der Struktur (3)]. Die Leitfähigkeiten liegen bei $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 8.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Substanzpolymerisation von (1) bei Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat führt hingegen zu Polymeren der

[*] Dr. D. Wöhrle
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63–67