

## Photophysikalische Primärprozesse

Von Albert Weller<sup>[\*]</sup>

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 Reaktanten 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  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  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<sup>[\*]</sup>

Bei der Suche nach reaktionsfähigen Ausgangsverbindungen für die Synthese der Komplexe  $R_3B_3N_3R'_3M(CO)_3$  [ $M = Cr, Mo, W$ ;  $R = R' = \text{Alkyl}$ ] wurde eine Reihe neuer Nitril-Komplexe des Typs  $cis-(RCN)_3M(CO)_3$  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  $cis-(MeCN)_3Mo(CO)_3$  oder  $cis-(PhCN)_3Mo(CO)_3$  mit  $R_3B_3N_3R'_3$  unter genau kontrollierten Bedingungen im Hochvakuum;
2. Durch Einwirkung von  $R_3B_3N_3R'_3$  auf die aus  $cis-(MeCN)_3Mo(CO)_3$  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  $\approx 20$  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<sup>[\*]</sup>

Die Ablösung von 3.1-min- $^{208}Tl$  aus kathodisch geschalteten Schichten seiner Muttersubstanz 60-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  $\alpha$ -Rückstoß des  $^{208}Tl$  eine wesentliche Rolle. Er bedingt einerseits, daß 50% des  $^{208}Tl$  für die Ablösung verlorengehen, 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 Ablösetechnik 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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. Analog dem Erythrocuprein aus Human-Erythrocyten<sup>[2]</sup> konnten auch hier zusätzlich zwei Atome Zn je Molekül nachgewiesen werden. Das Rinder-Erythrocuprein ist also ebenfalls ein Cu-Zn-Protein<sup>[1, 3]</sup>. 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<sup>[1, 4]</sup>. 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. Natriumdodecylsulfat 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