

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 $77^\circ K$ 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