



Doctoral Thesis

Studien über intramolekulare Charge-Transfer-Komplexe von biologischem Interesse

Author(s):

Bosshard, Heinz Ernst

Publication Date:

1970

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150263> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4437

Studien über intramolekulare Charge-Transfer-Komplexe von biologischem Interesse

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Heinz Ernst Bosshard
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 6. November 1940
von Sternenbergr, Kanton Zürich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. R. Schwyzer, Referent
Prof. Dr. W. Simon, Korreferent

Verlag Hans Schellenberg Winterthur 1970

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Abhängigkeit des Charge-Transfer-Übergangs von der Geometrie der beschriebenen intramolekularen Komplexe. Dabei wurden die intermolekularen Komplexe zwischen den jeweiligen scheinbaren Donoren und Acceptoren als Standard betrachtet. Die Ausführungen sind beschränkt auf den Donor Indol und die Acceptoren 3- bzw. 4-Carbamylpyridinium.

Kapitel A) des experimentellen Teils beschreibt die Synthesen der intramolekularen Komplexe. In Anhängen werden I) der Einfluss der formal positiven Ladung auf dem Acceptor auf die Verseifungsgeschwindigkeit einer sich in der Nähe befindenden Methylestergruppe, II) der starke Effekt einer substituierten Amidgruppe in verschiedenen Positionen des Pyridinringes auf den pK_a -Wert des protonierten Pyridins und III) die grosse Geschwindigkeit des Austausches von Protonen in α -Stellung zum Pyridiniumstockstoff beschrieben.

Kapitel B) befasst sich mit der Konformation der Komplexe, bei welchen Donor und Acceptor durch eine Aethanbrücke verbunden sind. Viele Hinweise – vor allem NMR-Daten – deuten darauf hin, dass diese Substanzen in wässriger Lösung entweder nur in den zwei *gauche*-Konformationen der Aromaten, oder dann als praktisch starre Moleküle vorliegen. Für die weiteren Betrachtungen wurden die Moleküle als starr betrachtet, was für die Berechnungen für beide beschriebenen Möglichkeiten erlaubt ist. Der dihedrale Winkel zwischen den Bindungen von Donor und Acceptor zur Aethanbrücke scheint in der Nähe von 25° zu liegen.

In Kapitel C) werden die UV-Daten gezeigt. Komplexe mit einer Aethanbrücke ergeben trotz der Schwierigkeiten beim Messen der Differenzspektren Resultate für den Winkel zwischen Donor- und Acceptorebene, welche die von *Deranleau et al.* (9) beschriebene theoretische \cos^2 -Abhängigkeit der CT-Oszillatorstärke von diesem Winkel als wahrscheinlich erscheinen lässt.