

Thermisch angeregte Triplettzustände in Einkristallen eines biologisch aktiven Redoxsystems

H. J. KELLER, K. MAIER und D. NÖTHER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1058 [1970]; eingegangen am 24. Juli 1970)

Der Charakterisierung der thermisch angeregten, magnetisch aktiven Zustände in ionischen Molekülkristallen hat sich in den letzten Jahren viel Interesse zugewandt¹⁻⁷, wobei in jüngster Zeit vor allem die Einteilung in Frenkel- bzw. Wannier-Excitonen ausführlich diskutiert wurde⁷. Die bisher untersuchten Verbindungen haben jedoch wenig Beziehung zu biologisch aktiven Systemen, obwohl die grundlegende Bedeutung der Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe in der Biologie und ihre Beteiligung an verschiedenen Reaktionen seit vielen Jahren unbestritten sind^{8,9}, wobei auch auf die wichtige Rolle sog. lamellarer Systeme hingewiesen wurde¹⁰.

Die durch Eigenassoziation zwischen teilweise reduzierten Isoalloxazineinheiten entstandenen Kolumnarstrukturen bilden einen solchen lamellaren charge-transfer-Komplex und spielen unseres Erachtens eine wesentliche Rolle bei denjenigen biologischen Redox-Reaktionen, an denen das Coenzym Flavin beteiligt ist¹¹. ESR-Untersuchungen an Einkristallen derartiger Verbindungen versprachen somit interessante Informationen. Da für ESR-Messungen ausreichend große Einkristalle der halbreduzierten natürlichen Flavine zunächst nicht isolierbar waren, wurden möglichst ähnliche und biologisch aktive Redoxsysteme als Modellsubstanzen dargestellt und ESR-spektroskopisch untersucht. Dazu zählen die Radikalsalze des *N*-Methylphenazins.

Das *N*-Methylphenazonium-jodid¹² wurde nach einem früher angegebenen Verfahren dargestellt. Es fällt beim langsamen Auskristallisieren in Form langer blauer Nadeln, bei rascher Reaktion jedoch als grünes Produkt an. Bei längerem Stehenlassen der Ausgangslösung, entsprechend der früheren Vorschrift, wird ein wesentlicher Teil des Phenazins in 2-Stellung jodiert¹³, womit die früher von KEHRMANN angegebenen, wesent-

lich zu hohen Jodwerte zu erklären sind. Das analysenreine *semichinoide N*-Methylphenazonium-jodid bildet dunkelgrüne Nadeln. Das *N*-Methylphenazonium-perchlorat wurde erstmals durch Reduktion des *N*-Methylphenazonium-methosulfats mit Dithionit aus einer wäßrigen, Perchlorationen enthaltenden Lösung kristallin isoliert. Nach der Intensität der ESR-Signale sind alle Substanzen bei Raumtemperatur weitgehend paramagnetisch. Allerdings nimmt die Suszeptibilität beim Erwärmen über diese Temperatur weiterhin zu, beim Abkühlen der Probe sinkt sie stark ab. So ist die Suszeptibilität des KEHRMANNschen *Jodids* bei 180 °K siebenmal kleiner als bei Raumtemperatur und elfmal kleiner als nach dem Curie-Gesetz zu erwarten wäre.

Nach diesem anomalen magnetischen Verhalten zu urteilen, besteht der elektronische Grundzustand des Gitters aus einem diamagnetischen Singulettzustand, über dem im geringen Abstand angeregte, magnetisch aktive Triplettzustände liegen. Der Energieabstand ΔE beträgt für das KEHRMANNsche *N*-Methylphenazonium-jodid 875 cm^{-1} , für das *N*-Methylphenazonium-perchlorat 385 cm^{-1} . Während die EPR-Spektren auch von Einkristallen des KEHRMANNschen *N*-Methylphenazonium-jodids aus einer relativ breiten ($\sim 20 \text{ G}$) und unstrukturierten Linie bestehen, zeigen die EPR-Spektren des *N*-Methylphenazonium-perchlorats sowie des analysenreinen grünen *N*-Methylphenazonium-jodids sehr schmale Linien, die sich nach Messungen an Einkristallen als anisotrop erweisen.

Nach den ESR-Messungen sind die thermisch angeregten, magnetisch aktiven Zustände in diesen *semichinoiden N*-Methylphenazonium-Salzen am besten als Wannier-Excitonen zu beschreiben, die bisher nur an alternierenden Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen, wie z. B. am *p*-Phenylendiamin-Chloranil⁷ gefunden wurden.

Die Abhängigkeit der Anregungsenergie sowie des Excitonencharakters von der Kationen- bzw. Anionenstruktur dieser Verbindungen wird zur Zeit eingehender untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir herzlichst für die großzügige finanzielle Unterstützung dieses Vorhabens.

- ¹ P. L. NORDIO, Z. G. SOOS u. H. M. MCCONNELL, *Annu. Rev. Physic. Chem.* **17**, 237 [1966].
- ² D. B. CHESNUT u. W. D. PHILLIPS, *J. chem. Physics* **35**, 1002 [1961].
- ³ D. D. THOMAS, H. J. KELLER u. H. M. MCCONNELL, *J. chem. Physics* **39**, 2321 [1963].
- ⁴ V. A. BENDERESKII, I. B. SCHEWTSCHENKOW u. L. A. BLYUMENFELD, *Opt. Spectry. (USSR)* **16**, 254 [1964].
- ⁵ M. KINOSCHITA u. H. AKAMATU, *Nature [London]* **207**, 291 [1965].
- ⁶ P. J. FAUCHER u. H. ROBERT, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **270 B**, 37, 174 [1970].
- ^{7a} R. C. HUGHES u. Z. G. SOOS, *J. chem. Physics* **48**, 1066 [1968].

- ^{7b} B. M. HOFFMAN u. R. C. HUGHES, *J. chem. Phys.* **52**, 4011 [1970].
- ⁸ G. CILENTO u. K. ZINNER, *Molecular Associations in Biology*, S. 309, ed. B. PULLMAN, Academic Press, New York 1968.
- ⁹ G. TOLLIN, *Molecular Associations in Biology*, S. 393, ed. B. PULLMAN, Academic Press, New York 1968.
- ¹⁰ F. J. BULLOCK, *Comprehensive Biochemistry*, **Vol. 22**, S. 149, ed. M. FLORKIN u. E. H. STOTZ, Elsevier, Amsterdam 1967.
- ¹¹ K. MAIER, Diplomarbeit, T. H. München.
- ¹² F. KEHRMANN, *Chem. Ber.* **47**, 279 [1914].
- ¹³ Vgl. hierzu etwa H. MCILWAIN, *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 1704.