

Diss. ETH 6178

**ÜBER DEN MECHANISMUS DER PHOTOCHEMISCHEN A/D-
SECOCORRIN - CORRIN-CYCLOISOMERISIERUNG**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

REINHARD NEIER

dipl. Chem. Univ. Basel

geboren am 11. Dezember 1950

von Waldstatt (AR) und Basel

Angenommen auf Antrag von

Professor Dr. A. Eschenmoser, Referent

Professor Dr. U. Wild, Korreferent

aku-Fotodruck

Basel

1978

V. Z U S A M M E N F A S S U N G

Die photochemische Cycloisomerisierung von Cadmium(II)-secocorrin 5 zu Cadmium(II)-corrin 6 ist eine produkt-sensibilisierte Reaktion. Dies zeigt sich sowohl an der Primärkinetik als auch beim Aktionsspektrum. Quencherexperimente mit dem Azodioxid 7 bewiesen, dass die Cyclisierung über einen Tripletzustand abläuft und dass es mindestens zwei verschiedene Mechanismen für die Reaktion gibt. Aus den Sensibilisierungsexperimenten mit Bengalrosa 8 und Eosin 24 berechnete man eine erstaunlich hohe Quantenausbeute für die Reaktion aus dem Triplet. Bei der Untersuchung einer ganzen Reihe von tetra-cyclischen Zink(II)- und Cadmium(II)-Komplexen wurde bei allen Verbindungen, die eine exocyclische Doppelbindung besitzen, keine Fluoreszenz beobachtet. Da beim Cadmium(II)-secocorrin 23, das spezifisch an der exocyclischen Doppelbindung mit Deuterium markiert worden war, die Selektivität der Markierung auch während der Bestrahlung erhalten blieb, kann der Desaktivierungsprozess nicht über eine Rotation um diese Doppelbindung stattfinden, sondern er muss über eine konfigurations-erhaltende Pyramidalisierung am exocyclischen Kohlenstoffatom ablaufen.