

# Die Desaktivierung angeregter Zustände<sup>\*\*</sup>

Von L. M. Stephenson und G. S. Hammond<sup>[\*]</sup>

*Die Natur meidet elektronisch angeregte Zustände und ist bemüht, die aufgenommene Energie in andere Formen umzuwandeln. Dieser Aufsatz behandelt die Überführung elektronischer Anregungsenergie in gewöhnliche „thermische“ Energie unter besonderer Berücksichtigung der Lösung angeregter Zustände durch andere Moleküle. Als Beispiele werden photochemische Umwandlungen und Wechselwirkungen in Lösung gewählt.*

## 1. Einleitung

Ein Molekül, das sich in Lösung im niedrigsten elektronisch angeregten Zustand befindet, erhält zahlreiche Stöße von den Lösungsmittelmolekülen, so daß sich im allgemeinen innerhalb einer sehr kurzen Zeit ( $< 10^{-11}$  sec) eine Boltzmann-Verteilung zwischen Schwingungs- und Rotationsniveaus einstellt. Das Jablonski-Energiediagramm in Abbildung 1 soll dies veranschaulichen. Die Energielücke zwischen Grundzustand und niedrigstem angeregtem Zustand ist meistens so groß, daß die Schwingungsüberlappung<sup>[1]</sup> zwischen diesen Zuständen nur schwach ist. Als Folge hiervon werden

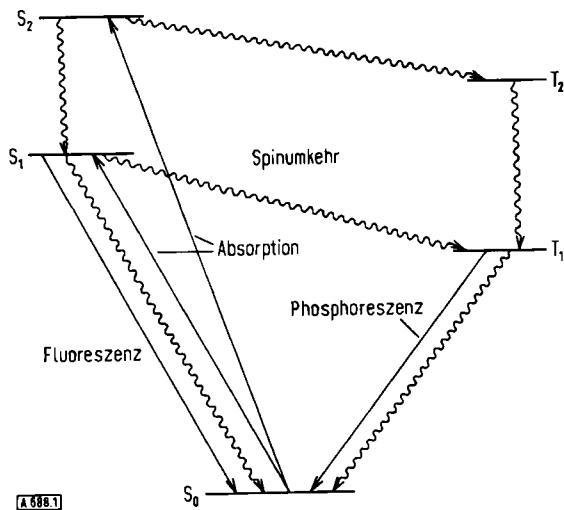


Abb. 1. Jablonski-Diagramm. Gerade Pfeile zeigen Absorption und Emission von Licht, gewellte Pfeile bedeuten strahlungslose Prozesse.

häufig neben einem strahlungsfreien Abbau des niedrigsten angeregten Singulett- und Tripletzustandes andere Wege der Desaktivierung gesucht. Demgegenüber ist eine Schwingungsüberlappung zwischen höher angeregten Zuständen viel größer, da sie oft nur durch kleine Energielücken voneinander getrennt sind. Das führt zu extrem hohen Geschwindigkeiten des strah-

lungsfreien Übergangs in den niedrigsten angeregten Zustand einer beliebigen Multiplizität.

Die meisten organischen Moleküle enthalten eine gerade Anzahl spin-gepaarter Elektronen in lokalisierten, delokalisierten (z. B. in konjugierten ungesättigten Systemen) oder nicht-bindenden (z. B. Elektronenpaare am Sauerstoff oder Stickstoff) Orbitalen.

Darüber hinaus unterliegen organische Moleküle, die in erster Linie aus leichten Atomen bestehen, streng definierten Spinauswahlregeln für elektronische Übergänge. Diese Moleküle haben im Grundzustand gewöhnlich eine Singulettkonfiguration und zeigen bei Abwesenheit starker Störungen von außen nur spin-erlaubte Übergänge in den Absorptionsspektren.

Auf welchem Weg wird nun ein Molekül desaktiviert, das schnell vom ursprünglich erzeugten Singulettzustand in den niedrigsten angeregten Singulettzustand übergegangen und hier augenblicklich „gefangen“ ist?

Physikalische Prozesse zum Abbau von Singulettzuständen sind bekannt: Fluoreszenz und strahlungsfreier Übergang in den Grundzustand sowie Übergang in die Triplettniveaus. Dieser als „intersystem crossing“ (Spinumkehr) bekannte Prozeß ist für die Photochemie außergewöhnlich wichtig. Der durch diesen Vorgang besetzte Tripletzustand kann entweder Licht emittieren (Phosphoreszenz) oder strahlungsfrei in den Grundzustand zurückkehren. Den Photochemiker interessieren das Knüpfen oder Trennen einer Bindung im angeregten Zustand (chemisches Löschen), Energieübertragung auf geeignete Substrate sowie die Bildung solcher angeregter Komplexe, deren Zerfallscharakteristiken sich von denen der angeregten Monomeren unterscheiden.

## 2. Chemisches Löschen angeregter Zustände

Wegen der beträchtlichen Energie elektronisch angeregter Moleküle werden Aktivierungsberge für chemische Reaktionen häufig leicht überwunden. Theoretisch ist das Löschen angeregter Zustände durch Knüpfen oder Trennen einer Bindung sehr einfach, jedoch sind die Einzelheiten in der Praxis oft schwer zu erforschen. Wir haben uns besonders mit zwei Löschanalysen dieses Typs befaßt, die bei Photoreaktionen von Ketonen und der Photodimerisation konjugierter Diene ablaufen.

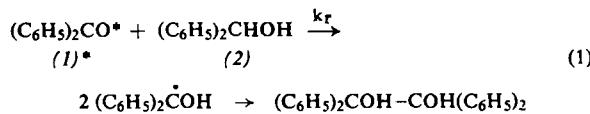
[\*] Dr. L. M. Stephenson und Prof. Dr. G. S. Hammond  
California Institute of Technology  
Pasadena, California 91109 (USA)

[\*\*] Veröffentlichung Nr. 3625 aus den Gates and Crellin Laboratories of Chemistry.

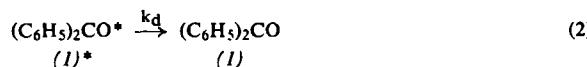
[1] Auf die Bedeutung der Schwingungsüberlappung für die Geschwindigkeit des strahlungsfreien Zerfalls haben G. W. Robinson u. R. P. Frosch, J. chem. Physics 37, 1962 (1962); 38, 1187 (1963), hingewiesen.

Schon früher wurde angenommen, daß freie Radikale an der photochemischen Reaktion von Ketonen mit Alkoholen, einer bekannten Methode zur Pinakolsynthese<sup>[2]</sup>, als reaktive Spezies beteiligt sind.

1960 konnten Bäckstrom und Sandros<sup>[3]</sup> beweisen, daß Ketone vom Triplettzustand aus reagieren, wie eine Untersuchung der Energieübertragung von Benzophenon (1) auf Biacetyl ergab, die sie durch Beobachtung der induzierten Phosphoreszenz des Biacetyls verfolgten. Hammond, Moore und Foss<sup>[4]</sup> bestätigten diese Ergebnisse. Durch Verwendung von Benzhydrol (2) als Wasserstoffdonor ließ sich die Reaktion vereinfachen, da nur eine Art von Radikalen gebildet wurde.



Die Abhängigkeit der Quantenausbeute für das Verschwinden des Benzophenons ( $\Phi_{-(1)}$ ) von der Benzhydrolkonzentration wurde als Konkurrenz zwischen der unimolekularen Desaktivierung [Gl. (2)] und der Pinakolbildung [Gl. (1)] gedeutet.



Die Behandlung von  $(C_6H_5)_2CO^*$  als instabiles Zwischenprodukt führt zu Gl. (3). a ist die Ausbeute an Benzophenon (1).

$$1/\Phi_{-(1)} = 1/a + k_d/ak_r [(2)] \quad (3)$$

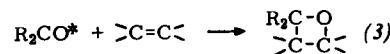
Messungen ergaben, daß a 1,0 und  $k_d/k_r$  0,05 mol/l beträgt. Da  $k_r$  den Wert für eine diffusionskontrollierte Reaktion nicht überschreiten kann, muß man folgern, daß der angeregte Zustand,  $(C_6H_5)_2CO^*$ , langlebiger als der angeregte Singulettzustand ist. Die Hypothese, daß der durch Lichtabsorption entstandene angeregte Zustand des Benzophenons durch Spinumkehr (intersystem crossing) quantitativ in den langlebigen, für die chemische Reaktivität verantwortlichen Triplettzustand übergeht, wurde damit bewiesen.

Später zeigten Hammond und Leermakers<sup>[5]</sup>, daß Carbonylverbindungen wie Naphthaldehyd und Acetonaphthon, deren niedrigste Triplettzustände keine  $n \rightarrow \pi^*$ -, sondern eine  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Konfiguration haben, bei Photoreduktionen verhältnismäßig wenig reaktiv sind. Der Effekt ist auffallend, weil die Lebensdauern der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Triplettzustände größer als die der  $n \rightarrow \pi^*$ -Triplettzustände sind. Die starke Abhängigkeit der Reaktivität von der Elektronenkonfiguration der angeregten Zustände spricht gegen die vage Anschauung, daß energiereiche, angeregte Moleküle wahllos reagieren.

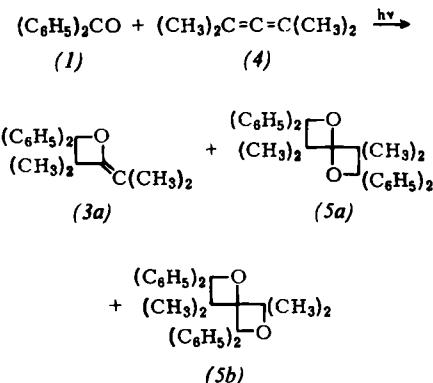
Andere typische Photoreaktionen gehen ebenfalls von den niedrigsten  $n \rightarrow \pi^*$ -angeregten Triplettzuständen aus. Dazu

- [2] A. Schönberg u. A. Mustafa, Chem. Reviews 40, 181 (1947).
- [3] H. L. J. Bäckstrom u. K. Sandros, Acta chem. scand. 14, 48 (1960).
- [4] W. M. Moore, G. S. Hammond u. R. P. Foss, J. Amer. chem. Soc. 83, 2789 (1961).
- [5] G. S. Hammond u. P. A. Leermakers, J. Amer. chem. Soc. 84, 207 (1962).

gehört auch die ausführlich bearbeitete Bildung von Oxetanen (3)<sup>[6, 7]</sup>.



Arnold und Glick<sup>[8]</sup> sowie Hammond et al.<sup>[9]</sup> erhielten z.B. aus dem Allen (4) und Benzophenon das Oxetan (3a) und die beiden Dioxaspiroheptane (5a) und (5b).



Weitere experimentelle Ergebnisse von Leermakers und Hammond<sup>[10]</sup> bestätigten die Annahme, daß Triplettzustände an den Photoreaktionen der Ketone beteiligt sind. Es wurde gefunden, daß mehrere Verbindungen die Photoreduktion von Benzophenon durch Benzhydrol löschen. Interessanterweise wirken 2-Acetonaphthon, Naphthalin, *cis*- und *trans*-1,3-Pentadien, Azulen, 1-Naphthaldehyd u.a. als Löscher bemerkenswert ähnlich. Da alle diese Verbindungen niedrigere Triplettenergien als Benzophenon aufweisen, wurde gefolgt, daß die Lösung auf einer Energieübertragung vom Benzophenon mit einer für alle Löscher gleichen Geschwindigkeit beruhen muß, die wahrscheinlich so groß oder nahezu so groß wie bei einem diffusionskontrollierten Prozeß ist. Andere Löschsubstanzen mit Triplettenergien oberhalb der des Benzophenons, z.B. Cyclohexen, waren beträchtlich weniger wirksam.

Spezifische Löschsubstanzen für Triplettzustände werden heute allgemein zur Bestimmung der Spinmultipizität eines photoreaktiven Zustandes verwendet. Ein oft übersehenes Kriterium für eine Energieübertragung ist jedoch die Erzeugung eines angeregten Zustandes des Löschers, was sich bequem an konjugierten Dienen zeigen läßt<sup>[10-12]</sup>.

Die Bestrahlung von Lösungen konjugierter Diene in Gegenwart von Benzophenon (bei Wellenlängen, die

[6] N. C. Yang in: Organic Photochemistry. Butterworths, London 1965; Pure appl. Chem. 9, 591 (1964).

[7] Oxetanbildung aus einem angeregten Singulett- $n \rightarrow \pi^*$ -Zustand s. N. J. Turro, P. Wriede, J. C. Dalton, D. A. Arnold u. A. H. Glick, J. Amer. chem. Soc. 89, 3950 (1967).

[8] R. Arnold u. A. Glick, Chem. Commun. 1966, 813.

[9] H. Gotthardt, R. Steinmetz u. G. S. Hammond, Chem. Commun. 1967, 480; J. org. Chemistry, 33, 2774 (1968).

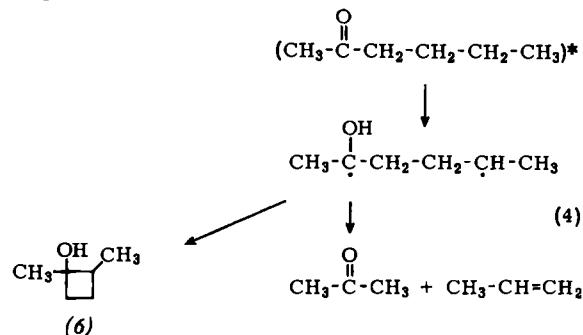
[10] P. A. Leermakers u. G. S. Hammond, J. phys. Chem. 66, 1148 (1962).

[11] G. S. Hammond, J. Turro u. P. A. Leermakers, J. phys. Chem. 66, 1142 (1962).

[12] Diese Tatsache, verbunden mit einer ungewöhnlich großen Singulett-Triplett-Aufspaltung, hat 1,3-Pentadien bei vielen neueren photochemischen Untersuchungen zur „Löschsubstanz der Wahl“ gemacht.

nur von Benzophenon absorbiert werden) führt bei 1,3-Pentadien zu einer *cis-trans*-Isomerisierung, während viele andere bei hohen Konzentrationen dimerisieren. Keine der beiden Reaktionen verläuft mit hohem Wirkungsgrad von den angeregten Singulettzuständen der Diene aus, und die Produktverteilung der Dimeren ist völlig anders als bei thermischen Reaktionen der Moleküle im Grundzustand. Der Triplettzustand war demnach in spezifischer Weise an den durch Diene gelöschten Photoreaktionen der Ketone beteiligt.

Triplettlöscher wie 1,3-Pentadien wurden von *Hammond* und *Wagner* [13, 14] benutzt, um die Beteiligung von Singulett- und Triplettzuständen bei der Photoeliminierung nach *Norrish* (Typ II) zu beweisen. Das Cyclobutanderivat (6) entsteht gewöhnlich nur in geringer Ausbeute.



Löschversuche (Abb. 2) mit 2-Hexanon und 2-Pentanon zeigen, daß 2-Hexanon selbst bei hohen Pentadienkonzentrationen (8 M) noch beträchtlich gespalten wird [s. Reaktion (4)] und daß beim 2-Pentanon ein

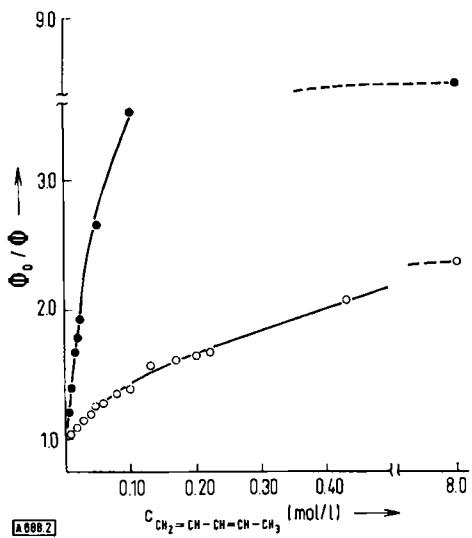


Abb. 2. Abhängigkeit von  $\Phi_0/\Phi$  von der Konzentration der Löschsubstanz (1,3-Pentadien).  $\Phi_0$  = Quantenausbeute für das Verschwinden von 2-Pentanon (●) und 2-Hexanon (○) ohne Löschsubstanz;  $\Phi$  = Quantenausbeute in Gegenwart von 1,3-Pentadien als Löschsubstanz.

kleinerer, aber immer noch signifikanter Teil der Photoreaktion ungelöst bleibt. Offenbar tragen Singulettzustände beträchtlich zu den photochemischen Umwandlungen bei (s. Tabelle 1). Diese Ergebnisse unterstreichen die Tatsache, daß Singulett- und

[13] P. J. Wagner u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 87, 4009 (1966).

[14] P. J. Wagner u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 1245 (1966).

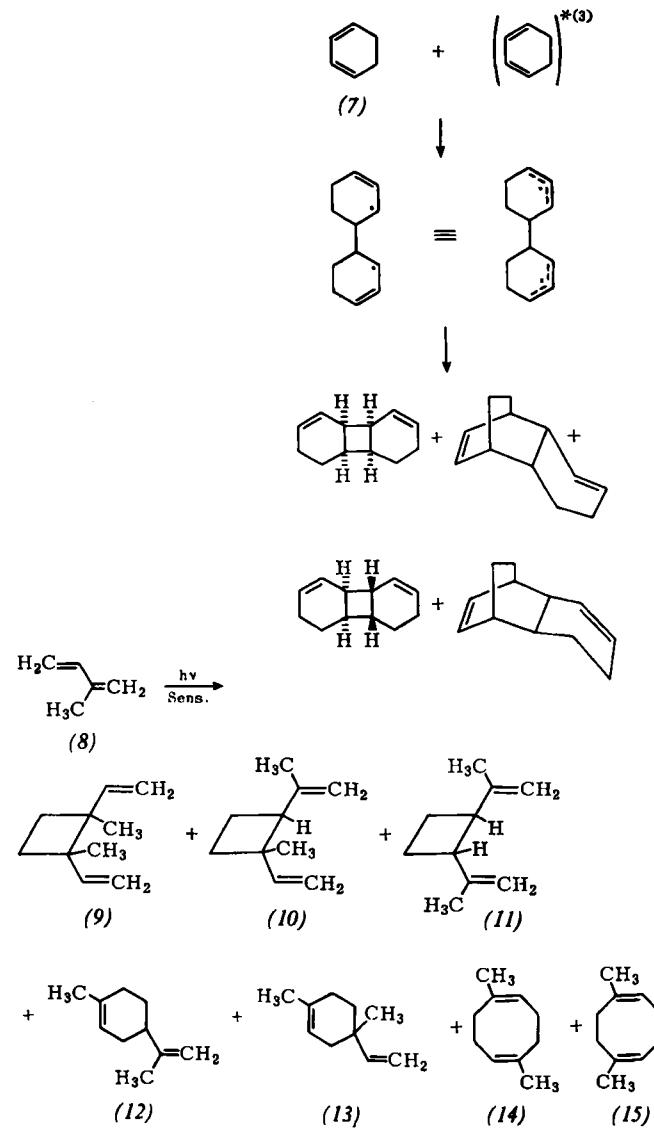
Tabelle 1. Quantenausbeuten ( $\Phi$ ) für das Verschwinden von 2-Pentanon und 2-Hexanon sowie für das Auftreten von Aceton. Die 0,20 M Lösung der Ketone in *n*-Hexan (gegebenenfalls unter Zusatz von 8 mol/l 1,3-Pentadien) wurde mit Licht der Wellenlänge 3130 Å bestrahlt.

	-Keton			+ Aceton		
	$\Phi_0$ [a]	$\Phi_s$ [b]	$\Phi_t = \Phi_0 - \Phi_s$	$\Phi_0$ [a]	$\Phi_s$ [b]	$\Phi_t = \Phi_0 - \Phi_s$
2-Pentanon	0,44	0,05	0,39	0,30	0,04	0,26
2-Hexanon	0,50	0,21	0,29	0,44	0,18	0,26

[a] Quantenausbeute ohne Zusatz von 1,3-Pentadien. [b] Quantenausbeute mit Zusatz von 1,3-Pentadien.

Triplettzustände gleicher Elektronenkonfiguration (z.B.  $n \rightarrow \pi^*$  oder  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) wahrscheinlich ähnliche chemische Reaktivitäten zeigen. Die Bedeutung des Triplettzustandes beruht auf seiner Lebensdauer, die oft so groß ist, daß photochemische Reaktionen mit der physikalischen Desaktivierung konkurrieren können, während die entsprechenden Singulettzustände dafür zu schnell zerfallen.

Die Dimerenbildung bei der Reaktion konjugierter Diene im Grundzustand mit Dienen im angeregten Triplettzustand bildet das zweite Beispiel eines chemischen Löschvorgangs. Die Dimeren entstehen in glatter Reaktion, wenn die angeregten Triplettzustände durch Energieübertragung vom Benzophenon oder



von anderen geeigneten Triplettennergie-Donoren erzeugt werden.

Ausführlich wurde die Dimerisierung von 1,3-Butadien<sup>[15]</sup>, 1,3-Pentadien und Isopren<sup>[16]</sup>, 1,3-Cyclopentadien<sup>[17]</sup> sowie 1,3-Cyclohexadien<sup>[18]</sup> untersucht.

Die Entstehung der Produkte konnte durch die Annahme erklärt werden, daß die Addition in zwei getrennten Schritten abläuft: Zuerst bildet sich ein Diradikal, das anschließend zu den Endprodukten cyclisiert. Der Prozeß ist für die Dimerisierung von 1,3-Cyclohexadien (7) und Isopren (8) (Tabelle 2)<sup>[19]</sup> dargestellt.

Tabelle 2. Quantenausbeute ( $\Phi$ ) für die Bildung der Isoprendimeren (gemessen in unverdünntem Isopren = 10 M).

Sensibilisator	Wirkungsgrad der Spinumkehr des Sensibilisators	$\Phi$ von (9)–(15)
Benzophenon	1,00	0,40
$\beta$ -Acetonaphthon	0,85	0,25
Fluorenon	0,92	0,29

Trägt man die reziproke Quantenausbeute bei der Bestrahlung verschieden konzentrierter Dienlösungen gegen ihre reziproken Konzentrationen auf, so ergibt sich eine Gerade. Mit Azulen als Löschsubstanz konnten Informationen über die Lebensdauer der Tripletzustände des Dienst gewonnen werden. In Gegenwart hoher Dienkonzentrationen ist nicht zu erwarten, daß kleine Mengen Azulen die Energieübertragung vom Sensibilisator auf das Dien beeinflussen; jedoch können wenig mehr als  $10^{-2}$  mol/l Azulen die Dimerisierung um mehr als die Hälfte zurückdrängen (s. Abb. 3). Offensichtlich ist Azulen in der Lage, den Tripletzustand des Dienst zu löschen. Aus der Neigung der Geraden erhält man  $1,2 \cdot 10^3$  für das Verhältnis der Löschkonstanten zur Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff des Tripletz-Dienmoleküls auf das Molekül im Grundzustand. Demnach

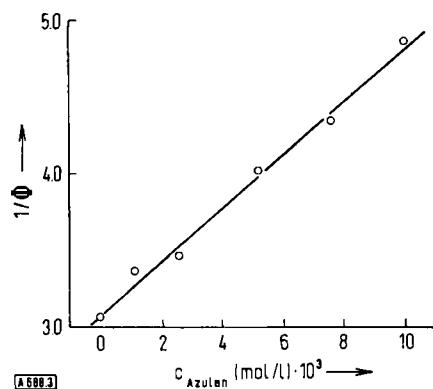


Abb. 3. Quantenausbeute bei der Dimerisierung von Isopren in Gegenwart unterschiedlicher Azulenkonzentrationen.

[15] G. S. Hammond, N. J. Turro u. A. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 (1961).

[16] G. S. Hammond u. R. S. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 85, 477 (1963).

[17] J. Turro u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 84, 2841 (1962).

[18] D. Valentine, N. J. Turro u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 86, 5202 (1964).

[19] R. S. H. Liu, N. J. Turro u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 87, 3406 (1965).

muß die Geschwindigkeitskonstante ungefähr  $2 \cdot 10^6$   $1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$  oder weniger betragen. Aus der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Dienkonzentration kann man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung zu der des strahlungslosen Zerfalls der Tripletzustände ableiten; demnach beträgt die Lebensdauer des Tripletzstands mindestens  $2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ <sup>[20]</sup>.

Versuche, diese Methoden auf Kreuzadditionen anzuwenden, führten erwartungsgemäß zu komplexen Mischungen von Produkten. Auch Versuche, Diene photochemisch an Olefine anzulagern, hatten wenig Erfolg<sup>[21]</sup>. Es soll jedoch festgehalten werden, daß die Bildung von Bindungen zwischen Molekülen in angeregten Zuständen und anderen Molekülen selbst für ziemlich kurzlebige Zustände ein wichtiger Löschvorgang ist und daß die Produkte bei solchen Wechselwirkungen in hohen Ausbeuten entstehen. Diese Tatsache wird auch bei anderen Löschphänomenen von Bedeutung sein (s. Abschnitt 4.1)<sup>[22]</sup>.

### 3. Übertragung der Triplettennergie in Lösung

Die Übertragung der Triplettenanregungsenergie von Donoren auf Aczeptoren ist ein wirksamer Weg zur Lösung angeregter Zustände. Die photochemische Bedeutung der Bildung reaktiver Zustände des Acceptors wurde bereits in Abschnitt 2 geschildert. Hier soll der Vorgang der Energieübertragung am Beispiel der photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung der Stilbene besprochen werden<sup>[24–26]</sup>.

Im folgenden verallgemeinerten Mechanismus bedeutet *S* einen Sensibilisator, *S<sup>\*(1)</sup>* bzw. *S<sup>\*(3)</sup>* dessen Singulett- bzw. Tripletzustand, *c* ein *cis*-Olefin, *t* ein *trans*-Olefin und *T* Tripletzstzände des Olefins<sup>[27]</sup>.

[20] Dies folgt aus der Hypothese, daß Azulen in der diffusionskontrollierten Reaktion mit einer Geschwindigkeit löscht, die zu  $6 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  abgeschätzt wurde, wahrscheinlich aber geringer ist. Bei der Desaktivierung wird vermutlich ein verdrillter Tripletzustand des Dienst in den ebenen Grundzustand zurückkehren. Eine Energieübertragung, die einen Wechsel in der Geometrie eines Reaktionspartners erfordert, wird mit aller Wahrscheinlichkeit langsamer als der diffusionskontrollierte Prozeß sein (s. Abschnitt 3). Das kürzlich von G. F. Vesley in unserem Laboratorium untersuchte 1,3-Cyclohexadien scheint sich im angeregten Zustand nicht wesentlich verdrillen zu können. Daher bestätigt die hohe Empfindlichkeit von Cyclohexadien gegenüber der Lösung durch Azulen den eben dargelegten Standpunkt.

[21] R. S. H. Liu u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 86, 1892 (1964).

[22] Dies scheint außerdem das Kernstück des besten Argumentes gegen einen Mechanismus zu sein, der keine physikalische Energieübertragung, sondern eine Bindung zwischen Sensibilisator und Substrat postuliert (s. [19, 23]).

[23] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. Belgique 71, 781 (1962).

[24] G. S. Hammond et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 3197 (1964), und dort zit. Lit.

[25] K. A. Muszkat, D. Cegion u. E. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 89, 4814 (1967).

[26] G. S. Hammond, Chem. and chem. Ind. (Kagaku to Kogyo) 18, 1464 (1965).

[27] Es wird vorausgesetzt, daß cisoide, transoide und nichtebene Tripletzstzände des Olefins ununterscheidbar sind oder sich schnell ineinander umwandeln. Die Meßwerte zeigen, daß bei erhöhter Temperatur der Zerfall in *trans*-Stilben leicht bevorzugt ist und somit eine kleine Energieschwelle für die Umwandlung zwischen transoiden und nicht-ebenen (oder cisoiden) Tripletzstzänden existiert, doch hat sich für die  $\alpha$ -Methyl- oder  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylstilbene kein Hinweis ergeben, der zur Preisgabe der Hypothese eines gemeinsamen Tripletzstzandes zwingen würde.

$S \xrightarrow{h\nu} S^*(1)$	Anregung	(5)
$S^*(1) \xrightarrow{k_f} S (+ h\nu)$	Zerfall zum Grundzustand unter Fluoreszenz	(6)
$S^*(1) \xrightarrow{k_{ic}} S^*(3)$	Spinumkehr (intersystem crossing)	(7)
$S^*(3) + c \xrightarrow{k_1} S + T$	Energieübertragung auf das cis- oder trans-Olefin	(8)
$S^*(3) + t \xrightarrow{k_2} S + T$		(9)
$T \xrightarrow{k_c} c$	Zerfall der Substrattriplettzustände in cis- oder trans-Grundzustände	(10)
$T \xrightarrow{k_f} t$		(11)

Es wurden 1. die Quantenausbeuten der sensibilisierten cis-trans-Isomerisierung, 2. die Zusammensetzung des Systems im stationären Zustand nach langer Bestrahlung und 3. die Zerfallsgeschwindigkeit von Triplettzuständen des Sensibilisators in Gegenwart isomerisierbarer Olefine gemessen. Zur Messung der Zerfalls geschwindigkeit diente die Blitzlichtspektroskopie.

Unter Zugrundelegung der Reaktionen (5)–(11) sollte die Zusammensetzung des stationären Zustandes durch das Produkt aus Anregungsverhältnis und Zerfallsverhältnis bestimmt werden [Gl. (12)]. Dementsprechend lassen sich mehrere Voraussagen über das Verhalten des photostationären Zustandes in

$$[\text{cis}]/[\text{trans}] = (k_2/k_1) \cdot (k_c/k_f) \quad (12)$$

Anregungs- Zerfalls-  
verhältnis verhältnis

bezug auf die Triplettenergie des Sensibilisators machen. Wenn weder sterische Einflüsse noch unvorher gesehene Schwierigkeiten stören, sollten Sensibilisatoren, deren Triplettenergien wesentlich größer als diejenigen von cis- (57 kcal/mol) und trans-Stilben (50 kcal/mol) sind [28], die Energie auf beide Isomeren gleich schnell übertragen. Wenn das Zerfallsverhältnis nicht vom Sensibilisator abhängt – wie es der Mechanismus erfordert – sollte man einen Bereich hoher Energien mit ähnlichen photostationären Zuständen erhalten. Bei Änderung der Sensibilisator energie zwischen ≈57 und ≈50 kcal/mol ist damit zu rechnen, daß die Übertragungsgeschwindigkeit auf cis-Stilben nachläßt, wodurch Mischungen mit steigendem Gehalt an cis-Isomeren entstehen. Wenn die Sensibilisatorenergie unter 50 kcal/mol absinkt, sollte erneut ein Gebiet ähnlicher stationärer Zustände zu beobachten sein. Wenn die Energiedifferenz die Aktivierungsenergie ist, müßte das Anregungsverhältnis

$$k_2/k_1 = e^{-(57000 - 50000)/RT}$$

betragen und einem extrem hohen Gehalt an cis-Isomeren in der Mischung entsprechen.

Meßwerte des photostationären [cis]/[trans]-Verhältnisses für Stilben stimmen mit diesen Vorhersagen nur teilweise überein (Abb. 4). Im Bereich hoher Energien beobachtet man ein nahezu ideales Verhalten, jedoch

[28] D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1957, 1351; nach der Sauerstoff-Perturbationsmethode.

kann eine leichte Neigung der Kurve nicht übersehen werden, obwohl die Geschwindigkeitskonstanten fast die Werte für diffusionskontrollierte Reaktionen aufweisen.

Valentine hat mehrere Faktoren diskutiert, die die Energieübertragung bei exothermen Reaktionen verhindern könnten [29]. Er folgert, daß die Energieübertragung auf das cis-Isomere nicht diffusionskontrolliert ist und mit wachsender Sensibilisatorenenergie zunimmt. Sterische Faktoren können durchaus von Bedeutung sein; so fällt auf, daß die Sensibilisatoren eine um so einfachere Struktur haben, je höher ihre Triplettenergie ist.

In engem Zusammenhang damit steht eine Arbeit von Herkstroeter, Jones und Hammond [30], in der sie eine beträchtliche sterische Beeinträchtigung der Energieübertragung von Benzophenonderivaten mit sperrigen *o*-Substituenten nachweisen konnten. Dabei werden die Übertragungsgeschwindigkeiten auf cis-Stilben stärker beeinflußt als diejenigen auf trans-Stilben. Abbildung 4 zeigt, daß sich beim Absinken der Triplettenergien der Sensibilisatoren von ≈60 auf ≈50 kcal/mol [31] die photostationären Zustände tatsächlich in

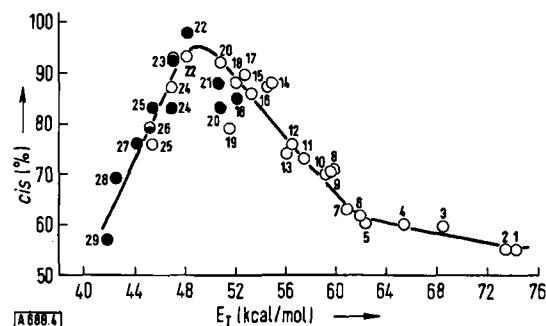


Abb. 4. Gemessene (○) und aus den Löschkonstanten  $k_q$  vorhergesagte (●) photostationäre Zustände für die Stilbene.  $ET$  = Triplettenergie des Sensibilisators. Sensibilisatoren: 1 = Cyclopropyl-phenylketon, 2 = Acetophenon, 3 = Benzophenon, 4 = Thioxanthon, 5 = Anthrachinon, 6 = Flavon, 7 = Michlers Keton, 8 = 2-Naphthyl-phenylketon, 9 = 2-Naphthaldehyd, 10 = 2-Acetonaphthon, 11 = 1-Naphthyl-phenylketon, 12 = Chrysene, 13 = 1-Naphthaldehyd, 14 = Biacetyl, 15 = 2,3-Pentandion, 16 = Fluoren, 17 = Fluoranthren, 18 = Dibenz[a,h]anthracen, 19 = Durochinon, 20 = Benzil, 21 = Dibenz[a,c]anthracen, 22 = Pyren, 23 = Benz[a]anthracen, 24 = Benzanthron, 25 = 3-Acetylpyren, 26 = Acridin, 27 = 9,10-Dimethyl-benz[a]anthracen, 28 = Anthracen, 29 = Benz[cd]pyren.

Richtung cis-reicher Mischungen bewegen. Bei weiterer Abnahme kehrt die Kurve – anstatt horizontal auszulaufen – überraschenderweise erneut zu trans-reichen Mischungen um.

Entweder nimmt also die Energieübertragung auf cis-Stilben langsamer als vorhergesagt ab oder die Energieübertragung auf trans-Stilben nimmt schneller als vorausgesagt ab oder beide Effekte überlagern sich.

Hammond und Saltiel [32] wählten die erstgenannte Deutung und nahmen dabei an, daß cis-Stilben wäh-

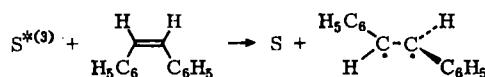
[29] D. Valentine, Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, California, 1966.

[30] W. G. Herkstroeter, L. B. Jones u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 4777 (1966).

[31] Die für eine wirksame Energieübertragung benötigte Überschussenergie von 3–5 kcal/mol findet man in vielen Systemen, selbst in solchen, die schneller reagieren als Stilben. Die Ursache hierfür ist noch unklar.

[32] G. S. Hammond u. J. Saltiel, J. Amer. chem. Soc. 85, 2516 (1963).

rend der Energieübertragung direkt in einen transoiden oder nicht-planaren angeregten Triplettzustand überführt wird. Der Triplettzustand mit planarer *trans*-Struktur hat bekanntlich eine niedrigere Energie als



der mit planarer *cis*-Form, und für nicht-planare Triplettzustände sind auf der Basis von Berechnungen<sup>[33, 34]</sup> ebenfalls niedrigere Energien vorausgesagt worden. Folglich sollten Übergänge von *cis*-Stilben in einen Triplettzustand mit planarer *trans*- oder verdrillter Struktur weniger Energie erfordern als die Anregung zum Triplettzustand mit *cis*-Struktur. Dieser Prozeß wird spektroskopisch nicht beobachtet (er würde das Franck-Condon-Prinzip verletzen) und wird daher als nicht-vertikaler Übergang oder nicht-vertikale Energieübertragung bezeichnet. Das wichtigste Postulat besteht darin, daß eine Energieübertragung mit nicht-vertikaler Anregung dann stattfinden kann, wenn vertikale Übergänge aus energetischen Gründen verboten sind. Das Phänomen sollte nur dann von Bedeutung sein, wenn ein oder beide Partner flexible Moleküle sind, d.h. Moleküle mit bedeutenden Unterschieden in der Gleichgewichtsgeometrie von Grund- und angeregten Zuständen.

Eine Bestätigung dieser Ansicht erhielten *Hammond* und *Herkstroeter*<sup>[35]</sup> bei einer kinetischen Untersuchung der Geschwindigkeiten dieser Energieübertragungen mit Hilfe der Blitzlichtspektrophotometrie<sup>[36]</sup>.

Eine Lösung von Sensibilisator und isomerisierbarem Substrat wird einem Lichtblitz hoher Intensität ausgesetzt. Dabei geht ein beträchtlicher Teil der Sensibilisatormoleküle durch Lichtabsorption und folgende Spinumkehr (intersystem crossing) in angeregte Triplettzustände über. Das Verschwinden der Triplettzustände des Sensibilisators kann absorptionsspektroskopisch verfolgt werden. Dieser Zerfall wird durch die Gegenwart von Substanzen beschleunigt, auf die die Sensibilisatoren Energie übertragen können.

Die Messung der Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeiten von der Konzentration der Löschsubstanzen erlaubt die Ermittlung bimolekularer Geschwindigkeitskonstanten für die Löscreaktion. Am Beispiel der isomeren Stilbene und 1,2-Diphenylpropene ( $\alpha$ -Methylstilbene) als Löscher wurden viele Sensibilisatoren untersucht. In den Abbildungen 5 und 6 sind die Logarithmen der Löschkonstanten ( $\log k_q$ ) gegen die Triplettenergien dieser Sensibilisatoren ( $E_T$ ) aufgetragen. Falls die Energiedifferenz die Aktivierungs-

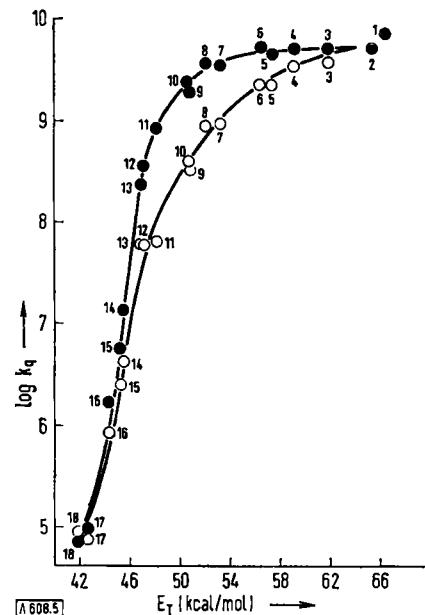


Abb. 5. Geschwindigkeitskonstanten für die Lösung angeregter Sensibilisatoren durch *cis*- (○) und *trans*-Stilben (●).  $k_q$  = Löschkonstante,  $E_T$  = Triplettenergie des Sensibilisators. Sensibilisatoren: 1 = Triphenylen, 2 = Thioxanthon, 3 = Phenanthren, 4 = 2-Acetonaphthon, 5 = 1-Naphthyl-phenylketon, 6 = Chrysanthren, 7 = Fluoren, 8 = Dibenz[a,h]-anthracen, 9 = Benzil, 10 = Dibenz[a,c]anthracen, 11 = Pyren, 12 = Benz[a]anthracen, 13 = Benzanthron, 14 = 3-Acetylpyren, 15 = Acridin, 16 = 9,10-Dimethyl-benz[a]anthracen, 17 = Anthracen, 18 = Benz[cdf]pyren.

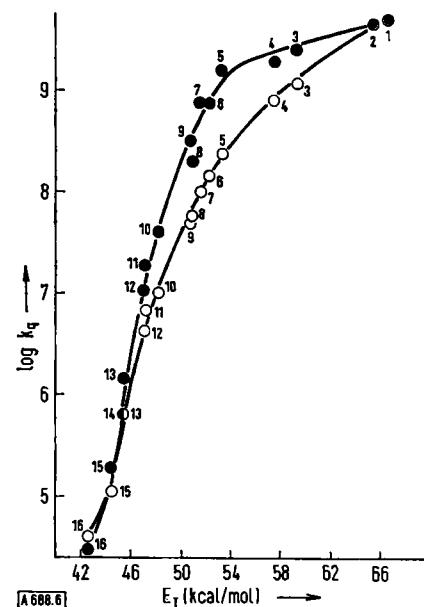


Abb. 6. Geschwindigkeitskonstanten für die Lösung angeregter Sensibilisatoren durch *cis*- (○) und *trans*-1,2-Diphenyl-1-propen (●).  $k_q$  = Löschkonstante,  $E_T$  = Triplettenergie des Sensibilisators. Sensibilisatoren: 1 = Triphenylen, 2 = Thioxanthon, 3 = 2-Acetonaphthon, 4 = 1-Naphthyl-phenylketon, 5 = Fluoren, 6 = Dibenz[a,h]anthracen, 7 = Durochinon, 8 = Benzil, 9 = Dibenz[a,c]anthracen, 10 = Pyren, 11 = Benz[a]anthracen, 12 = Benzanthron, 13 = 3-Acetylpyren, 14 = Acridin, 15 = 9,10-Dimethyl-benz[a]anthracen, 16 = Anthracen.

energie ist, sollte der geradlinige Teil dieser Kurven Gl. (13) folgen.

$$\Delta \log k_q / \Delta E_T = -1/(2,303 RT) \quad (13)$$

Die vorhergesagte Neigung wird bei *trans*-Stilben beobachtet. Für *cis*-Stilben nehmen die Geschwindigkeiten der Energieübertragung langsamer ab als nach einem klassischen Mechanismus zu erwarten wäre.

[33] D. S. McClure, Symposium on Photochemistry, California Institute of Technology, Pasadena 1966.

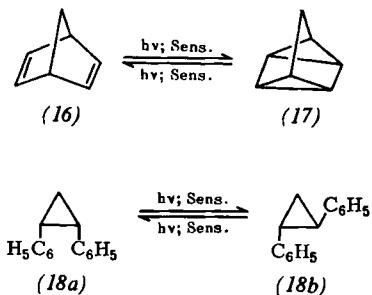
[34] P. Borrell u. H. H. Greenwood, Proc. Roy. Soc. (London) 1967, 453.

[35] W. G. Herkstroeter u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 4769 (1966).

[36] Beschrieben bei G. Porter in S. L. Fries, E. S. Lewis u. A. Weissburger: Technique of Organic Chemistry. Interscience, New York 1965, Bd. VIII/2, S. 1055.

Diese Resultate erfüllen das Postulat einer nicht-vertikalen Energieübertragung. Für die beiden isomeren  $\alpha$ -Methylstilbene sind die beobachteten Neigungen ebenfalls kleiner als der klassische Wert, so daß auch hier auf eine nicht-vertikale Energieübertragung geschlossen wird.

Als weitere Beispiele für eine nicht-vertikale Energieübertragung sind die photosensibilisierte gegenseitige Umwandlung von Norbornadien (16) und Quadricyclen (17) [37] sowie die *cis-trans*-Isomerisierung von 1,2-Diphenylcyclopropan (18) [38] diskutiert worden.



Die Tripletanregungsenergie von Quadricyclen beträgt 92 kcal/mol [39]; die vertikale Anregungsenergie von Diphenylcyclopropan ist wahrscheinlich etwa so groß wie die von Benzol. Daher hielt man eine mit dem Aufbrechen der Bindungen gekoppelte Energieübertragung für möglich – ein weiteres Beispiel einer nicht-vertikalen Energieübertragung. Neuere Untersuchungen [40] haben jedoch gezeigt, daß bei der gegenseitigen Umwandlung von Quadricyclen und Norbornadien in vielen Fällen eine starke Wechselwirkung mit den angeregten Singulettzuständen der Sensibilisatoren auftritt und daß möglicherweise überhaupt keine Tripletenergie übertragen wird.

Bei ähnlichen Versuchen konnten Cole und Hammond [41] durch Verwendung optisch aktiver Naphthalinderivate als Sensibilisatoren im *trans*-Diphenylcyclopropan Asymmetrie induzieren. Auch hier wiederum sind Wechselwirkungen der Singulettzustände für die sensibilisierte Reaktion verantwortlich [40]. Die Annahme einer nicht-vertikalen Übertragung der Tripletenergie in diesen Systemen ist offensichtlich nicht gerechtfertigt, jedoch erwies sich die Hypothese bei einer Überprüfung der ursprünglichen Fälle als brauchbar. Im Augenblick ist der Gültigkeitsbereich des Phänomens noch nicht genau definiert.

#### 4. Anwendungen der Untersuchung von Löschvorgängen

Die Untersuchungen der *cis-trans*-Isomerisierung und anderer Wege chemischer Desaktivierung angeregter Zustände haben – abgesehen von einem gewissen Verständnis der Tripletenergieübertragung und des Verhaltens angeregter Zustände – mehrere nützliche Anwendungen ermöglicht.

[37] G. S. Hammond, N. J. Turro u. A. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4674 (1961).

[38] G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer u. N. J. Turro, J. Amer. chem. Soc. 86, 2532 (1964).

[39] P. S. Wei, Dissertation, California Institute of Technology, 1968.

[40] S. Murov, R. S. Cole u. G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[41] G. S. Hammond u. R. S. Cole, J. Amer. chem. Soc. 87, 3256 (1965).

#### 4.1. Chemische Spektroskopie

In Abbildung 4 (revidierte graphische Darstellung vom „Saitiel plot“ [42]) ändert sich das *cis*]/*trans*-Verhältnis als chemische Anzeige abrupt, sobald man einen Donor wählt, dessen Tripletenergie 2–3 kcal/mol oberhalb der des Acceptors liegt. Bei den Stilbenen beginnt ein steiler Anstieg im Bereich um 60 kcal/mol und ein Abfall im Gebiet um 50 kcal/mol. Falls die Ausführungen der vorhergesagten Abschnitte hinsichtlich der Geschwindigkeiten der Energieübertragung richtig sind, sollten diese Punkte nahe den spektroskopischen Anregungsenergien der Tripletzustände der Stilbene liegen.

Bei der photochemischen Dimerisierung von Isopren entstehen die Verbindungen (9)–(15), die sich als Cyclobutane, Cyclohexene und Cyclooctadiene klassifizieren lassen. Tabelle 3 enthält die Produktverteilung bei Reaktionen mit verschiedenen Sensibilisatoren.

Die Verbindungen (9), (10), (11), (14) und (15) verhalten sich als Einheit; ihre Bildung konkurriert mit der Entstehung der Cyclohexene (12) und (13). Diese Tendenzen zeigt Abbildung 7, in der die Summe der

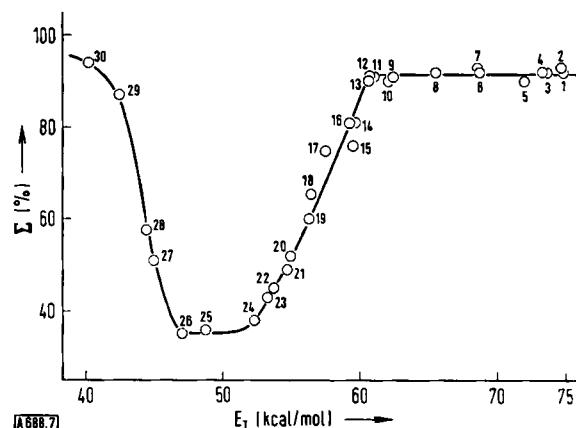


Abb. 7. Abhängigkeit der Verteilung der Isopren-Dimeren von der Tripletenergie des Sensibilisators.  $\Sigma$  = Summe von (9), (10), (11), (14) und (15),  $E_T$  = Tripletenergie des Sensibilisators. Sensibilisatoren 1–30 s. Tabelle 3.

Ausbeuten an Cyclobutanen (9)–(11) und Cyclooctadienen (14) und (15) gegen die Tripletenergie der Sensibilisatoren aufgetragen ist. Es ist vernünftig anzunehmen, daß die Bildung der Cyclohexene auf der Reaktion zwischen transoiden Grundzuständen und cisoiden angeregten Tripletzuständen beruht, während die Cyclobutane ihre Entstehung der Reaktion zwischen transoiden Grund- und angeregten Zuständen verdanken. Die Cyclooctadiene, die im Prinzip aus einer Wechselwirkung zwischen cisoiden Grund-

[42] Die in [25] abgebildete graphische Darstellung nach Saitiel enthält viel mehr Feinstruktur als Abb. 4. Viele der Minima konnten beseitigt werden, denn es zeigte sich, daß die durch mehrere Sensibilisatoren – besonders Chinone und bromierte Sensibilisatoren wie Eosin – ausgelösten Isomerisierungen nach anderen Mechanismen ablaufen und nicht auf Energieübertragung beruhen. Es ist bezeichnend, daß viele dieser stationären Zustände mehr der Zusammensetzung am thermischen Gleichgewicht als der durch normale Sensibilisierung erreichten Mischung entsprechen. Eine völlige Analyse dieses Problems steht noch aus.

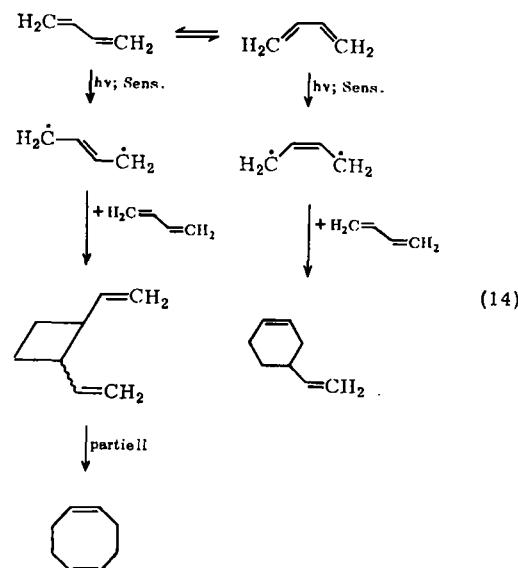
Tabelle 3. Produktverteilung bei der sensibilisierten Photodimerisierung von Isopren (8).

Nr.	Sensibilisator [a]	E <sub>T</sub> (kcal/ mol) [c]	Σ [d]	Produktverteilung (%)				
				(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
1	Propiophenon	74,6	93	29,7	30,7	9,7	4,4	2,2
2	Cyclopropyl-phenylketon	74,4	92	28,0	30,5	8,0	5,4	2,9
3	Acetophenon	73,6	92	29,0	29,7	8,2	4,8	3,0
4	1,3,5-Triacetylbenzol	73,3	92	29,5	29,6	6,7	4,6	3,7
5	Benzaldehyd	71,9	90	28,4	26,1	7,5	6,3	3,4
6	o-Dibenzoylbenzol	68,7	92	29,6	31,2	7,7	4,9	2,8
7	Benzophenon	68,5	93	29,0	30,1	9,0	4,7	2,1
8	Thioxanthon [b]	65,5	92	28,6	26,0	8,0	5,2	3,2
9	2-Acetylfluoren [b]	67,5	91	29,2	30,0	8,0	6,1	3,0
10	Anthrachinon [b]	62,4	91	28,6	29,5	7,5	6,2	3,2
11	Flavon [b]	62,0	90	26,2	28,3	5,8	7,8	3,9
12	Michlers Keton [b]	61,0	91	27,8	29,5	7,7	5,8	3,3
13	Acetyl biphenyl	60,6	90	28,6	29,1	8,3	6,8	3,1
14	2-Naphthyl-phenylketon	59,6	81	24,4	26,9	8,7	13,7	5,9
15	2-Acetonaphthon	59,3	81	26,3	27,2	9,3	14,5	4,5
16	2-Naphthaldehyd	59,5	76	22,1	21,7	6,3	15,9	7,5
17	1-Naphthyl-phenylketon	57,5	75	23,2	25,0	5,4	18,7	6,9
18	1-Acetonaphthon	56,4	66	19,6	19,5	8,7	27,0	7,7
19	1-Naphthaldehyd	56,3	60	18,3	19,3	5,2	29,2	11,0
20	Biactyl	54,9	53	18,8	19,8	4,1	34,6	12,7
21	2,3-Pentandion	54,7	49	14,5	14,6	4,9	38,6	12,4
22	Benzil	53,7	45	13,5	12,4	3,5	38,5	16,9
23	Fluoren	53,3	43	12,7	11,7	4,6	42,5	14,6
24	Dibenz[a,h]anthracen [b]	52,3	38	11,9	10,0	2,6	43,3	18,6
25	Pyren [b]	48,7	36	12,1	12,4	2,1	45,4	18,4
26	Benzanthron [b]	47	35	11,9	11,8	2,2	46,6	18,7
27	3-Acetylpyren	45	51	13,5	15,5	6,4	36,6	12,3
28	9,10-Dimethyl-benz[a]anthracen [b]	44,4	58	17,5	19,0	5,0	30,3	12,1
29	Anthracen [b]	42,5	87	27,3	29,8	8,2	8,5	4,9
30	9,10-Dibromanthracen [b]	40,2	94	30,8	33,8	7,9	3,6	2,1

[a] In 0,1 M Lösung in Isopren, wenn nicht anders angegeben. [b] Gesättigte Lösung in Isopren.

[c] E<sub>T</sub> = Triplettennergie des Sensibilisators. [d] Summe von (9), (10), (11), (14) und (15) (%).

und angeregten Zuständen abzuleiten sind, könnten durch thermische Umlagerung der *cis*-Divinylcyclobutane gebildet werden [s. Reaktion (14)].



Falls die Entstehung der Produkte richtig interpretiert ist, sollte der erste Knickpunkt der Kurve einer Abnahme in der Geschwindigkeit der Energieübertragung auf das in Lösung überwiegende (≈95%) transoide Dien entsprechen. Auf diese Weise wurde dem niedrigsten Tripletztzustand des transoiden Olefins eine Energie von etwa 60 kcal/mol zugeordnet. Der nächste Knickpunkt in der chemischen Anzeige tritt bei etwa 50 kcal/mol auf und bedeutet eine Ab-

nahme in der Geschwindigkeit der Energieübertragung auf die cisoide Form, deren Triplettennergie ≈50 kcal/mol<sup>[43]</sup> betragen soll. Durch Verwendung hoher Sauerstoffdrücke konnte Evans<sup>[44]</sup> diese verbotenen S<sub>0</sub>→T-Absorptionen beobachten und die Triplettennergie des Isoprens (Modell eines transoiden Dien) zu 60 kcal/mol und die des Cyclohexadiens (Modell eines cisoiden Dien) zu 53 kcal/mol bestimmen. Die Methode der chemischen Spektroskopie ist in diesem Fall offensichtlich eine nützliche Ergänzung der optischen Spektroskopie.

#### 4.2. Quantenausbeuten der Isomerisierung. Eine Tripletzählmethode

Neben einer sicheren experimentellen Basis für die nicht-vertikale Energieübertragung bewiesen die blitzlichtspektroskopischen Resultate von Herkstroeter die Unabhängigkeit des Zerfallsverhältnisses der Olefin-triplettzustände von der Struktur der Sensibilisatoren.

[43] Abb. 7 erinnert an die Stilben-Kurve nach Saltiel (Abb. 4) und scheint erneut das Postulat einer nicht-vertikalen Energieübertragung zu fordern. Nach blitzlichtspektroskopischen Versuchen von G. F. Vesley sollte sogar beim relativ starren 1,3-Cyclohexadien nicht-vertikale Energieübertragung stattfinden. Jedoch zeigten Liu und Edman [45], daß an der Sensibilisierung mit Sensibilisatoren niedriger Triplettennergie bisweilen eine Energieübertragung von höher angeregten Tripletztzuständen beteiligt ist. Dieses Phänomen könnte einen Beitrag zu den in Abb. 7 gezeigten Daten geliefert haben.

[44] D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1960, 1735.

[45] R. S. H. Liu u. J. R. Edman, J. Amer. chem. Soc. 90, 213 (1968).

Aus dem Zerfallsverhältnis des Triplettzustandes und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Lösung durch die *cis*- und *trans*-Isomeren wurden die für die Zusammensetzung der photostationären Zustände zu erwartenden Werte berechnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten war gut.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache konnten *Lamola* und *Hammond*<sup>[46]</sup> zeigen, daß die Quantenausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung eines Olefins nur von drei Variablen abhängt: Der Ausbeute an durch Spinumkehr (intersystem crossing) gebildeten Sensibilisatortriplettzuständen, dem Wirkungsgrad der Energieübertragung auf das Olefin und dem Zerfallsverhältnis des Olefintriplettzustandes. Darüberhinaus hat die Arbeit von *Herkstroeter* klar ergeben, daß außer bei Sensibilisatoren mit sehr niedriger Triplettenergie die Geschwindigkeit der Energieübertragung sehr wirksam mit der des Triplettzerfalls konkurrieren kann. So ließ sich in den meisten Fällen sogar bei relativ niedrigen Acceptor-Konzentrationen ein Wirkungsgrad der Triplettenergieübertragung von beinahe eins erreichen.

Vorläufige Untersuchungen mit Benzophenon bestätigten diese Vorstellungen, da bei diesem Sensibilisator bekanntlich der Wirkungsgrad der Spinumkehr eins beträgt (s. Tabelle 4).

Tabelle 4. Quantenausbeute  $\Phi$  bei der *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen durch Benzophenon ( $c = cis$ ,  $t = trans$ ).

Olefin	$\Phi_{c \rightarrow t}$	$\Phi_{t \rightarrow c}$	$\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c}$
$\alpha$ -Methylstilben	$0,55 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,02$
1,3-Pentadien	$0,44 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,02$
1-Phenylpropen	0,51	0,51	1,02

Die Quantenausbeute für die sensibilisierte *cis-trans*-Isomerisierung in Abwesenheit des *trans*-Isomeren wird durch Gl. (15) gegeben.

$$\Phi_{c \rightarrow t} = \left( \frac{k_{ic}}{k_t + k_{ic}} \right) \left( \frac{k_1[c]}{k_1[c] + k_d} \right) \frac{k_t}{k_t + k_c} \quad (15)$$

$k_{ic}$  = Geschwindigkeitskonstante für die Spinumkehr (intersystem crossing) des Sensibilisators;  $k_t$  = Geschwindigkeitskonstante für die Rückkehr des Sensibilisators in den Grundzustand (unter Fluoreszenz);  $k_1$  = Geschwindigkeitskonstante für die Triplettenergieübertragung auf das *cis*-Substrat;  $k_t$ ,  $k_c$  = Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall der Substrattriplettzustände in *trans*- und *cis*-Grundzustände;  $k_d$  = Geschwindigkeitskonstante für den unimolekularen Zerfall des Sensibilisatortriplettzustandes in den Grundzustand.

Falls der Wirkungsgrad der Energieübertragung wie beim Benzophenon eins beträgt<sup>[47]</sup>, erhält man – wie unten angegeben – die Quantenausbeute für die Spinumkehr ( $\Phi_{ic}$ ) des Sensibilisators durch Addieren der

$$\Phi_{c \rightarrow t} = \Phi_{ic} k_t / (k_t + k_c) \quad (16)$$

umkehr ( $\Phi_{ic}$ ) des Sensibilisators durch Addieren der Quantenausbeuten für die Isomerisierung.

[46] *A. A. Lamola u. G. S. Hammond*, *J. chem. Physics* 43, 2129 (1965).

[47] Dies läßt sich sehr leicht durch die Tatsache zeigen, daß  $\Phi_{c \rightarrow t}$  sich mit steigender Olefinkonzentration nicht ändert.

$$\Phi_{t \rightarrow c} = \Phi_{ic} k_c / (k_t + k_c) \quad (17)$$

$$\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c} = \Phi_{ic} \quad (18)$$

Die Spinumkehr-Ausbeute eines Sensibilisators ist für Photochemiker besonders interessant. Ihre Messung zusammen mit Bestimmungen der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzausbeuten erlaubt eine detaillierte Angabe über den Umfang strahlungsloser Zerfallsprozesse<sup>[1, 48, 49]</sup> sowohl der Singulett- als auch der Triplettzustände.

*Hammond* und *Lamola* konnten ein einfaches und genaues Verfahren zur Messung des Wirkungsgrades von Spinumkehrprozessen bei Raumtemperatur in Lösung entwickeln. Leider ließen sich die sehr variablen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion nicht im Hinblick auf die Struktur der Moleküle oder andere offensichtliche Parameter deuten. Die Daten scheinen in mehreren Systemen – im Gegensatz zu Folgerungen der Theorie<sup>[48]</sup> – auf einen strahlunglosen Zerfall vom angeregten Singulettzustand aus zu deuten (vor allem bei Naphthalin und Derivaten, s. Abschnitt 4.3.).

#### 4.3. Komplikationen bei der Triplettzählmethode; Komplexbildung im angeregten Zustand

Die Notwendigkeit der Annahme eines strahlunglosen Zerfalls vom ersten angeregten Singulettzustand der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus – wie ihn *Lamolas* Ergebnisse nahelegen – ist auf starken Widerspruch gestoßen. Eine Deuterierung hat keinen Einfluß auf die Singulettlebensdauern<sup>[47]</sup>, was die Abwesenheit eines strahlunglosen Zerfalls dieses Zustandes anzeigt. Darüber hinaus weicht *Lamolas* unpublizierter Wert von 0,24 für die Spinumkehr des Benzols erheblich von den von *Lim* (0,80<sup>[50]</sup>) sowie *Noyes* und *Ishikawa* (0,78<sup>[51]</sup>) berechneten Werten ab.

Die Einfachheit und Nützlichkeit der Methode machte eine Erforschung dieser Anomalien wünschenswert. Wegen seiner hohen Singulett- und niedrigen Triplettenergie ( $> 100$  bzw.  $< 60$  kcal/mol) wird als Triplettzähler am häufigsten 1,3-Pentadien verwendet. Der Befund, daß konjugierte Diene die Fluoreszenz bei aromatischen Kohlenwasserstoffen löschen können, enthüllte eine wichtige Fehlerquelle bei Triplettzählexperimenten<sup>[52]</sup>. Ferner wurde beobachtet, daß die Produkte der für die Dientriplettzustände charakteristischen Photoreaktionen bei Singulettlöschvorgängen nicht entstehen.

Die Abbildungen 8, 9 und 10 zeigen die Lösung der Naphthalinfluoreszenz durch *cis*-1,3-Pentadien, eine Stern-Vollmer-Auswertung der Löschversuche und

[48] Siehe z. B. *J. D. Loposa, E. C. Lim u. R. E. Kellogg*, *J. chem. Physics* 42, 3025 (1965).

[49] *M. Gouterman*, *J. chem. Physics* 36, 2846 (1962).

[50] *E. C. Lim*, *J. chem. Physics* 36, 3497 (1962).

[51] *H. Ishikawa u. W. A. Noyes jr.*, *J. chem. Physics* 37, 583 (1962).

[52] *L. M. Stephenson, D. G. Whitten, G. F. Vesley u. G. S. Hammond*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3665 (1966).

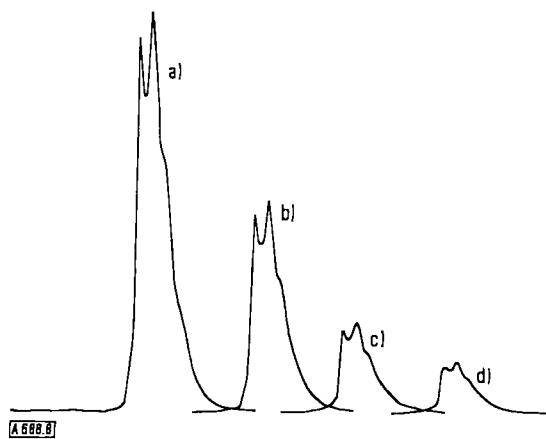


Abb. 8. Naphthalinfluoreszenz in Gegenwart von a) 0,0, b) 0,1, c) 0,4, d) 0,8 mol/l *cis*-1,3-Pentadien (relativer Maßstab).

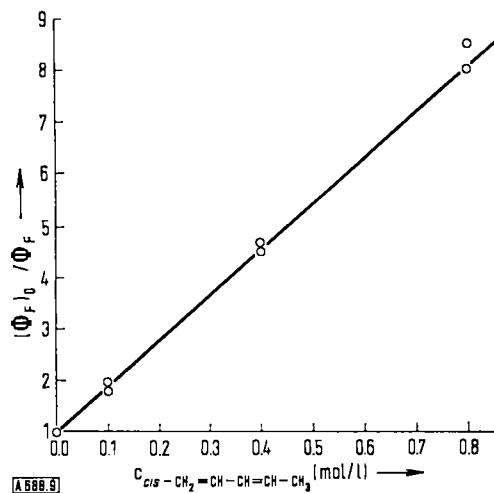


Abb. 9. Stern-Volmer-Darstellung der Naphthalin-Singulettlöschung durch *cis*-1,3-Pentadien.  $(\Phi_F)_0/\Phi_F$  = Fluoreszenzausbeute von reinem Naphthalin/Fluoreszenzausbeute in Gegenwart von *cis*-1,3-Pentadien.

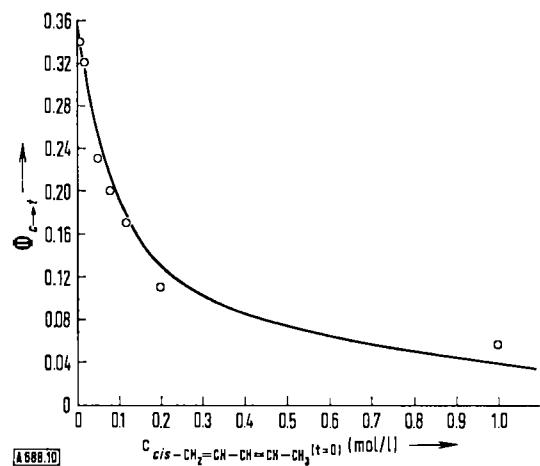


Abb. 10. Quantenausbeute der naphthalin-sensibilisierten *cis*-*trans*-Isomerisierung des 1,3-Pentadiens als Funktion der Ausgangskonzentration von *cis*-1,3-Pentadien.

die Abnahme der *cis*→*trans*-Quantenausbeute bei Erhöhung der Konzentration an *cis*-1,3-Pentadien. Meßdaten dieser Art erlaubten für mehrere aromatische Kohlenwasserstoffe – insbesondere für Naphthalin und Derivate – an den früheren Daten von Lamola Korrekturen anzubringen. Diese Werte stim-

men dann mit den von Wilkinson et al. [53, 54] nach einer anderen Triplettzählmethode erhaltenen gut überein. Die Resultate stützen die Folgerung, daß bei Abwesenheit spezifischer Löschsubstanzen eine strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes von aromatischen Kohlenwasserstoffen bedeutungslos ist.

Der Mechanismus dieses Singulettlöschprozesses ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Dieses Löschen durch konjugierte Diene führt nicht zu den für Dientriplettzustände typischen photochemischen Umwandlungen. Darüber hinaus haben sorgfältige Untersuchungen keinen Hinweis auf Produkte ergeben, die sich in charakteristischer Weise von angeregten Singulettzuständen der Diene ableiten. Insbesondere werden aus 1,3-Pentadien und 1,3-Cyclohexadien noch nicht einmal Spuren von Cyclobuten bzw. Hexatrien gebildet, und es läßt sich auch keines der zahlreichen Umlagerungsprodukte des 7-Methyl-3-methylen-1,6-octadiens (Myrcens) finden. Alle diese Prozesse finden bekanntlich vom angeregten Singulettzustand nach direkter Bestrahlung statt. Bisweilen bilden sich Addukte aus der aromatischen Verbindung und dem Dien, jedoch sind die Quantenausbeuten für solche Produkte bei weitem zu klein, um mehr als nur einen kleinen Teil des Löschevorganges zu erklären. „Chemisches Löschen“ und die Übertragung von Singulettenergie scheiden demnach als mechanistische Möglichkeiten aus.

Größtenteils muß dieser Löschprozeß als eine Katalyse der strahlungslosen Desaktivierung der Löschsubstanz beschrieben werden. Tabelle 5 zeigt die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten für die Löschung von Naphthalin; sie überschreiten die für diffusionskontrollierte Reaktionen zu erwartenden Werte nicht. Die Resultate zeigen ferner [55], daß

Tabelle 5. Fluoreszenzlösung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Diene.

Aromat	Dien	$c_{1/2}$ [a] (mmol/l)	$k_q \cdot 10^9$ [b] (l · mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )
Naphthalin	2,5-Dimethyl-2,4-hexadien	2,63	3,96
Naphthalin	1,3-Cyclohexadien	3,95	2,50
Naphthalin	4-Methyl-1,3-pentadien	8,76	1,20
Naphthalin	<i>trans</i> -2- <i>trans</i> -4-Hexadien	16,8	0,62
Naphthalin	<i>trans</i> -2- <i>cis</i> -4-Hexadien	20,5	0,51
Naphthalin	<i>cis</i> -2- <i>cis</i> -4-Hexadien	45,3	0,23
Naphthalin	3-Methylencyclohexen	61,2	0,17
Naphthalin	<i>trans</i> -2-Methyl-1,3-pentadien	94,2	0,11
Naphthalin	<i>cis</i> -1,3-Pentadien	95,0	0,11
Naphthalin	2,3-Dimethyl-1,3-butadien	113	0,092
1-Methyl-naphthalin	1,3-Cyclohexadien	680	0,015
Anthracen	1,3-Cyclohexadien	12	1,1
	1,3-Cyclohexadien	67	2,96

[a]  $c_{1/2}$  = Konzentration des Dien, die genügt, um die Fluoreszenz des Aromaten zur Hälfte zu löschen.

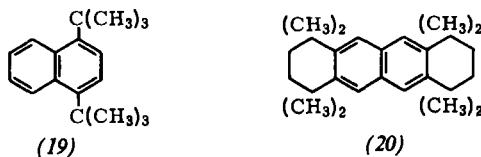
[b] Berechnet unter Annahme von  $\tau_g$  (Naphthalin) = 77 nsec. Dieser Wert wurde aus Löschversuchen mit Sauerstoff abgeschätzt.

[53] T. Medinger u. F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. 61, 620 (1965); A. R. Harrocks, T. Medinger u. F. Wilkinson, Chem. Commun. 1965, 452.

[54] F. Wilkinson, persönliche Mitteilung.

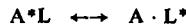
[55] L. M. Stephenson, D. G. Whitten u. G. S. Hammond, Proc. Conf. Radiation Chem. and Photochem., Newcastle upon Tyne 1967, S. 35, Taylor and Francis, London.

Alkylsubstituenten am Naphthalin wie in (19) und (20) die Empfindlichkeit gegenüber einer Löschung durch 1,3-Pentadien verringern [(19),  $k_q = 13 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ; (20),  $k_q = 8,7 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ; Naphthalin,  $k_q = 140 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ].



Wir ziehen daraus versuchsweise den Schluß, daß der Löschprozeß nicht nur den Kontakt zweier Moleküle erfordert, sondern daß dieser Kontakt so eng sein muß, daß eine sterische Hinderung auftritt.

Ein zur Erklärung der Reaktivitätsbeziehungen entworfenes Modell geht davon aus, daß in einem Komplex aus singulettangeregtem aromatischem Kohlenwasserstoff (A) und der im Grundzustand befindlichen Löschsubstanz (L) ein kleiner Betrag der elektroni-



schen Anregungsenergie auf die Löschsubstanz delokalisiert wird.

Da die Singulettanregungsenergien der Diene beträchtlich größer als jene der zu löschen Substanzen sind, sollte der Beitrag der zweiten Konfiguration klein sein. Jedoch beruht die Bedeutung der Struktur  $A \cdot L^*$  in erster Linie auf ihrem Einfluß auf die Geschwindigkeit der inneren Umwandlung („internal conversion“) [\*] und nicht auf ihrem Beitrag zur Bindungsenergie des Komplexes. Dies legt nahe, daß der angeregte Komplex sich wegen der schwachen Kopplung beim sehr schnellen, strahlunglosen Zerfall ähnlich wie ein Dien verhält.

Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Directorate of Chemical Sciences, Air Force Office of Scientific Research, unter Contract No. AF 49 (638)-1479 unterstützt.

Eingegangen am 26. März 1968 [A 688]  
Übersetzt von Dr. R. Steinmetz, Ludwigshafen

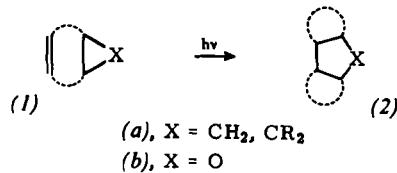
[\*] Als innere Umwandlung bezeichnet man alle Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität, also auch angeregter Singulettzustand  $\rightarrow$  Grundzustand.

## ZUSCHRIFTEN

### Photochemische Olefin-Oxiran-Cyclo-dimerisierung<sup>[1]</sup>

Von H. Prinzbach und M. Klaus<sup>[\*]</sup>

Intramolekulare  $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloadditionen zwischen Äthlen- und Cyclopropan-Einheiten zu Cyclopentan-Derivaten [(1a)  $\rightarrow$  (2a)] wurden photochemisch<sup>[2]</sup> und thermisch<sup>[3]</sup> realisiert. An der Verbindung (3) zeigen wir, daß eine derartige Valenzisomerisierung auch zwischen CC-Doppelbindung und Oxiran-Ring [(1b)  $\rightarrow$  (2b)] photochemisch möglich ist<sup>[4]</sup>.



In dem durch die Estergruppen stabilisierten<sup>[5]</sup> *exo*-Epoxy-norbornen (3), das thermisch oder durch Protonenkatalyse bevorzugt unter C–O-Spaltung zum Bicyclo[3.1.0]hexen-carbaldehyd (4) isomerisiert, sind Doppelbindung und drei-

gliedriger Ring für eine Valenzisomerisierung (1b)  $\rightarrow$  (2b) günstig angeordnet<sup>[2b]</sup>. Beim Bestrahlen einer  $O_2$ -freien Lösung von (3) in  $CH_3CN$  (5,0 g) durch Kristallisation gereinigtes (3)<sup>[6]</sup>/500 ml,  $-20^\circ C$ ) mit dem Vycor-gefilterten Licht einer Hanovia-450-W-Hg-Hochdrucklampe nimmt die Intensität des Absorptionsmaximums bei 254 nm nur sehr langsam ab; nach ca. 14 Std. können nach Abziehen des Lösungsmittels ( $10^{-3}$  Torr, ca.  $120^\circ C$ ) 1,4–1,5 g (28–30%) eines Gemisches von (5), (6) und (8) abdestilliert werden. Beim Animpfen mit einer gaschromatographisch gereinigten Probe kristallisiert farbloses (5) aus (0,8–1,0 g; 16–20%).

In Äther oder Cyclohexan wird kein (5) gebildet; in einer sehr raschen Reaktion (5 g/2 Std.) entsteht neben polymerem Material ein Gemisch (48–52%) der Dihydroverbindungen (6), (7) und (8). Auch nach Belichtung in Aceton (Pyrex-filter) ist (5) gaschromatographisch nicht nachweisbar. (6) und (8) sowie die Additionsverbindung (9) werden in zusammen 55-proz. Ausbeute vom hochmolekularen Rückstand abdestilliert.

Wie das isocyclische System<sup>[2b]</sup> ist der tetracyclische Äther (5) thermisch sehr stabil und reagiert bis  $200^\circ C$  nicht mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. Beim Einleiten von HCl-Gas in die  $CCl_4$ -Lösung ( $0^\circ C$ ) von (5) addiert sich HCl stereospezifisch zu (10).

