

Forschung Wissenschaft

Ungewöhnliche Desaktivierung photochemisch angeregter Zustände*

Von N. BAUMANN

CIBA-GEIGY Photochemie AG, Forschungsabteilung, CH-1701 Fribourg

Summary

Unusual photochemical deactivation-steps are discussed. These concern the photochemical deactivation of long-lived upper-excited states, and also photochemical reactions in which activation barriers are involved. It is shown that the latter may lead to erroneous interpretations of the observed wavelength-dependence of photochemical reactions.

Bei den meisten organischen Molekülen, die sich in Lösung befinden, werden die photophysikalischen Eigenschaften, wie längste Lebenszeit eines angeregten Zustandes, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und die photochemische Reaktivität, durch das unterste Termniveau einer gegebenen Multiplizität bestimmt. Die Ursache dieses allgemeinen Prinzips liegt in der effizienten internen Rückkehr (Internal Conversion) von höher angeregten Zuständen nach den niedrigst angeregten (z. B. $S_2 \rightarrow S_1$; $T_2 \rightarrow T_1$), und in der schnellen Ableitung von überschüssiger vibratorischer Energie, was zum thermischen Gleichgewicht zwischen dem Molekül und seiner Umgebung führt. Typische unimolekulare Geschwindigkeitskonstanten für photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen sind [1]:

10^{13} sec^{-1}	für $S_2 \rightarrow S_1$, bzw. $T_2 \rightarrow T_1$
$10^{8-10} \text{ sec}^{-1}$	für $S_1 \rightarrow T_1$ (Intersystem Crossing)
10^8 sec^{-1}	$S_1 \rightarrow S_0$ (Fluoreszenz, strahlungslos)
$10^{1-6} \text{ sec}^{-1}$	$T_1 \rightarrow S_0$ (Intersystem Crossing: Phosphoreszenz, strahlungslos)

Die Größenordnung dieser Geschwindigkeitskonstanten wird zumindest qualitativ durch die Energiedifferenz in den elektronischen bzw. vibratorischen Überlappungen der Frank-Condon-Potentialkurven der verschiedenen Zustände einer Molekel bestimmt. Die größten Energiedifferenzen treten immer zwischen dem $S_1 \rightarrow S_0$ - bzw. $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang auf, und als Folge davon resultieren die langen Lebenszeiten. Die beiden niedrigst angeregten Termniveaus, die sozusagen das Ende einer außerordentlich schnellen Desaktivierungskaskade sind, ermöglichen erst photochemische Desaktivierung oder photophysikalische Prozesse wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

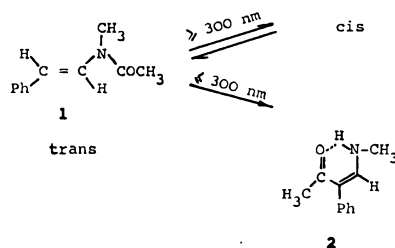
In jüngerer Zeit sind jedoch Reaktionen beschrieben worden, die von diesem allgemeinen Prinzip abweichen. Reaktionen, die nur durch kurzwelliges Licht gegenüber der langwelligsten Absorptionsbande einer Molekel ablaufen. Neben der strahlungslosen Desaktivierung in den niedrigst angeregten Term einer gegebenen Multiplizität wurden erfolgreiche chemische und physikalische Desaktivierungsprozesse beobachtet, die ausschließlich aus oberen besetzten Termen heraus erfolgen.

Diese Phänomene, die vom bekannten Normalfall abweichen, werden hier mit «ungewöhnlicher Desaktivierung» bezeichnet. In den folgenden Ausführungen wird versucht, einen Einblick in die Natur dieser Phänomene zu geben.

Bis vor kurzer Zeit war die ungewöhnliche Fluoreszenz des blauen Kohlenwasserstoffes Azulen der einzige Vertreter dieser Art [2]. Azulen und seine einfachen Alkylderivate zeigen alle $S_2 \rightarrow S_0$ -Emission. Die Ursachen dieser Erscheinung scheinen nicht restlos geklärt zu sein. Das Absorptionsspektrum zeigt jedoch, daß eine außerordentlich große Aufspaltung zwischen den O-Punkt-vibratorischen Zuständen von S_2 und S_1 vorhanden ist ($\Delta E = 40 \text{ kcal/Mol}$), und diese deshalb weitgehend vibratorisch entkoppelt sind. Vergleichsweise beträgt die Aufspaltung zwischen S_2 und S_1 beim Naphthalin nur 10 kcal/Mol , und es wird ausschließlich normale Fluoreszenz beobachtet. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß Moleküle mit einer ähnlich großen Aufspaltung, wie sie das Azulen zeigt, keine ungewöhnliche Fluoreszenz zeigen. Zur exakten Interpretation der Azulen-Fluoreszenz ist es deshalb unerlässlich, die genaue Lage der Triplett-Niveaus zu kennen, da diese bei geeigneter Position eine Desaktivierung des S_2 -Zustandes *via* $S_1 \rightarrow S_0$ verhindern könnten [3].

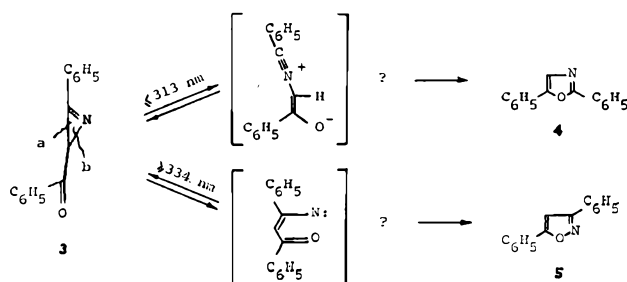
Im weiteren wurden photochemische Reaktionen gefunden, die durch rasche dissoziative Prozesse aus höher angeregten Zuständen erfolgen. Das von HOFFMANN *et al.* [4] untersuchte Enamid **1** wird durch Licht $\geq 300 \text{ nm}$ zum S_1 -Zustand angeregt, der nach dem wahrscheinlichen Übergang in den T_1 -Zustand (Intersystem Crossing) eine *cis-trans*-Isomerisierung um die Doppelbindung auslöst (Schema I). Durch Bestrahlung mit ungefiltertem Licht wird das Enamid zusätzlich zum S_2 -Zustand angeregt, der sich unter 1,3-Acylverschiebung zum Enamin **2** stabilisiert.

* Vortrag gehalten anlässlich der Sitzung der Chemischen Gesellschaft Freiburg vom 8. Mai 1973 (leicht gekürzte Form).



Schema I

Das Benzoyl-Phenylazirin **3** zeigt eine dramatische Wellenlängenabhängigkeit [5] (Schema II). Die Verbindung lagert sich quantitativ zum Oxazol **4** bei einer Anregungswellenlänge von 313 nm um, und bei einer sol-

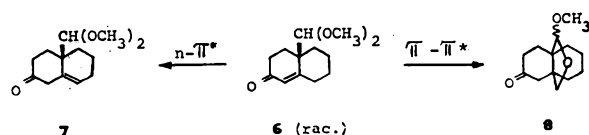


Schema II

chen von 334 nm zum Isoxazol **5**. Obwohl zwischen den beiden Anregungswellenlängen nur eine kleine Energiedifferenz von 5,5 kcal/Mol liegt, vollziehen sich beide Reaktionen selektiv und in hohen Quantenausbeuten. Es wird angenommen, daß die Bildung des Oxazoles **4** über den untersten Singulettzustand von **3**, Bindungsöffnung in a und Bildung eines Zwitterions erfolgt, die Bildung des Isoxazoles **5** jedoch über den Triplettzustand, Bindungsöffnung in b, und Ausbildung eines Zwitterions der gleichen Multiplizität. Die ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit ist innerhalb dieser engen Grenzen erstaunlich, und eine eindeutige Erklärung ist auf Grund der vorliegenden Experimente nicht möglich.

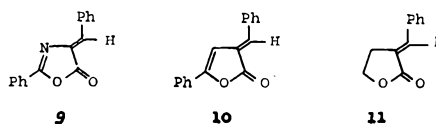
Höher angeregte Triplets, von denen aus Energietransfer möglich ist, wurde bei Anthracen und dessen Derivaten nachgewiesen [6]. 9,10-Dibromanthracen besitzt z.B. ein um 32 kcal/Mol höher gelegenes Triplett ($\Delta E_{T_2-T_1} = 32$ kcal/Mol), das immer noch eine mittlere Lebensdauer von $2,2 \cdot 10^{-10}$ sec aufweist, und somit eine um den Faktor 10^4 kleinere unimolekulare Zerfallskonstante hat, als dies schlechthin angenommen wurde.

Besonders schöne Beispiele zur Wellenlängen-selektiven Photochemie liegen aus den Arbeitsgruppen SCHAFFNER und JAEGER vor [7b,c]. So lagert beispielsweise das α,β -ungesättigte Enon **6** bei der spezifischen Anregung



des $n-\pi^*$ -Zustandes in das $\beta-\gamma$ -ungesättigte Keton **7** um, jedoch bei der spezifischen Anregung des $\pi-\pi^*$ -Überganges zusätzlich zu einem [4,4,3]-12-oxa-propellan Derivat **8** [7b]. In den folgenden Ausführungen wird nun über eigene Arbeiten berichtet, die sich mit der weiteren Erfassung der ungewöhnlichen Desaktivierung von angeregten Zuständen befassen.

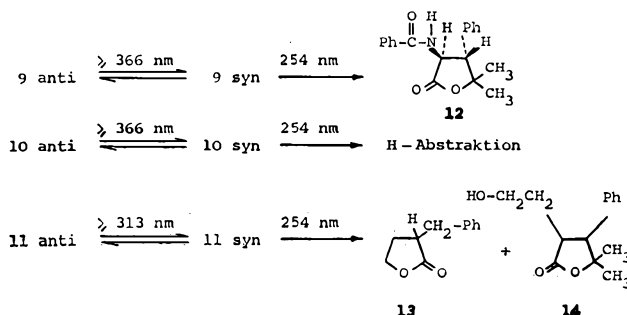
Es zeigte sich, daß die Photochemie der Laktone **9** bis **11** stark von der Energie des anregenden Lichtes abhängig war [8].



Die einzigen isolierbaren Produkte bei der Bestrahlung von **9** und **10** in Isopropanol mit Licht der Wellenlänge 365 nm, und von **11** mit Licht der Wellenlänge 313 nm, waren die korrespondierenden geometrischen Isomeren, denen die syn-Konfiguration zufällt. Dies ergab sich im wesentlichen aus der leichten thermischen Rückwandlung zur stabilen Ausgangsverbindung, den ähnlichen elektromagnetischen Absorptionsspektren und dem Abschirmeffekt der anisotropen Carbonylgruppe auf die Lage der Vinyl-Protonen im Kernresonanzspektrum.

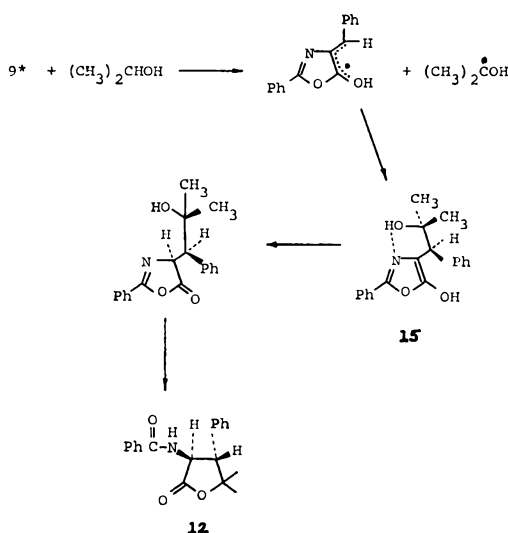
Alle Reaktionen zeigten im UV-Spektrum (Isopropanol) gute isobestische Punkte, und nach kurzer Zeit wurde ein photostationärer Zustand erreicht.

Bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht der Wellenlänge 254 nm wurde ebenfalls geometrische Isomerisierung beobachtet, zusätzlich verschwand die langwellige Absorptionsbande. Spuren von Sauerstoff verlangsamten diese Reaktion, und deren Geschwindigkeit war eine Funktion der Wasserstoffdonoreigenschaft der Lösungsmittel ($k_{rel.}$: Isopropanol > Äthanol > Methanol). Der Einfluß von Sauerstoff (Triplettlöcher, $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$, ΔE 22 kcal/Mol [9]), und das Verhalten in den verschiedenen Lösungsmitteln läßt auf eine Radikalreaktion mit Triplettvorläufer der angeregten Laktone schließen. Die bei kurzwelligem Licht zusätzlich isolierten Produkte erwiesen sich als Folgeprodukte der Wasserstoffabstraktion der Laktone **9** bis **11** (Schema III).



Schema III. Produktbildung der Laktone **9** bis **11** in Isopropanol als Fn (λ)

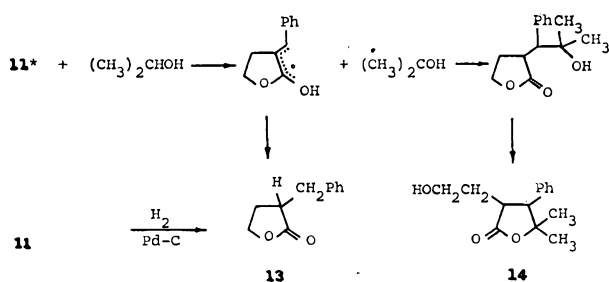
Die Struktur des Laktons **12** (Ausbeute 15%) ergab sich aus dessen Spektren und der quantitativen Bildung von Benzoesäure bei alkalischer Hydrolyse. Die *trans*-Stereochemie folgte auf Grund der 13-Hz-Kopplung (NMR) zwischen den beiden Ringprotonen. Diese Konfiguration ist in Übereinstimmung mit der wahrscheinlichen Bildung von **12** (Schema IV) durch H-Abstraktion des angeregten Lakton **9** und Radikalrekombination zu dem durch eine Wasserstoffbrücke



Schema IV: Wasserstoffabstraktion des angeregten **9**

sterisch fixierten intermediären **15**. Protonierung von der wenigst gehinderten Seite und thermische Cyclisierung geben das isolierte Folgeprodukt **12** der Wasserstoffabstraktion.

Die kurzweilige Bestrahlung von **11** ergab 4 γ -Laktone in 30prozentiger Ausbeute, und die Struktur von **13** und die Konstitution von **14** wurden vollständig aufgeklärt. **14** folgt aus der H-Abstraktionsreaktion des angeregten α -Benzal- γ -butyrolaktone, Radikalrekombination und Rezyklisierung zum thermodynamisch stabileren Lakton **14**, währenddem Lakton **13** als Folge der abermaligen H-Abstraktion durch das intermediär gebildete Radikal auftritt (Schema V). Die restlichen Laktone zeigten mit **14** identische Massenspektren (Stereoisomere).



Schema V: Wasserstoffabstraktion des angeregten **11**

Das Verschwinden der syn-anti-Isomeren bei kurzweiliger Belichtung wurde als totale Quantenausbeute der Wasserstoffabstraktion angenommen und jeweils an den isobestischen Punkten im elektromagnetischen Absorptionsspektrum gemessen. Obwohl die Quantenausbeuten der geometrischen Isomerisierung recht hoch waren, verunmöglichten die kleinen spektralen Wechsel während der Belichtung eine genaue Erfassung dieser Werte.

Der Einfluß der Anregungsenergien auf die H-Abstraktionsreaktionen der Laktone **9** bis **11** erwies sich als besonders ausgeprägt (Tabelle 1).

Der dramatische Effekt auf die Reaktion der Verbindung **11** weist darauf hin, daß diese nur über den S_2 -Zustand abläuft. Da jedoch ein Triplett, wie wir vom Einfluß des Sauerstoffes her wissen, die Wasserstoffabstraktion auslöst, muß entweder das Intersystem Crossing von S_2 aus außerordentlich schnell oder die Rückkehr zum S_1 -Zustand langsam vor sich gehen. Zudem zeigt das gänzliche Fehlen der Wasserstoffabstraktion bei der Anregung mit 313 nm Licht, daß das Intersystem Crossing zum reaktiven Triplett völlig ineffizient ist.

Tabelle 1. Φ H-Abstraktion als $F_n(\lambda)$

λ [Å]	$\Phi_9^a)$	$\Phi_{10}^b)$	$\Phi_{11}^c)$
2537	0,026	0,0031	0,015
3130	0,035	0,0074	$< 1 \cdot 10^{-6}$
3650	0,00018	0,000067	
3800	0,062		
4050		0,0061	

a) $2,88 \cdot 10^{-5}$ M.

b) $8,15 \cdot 10^{-5}$ M.

c) $6,7 \cdot 10^{-5}$ M.

Der Einfluß der Anregungswellenlängen bei **9** und **10** erwies sich als wesentlich komplexer. Kleine, doch endliche Ausbeuten wurden bei 365 nm Anregung beobachtet, währenddem höhere bei längerwelligem und kürzerwelligem Licht meßbar waren. Da die Wasserstoffabstraktion auch in diesen Fällen ausschließlich über den Triplett-Term abläuft, muß die Bevölkerung des reaktiven Triplets aus dem untersten angeregten Singulett-niveau heraus möglich sein. Der S_2 -Zustand weist hingegen ineffiziente Rückkehr in den untersten Singulett-Term und ineffizientes Intersystem Crossing zum reaktiven Triplett auf. Das Auftreten von Wasserstoffabstraktion bei kürzerer Anregung steht mit diesem Bild nicht im Widerspruch, da die Anregung eines S_3 -Zustandes die Desaktivierung zum untersten Singulett und Intersystem Crossing zum reaktiven Triplett ermöglichen kann.

Es zeigte sich, daß die Quantenausbeuten Φ der Wasserstoffabstraktion außerordentlich von der Substratkonzentration abhängen. Ein Effekt, der in dieser

Art und diesem niedrigen Konzentrationsbereich zum erstenmal festgestellt wurde. Die ermittelten Löschedaten stimmen mit der bekannten Stern-Volmer-Gleichung [Gl. (1)] überein, die die Kinetik des bimolekularen Energietransfers beschreibt.

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\Phi_0} + \frac{k_q \tau}{\Phi_0} [Q] \quad (1)$$

Φ = gemessene Quantenausbeute

Φ_0 = Quantenausbeute in Abwesenheit eines Energieakzeptors (Löscher)

τ = Mittlere Lebenszeit des angeregten Zustandes

k_q = Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Energietransfers

$[Q]$ = Konzentration des Energieakzeptors

Die graphische Lösung dieser Gleichung führte zu den bekannten Geraden (Abb. 1), und aus deren Steigungen,

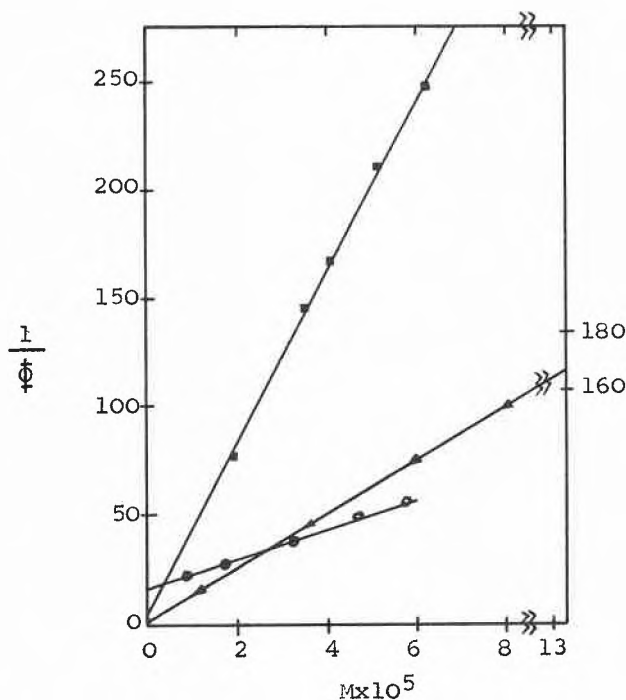


Abb. 1. Selbstlöschung der H-Abstraktion

● 9
■ 10
▲ 11

den Schnittpunkten mit der Y-Achse und der Annahme des diffusionskontrollierten Energietransfers wurden die relevanten Reaktionsparameter ermittelt (Tabelle 2).

Besonders auffallend sind die hohen Quantenausbeuten (Φ_0) bei der O-Konzentration eines Löschers, in unserem Fall bei O-Substratkonzentration, und die langen Lebenszeiten τ . Diese Daten berechtigen zu den folgenden Schlüssen:

1. Die Lebenszeit des angeregten Zustandes, der für die Wasserstoffabstraktion verantwortlich ist, stimmt

Tabelle 2. Reaktionsparameter aus STERN-VOLMER

Lakton	Φ_0	τ [sec]	k_d [sec ⁻¹]	k_T [sec ⁻¹]
9	0,072	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$40 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$
10	0,16	$23 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^3$	$0,69 \cdot 10^3$
11	0,44	$20 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$

k_T = Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffabstraktion

k_d = Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung des angeregten Zustandes

τ = Mittlere Lebenszeit des angeregten Zustandes

bloß mit einem intermediär gebildeten Triplett überein.

2. Die Linearität der Kurven rechtfertigt nur *einen* angeregten Zustand, der die Wasserstoffabstraktion auslöst.

3. Da Energietransfer nur effizient unter Erhaltung der Spinnultiplizität erfolgt, muß das Molekül zwei energetisch verschiedene Triplets aufweisen, die zu dem folgenden Reaktionsschema [Gl. (2) bis (6)] führen:



Die signifikanten Schritte werden durch Gl. (2) und (5) beschrieben, wobei (2) dem langlebigen oberen Triplett T_2 Rechnung trägt und (5) dem spin-erlaubten exothermen Energietransfer zwischen gleichen Molekülen in verschiedenen Spinzuständen. Dieser *erstmal*s von uns beschriebene Vorgang ist als *direkter Beweis* für höher gelegene langlebige Triplets zu betrachten und ist in diesem Zusammenhang verantwortlich für die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit¹.

Den bisher geschilderten experimentellen Beobachtungen ist eindeutig zu entnehmen, daß die Wasserstoffabstraktionsreaktionen der Laktone 9 bis 11 einen höher angeregten Triplettzustand voraussetzen und dieser bei 9 und 10 via den unterst angeregten Singulettzustand (S_1) und bei der Verbindung 11 via ein höher angeregtes Singulett (S_2) erreicht wird. Die Frage nach der Multiplizität, die bei der geometrischen Isomerisierung von Bedeutung ist, bleibt jedoch offen. Triplettenergie-Transferversuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigten im Falle von 9, daß sich beide beobachteten Reaktionen mit Sensibilisatoren bis 57 kcal/Mol sensibilisieren lassen, darunter hingegen nur noch die geometrische Isomerisierung. Im Falle des Laktone 10 wurde eine solche Grenze bei 59 kcal/Mol festgestellt. Daß die syn-anti-Isomerisierung ebenfalls über den Triplettzu-

¹ Die Konzentrationsabhängigkeit wäre auch mit der Bildung eines inaktiven Triplett-Excimeren vereinbar. Dieser Alternativ-Mechanismus bietet jedoch keine Möglichkeit, den Wellenlängeneffekt befriedigend zu begründen.

stand abläuft, scheint deshalb plausibel. Die relativ genaue Bestimmung der T_2 -Niveaus in den Laktone 9 und 10 durch Energietransferexperimente und die unabhängig davon gemessene Lage der T_1 -Niveaus (Tabelle 3) zeigen *eindeutig*, daß der unterste Triplettzustand für den Selbstlöscheffekt verantwortlich ist [vgl. Gl.(5)] und die Bevölkerung beider Zustände (T_2 und T_1) immer erfolgt, sobald die Laktone mit den geeigneten Wellenlängen angeregt werden.

Die hier geschilderten Laktone gehen zwei für die Symmetrie des Übergangszustandes charakteristische Reaktionen ein, nämlich Wasserstoffabstraktion, typisch für einen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang, und Isomerisierung um eine C=C-Doppelbindung, typisch für einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang. Es darf angenommen werden, daß bei der Bevölkerung des $n\text{-}\pi^*$ -Überganges die Moleküle eine *planare* Anord-

Tabelle 3. Lage der Triplett-niveaus

	$\left[\frac{\text{kcal}}{\text{M}} \right]$		Reaktivität
	9 Laktone	10	
T ₂	~57	~59	H-Abstraktion
T ₁	43	41	geometrische Isomerisierung
ΔE	14	18	

* Nach der Methode von D.F. EVANS [10] bestimmt.

nung um die exozyklische C=C-Doppelbindung aufweisen, hingegen eine verdrehte bei der Bevölkerung des π - π^* -Überganges.

Die Übergänge zwischen diesen beiden möglichen Konfigurationen der angeregten Molekel werden auf Grund der elektronischen und vibratorischen Entkopplung (Verschiebung der Frank-Condon-Potentialkurven) unwahrscheinlich, was als Konsequenz zu langlebigen, höher angeregten Zuständen führen muß. Möglicherweise läßt sich in Übereinklang mit weiteren Ergebnissen die Aussage, daß Moleküle mit langlebigen, höher angeregten Zuständen eine Carbonyl- oder ähnliche Gruppe und einen im Übergangszustand verdrillbaren π -Chromophoren aufweisen müssen, verallgemeinern.

Eine kürzlich untersuchte Reaktion [11] zeigte erstmals chemisch eindeutig, daß ungewöhnliche Desaktivierung auch aus einem untersten Term einer gegebenen Multiplizität heraus möglich ist. Die monochromatische Anregung von Dibenzoylmethan **16** mit 366 nm, 313 nm und 254 nm ergab zwei Produkte (**17** und **18**, Schema VI) in quantitativer Ausbeute. Das Verhältnis der gebildeten Photoprodukte war von der Anregungswellenlänge und der Temperatur abhängig (Tabelle 4), und die Quantenausbeuten der Bildung von **18** (Φ_{18}) zeigten eine große Abhängigkeit von Anregungswellenlängen und Temperatur (Tabelle 5).

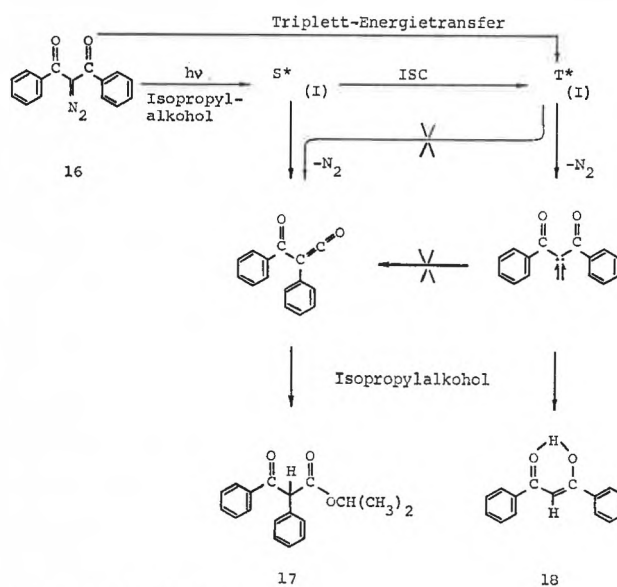
Da bei der triplettensensibilisierten Zersetzung von **16** ausschließlich **18** entsteht und diese Bildung durch

Tabelle 4. Produktionsverhältnis als $F_n(\lambda, T)$

λ	18:17	
366 nm	1:0.80	} 297°K
313 nm	1:0.31	
254 nm	1:0.17 ₃	
Pyrex	1:20	77°K

Tabelle 5. Φ_{18} als Fn (λ , T)

	Φ_{18}	
	T = 297 °K	T = 233 °K
366 nm	0,095	0,057
313 nm	0,18	0,17
254 nm	0,22	0,21



Schema VI: Produktbildung

Sauerstoff stark inhibiert wird, darf das in Schema VI postulierte Reaktionsschema angenommen werden. Die beiden Produkte **17** und **18** sind als Folgeprodukte des Singulett- und Triplettketokarbens aufzufassen, die primär bei der Photolyse von **16** entstehen.

Die quantitative Erfassung von 17 und 18 führt somit zur quantitativen Bestimmung der Singulett- und Triplett-Reaktivität von 16 und ist rechnerisch durch die folgenden Gleichungen [Gl. (7) und (8)] möglich:

$$\Phi_{17} = \frac{[18]}{[17]} \cdot \Phi_{18} \quad (7)$$

$$\Phi_{\text{total}} = \Phi_{17} \cdot (q+1) + \Phi_{18} \cdot (y+1) = 1 \quad (8)$$

q = Faktor zur Berücksichtigung der physikalischen, strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Singulettzustandes von **16 (Internal Conversion)**

Φ_{17} = Quantenausbeute der Bildung von 17

y = Faktor zur Berücksichtigung der physikalischen, strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Triplettzustandes von 16 (Intersystem Crossing)

$$\Phi_{18} = \text{Quantenausbeute der Bildung von 18}$$

Die Beziehung (7) liefert die Werte für die Quantenausbeuten der Bildung von 17 (Φ_{17}) (Tabelle 6), und Gl. (8) beschreibt die totale Desaktivierung des angeregten 16. Da letzteres weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz zeigt, sind die Faktoren q und y ein Maß für die Geschwindigkeit des strahlungslosen Zerfalls eines angeregten Singulett- bzw. Triplettzustandes relativ zu den entsprechenden Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen [Gl. (9) und (10)] aus den entsprechenden Niveaus.

$$S_1(16): \frac{k_{\text{chem. Desaktivierung}}}{k_1 \text{ strahlungsloser Zerfall}} = \frac{1}{q} \quad (9)$$

$$T_1(16): \frac{k_2 \text{ chem. Desaktivierung}}{k_3 \text{ strahlungsloser Zerfall}} = \frac{1}{y} \quad (10)$$

Die Faktoren q und y wurden so gesucht, daß Gl. (8) für alle Anregungswellenlängen möglichst gut erfüllt ist. Eine vernünftige Übereinstimmung wurde mit $q = 8,5$ bzw. $Y = 1,8_3$ erhalten (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. Φ_{II} aus Gl. (7), $q + 1$ und $y + 1$ aus Gl. (8) als Fn (λ)

λ	Φ_{II}	$q + 1$	Φ_{III}	$y + 1$	Φ_{total}
366 nm	0,076	9,5	0,095	2,8 ₃	0,99
313 nm	0,056	9,5	0,18	2,8 ₃	1,04
254 nm	0,038	9,5	0,22	2,8 ₃	0,98

Die Tatsache, daß q bzw. y für die drei Anregungswellenlängen identisch ist und die Gesamtquantenausbeute Φ_{total} nicht signifikant von 1 abweicht, berechtigt die Annahme, daß die Produktbildung aus dem tiefsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität heraus erfolgt.

Quantitative Werte für die Population der S_1 - und T_1 -Niveaus können aus dem Produkt $\Phi_{17} \cdot q$ und $\Phi_{18} \cdot y$ ermittelt werden (Tabelle 7). Es zeigt sich dabei eindeutig, daß der auf Φ_{17} und Φ_{18} beobachtete Wellenlängeneffekt sich auf eine unterschiedliche Population des S_1 - und T_1 -Niveaus in Funktion der gewählten Anregungswellenlänge zurückführen läßt.

Tabelle 7. Population des S_1 und T_1 -Niveaus von 16 als Fn (λ)

λ	S_1 in %	T_1 in %
366 nm	72	27
313 nm	~50	~50
254 nm	36	63

Dieses Verhalten kann durch zwei grundsätzlich verschiedene Desaktivierungskaskaden beschrieben werden.

1. Aus einem höher angeregten Singulett, z.B. S_2 oder S_3 , findet Intersystem Crossing zu T_2 und rasche Rückkehr nach T_1 (Internal Conversion) statt.

2. Es besteht eine Aktivierungsschwelle im $S_1 - T_1$ -Übergang.

Die auf Φ_{18} gemessenen Temperatureinflüsse (Tabelle 5) erlauben es, zwischen den beiden Kaskaden zu differenzieren. D.h. bei Gültigkeit von Mechanismus 1 dürfte sich kein Temperatureinfluß auf die Bildung der S_1 - und T_1 - Folgeprodukte (17 und 18) bemerkbar machen. Dieser Mechanismus ist deshalb auszuschließen, da er bloß dem Wellenlängeneffekt, nicht aber dem Temperatureinfluß Rechnung trägt (vgl. Tabelle 5). Die Annahme einer Aktivierungsschwelle im $S_1 - T_1$ -Übergang (Mech. 2) scheint gerechtfertigt zu sein und vermag zumindest qualitativ die experimentellen Befunde zu erklären. Daß die Bildung von 18 bei der Bestrahlung von 16 durch Pyrex bei 77°K drastisch zugunsten von 17 reduziert wird (Tabelle 4), ist ein weiterer Hinweis auf die Gültigkeit dieses Mechanismus.

Die Größenordnung dieser Schwelle scheint einige kcal/Mol zu betragen. Dies folgt aus der Feststellung, daß bei kürzeren Anregungswellenlängen (313 nm und 254 nm) keine merkliche Beeinflussung von Φ_{18} in den beiden gemessenen Temperaturbereichen (297°K und 233°K) auftritt. Die zusätzliche Energie von 13 kcal/Mol, die das Molekül durch Änderung mit Licht der Wellenlänge 313 nm gegenüber 366 nm erhält, genügt offenbar, die Aktivierungsenergie im $S_1 - T_1$ -Übergang zu kompensieren.

Unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet zeigten, daß einige in jüngerer Zeit erhobenen Postulate zur Erklärung photochemischer Reaktionsmechanismen mit Zurückhaltung zu betrachten sind. Als Beispiel kann das oft genannte nichtspektroskopische Triplett (Phantomtriplett) aufgeführt werden, das effizienten exothermen Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor ermöglicht, obwohl die Lage der spektroskopischen Triplets endothermen ineffizienten Energietransfer zur Folge haben sollte [12]. Die wahrscheinlichere Erklärung für dieses Phänomen scheint die Existenz eines höher gelegenen relativ langlebigen Triplets im Sensibilisator zu sein, das den exothermen Energietransfer auf das Akzeptormolekül erlaubt. Experimentell manifestiert sich ein höher gelegener «aktiver» angeregter Zustand dieser Art so, indem die Sensibilisierungs-Effizienz eine Funktion der Sensibilisator-Konzentration werden muß. Dieser Effekt ist die logische Folge des spin-erlaubten bimolekularen und exothermen Energietransfers unter gleichen Molekülen [vgl. Gl. (5) und (6g)].

Eine gewisse Zurückhaltung bei der Interpretation von Wellenlängeneffekten ist ebenfalls geboten, solange der Temperatureinfluß auf den Reaktionsverlauf unbekannt ist. Aktivierungsbarrieren, die in den angeregten Zuständen einer Molekel auftreten und für die Folgereaktionen von Bedeutung sein können [13a], führen ohne Kenntnis von Temperatureinflüssen zu *irrtümlichen* Annahmen höher besetzter photochemisch aktiver Zustände.

Abschließend sei erwähnt, daß die Forderung nach «zusätzlicher Energie», die für einen photochemischen Reaktionsverlauf benötigt wird, ein gegenüber bisherigen Annahmen weit allgemeineres Phänomen darstellen kann (vgl. [13]).

Herrn Prof. K. SCHAFFNER danke ich für Korrespondenz vor Veröffentlichung des Manuskriptes.

Literatur

- [1] F. WILKINSON in *Advances in Photochemistry* 3 (1964) 243, Wiley, New York/London/Sydney.
- [2a] M. BEER und H. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1390; G. VISWANGTH und M. KASHA, *ibid.* 24 (1955) 574.
- [b] S. P. MCGLYNN, F. J. SMITH und G. CILENTO, *Photochem. Photobiol.* 3 (1964) 269.
- [c] J. SIDMAN und D. S. MCCLURE, *ibid.* 24 (1955) 757.
- [d] R. PRAISER, *ibid.* 25 (1956) 1112.
- [3a] N. J. TURRO, *Molecular Photochemistry*, Benjamin, New York/Amsterdam 1965, S. 61 et seq.
- [b] J. B. BIRKS, *Chem. Phys. Letters* 17 (1972) 370.
- [4a] R. W. HOFFMANN und K. R. EICKEN, *Tetrahedron Letters* 1968, 1759.
- [b] R. W. HOFFMANN und K. R. EICKEN, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2987.
- [5a] E. F. ULLMAN und B. SINGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1844.
- [b] B. SINGH und E. F. ULLMAN, *ibid.* 89 (1967) 6911.
- [c] B. SINGH, A. ZWIG und J. B. GULLIVAN, *ibid.* 94 (1972) 1199.
- [6a] R. S. H. LIU und J. R. EDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 213.
- [b] R. S. H. LIU, *ibid.* 90 (1968) 215.
- [c] R. S. H. LIU und D. M. GALE, *ibid.* 90 (1968) 1897.
- [d] R. S. H. LIU, *ibid.* 90 (1968) 1899.
- [e] R. S. H. LIU und R. E. KELLOGG, *ibid.* 91 (1969) 250.
- [f] R. S. H. LIU und J. R. EDMAN, *ibid.* 91 (1969) 1492.
- [g] K. S. Y. LAU, R. O. CAMPBELL und R. S. H. LIU, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 315.
- [7a] Für einen Überblick siehe E. F. ULLMAN, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 353.
- [b] J. GLOOR, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1864.
- [c] H. WEHRLI, C. LEHMANN, P. KELLER, J. J. BONET, K. SCHAFFNER und O. JEGGER, *ibid.* 49 (1966) 2218.
- [8a] N. BAUMANN, M. SUNG und E. F. ULLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4157.
- [b] E. F. ULLMAN und N. BAUMANN, *ibid.* 90 (1968) 4158.
- [c] E. F. ULLMAN und N. BAUMANN, *ibid.* 92 (1970) 5892.
- [9] D. R. KEARNS, *Chem. Rev.* 71 (1971) 395.
- [10] D. F. EVANS, *J. Chem. Soc.* 1957, 1351.
- [11] N. BAUMANN, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 2717.
- [12a] G. S. HAMMOND und J. SALTIEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2515.
- [b] J. SALTIEL und G. S. HAMMOND, *ibid.* 85 (1963) 2516.
- [13a] J. MICHL, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 523.
- [b] R. B. CUNDALL und D. A. ROBINSON, *Chem. Phys. Letters* 14 (1972) 438.
- [c] M. F. THOMAS, M. I. BARRADAS und B. STEVENS, *ibid.* 17 (1972) 160.