

# Die Blitzlichtphotolyse und einige ihrer Anwendungen (Nobel-Vortrag)<sup>1\*\*</sup>

VON G. PORTER<sup>1\*</sup>

Eine der hauptsächlichen Tätigkeiten des Menschen als Wissenschaftler und Techniker besteht darin, die begrenzten Sinne, mit denen er ausgestattet ist, zu erweitern, so daß er Phänomene in Dimensionen erkennen kann, welche sich seinem normalen Erfahrungsbereich entziehen. In der Welt des sehr Kleinen haben es ihm Mikroskope und Mikrowaagen erlaubt, Gegenstände wahrzunehmen, welche eine kleinere Ausdehnung oder Masse haben als er sehen oder fühlen kann. In der Dimension der Zeit sind seine Beobachtungen ohne die Hilfe spezieller Techniken auf Zeiten beschränkt, die zwischen einer zwanzigstel Sekunde (Ansprechzeit des Auges) und etwa  $2 \times 10^9$  Sekunden (seiner Lebenszeit) liegen. Doch die meisten der fundamentalen Prozesse und Ereignisse, besonders jene in der Welt der Moleküle, die wir Chemie nennen, spielen sich in Millisekunden oder weniger ab, und es ist daher nur natürlich, daß der Chemiker Methoden für das Studium von Vorgängen im Mikrozeitbereich sucht.

Meine Arbeit über „Das Studium extrem schneller chemischer Reaktionen, ausgelöst durch Störung des Gleichgewichts mit Hilfe sehr kurzer Energieimpulse“ begann vor zwanzig Jahren in Cambridge. 1947 besuchte ich eine Diskussion der Faraday Society über „Das labile Molekül“. Obwohl diese Veranstaltung ausschließlich den kurzlebigen chemischen Substanzen gewidmet war, enthält die auf vierhundert Seiten gedruckte Diskussion wenig oder keine Anzeichen des bevorstehenden Wandels in der Anlage der Experimente, der sich während der nächsten Jahre durch die Einführung der Impulstechniken und die direkte spektroskopische Beobachtung dieser Substanzen ergab. In seiner Einführung zu dieser Tagung wies *H. W. Melville* auf die geringen Konzentrationen an Radikalen hin, die normalerweise vorliegen, und sagte: „Die direkten physikalischen Meßmethoden können diese Größenordnungen einfach nicht erfassen, viel weniger genaue Messungen in einem begrenzten Zeitbereich beispielsweise von  $10^{-3}$  sec liefern.“

Die Arbeit an der Blitzlichtphotolysetechnik hatte zu dieser Zeit gerade begonnen; Einzelheiten der Methode wurden zwei Jahre später veröffentlicht<sup>[1,2]</sup>. Die folgende Entwicklung verlief sehr schnell, nicht nur in Cambridge, sondern auch in vielen anderen Laboratorien. Um 1954 konnte die Faraday Society eine Diskussion über das Studium schneller Reaktionen ver-

anstalten, die fast ganz den neuen Techniken gewidmet war, welche in den wenigen vorausgehenden Jahren eingeführt worden waren. Neben der Blitzlichtphotolyse handelte es sich um andere neue Impulstechniken wie die Stoßwellen- und die „stopped flow“-Methode sowie die eleganten Druck-, Feld- und Temperatursprungmethoden, welche *Manfred Eigen* beschrieben hatte. Zusammen mit der Pulsradiolyse, einer Schwestertechnik der Blitzlichtphotolyse, welche um 1960 entwickelt wurde, haben diese Methoden das direkte Studium fast aller schnellen Reaktionen und kurzlebigen Substanzen ermöglicht, welche in der Chemie und in ebenso hohem Maße in der Biologie von Interesse sind.

Die beschriebenen Impulsmethoden ergänzen sich gegenseitig; jede hat ihre Vorteile und Grenzen. Die besondere Stärke der Blitzlichtphotolyse liegt in der extremen Störung, die sie hervorruft, und die es gestattet, große Mengen kurzlebiger Zwischenprodukte herzustellen und durch relativ unempfindliche physikalische Methoden nachzuweisen. Dazu kommt, daß die Methode auf Gase, Flüssigkeiten und Festkörper sowie auf Systeme von fast jeder Geometrie und Größe anwendbar ist, von Weglängen vieler Meter bis zu solchen von mikroskopisch kleinen Proben.

Meine ursprüngliche Konzeption der Blitzlichtphotolysetechnik war folgende: Die kurzlebigen Zwischenprodukte – in erster Linie gasförmige freie Radikale – würden durch einen Blitz sichtbaren und ultravioletten Lichtes erzeugt, welcher von der Entladung einer Kondensatorbatterie über eine Edelgasstrecke herrührte. Der Blitz sollte genügend Energie haben, um einen meßbaren Effekt zu erzeugen, und kurz gegenüber der Lebensdauer der Zwischenprodukte sein. Die Rechnung zeigte, daß eine Energie von 10000 Joule, welche sich in einer Millisekunde oder weniger entlud, für die meisten Systeme angemessen sein würde. Lampen für derartige Zwecke wurden damals für den Vertrieb entwickelt. Die Kondensatorbank stifteten meine Freunde von der Marine, und obwohl ich dankbar anerkenne, daß sie uns dadurch viele Kosten erspart haben, muß ich doch feststellen, daß es eine buntscheckige Sammlung von Kondensatoren war, welche aufgrund ihrer hohen Induktivität einen wesentlich längeren Blitz ergaben, als es wünschenswert war. Das Nachweis-system sollte aus einem schnell registrierenden Spektrometer bestehen. Mit seiner Entwicklung wurde viel Zeit vertan, bevor mir klar wurde, daß es die Prinzipien der Informationstheorie mißachten hieße, wollte man in wenigen Millisekunden gleichzeitig hohe spektrale Auflösung, Zeitauflösung und Empfindlichkeit verlangen. Bei den späteren Anwendungen der Blitzlichtphotolyse beschränkte man sich mit wenigen Ausnahmen darauf, von einem Blitz entweder das ganze Spektrum während eines kurzen Zeitintervalls oder einen kleinen Wellenlängenbereich im gesamten

[\*] Prof. Dr. G. Porter  
The Royal Institution  
21 Albemarle Street  
London, W 1 (England)

[\*\*] Copyright © The Nobel Foundation 1968. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

[1] *R. G. W. Norrish u. G. Porter, Nature (London) 164, 658 (1949).*

[2] *G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 200, 284 (1950).*

Zeitbereich aufzuzeichnen. Die Anwendung eines zweiten Blitzes, der nach einer Zeitverzögerung einsetzte, um das Absorptionsspektrum der kurzlebigen Zwischenprodukte aufzuzeichnen, muß heute als ein sehr einleuchtendes Verfahren erscheinen, aber es dauerte viele Monate, ehe es mir einleuchtete. Das Doppelblitz-Verfahren war ein wichtiger Schritt vorwärts und ist im Grunde immer noch die am besten fundierte Methode zum schnellen Aufzeichnen der Information.

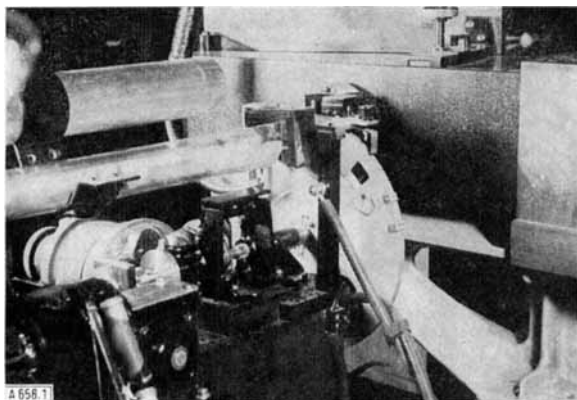


Abb. 1. Teil der ursprünglichen Blitzlichtphotolyse-Apparatur mit rotierender Sektorscheibe, Verschuß und Steuerkontakten.

In der ersten Apparatur wurde die Verzögerung zwischen den beiden Blitzes durch eine rotierende Sektorscheibe bewirkt, welche am Rand zwei Steuerkontakte trug (Abb. 1). Wir zogen diese Anordnung einer elektronischen Verzögerung vor, weil wir Schwierigkeiten mit dem Streulicht des Hochenergieblitzes erwarteten, welches in diesem Fall durch einen Verschuß auf der rotierenden Scheibe eliminiert werden konnte. Als wir zu kürzeren Blitzes übergingen, war es notwendig, rein elektronische Methoden anzuwenden; unsere erste Apparatur arbeitete aber mehrere Jahre gut und lieferte zum ersten Mal die Absorptionsspektren vieler kurzlebiger Substanzen und eine Möglichkeit zum Studium ihres kinetischen Verhaltens.

Es gibt viele zusammenfassende Darstellungen der Blitzlichtphotolyseverfahren<sup>[3-5]</sup>; in diesem Vortrag möchte ich unsere Arbeiten darlegen, indem ich vier recht verschiedenartige Probleme behandle: Zwei einfache Reaktionen in der Gasphase – die ersten, die im Detail erforscht wurden – an denen die beiden wichtigsten Varianten der Blitzlichtphotolysetechnik gezeigt werden; die beiden weiteren Beispiele sind Studien der in photochemischen Reaktionen hauptsächlich auftretenden kurzlebigen Teilchen, nämlich der Radikale und Moleküle im Triplettzustand, mit besonderer Berücksichtigung aromatischer Moleküle.

[3] G. Porter in *Weißberger: Technique of Organic Chemistry*. Interscience, London 1963, Bd. VIII, Teil 2, S. 1055.

[4] G. Porter in *Ashmore, Dainton u. Sugden: Photochemistry and Reaction Kinetics*. Cambridge University Press, Cambridge 1967, S. 93.

[5] G. Porter in *Claesson: Nobel Symposium 5 – Fast Reactions and Primary Processes in Reaction Kinetics*. Interscience, London 1967, S. 141.

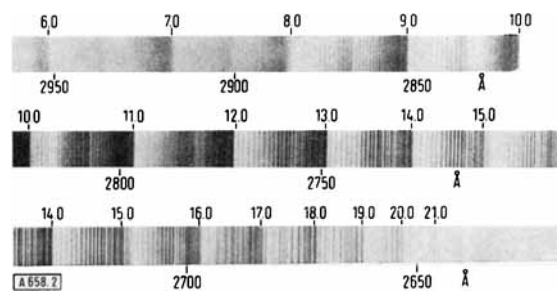


Abb. 2. Absorptionsspektrum des ClO-Radikals.

Das erste freie Radikal, das in allen Einzelheiten durch Blitzlichtphotolyse sowohl spektroskopisch als auch kinetisch untersucht wurde, war das zweiatomige Radikal ClO. Diese Untersuchung war ein Prüfstein für die Technik. Das Spektrum wurde beinahe zufällig im Laufe der Untersuchung des Chlor-Kohlenmonoxid-Sauerstoff-Systems entdeckt und erteilte eine der ersten von vielen Lektionen über die Begrenztheit von Voraussagen, die auf konventionellen Untersuchungen basieren. Dieses neue Spektrum, welches in Abbildung 2 dargestellt ist, wurde durch Blitzlichtphotolyse von Sauerstoff-Chlor-Mischungen erzeugt, in welchen früher keine photochemische Reaktion vermutet wurde. In der Tat ist überhaupt keine Reaktion erkennbar, wenn man den Zeitbereich eines konventionellen Experiments zugrundelegt, da das System in wenigen Millisekunden in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.

Tabelle 1. Strukturelle und kinetische Informationen über das ClO-Radikal nach den Werten aus Abb. 2 und 3.

#### Spektroskopische Daten

Grundzustand:	Dissoziation in Cl <sup>2</sup> P und O <sup>3</sup> P
$D_0''$	$22060 \text{ cm}^{-1} = 63,0 \text{ kcal/mol} \pm 0,3 \%$
$\omega_e''$	$868 \text{ cm}^{-1}$
Angeregter Zustand:	Dissoziation in Cl <sup>2</sup> P und O <sup>1</sup> D
$D_0'$	$7010 \text{ cm}^{-1} = 20,0 \text{ kcal/mol} \pm 0,1 \%$
$\omega_e'$	$557 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_e$	$31080 \text{ cm}^{-1}$
Kinetik:	
$2 \text{ Cl} + \text{O}_2$	$= 2 \text{ ClO}$
$2 \text{ Cl} + \text{O}_2$	$= \text{Cl}_2 + \text{O}_2$
$2 \text{ Cl} + \text{N}_2$	$= \text{Cl}_2 + \text{N}_2$
$2 \text{ ClO}$	$= \text{Cl}_2 + \text{O}_2$

$$k_1 = 46 \text{ k}_2; \text{ k}_2 = 8,6 \cdot 10^7 \exp(0 \pm 650/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

Wenn eine neue kurzlebige Spezies auf diese Art entdeckt wird, erhält man zwei Arten der Information. Zuerst führt die Analyse des Spektrums selbst zu strukturellen und energetischen Daten über die Substanz<sup>[6]</sup>; zweitens liefern Studien der zeitaufgelösten Spektren ein Maß für die Konzentration der Substanz als Funktion der Zeit und daher kinetische Daten über die physikalischen und chemischen Veränderungen, denen die kurzlebige Spezies unterworfen ist<sup>[7]</sup>. Die Ergebnisse der damaligen Untersuchungen an ClO sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; die kinetischen Daten ergaben sich aus der Analyse einer Folge von Spektren, wie sie in Abbildung 3 dargestellt sind.

[6] G. Porter, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 60 (1950).

[7] G. Porter u. F. J. Wright, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 56, 782 (1952); *Discuss. Faraday Soc.* 14, 23 (1953).

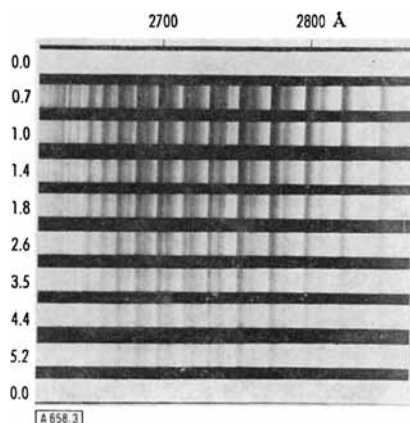


Abb. 3. Folge von Spektren des ClO nach der Blitzlichtphotolyse einer Chlor-Sauerstoff-Mischung, aus denen der bimolekulare Zerfall abgeleitet werden kann. Links ist die Zeit in msec angegeben.

Kinetische Studien, selbst in diesem Fall, wären leichter und genauer durch Aufzeichnung von nur einer Wellenlänge auszuführen gewesen, so daß ein einziger Blitz alle notwendigen kinetischen Informationen bereitstellen kann. Da schon die Blitzlichtphotolyse von Chlor hatte vermuten lassen, daß der Zerfall in Atome sehr beträchtlich war, beschlossen *Norrish* und ich, die Rekombination von Halogenatomen zu untersuchen, indem wir eine kontinuierliche Lichtquelle, einen Monochromator und einen photoelektrischen Detektor verwendeten. Gasförmiges Jod eignet sich am besten für diese Studien; die Rekombination von Jodatomen wurde in mehreren Laboratorien in mehr Einzelheiten untersucht als vielleicht jede andere Gasreaktion.

Zuerst mußte direkt nachgewiesen werden, daß die Rekombination photolytisch erzeugter Atome in der Tat eine Reaktion dritter Ordnung war, so wie es theoretisch seit vielen Jahren vorausgesagt wird. Es war befriedigend, obwohl nicht überraschend, als sich dies wenigstens in erster Näherung bestätigte. Oszillographische Aufzeichnungen und Zerfallskurven zweiter Ordnung von Jod in Argon sind in den Abbildungen 4 und 5 gezeigt. Die Steigungen sind dem Argondruck proportional, so wie es für eine Reaktion dritter Ordnung, bei der Argon der dritte Körper ist, sein sollte<sup>[8]</sup>.

Untersuchungen in mehreren Laboratorien<sup>[9-12]</sup>, offenbarten interessante Komplikationen und Probleme. Es gab komplizierte Konzentrationsgradienten quer durch das Reaktionsgefäß, welche durch die im wesentlichen adiabatische Natur der Reaktion verursacht wurden. Als diese ausgeschaltet waren, indem mit einem hohen Überschuß an Inertgas gearbeitet wurde, erschienen weitere Abweichungen von der Linearität,

[8] M. I. Christie, R. G. W. Norrish u. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 216, 152 (1952).

[9] K. E. Russell u. J. Simons, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 217, 271 (1953).

[10] R. Marshall u. N. Davidson, J. chem. Physics 21, 659 (1953).

[11] R. L. Strong, J. C. W. Chien, P. E. Graf u. J. E. Willard, J. chem. Physics 26, 1287 (1957).

[12] M. I. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish u. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 231, 446 (1955).

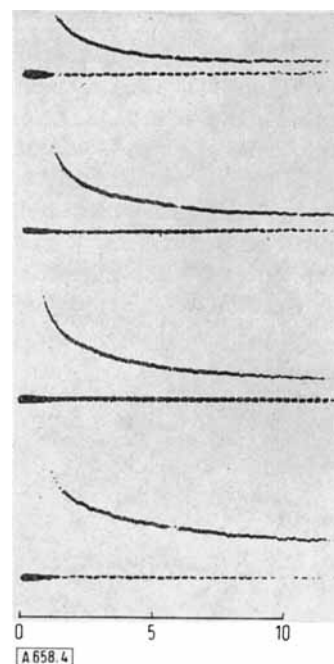


Abb. 4. Oszillographenkurven der  $J_2$ -Absorption nach der Blitzlichtphotolyse von Jod in überschüssigem Argon. Der Argondruck beträgt von oben nach unten 200, 100, 50 und 25 Torr. Die Zeit ist in msec angegeben.

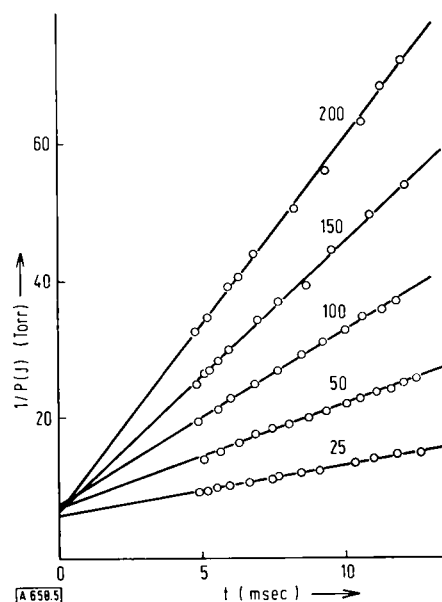


Abb. 5. Kurven zweiter Ordnung nach Daten aus Abb. 4.  $P(J)$  ist der Partialdruck von atomarem Jod. Der Argondruck beträgt von oben nach unten 200, 150, 100, 50 und 25 Torr.

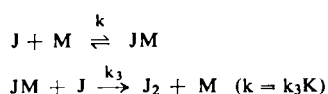
welche von einer unerwartet großen Effektivität des Jodmoleküls als dritter Körper verursacht wurden. Bei mehreren Molekülen zeigten sich auffallende Unterschiede in ihrer Effektivität als dritter Körper; die Temperaturkoeffizienten waren negativ. Spätere Arbeiten<sup>[13]</sup> zeigten, daß der negative Temperaturkoeffizient in der Arrheniusschen Form als „negative Aktivierungsenergie“ ausgedrückt werden konnte und daß der Wert dieser Größe um so höher lag, je effektiver der dritte Körper war. Dies wird durch die Daten in Tabelle 2 veranschaulicht.

[13] G. Porter u. J. A. Smith, Nature (London) 184, 446 (1959); Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 261, 28 (1961).

Tabelle 2. Trimolekulare Rekombinationskonstanten ( $k_{27}$ ) bei 27 °C und Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt als negative Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) für die Rekombination von Jodatomen bei Gegenwart verschiedenartiger Begleitmoleküle M.

M	$k_{27}(12 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}) \cdot 10^{-9}$	$E_a$ (kcal)
He	1,5	0,4
Ar	3,0	1,3
H <sub>2</sub>	5,7	1,22
O <sub>2</sub>	6,8	1,5
CO <sub>2</sub>	13,4	1,75
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	36	1,65
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	1,7
CH <sub>3</sub> J	160	2,55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	194	2,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	262	2,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	405	4,1
J <sub>2</sub>	1600	4,4

Alle diese Beobachtungen könnten durch einen Mechanismus erklärt werden, in dem ein Komplex eines Jodatoms mit einem dritten Körper (M) als Zwischenprodukt auftritt,



wobei die beobachtete negative Aktivierungsenergie beinahe gleich der Bildungswärme des Komplexes ist. Die Art dieses Komplexes ist von Interesse. In extremen Fällen wie bei  $M = \text{NO}$  [14], ist die Bildung ohne Zweifel chemischer Natur. Im allgemeineren Fall der Moleküle von Abbildung 2 (ClO, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) haben wir vorgeschlagen [13, 15], daß die Komplexe vom Charge-transfer-Typ sind. Tatsächlich haben sich Charge-transfer-Komplexe von Jodatomen in Lösung durch Blitzlichtphotolysestudien direkt nachweisen lassen [16]. Diese Studien von ClO und der Rekombination von Jodatomen sind für die meisten der folgenden Arbeiten auf dem Gebiet der Blitzlichtphotolyse repräsentativ, obwohl natürlich das Studium komplexerer Moleküle lockte.

Die Untersuchungen von *Herzberg* und seiner Schule über Radikale mit drei oder vier Atomen gehören zu den bedeutendsten spektroskopischen Arbeiten. Als die Blitzlichtphotolyse eingeführt wurde, war noch kein Absorptionsspektrum eines gasförmigen vielatomigen Radikals bekannt. Ich glaube, daß als erstes wohl das Absorptionsspektrum von HS<sub>2</sub> aufgefunden wurde [2]. Schon früh hatten wir uns für das Methylenradikal (CH<sub>2</sub>) interessiert, und gerade dafür ist ja auch die Blitztechnik erdacht worden. Es war daher sehr erfreulich, als *Herzberg* dieses Radikal 1959 schließlich untersuchen konnte, indem er die Blitzspektroskopie auf das vakuumultraviolette Gebiet ausdehnte [17].

Während immer kompliziertere Moleküle in der Gasphase untersucht wurden, konnte die Blitzlichtphoto-

lysetechnik in steigendem Maße auf Lösungen, Festkörper und selbst auf biologische Systeme übertragen werden, so daß diese Anwendungen heute einen größeren Umfang annehmen als jene in der Gasphase. Ich hatte mich über zehn Jahre besonders für kurzlebige Spezies interessiert, welche nach der Anregung größerer organischer Moleküle erscheinen. Viele davon spielen in organischen Mechanismen und in biologischen Prozessen eine Rolle. Das Gebiet wird lange Zeit im Fluß bleiben, da es so ausgedehnt ist wie die organische Chemie selbst; ich werde im Rest dieses Vortrages kurz die beiden wichtigsten Klassen dieser Spezies beschreiben, nämlich aromatische freie Radikale und Triplettzustände organischer Moleküle.

*Gomberg* entdeckte 1900 ganz unerwartet das erste aromatische freie Radikal, Triphenylmethyl [18]. In der Folgezeit wurde von vielen ähnlichen resonanzstabilisierten freien Radikalen berichtet, welche beständig genug sind, um in beobachtbaren Konzentrationen im Gleichgewicht zu existieren; ihre direkte spektroskopische Beobachtung ist aber verhältnismäßig neu.

Der erste Nachweis der Absorptionsspektren dieser Spezies wurde durch die Techniken des Einfangens bei tiefer Temperatur ermöglicht, die *Lewis* und seine Schule anfangs der vierziger Jahre entwickelten [19]. Diese bedeutende Arbeit fand nur wenig Aufmerksamkeit. *Norman* und *Porter*, die die Methode wiederbelebten und erweiterten, gelang 1954 der Nachweis einer Anzahl einfacher aromatischer freier Radikale in fester Phase, so des Benzyl- und Phenylaminylradikals [20]. Dies führte uns dazu, nach ähnlichen Spektren bei Blitzlichtphotolyse-Experimenten zu suchen, da die Spektren der bei tiefer Temperatur eingefangenen Radikale nur beschränkten Wert haben: sie sind diffus, und kinetische Studien sind nicht möglich.

*Porter* und *F. J. Wright* haben 1955 eine Reihe aromatischer freier Radikale in der Gasphase durch Blitzlichtphotolyse aromatischer Dämpfe entdeckt [21]. Beispielsweise wurden Spektren in der Gegend von 3000 Å den Radikalen Benzyl (aus Toluol), Phenylaminyl (aus Anilin) und Phenoxyl (aus Phenol) zugeordnet. Diese Radikale sind miteinander isoelektronisch; jedes enthält eine Art 7π-Elektronensystem, welches für die Chemie der aromatischen freien Radikale eine ähnliche Bedeutung wie das 6π-Elektronensystem für gewöhnliche Aromaten hat. Die Radikalspektren dieses Typs resultieren, wie *Dewar*, *Longuet-Higgins* und *Pople* [22] zeigten, aus einer Wechselwirkung zweier entarteter Konfigurationen und bestehen aus einem schwachen verbotenen Übergang bei größeren Wellenlängen und einem starken erlaubten Übergang bei kürzeren Wellenlängen. Der Übergang bei

[18] *M. Gomberg*, J. Amer. chem. Soc. 22, 757 (1900); Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3150 (1900).

[19] *G. N. Lewis*, *D. Lipkin* u. *T. T. Magel*, J. Amer. chem. Soc. 66, 1579 (1944).

[20] *I. Norman* u. *G. Porter*, Nature (London) 174, 508 (1954); Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 230, 399 (1955).

[21] *G. Porter* u. *F. J. Wright*, Trans. Faraday Soc. 51, 1205 (1955).

[22] *M. J. Dewar* u. *H. C. Longuet-Higgins*, Proc. phys. Soc. 67, 795 (1954); *H. C. Longuet-Higgins* u. *J. Pople*, ibid. 68, 591 (1955).

[14] *G. Porter*, *Z. G. Szabo* u. *M. G. Townsend*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 270, 493 (1962).

[15] *G. Porter*, Discuss. Faraday Soc. 33, 198 (1962).

[16] *T. A. Tover* u. *G. Porter*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 262, 476 (1961).

[17] *G. Herzberg* u. *J. Shoosmith*, Nature (London) 183, 1801 (1959).

3000 Å ist der starke und erlaubte; der schwächere langwellige Übergang ist erst 1961 von *Porter* und *Ward*<sup>[23]</sup> durch Blitzlichtphotolyse in der Gasphase entdeckt worden, obwohl er, vom niedrigsten angeregten Zustand ausgehend, verhältnismäßig leicht in Emission beobachtet wird<sup>[24]</sup>.

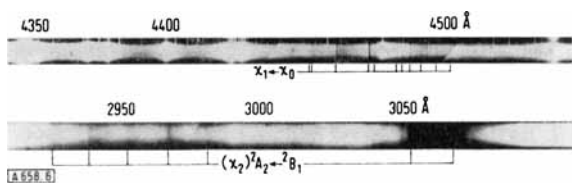


Abb. 6. Absorptionsspektrum des Benzylradikals in der Gasphase nach der Blitzlichtphotolyse von Toluol; Weglänge = 8 m.

Die Spektren gelöster Benzyl-, Phenylaminyl- und Phenoxyradikale sind diffus, aber recht charakteristisch, wie sich aus den Phenoxy-Spektren in verschiedenartigen Medien ergibt. Diese von *Porter* und *Land*<sup>[25]</sup> beobachteten Spektren sind in Abbildung 7 gezeigt. Eine interessante Komplikation entsteht beim *o*-tert.-Butyl-*N*-methyl-phenylaminylradikal, das je nach Lösungsmittel zwei recht verschiedene Spektren zeigt<sup>[26]</sup>. In wäßrigen Lösungsmitteln ändert sich das Spektrum mit dem pH-Wert (Abb. 8). Die beiden Spektren entsprechen der protonierten und der nicht-protonierten Form, d.h. dem Radikal-Ion und dem Radikal; das Gleichgewicht kann sich innerhalb der Lebensdauer des Radikals einstellen, so daß die Gleichgewichtskonstante dieses Säure-Base-Gleichgewichts bestimmt werden kann. Der pK-Wert des Radikals ergibt sich zu 7,0.

Diese 7 $\pi$ -Elektronen-Radikale sind der Prototyp vieler der wichtigsten resonanzstabilisierten Radikale in der organischen Chemie. Zum Beispiel ist Benzyl der Pro-

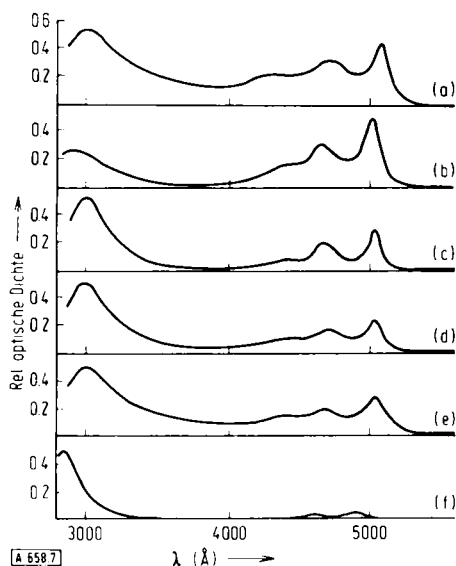


Abb. 7. Absorptionsspektrum des Phenoxyradikals nach der Blitzlichtphotolyse von Phenol.

Bedingungen: a) in flüssigem Paraffin, b) in Wasser, c) in CCl<sub>4</sub>, d) in Hexan, e) in Cyclohexan, f) in der Gasphase.

[23] G. Porter u. B. Ward, J. Chim. physique 61, 1517 (1964).

[24] H. Schüler u. J. Kusjakow, Spectrochim. Acta 17, 356 (1961).

[25] E. J. Land u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 57, 1885 (1961).

[26] E. J. Land u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 2027 (1963).

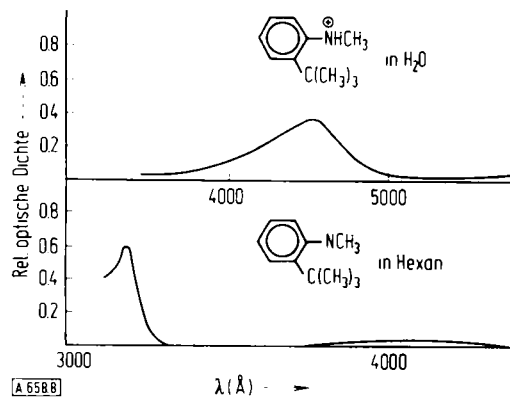


Abb. 8. Absorptionsspektrum des *o*-tert.-Butyl-*N*-methyl-phenylaminylradikals, das in Wasser als acidische Form und in Hexan deprotoniert vorliegt.

totyp der Gomberg-Radikale wie Triphenylmethyl, Phenylaminyl ist der Prototyp von *Wursters* radikalischen Kationen, während sich Semichinone von Phenoxyen ableiten lassen. Spektren und physikalisch-chemische Eigenschaften aller dieser Radikale sind jeweils ziemlich ähnlich und ergeben ein ausgedehntes und interessantes Arbeitsgebiet, das für Chemie und Biologie von großer Bedeutung ist. Beispielsweise wurde gezeigt, daß sich die Flavine ähnlich den beschriebenen Verbindungen verhalten und bei der Blitzlichtphotolyse Semichinonradikale ergeben<sup>[27]</sup>. Die hauptsächlich kurzlebigen Produkte, die bei der Blitzlichtphotolyse von Proteinen wie Ovalbumin beobachtet werden, sind Radikale vom Phenoxytyp, die aus der Tyrosingruppe entstehen<sup>[28]</sup>.

Bei Blitzlichtphotolysestudien, die in neuerer Zeit von *Porter* und *Ward* an aromatischen Dämpfen bei großer Auflösung ausgeführt wurden, konnten viele andere aromatische freie Radikale nachgewiesen werden, die nicht zum 7 $\pi$ -Elektronentyp gehören. Die wichtigsten davon sind das Phenylradikal<sup>[29]</sup>, das man aus Benzol und Halogenbenzolen erhält, und substituierte Phenylradikale, die von disubstituierten Benzolderivaten herühren (Abb. 9).

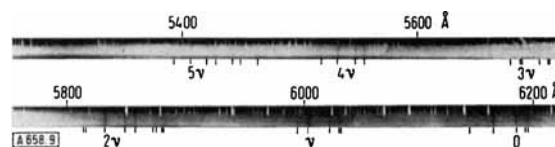


Abb. 9. Spektrum des *o*-Fluorphenylradikals nach der Blitzlichtphotolyse von *o*-Chlorfluorbenzol.

Phenylnitren (oder -imen), das sich von Phenylisocyanat ableitet und analog zu den Methylenen ein Radikal mit gerader Elektronenzahl ist, entsteht bei der Blitzlichtphotolyse aus Phenylisocyanat sowie aus *o*-Chloranilin durch HCl-Abspaltung und anschließende Wasserstoffwanderung<sup>[30]</sup>. Eine der überraschendsten Umlagerungen ist die Bildung<sup>[30, 31]</sup> von

[27] B. Holmström, Ark. Kemi 22, 281, 329 (1964).

[28] L. Grossweiner, J. chem. Physics 24, 1255 (1956).

[29] G. Porter u. B. Ward, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 287, 457 (1965).

[30] G. Porter u. B. Ward, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 303, 139 (1967).

[31] G. Porter u. B. Ward, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 288.

Cyclopentadienylradikale ( $C_5H_5$ ) bei der Blitzlichtphotolyse von Anilin, Phenol, Nitrobenzol und vielen anderen monosubstituierten aromatischen Verbindungen; eine Vielfalt substituierter Cyclopentadienylradikale kann aus disubstituierten aromatischen Verbindungen erhalten werden (Abb. 10 und 11).

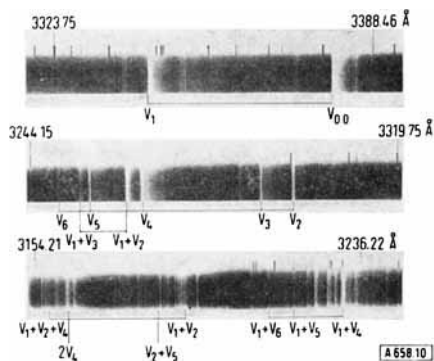


Abb. 10. Absorptionsspektrum des Cyclopentadienylradikals.

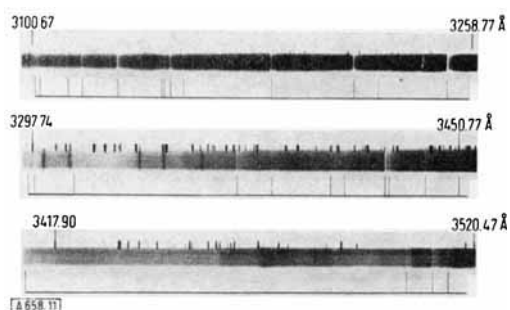


Abb. 11. Absorptionsspektren der Fluor-, Chlor- und Bromcyclopentadienylradikale (von oben nach unten).

Zur Zuordnung wurden die Spektren ähnlich substituierter Verbindungen herangezogen. Bei aromatischen Verbindungen ist die Methode bequem und auch zuverlässig, da vielerlei Vergleichsverbindungen zur Verfügung stehen und meistens die Möglichkeit von Querkontrollen bieten. Die Daten über die Entstehung von Cyclopentadienylradikalen in Abbildung 12 verdeutlichen die Methode. Obwohl die Spektren zur Identifizierung wenig oder nichts beitragen – abgesehen von ähnlicher Struktur und Lage der Elektronenübergänge bei verwandten Radikalen – mußte keine der bis jetzt getroffenen Zuordnungen später revidiert werden, eine Situation, die nicht immer bei der Zuordnung von Spektren vorliegt, selbst nicht bei Spektren viel einfacherer Verbindungen.

Das Gebiet der Spektroskopie aromatischer freier Radikale ist relativ jung. Was bis jetzt getan wurde, ist wenig mehr als eine Andeutung dessen, was durch die Blitzlichtphotolysetechnik auf diesem Gebiet in Zukunft geschehen wird. Die hundert Radikale, die bis jetzt zugeordnet wurden, sind Prototypen von tausend anderen, welche beobachtet werden können, wann immer ein Anlaß für ihre Untersuchung besteht. Viele der Spektren zeigen eine Feinstruktur, welche mit Hilfe von Computerprogrammen Informationen über die Struktur der Radikale liefern sollte. Die chemische Seite ist fast unberührt; sie stellt weitaus mehr Probleme als nur die der Identifizierung. Extinktions-

koeffizienten sind nur in wenigen Fällen bekannt, gewöhnlich in Lösung.

Schließlich gibt es die fesselnden photochemischen Probleme der Primärprozesse in den angeregten Zuständen, durch welche diese oft bemerkenswerten Umlagerungen eingeleitet werden. Selbst jetzt kann es nicht als erwiesen gelten, daß die Dissoziationsprozesse in der Gasphase monophotonisch sind. Beim Cyclopentadienylradikal kann wahrscheinlich ein biphotonischer Prozeß über Phenoxyl- und Phenylaminylradikale ablaufen. Bei der Bildung von Phenyl-, Benzyl- und ähnlichen Radikalen sind biphotonische Mechanismen in der Gasphase weniger wahrscheinlich.

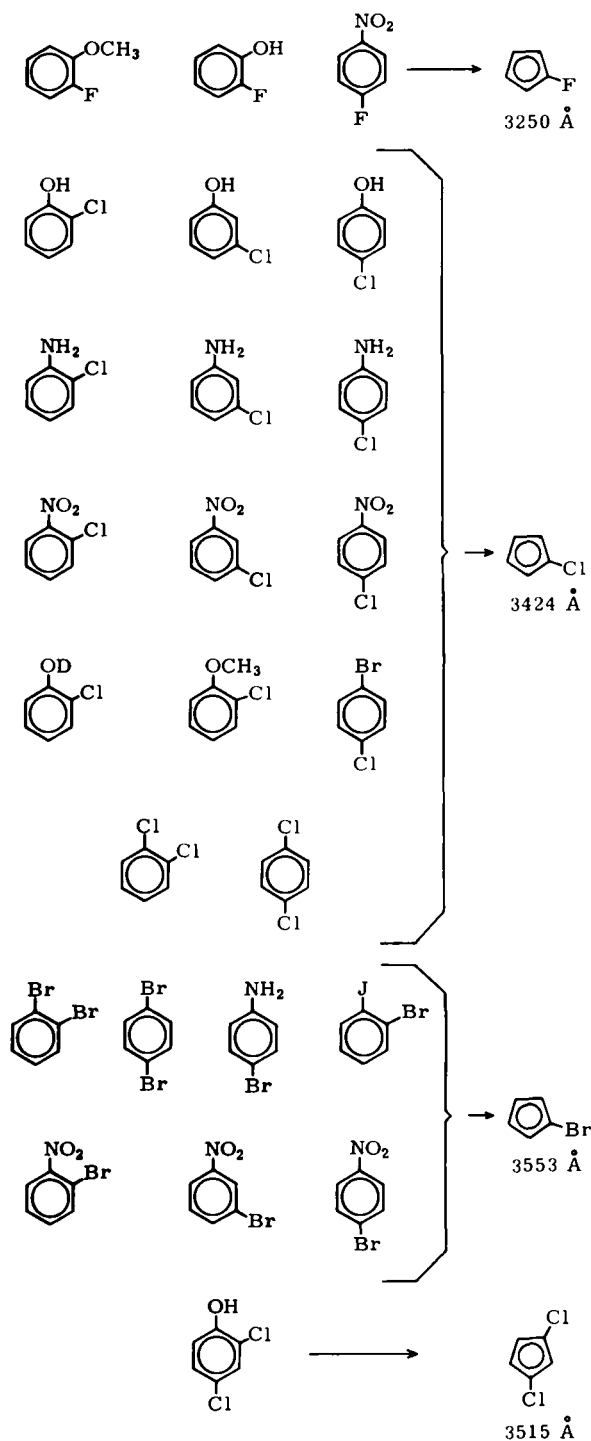


Abb. 12. Beobachtete Spaltprozesse von Benzolderivaten, bei denen Cyclopentadienylradikale gebildet werden.

Ich habe versuchsweise vorgeschlagen<sup>[51]</sup>, daß ein Mechanismus abläuft, bei welchem der strahlungslose Übergang in den Grundzustand eine im wesentlichen thermische Dissoziation des schwingungsmäßig hochangeregten Moleküls zur Folge hat.

1944 zeigten *Lewis* und *Kasha*<sup>[32]</sup>, daß die Phosphoreszenz organischer Moleküle, die in fester Phase beobachtet wird, der Lichtemission vom niedrigsten angeregten Zustand dieser Moleküle entspricht und daß es sich dabei um einen Zustand dreifacher Multiplizität handelt. Diese Arbeit eröffnete ein neues Gebiet der Spektroskopie und der physikalischen Forschung, welches seitdem mit steigender Aktivität bearbeitet wird.

Der Einfluß dieser Entdeckung auf Chemie und Photochemie war anfangs nur gering, weil der Chemiker wenig in fester Phase bei tiefen Temperaturen arbeitet, aber die Triplettzustände nur unter diesen Bedingungen beobachtet werden konnten. Die Gründe für das Fehlen der Phosphoreszenz in Gasen und flüssigen Lösungen waren nicht allesamt klar, obwohl *Lewis* und *Kasha* deutlich zum Ausdruck brachten, daß der Triplettzustand auch unter diesen Bedingungen gebildet wird, vermutlich jedoch mit viel kürzerer Lebensdauer. In diesem Fall sollte es möglich sein, den Triplettzustand durch sein Absorptionsspektrum bei Blitzlichtphotolyse-Experimenten nachzuweisen, vorausgesetzt, daß seine Lebensdauer größer als einige Mikrosekunden war – eine Frage, über die man wenig wußte.

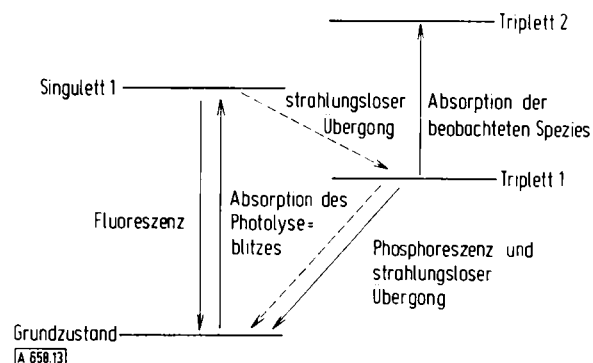


Abb. 13. Übergänge, die bei Blitzlichtphotolysestudien des Triplettzustandes vorkommen.

*Windsor* und ich beschlossen 1952, den Nachweis der Triplettabsorptionsspektren von organischen Molekülen durch Blitzlichtphotolyse in normalen flüssigen Lösungen bei normalen Temperaturen zu versuchen. Das Schema der Übergänge, welche bei diesen Untersuchungen vorkommen, ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Experimente waren fast sogleich erfolgreich. Die Lebensdauer der Triplettzustände lag unter diesen Bedingungen in der Größenordnung einer Millisekunde, unter der Voraussetzung, daß Sauerstoff ausgeschlossen wurde. Das waren ideale Bedingungen für die Anwendung der Blitzlichtphotolyse. Einige der

[32] G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. 66, 2100 (1944).

[33] G. Porter u. M. W. Windsor, J. chem. Physics 21, 2088 (1953); Discuss. Faraday Soc. 17, 178 (1954); Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 245, 238 (1958).

ersten Spektren der Triplettzustände aromatischer Moleküle in Lösung<sup>[33]</sup> sind in den Abbildungen 14 und 15 gezeigt.

Sofort prüften *F. J. Wright* und ich die Möglichkeit, Triplettzustände in der Gasphase nachzuweisen. Obwohl die Lebensdauer kürzer war, konnten die Triplettzustände mehrerer aromatischer Kohlenwasserstoffe bei einer Weglänge des Absorptionslichtes von einem Meter im Dampf nachgewiesen werden<sup>[34]</sup>.

Gerade diese Untersuchungen haben vielleicht mehr als alle anderen der Blitzlichtphotolyse den Weg als routinemäßige Forschungsmethode ins chemische Laboratorium geöffnet. Jede Diskussion des Mechanismus in der organischen Photochemie betrifft auch den Triplettzustand; Fragen über diesen Zustand werden am direktesten mit der Blitzlichtphotolyse beantwortet. Es ist heute bekannt, daß viele der wichtigsten photochemischen Reaktionen in Lösung – wie die Reaktionen von Ketonen und Chinonen – fast ausschließlich über den Triplettzustand vor sich gehen. Die Eigenschaften dieses Zustandes erhalten daher eine erstrangige Bedeutung. Seine verhältnismäßig lange Lebensdauer (verglichen mit der Zeit eines Blitzexperiments) hat es ermöglicht, den Triplettzustand fast so schnell wie den Grundzustand zu untersuchen. In vielen Systemen sind seine physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie seine chemischen Reaktionen heute genau so gut bekannt wie diejenigen des Grundzustandes. Das Spektrum selbst, ein Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen und im allgemeinen diffus, interessierte weniger für Strukturuntersuchungen denn als Möglichkeit zur Identifizierung und quantitativen Abschätzung von Triplettkonzentrationen. Nachdem die Spektren einmal identifiziert waren, wurden die meisten kinetischen Studien bei einer einzigen Wellenlänge mit Hilfe lichtelektrischer Methoden ausgeführt.

Studien in unserem Laboratorium und anderen Laboratorien, besonders diejenigen von *Livingston* und *Linschitz* in den letzten fünfzehn Jahren, haben die folgenden Eigenschaften von Triplettzuständen in flüssiger Phase ergeben:

1. Die strahlungslosen Zerfallsprozesse in Lösung sind unter normalen Bedingungen im Prinzip von

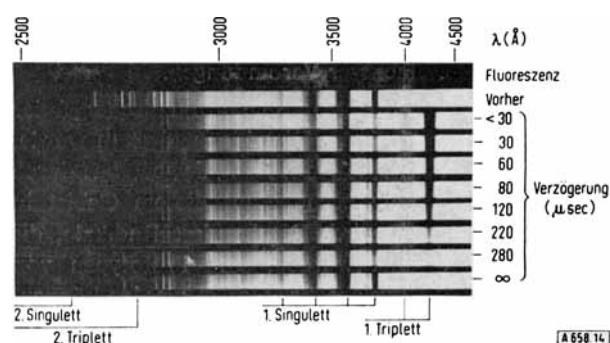


Abb. 14. Absorptionsspektren nach der Blitzlichtphotolyse einer Lösung von Anthracen in Hexan.

[34] G. Porter u. F. J. Wright, Trans. Faraday Soc. 51, 1205 (1955).

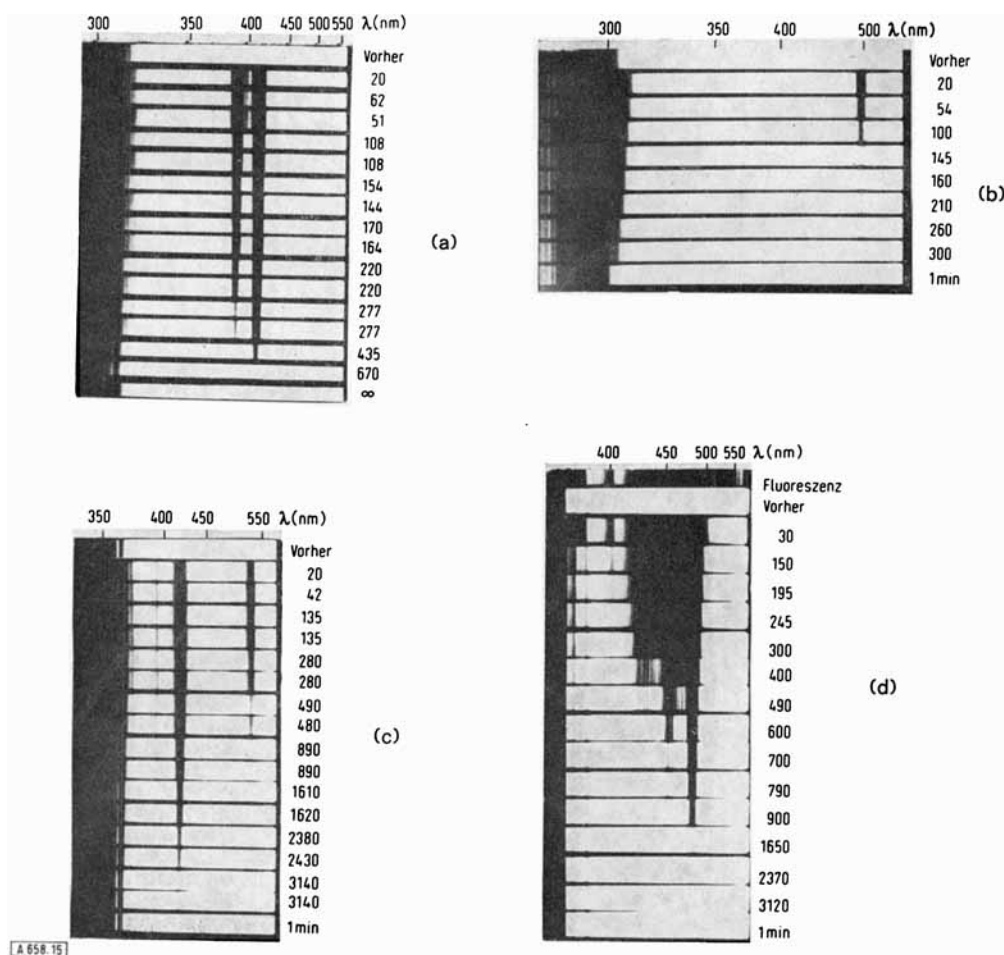


Abb. 15. Spektrenfolge nach der Blitzlichtphotolyse von a) Naphthalin, b) Pentacen, c) Pyren und d) Benz[a]anthracen in Lösung. Die Spektren zeigen Bildung und Zerfall der Triplettzustände dieser Moleküle.

erster Ordnung. Sie sind auf Spuren löschender Verunreinigungen, welche noch weithin unbekannt sind, zurückzuführen. Dieser scheinbar triviale und wenig interessante Prozeß war von allen am schwierigsten nachzuweisen und bietet immer noch die am wenigsten befriedigende Seite der Untersuchungen. Daß der Zerfall in Lösung völlig anders als die echten strahlungslosen und mit Strahlung verbundenen Übergänge in festen Medien verläuft, wird durch Blitzexperimente im gesamten Viskositäts- und Temperaturbereich bewiesen [35].

2. Bei hohen Triplettkonzentrationen und niedrigen Konzentrationen an Löschern zeigten *Porter* und *M. R. Wright*, daß ein Prozeß zweiter Ordnung der Triplett-Triplett-Annihilation vorherrscht [36]. *Parker* und *Hatchard* [37] wiesen nach, daß ein Teil dieses Prozesses die Bildung angeregter Singulettzustände und eine verzögerte Fluoreszenz zur Folge hat. In der Gasphase zeigten *Porter* und *West*, daß die Triplett-Triplett-Annihilation den vorherrschenden Zerfallsweg bildet [38].

[35] J. W. Hilpern, G. Porter u. L. J. Stief, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 277, 437 (1964).

[36] G. Porter u. M. R. Wright, J. Chim. physique 55, 705 (1958); Discuss. Faraday Soc. 27, 18 (1959).

[37] C. A. Parker u. C. Hatchard, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 269, 574 (1962).

[38] G. Porter u. P. West, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 279, 302 (1964).

Die physikalische Löschung des Triplettzustandes kann auf vier Hauptwegen unter Mitwirkung der folgenden Spezies vollzogen werden:

a) Schwere Atome, welche die Spin-Bahn-Kopplung vergrößern [39].

b) Atome und Moleküle mit ungepaarten Elektronen, die mit dem Triplettzustand in Wechselwirkung treten können und einen Stoßkomplex bilden, über den eine Umwandlung in den Grundzustand ohne Verletzung der Spin-Auswahlregeln erfolgen kann [36].

c) Moleküle, die Charge-transfer-Komplexe mit dem Triplettzustand bilden [40].

d) Moleküle mit niedrigen Elektronenzuständen (Singulett oder Triplett), auf welche Energie übertragen werden kann [41].

Der letzte Prozeß ist bei der Photosensibilisierung und in biologischen Systemen von besonderem Interesse. Er wurde in festen Medien bei hoher Konzentration zuerst von *Terenin* und *Ermolaev* beobachtet [42]. In Lösung kann er leicht durch die Blitzlichtphotolyse

[39] A. R. Horrocks, A. Kearvell, K. Tickle u. F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. 62, 3393 (1966).

[40] H. Linschitz u. L. Pekkarinen, J. Amer. chem. Soc. 82, 2411 (1960).

[41] G. Porter u. F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 264, 1 (1961).

[42] A. W. Terenin u. V. L. Ermolaev, Trans. Faraday Soc. 52, 1042 (1956).



untersucht werden; in günstigen Fällen lassen sich die Abnahme an Triplettendonoren und die Zunahme an Triplettacceptoren unabhängig voneinander verfolgen. Eines der ersten Beispiele dieser Art, den Übergang zwischen Phenanthren und Naphthalin, untersuchten Porter und Wilkinson (Abb. 16).

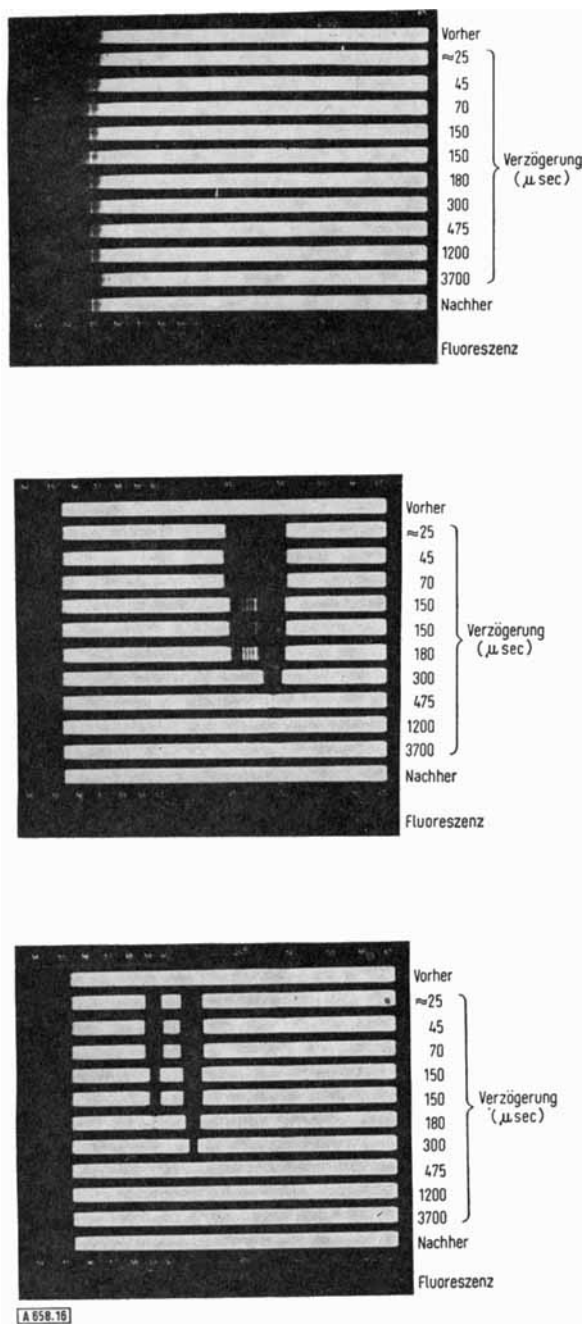


Abb. 16. Energieübertragung vom Triplettzustand des Phenanthrens zum Triplettzustand des Naphthalins. Der Blitz wird durch eine konzentrierte Naphthalinlösung gefiltert, so daß nur die Absorption des Phenanthrens erscheint (obere Aufnahme:  $6,9 \cdot 10^{-3}$  M Naphthalin, mittlere Aufnahme:  $2,3 \cdot 10^{-3}$  M Phenanthren). In der unteren Aufnahme, die von einer Lösung beider Komponenten stammt ( $6,9 \cdot 10^{-3}$  M Naphthalin +  $2,3 \cdot 10^{-3}$  M Phenanthren), ist der Triplettzustand des Phenanthrens vollständig gelöscht und durch den Triplettzustand des Naphthalins ersetzt.

Die Ausbeuten bei der Bildung des Triplettzustandes sind kürzlich direkt von Bowers und Porter untersucht worden, die eine optische Anordnung der Blitzlichtphotolyse benutzten, die es erlaubt, das absor-

bierte Licht zu überprüfen<sup>[43]</sup>. Bis jetzt findet man bei allen Molekülen, bei denen keine Komplikationen – etwa die Bildung von Dimeren – vorliegen, als Summe von Fluoreszenz- und Triplettausbeuten eins (innerhalb der Genauigkeit der kombinierten Messungen; Tabelle 3).

Tabelle 3. Fluoreszenzausbeute  $\Phi_F$  und Triplettausbeute  $\Phi_T$ , direkt durch Blitzlichtphotolyse in Lösung bestimmt, und deren Summe für einige organische Verbindungen.

Verbindung	Lösungsmittel	$\Phi_F$	$\Phi_T$	$\Phi_T + \Phi_F$
Anthracen	Fl. Paraffin	0,33	$0,58 \pm 0,10$	0,91
Phenanthren	3-Methylpentan	0,14	$0,70 \pm 0,12$	0,84
Dibenz[a,h]-anthracen	3-Methylpentan	—	$1,03 \pm 0,16$	1,03
Fluorescein	Wasser, pH = 9	0,92	$0,05 \pm 0,02$	0,97
Dibromfluorescein	Wasser, pH = 9	—	$0,49 \pm 0,07$	—
Eosin (Tetrabromfluorescein)	Wasser, pH = 9	0,19	$0,71 \pm 0,10$	0,90
Erythrosin (Tetrabromfluorescein)	Wasser, pH = 9	0,02	$1,07 \pm 0,13$	1,09
Chlorophyll a	Äther	0,32	$0,64 \pm 0,09$	0,96
Chlorophyll b	Äther	0,12	$0,88 \pm 0,12$	1,00

Als Beispiele für chemische Prozesse im Triplettzustand können wir die Übertragung von Protonen, Elektronen und Wasserstoffatomen anführen. Es ist gewöhnlich durch Verwendung gepufferter Lösungen leicht einzurichten, daß sich das protonische Gleichgewicht während der Lebensdauer des Triplettzustandes einstellt. In diesem Fall kann eine Titration fast so schnell ausgeführt werden als wenn man den pK-Wert des Grundzustandes bestimmt, obwohl jetzt der „Indikator“ das Molekül im Triplettzustand ist. Es ist interessant, die Resultate nicht nur mit den Eigenschaften des Grundzustandes zu vergleichen, sondern auch mit denen des ersten angeregten Singulettzustandes, die durch Fluoreszenzuntersuchungen nach den Methoden von Förster und Weller<sup>[44]</sup> bestimmt werden können. Solche Untersuchungen an Triplettzuständen wurden zuerst in Zusammenarbeit mit Jackson und später mit Vander Donckt<sup>[45,46]</sup> ausgeführt. Eine

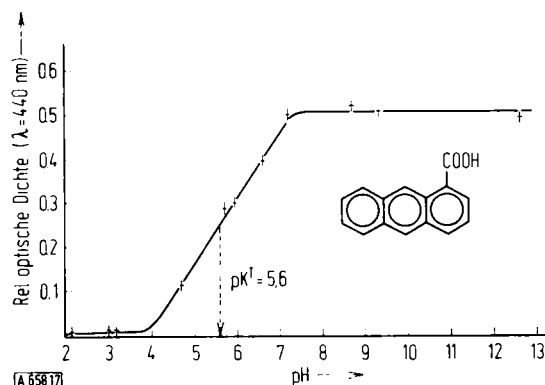


Abb. 17. Optische Dichte des Triplettzustandes von 1-Anthracencarbonsäure gegen den pH-Wert aufgetragen. Aus dem Diagramm läßt sich die Aciditätskonstante dieser Verbindung bestimmen.

[43] P. G. Bowers u. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 296, 435 (1967); A 299, 348 (1967).

[44] T. Förster, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 54, 42, 531 (1950); A. Weller, Progr. Reaction Kinetics 1, 187 (1961).

[45] G. Jackson u. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 260, 13 (1961).

[46] E. Vander Donckt u. G. Porter, noch unveröffentlicht.

Tabelle 4. Aciditätskonstanten ausgedrückt als pK-Werte für den Grundzustand (G), den ersten angeregten Zustand (S<sub>1</sub>) und den niedrigsten Triplettzustand (T<sub>1</sub>) einiger aromatischer Moleküle.

Verbindung	pK (G)	pK (S <sub>1</sub> )	pK (T <sub>1</sub> )
2-Naphthol	9,5	3,0	8,1
1-Naphthoesäure	3,7	7,7	3,8
2-Naphthoesäure	4,2	6,6	4,0
Acridin	5,5	10,6	5,6
Chinolin	4,9	(7)	6,0
2-Naphthylamin	4,1	—2	3,3
N,N-Dimethylanilin	4,9	—	2,7
1-Anthracencarbonsäure	3,7	6,9	5,6
2-Anthracencarbonsäure	4,2	6,6	6,0
9-Anthracencarbonsäure	3,0	6,5	4,2
2-Aminoanthracen	3,4	(—4,4)	3,3

typische pK-Kurve für den Triplettzustand von 1-Anthracencarbonsäure ist in Abbildung 17 dargestellt; in Tabelle 4 sind die pK-Werte in den drei interessierenden Zuständen für mehrere Moleküle angegeben.

Die Übertragung von Elektronen und Wasserstoffatomen besonders vom Lösungsmittel auf Ketone, Aldehyde und Chinone im Triplettzustand war das Thema sehr ausgedehnter Untersuchungen in mehreren Laboratorien. Mein Interesse an derartigen Reaktionen wurde durch einen praktischen Fall geweckt, als ich über ein technisches Problem konsultiert wurde, das als „Photoaufweichung“ (phototendering) bekannt ist. Dieser Ausdruck beschreibt die Zerstörung eines eingefärbten Gewebes, z. B. aus Cellulose, durch Sonnenlicht. Der Mechanismus war wenig problematisch; es handelte sich lediglich um die Abstraktion eines Wasserstoffatoms der Cellulose durch das angeregte Farbstoffmolekül. Dann folgten die Anlagerung von Sauerstoff an das entstandene Radikal und eine Zerstörung der Cellulosekette. Überraschend daran war, daß Farbstoffe wie die Anthrachinone dabei sehr reaktiv waren oder fast überhaupt keine Reaktion zeigten, wobei der Unterschied zwischen den beiden Verhaltensweisen von scheinbar unwesentlichen Änderungen der Substituenten herrührten<sup>[47]</sup>. Lange und interessante Untersuchungen – meist an Benzophenon-Derivaten, welche das Phänomen ebenfalls zeigten – klärten den Vorgang<sup>[48,49]</sup>. Demnach reagiert immer der niedrigste Triplettzustand, daher muß seine elektronische Struktur in erster Linie betrachtet werden. Je nach Substituenten oder Lösungsmitteln kann er zum n- $\pi$ -Typ mit elektrophilem Sauerstoff gehören und daher reaktiv sein oder zum  $\pi$ - $\pi$ -Typ mit beträchtlichem Charge-transfer-Charakter in umgekehrtem Sinne wie der des n- $\pi$ -Zustandes gehören und daher nicht reaktiv sein (Abb. 18).

Diese Studien der Protonenübertragung und der Übertragung von Wasserstoffatomen zeigen deutlich, daß der angeregte Elektronenzustand als eine neue Spezies mit eigener Struktur, Elektronenverteilung und Reaktivität zu behandeln ist, und daß die Blitzlichtphoto-

[47] N. K. Bridge u. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 244, 259, 276 (1958).

[48] A. Beckett u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 2038, 2051 (1963).

[49] G. Porter u. P. Suppan, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 191; Trans. Faraday Soc. 61, 1664 (1965); 62, 3375 (1966).

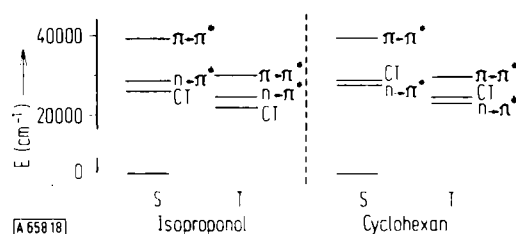


Abb. 18. Energiezustände von Singulett- (S) und Triplettzuständen (T) von p-Aminobenzophenon in Isopropanol und in Cyclohexan. In Isopropanol ist der niedrigste Triplettzustand vom Charge-transfer-Typ (CT); daher findet keine Reaktion statt. In Cyclohexan gehört der niedrigste Triplettzustand zum reaktionsfähigen n- $\pi$ -Typ. Es wird Wasserstoff vom Cyclohexan abgespalten, der zur Bildung eines Ketylradikals führt.

lysetechnik es ermöglicht hat, die charakteristischen Eigenschaften des angeregten Triplettzustandes fast ebenso leicht wie die des Grundzustandes zu studieren. Da jedes Molekül nur einen Grundzustand, aber mehrere angeregte Zustände hat, liegt es auf der Hand, daß dieses Arbeitsgebiet im realen Sinne mehr Stoff als die ganze konventionelle Chemie bietet.

Gegenwärtig sind Bemühungen im Gange, die Blitzlichtphotolysetechnik in mancherlei Richtungen auszudehnen, insbesondere aber zu kürzeren Zeiten. Obwohl es unwahrscheinlich ist, daß man mit Gasentladungslampen wesentlich über den Mikrosekundenbereich hinausgelangen kann, verspricht der Riesenimpuls-Laser den Nanosekundenbereich der Forschung zugänglich zu machen. Derartige Apparate sowie Nanosekundenfunken in Verbindung mit integrierenden Geräten werden derzeit in unserem Laboratorium und mehreren anderen Laboratorien<sup>[5]</sup> entwickelt. Der Nanosekundenbereich wird zum direkten Studium angeregter Singulettzustände besonders wertvoll sein.

Die erste Blitzlichtapparatur löste Zeiten von Millisekunden auf. Später arbeitete man bequem im Mikrosekundenbereich, und heutzutage ist die Nanosekunden-Blitzlichtphotolyse möglich. Dies ist eine sehr kurze Zeit. Wenn wir jede Nanosekunde ein Experiment durchführen, dann genügen die Resultate von einigen Sekunden Arbeit, um alle Bücher und Zeitschriften der Welt zu füllen. Der Fortschritt der Technik – wie etwa die Ausdehnung unserer chemischen Experimente in den Bereich sehr kurzer Zeiten – vergrößert in hohem Maße die Zahl der Fragen, die wir stellen und die Zahl der Experimente, die wir ausführen können. Ein Problem lösen heißt neue Probleme schaffen; neue Erkenntnis offenbart neue Bereiche, die wir nicht kennen und nötigt uns zu neuen Experimenten. Auf dem Gebiet der schnellen Reaktionen nehmen die Experimente wenigstens keine lange Zeit in Anspruch.

*Zum Schluß bringe ich meine tiefe Dankbarkeit gegenüber allen Mitarbeitern zum Ausdruck, die in den Literaturzitierten dieser Arbeit genannt sind, ebenso allen anderen Studenten und Kollegen gegenüber, mit denen ich das Glück hatte, in der Arbeit verbunden zu sein. Ich teile mit ihnen diese große Ehre.*

Eingegangen am 14. Juni 1968 [A 658]  
Übersetzt von Dr. M. Stockburger, Göttingen