

Adiabatische Photoreaktionen organischer Moleküle

Von Nicholas J. Turro, Jeffrey McVey, V. Ramamurthy und Peter Lechtken^[*]

Eine adiabatische Photoreaktion ist ein chemischer Vorgang, der auf einer einzigen Potentialhyperfläche („Potentialfläche“) eines elektronischen Anregungszustandes abläuft. Die meisten Photoreaktionen organischer Moleküle beginnen zwar auf der Potentialhyperfläche eines elektronischen Anregungszustandes, „springen“ aber irgendwo entlang der Reaktionskoordinate auf eine niedriger liegende Potentialhyperfläche. Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel sind zum Beispiel Photoreaktionen, die nur zu geringfügigen Strukturänderungen oder kleineren Veränderungen an den kovalenten Bindungen führen (z.B. Protonen-Transfer und Komplexbildung). Diese Reaktionen verlaufen im allgemeinen adiabatisch. Der Zweck dieses Aufsatzes ist die Behandlung komplizierterer Beispiele adiabatischer Photoreaktionen wie Fragmentierungen, electrocyclicher Reaktionen und geometrischer Isomerisierungen. Die angewendeten Konzepte werden einleitend besprochen.

1. Einleitung

Was ist eine „adiabatische Photoreaktion“? Nach Förster^[1] ist eine *adiabatische Photoreaktion ein chemischer Vorgang, der auf einer einzigen Potentialhyperfläche eines elektronischen Anregungszustandes abläuft*. Die „elektronische Anregung“ hat eine Schlüsselfunktion bei jeder *photochemischen Reaktion*, und die Vorstellung, daß *ein Teilchen sich auf einer einzigen Potentialhyperfläche bewegt*, ist das Kernstück eines *adiabatischen Prozesses*. In diesem Sinn sind die meisten thermischen Reaktionen adiabatisch, denn sie laufen auf der Hyperfläche des jeweiligen elektronischen Grundzustandes ab. Jede „*Brutto-Photoreaktion*“ ist dagegen *diabatisch* (oder nicht-adiabatisch), weil sie von Molekülen ausgeht, die sich auf Hyperflächen elektronischer Anregungszustände befinden, letztlich aber zu Produkten in deren elektronischen Grundzuständen führt. Um eine genauere Vorstellung dar-

über zu erhalten, was im molekularen Bereich geschieht, wollen wir zunächst das „Drei-Zustands-Konzept“ und das „Potentialhyperflächen-Konzept“ diskutieren.

2. Das „Drei-Zustands-Konzept“: S_0 , T_1 und S_1

Ein wichtiges Denkschema der organischen Photochemie ist das „Drei-Zustands-Konzept“ oder die Regel, daß zum Verständnis des Mechanismus der meisten organischen Photoreaktionen in Lösung nur drei elektronische Zustände explizit betrachtet werden müssen: S_0 , der elektronische Grundzustand, T_1 , der Triplett-Zustand mit der niedrigsten Energie, und S_1 , der niedrigste angeregte Singulett-Zustand. Das Postulat, daß alle chemisch signifikanten photochemischen Prozesse von T_1 und/oder S_1 ausgehen, ist eine Erweiterung von *Kashas Regel*^[2], nach der die elektronische Emission organischer Moleküle in kondensierter Phase in der Regel nur von S_1 (Fluoreszenz) oder von T_1 (Phosphoreszenz) stammt.

Das Drei-Zustands-Konzept ist eine gute Ausgangsbasis, um bei organischen Molekülen die Phänomene der Elektrospektroskopie zu analysieren. Dazu gehören (mehr oder weniger) „vertikale“ radiative oder nicht-radiative Übergänge zwischen Hyperflächen, deren Molekül-Geometrien der ursprünglichen Gleichgewichtsgeometrie von S_0 ähneln. Eine nützliche Erweiterung des Drei-Zustands-Konzepts auf die Photochemie bezieht die *Hyperflächen* von S_0 , T_1 und S_1

[*] Prof. Dr. N. J. Turro
Department of Chemistry, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)

Prof. Dr. J. McVey
Chemistry Department, Princeton University
Princeton, NJ 08540 (USA)

Prof. Dr. V. Ramamurthy
Department of Organic Chemistry, Indian Institute of Science
Bangalore 560012 (Indien)

Dr. P. Lechtken
BASF AG, D-6700 Ludwigshafen/Rhein

ein, die entlang eines Reaktionsweges in Erscheinung treten. Wir behandeln im folgenden kurz das Wesentliche des Potentialhyperflächen-Konzepts.

3. Das Potentialhyperflächen-Konzept^[3]

Ein Molekül in einem bestimmten Elektronenzustand kann in verschiedenen räumlichen Anordnungen seiner Atomkerne existieren. Jeder Anordnung der Kerne entspricht eine bestimmte potentielle Energie des Moleküls (d.h. die kinetische Energie aufgrund der Kernbewegung ist gleich null). Eine graphische Auftragung der potentiellen Energie eines Moleküls in einem gegebenen Elektronenzustand als Funktion der räumlichen Anordnung seiner Atomkerne nennt man eine *Potentialhyperfläche*. Es ist wichtig, sich dessen bewußt zu sein, daß für jede Änderung der Kernanordnung (z.B. beim Übergang von der Kernanordnung R, die der Struktur des Reaktanden entspricht, zur Kernanordnung P, die der Struktur des Produktes entspricht) diskrete Potentialhyperflächen für jeden Elektronenzustand existieren.

Man stelle sich jetzt eine bestimmte Kernanordnung vor und bezeichne den Ausgangszustand mit R und den Endzustand mit P. Dann stelle man sich vor, man gelange von der Struktur R zur Struktur P über eine Auswahl verschiedener spezifischer molekularer „Choreographien“. Jedem dieser „Reaktionswege“ von R nach P kommt ein Satz von Potentialhyperflächen zu, die der Änderung der potentiellen Energie jedes Ausgangszustandes R als Funktion der Kernanordnung entsprechen. Für einen gegebenen Elektronenzustand wird jedoch generell eine ausgezeichnete Hyperfläche niedrigster Energie existieren. Schematisch kann ein herausgegriffener Reaktionsweg $R \rightarrow P$ durch *Potentialdiagramme* (als topologische Vereinfachungen von Potentialhyperflächen) dargestellt werden (Abb. 1).

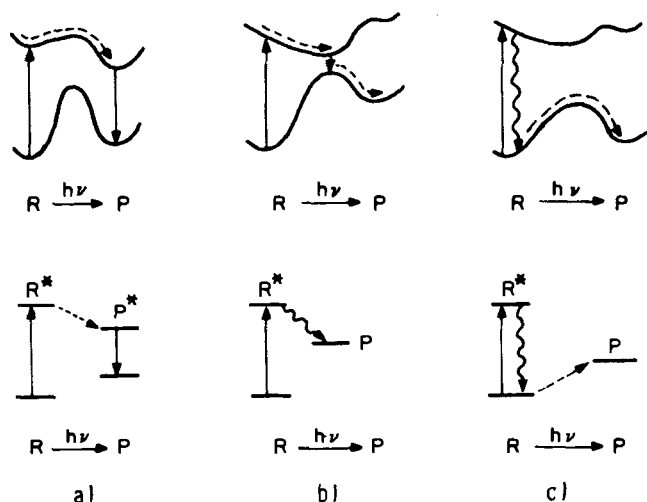


Abb. 1. Schema a) einer adiabatischen Photoreaktion, b) einer diabatischen Photoreaktion und c) einer Reaktion über einen „heißen“ Grundzustand. Oben: Beschreibung der Hyperflächen; unten: Energieniveaus der beteiligten Zustände. \rightarrow : Radiativer „Sprung“; \cdots : Bewegung auf einer Hyperfläche; \sim : Strahlungsloser „Sprung“.

Die wichtigen Punkte, die bei der Benutzung solcher Struktur-Energie-Diagramme im Auge behalten werden müssen, sind: 1) sie sind „zu gut, um wahr zu sein“, d.h. sie sind übermäßig vereinfacht; 2) sie enthalten nur sehr allgemeine, qualitative topologische Informationen; 3) die Hyper-

flächen für viele Strukturänderungen (auf dem Weg von R nach P) können gemeinsame topologische Eigenschaften haben.

3.1. Die Bahn eines „repräsentativen Punktes“ auf einer Potentialhyperfläche

Eine adiabatische Photoreaktion findet statt, wenn ein elektronisch angeregter Reaktand R^* auf einer einzigen Potentialhyperfläche in ein elektronisch angeregtes Produkt P^* umgewandelt wird. Wir können diese Reaktion diskutieren, indem wir die Bahn eines „repräsentativen Punktes“ auf einer Potentialhyperfläche betrachten. Der „Punkt“ gibt den Zustand des Moleküls wieder und enthält Informationen über dessen Energieinhalt sowie dessen Kernanordnung, Elektronen- und Spin-Zustand. Die Bahn dieses Punktes auf einer gegebenen Potentialhyperfläche entspricht einer Bewegung entlang einer Reaktionskoordinate, wobei sich das Molekül in einem gegebenen Elektronenzustand (S_0 , T_1 oder S_1) aufhält. Die Brutto-Umwandlung der Struktur R in die Struktur P kann demnach so betrachtet werden, als ob sie auf der S_0 -, T_1 - oder S_1 -Hyperfläche abläuft. Obwohl die räumlichen Kernbewegungen für die Brutto-Umwandlung $R \rightarrow P$ auf jeder Potentialhyperfläche ähnlich (oder nahezu gleich) sein können, kann die tatsächliche Gestalt der durchquerten Hyperflächen für S_0 , T_1 oder S_1 recht verschieden sein.

Ein repräsentativer Punkt auf einer Anregungszustands-Hyperfläche ist immer einer Kraft ausgesetzt, die ihn auf eine niedrigere Hyperfläche hinabzieht. Die Ursache dieser Kraft ist die elektrostatische Wechselwirkung der Kerne und der Elektronen. Wenn bei gegebener Kernanordnung eine angeregte Elektronenkonfiguration vorliegt, wird immer eine Anziehungskraft existieren, die Zustände geringerer Energie bilden kann. Daher ist der repräsentative Punkt entlang seiner Bahn auf jeder beliebigen Anregungszustands-Hyperfläche unerbittlich einer Anziehung zu niedriger liegenden Hyperflächen ausgesetzt, und spontane Übergänge von höheren auf niedrigere Hyperflächen werden unvermeidlich. Die Geschwindigkeit (und Effizienz) spontaner Übergänge zwischen solchen Hyperflächen hängt jedoch, in Analogie zu spontanen chemischen Reaktionen, von den Mechanismen ab, die dem repräsentativen Punkt während des Durchlaufens verschiedener Kernkonfigurationen bei seiner Bewegung auf einer gegebenen Hyperfläche zur Verfügung stehen.

Wenn eine adiabatische Photoreaktion auf der T_1 - oder S_1 -Hyperfläche stattfinden soll, dann dürfen entlang der Reaktionskoordinate keine Kernanordnungen auftreten, von denen der repräsentative Punkt effizient auf eine niedriger liegende Hyperfläche „springen“ kann. Am wahrscheinlichsten sind „Sprünge“ zwischen Hyperflächen, wenn der repräsentative Punkt ein einigermaßen stabiles Energieminimum erreicht hat (dann stellt sich der weiteren Bewegung auf der gleichen Potentialhyperfläche eine hohe Energiebarriere entgegen), oder wenn er in die Nähe einer Kernanordnung kommt, bei der zwei Hyperflächen (auf deren einer er sich befindet) ähnliche Energiewerte annehmen (also die Möglichkeit einer starken Wechselwirkung zwischen den entsprechenden Zuständen besteht).

Bewegt sich der repräsentative Punkt auf einer Anregungszustands-Hyperfläche, die während der gesamten Reaktion $R \rightarrow P$ von allen Hyperflächen niedrigerer Energie

„weit genug“ entfernt ist, dann sollte, falls nicht energetische Hinderungsgründe vorliegen, die adiabatische Photoreaktion $R^* \rightarrow P^*$ stattfinden. Zur Voraussage, daß ein Sprung des repräsentativen Punktes zwischen zwei Hyperflächen effizient sein wird, sowie die beiden Hyperflächen sich einander stark nähern, gibt es – in Abwesenheit dynamischer Effekte – eine wichtige Ausnahme: Der Sprung ist ineffizient, wenn die beiden Hyperflächen sich in der Elektronenkonfiguration oder dem Spin-Zustand beträchtlich unterscheiden^[3e].

Ein Beispiel: Kreuzungen („nullter“ Näherung) von Singulett- und Triplett-Hyperflächen bleiben Kreuzungen, solange nicht eine sehr starke Spin-Bahn-Kopplung auftritt, während der repräsentative Punkt sich in der „Kreuzungsregion“ befindet.

3.2. Adiabatische und diabatische Photoreaktionen; Reaktionen über „heiße“ Grundzustände^[3c]

Es ist zweckmäßig, Photoreaktionen nach dem Zeitpunkt des Verlustes der elektronischen Anregung in drei Typen einzuteilen: a) Die Anregung geht erst verloren, wenn die Kernanordnung der Primärprodukte bereits erreicht ist; b) die Anregung geht bei einer Kernanordnung zwischen der der Reaktanden und der Primärprodukte verloren; c) die Anregung geht bereits bei einer Kernanordnung verloren, die der der Reaktanden entspricht. Fall (a) ist eine adiabatische Photoreaktion. Obwohl Fall (b) und Fall (c) diabatische Photoreaktionen sind, bezeichnen wir nur Fall (b) als solche und Fall (c) als Photoreaktion über einen „heißen“ Grundzustand.

Um sich diese Unterschiede zu verdeutlichen, betrachte man Abbildung 1, in der schematisch für die Brutto-Reaktion $R \rightarrow P$ drei Potentialhyperflächen-Situationen gezeigt werden (der Einfachheit halber ist jeweils nur die Anregungszustands-Hyperfläche gezeigt).

In jedem Fall dient das Licht dazu, den repräsentativen Punkt von der Grundzustands-Hyperfläche auf die Anregungszustands-Hyperfläche zu heben ($R + h\nu \rightarrow R^*$). Thermische Überschussenergie „schiebt“ dann den repräsentativen Punkt (die gestrichelte Linie zeigt seine Bahn) entlang der Reaktionskoordinate vorwärts.

Im Fall (a) wird angenommen, daß der repräsentative Punkt über eine relativ kleine Energiebarriere von R^* nach P^* gebracht wird. Da die Hyperflächen bei allen Kernanordnungen entlang der Reaktionskoordinate einen genügend großen Abstand voneinander haben, ist ein „Sprung“ von Hyperfläche zu Hyperfläche während des gesamten Verlaufes entlang der Reaktionskoordinate unwahrscheinlich. Deswegen ist die Photoreaktion *adiabatisch*. Im allgemeinen sind die Energiebarrieren, die die Geometrie des Reaktanden von der Geometrie des Produktes trennen, für die *gleiche Reaktionskoordinate* auf der Hyperfläche eines angeregten Zustandes *kleiner*. In günstigen Fällen wird eine adiabatische Reaktion an der Emission von Licht als Konsequenz des radiativen Überganges $P^* \rightarrow P + h\nu$ erkannt. Falls sich dem repräsentativen Punkt im angeregten Zustand auf dem Wege von R^* nach P^* eine zu hohe Barriere in den Weg stellt, kann die Emission von R^* ($\rightarrow R$) statt von P^* ($\rightarrow P$) ausgehen.

Im Fall (b) nähern sich bei einer bestimmten intermediären Geometrie zwischen R und P eine Anregungszustands- und eine Grundzustands-Hyperfläche. In diesem Struktur-

bereich sind strahlungslose Übergänge von der Anregungszustands-Hyperfläche auf die Grundzustands-Hyperfläche begünstigt. Bezüglich des Maximums auf der S_0 -Hyperfläche können wir uns vorstellen, daß solche Übergänge entweder zu „links“ davon liegenden Geometrien führen (damit kehrt das System zu R zurück und das Ganze ist ein rein *photophysikalischer* Vorgang) oder zu „rechts“ davon liegenden Geometrien (damit ist unter Bildung von P insgesamt ein *photochemischer* Prozeß abgelaufen). Im Fall (b) können demnach die Ausdrücke „photophysikalisch“ und „photochemisch“ unscharf werden, wenn man Prozesse an denjenigen Kernanordnungen diskutiert, bei denen die beiden Hyperflächen einander *nahekommen*. Wenn der repräsentative Punkt nach dem Sprung auf die Grundzustands-Hyperfläche sich „nach rechts“ weiterbewegt, tut er dies, bis die Kernanordnung von P erreicht ist. Da dieser Typ Photoreaktion einen Sprung von Hyperfläche zu Hyperfläche zwischen den Kernanordnungen R und P umfaßt, ist er *diabatisch*.

Im dritten Beispiel – Fall (c) – nehmen wir an, daß ein vertikaler Übergang von der Anregungszustands-Hyperfläche den repräsentativen Punkt mit einem *großen Überschuß thermischer Energie* auf die Grundzustands-Hyperfläche zurückbefördert. Als Folge davon kann das einem Zwischenprodukt entsprechende Minimum auf der Grundzustands-Hyperfläche den repräsentativen Punkt nicht „festhalten“, und er gelangt aus dem erstgenannten Minimum (das dem vertikalen Übergang entspricht) in ein zweites Minimum, das P entspricht. Dabei nehmen wir an, daß zu dem Zeitpunkt, an dem der repräsentative Punkt P erreicht, seine überschüssige Energie abgeflossen ist (z. B. durch Stöße mit Umgebungsmolekülen) und daß er schließlich auf dem untersten vibratorischen Niveau von P zur Ruhe kommt. Fall (c) ist ein Spezialfall der diabatischen Reaktion und wird Reaktion über einen „heißen“ Grundzustand genannt.

Anscheinend verlaufen die meisten organischen Photoreaktionen nach Fall (b). Deswegen ist eine Kenntnis sowohl der photophysikalischen als auch der photochemischen strahlungslosen Prozesse entscheidend für das Verständnis der molekularen Photochemie organischer Verbindungen. Besonders wichtig ist es zu wissen, wann immer Hyperflächen „einander nahekommen“ und welche Mechanismen dem repräsentativen Punkt zur Verfügung stehen, um auf eine andere Hyperfläche zu springen.

Nach klassischer Betrachtungsweise gehen strahlungslose Übergänge bei kritischen molekularen Geometrien von einem „Loch“ oder „Trichter“ in einer höher gelegenen Hyperfläche aus^[3f]. Wenn der repräsentative Punkt längere Zeit nach der korrekten Geometrie suchen muß, die für einen Sprung von Hyperfläche zu Hyperfläche erforderlich ist (im thermischen Gleichgewicht), dann sprechen wir von einem „Loch“ in der Anregungszustands-Hyperfläche bei dieser Geometrie. Wenn der repräsentative Punkt nahezu jedes Mal springt, sowie er eine bestimmte Geometrie erreicht hat, dann sprechen wir von einem „Trichter“ in der Anregungszustands-Hyperfläche bei dieser Geometrie.

Aus der vorstehenden Diskussion folgt, daß energetisch erlaubte adiabatische Photoreaktionen vorausgesagt werden können, wenn folgende Einzelheiten über die Hyperflächen bekannt sind:

1. die Lage der Minima in S_0 , S_1 und T_1 ;
2. die Lage der Maxima in S_0 , S_1 und T_1 ;

3. die elektronischen Wechselwirkungen, welche die Separation der Hyperflächen bewirken;
4. die Geometrien, bei welchen zwei Hyperflächen „nahe zusammenkommen“;
5. die Mechanismen, welche Elektronenzustände „mischen“, wenn der repräsentative Punkt sich in einem Minimum auf der Anregungszustands-Hyperfläche oder nahe einer Geometrie aufhält, bei welcher zwei Hyperflächen „einander sehr nahe kommen“.

3.3. Typische Gestalt von Potentialhyperflächen

Die genaue Prüfung einer breiten Auswahl von Photoreaktionen zeigt, daß mehrere „Hyperflächen-Formen“ als Ausgangspunkt für mechanistische Untersuchungen dienen können. Der Einfachheit halber werden wir die folgenden Kategorien betrachten:

- a) „Orbitalsymmetrie-erlaubte“ Reaktionen im elektronischen Grundzustand;
- b) „Orbitalsymmetrie-verbotene“ Reaktionen im Grundzustand;
- c) Reaktionen, die zu diradikalischen Produkten führen.

Die typische Gestalt der Potentialhyperflächen für jede dieser Kategorien ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Im Fall (a) sind die Grundzustands-Hyperfläche und die Anregungszustands-Hyperfläche im allgemeinen entlang der Reaktionskoordinate „weit voneinander entfernt“ (kleine Energiebarriere im Grundzustand).

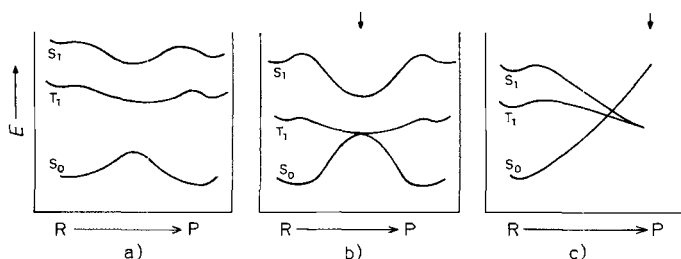


Abb. 2. Drei verbreitete Potentialhyperflächen-Formen für die Umwandlung eines Reaktanten R in ein Produkt P. a) „Orbitalsymmetrie-erlaubte“ Reaktionen im elektronischen Grundzustand; keine diradikalische Struktur entlang der Reaktionskoordinate; b) „Orbitalsymmetrie-verbotene“ Reaktionen im elektronischen Grundzustand; diradikalische Struktur zwischen Reaktand und Produkt (Pfeil); c) zu einem diradikalischen Produkt (Pfeil) führende Reaktion.

Im Fall (b) nähern sich die Grundzustands- und die Anregungszustands-Hyperflächen bei der Geometrie des Übergangszustandes, der bei der Reaktion im elektronischen Grundzustand durchlaufen werden muß, einander weitgehend an. Die wichtigen Merkmale dieser Topologie sind

1. das Auftreten von Minima in den Hyperflächen für S_1 und T_1 in der Nähe der Geometrie, die derjenigen des Übergangszustandes der Reaktion im elektronischen Grundzustand entspricht;
2. der diradikalische Charakter der Struktur des „thermischen“ Übergangszustandes;
3. die starke Annäherung der Hyperflächen für S_0 und T_1 bei der Geometrie des Übergangszustandes.

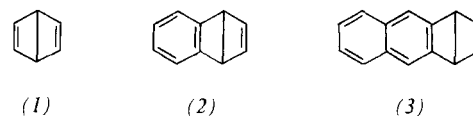
Im Fall (c) kommen die Hyperflächen für den Grundzustand und die elektronischen Anregungszustände einander nahe, und sowie das primäre Photoprodukt bei dieser dann diradikalischen Geometrie gebildet ist, „berühren sich“ notwendigerweise die Hyperflächen für S_1 und T_1 .

4. Beispiele adiabatischer Photoreaktionen organischer Verbindungen

Vor einigen Jahren wies Förster^[1] darauf hin, daß adiabatische Photoreaktionen organischer Verbindungen, die protonolytische Prozesse (Säure-Base-Reaktionen)^[4a] oder schwache Komplexbildung (Excimer- und Exciplex-Bildung)^[4b] umfassen, gut bekannt sind, aber daß fundierte Beispiele adiabatischer Photoreaktionen organischer Moleküle, bei denen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gebrochen oder geknüpft werden, nahezu fehlen^[5]. Während der letzten fünf Jahre hat sich dies geändert. Wir behandeln jetzt alle die Klassen von Photoreaktionen, bei denen es solide Beweise für einen adiabatischen Schritt unter Beteiligung einer Hyperfläche eines elektronischen Anregungszustandes gibt.

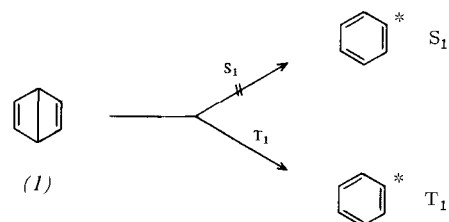
4.1. Adiabatische photochemische electrocyclische Reaktionen

Mehrere wichtige Beispiele adiabatischer Photoreaktionen wurden bei electrocyclischen Ringöffnungs- und Ring-schlußreaktionen an Derivaten aromatischer Verbindungen gefunden. Insbesondere reagieren aromatische Systeme mit Dewar-Strukturen, z. B. (1), (2) und (3), bei thermischer oder photochemischer Anregung glatt unter electrocyclischer Ringöffnung zu den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen^[6-9]. Die thermische Umlagerung von (1) zu



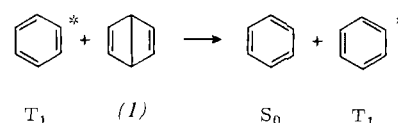
Benzol ist chemilumineszent^[10]. Es gibt Beweise dafür, daß jede Dewar-Verbindung eine photochemische adiabatische Ringöffnung auf einer S_1 - und/oder T_1 -Hyperfläche eingeht.

Die Anregung des S_1 -Zustandes von (1) führt nicht zum S_1 -Zustand von Benzol^[7]. Experimentell wird dieser Schluß



dadurch gestützt, daß eine „Quanten-Kettenreaktion“ unter Beteiligung von T_1 von Benzol bei triplett-sensibilisierter Anregung von (1) beobachtet wird [was die Existenz eines Reaktionsweges $(1)(T_1) \rightarrow \text{Benzol}(T_1)$ bestätigt] und durch den Befund, daß sich die Fluoreszenz von Benzol nach direkter Photoanregung von (1) nicht beobachten läßt [was die Existenz eines Reaktionsweges $(1)(S_1) \rightarrow \text{Benzol}(S_1)$ unwahrscheinlich macht].

Bei der „Quanten-Kettenreaktion“ setzt sich Triplett-Benzol mit (1) zu Benzol(S_0) und Benzol(T_1) um^[7]. Formal ist



dies ein katalytischer Prozeß, und da wieder ein Benzol-Triplett gebildet wird, ist eine Kettenfortpflanzung möglich. Die erreichbaren Quantenausbeuten für die photosensibilisierte Ringöffnung von (1) sind dementsprechend beträchtlich größer als 1.

Bei (2) ist die Situation noch interessanter, da sowohl S_1 als auch T_1 von (2) unter adiabatischer Ringöffnung zu Naphthalin im S_1 - bzw. T_1 -Zustand reagieren (Abb. 3)^[8].

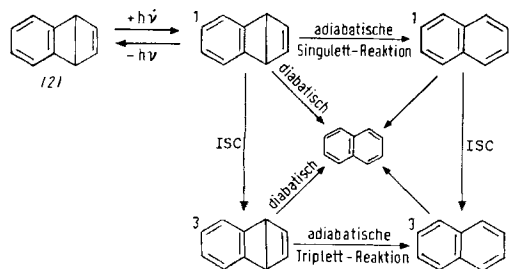


Abb. 3. Photochemische und photophysikalische Vorgänge an Dewar-Naphthalin (2). ISC = Interkombination (Spinsystem-Wechsel).

Die Ergebnisse der im Folgenden beschriebenen Experimente stützen die in Abbildung 3 gezeigten Vorgänge. Die photochemische Umwandlung von (2) in Naphthalin wurde in Lösung bei Raumtemperatur und bei 77 K in EPA-Matrizen untersucht^[8]. Die Anregung von (2) in *n*-Hexan-Lösung bei 300 K gibt zwei Emissionsbanden. Eine der Emissionen (bei 290 nm, $\Phi_f = 0.001$) ist die normale Fluoreszenz von (2), während die zweite strukturierte Emission (310–380 nm, $\Phi_f = 0.095$) mit der Fluoreszenz von Naphthalin identisch ist. Durch „Doping-Experimente“^[17] und die Analyse der Anregungsspektren ließ sich zeigen, daß die Naphthalin-Emission nicht von kleinen Mengen Naphthalin in (2) stammte. An dieser Emission wurde eine Fluoreszenz-Lebensdauer von 110 ± 5 ns, identisch mit der Lebensdauer der Fluoreszenz von photoangeregtem Naphthalin, ermittelt. Bei den Experimenten an diesen fluiden Lösungen wurde keinerlei Phosphoreszenz beobachtet.

Bei 77 K in einer EPA-Matrix führt die Anregung von (2) bei 268 nm zur Fluoreszenz von (2) ($\Phi_f = 0.11$) und sowohl zur Fluoreszenz (310–380 nm, $\Phi_f = 0.14$) als auch zur Phosphoreszenz von Naphthalin (460–560 nm, $\Phi_p = 0.04$). Die Lebensdauer dieser Phosphoreszenz betrug 2.3 ± 0.25 s und war damit identisch mit der der Phosphoreszenz von photoangeregtem Naphthalin. Bei Triplett-Anregung von (2) in EPA bei 77 K mit Acetophenon wird ebenfalls die Phosphoreszenz von Naphthalin beobachtet^[8].

Bei 300 K hat die adiabatische Umwandlung von Singulett-Dewar-Naphthalin in Singulett-Naphthalin eine Effizienz von 49% und die diabatische Umwandlung zu Grundzustands-Naphthalin eine Effizienz von 34%. Bei 77 K kann die Effizienz der adiabatischen Umwandlung von Triplett-(2) in Triplett-Naphthalin 100% betragen.

Es hat den Anschein, daß (3) (S_1) eine adiabatische Ringöffnung zu Anthracen (S_1) eingeht; Daten über das Verhalten von (3) (T_1) sind noch nicht verfügbar^[9].



[*] Anmerkung des Übersetzers: Mit derartigen Experimenten wird festgestellt, ob, unter welchen Bedingungen und in welchem Umfang sich vorgegebene Mengen der Verunreinigung durch eine Emission zu erkennen geben.

Die Umwandlung von Dewar-Anthracen (3) in Anthracen wurde in Lösung bei 300 K untersucht^[9]. Die Fluoreszenz-Emissions-Spektren von (3) bestehen aus der Fluoreszenz von (3) und einer Emission, die der von Anthracen entspricht. „Doping-Experimente“ und Anregungsspektren deuten an, daß diese Emission von Anthracen stammt, das direkt aus (3) erhalten wurde, und nicht einem Energietransfer auf beigemengte Spuren von Anthracen zuzuschreiben ist. Die Lebensdauer der Emission von 24.5 ± 0.3 ns ist beträchtlich länger als die von photoangeregtem Anthracen (4.9 ns). Das bedeutet, daß irgendein Vorläufer des S_1 -Zustandes von Anthracen, z. B. (3) (S_1), für ungefähr 25 ns überlebt und daß die Emission von Anthracen relativ zur Umlagerung (3) (S_1) → Anthracen (S_1) schnell ist. Die quantitative Analyse zeigte, daß die adiabatische Umwandlung innerhalb des Singulett-Zustandes, also (3) (S_1) → Anthracen (S_1), 10% sämtlicher Zerfallsreaktionen von (3) (S_1) ausmacht.

Diese adiabatischen Photoreaktionen können anhand der Gestalt der Hyperflächen für eine im Grundzustand orbital-symmetrie-verbotene Reaktion analysiert werden, da jede von ihnen formal eine disrotatorische electrocyclische Ringöffnung ist^[11–15]. Die S_0 -, T_1 - und S_1 -Potentialhyperflächen von electrocyclischen Reaktionen, die im Grundzustand verboten sind, haben eine charakteristische Gestalt, die mit der Gestalt der entsprechenden Potentialhyperflächen für eine einfache *cis-trans*-Isomerisierung eines Ethylens durch Verdrehung um die C=C-Bindung verwandt ist (Abb. 4). Letztere Reaktion ist ein Prototyp für im Grundzustand verbotene pericyclische Reaktionen^[3]. Die wichtigen Einzelheiten dieser einfachen Hyperflächentopologie sind:

1. ein Maximum in der Grundzustands-Hyperfläche, welches einer antiaromatischen oder diradikalischen Struktur (D) des Übergangszustandes entspricht;
2. ein Minimum in der S_1 -Hyperfläche in der Nähe der Struktur, die der diradikalischen Struktur entspricht;
3. eine „Berührung“ oder weitgehende Annäherung der Hyperflächen für T_1 und S_0 bei der Geometrie der diradikalischen Struktur.

Die Reaktionskoordinate ist die der Rehybridisierung der Orbitale an C-1 und C-4 zu einer sp^2 -Geometrie. Die Anwesenheit eines Maximums bei der Gleichgewichtsgeometrie für S_0 im unteren und eines der diradikalischen Struktur ent-

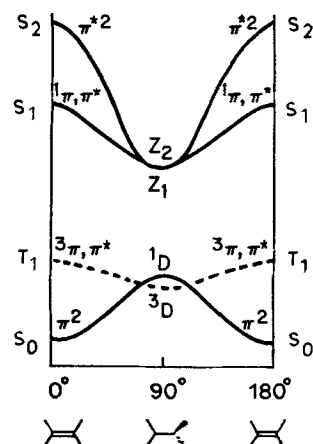


Abb. 4. Gestalt der Potentialhyperflächen für die *cis-trans*-Isomerisierung um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Diese Topologie ist ein Prototyp für im Grundzustand verbotene pericyclische Reaktionen. Z = zwitterionische, D = diradikalische Zustände.

sprechenden Minimums im oberen Elektronenzustand auf der Hyperfläche für S_1 sorgt für eine sehr effiziente Desaktivierung. Ein „Sprung“ von der Hyperfläche des angeregten Zustandes auf die Grundzustands-Hyperfläche, ein diabatischer Prozeß also, ist somit möglich und tritt nachweislich z. B. bei Dewar-Benzol (1) ein, wenn S_1 angeregt wird, d. h. $(1)(S_1) \rightarrow \text{Benzol}(S_0)$.

Bei den Dewar-Verbindungen (2) und (3) kann der stark exotherme Charakter ihrer Umwandlung in aromatische Spezies die normalen Hyperflächen verzerren und die Hyperfläche des Anregungszustandes kippen^[15] und somit theoretisch einen Weg für die Entstehung von Produkten im angeregten Zustand eröffnen (Abb. 5). Die starke Annäherung von S_0 und T_1 bei der diradikalischen Geometrie sorgt für einen effizienten Reaktionsweg für einen Sprung von T_1 nach S_0 nur dann, wenn die diradikalische Struktur starke Spin-Bahn-Kopplung aufweist. Das trifft im allgemeinen für Kohlenwasserstoff-Strukturen nicht zu. Als Folge davon gehen die Triplets von (1), (2) und (3) ineffizient in die T_1 -Zustände der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe über.

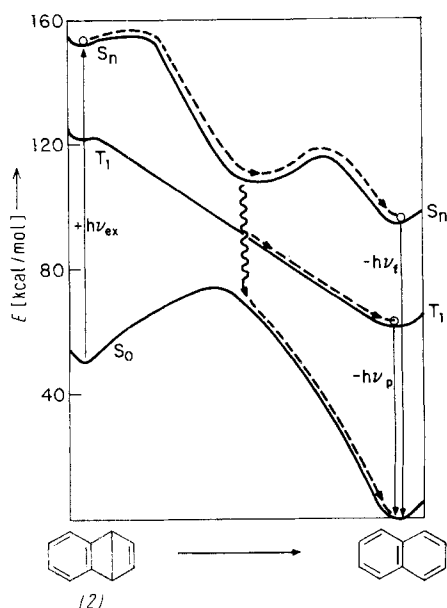


Abb. 5. Interpretation der Umwandlung von Dewar-Naphthalin (2) in Naphthalin auf der Grundlage der Hyperflächen-Formen für eine im Grundzustand verbotene pericyclische Reaktion.

Sollte die Thermolyse der für Abbildung 5 gewählten Reaktionskoordinate folgen, so muß man eine niedrige Triplett-Ausbeute über einen chemilumineszenten diabatischen Prozeß erwarten, wie dies für das Anfangsglied dieser Reihe, Dewar-Benzol (1), gefunden wurde.

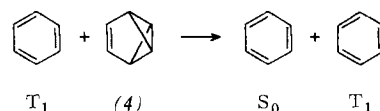
Verbindungen vom Benzvalen-Typ, z. B. (4) und (5), gehen ebenfalls adiabatische Photoreaktionen ein. In Analogie zum Verhalten des Dewar-Benzols findet die adiabatische Ringöffnung von (4) zu Benzol nur auf der Triplett-, nicht aber auf der Singulett-Hyperfläche statt^[16].



Die Reaktion $(5)(T_1) \rightarrow \text{Naphthalin}(T_1)$ ^[17] verläuft sehr effizient. Für eine signifikante Beteiligung der Reaktion $(5)(S_1) \rightarrow \text{Naphthalin}(S_1)$ ergab sich kein Hinweis.

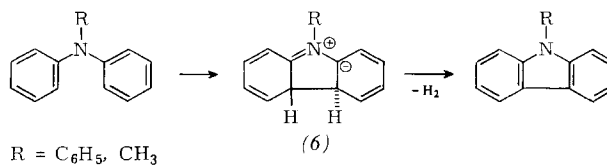
Wie bei (1) beruht der Beweis für den adiabatischen Verlauf der Triplett-Reaktion $(4)(T_1) \rightarrow \text{Benzol}(T_1)$ auf dem Auf-

treten einer triplett-photosensibilisierten „Quanten-Kettenreaktion“^[16]. In diesem Falle reagieren die Benzol-Triplets mit Benzvalen (4) zu Benzol(S_0) und Benzol(T_1).

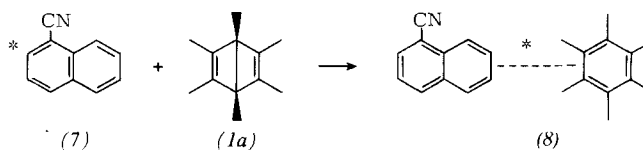


Ob eine solche Quanten-Kettenreaktion zu beobachten ist, hängt von der Triplett-Energie des Sensibilisators ab. Benzol-Triplets (T_1) wurden nur dann effizient gebildet, wenn die Triplett-Energie des Sensibilisators größer als 63 kcal/mol war. Diese Beobachtungen wurden dahingehend interpretiert, daß zwei Triplets von (4) angeregt werden können. Die sensibilisierte Triplett-Anregung von (4) bei niedriger Energie ($E < 63$ kcal/mol) führt nicht zu einer adiabatischen Ringöffnung zu Benzol(T_1); die Anregung des höherenergetischen Triplets von (4) ($E > 63$ kcal/mol) hat dagegen eine adiabatische elektrocyclische Ringöffnung zum Benzol-Triplett zur Folge.

Im Gegensatz zu photochemischen elektrocyclischen Ringöffnungen sind photochemische elektrocyclische Ringschlüsse nicht generell adiabatisch. Diese Reaktionen sind oft gezwungenermaßen diabatisch, weil wegen ihres endothermen Charakters der adiabatische Reaktionsweg energetisch verboten ist. Es gibt jedoch einen Fall einer photochemischen Bildung eines elektronisch angeregten Produktes^[18,19]. Die Anregung von Triphenylamin (oder *N*-Methyl-*N,N*-diphenylamin) in Kohlenwasserstoff-Lösung bei Raumtemperatur liefert über die angeregten Triplett-Zustände der Reaktanden unter oxidativen Bedingungen die Carbazole^[20–22]. Als Zwischenstufe wurde das Ylid (6) vorgeschlagen, das möglicherweise aus einer „6e“-Cyclisierung resultiert. Das Auftreten von (6) wird durch die Beobachtung einer ihm zugeschriebenen Absorption bei Blitzphotolyseexperimenten gestützt. Diese Studien legten nahe, daß das Diphenylamin-Triplett adiabatisch in das Triplett von (6) übergeht.



Die Photoanregung von 1-Naphthalincarbonitril (7) in Gegenwart von Hexamethyl-Dewar-Benzol (1a) (Hexan-Lösung, Raumtemperatur) ergibt einen Singulett-Exciplex von Hexamethylbenzol/1-Naphthalincarbonitril (8)^[23]. Hierfür

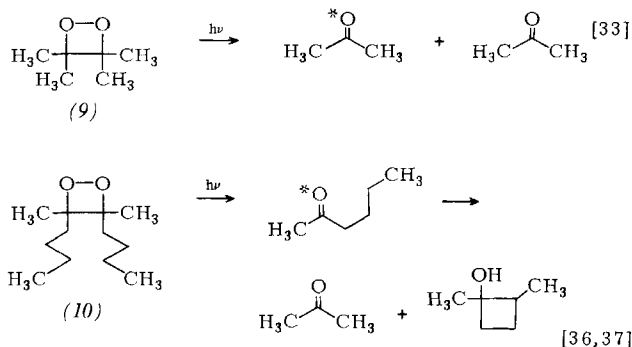


wird ein adiabatischer Reaktionsverlauf vorgeschlagen, d. h. angeregtes (7) tritt mit der Dewar-Verbindung (1a) in Wechselwirkung; dabei kommt es zur Isomerisierung und zur Bildung des Singulett-Exciplexes – alles auf der S_1 -Hyperfläche.

4.2. Cycloeliminierungen

Ein zweiter allgemeiner Reaktionstyp, zu welchem einige spezielle adiabatische Photoreaktionen gehören, sind Cycloeliminierungen. Wie bei den Valenzisomerisierungen darf man erwarten, daß allgemein die weitgehende räumliche und energetische Annäherung der Anregungszustands-Hyperfläche an die Hyperfläche für den elektronischen Grundzustand entlang der Reaktionskoordinate einen diabatischen photochemischen Prozeß begünstigt, welcher zu Produkten im Grundzustand führt^[24, 25]. In mehreren Systemen wurde jedoch eine Lumineszenz der Reaktionsprodukte beobachtet, d. h. ein adiabatischer Prozeß konkurriert erfolgreich mit Sprüngen auf die S_0 -Hyperfläche

Ein bemerkenswertes Beispiel ist die adiabatische Photo dissoziation von 1,2-Dioxetanen. Dioxetane („Dimere“ von Carbonylverbindungen) werden sowohl durch Thermolyse als auch durch Photolyse quantitativ in Carbonyl-Produkte gespalten^[26–41]. Bezogen auf die Carbonyl-Produkte haben die Oxetane einen hohen Energieinhalt (≈ 63 kcal/mol); zur thermischen Zersetzung benötigen sie eine niedrige Aktivierungsenergie (≈ 24 kcal/mol) und bilden dabei triplett-angeregte Carbonyl-Produkte^[27]. Die direkte oder sensibilisierte Anregung von Dioxetanen, z. B. (9) und (10), ergibt elektronisch angeregte Carbonyl-Verbindungen.



Die Bildung elektronisch angeregter Produkte wurde in diesen Fällen entweder direkt durch deren Emission oder indirekt aus den photochemischen Produkten bewiesen. Eine wichtige Beobachtung in diesem Zusammenhang war die Abhängigkeit des Verhältnisses von singulett- zu triplett-angeregtem Aceton bei der Zersetzung von Tetramethyldioxetan (9) von der Anregungswellenlänge (Tabelle 1)^[33]. Ähnlich war im Fall von (10) die Ausbeute an Triplet-2-Hexanon abhängig von der Triplettenenergie des verwendeten Sensibilisators; der Mechanismus der Zersetzung durch diese Sensibilisatoren ist aber noch nicht geklärt^[36, 37].

Tabelle 1. Erzeugung von elektronisch angeregtem Aceton durch photochemische Zersetzung von Tetramethyldioxetan (9) [33].

Bestrahlungsbedingungen	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ S_1 [%]	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ T_1 [%]	Bemerkungen
Direkt, 366 nm	10	43	[a]
Direkt, 320 nm	25		[b]
Direkt, 297 nm	30		[b]
Direkt, 240 nm	35		[b]

[a] Bestimmt bei 6 °C in Benzollösung nach der Methode von P. Lechtken und N. J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 94, 2886 (1972). Das eingestrahlte Licht wurde vollständig von (9) absorbiert.

[b] Bestimmt durch Vergleich der Lumineszenz bei der Zersetzung von (9) mit der Lumineszenz gleich stark absorbierender Aceton-Lösungen.

Mit dem Ziel, die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Aceton aus (9)* zu bestimmen, wurde die Photolyse von (9) durch Pikosekunden-Blitzlichtspektroskopie^[39] untersucht. Es ist bemerkenswert, daß die „Anstiegszeit“ der Aceton-Fluoreszenz $< 10 \cdot 10^{-12}$ s beträgt, d. h. die Umwandlung von (9)* in Aceton(S_1) findet innerhalb weniger Vibrationen statt.

Die Beobachtung elektronisch angeregter Produkte ermöglicht es, die Photozersetzung von Dioxetanen als adiabatisch zu klassifizieren. Es gibt ein Modell^[41] für die adiabatischen Photoreaktionen von Dioxetanen, welches topologische Ähnlichkeit mit dem allgemeinen Schema für die Photocycloreversionen von Valenzisomeren aromatischer Verbindungen hat (Abb. 6)^[6, 11, 12]. Daß die Zersetzung von Dioxetanen im Gegensatz zu den meisten anderen Fragmentierungsreaktionen adiabatisch verlaufen kann, ist wieder auf die starke Neigung der Anregungszustands-Hyperfläche im Korrelationsdiagramm zurückzuführen, die durch den hohen Energieinhalt der Dioxetane hervorgerufen wird. Diese Neigung kann zur Folge haben, daß in der Anregungszustands-Hyperfläche ein flaches Minimum auftritt, und sorgt zugleich dafür, daß die Moleküle aus diesem flachen Minimum „überlaufen“ und auf der Hyperfläche des angeregten Zustandes zu angeregten Carbonyl-Produkten weiterreagieren. Wir wollen „dynamische“ Effekte als Ursache der hohen Effizienz adiabatischer Photoprozesse nicht ausschließen, d. h. die Kernbewegung auf der T_1 -Hyperfläche kann so schnell sein, daß ein Spinsystem-Wechsel an ST-Kreuzungspunkten mit der Fortbewegung auf der T_1 -Hyperfläche nicht konkurrieren kann. Flache Minima auf der Hyperfläche für den angeregten Singulett-Zustand können einen Übergang auf die niedrigere Hyperfläche (Triplet) erleichtern. Dieses „Durchsickern“ auf die T_1 -Hyperfläche würde mit dem Überschreiten der Barriere auf der S_1 -Hyperfläche konkurrieren. Die Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses der Produktion von singulett- zur Produktion von triplett-angeregtem Aceton kann dann etwas über die Konkurrenz zwischen Überschreiten der Barriere auf der gleichen Anregungszustands-Hyperfläche und einem Sprung auf die niedriger liegende Hyperfläche aussagen. Moleküle mit höherem Energieinhalt (bei Anregung mit kurzwelligem Licht) überqueren die Barriere effizienter (und produzieren dabei singulett-angeregtes Aceton) als solche von niedrigerer Energie (bei Anregung mit Licht größerer Wellenlänge), welche auf die niedrigere Hyperfläche springen und triplett-angeregtes Aceton bilden.

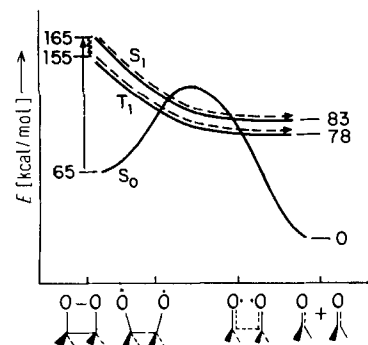
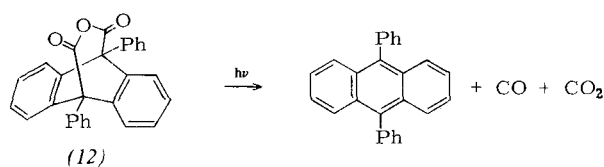
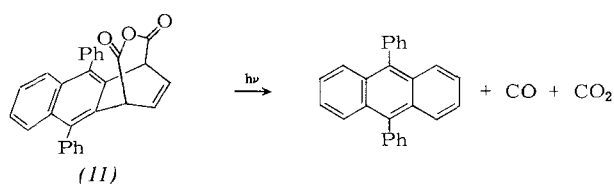


Abb. 6. Hyperflächen für S_0 , T_1 und S_1 für die Zersetzung von Tetramethyl-1,2-dioxetan (9) in zwei Moleküle Aceton (schematisch).

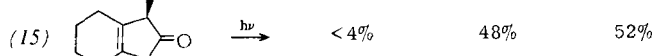
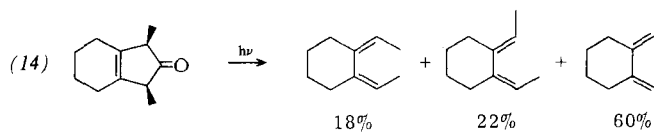
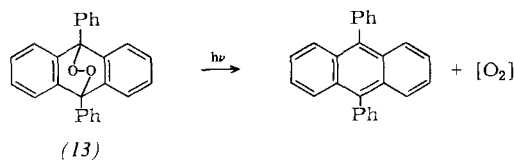
Obwohl die Cycloreversion von Dewar-Arenen und die Photozersetzung von Dioxetanen in ihrer Art verschieden

sind, kann ihr adiabatischer Charakter auf der gleichen Schrägeigung der Anregungszustands-Hyperfläche beruhen, welche ihrerseits auf den hohen relativen Energieinhalt der Reaktanden zurückzuführen ist (Abb. 6). Dies hat eine effektive Abnahme der Energiebarriere zwischen dem „Trichter-Minimum“^[42] und dem angeregten Zustand des Produktes auf der Anregungszustands-Hyperfläche zur Folge und ermöglicht eine adiabatische „Passage“ zu Produkten im angeregten Zustand. Obwohl diese energetische Unausgewogenheit zwischen Zuständen des Reaktanden und des Produktes auch für viele andere exotherme Reaktionen gilt, konkurrieren häufig diabatische Prozesse und verhindern die Beobachtung der Lumineszenz von Produkten. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von 9,10-Diphenylanthracen bei direkter Singulett-Anregung der 1,4- und 9,10-Dicarbonsäureanhydride (11) bzw. (12)^[43,44]. Eine ausge dehnte Suche nach Produkten in elektronischen Anregungszuständen blieb erfolglos. Dies verdeutlicht, daß mehrere Faktoren die Natur von Photoreaktionen kontrollieren und weist auf die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen hin.

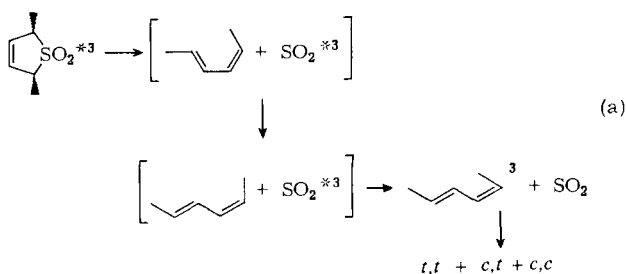
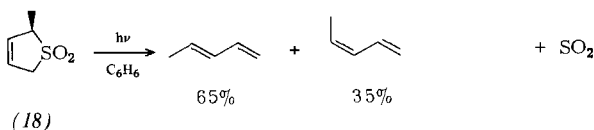
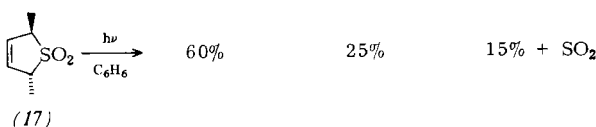
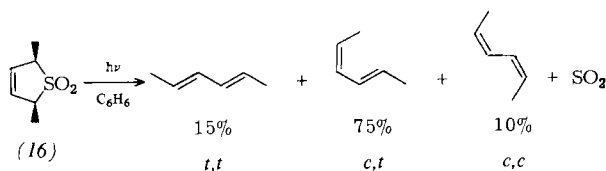


Die kurzweilige Anregung von 9,10-Diphenylanthracen-endoperoxid (13) ergibt 9,10-Diphenylanthracen und Sauerstoff^[45]. In Analogie zu den Verhältnissen bei den Dioxetanen kann diese Photozersetzung möglicherweise Singulett-Sauerstoff liefern, doch sind keinerlei Ergebnisse bekannt geworden, die auf einen solchen adiabatischen Reaktionsweg schließen lassen. Diese Reaktion kann überdies deswegen adiabatisch sein, weil die Erzeugung von Grundzustands-Sauerstoff (Triplet) ein spin-verbotener Prozeß ist. Man sollte jedoch vorsichtshalber bedenken, daß bei einer Kopplung von Molekül- und Spinbewegung (wenn also ein Spin-Umkehr-Mechanismus vorhanden ist)^[46] die Umwandlung von singulett-angeregten Reaktanden in Triplet-Grundzustands-Produkte (oder von triplett-angeregten Reaktanden in Singulett-Grundzustands-Produkte) erlaubt sein würde und ein adiabatischer Reaktionsweg möglicherweise unwesentlich wäre. Dies wird durch die Decarbonylierung der Cyclopentenone (14) und (15) (aus dem angeregten Triplet-Zustand) illustriert, bei der keine triplett-angeregten Produkte beobachtet wurden^[47].

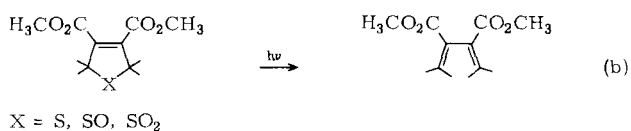
Eine weitere Triplet-Photofragmentierung, für welche ein adiabatischer Reaktionsweg nahe liegt, ist die Eliminierung von Schwefeldioxid aus den Sulfolenen (16)–(18)^[48]. Die benzol-sensibilisierte Photolyse von (16)–(18) führt unter Extrusion von Schwefeldioxid zu Dien. Auf der Basis der bekannten Photochemie von Dienen^[49] kann man die Bildung der Dien-Triplets ausschließen. Die Bildung von *cis,cis*-Hexadien veranlaßt die Autoren, eine adiabatische Bildung von triplett-angeregtem Schwefeldioxid ($E_T \approx 72$



kcal/mol) vorzuschlagen, von welchem man erwarten darf, daß es Energie auf das noch im Käfig vorhandene Dien überträgt [Gl. (a)].



Diese Argumente beruhen jedoch auf der Annahme, daß die Reaktion konzertiert abläuft. Kürzlich wurden Beweise dafür vorgelegt, daß ähnliche Photoextrusionen [Gl. (b)] über Diradikale ablaufen^[50]. Entsprechend ließen sich die



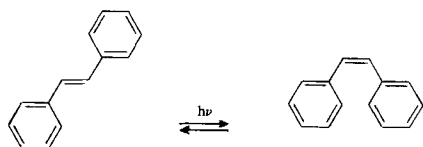
Reaktionen von (16)–(18) über Diradikale und ohne Beteiligung angeregter Zustände von Schwefeldioxid erklären.

4.3. Geometrische Isomerisierung

Einige interessante Beispiele für adiabatische Photoreaktionen finden sich bei der geometrischen Isomerisierung von Polyenen. Allgemein gehen Alkene einschließlich der Polyene bei direkter oder triplett-sensibilisierter Anregung eine

geometrische (*cis*↔*trans*-)Isomerisierung um die Doppelbindung(en) ein^[49]. Alle theoretischen Studien mit dem Ziel, die Potentialhyperflächen-Verhältnisse für diese Reaktion zu verstehen, weisen darauf hin, daß im angeregten Singulett- und Triplett-Zustand der Monoene und der Diene bevorzugt Verdrillung um die (bzw. eine) Doppelbindung eintritt (siehe die Gestalt der Hyperflächen in Abb. 4). Obwohl nicht alle Berechnungen in bezug auf die Stabilisierung der verdrillten Strukturen in höheren Polyenen miteinander übereinstimmen, legen sie doch sämtlich für höhere Polyene eine geringere Stabilisierung der verdrillten Strukturen als bei Monoenen und Dienen nahe. Aus dem obenerwähnten Modell läßt sich generell das Auftreten eines Maximums in der Grundzustands-Hyperfläche in der Nähe der verdrillten Struktur entnehmen. Dieses Maximum sollte einen „Sprung“ des repräsentativen Punktes von einer Anregungszustands-Hyperfläche auf die Grundzustands-Hyperfläche in der Nähe der verdrillten Geometrie erleichtern. Trotz dieser Möglichkeit einer diabatischen geometrischen Isomerisierung scheinen mehrere Alkene eine adiabatische geometrische Isomerisierung einzugehen.

Triplett-sensibilisierte und direkte ($S_0 \rightarrow T_1$) Anregung von Stilben führen zu geometrischer Isomerisierung^[49, 51, 64]. Das photostationäre Verhältnis von *cis*-Produkt zu *trans*-Produkt ist ebenso wie die Quantenausbeute der Isomerisierung sowohl von der Konzentration der Sensibilisatoren mit niedriger Triplett-Energie als auch von der Konzentration von *trans*-Stilben abhängig. Ferner fördert die Löschung mit Azulen ($E_T \approx 38$ kcal/mol) während der benzophenon-sensibilisierten geometrischen Isomerisierung von Stilben die Bildung von *trans*-Stilben. Also können sowohl Azulen als auch Sensibilisatoren mit niedriger Triplett-Energie das angeregte Stilben-Triplett selektiv zum *trans*-Isomer deaktivieren. Dies ist konsistent mit dem Postulat, daß das *trans*-Triplett und ein verdrilltes Triplett sich im thermischen Gleichgewicht auf der Triplett-Hyperfläche befinden und daß das *trans*-Stilben-Triplett selektiv von den obengenannten Löschern gelöscht wird. Dieses Modell von Hammond et al.^[61] erfordert die adiabatische Umwandlung des *cis*-Stilben-Triplets in das *trans*-Stilben-Triplett über das verdrillte Triplett. Auch eine neuere Studie zur Blitzlichtphotolyse von *p*-Nitrostilben ist mit diesem Modell konsistent^[65]. Sowohl *cis*- als auch *trans*-*p*-Nitrostilben geben bei der Blitzlichtanregung eine gemeinsame kurzlebige Zwischenstufe mit der gleichen Absorption und Zerfallskonstante. Ferner wird diese Zwischenstufe durch Sauerstoff und Azulen in der gleichen Weise gelöscht wie die Zwischenstufe, die bei den Studien zur Photochemie von Stilben gefunden wurde. Falls die gemeinsame Zwischenstufe in der Tat auf den Triplett-Zustand des *trans*-*p*-Nitrostilbens zurückgeht, dann bedeutet dies eine adiabatische Überführung des *cis*-Triplets in das *trans*-Triplett.



Da sich die *cis*- und die *trans*-Isomere der Stilbene weder in den Grundzuständen (S_0) noch in den angeregten Triplett-Zuständen (T_1) durch eine große Energiedifferenz un-

terscheiden, ist für den adiabatischen Reaktionsweg wahrscheinlich ein anderes Strukturmerkmal als bei den Dewar-Arenen und Dioxetanen entscheidend. Anscheinend reicht eine kleine Energiedifferenz zwischen den Isomeren im Triplett-Zustand aus, um die Hyperfläche in Richtung auf das *trans*-Isomer zu neigen (Abb. 7)^[61]. Diese Neigung erlaubt eine Äquilibration der Konfigurationen des verdrillten und des *trans*-Triplets, so daß die *trans*-Anordnung für die Desaktivierung zur Hyperfläche des Grundzustandes begünstigt ist. Die weitgehende Annäherung der Hyperflächen für S_0 und T_1 bei der verdrillten Geometrie führt nicht zu einem „Trichter“, durch den der repräsentative Punkt mit hoher Effizienz „hindurchlaufen“ kann. Da eine Spin-Bahn-Kopplung – sehr schwach in Kohlenwasserstoffen – als Interkombinationsmechanismus erforderlich ist, findet der Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ bei allen denkbaren Geometrien langsam statt. Es ist eine interessante Spekulation, daß die verdrillte Geometrie in der Tat die beste Geometrie für eine effektive Spin-Bahn-Kopplung sein könnte, da die p-Orbitale an der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in dieser Struktur so gut wie orthogonal sind^[46].

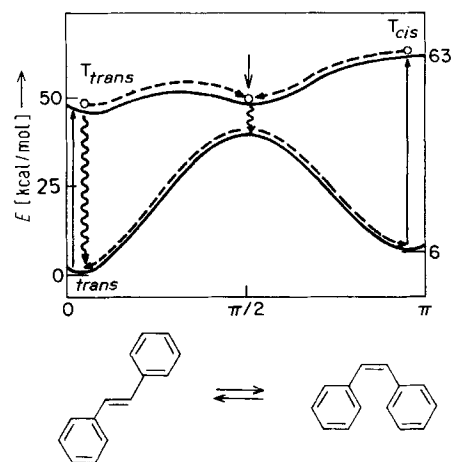
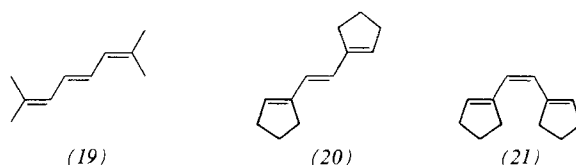
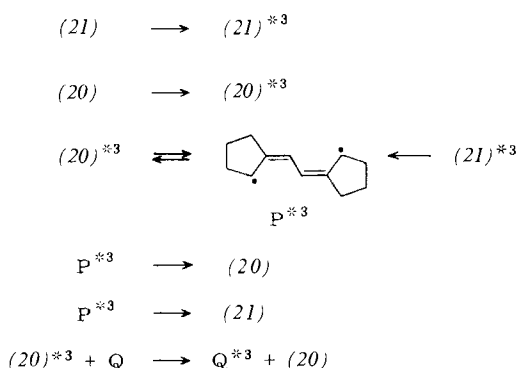


Abb. 7. Qualitative Darstellung der beteiligten Potentialhyperflächen für die geometrische Isomerisierung von *trans*- und *cis*-Stilben. π = Verdrillungswinkel um die zentrale Bindung. Pfeil: „Phantom-Triplett“.

Die lichtinduzierte geometrische Isomerisierung von 2,4-Hexadienen und 1,3-Pentadienen ist ausführlich untersucht worden. In einer frühen Publikation^[66] wird eine adiabatische Umwandlung geometrischer Isomere von 2,4-Hexadien ineinander innerhalb der Triplett-Mannigfaltigkeit vorgeschlagen. Später wurde gezeigt^[67], daß das System Verunreinigungen enthielt. Mehrere Arbeiten befassen sich mit der konzentrationsabhängigen geometrischen Isomerisierung von Dienen im angeregten Triplett-Zustand^[68–71]. Eine konzentrationsabhängige Isomerisierung der *cis*-2,4-Hexadiene und -1,3-Pentadiene in die *trans*-Isomere tritt nur bei hohen Konzentrationen (≈ 1 M) ein^[70]. Experimente mit dem Ziel, die Ursachen für die obengenannten Beobachtungen zu erhellen, wurden nicht durchgeführt. Untersuchungen der geometrischen Isomerisierung von Trienen des Typs (19)–(21) ergaben ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit^[73–76].



Auch Azulen hat einen deutlichen Einfluß auf den photostationären Zustand. Diese Beobachtungen weisen auf eine Quanten-Kettenreaktion ähnlich wie bei den Stilbenen hin; die Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die experimentellen Ergebnisse werden mit dem Postulat erklärt, daß das planare *trans*-Trien-Triplett eine ähnliche Energie wie das verdrehte und löschbare Trien-Triplett hat und sich daher mit ihm im Gleichgewicht befinden muß, wie dies bei den Stilbenen der Fall ist^[72]. Dann sind es also diese Triplets, welche durch Azulene und durch cisoides Trien (im Grundzustand) gelöscht werden, wie für Verbindung (20) und (21) im Formelschema gezeigt wird (Q=Löcher). Offenbar kann eine kleine Differenz der Triplett-Energien des *cis*- und des *trans*-Isomers die Triplett-Hyperfläche in Richtung auf das *trans*-Isomer neigen und so eine adiabatische Umwandlung des *cis*-Triplets in das *trans*-Triplet ermöglichen.



Wie beim Stilben, ist der adiabatische „Kanal“ in der Photochemie von (19) und (20) wahrscheinlich ein Spezialfall, da die meisten anderen Triene über diabatistische Prozesse zu isomerisieren scheinen^[76].

Tabelle 2. Verhältnis von *trans*- (20) zu *cis*-1,2-Bis(1-cyclopentenyl)ethylen (21) beim photostationären Zustand. Sensibilisator: 2-Naphthylphenylketon [a].

Trien-Konz. [M · 10 ³]	Löcher-Konz. [b] [M · 10 ³]	(20) : (21)
2.76	—	0.73 ± 0.01 : 1
8.27	—	0.80 ± 0.02 : 1
13.80	0.50	1.53 ± 0.03 : 1
13.80	1.00	2.18 ± 0.08 : 1
13.80	2.00	3.52 ± 0.07 : 1
13.80	3.00	4.23 ± 0.08 : 1
13.80	4.00	4.50 ± 0.10 : 1
13.80	5.00	6.30 ± 0.40 : 1
16.60	—	0.86 ± 0.01 : 1
23.50	—	0.95 ± 0.06 : 1
55.30	—	1.28 ± 0.04 : 1

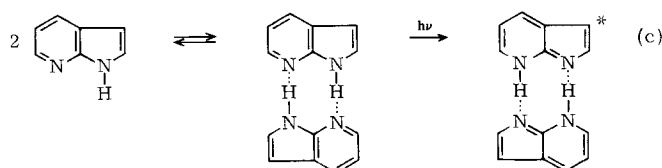
[a] 2-Naphthylphenylketon: 2.5 · 10⁻³ M. Lösungsmittel: Benzol. [b] Löcher: Guaiäzulen.

4.4. Protonen-Transfer und Elektronen-Transfer

Wie wir an den bisher beschriebenen Beispielen gesehen haben, kann ein Minimum in der Anregungszustands-Hyperfläche in der Nähe eines Maximums auf der Grundzustands-Hyperfläche dazu führen, daß elektronisch angeregte Reaktanden diabatistisch in Produkte im elektronischen Grundzustand umgewandelt werden. Es gibt mehrere Fälle, in denen die beiden Hyperflächen durchweg gut voneinander separiert sind; damit ist eine günstige Vorbedingung für adiabatische Reaktionen gegeben. Besonders eindrucksvolle

Beispiele finden sich bei Protonen-Transfers. Zahlreiche Studien zur Acidität elektronisch angeregter Spezies zeigten, daß sehr schnell ablaufende Protonen-Transfer-Prozesse oft während der Lebensdauer eines angeregten Zustandes ein dynamisches Gleichgewicht aufbauen^[4a]. Die pK_a^{*}- und pK_a-Werte (negative dekadische Logarithmen der Aciditätskonstanten für die betreffende Spezies im elektronischen Anregungszustand bzw. im Grundzustand) sind wegen der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration oft stark verschieden^[4,77,78]. Der Transfer elektrischer Ladung von einem Donor auf einen Acceptor (von denen einer elektronisch angeregt ist) kann zu einem elektronisch angeregten Charge-Transfer-Komplex oder einem elektronisch angeregten Radikalionenpaar führen. Es gibt mehrere ausgezeichnete Übersichten über Säure-Base-Reaktionen im angeregten Zustand und über Elektronen-Transfer-Reaktionen^[79-82]. In diesem Abschnitt werden wir daher nur einige Prototypen diskutieren.

1,7-Diazainden weist im angeregten Zustand eine interessante Prototropie auf. In Lösungsmitteln, die keine Wasserstoffbrücken bilden, zeigt 1,7-Diazainden zwei Fluoreszenzbanden^[83,84]. Untersuchungen an Methylderivaten und über den Einfluß von Temperatur und Konzentration auf diese Banden deuten an, daß die zweite Fluoreszenzbande von einem elektronisch angeregten Tautomer stammt, welches durch einen doppelten Protonen-Transfer auf der Hyperfläche des angeregten Singulett-Zustandes eines wasserstoffbrückengebundenen Dimers entsteht [Gl. (c)].



Eine Dimerbildung, als solche konzentrationsabhängig, ist für einen Protonen-Transfer nicht notwendig, da das Lösungsmittel selbst als Protonendonator dienen kann. Zum Beispiel werden an ethanolischen Lösungen beobachtete ähnliche Fluoreszenzbanden, die nicht konzentrationsabhängig sind, einem doppelten Protonen-Transfer zwischen Ethanol und angeregtem Singulett-1,7-Diazainden zugeschrieben^[84]. Abbildung 8 zeigt das Potentialhyperflächendiagramm für den doppelten Protonen-Transfer.

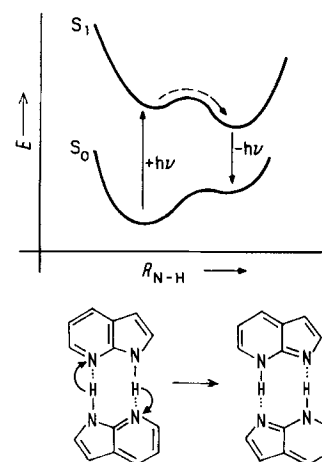
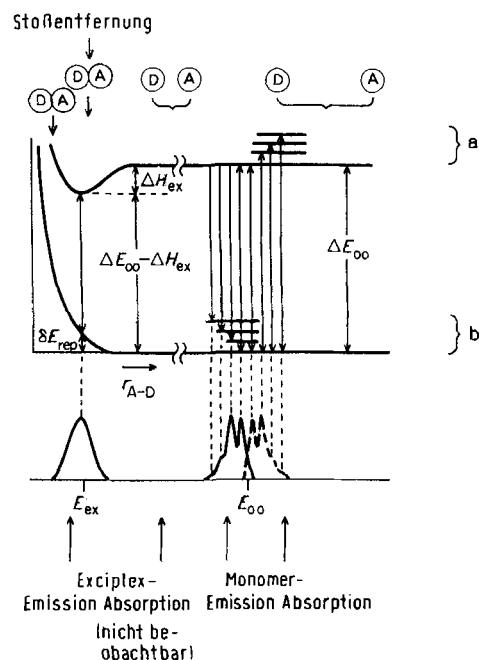


Abb. 8. Adiabatischer Protonen-Transfer im 1,7-Diazainden-Dimer auf der Hyperfläche für den angeregten Singulett-Zustand (schematisch).

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_5 & \xrightleftharpoons[\Delta]{h\nu} & \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_5 \\
 \text{(23)} & &
 \end{array}$$

4.5. Excimere/Exciplexe: Komplexe im angeregten Zustand

Entsprechend sind Exciplexe^[86, 88, 89] Komplexe aus einem Molekül im elektronisch angeregten Zustand und einem andersartigen Molekül im Grundzustand. Zum Beispiel entstehen Exciplexe leicht aus angeregten aromatischen Kohlenwasserstoffen und 1,3-konjugierten Dien^[90-93] oder Aminen^[89, 94]. Die Annäherung der angeregten und der nicht angeregten Spezies aneinander unter Bildung des elektronisch



angeregten Komplexes $A^* + B \rightarrow (AB)^*$ ist ein adiabatischer Prozeß. Es gibt viele ausgezeichnete Übersichten über die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen^[95], die Kinetik der Reaktionen von Excimeren^[86] und Exciplexen^[96] sowie die mögliche Rolle solcher Komplexe bei der Photodimerisierung^[97,98] und Photocycloaddition^[99]. Einen solchen Fall, der unter Bildung eines Excimers abläuft, werden wir im Detail betrachten.

Eine Charge-Transfer-Lumineszenz^[95] kann auch als Ergebnis eines subtileren adiabatischen Prozesses angesehen

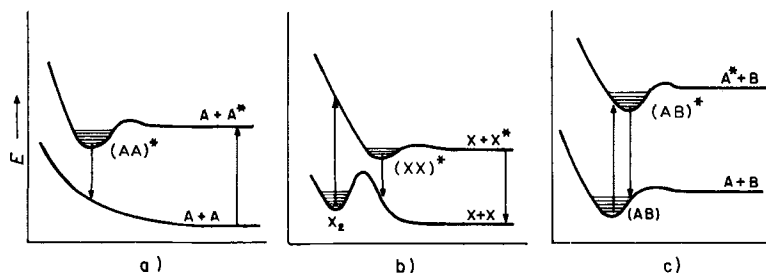


Abb. 10. Excimer- (oder Exciplex-) Emission (schematisch). a) Bildung des Excimers bei weitgehender Separation der Hyperflächen für den Grundzustand und den angeregten Zustand bei allen Geometrien; b) Bildung des Excimers bei Annäherung der Grundzustands-Hyperfläche (durch ein Maximum, das Dimer und Monomer trennt) an die Anregungszustands-Hyperfläche; c) Exciplex- oder Charge-Transfer-Komplexierung bei weitgehender Separation der Hyperflächen für den Grundzustand und den angeregten Zustand bei allen Geometrien

werden. Charge-Transfer-Komplexe haben eine Hyperfläche für einen bindenden Grundzustand, und oft ist eine Anregung auf eine Hyperfläche eines elektronisch angeregten und bindenden Zustands möglich. Dieser angeregte Komplex, das Ergebnis eines vertikalen Überganges, hat die Geometrie des Grundzustands-Komplexes und relaxiert durch Stöße zu einer neuen Konfiguration mit im angeregten Zustand bevorzugter Geometrie. Die Lumineszenz beim Übergang von diesem bindenden Zustand zum Grundzustand zeigt eine starke Stokes-Verschiebung; der adiabatische Prozeß ist eine Relaxation unter Änderung der Geometrie und der Bindungsverhältnisse im angeregten Zustand (Abb. 10 c). Beispielsweise bilden Salze wie Methylpyridiniumbromide oder -azide fest gebundene Komplexe im Grundzustand (ionisch) und schwach gebundene Komplexe im angeregten Zustand (Radikalpaare)^[102]. Auf die Anregung der ionischen Spezies folgt eine adiabatische Transformation zur Struktur des angeregten Radikalpaares; Emission und Relaxation zum Grundzustand schließen sich an. Die Stokes-Verschiebung zwischen der Absorptions- und der Fluoreszenzfrequenz beträgt für das Methylpyridiniumbromid-System 33600 cm^{-1} ($\approx 96\text{ kcal/mol}$), was die in diesem Prozeß freiwerdende große Stabilisierungsenergie widerspiegelt.

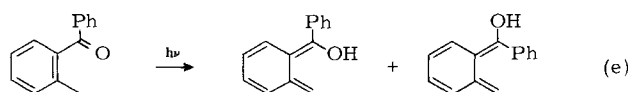
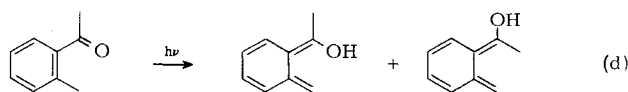
In ähnlicher Weise sind Verschiebungen zwischen Absorptions- und Emissionsfrequenzen, die auf Wechselwirkungen zwischen dem Molekül und seiner Lösungsmittelsphäre zurückgehen^[103], ein Indiz für einen adiabatischen Prozeß. Die vertikale Anregung eines Moleküls resultiert in einer angeregten Spezies mit der Geometrie des Grundzustandes und einer aus dem Grundzustand beibehaltenen Orientierung der Lösungsmittelmoleküle. Eine schnelle adiabatische Relaxation führt zu einer für den angeregten Zustand typischen Geometrie des Moleküls und einer anderen Lösungsmittel-, „Umgebung“. Geometrische und stöchiometrische Änderungen dieser Umgebung können als photochemische Transformation innerhalb eines Supermoleküls angesehen werden. Die Analyse spektraler Verschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Art und Viskosität des Lösungsmittels sind zur Klärung solcher adiabatischer Transfer Transformationen im angeregten Zustand sehr nützlich^[104].

4.6. Pseudo-adiabatischer Prozeß

Bei den vorher erwähnten Beispielen adiabatischer photochemischer Reaktionen wird die Identifizierung der in elektronisch angeregten Zuständen erhaltenen Produkte durch deren Lumineszenz erleichtert, oder die Natur der Produkte

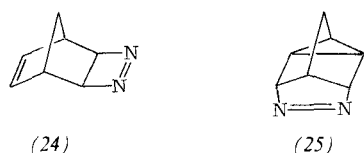
kann chemisch aus Lösungsuntersuchungen abgeleitet werden; es gibt jedoch einige Typen photochemischer Reaktionen, bei denen eine solche direkte Identifizierung der Produkte nicht möglich ist. Das Problem liegt in der Definition des „chemischen Schrittes“: *Falls ein Reaktand im angeregten Zustand in eine angeregte, kurzlebige Zwischenstufe übergeht, die sich im allgemeinen in Kernanordnung und Ladungsverteilung vom Reaktanden unterscheidet, kann dieser Schritt als adiabatischer chemischer Prozeß bezeichnet werden, auch wenn ein folgender diabatischer Schritt zu Produkten im Grundzustand führt.* Wenn z. B. eine photochemische *trans-cis*-Isomerisierung über den Reaktionsweg $\text{trans}(S_1) \rightarrow Z \rightarrow \text{cis}(S_0)$ oder den Weg $\text{trans}(T_1) \rightarrow {}^3D \rightarrow \text{cis}(S_0)$ abläuft (Abb. 4), dann hängt die Klassifizierung dieser Reaktionen als adiabatisch oder diabatisch davon ab, ob man Z und 3D als Primärprodukte ansieht oder nicht. Wir werden daher Brutto-Reaktionen, bei denen auf adiabatischem Wege diradikalische Primärprodukte oder Minima durchlaufen werden, als pseudo-adiabatisch bezeichnen; die Diskussion einiger Beispiele mag die Zusammenhänge erhellen.

Ein Beispiel ist die Photoenolisierung von *o*-Alkylacetophenonen und -benzophenonen^[105–107]. Die Anregung von *o*-Methylacetophenon und *o*-Methylbenzophenon führt zu zwei geometrischen Isomeren des Enols im angeregten Triplett-Zustand [Gl. (d) bzw. (e)]. Zunächst schien es, als ob ein adiabatischer Prozeß abläuft, bei dem ein Enol direkt im Triplett-Zustand entsteht und danach zu einem von zwei isomeren Enolen im Grundzustand isomerisiert. Neuere Untersuchungen^[108–111] legen nahe, daß eine angeregte Triplett-Zwischenstufe von verdrehter Geometrie anstelle eines vertikal angeregten Enol-Tripletts gebildet wird.



Bei der Blitzanregung von *o*-Methylacetophenon ist eine löschbare Zwischenstufe mit einer Lebensdauer von ungefähr 10^{-7} s zu beobachten. Der diradikalische Charakter dieser Zwischenstufe wird durch ihre Reaktion mit dem Paraquat-Ion, einem wirkungsvollen Elektron-Transfer-Radikalfänger, belegt^[112]. Die Löschung durch Sauerstoff steigert zugleich die Enol-Ausbeute. Daraus darf man schließen, daß die angeregte enolische Zwischenstufe wahrscheinlich auf

der gemeinsamen Hyperfläche für die beiden geometrischen Isomere des Enols im angeregten Zustand liegt. Für die Bildung des vertikal-angeregten Enol-Tripletts gibt es gegenwärtig keine Anzeichen. Andererseits würde man aufgrund der bekannten mechanistischen Einzelheiten der photochemischen Wasserstoff-Abstraktion^[113, 114] erwarten, daß als Primärprodukt das verdrehte Enol entsteht, weil die bevorzugte Annäherung für die Wasserstoff-Abstraktion diese Geometrie begünstigt. Pseudo-adiabatisch wird diese Reaktion deswegen, weil eine weitere Grundzustands-Hyperfläche (für die Rotation der Doppelbindung im Enol), auf welche die Zwischenstufe „durchsickern“ kann, verfügbar ist. In diesem Stadium kann man darüber streiten, ob die Minima auf der Anregungszustands-Hyperfläche, die der Wasserstoffabstraktion und der adiabatischen Isomerisierung entsprechen, gleich sind oder nicht.



Weitere Beispiele von „pseudo-adiabatischen“ Photoreaktionen finden sich bei der Photodissoziation der cyclischen Azoalkane (24), (25) und (28)^[115, 116]. Die Ergebnisse der sensibilisierten und der direkten Photolyse von (24) und (25) sind in Abbildung 11 zusammengestellt. Die Triplets von

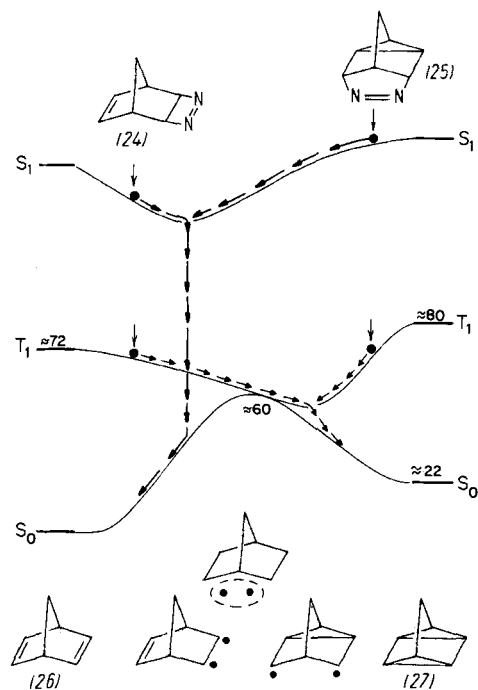
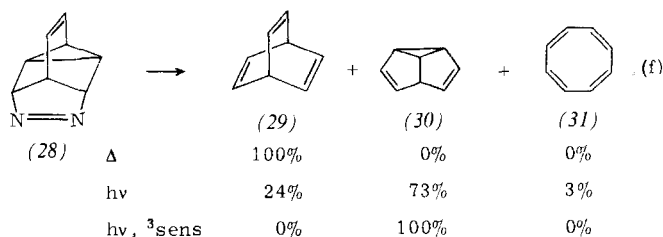


Abb. 11. Potentialflächen für die Umwandlung von Norbornadien (26) in Quadricyclan (27); Ergebnisse der direkten und sensibilisierten Photolyse von (24) und (25) (Pfeile) (schematisch). Energie in kcal/mol.

(24) und (25) geben Quadricyclan (27), während die Singulets vorzugsweise zu Norbornadien (26) reagieren. Der Triplett-Zustand von (28) geht vorzugsweise in Semibullvalen (30), der Singulett-Zustand (S_1) vorzugsweise in Barrelen (29) über [Gl. (f)]. Die Ergebnisse sensibilisierter Belichtungen von (28) erinnern an die Triplett-Photochemie der entsprechenden Barrelene^[117]; die Bildung von triplett-angeregtem Barrelen bei der Zersetzung von (28) ist aber nicht kon-

sistent mit der bekannten Photochemie von Barrelen^[113]. Die Ergebnisse sind jedoch in der Tat konsistent mit der Bildung einer Triplett-Zwischenstufe auf der Anregungszustands-Hyperfläche, welche Barrelen (29) und Semibullvalen (30) verbindet. Das heißt, was ein adiabatischer Prozeß zu sein scheint, ist in Wahrheit ein „pseudo-adiabatischer“ Prozeß. Die triplett-angeregte Zwischenstufe, die bei der Zersetzung cyclischer Azoalkane entsteht, hat zu einer weiteren, Semibullvalen und Barrelen verknüpfenden Grundzustands-Hyperfläche Zugang.



In ähnlicher Weise ist die bevorzugte Bildung von Quadricyclan (27) bei der sensibilisierten Belichtung von (24), (25) und Norbornadien (26) konsistent mit der Beteiligung einer gemeinsamen Zwischenstufe, höchstwahrscheinlich auf der Hyperfläche für den angeregten Triplett-Zustand^[118] (siehe Abb. 11). Es sollte jedoch erwähnt werden, daß die Anregungszustands-Hyperfläche, welche die molekularen Umlagerungen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe miteinander verknüpft, von den Azoalkanen (24), (25) und (28) entweder direkt oder über zusätzliche Minima auf deren Anregungszustands-Hyperfläche erreicht werden kann.

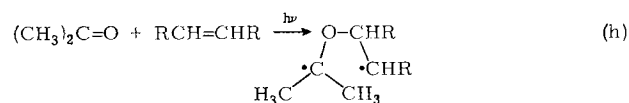
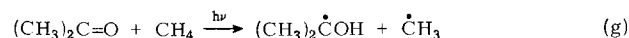
Weitere Beispiele „pseudo-adiabatischer“ Photoprozesse finden sich bei den geometrischen Isomerisierungen von Polyenen^[75]. Im allgemeinen führt die direkte Anregung von Dienen und Trien zu Isomerisierung an einer der Doppelbindungen. Andererseits induziert Triplett-Sensibilisierung die Isomerisierung an mehr als einer Bindung pro Anregungsschritt^[66, 67]. Eine ähnliche Isomerisierung an mehreren Bindungen pro Anregungsschritt wurde bei 2,6-Dimethyl-2,4,6-octatrien (Alloocimen)^[73, 74] und 3,5-Heptadien-2-on^[119] beobachtet. Man kann sich vorstellen, daß diese Isomerisierung an mehreren Bindungen beim Hexadien als diabatischer Prozeß über eine 1,4-diradikalische^[66, 67] verdrehte Geometrie abläuft.

Das würde bedeuten, daß eine simultane Rotation um beide Bindungen auf der Anregungszustands-Hyperfläche stattfindet, bevor das System bei einer intermediären Geometrie auf die niedrigere Hyperfläche „durchsickert“ (Abb. 4). Die Alternative wäre ein adiabatischer Prozeß, bei dem das Triplett-*trans,trans*-Isomer sukzessive über Rotationen um jeweils eine Bindung in das Triplett-*trans,cis*- und -*cis,cis*-Isomer übergeht, aber im Hinblick auf die konzentrations- und löscher-abhängige Chemie von Hexadienen muß man diese Möglichkeit ausschließen. Eine letzte Möglichkeit, besonders nahegelegt durch die temperatur- und viskositäts-abhängige Triplettisomerisierung von 2,4-Hexadien, ist der pseudo-adiabatische Prozeß^[120]. Dieser involviert die Relaxation des angeregten Triplett-Diens über eine Rotation um eine Bindung zu einer dem „Allylmethylen“ entsprechenden diradikalischen Geometrie. Dieses verdrehte Triplett, welches auf der Anregungszustands-Hyperfläche existiert, kann rasch mit anderen möglichen verdrehten Allylmethylen-Geometrien äquilibrieren und aus diesen Minima zu allen drei Iso-

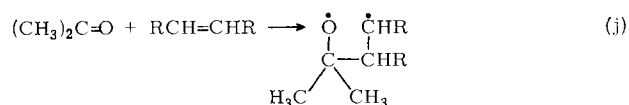
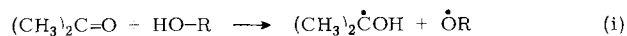
meren „abfließen“. Auf ähnliche Argumente läuft die Erklärung für die bei Trienen beobachteten Rotationen um mehrere Bindungen hinaus^[72-75]. Folglich wird diese Isomerisierung an mehreren Bindungen ebenso wie die Photoenolisierung und die Photodissoziation von Azoverbindungen „pseudo-adiabatisch“, weil auf der Anregungszustands-Hyperfläche mehrere Minima vorhanden sind und die diesen Minima entsprechenden Spezies während der Lebensdauer des Triplett-Zustandes thermisch äquilibrieren können.

4.7. Adiabatische Photoreaktionen, die zu diradikalischen Primärprodukten führen; ditope und polytope Reaktionen

Der Mechanismus von Reaktionen aus n, π^* -Zuständen kann in guter Näherung durch Korrelationsdiagramme beschrieben werden, die als Symmetrieelement die Symmetrieebene betrachten^[3b,d]. Diese erwähnten Korrelationsdiagramme nennt man Salem-Diagramme. Dieses Näherungsverfahren betont das Verhalten und die elektronischen Symmetrien von diradikalischen (D) und zwitterionischen (Z) Zuständen, die für Systeme charakteristisch sind, in denen eine σ - oder π -Bindung gebrochen oder geknüpft wird. Ein entscheidendes Merkmal dieser Reaktionen ist die Reaktions-Topizität, d. h. die Gesamtzahl und Natur der Radikalstellen in den Primärprodukten der Photoreaktion. Zum Beispiel sind die diradikal-bildenden photochemischen Reaktionen, die ablaufen, wenn ein n, π^* -Zustand von Aceton (S_1 oder T_1) mit Methan [Gl. (g)] oder mit Ethylen [Gl. (h), $R = H$] reagiert, ditop, weil die Primärprodukte [ein Radikalpaar in Gl. (g) und ein Diradikal in Gl. (h)] nur zwei niedrig liegende Elektronenzustände enthalten. Andererseits sind die Was-



serstoff-Abstraktion und die Addition [Gl. (i) bzw. (j)] tritop: Wegen der Entartung an den Sauerstoffradikalen liegen jeweils insgesamt drei energiearme Radikalzentren vor.



Hyperflächen für die Reaktionen von n, π -Zuständen, bei denen diradikalische Primärprodukte entstehen, zeigen im allgemeinen eine „Hyperflächen-Kreuzung“ oder eine „Berührung“ von Hyperflächen nahe dem Strukturbereich des Primärproduktes (Abb. 12). Die Kreuzung der S_0 - und S_1 -Hyperflächen ist „gerade eben vermieden“, aber die Kreuzung der Hyperflächen für S_0 und T_1 gilt für realistische Situationen, in denen eine Symmetrieebene nicht strikt eingehalten wird. Ob nun die „gerade vermiedene Kreuzung“ (AC, siehe Abb. 12) der Singulett-Hyperfläche ein echtes Minimum (von dem Sprünge nach S_0 oder nach 1D eintreten können) oder ein „Trichter“ (der in erster Linie zu 1D führt) ist, hängt vom betrachteten System ab. In einigen günstigen Fällen kann das Minimum (ein Exciplex!) kinetisch, spektroskopisch oder chemisch nachgewiesen werden.

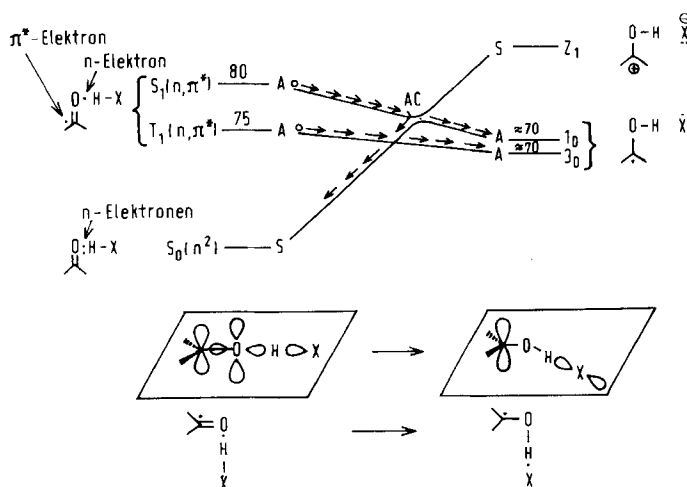


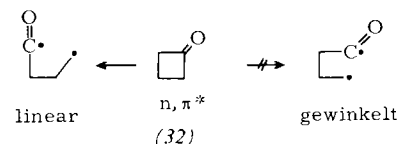
Abb. 12. Korrelationsdiagramm 1. Ordnung für die koplanare Wasserstoff-Abstraktion. Die Energien von S_1 , T_1 , 1D und 3D (in kcal/mol) sind typisch für die Wasserstoff-Abstraktion durch ein Alkanon. AC = „gerade vermiedene“ Kreuzung.

Der Unterschied zwischen einer adiabatischen und einer diabatischen Photoreaktion ist subtil in Fällen, die denen in Abbildung 12 entsprechen. Wenn der repräsentative Punkt sich direkt von $S_1(n, \pi^*)$ nach 1D bewegt, ohne sich in dem durch die vermiedene Kreuzung geschaffenen Minimum aufzuhalten, würde man diese Reaktion als adiabatisch bezeichnen. Wenn er dagegen im Exciplex-Minimum pausiert, dann springt und in Richtung 1D fortschreitet, ist die Reaktion formal diabatisch. Die chemische Konsequenz dieser beiden Situationen ist die unterschiedliche Ausbeute bei der Reaktion von S_1 . Bei adiabatischem Verlauf nach 1D ist die Reaktion effizienter als bei diabatischem Verlauf, da in letzterem Falle Übergänge nach S_0 mit Übergängen nach 1D konkurrieren.

Im Gegensatz zum Reaktionsweg $S_1(n, \pi^*) \rightarrow ^1D$ hat der Reaktionsweg $T_1(n, \pi^*) \rightarrow ^3D$ kein „Leck“, das zu S_0 zurückführt. Folglich darf man erwarten, daß der adiabatische Prozeß $T_1(n, \pi^*) \rightarrow ^3D$ effizienter ist als der diabatische Prozeß $S_1(n, \pi^*) \rightarrow ^1D$.

Experimentelle Stützen für einen diabatischen Reaktionsweg von S_1 und einen adiabatischen Reaktionsweg von T_1 aus finden sich bei den Typ-II-Reaktionen^[121] und den Cycloadditionen^[122] von Alkanonen: Die Reaktion von S_1 aus ist viel weniger effizient als die von T_1 .

Bei der photochemischen α -Spaltung von Alkanonen sind sowohl ditope als auch tritope Reaktionen möglich. Der ditope (über ein gewinkeltes Acyl verlaufende) Reaktionsweg ist von S_1 oder T_1 ausgehend oft thermochemisch erlaubt, aber elektronisch verboten, während der tritope (über ein lineares Acyl verlaufende) Reaktionsweg häufig thermochemisch verboten, aber elektronisch erlaubt ist. Die photochemische α -Spaltung von Cyclobutanonen (32) (Abb. 13) verläuft wahrscheinlich über den elektronisch erlaubten tritopen Reaktionsweg. Die adiabatische Photoreaktion $S_1(n, \pi^*) \rightarrow ^1D$ (mit linearem Acyl) führt zu einem *elektro-nisch angeregten* Radikalzentrum, da das lineare Acylfragment ein elektronisch angeregter Zustand des gewinkelten Acylfragmentes ist.



Der Unterschied zwischen linearem (elektronisch angeregter Zustand) und gewinkeltem (elektronischer Grundzustand) Acyl zeigt sich im chemischen Verhalten^[123]. Die Abspaltung von CO aus einem gewinkelten Acylradikal des Typs $RCH_2\dot{C}O$ erfordert eine Aktivierungsenergie von ungefähr 14 kcal/mol, aus einem linearen Acylradikal jedoch viel weniger. So gelingt die Photodecarbonylierung von Cyclobutanon (32) sogar bei 77 K in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die CO-Abspaltung praktisch keiner Aktivierung bedarf.

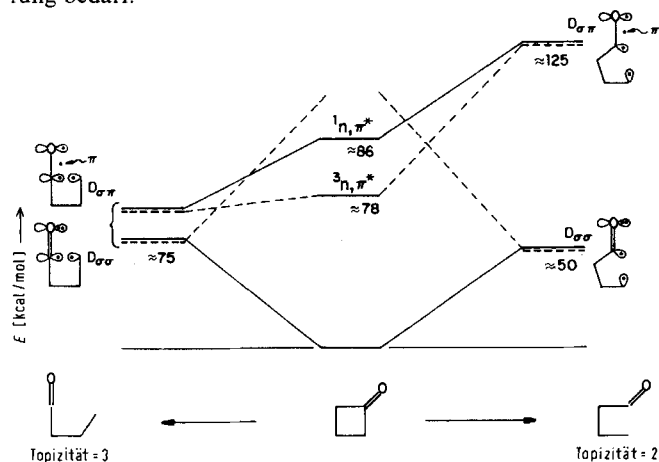


Abb. 13. Vergleich der planaren α -Spaltung von Cyclobutanon (32) über gewinkeltes (rechts) und lineares (links) Acyl. Die diradikalischen Zustände werden mit σ indiziert, falls sich ein einsames Elektron in der Molekülebene aufhält, und mit π , falls sich ein einsames Elektron ober- und unterhalb der Molekülebene aufhält.

5. Schlußfolgerungen

Nur für wenige Photoreaktionen ist ein adiabatischer Verlauf durch experimentelle Befunde gesichert. Möglicherweise sind jedoch viele Photoreaktionen pseudo-adiabatisch, aber experimentell nur schwierig von adiabatischen Photoreaktionen zu unterscheiden. Pseudo-adiabatische Reaktionen können aber auch schwer von photophysikalischen strahlungslosen Prozessen unterscheidbar sein. Trotz ihrer Seltenheit vermitteln adiabatische Photoreaktionen Einblick in die Natur der Hyperflächen elektronisch angeregter Zustände und helfen mit, die Strukturmerkmale zu definieren, die einem repräsentativen Punkt die Bewegung auf einer Anregungszustands-Hyperfläche von der Reaktand- zur Produkt-Geometrie ermöglichen, bevor das System unvermeidlich in den elektronischen Grundzustand zurückfällt.

Die Spielregeln für die Vorhersage adiabatischer Photoreaktionen sind noch in der Entwicklung. Man findet jedoch, daß Reaktionen im angeregten Zustand, bei denen nur kleinere Änderungen an den kovalenten Bindungen auftreten (Protonen- und Elektronen-Transfer, Excimer- und Exciplex-Bildung), im allgemeinen adiabatisch verlaufen. Photoreaktionen, die weitergehende Änderungen an den kovalenten Bindungen bewirken, sind dann adiabatisch, wenn der exotherme Charakter der Reaktion dafür sorgt, daß sich die Hyperflächen von R^* nach P^* neigen. Dadurch kann der repräsentative Punkt an Geometrien vorbeidriften, die nahe an S_0 herankommen, ohne auf die niedriger liegende Hyperfläche zu springen. Triplettreaktionen sollten generell adiabatisch sein, wenn die Umwandlung von R^* nach P^* exotherm ist und keine große Energiebarriere zwischen diesen Strukturen auftritt, und zwar auch dann, wenn S_0 an T_1 „nahe herankommt“. Außer bei starker Spin-Bahn-Kopplung ist hier

ein Sprung von Hyperfläche zu Hyperfläche unwahrscheinlich. Und letztlich sind Reaktionen, bei denen die Hyperflächen für den angeregten Singulett-Zustand (S_1) und den Grundzustand (S_0) für alle Strukturbereiche weit genug voneinander getrennt sind („erlaubte“ pericyclische Grundzustands-Reaktionen), Kandidaten für effiziente adiabatische Photoreaktionen.

Um es noch einmal zusammenzufassen: Die „adiabatischen organischen Photoreaktionen“ vervollständigen die Troika von Prozessen, die sich an verwandten Hyperflächen abspielen (Abb. 14):

1. Adiabatische Photoreaktionen,
2. diabatische Photoreaktionen,
3. Chemilumineszenz.

Im ersten Fall hebt die Energie eines absorbierten Photons den repräsentativen Punkt auf die Hyperfläche eines angeregten Zustandes. Die Kernbewegung beginnt und setzt sich auf der Anregungszustands-Hyperfläche fort, bis „Chemie“ stattgefunden hat (d. h. die Kernanordnung wird hinreichend verschieden von der des Reaktanden, so daß man sagen kann, es habe sich ein „Primärprodukt“ gebildet).

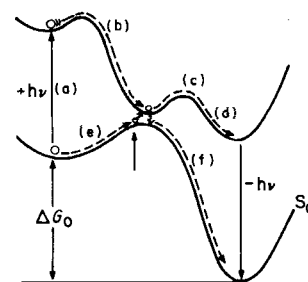


Abb. 14. Schematische Darstellung einer adiabatischen Photoreaktion: (a) → (b) → (c) → (d); einer diabatischen Photoreaktion: (a) → (b) → (f) und einer Chemilumineszenz-Reaktion: (e) → (c) → (d). Pfeil: Hier finden strahlungslose Übergänge statt.

Beim zweiten Prozeß fällt der repräsentative Punkt nach S_0 zurück, bevor eine chemische Veränderung eintreten konnte. Für Fälle, die diesem Typ nicht eindeutig zugeordnet werden können, gibt der Begriff „pseudo-adiabatische Photoreaktionen“ zwar eine Beschreibung, trägt letztlich aber nicht zur Klärung des Problems bei.

Schließlich beginnt im dritten Fall der repräsentative Punkt eines energiereichen Reaktanden eine Bewegung auf einer Grundzustands-Hyperfläche und springt dann auf eine Anregungszustands-Hyperfläche, und zwar bei einer Geometrie, bei der die S_0 - und eine Anregungszustands-Hyperfläche (gewöhnlich die eines Triplets) „einander nahekommen“. In dieser Beziehung ist die beobachtete Chemilumineszenz der erwähnten Hochenergie-Reaktanden – der Dioxetane und Dewar-Benzole – leicht verständlich.

Die Autoren an der Columbia University danken der National Science Foundation, dem Air Force Office of Scientific Research und den National Institutes of Health für die großzügige Unterstützung dieser Forschungsarbeiten.

Eingegangen am 11. September 1978 [A 281]
Übersetzt von Prof. Dr. Dietrich Dopp, Duisburg

- [1] Th. Förster, *Pure Appl. Chem.* 24, 433 (1970); 34, 225 (1973).
- [2] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14 (1950).
- [3] a) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin-Cummings, Menlo Park, Calif. 1978, S. 52ff.; b) L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3486 (1974); c) R. C. Dougherty, *ibid.* 93, 7187 (1971); d) W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8, 41 (1975); e) A. Devaquet, *Pure Appl. Chem.* 41, 455 (1975); f) J. Michl, *Top. Curr. Chem.* 96, 1 (1974).

- [4] a) J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **12**, 131 (1976); b) Th. Förster, *Angew. Chem.* **81**, 364 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 333 (1969).
- [5] Dies gilt für vielatomige organische Moleküle; adiabatische Photoreaktionen von zweiatomigen oder dreiatomigen Molekülen sind dagegen gut bekannt: J. Calvert, J. Pitts: *Photochemistry*. Wiley, New York 1965.
- [6] E. E. Van Tamelen, *Acc. Chem. Res.* **5**, 186 (1972).
- [7] N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz, *Nouv. J. Chim.* **1**, 363 (1977).
- [8] R. V. Carr, B. Kim, J. K. McVey, N. C. Yang, W. Gerhartz, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **39**, 57 (1976).
- [9] N. C. Yang, R. V. Carr, E. Li, J. K. McVey, S. A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2297 (1974).
- [10] P. Lechiken, R. Breslow, A. H. Schmidt, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3025 (1973).
- [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- [12] W. Th. A. M. van der Lugt, L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6042 (1969).
- [13] D. Grimbert, G. Segal, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6629 (1975).
- [14] J. Michl, *Mol. Photochem.* **4**, 278 (1972).
- [15] J. Michl, *Mol. Photochem.* **4**, 257 (1972); **4**, 287 (1972).
- [16] C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro, W. H. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2570 (1975).
- [17] N. J. Turro, P. Lechiken, A. Lyons, R. R. Hautala, E. Carnahan, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2035 (1973).
- [18] E. W. Forster, K.-H. Grellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 634 (1972); *Chem. Phys. Lett.* **14**, 536 (1972).
- [19] E. W. Forster, E. Rischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1315.
- [20] E. J. Bowen, J. H. D. Eland, *Proc. Chem. Soc. London* **1963**, 202.
- [21] K.-H. Grellmann, G. M. Sherman, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1881 (1963).
- [22] H. Linschitz, K.-H. Grellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 303 (1964).
- [23] G. N. Taylor, *Z. Phys. Chem. N. F.* **101**, 237 (1976).
- [24] J. Michl, *Pure Appl. Chem.* **41**, 507 (1975).
- [25] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6427 (1976).
- [26] Übersicht über Dioxetan-Zersetzung: N. J. Turro, P. Lechiken, N. E. Schore, G. Schuster, H. C. Steinmetzer, A. Yekta, *Acc. Chem. Res.* **7**, 97 (1974).
- [27] K. R. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood, J.-Y. Ding, *Can. J. Chem.* **53**, 1103 (1975).
- [28] T. Wilson, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1103 (1975).
- [29] P. Lechiken, A. Yekta, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3027 (1973).
- [30] N. J. Turro, P. Lechiken, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 565.
- [31] W. J. Baron, N. J. Turro, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3515.
- [32] N. J. Turro, W. H. Waddell, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2069.
- [33] P. Lechiken, H.-C. Steinmetzer, *Chem. Ber.* **108**, 3159 (1975).
- [34] P. Lechiken, A. Yekta, N. E. Schore, H.-C. Steinmetzer, W. H. Waddell, N. J. Turro, *Z. Phys. Chem. N. F.* **101**, 79 (1976).
- [35] N. J. Turro, D. Brewer, W. Farneth, V. Ramamurthy, *Nouv. J. Chim.* **2**, 85 (1978).
- [36] C. S. Foote, T. R. Darling, *Pure Appl. Chem.* **41**, 495 (1975).
- [37] C. S. Foote, T. R. Darling, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1625 (1974).
- [38] G. B. Schuster, N. J. Turro, H. C. Steinmetzer, A. P. Schaap, G. Falser, W. Adam, J. C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7110 (1975).
- [39] K. K. Smith, J.-Y. Koo, G. B. Schuster, K. J. Kaufmann, *Chem. Phys. Lett.* **48**, 267 (1977).
- [40] Siehe z. B.: E. M. Ertel, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1638 (1976), zit. Lit.
- [41] N. J. Turro, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3859 (1975).
- [42] J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **46**, 1 (1974).
- [43] A. Zweig, K. R. Huffman, J. B. Gallivan, M. K. Orloff, F. Halverson, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1449 (1974).
- [44] A. Zweig, *Pure Appl. Chem.* **33**, 389 (1973).
- [45] J. Rigaudy, C. Brelieve, P. Scribe, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 687.
- [46] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 92 (1972).
- [47] T. R. Darling, J. Pouliquen, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1247 (1974).
- [48] J. Saltiel, L. Metts, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2233 (1967).
- [49] J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, M. Wrighton, O. C. Zafiriou, *Org. Photochem.* **3**, 1 (1973).
- [50] R. M. Kellogg, W. L. Prins, *J. Org. Chem.* **39**, 2366 (1974).
- [51] a) R. S. Mulliken, C. Roothann, *Chem. Rev.* **41**, 219 (1947); b) H. E. Simmons, *Prog. Phys. Org. Chem.* **7**, 1 (1970).
- [52] B. Hudson, B. Kohler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **25**, 437 (1974).
- [53] I. Baraldi, M. C. Bruni, F. Momicchioli, J. Langletand, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 493 (1977).
- [54] G. Orlandi, W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* **30**, 352 (1975).
- [55] J. B. Birks, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 437 (1976); **54**, 430 (1978).
- [56] G. Orlandi, G. C. Marconi, *Chem. Phys.* **8**, 458 (1975).
- [57] J. N. Kushick, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **64**, 1612 (1976).
- [58] V. Bonacic-Koutecky, S. Ishimaru, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8134 (1977).
- [59] A. Warshel, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5677 (1974).
- [60] K. Schulten, I. Ohmine, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **64**, 4422 (1976).
- [61] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Laniola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsel, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3197 (1964).
- [62] J. Saltiel, D. W. L. Chang, E. D. Megarity, A. D. Rousseau, P. T. Shannon, B. Thomas, A. K. Uriarte, *Pure Appl. Chem.* **41**, 559 (1975), zit. Lit.
- [63] D. Valentine, Jr., G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3449 (1972).
- [64] R. Benson, D. F. Williams, *J. Phys. Chem.* **81**, 215 (1977).
- [65] D. V. Bent, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* **78**, 446 (1974); **78**, 451 (1974).
- [66] H. L. Hyndman, B. M. Monroe, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2852 (1969).
- [67] J. Saltiel, L. Metts, M. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5684 (1969).
- [68] R. Hurley, A. C. Testa, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 211 (1970).
- [69] G. F. Vesley, *Mol. Photochem.* **4**, 519 (1972).
- [70] J. Saltiel, D. E. Townsend, A. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5968 (1973).
- [71] M. Bigwood, S. Bove, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **82**, 685 (1973).
- [72] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Laniola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsel, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3197 (1964).
- [73] R. S. H. Liu, *Pure Appl. Chem. Suppl.* **1**, 335 (1971).
- [74] R. S. H. Liu, Y. Bui, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1532 (1971).
- [75] M. Denny, R. S. H. Liu, *Nouv. J. Chim.*, im Druck.
- [76] V. Ramamurthy, R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2935 (1976).
- [77] A. Weller, W. Urban, *Angew. Chem.* **66**, 336 (1954).
- [78] G. Jackson, G. Porter, *Angew. Chem.* **66**, 336 (1954).
- [79] A. Weller, *Prog. React. Kinet.* **1**, 7 (1961).
- [80] E. Vander Doanckett, *Prog. React. Kinet.* **5**, 273 (1970).
- [81] J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **12**, 131 (1976).
- [82] W. Klöpffer, *Adv. Photochem.* **10**, 311 (1977).
- [83] C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi, M. Kasha, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **63**, 253 (1969).
- [84] a) K. C. Ingham, M. Abu-Elgheit, M. A. El-Bayoumi, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5023 (1971); b) K. C. Ingham, M. A. El-Bayoumi, *ibid.* **96**, 1674 (1972).
- [85] M. Pape, *Pure Appl. Chem.* **41**, 535 (1975).
- [86] K. Schulten, H. Staerk, A. Weller, H. J. Werner, B. Nickel, *Z. Phys. Chem. N. F.* **101**, 371 (1976).
- [87] J. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley, London 1970, S. 200.
- [88] D. A. Labianca, G. N. Taylor, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3679 (1972).
- [89] H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 839 (1969).
- [90] L. M. Stephenson, D. G. Whitten, G. F. Vesley, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3365 (1966).
- [91] N. C. Yang, D. M. Shold, J. K. McVey, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5004 (1975).
- [92] F. D. Lewis, C. E. Hoyle, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5950 (1975).
- [93] J. Saltiel, D. E. Townsend, B. D. Watson, P. Shannon, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5688 (1975).
- [94] N. C. Yang, D. M. Shold, B. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6587 (1976).
- [95] S. Nagakura in E. C. Lim: *Excited States*. Vol. 2. Academic Press, New York 1975, S. 321 ff.
- [96] W. Ware, *Pure Appl. Chem.* **41**, 635 (1975).
- [97] J. K. McVey, D. M. Shold, N. C. Yang, *J. Chem. Phys.* **65**, 3375 (1976).
- [98] Th. Förster, *Pure Appl. Chem.* **34**, 225 (1973).
- [99] N. C. Yang, K. Srinivasachar, B. Kim, J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5006 (1975).
- [100] J. Menter, Th. Förster, *Photochem. Photobiol.* **15**, 289 (1972).
- [101] J. Ferguson, M. Puza, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 215 (1978).
- [102] G. Briegleb, J. Trencseni, W. Herre, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 146 (1969).
- [103] A. T. Amos, B. L. Burrows, *Adv. Quant. Chem.* **7**, 313 (1973).
- [104] L. A. Halliday, M. R. Topp, *Chem. Phys. Lett.* **48**, 40 (1977).
- [105] N. C. Yang, C. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2213 (1961).
- [106] E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2672 (1963).
- [107] E. F. Ullman, K. R. Huffman, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1863.
- [108] G. Porter, M. F. Tchir, *Chem. Commun.* **1970**, 1372.
- [109] G. Porter, M. F. Tchir, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3772.
- [110] E. Migirdicyan, A. Despres, V. Lejeune, S. Leach, *J. Photochem.* **3**, 383 (1975).
- [111] D. M. Findlay, M. F. Tchir, *Trans. Faraday Soc.* **1976**, 1096.
- [112] R. D. Small, Jr., J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7713 (1977).
- [113] J. C. Scaiano, *J. Photochem.* **2**, 81 (1973/74).
- [114] P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.* **66**, 1 (1976).
- [115] H. E. Zimmerman, N. E. Buehler, G. E. Keck, M. G. Steinmetz, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7680 (1976).
- [116] N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7388 (1977).
- [117] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3932 (1967).
- [118] S. Murov, G. S. Hammond, *J. Phys. Chem.* **72**, 3797 (1968).
- [119] A. F. Kluge, C. P. Lilly, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4458 (1971).
- [120] J. Saltiel, A. D. Rousseau, A. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 903 (1972).
- [121] N. C. Yang, S. P. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7550, 7551 (1969).
- [122] M. Niemczyk, Ph. D. Dissertation, Columbia University 1972.
- [123] N. J. Turro, W. E. Farneth, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7425 (1976).