

# Elektronenspinpolarisation und zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz: Anwendungen auf die Paradigmen der molekularen und supramolekularen Photochemie

Nicholas J. Turro,\* Mark H. Kleinman und Erdem Karatekin

An den meisten molekularen und supramolekularen photochemischen Reaktionen sind reaktive paramagnetische Intermediate beteiligt, wie molekulare Tripletspezies, Triplet-Radikalpaare und freie Radikale. In vielen Fällen entstehen diese Spezies mit „anomalen“ Spinpopulationen, die weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt sind. Solche paramagnetischen Spezies nennt man spinpolarisiert. Sie lassen sich mit der zeitaufgelösten paramagnetischen Elektro-

nenresonanz (time resolved electron paramagnetic resonance, TREPR) direkt beobachten. Die TREPR-Technik kann so betrieben werden, dass die Spinpolarisation gemessen wird. Zum einen ergibt sich dadurch eine enorme Verstärkung des Signal/Rausch-Verhältnisses, zum anderen werden auch die Mechanismen photochemischer Reaktionen zugänglich. Die TREPR-Spektroskopie bietet eine Möglichkeit, die Reaktion von Radikalen mit Molekülen und die nichtreaktiven Wech-

selwirkungen von Radikalen untereinander in Echtzeit zu verfolgen. Anhand der letztgenannten Wechselwirkungen ist die systematische Untersuchung supramolekularer Wechselwirkungen von Zwillingsradikalpaaren in Micellen möglich.

**Stichwörter:** EPR-Spektroskopie · Paradigma · Photochemie · Radikale · Supramolekulare Chemie

## 1. Paradigmen, Elektronenspinpolarisation, zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz und Photochemie

In dieser Übersicht wird versucht, die Paradigmen mehrerer Gebiete, nämlich der Organischen Photochemie, der zeitaufgelösten Elektronenspinresonanz (auch zeitaufgelöste paramagnetische Elektronenresonanz (TREPR) genannt), der Elektronenspinpolarisation (ESP) und der supramolekularen Chemie, zusammenzuführen. Dabei ist unser Hauptziel, Organikern und Physikoorganikern einen nichtmathematischen Überblick darüber zu geben, wie TREPR und ESP dazu beitragen können, paramagnetische Spezies (Triplettspezies, Radikalpaare und Radikale), die häufig in organischen Photoreaktionen gebildet werden, zu verstehen. Weil unser Ansatz nur ein qualitativer ist, sei der interessierte

Leser auf eine Reihe ausgezeichneter Übersichten über TREPR und ESP verwiesen.<sup>[1-7]</sup>

Wir stellen hier ein allgemeines Arbeits-Paradigma für die organische Photochemie vor, das mit der TREPR-Technik untersucht werden kann und in dem die ESP eine wichtige Rolle spielt: Sie liefert mechanistische, strukturelle und dynamische Informationen über die an photochemischen Reaktionen beteiligten paramagnetischen Intermediate. Nach einem kurzen, qualitativen Überblick über die Konzepte der EPR, der einfachere Aspekte der Übergänge zwischen magnetischen Energieniveaus hervorhebt, wird das Phänomen der ESP und deren Bedeutung für die TREPR-Spektroskopie beschrieben. Anschließend wird eine exemplarische photochemische Reaktion untersucht, die  $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen. Dabei werden zunächst Voraussagen über die zu erwartenden Eigenschaften der TREPR-Spektren, die aus einer Analyse anhand der Diagramme für magnetische Energieniveaus möglich sind, gemacht und danach mit experimentellen TREPR-Spektren verglichen. Es folgen Beispiele für 1) die Entstehung der ESP durch Intersystem-Crossing aus angeregten Singulettzuständen von Carbonylverbindungen, 2) die Entstehung der ESP durch primäre photochemische Reaktionen spinpolarisierter molekularer Tripletspezies, 3) die Übertragung der ESP durch die Reak-

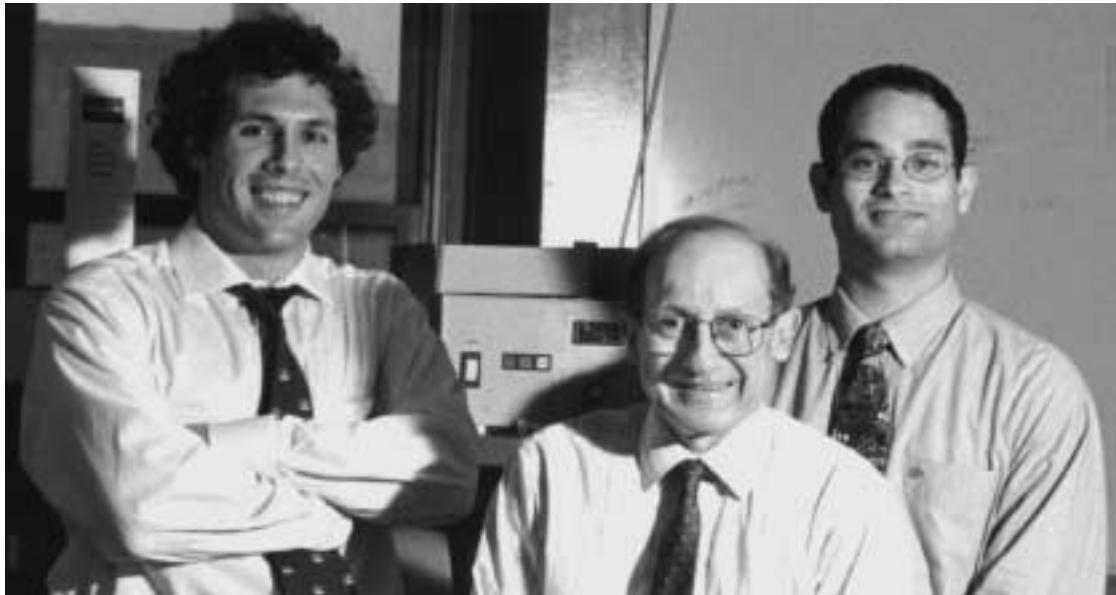
[\*] Prof. Dr. N. J. Turro, M. H. Kleinman, E. Karatekin  
Department of Chemistry  
University of Columbia  
Havemeyer Hall, New York, NY 10027 (USA)  
Fax: (+1) 212-932-1289  
E-mail: turro@chem.columbia.edu

tion polarisierter Radikale mit molekularen Fängern, 4) die Übertragung der ESP durch nichtreaktive Stöße zwischen Radikalen und 5) die Aufspaltung der ESP durch nichtreaktive Stöße zwischen Radikalen. Die Abhandlung schließt mit der Beschreibung, wie mit der TREPR-Technik die supramolekulare Struktur und Dynamik von Radikalpaaren in Micellen untersucht werden kann.

### 1.1. Paradigmatische Wissenschaft und paradigmatische Chemie

Nach Kuhn<sup>[8]</sup> wird gewöhnliche wissenschaftliche Forschung unter der unausgesprochenen Steuerung durch *Paradigmen* betrieben. Der Begriff Paradigma wird oft ohne genauere Definition in verschiedenen Zusammenhängen benutzt: 1) Es gibt *globale Paradigmen*, die sich auf ein

vollständiges System von Ansichten, Werten, Techniken, Methoden etc. beziehen, das von den Praktikern der betreffenden wissenschaftlichen Disziplin anerkannt wird. Das Wesen einer wissenschaftlichen Disziplin wird zu einem großen Teil durch diese globalen Paradigmen bestimmt. Sie gewinnen ihre Autorität gegenüber den Forschern aus der soziologischen und gesellschaftstypischen Struktur einer Wissenschaft. 2) Daneben gibt es alltägliche *Arbeits-Paradigmen*, die auf der Erfahrung mit bestimmten Gebieten des normalen Forschungsalltags beruhen und die zur Untersuchung von Systemen, für die es bereits Präzedenzfälle gibt, meist allgemein anwendbar sind. 3) Schließlich gibt es *exemplarische Paradigmen* oder spezifische konkrete Beispiele, die von der Forschungsgemeinde weithin als herausragende Resultate anerkannt werden und die den Forschern als Modelle für frühere, gegenwärtige und künftige Arbeiten dienen.



E. Karatekin

N. J. Turro

M. H. Kleinman

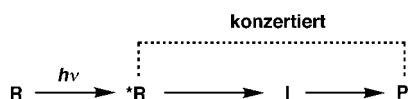
*Nicholas J. Turro wurde 1938 in Middletown (Connecticut, USA) geboren. 1963 promovierte er am California Institute of Technology und 1964 ging er an die Columbia University, an der er zurzeit William Schweizer Professor of Chemistry ist. Seine Forschungsschwerpunkte liegen bei der Anwendung von Photochemie und Spektroskopie zur Aufklärung der Struktur und Dynamik molekularer und supramolekularer Systeme.*

*Mark H. Kleinman wurde 1969 in Montréal (Québec, Kanada) geboren. Es zog ihn nach Westen an die University of Victoria (British Columbia, Kanada); dort arbeitete er bei C. Bohne über die Dynamik von Radikalen in supramolekularen Systemen und promovierte 1988. Zurzeit arbeitet er als Dreyfus Postdoctoral Fellow bei N. J. Turro, G. W. Flynn und P. Schlosser. Seine Hauptforschungsinteressen sind die Photochemie mit Triplettzuständen und die Anwendung spektroskopischer Techniken zur Untersuchung dynamischer Prozesse in biologischen und Umweltsystemen.*

*Erdem Karatekin wurde 1972 in Ankara (Türkei) geboren. Er hielt seinen BSc in chemischer Verfahrenstechnik an der University of Louisville (Kentucky, USA). Kürzlich schloss er seine Doktorarbeit bei N. J. Turro und B. O'Shaughnessy ab, bei der er sich vor allem mit photochemischen Techniken zur Untersuchung der Polymerisation über freie Radikale und der Reaktionskinetik von Polymeren befasste. Derzeit arbeitet er als Postdoc am Institut Curie in Paris bei F. Brochard und J. L. Viovy.*

## 1.2. Das Paradigma der molekularen organischen Photochemie

Die globalen, Arbeits- und exemplarischen Paradigmen der molekularen organischen Photochemie bestimmen die Alltagsaktivitäten der normalen Forschung in diesem Bereich, weil sie Spezies und Übergänge zwischen Spezies, die im Allgemeinen in typischen organischen Photoreaktionen vorkommen, definieren.<sup>[9]</sup> Betrachten wir nun die Entwicklung dieser drei Arten von Paradigmen für organische Photoreaktionen, bei denen ein Reaktant R in ein Produkt P übergeht. Eine sehr kondensierte Darstellung des globalen Paradigmas ist Schema 1. In Worten konstatiert dieses Para-

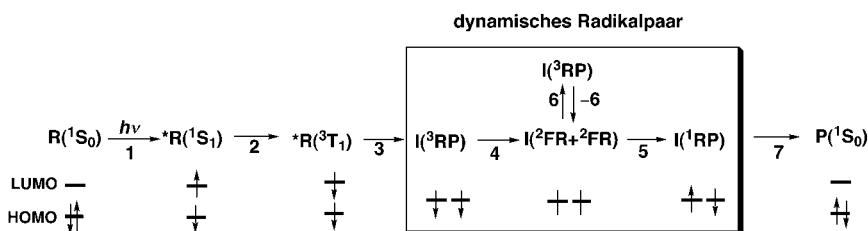


Schema 1. Schematische Darstellung eines globalen Paradigmas der molekularen organischen Photochemie. Konzertierte Reaktionen (gestrichelte Linie) sind bei photochemischen Reaktionen selten.

digma, dass eine organische Photoreaktion allgemein wie folgt abläuft: Die Absorption eines Photons durch R erzeugt einen elektronisch angeregten Zustand  ${}^*\text{R}$ , der primäre, photochemische Umwandlungen zu einem reaktiven Intermediat I durchläuft. An diesem Punkt ist die Photochemie bereits beendet. Das reaktive Intermediat I geht dann durch sekundäre, thermische Prozesse in das isolierte Produkt P über. Einfach ausgedrückt, wird ein Photochemiker die Analyse einer Photoreaktion  $\text{R} + h\nu \rightarrow \text{P}$  damit beginnen, dass er sich die Spezies und Übergänge für die Reaktionspfade aus Abbildung 1 vergegenwärtigt, und sie unter Berücksichtigung allen expliziten und impliziten Wissens, das von der Gemeinschaft der Photochemiker „global“ akzeptiert wird, forsetzen.

### 1.2.1. Ein Arbeits-Paradigma der organischen Photochemie

Das globale Paradigma von Schema 1 kann zu einem allgemeinen Arbeits-Paradigma für die Photoreaktionen einer Familie organischer Moleküle erweitert und ausgearbeitet werden. Für jede Molekülfamilie befasst sich das Arbeits-Paradigma gewöhnlich mit den Orbital- und Spinbeschreibungen (Konfigurationen) der in Schema 1 dargestellten Spezies R,  ${}^*\text{R}$ , I und P. Für den Anfang genügt es normalerweise,  ${}^*\text{R}$  und I durch die Orbitalnatur und Spinorientierung der Elektronen im einfach besetzten Orbital (SOMO) sowie im höchsten besetzten (HOMO) und niedrigsten unbesetzten Grundzustandsorbital (LUMO) zu charakterisieren. Das ist in Schema 2 gezeigt, das ein Arbeits-Paradigma für die molekulare Photochemie von Ketonen AC(O)B, der Molekülfamilie, die uns hier am meisten interessiert, darstellt. Das Arbeits-Paradigma erweitert die Strukturen des verallgemeinerten Konzepts der angeregten Zustände und reaktiven Intermediate um die Orbital- und Spinstrukturen von  ${}^*\text{R}$  und I. Zusätzlich sind einige Details



Schema 2. Ein Arbeits-Paradigma der Photochemie organischer Moleküle, speziell der Photochemie von Ketonen. Die Pfeile symbolisieren Elektronenspins. Bei den Elektronenspins für  $\text{I}({}^2\text{FR})$  stehen die Linien für orientierte Spins, die nicht miteinander wechselwirken. Die Beschreibung der mechanistischen Schritte ist im Text zu finden.

des dynamischen Verhaltens von Intermediaten, die sich als gemeinhin wichtig herausgestellt haben, berücksichtigt, wie etwa das dynamische Verhalten von Radikalpaaren und freien Radikalen (Kasten in Schema 2). Vieles von dem, was im Folgenden über Radikalpaare gesagt werden wird, gilt auch für Diradikale<sup>[2, 10, 11]</sup>, die jedoch nicht Thema dieser Übersicht sind.

Die hochgestellten Zahlen 1, 2 und 3 in Schema 2 bezeichnen die Spinnmultiplizitäten der Spezies. Diese Terme und die Spineigenschaften werden in Abschnitt 1.3.3 näher erklärt werden. Reaktanten wie Produkte liegen als Grundzustands-Singulettspiezies vor,  $\text{R}(^1\text{S}_0)$  und  $\text{P}(^1\text{S}_0)$ , verfügen also über zwei Elektronen im HOMO (und in allen Orbitalen niedriger Energie) und keinen Elektronen im LUMO.  ${}^*\text{R}$  kann entweder eine Singulett-  ${}^*\text{R}(^1\text{S}_1)$  oder eine Triplettspiezies  ${}^*\text{R}(^3\text{T}_1)$  sein, in jedem Fall aber befindet sich ein Elektron im ursprünglichen HOMO und eines im ursprünglichen LUMO. Analog kann I entweder eine Singulett-  $\text{I}(^1\text{RP})$  oder eine Triplettspiezies  $\text{I}(^3\text{RP})$  sein, doch befindet sich hier ein Elektron in unterschiedlichen SOMOs. Abhängig von der Ketonstruktur kann jeder dieser Spezies eine elektronische Orbitalkonfiguration (z. B.  $n, \pi^*, \pi, \pi^*$ ) zugeordnet werden. In der Photochemie von Ketonen repräsentiert das Intermediat I tatsächlich eine ganze Gruppe von miteinander in Beziehung stehenden Spezies, die als dynamische Radikalpaare (RPs) und freie Radikale (FRs) bezeichnet werden können (Kasten in Schema 2). Das Konzept des dynamischen Radikalpaares ist für das Verständnis molekulärer und supramolekulärer Photochemie essentiell und wird an mehreren Stellen dieser Übersicht diskutiert werden.

Auf der Grundlage seines großen Erfahrungsschatzes wird ein Photochemiker wahrscheinlich Schema 2 als ein Start-Arbeits-Paradigma zur Untersuchung und Analyse der Photochemie von Ketonen akzeptieren. Die Photoreaktion eines Ketons durchläuft danach folgende Umwandlungen: Die Absorption eines Photons durch  $\text{R}(^1\text{S}_0)$  erzeugt einen elektronisch angeregten Singulettzustand  ${}^*\text{R}(^1\text{S}_1)$  (Schritt 1). Dieser geht durch Intersystem-Crossing (ISC) schnell in einen elektronisch angeregten Triplettzustand  ${}^*\text{R}(^3\text{T}_1)$  über (Schritt 2). Dabei wird offensichtlich Spin „erzeugt“, weil  ${}^*\text{R}(^1\text{S}_1)$  einen Gesamtspin von null,  ${}^*\text{R}(^3\text{T}_1)$  dagegen einen von eins hat.  ${}^*\text{R}(^3\text{T}_1)$  ist meist die elektronisch angeregte Spezies, die für die Photochemie von Ketonen verantwortlich ist, d. h.,  ${}^*\text{R}(^3\text{T}_1)$  durchläuft die primäre, photochemische Reaktion (Schritt 3).

Implizit enthält das globale Paradigma der Photochemie die Annahme, dass alle primären photochemischen Prozesse

Elementarschritte sind und dass alle Elementarschritte den Spinerhaltungsregeln gehorchen. (Der Gesamtspin bleibt in einer Elementarreaktion erhalten.) Die primäre Photoreaktion von  ${}^*R({}^1T_1)$  (Schritt 3) muss somit ein Triplett-Radikalpaar  $I({}^3RP)$  erzeugen. Das dynamische Radikalpaar muß sich konform zu den Spinerhaltungsregeln verhalten, d. h.,  $I({}^3RP)$  kann keine elementaren Radikal-Radikal-Reaktionen eingehen, die Singulettmoleküle wie  $P({}^1S_0)$  bilden, weil solch ein Elementarschritt die Spinerhaltungsregeln verletzen würde. Deshalb trennt sich das Radikalpaar und bildet zwei freie Radikale  $I({}^2FR+{}^2FR)$  (Schritt 4). In der Spinterminologie wird jedes freie Radikal als Dublett bezeichnet und mit der hochgestellten Zahl 2 versehen. Die  ${}^2FR$ s können sich durch Diffusion voneinander entfernen (siehe Abschnitt 3.1.1) und werden als Teil des dynamischen Radikalpaarsystems, das in Schema 2 angedeutet ist, betrachtet. Ohne Abfangreagentien (die hier der Einfachheit halber noch weggelassen sind) werden sich zwei  ${}^2FR$ s in Lösung nach einer gewissen Diffusionszeit schließlich wieder treffen und nach dem Zufallsprinzip Singulett-  $I({}^1RP)$  (Schritt 5) oder Triplett-Radikalpaare  $I({}^3RP)$  (Schritt 6) liefern, und zwar nach der Spinstatistik im Verhältnis 1:3. Nach dem Arbeits-Paradigma können die isolierten Produkte  $P$  nur durch Radikal-Radikal-Reaktionen der Singulett-Radikalpaare  $I({}^1RP)$  gebildet werden (Schritt 7). Die ebenfalls entstandenen Triplett-Radikalpaare  $I({}^3RP)$  trennen sich wieder zu  $I({}^2FR+{}^2FR)$  (Schritt – 6) und durchlaufen entweder weiter die Schritte 6 und – 6 oder die Schritte 5 und 7, bis schließlich alle Radikale verbraucht sind. Die Radikal-Radikal-Reaktionen der RPs werden gewöhnlich Kombinationsreaktionen genannt, ein Begriff, der Reaktionen bezeichnet, in denen das RP tatsächlich kombiniert und unter Bindungsbildung ein Molekül oder unter „Disproportionierung“ zwei Moleküle bildet.

In den meisten echten photochemischen Reaktionen hat jede Spezies auf dem Reaktionspfad von  $R$  zu  $P({}^1S_0)$  noch weitere Optionen, die in Schema 2 nicht dargestellt sind. Die chemische und die Quantenausbeute an  $P({}^1S_0)$  hängt davon ab, wie die Konkurrenz zwischen diesen Optionen und dem Reaktionspfad von  $R$  zu  $P({}^1S_0)$  verläuft. Da diese Optionen den Photochemikern über das globale Paradigma wohlbekannt sind, werden sie nicht explizit in das Arbeits-Paradigma einbezogen. Zusätzlich zu den dargestellten Radikal-Radikal-Reaktionen kann beispielsweise  ${}^*R({}^3T_1)$  in Schritt 3 auch andere primäre photochemische Prozesse durchlaufen, die schließlich zu anderen Produkten  $P_i({}^1S_0)$  führen. Ebenso kann eines der in Schritt 4 erzeugten primären  ${}^2FR$  Radikal-Radikal-Transformationen (unimolekularen Umlagerungen oder Fragmentierungen) unterliegen oder mit Abfangreagentien zu sekundären freien Radikalen reagieren, die in anderen Radikal-Radikal-Reaktionen andere Produkte  $P_i({}^1S_0)$  liefern können. Für die molekulare Photochemie von Ketonen in nichtviskosen, homogenen Lösungen, in denen die Trennung der Triplett-Radikalpaare in  ${}^2FR$  sehr effizient ist, funktioniert das Arbeits-Paradigma von Schema 2 (und die impliziten Optionen, die aus dem globalen Paradigma folgen) jedenfalls hervorragend. In Abschnitt 3.1 werden wir sehen, dass das Arbeits-Paradigma von Schema 2 auch einfach an supramolekulare Systeme angepasst werden kann.

### 1.2.2. Elektronenspinpolarisation und TREPR

Diese Übersicht befasst sich mit dem Phänomen der Elektronenspinpolarisation (ESP) und der TREPR-Technik, die enorm von der ESP profitiert. Die Verbindung von ESP und TREPR erlaubt es, alle paramagnetischen Spezies, die in Schema 2 aufgelistet sind ( ${}^3T_1$ ,  ${}^3RP$ ,  ${}^2FR$ ), direkt oder indirekt zu beobachten und die Übergänge, die zu diesen Spezies hin- oder von ihnen wegführen (z. B.  ${}^1S_1 \rightarrow {}^3T_1$ ,  ${}^3T_1 \rightarrow {}^2FR+{}^2FR$ , Transformationen des dynamischen Radikalpaars,  ${}^2FR \rightarrow {}^2FR'$ ), aufzuklären. Darüber hinaus können ESP und TREPR einen Einblick in „unsichtbare“ intermolekulare (supramolekulare) Wechselwirkungen ermöglichen. Ein Beispiel dafür sind nichtreaktive intermolekulare Stöße zwischen paramagnetischen Spezies, die im Arbeits-Paradigma enthalten sind (z. B.  ${}^2FR+{}^2FR \rightarrow {}^3RP$ ). Die TREPR-Technik ist außerdem bemerkenswert, weil sie nicht nur die Bestätigung dafür liefert, dass die Elementarschritte durchlaufen worden sind, sondern auch einige sehr subtile und etwas esoterische Eigenschaften dieser Übergänge erhellt. Beispielsweise kann die Spinunterniveau-Selektivität jedes reaktiven und nichtreaktiven Übergangs untersucht werden. Schließlich werden wir sehen, dass die ESP bei allen Elementarschritten aus Schema 2 vorkommt, an denen paramagnetische Spezies beteiligt sind, dass sie das Signal/Rausch-Verhältnis der TREPR-Methode vergrößert und dass sie eine berührungs- freie Markierung paramagnetischer Spezies darstellt.

Weil mit der TREPR-Technik photochemische Reaktionen in einem magnetischen Feld untersucht werden, soll es nun darum gehen, wie wir die molekularen photochemischen Paradigmen wegen des angelegten Magnetfelds modifizieren müssen. Dabei werden wir auch ein Paradigma für die Entstehung, Aufspaltung und Übertragung der ESP entwickeln.

### 1.3. Elektronen im starken magnetischen Feld – die EPR-Spektroskopie

Die Untersuchung photochemischer Reaktionen mit Hilfe der EPR-Spektroskopie geschieht in einem magnetischen Feld. Der Photochemiker muß daher das Arbeits-Paradigma so modifizieren, dass die Einflüsse eines Magnetfelds auf die Spezies und Übergänge aus Schema 2 berücksichtigt werden. Zu erwarten ist, dass alle paramagnetischen Spezies ( ${}^3T_1$ ,  ${}^3RP$  und  ${}^2FR$ ) und alle Übergänge, an denen diese Spezies beteiligt sind, durch ein starkes Magnetfeld beeinflusst werden. Dagegen werden die diamagnetischen Singulettspiezies  ${}^1R({}^1S_0)$ ,  ${}^1{}^*R({}^1S_1)$ ,  $I({}^1RP)$  und  ${}^1P({}^1S_0)$  vermutlich durch das Magnetfeld nicht beeinflusst.

Im Folgenden beschreiben wir qualitativ und elementar das Verhalten der paramagnetischen Spezies und die Beeinflussung ihrer Übergänge durch ein starkes Magnetfeld. Dadurch soll der Leser ein Gefühl dafür bekommen, wie gut die TREPR-Technik geeignet ist, um die Strukturen und die Übergänge der Spezies des Photochemie-Arbeits-Paradigmas aufzuklären. An dieser Stelle möchten wir uns bei den Fachleuten entschuldigen, denen unsere Vereinfachungen zu weit gehen. Durch die Vereinfachung sollen die wesentlichen

qualitativen Eigenschaften sehr komplexer Phänomene herausgearbeitet und verfolgt werden, sodass Regeln an einem vereinfachten Modell sichtbar gemacht werden können. Wir wenden uns vor allem an Organiker, der wenig oder keine detaillierte Erfahrung mit der EPR hat. Auf detailliertere und weiterführende Diskussionen in der Literatur wird stets hingewiesen.

### 1.3.1. Der einfachste Fall: die EPR des freien Elektrons

In der EPR-Spektroskopie werden in einem Magnetfeld Übergänge zwischen magnetischen Unterniveaus beobachtet. Zum qualitativen Verständnis der EPR müssen wir daher verstehen, wie die Unterniveaus der paramagnetischen Spezies aus Schema 2 durch ein starkes äußeres Magnetfeld beeinflusst werden. Wir betrachten hier nur drei einfache Fälle: 1) ein einzelnes Elektron, 2) ein einzelnes Elektron, das mit einem Kern mit Spin  $\frac{1}{2}$  wechselwirkt, und 3) zwei wechselwirkende Elektronen. Diese Fälle ergeben eine Basis für das Verständnis der EPR, TREPR und ESP aller paramagnetischen Spezies aus Schema 2.

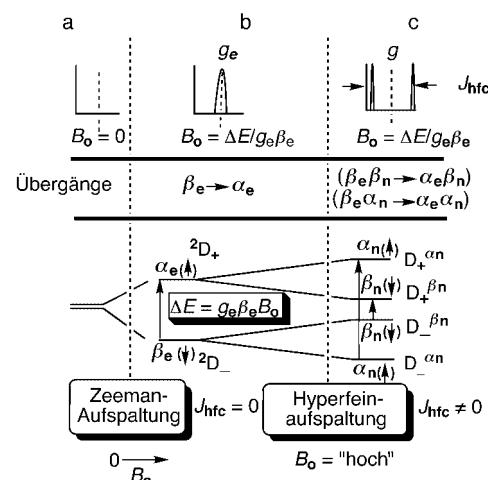
Zunächst sei der Einfluss eines äußeren Magnetfelds  $B_0$  auf ein isoliertes, „freies“ Elektron, das nicht mit anderen Elektronen- oder Kernspins wechselwirkt, betrachtet.<sup>[12, 13]</sup> Der Spin  $S$  eines Elektrons ist mit einem magnetischen Moment  $\mu$  verknüpft, und beides sind Vektorgrößen. In einem Magnetfeld verlangt die Quantenmechanik, dass der Elektronenspin bestimmte Orientierungen relativ zur Richtung des äußeren Magnetfelds annimmt. Der Abstand zwischen den magnetischen Energieniveaus dieses Elektrons hängt linear von der Stärke des äußeren magnetischen Felds ab (Schema 3). Die magnetische Wechselwirkung, die diesen Energieunterschied erzeugt, wird Zeeman-Effekt genannt und durch Gleichung (1) beschrieben. Darin ist  $\beta_e$  das

$$\Delta E_{\text{Zeeman}} = g_e \beta_e B_0 \quad (1)$$

Bohrsche Magneton ( $\beta_e = 9.27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ) und  $g_e$  der  $g$ -Faktor des freien Elektrons, eine dimensionslose Zahl mit dem Wert 2.0023. Damit ist die Energielücke zwischen zwei magnetischen Niveaus nicht nur proportional zur Größe  $B_0$  des angelegten Felds sondern auch zum  $g$ -Faktor, der der chemischen Verschiebung der NMR-Spektroskopie entspricht, während der Unterschied im Spindrehimpuls zwischen zwei benachbarten magnetischen Unterniveaus immer genau einer Spindrehimpulseinheit entspricht.

Wenn der Drehimpuls eines Elektrons parallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet ist (der Vektor des magnetischen Moments zeigt in dieselbe Richtung wie das Feld), ist seine magnetische Energie höher als bei antiparalleler Ausrichtung. Die energiereichere Spinorientierung wird „up“-Spin ( $\uparrow$ ) oder  $\alpha$ -Spin genannt und im Folgenden mit  $\alpha(\uparrow)$  bezeichnet, die energieärmere entsprechend „down“-Spin ( $\downarrow$ ) oder  $\beta$ -Spin ( $\beta(\downarrow)$ ). Das Magnetfeld hebt also die Energie-Entartung der beiden Orientierungen auf: Mit wachsender Magnetfeldstärke wird das  $\beta(\downarrow)$ -Niveau immer stärker abgesenkt und das  $\alpha(\uparrow)$ -Niveau immer weiter angehoben [Gl. (1)].

In der Praxis ist ein in einem Orbital ungepaart vorliegendes Elektron, z. B. ein ungepaartes Elektron in einem kohlen-



Schema 3. Energieniveaudiagramme zur Entstehung der EPR-Spektren eines einzelnen Elektrons und eines Elektrons, das an einen Kern mit Spin  $\frac{1}{2}$  gekoppelt ist. Oben: Beobachtete EPR-Spektren als Folge elektronischer Übergänge; unten: Energieniveaudiagramme mit den Übergängen ohne Magnetfeld (Fall a,  $B_0 = 0$ ), bei niedrigem Feld (Fall b, Zeeman-Aufspaltung) und bei hohem Feld (Fall c). Der Übersichtlichkeit halber ist die Aufspaltung der Energieniveaus durch die Hyperfeinkopplung im Fall c vergrößert dargestellt. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

stoffzentrierten freien Radikal, an einen oder mehrere Kerne gebunden. Das hat zwei Effekte: 1) Der  $g$ -Faktor des Radikals, der die Stärke des Zeeman-Effekts und damit die Größe der Energielücke gemäß Gleichung 1 bestimmt, unterscheidet sich von dem des freien Elektrons,  $g_e$ ; 2) das ungepaarte Elektron wird mit den magnetischen Momenten der benachbarten Kerne im Radikal wechselwirken („kopeln“). Das ist die „Hyperfeinkopplung“ (hfc) zwischen Elektronen- und Kernspins (analog zur Spin-Spin-Kopplung von Kernspins). Typischerweise liegen die  $g$ -Faktoren organischer Radikale im Bereich zwischen 2.010 und 1.990 (2.0023 für das freie Elektron). Obwohl dies nur ein kleiner Wertebereich ist, können die  $g$ -Faktoren (wie die chemischen Verschiebungen in der NMR-Spektroskopie) genau genug gemessen werden, um wertvolle Informationen über die Struktur eines Radikals zu liefern.<sup>[14]</sup>

Konventionelle kommerzielle EPR-Spektrometer arbeiten bei einer festen Frequenz, meist zwischen 9 und 10 GHz, sodass die EPR-Übergänge eines freien Elektrons gemäß Gleichung (1) bei Magnetfeldern mit einer Stärke von etwa 3500 Gauss (3500 G oder 0.35 T) erfolgen. Das EPR-Spektrum eines freien Elektrons besteht aus einer einzelnen „Linie“ (Schema 3b), die aus der Absorption eines Photons resultiert, dessen Frequenz der Energie  $g_e \beta_e B_0$  entspricht [Gl. (1)]. Das Photon induziert Elektronenspinübergänge von der stärker besetzten  $\beta(\downarrow)$ -Orientierung zur weniger besetzten  $\alpha(\uparrow)$ -Orientierung [und von der weniger besetzten  $\alpha(\uparrow)$ - zur stärker besetzten  $\beta(\downarrow)$ -Orientierung]. Dieser Orientierungswechsel entspricht der Änderung des Spins um eine Einheit des Spindrehimpulses ( $-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ ) und damit um genau den Spindrehimpuls eines Photons. Diese Erhaltung des Spindrehimpulses bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung ist die Grundlage der Auswahlregeln erster Ordnung für EPR-Übergänge. Der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Übergang ist daher in erster Näherung in der EPR-Spektroskopie „erlaubt“, ebenso

der umgekehrte Übergang  $\alpha \rightarrow \beta$ . Die Auswahlregel erster Ordnung ist also sehr einfach: Ein EPR-Strahlungsübergang (Absorption oder Emission) ist erlaubt, wenn die Orientierung des Elektrons gemäß  $\beta \rightarrow \alpha$  oder  $\alpha \rightarrow \beta$  umklappt. In Abschnitt 1.4 werden wir zeigen, dass die Intensität der Absorption vom Besetzungsunterschied zwischen  $\beta$ - und  $\alpha$ -Orientierung abhängt.

### 1.3.2. EPR-Spektrum eines Elektrons, das an einen Kern mit Spin $1/2$ gekoppelt ist

Schema 3c zeigt, wie die Energieniveaus eines freien Elektrons im Magnetfeld durch einen benachbarten Kern mit Spin  $1/2$  (z.B. ein Proton oder ein  $^{13}\text{C}$ -Kern) verändert werden. Das EPR-Spektrum des Wasserstoffatoms, des einfachsten freien Radikals (ein Elektron und ein Proton), liefert ein Modell für die Hyperfeinkopplung eines ungepaarten Elektrons mit einem Spin- $1/2$ -Kern. Die Kernspinzustände ( $\alpha_n$  und  $\beta_n$ ) sind an den Energieniveaus angegeben. (Die Energieniveaus sind nicht maßstabsgerecht dargestellt, und die tatsächliche Reihenfolge der Energieniveaus hängt von mehreren Faktoren ab, darunter dem Vorzeichen der Hyperfeinkopplungskonstanten.) Wie beim freien Elektron sind nur die EPR-Absorptionsübergänge  $\beta_e \rightarrow \alpha_e$  erlaubt (Pfeil in Schema 3b). Darüber hinaus gilt nun eine zweite Auswahlregel: Der Kernspin kann seine Orientierung während eines elektronischen Spinübergangs nicht von  $\alpha$  nach  $\beta$  oder von  $\beta$  nach  $\alpha$  verändern. Man kann diese Regel als das Spinanalogon des Franck-Condon-Prinzips für elektronische Übergänge betrachten; sie besagt, dass das Umlappen des Elektronenspins wesentlich schneller erfolgt als das Umlappen eines Kernspins. Die Kernspinorientierung unmittelbar vor und nach dem Umlappen des Elektronenspins ist daher gleich.

Nach diesen Spinauswahlregeln sind nur zwei EPR-Übergänge für  $\beta_e$  erlaubt (Pfeile in Schema 3c):  $\beta_e \beta_n \rightarrow \alpha_e \beta_n$  und  $\beta_e \alpha_n \rightarrow \alpha_e \alpha_n$ . Aus dem Schema wird klar, dass die Energien und damit die Übergangsfrequenzen deutlich unterschiedlich sind, was zwei Linien im EPR-Spektrum zur Folge hat. Nach dem Paradigma der Hyperfeinkopplung sind die zwei Linien gleich weit von der Position entfernt, die durch den  $g$ -Faktor des Radikals festgelegt wird. Der Linienabstand ist die Hyperfeinkopplungskonstante  $J_{\text{hfc}}$ . Gewöhnlich wird die hfc-Konstante mit „ $a$ “ bezeichnet, weil aber sicherlich die meisten Leser mit der NMR-Spektroskopie besser vertraut sind, verwenden wir hier die „NMR-Nomenklatur“ und schreiben  $J$ . Die Kopplung an mehr als einen Spin erhöht die Zahl der Energieniveaus, und das Mischen der Zustände verlangt Betrachtungen höherer Ordnung; Schema 3 erfasst aber die wesentlichen qualitativen Informationen, die für diese Übersicht wichtigen EPR-Effekte erklären.

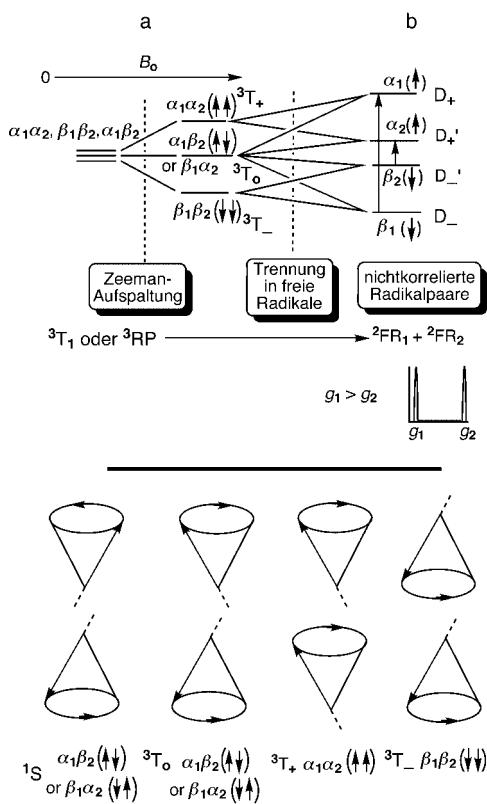
Es sei darauf hingewiesen, dass bei fester Frequenz das Feld, bei dem ein EPR-Übergang auftritt, um so niedriger ist, je höher die Energie des Übergangs ist. Der Übergang unter Beteiligung des  $\alpha$ -Kerns erfolgt daher bei niedrigerem Feld als der unter Beteiligung des  $\beta$ -Kerns (Schema 3). Aus Gleichung (1) ergibt sich, dass das Zentralfeld eines Hyperfeinkopplungsmusters um so niedriger liegt, je größer der  $g$ -Faktor ist.

### 1.3.3. Paramagnetische Spezies im Magnetfeld – Singulett- ( $^1\text{S}$ ), Dublett- ( $^2\text{D}$ ) und Triplettzustände ( $^3\text{T}$ )

Wir sind jetzt in der Lage, die Gesamtspin-Bezeichnungen der Spezies aus Schema 2 zu diskutieren und zu zeigen, wie diese Bezeichnungen in Diagrammen magnetischer Energieniveaus eingesetzt werden können. Die Spezies mit der hochgestellten Zahl 1 haben bei jeder Orientierung im Magnetfeld den Gesamtspin null. Sie werden Singuletspezies genannt (z. B.  $\text{R}(^1\text{S}_0)$ ,  $\text{R}(^1\text{S}_1)$ ,  $(^1\text{RP})$  und  $\text{P}(^1\text{S}_0)$ ). Bei  $^*R$  und  $I$  ergeben sich Singuletzustände, wenn von zwei in ihren Orbitalen ungepaarten Elektronen eines die  $\alpha$ - und eines die  $\beta$ -Orientierung hat und die beiden Elektronen wechselwirken. Singuletspezies sind diamagnetisch (nichtmagnetisch), und ihre Energien werden durch ein angelegtes Magnetfeld nicht beeinflusst. Das bedeutet, dass das Energieniveau eines Singuletzustands auch im Magnetfeld ein einzelnes Niveau bleibt und dass es keinen Zeeman-Effekt mit einer Aufspaltung in magnetische Zustände gibt.

Die freien Radikale aus Schema 2 werden mit der hochgestellten Zahl 2 beschrieben, haben einen Gesamtspin von  $1/2$  und werden als Dublette-Spezies ( $^2\text{D}$ ) bezeichnet [ $^2\text{FR}(^2\text{D})$ ]. Dublettes sind paramagnetisch, und ihre Energien werden – wie in den Abschnitten 1.3.1 und 1.3.2 beschrieben – durch ein äußeres Magnetfeld beeinflusst; dabei resultieren die beiden Zustände  $^2\text{D}_+(\alpha) \uparrow$  und  $^2\text{D}_-(\beta) \downarrow$ . Die Indices + und – leiten sich daraus ab, dass der Spindrehimpuls auf der Magnetfeldachse für den  $\alpha(\uparrow)$ -Zustand  $+1/2$  und für den  $\beta(\downarrow)$ -Zustand  $-1/2$  beträgt.

Wir wollen nun das Energiediagramm ableiten, das sich ergibt, wenn zwei in ihren Orbitalen ungepaarte Elektronen (oder allgemeiner, zwei Spin- $1/2$ -Teilchen) wechselwirken und den Gesamtspin 1 ergeben. In einem Spin-1-Zustand gibt es drei mögliche Orientierungen des Spins in einem starken Magnetfeld. Diese drei Zustände werden mit  $^3\text{T}_+$ ,  $^3\text{T}_0$  und  $^3\text{T}_-$  abgekürzt. Ohne äußeres Magnetfeld haben die drei Zustände dieselbe Energie (abgesehen von einer kleinen „Nullfeld-Energie“, die aus der Kopplung zwischen den Elektronen-SPins herrührt). Wenn das Feld angelegt wird, spaltet der Zeeman-Effekt die Energie der Zustände gemäß der Orientierung des Gesamtspins relativ zum angelegten Feld auf. Die Indices +, 0 und – symbolisieren die Größe des Spindrehimpulses auf der Achse des Magnetfelds (+1, 0, -1). Die Energie des  $^3\text{T}_+$ -Zustands mit zwei  $\alpha(\uparrow)$ -SPins wird mit zunehmender Feldstärke angehoben und die des  $^3\text{T}_-$ -Zustands mit zwei  $\beta(\downarrow)$ -SPins abgesenkt. Die Energieaufspaltung wird durch einen Ausdruck analog zu Gleichung (1) gegeben, allerdings ist der  $g$ -Faktor der des Triplettzustands, und der Gesamtspin muss berücksichtigt werden. Schema 4 zeigt schematisch die magnetischen Energieniveaus für die Umwandlung  $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{RP} \rightarrow ^2\text{FR}_1 + ^2\text{FR}_2$ . Die Energiediagramme von  $^3\text{T}_1$  und  $^3\text{RP}$  sollten ähnlich sein, weil in beiden spinkorrelierte Elektronenpaare vorliegen. In homogenen, nichtviskosen Lösungen ist die Lebensdauer von  $^3\text{RP}$  im Allgemeinen so gering, dass diese Spezies nicht als Intermediat nachweisbar ist. Wir werden aber sehen, dass die Lebensdauer von  $^3\text{RP}$  in supramolekularen Systemen erheblich verlängert werden kann, sodass derartige spinkorrelierte Radikalpaare mit der TREPR-Technik direkt beobachtet



Schema 4. Oben: Spinkorrelationsdiagramm für einen Triplettzustand, der einen primären photochemischen Prozess unter Bildung eines Paares freier Radikale durchläuft. a) Energiediagramm der Tripletspezies ( $^3T$  oder  $^3RP$ ), b) Energiediagramm für zwei freie Radikale  $^2FR_1$  und  $^2FR_2$ . Es wird angenommen, dass der  $g$ -Faktor von  $^2FR_1$  größer ist als der von  $^2FR_2$ . Die Energien sind nicht maßstäblich dargestellt. Unten: Spinvektoren für den Singulett- und die drei Triplettzustände. Für Einzelheiten siehe Text.

werden können. Wir werden das Korrelationsdiagramm in Schema 4 verwenden, wenn wir in Abschnitt 2.3.2 den Triplett-Mechanismus der ESP-Entstehung bei der  $\alpha$ -Spaltung von Ketonen diskutieren.

Sowohl ein Singulettzustand  $^1S$  als auch ein  $^3T_0$ -Zustand sind durch ein Elektron mit  $\alpha(\uparrow)$ -Spin und eines mit  $\beta(\downarrow)$ -Spin charakterisiert. Wie Schema 4 zeigt, beruht der Unterschied zwischen diesem Triplett- und einem Singulettzustand auf der relativen Phase der Spinvektoren. Im  $^1S$ -Zustand sind die Spinvektoren so angeordnet, dass sich die Einzeldrehimpulse vollständig auslöschen und insgesamt einen Spin null ergeben (antiparallele Ausrichtung relativ zum Feld,  $180^\circ$  außer Phase). Die Spinvektoren im  $^3T_0$ -Zustand sind dagegen so orientiert, dass sich der Gesamtdrehimpuls eins ergibt (antiparallel zum Feld, in Phase).  $^3T_0$  weist einen  $\alpha(\uparrow)$ -Spin und einen  $\beta(\downarrow)$ -Spin auf und ändert seine Energie beim Anlegen eines Magnetfelds nicht, weil es kein magnetisches Moment in Richtung des Felds hat (die Richtung des Gesamtspins ist senkrecht zur Achse des Magnetfelds). Eine einfache Darstellung der Spinorientierung der drei Triplett-Unterniveaus ist  $^3T_+[\alpha, \alpha(\uparrow \uparrow)]$ ,  $^3T_0[\text{entweder } \alpha\beta(\uparrow \downarrow) \text{ oder } \beta\alpha(\downarrow \uparrow)]$  und  $^3T_-[\beta\beta(\downarrow \downarrow)]$ . Diese Bezeichnungsweise ist zwar für die  $^3T_+$ - und  $^3T_-$ -Zustände angemessen, aber der  $^3T_0$ -Zustand wird nicht richtig dargestellt, weil die Phase der Spins nicht ausreichend definiert ist. So werden in dieser Darstellung der Singulettzustand und der  $^3T_0$ -Zustand nicht unterschie-

den. Damit werden wir uns in Abschnitt 2.2.1 bei der Behandlung der Spinkorrelation und der Singulett-Triplett-Interkonversion befassen.

Die Vektordarstellung in Schema 4 unten ist eine praktische Kurzschreibweise für das Spinkorrelationsdiagramm und hilft dabei, die Prozesse  $^3T_1 \rightarrow ^3RP \rightarrow ^2FR_1 + ^2FR_2$ , die im photochemischen Paradigma von Schema 2 eine zentrale Rolle spielen, zu verbinden. In dieser Darstellung wird der Singulettzustand, der mit dem  $^2FR$ -Zustand korreliert, als  $^1S$ [entweder  $\alpha\beta(\uparrow \downarrow)$  oder  $\beta\alpha(\downarrow \uparrow)$ ] wiedergegeben. Wie bei  $^3T_0$  bereits erwähnt, muss diese Darstellung modifiziert werden, weil sonst  $S$  und  $T_0$  ununterscheidbar sind. Ähnlich wie bei  $^3T_0$  wird die Energie von  $^1S$  nicht durch Anlegen eines Magnetfelds beeinflusst, weil dieser kein magnetisches Moment in irgendeiner Richtung hat. Die Energielücke, die dennoch zwischen  $^3T_0$  und  $^1S$  besteht, hängt vom Abstand zwischen den Elektronen mit ungepaarten Spins ab. In einer molekularen Tripletspezies werden die Elektronen durch den Molekül-„rahmen“ nahe beieinander gehalten. Diese Nähe führt zu einem hohen  $J$ -Wert, der Elektronen-Austauschwechselwirkung, die die Basis für den Singulett-Triplett-Energieunterschied ist. Wenn das System den Prozess  $^3T_1 \rightarrow ^3RP \rightarrow ^2FR_1 + ^2FR_2$  durchläuft, entfernen sich die Elektronen und ihre Spins immer mehr voneinander, und die Energielücke zwischen  $^3T_0$  und  $^1S$  nähert sich dem Wert null. Wenn das System ein Paar freier Radikale bildet ( $^2FR_1 + ^2FR_2$ ), ist  $J$  gleich null, und das System hat die korrelierten magnetischen Eigenschaften eines Spin-1-Systems (eines Triplets  $^3T_1$ ) verloren und die von zwei unkorrelierten Spin- $\frac{1}{2}$ -Systemen ( $^2D_1, ^2D_1$ , zwei Doublets) angenommen.

Das EPR-Spektrum einer Doubletspezies wurde bereits auf einfacherem Niveau diskutiert (siehe Schema 3b). Das EPR-Spektrum einer molekularen Tripletspezies ist sehr kompliziert, weil die beiden Spins im Molekül „eingesperrt“ sind und stark wechselwirken und weil die Energielücke zwischen den Triplett-Unterniveaus von der Orientierung der Triplettmoleküle im Magnetfeld abhängt. Wir werden die Diskussion der EPR von  $^3T_1$ - und  $^3RP$ -Spezies verschieben, bis wir in Abschnitt 2.3 tatsächliche Beispiele kennenlernen werden. Auf jeden Fall reduziert die Bildung von  $^3RP$  aus  $^3T_1$  die Spin-Spin-Wechselwirkungen erheblich, und unter gewissen Umständen kann das EPR-Spektrum mit Hilfe zweier wechselwirkender Doublets interpretiert werden, wie in Abschnitt 3.3 diskutiert werden wird.

#### 1.4. Elektronenspinpolarisation (ESP)

Ein wichtiges Merkmal der TREPR-Spektren ist, dass die Signale in ihnen oft bei denselben Frequenzen wie in konventionellen Gleichgewichts-EPR-Spektren erscheinen, aber „anomale“ Intensitäten aufweisen, indem sie in „verstärkter Absorption“ (A) oder sogar in „Emission“ (E) auftreten. Die unveränderten Frequenzen bedeuten, dass sich die an den Übergängen beteiligten Energieniveaus nicht verändert haben. Woher kommen dann aber die anomalen Intensitäten? Es bleiben als Erklärung nur Anomalien in der Besetzung der Niveaus, d.h. Abweichungen der Population der Elektronenspin-Zeeman-Niveaus von der Boltzmann-Besetzung (ther-

mische oder Gleichgewichtsbesetzung). Wir befassen uns nun damit, wie das während einer photochemischen Reaktion geschehen kann.

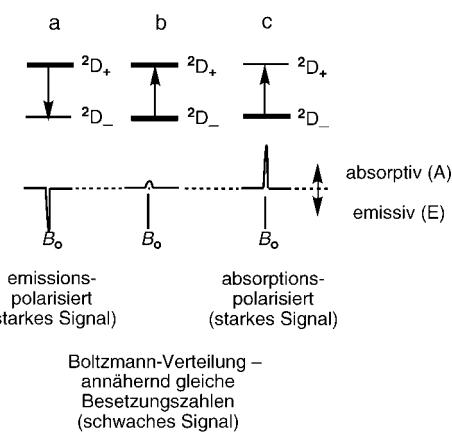
#### 1.4.1. Die Spinniveau-Besetzung als Basis der ESP

Die Grundprinzipien der ESP und Abweichungen von Boltzmann-Verteilungen sind den meisten Organikern nicht vertraut, deswegen ist eine einfache, aber hoffentlich klärende Erläuterung gerechtfertigt. Die EPR-Signalintensität ist der Populationsdifferenz  $\Delta n$  zwischen den am entsprechenden Übergang beteiligten magnetischen Energie-Unterniveaus proportional. Diese Differenz ist in der konventionellen EPR-Spektroskopie sehr klein (der Überschuss im unteren Niveau ist meist kleiner  $10^{-4}$ ), bei der sich die Spinsysteme im thermischen Gleichgewicht befinden (bei Raumtemperatur gilt  $\Delta E_{\text{Zeeman}} \ll k_B T$ ). Wir werden aber sehen, dass es mehrere Mechanismen gibt, die in photochemischen Reaktionen gewöhnlich vorkommen und die in einem Elementarschritt oder einer Folge von Elementarschritten eine ESP erzeugen können.

Eine einfache und praktische experimentelle Definition der ESP ist die Abweichung einer momentanen Spinpopulation von der Boltzmann-Verteilung für die betreffende Temperatur. Bei der Resonanzfrequenz stimuliert das oszillierende Feld der elektromagnetischen Strahlung Übergänge zwischen Energieniveaus sowohl nach oben wie auch nach unten. Die Wahrscheinlichkeiten und experimentellen Intensitäten der Übergänge nach oben und nach unten hängen vom Unterschied in den Populationen der Energieniveaus ab. Das Phänomen ESP kann somit untersucht werden, indem die Abweichung der EPR-Übergangsintensitäten von denen bestimmt wird, die für eine Boltzmann-Verteilung erwartet werden, und die TREPR-Spektroskopie (die die momentane Spinpopulation misst) kann eingesetzt werden, um die ESP zu bestimmen. Weil die ESP die Energiedifferenz zwischen den Spinniveaus nicht beeinflusst, wird die Frequenz der EPR-Übergänge durch das Ausmaß der ESP nicht berührt. Die TREPR-Spektroskopie verfälscht daher die Strukturinformationen (Energiedifferenzen zwischen den Niveaus), die aus Systemen, in denen ESP auftritt, erhalten werden, nicht. Werden Radikale durch Blitzlichtphotolyse mit einem Nanosekundenlaserpuls erzeugt und sehr kurz nach ihrer Bildung mit der TREPR-Technik untersucht, lässt sich eine oft erhebliche ESP nachweisen. Das Ausmaß der Spinpolarisation kann je nach Hyperfeinniveau unterschiedlich, d. h. vom zugehörigen Kernspinzustand abhängig sein. Diese ungewöhnlichen Muster, die durch verschiedene Polarisationsmechanismen zustande kommen, enthalten Informationen sowohl über die Geschichte der „Eltern“ der beobachteten Radikalpaare als auch über deren „Kinder“-Radikale. Anhand von Beispielen werden diese Mechanismen in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

#### 1.4.2. Schematische Beschreibung des Einflusses der ESP auf EPR-Spektren

In Schema 5 ist das Prinzip der ESP für einen Dublettzustand in einem starken Magnetfeld dargestellt. Schema 5b



Schema 5. Diagramm der Boltzmann- (b) und der spinpolarisierten magnetischen Unterniveaus [a) und (c)] sowie die korrespondierenden EPR-Übergänge für einen Dublettzustand. Die Dicke der Linien im Energiediagramm symbolisiert die Besetzung des Zustands. (Eine dicke Linie bedeutet eine höhere Besetzung.) Die Signallage ist in allen drei Fällen identisch mit  $B_0$ , Unterschiede bestehen nur in der Signalintensität. Für Einzelheiten siehe Text.

zeigt das Spinsystem im Gleichgewicht. Die Population der beiden Spinniveaus ist nahezu gleich, was durch Linien gleicher Dicke angedeutet wird. Das bei  $B_0$  beobachtete EPR-Signal in einem konventionellen Gleichgewichtsexperiment kommt durch den geringen Überschuss an Spins im  $^2\text{D}_-$ -Niveau zustande. Wenn wir die Gleichgewichtspopulation als Referenzzustand verwenden, kann jede Abweichung von dieser Population in beiden Richtungen als polarisierte Population bezeichnet werden.

Nun stellen wir uns vor, dass das  $^2\text{D}_+$ -Niveau durch irgendeinen Prozess überbesetzt ist (Schema 5a). Wenn nun die EPR-Messung durchgeführt wird, tritt – anstelle der schwachen Absorption bei  $B_0$  im Fall der Boltzmann-Verteilung (Schema 5b) – ein emissives polarisiertes Signal (mit E bezeichnet) bei derselben Frequenz auf. Ist dagegen durch irgendeinen Prozess das  $^2\text{D}_-$ -Niveau überbesetzt (Schema 5c), und die EPR-Messung wird während dieser Überbesetzung durchgeführt, so resultiert anstelle der schwachen Absorption bei  $B_0$  ein starkes absorptives polarisiertes Signal. (Dieses wird mit A bezeichnet und impliziert, dass die gemessene Intensität stärker ist als die für die Boltzmann-Verteilung erwartete.)

#### 1.5. ESP und chemisch induzierte dynamische Elektronenpolarisation

Anomale EPR-Signale aufgrund einer ESP werden unter dem Begriff CIDEP (chemisch induzierte dynamische Elektronenpolarisation) zusammengefasst, obwohl die ESP genau genommen verschiedene Ursachen haben kann. So existieren ESP-Mechanismen, die weder „chemisch induziert“ (d. h. durch Bindungsbruch oder Bindungsbildung) noch „dynamisch“ (Diffusion von Radikalen) sind. Es gibt viele Beispiele für nichtreaktive Begegnungen von angeregten Triplett-Molekülen mit freien Dublett-Radikalen, die ESP erzeugen.<sup>[15]</sup> Wenn beispielsweise ein Chromophor kovalent an ein

stabiles freies Radikal gebunden ist, wird bei Anregung des Chromophors eine starke ESP beobachtet, die nicht auf diffusiven Begegnungen der Triplett- und Dublettspezies beruht. Wir ziehen daher die einfache Bezeichnung Elektronenspinpolarisation vor. Die beobachteten Spektren können dann ESP-TREPR-Spektren genannt werden. Wie wir zeigen werden, liefert die Beobachtung von ESP in TREPR-Spektren während photochemischer Reaktionen wichtige Informationen über die beteiligten Spezies und die Mechanismen ihrer Umwandlung.

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich ESP-TREPR-Spektren nur in den Intensitäten der „Linien“, nicht aber in deren Zahl oder Frequenzen. Aussagen über die Strukturen der Spezies, die ein Spektrum hervorrufen, sind daher im allgemeinen eindeutig. Die Lebensdauer der ESP ist gewöhnlich durch die Zeit gegeben, die die Spinpopulation benötigt, um zur Boltzmann-Verteilung zu relaxieren. Diese Zeit liegt in nichtviskosen flüssigen Lösungen in der Größenordnung von Mikrosekunden. Daher wird eine Ausrüstung benötigt, die Signale auf einer Submikrosekunden-Zeitskala detektieren kann.

Die ESP hat beim Messen von TREPR-Signalen sowohl technische als auch wissenschaftliche Vorteile. Technisch gesehen ist die Elektronenspinpolarisationserzeugung ein wunderbarer Bonus, weil die ESP bei der Messung von  ${}^3T_1$ -,  ${}^3RP$ - und  ${}^2FR$ -Spezies (vgl. Schema 2) ein wesentlich besseres Signal/Rausch-Verhältnis liefert, was den Nachweis von paramagnetischen Spezies in sehr geringer Konzentration ermöglicht. Der Zuwachs im Signal/Rausch-Verhältnis ist sogar stärker als die Signalverringerung durch den Verzicht auf phasenempfindliche Detektion (vgl. Abschnitt 1.6). Gerade wegen der inhärenten Empfindlichkeit und der selektiven Beobachtungsmöglichkeiten dieser Technik ist hier allerdings eine Warnung angebracht: Wird ein TREPR-Spektrum beobachtet, das von einem polarisierten, paramagnetischen Produkt stammt, bedeutet das nicht, dass die Bildung anderer, „EPR-stummer“ Produkte ausgeschlossen werden kann. Am besten ist immer, viele verschiedene Techniken zu verwenden, um die reaktiven Intermediate und Produkte vollständig zu charakterisieren und dann mechanistische Schlüsse zu ziehen. Unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten ist der Reiz der ESPC und des Transfers von Elektronenspinpolarisation (ESPT), dass sie die definitive Identifizierung der Vorläufer paramagnetischer Spezies und der Übergänge, die zu diesen Spezies führen, ermöglichen und damit wertvolle mechanistische Informationen über die Spezies und die an photochemischen Reaktionen beteiligten Umwandlungen liefern.

## 1.6. Erläuterungen zur experimentellen Instrumentierung der TREPR-Methode

Es ist relativ einfach möglich, ein konventionelles, kommerzielles EPR-Spektrometer so zu modifizieren, dass es zeitaufgelöst arbeitet.<sup>[1, 5, 11]</sup> Erforderlich sind der Einbau eines Boxcar-Integrators, ein verfügbarer Pulslaser, eine Triggerdiode und ein schneller Vorverstärker für die Mikrowellenbrücke. Ein so modifiziertes Instrument wird eine Ansprechzeit von etwa 100 ns haben. Elger et al. stellten 1998

ein X-Banden-Spektrometer mit einer Zeitauflösung von ca. 10 ns vor.<sup>[16]</sup> Radikale mit ESP werden in der Kavität des Spektrometers durch einen kurzen (ca. 10 ns) Laserpuls erzeugt, und die EPR-Übergänge werden mit Nanosekunden-Zeitauflösung in einem konstanten äußeren Magnetfeld  $B_0$  beobachtet. Die transienten EPR-Signale werden mit dem Boxcar-Integrator innerhalb eines festgesetzten Zeitfensters integriert und ergeben einen einzelnen Punkt des Spektrums. Das Integrationsfenster wird meist 0.1 bis einige Mikrosekunden nach dem Laserblitz geöffnet und bleibt für einige hundert Nanosekunden offen. Für ein Gesamtspektrum wird das äußere Magnetfeld schrittweise variiert, die Messungen einige Male wiederholt und gemittelt, sodass ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis erreicht wird. Ein wichtiger technischer Punkt ist, dass TREPR-Spektren nicht in Form der ersten Ableitung aufgenommen werden, die für die Gleichgewichts-EPR-Spektroskopie typisch ist, sondern im direkten Modus. Die Spektren sehen daher NMR-Spektren ähnlicher, weil jeder Übergang als konventionelles Signal erscheint und nicht als dessen erste Ableitung.

## 1.7. Zusammenfassung

Setzt man die paramagnetischen Spezies des photochemischen Paradigmas aus Schema 2 einem Magnetfeld aus, werden die Spezies  ${}^3T_1$  und  ${}^3RP$  in drei Unterspezies,  ${}^3T_+$ ,  ${}^3T_0$  und  ${}^3T_-$ , aufgespalten, und die Spezies  ${}^2FR$  in zwei Dublettspezies,  ${}^2D_+$  und  ${}^2D_-$ . Das photochemische Paradigma von Schema 2 ist nun mit einer Anzahl Spezies und Übergängen entlang eines photochemischen Reaktionspfades im starken Magnetfeld „angereichert“. Ein Satz von Auswahlregeln ist dem Paradigma ebenfalls hinzugefügt worden. Es liegt jetzt nahe zu fragen, ob die Spinauswahlregeln in photochemischen Reaktionen befolgt werden. Wir werden zeigen, dass die ESP zusammen mit der TREPR ein ausgezeichnetes Werkzeug zur Beantwortung dieser Frage liefert. Nachdem wir nun eine Grundlage für die Diskussion von EPR-Spektren gelegt und den Hintergrund des ESP-Konzeptes erläutert haben, werden wir als Nächstes diskutieren, wie die ESP erzeugt, aufgespalten und übertragen werden kann.

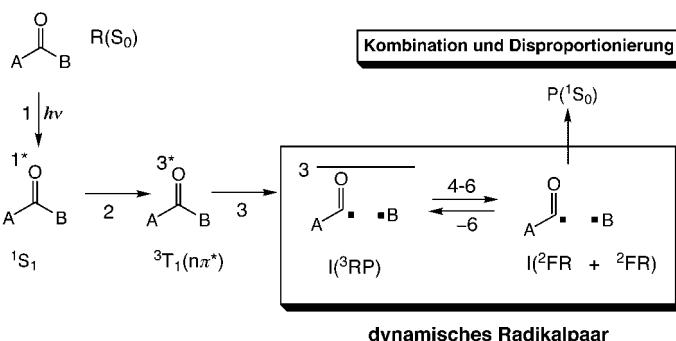
## 2. Erzeugung und Übertragung von Elektronenspinpolarisation

### 2.1. Ein exemplarisches Paradigma der organischen Photochemie: die photochemische $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen

Die Photochemie von Carbonylverbindungen und speziell von Ketonen stellt den Photochemikern einen besonders reichen und nützlichen Satz von exemplarischen und Arbeits-Paradigmen zur Verfügung.<sup>[5, 17, 18]</sup> Wir versuchen im Folgenden, experimentelle Keton- und Carbonylsysteme zu beschreiben, für die die TREPR-Technik eindeutige Tests zur Gültigkeit dieser Paradigmen liefert. Das Arbeits-Paradigma für Ketone lehrt, dass photochemische Primärprozesse [ ${}^*R({}^3T_1) \rightarrow I({}^3RP)$ , Schema 2] gewöhnlich aus Triplett-n,  $\pi^*$ -

Zuständen [ ${}^3T_1(n,\pi^*)$ ] erfolgen. Das Paradigma<sup>[17]</sup> lehrt weiter, dass es nur etwa vier häufig beobachtete Primärprozesse der  $T_1(n,\pi^*)$ -Zustände gibt: 1) Wasserstoffabspaltung, 2) Elektronenabspaltung, 3) Addition an Doppelbindungen und 4)  $\alpha$ -Spaltung. Von diesen photochemischen Primärprozessen werden wir hier die  $\alpha$ -Spaltung – eine gut untersuchte unimolekulare Reaktion, die in molekularen und supramolekularen Reaktionen Triplett-Radikalpaare in hoher Ausbeute erzeugt – und die anschließenden Sekundärprozesse des dynamischen Radikalpaars (Schema 2) als Arbeits-Paradigma für die Photochemie von Ketonen verwenden. Die  $\alpha$ -Spaltung wiederum wird als ein exemplarisches Paradigma für den TREPR- und ESP-Einsatz zur Untersuchung photochemischer Reaktionen in molekularen und supramolekularen Systemen dienen.

Das exemplarische Paradigma für die  $\alpha$ -Spaltung lässt sich einfach aus dem Arbeits-Paradigma der Photochemie (Schema 2) gewinnen (Schema 6): Wir ersetzen  ${}^1S_1$ ,  ${}^3T_1$ ,  ${}^3RP$ ,  ${}^2FR$  und  ${}^1RP$  durch die entsprechenden Strukturen eines Ketons



Schema 6. Ein exemplarisches Paradigma für die  $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen. Die Anregung eines Ketons in einen angeregten  $n,\pi^*$ -Tripletzustand führt zur  $\alpha$ -Spaltung und zur Bildung eines dynamischen Radikalpaars. Für Einzelheiten siehe Text.

AC(O)B, das eine primäre photochemische  $\alpha$ -Spaltung der C(O)-B-Bindung durchläuft. Der Einfachheit halber nehmen wir an dieser Stelle an, dass die einzigen Produkte diejenigen sind, die aus Kombinationsreaktionen von Radikalpaaren hervorgehen. Den Abfangreaktionen freier Radikale werden wir uns in Abschnitt 2.4 widmen.

Betrachten wir die TREPR-relevanten Merkmale von Schema 6 – die paramagnetischen Spezies und die Übergänge, an denen paramagnetische Spezies beteiligt sind:

- 1) Schritt 2 ist ein effizientes und schnelles Intersystem-Crossing (ISC) des Ketons AC(O)B von  ${}^1S_1$  nach  ${}^3T_1(n,\pi^*)$ , wodurch eine diamagnetische, „EPR-stumme“ Spezies in eine paramagnetische, EPR-aktive Spezies übergeht. Mit Hilfe der TREPR-Spektroskopie können die  ${}^3T_1(n,\pi^*)$ -Struktur direkt spektroskopisch und der Mechanismus der Spinerzeugung ( ${}^1S_1$  hat den Spin null,  ${}^3T_1$  hat den Spin eins) indirekt über die Analyse der Spinunterniveau-Selektivität des ISC-Prozesses untersucht werden. Der ISC-Prozess produziert einen elektronenspinpolarisierten  ${}^3T_1$ -Zustand des Ketons. Die Polarisierung wird verwendet, um die in Schema 6 angedeuteten nachfolgenden Prozesse, an denen paramagnetische Spezies beteiligt sind, zu verfolgen.

- 2) Schritt 3 ist die primäre photochemische  $\alpha$ -Spaltung des  ${}^3T_1$ -Ketons zum Triplett-Radikalpaar  ${}^3(ACO\cdot\cdot B)$ , das in nichtviskosen Lösungsmitteln gewöhnlich nicht nachweisbar ist, weil die Trennung in freie Radikale ( ${}^2ACO\cdot\cdot{}^2B\cdot$ , Schritt 4) viel schneller abläuft (ca. 100 ps), als die Ansprechzeit der TREPR-Technik ist (ca. 100 ns).<sup>[\*]</sup> In supramolekularen Systemen wie etwa Micellen kann  ${}^3(ACO\cdot\cdot B)$  aber eine Lebensdauer erreichen, die der TREPR-Spektroskopie zugänglich ist. Das wird in Abschnitt 3.4.2 diskutiert werden.
- 3) In Schritt 4 trennt sich das Radikalpaar in spinunkorrelierte freie Radikale  ${}^2ACO\cdot\cdot{}^2B\cdot$ , die TREPR-spektroskopisch leicht direkt untersucht werden können, sofern sie eine Polarisierung tragen, die in Schritt 2 oder 3 (oder durch einen anderen Mechanismus, siehe Abschnitt 2.5) erzeugt wurde.
- 4) In den folgenden Schritten (Schritte 5 und 6 in Schema 2 und Schema 6) treffen die freien Radikale aus Schritt 4 schließlich zufällig wieder zusammen (vgl. die allgemeinere Darstellung für das dynamische Radikalpaar in Schema 2) und bilden statistische Radikalpaare – in 75 % der Fälle nichtreaktive Tripletspezies  ${}^3(ACO\cdot\cdot B)$  und in 25 % der Fälle reaktive Singuletspezies  ${}^1(ACO\cdot\cdot B)$ . Die Singulett-Radikalpaare reagieren durch Radikal-Radikal-Rekombination zu Produkten, die Triplett-Radikale trennen sich wieder zu freien Radikalen. Letztere bewegen sich weiter durch den Kreislauf und produzieren dabei  ${}^3(ACO\cdot\cdot B)$  und  ${}^1(ACO\cdot\cdot B)$ . Wie werden sehen, dass das dynamische Radikalpaar TREPR-spektroskopisch sowohl in nichtviskosen Lösungsmitteln als auch in supramolekularen Systemen wie Micellen untersucht werden kann.

Des Weiteren wird klar werden, dass die TREPR-Spektroskopie nicht nur die oben diskutierten Informationen liefern kann, sondern dass sie sich darüber hinaus sehr gut zur Untersuchung der in Schritt 4 erzeugten freien Radikale und – in Micellen – des Elektronenaustauschs ( $J$ ) und der supramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Radikalen eines Paars eignet.

In den folgenden Abschnitten werden wir zunächst zeigen, wie die TREPR-Technik zur Untersuchung der Übergänge  ${}^1S_1 \rightarrow {}^3T_1$  und  ${}^3T_1 \rightarrow {}^2FR$  und zur Überprüfung der Gültigkeit der Spinauswahlregeln in den Schritten 2–4 genutzt werden kann. Anschließend werden wir erläutern, wie die ESP, die im Schritt  $S_1 \rightarrow T_1$  erzeugt wird, in Stößen und Reaktionen übertragen werden kann und wie diese Prozesse anhand der TREPR verfolgt werden können. Danach werden wir vorstellen, wie Supramolekularität eingesetzt werden kann, um den  ${}^3RP \rightarrow {}^2FR$ -Schritt so weit zu verlangsamen, dass die Lebensdauer des Radikalpaars lang genug wird, um es direkt mit der TREPR-Technik zu beobachten. Schließlich werden wir einige ausgewählte Beispiele für die Anwendung der TREPR-Spektroskopie zur Aufklärung wichtiger Aspekte supramolekularer Wechselwirkungen zwischen Radikalen präsentieren.

[\*] Im gesamten Text bedeutet ein „+“ zwischen zwei Radikalen freie Radikale, und Radikalpaare werden durch Einklammerung gekennzeichnet und ohne „+“ zwischen den Strukturen wiedergegeben.

## 2.2. Anwendung der TREPR-Technik auf ein exemplarisches Paradigma der photochemischen $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen

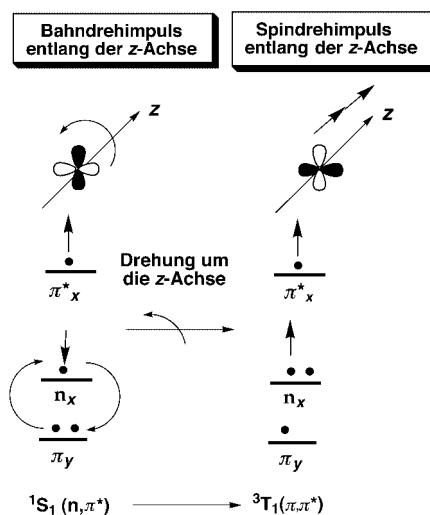
Das grundlegende Paradigma der Spinmechanik besagt, dass in Elementarprozessen der Gesamtspin und zusätzlich im Magnetfeld die Projektion des Spins auf die Magnetisierungsachse erhalten bleiben. Dieses Prinzip ist für die Selektivität, Erzeugung, Übertragung und Aufspaltung der ESP verantwortlich. Wir werden nun dieses Prinzip auf jeden der Schritte aus Schema 6 anwenden und anschließend die ESP-TREPR-Spektroskopie nutzen, um die Gültigkeit des Prinzips experimentell zu prüfen.

### 2.2.1. Das $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$ -Intersystem-Crossing

Beim  $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$ -Übergang wird Spindrehimpuls erzeugt. Damit der Gesamtdrehimpuls erhalten bleibt, muß es daher irgendwo im molekularen System einen Drehimpulsverlust geben. In aromatischen Carbonylverbindungen ist es *Bahndrehimpuls*, der verloren geht, wenn *Spindrehimpuls* erzeugt wird. Dieser Austausch zwischen Spin- und Bahndrehimpuls wird als Spin-Bahn-Kopplung (spin orbit coupling, SOC) bezeichnet. Sie ist der Mechanismus, der den  $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$ -Übergang vorantreibt.<sup>[17]</sup> Weil ein Orbitalübergang in einer bestimmten räumlichen Beziehung zum Molekülgerüst stattfindet, ist es plausibel anzunehmen, dass auch der Spindrehimpuls, der mit  $^3T_1$  geschaffen wird, eine bestimmte Orientierung zum Molekülgerüst hat. Diese Spinorientierung kann relativ zu den drei kartesischen Koordinaten des Molekülgerüsts beschrieben werden. Bei  $n, \pi^*$ -Übergängen von Ketonen kann in guter Näherung angenommen werden, dass die lokale Symmetrie der  $C=O$ -Bindung von Substituenten nicht sehr beeinflusst wird, sodass eine Achse entlang der  $C=O$ -Bindung als Referenzachse ( $z$ -Achse) dienen kann. Außerdem kann die SOC in Carbonylverbindungen als Ein-Zentren-Orbitalwechselwirkung am O-Atom betrachtet werden. Daraus folgt, dass vor allem die lokale Symmetrie der  $C=O$ -Gruppe die SOC bestimmt. Aus diesen Überlegungen folgt,<sup>[5]</sup> dass die SOC entlang einer  $z$ -Achse, die der  $C=O$ -Bindung entspricht, für eine  $\pi \rightarrow n$ -Wechselwirkung am stärksten ist. Diese  $z$ -Achse wird als die Spinquantisierungsachse bezeichnet.

Die günstigste Orbitalsituation für die SOC in einem Keton ist in Schema 7 dargestellt. Der größte Bahndrehimpuls wird erzeugt, wenn entlang der  $C=O$ -Bindung nahe dem Sauerstoffatom eine  $n \rightarrow \pi$ -Orbitalbewegung auftritt, zum Beispiel bei Molekülschwingungen. Die Kopplung der Orbitalbewegung eines  $\pi$ -Elektrons mit der Spinbewegung des  $n$ -Elektrons lässt den Spin dieses Elektrons „umklappen“; dadurch entsteht ein Triplettzustand und ein Spin entlang der  $z$ -Achse. So eine Wechselwirkung kann auch als Mischen eines  $^1S_1(n, \pi^*)$ -Zustands mit einem  $^3T_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand aufgefasst werden. In aromatischen Ketonen gibt es im Allgemeinen einen energetisch erreichbaren  $^3T_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand nahe dem chemisch reaktiven  $n, \pi^*$ -Zustand.

Der Grundgedanke des SOC-Mechanismus ist, dass sich Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls gleichzeitig um eine Einheit ändern müssen, damit die Gesamtdrehimpulsände-



Schema 7. SOC-induziertes  $S_1 \rightarrow T_1$ -ISC in einem Keton mit einem energiearmen  $^1S_1(n, \pi^*)$ -Zustand. Für Einzelheiten siehe Text.

rung null ist. Dieser Gedanke wird in Schema 7 verdeutlicht: Eine Orbitalbewegung, die einer  $n \rightarrow \pi_y$ -Rotation entspricht, erzeugt ausgehend von dem links gezeigten  $^1S_1(n, \pi^*)$ -Zustand einen Bahndrehimpuls entlang der  $z$ -Achse. Diese Orbitalbewegung koppelt an die Spinbewegung des  $n$ -Elektrons, sodass sich der Bahndrehimpuls von 0 auf  $-1$  (oder von 1 auf 0) verringern und der Spindrehimpuls von 0 auf 1 vergrößern kann. Das entspricht einem Singulett-Triplett-Übergang und dem Intersystem-Crossing von  $^1S_1$  nach  $^3T_1$ . Der Gesamtdrehimpuls bleibt erhalten, und die Spinauswahlregeln werden befolgt. Das Mischen ist am stärksten, wenn das  $\pi_y$ -Elektron vollständig auf das  $n$ -Orbital übertragen wird (El-Sayed-Regel).<sup>[17]</sup> Wenn das geschieht, wird ein  $^3T_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand erzeugt.

### 2.2.2. Die Unternivea-Selektivität des ISC – ESP-Erzeugung

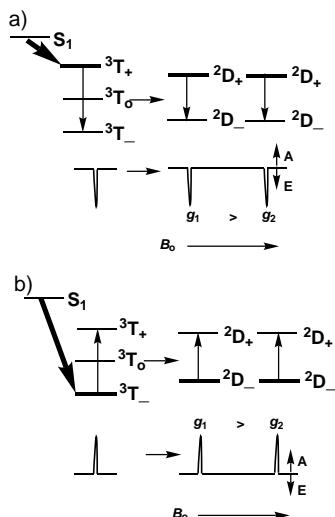
Intersystem-Crossing (ISC) von einem angeregten Singulett- zu einem Triplettzustand gehorcht immer „Spinauswahlregeln“, die im Molekül gültig sind. Wenn ISC im Magnetfeld eines EPR-Spektrometers auftritt, können wir uns vorstellen, dass das angelegte Feld stark genug ist, um an den Spinvektor des Moleküls zu koppeln und zu bewirken, dass dieser sich am Labor-Magnetfeld ausrichtet. In diesem Fall wird die resultierende Tripletspezies vorwiegend in einem der Triplett-Unterniveaus  $^3T_+$ ,  $^3T_0$  oder  $^3T_-$  vorliegen (siehe Schema 4). Dabei ist der Gesamtelektronenspin entlang einer der Hauptmolekülachsen des Ketons ausgerichtet.

Nach diesem Modell wird eine Orbitalbewegung entlang der  $z$ -Achse ( $C=O$ -Bindung) selektiv in Spinbewegung entlang dieser Achse überführt. Mit anderen Worten: Bahndrehimpuls wird selektiv entlang der  $z$ -Achse vernichtet, und parallel dazu Spindrehimpuls selektiv entlang dieser Achse erzeugt (in Schema 7 durch zwei Pfeile parallel zur  $z$ -Achse dargestellt). Detaillierte Rechnungen für Alkylarylketone mit diesem einfachen Modell sagen voraus, dass bei einem ISC von  $^1S_1$  zu  $^3T_1$  das  $^3T_+$ -Unterniveau (in der Feld-Nomenklatur) selektiv besetzt wird, also das magnetische Unterniveau mit

der höchsten Energie, d. h. auch, dass in diesem Niveau ESP erzeugt wird. Abhängig von der genauen Struktur und lokalen Symmetrie der Carbonylgruppe kann entweder  $^3T_+$  oder  $^3T_-$  durch ISC selektiv besetzt werden. Diese bemerkenswerte Voraussage kann durch experimentelle TREPR-Untersuchung am  $^3T_1$ -Zustand leicht überprüft werden.

### 2.3. Die EPR-Spektroskopie von $T_1$ -Zuständen – einige allgemeine Überlegungen

Nach der Voraussage einer selektiven Unterniveau-Besetzung durch ISC ist zu erwarten, dass die EPR-Messung an einer Carbonylverbindung unmittelbar nach dem ISC und noch vor der Spin-Gitter-Relaxation, die die spinpolarisierte Triplettspezies wieder zur Boltzmann-Verteilung bringt, ein emissives Signal von  $^3T_+$  nach  $^3T_0$  oder ein verstärktes absorptives Signal von  $^3T_-$  nach  $^3T_0$  ergibt. In Schema 8 ist das unterniveauselektive ISC von  $^1S_1$  nach  $^3T_1$  für zwei Fälle



Schema 8. Erläuterung der Entstehung von ESP über den  $^1S_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^2D+^2D$ -Prozess (Triplettsmechanismus, TM) anhand der magnetischen Energieniveaus. Das ISC findet selektiv entweder in das  $^3T_+$ -Niveau (a) oder in das  $^3T_-$ -Niveau (b) statt; das führt zu einer emissiven (E) bzw. absorptiven (A) Polarisation des  $\Delta m = 2$ -Übergangs (bei 77 K) und zur emissiven bzw. absorptiven Polarisation der bei der  $\alpha$ -Spaltung erzeugten Radikale (bei Raumtemperatur). Für Einzelheiten siehe Text.

gezeigt: Das  $^3T_+$  (Schema 8a) bzw. das  $^3T_-$ -Unterniveau (Schema 8b) wird selektiv besetzt. Das experimentelle TREPR-Spektrum eines molekularen Triplets ist in der Regel aus mehreren Gründen sehr komplex. Die erste Komplikation entsteht durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Elektronenspins, die mit dem Molekülgerüst gekoppelt und daher in molekularen Tripletzuständen sehr stark sind. Diese Wechselwirkungen werden zudem in einem EPR-Spektrometer durch die Taumelbewegung der Tripletspezies im Magnetfeld moduliert. Diese Modulation wiederum verursacht eine schnelle Spin-Gitter-Relaxation der Triplet-Unterniveaus. In nichtviskosen Lösungen liegt die Geschwindigkeit dieser Relaxation bei Raumtemperatur in der Größenordnung von 1 ns.<sup>[19]</sup>

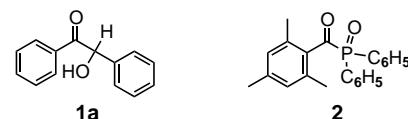
Die Zeitauflösung der TREPR-Spektroskopie liegt bei CW-Betrieb (CW = continuous wave) in der Größenordnung von 100 ns; deswegen ist diese Technik nicht dazu geeignet, in Flüssigkeiten die selektive Unterniveau-Besetzung direkt zu messen. Daneben bewirkt die schnelle Relaxation in allen magnetischen Resonanzmessungen eine starke Signalverbreiterung und damit ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis. Dieses erschwert gemeinsam mit der kurzen Lebensdauer von Tripletunterniveaus deren direkte Messung auch bei spinpolarisierten Tripletspezies sehr. Nur in wenigen Fällen wurde deshalb bisher die TREPR molekularer Tripletspezies in nichtviskosen Flüssigkeiten beobachtet.<sup>[20, 21]</sup>

Immobilisierung einer molekularen Tripletspezies in einem transparenten Glas bei 77 K (oder darunter) löst das Problem der schnellen Spinrelaxation. Für diese Lebensdauererlängerung muss allerdings ein Preis gezahlt werden: In einer starren Matrix besteht ein Tripletzustand aus zufällig auf eine Vielzahl verschiedener Orientierungen verteilten Molekülen. Diese Situation führt zu einem sehr breiten Signal, das sich bei organischen Molekülen über 4000 G erstreckt, während die typische Breite des EPR-Spektrums eines kohlenstoffzentrierten freien Radikals 100 G ist. Trotz dieser Komplikationen kann bei spinpolarisierter Erzeugung von  $^3T_+$  oder  $^3T_-$  das TREPR-Spektrum in starren Matrices, die die Rotation verhindern und die Spin-Gitter-Relaxation verlangsamen, gut beobachtet werden. Außerdem kann man die magnetischen Parameter des Tripletzustands und die Unterniveau-Besetzungsverhältnisse durch Vergleich mit simulierten Spektren bequem ermitteln und die Frage beantworten, ob  $^3T_+$  oder  $^3T_-$  selektiv besetzt werden.

Bei Experimenten an Ketonen fand man, dass die EPR-Übergänge zwischen  $^3T_-$  und  $^3T_+$  (so genannte  $\Delta m = 2$ -Übergänge, siehe Schema 8) relativ leicht beobachtet werden können, weil sich der  $^3T_0$ -Zustand mit diesen angrenzenden Unterniveaus mischt. Das ist wichtig, weil sich herausstellte, dass die Position dieser Übergänge kaum auf die Orientierung der Tripletspezies im Magnetfeld reagiert und deswegen relativ scharfe Signale erhalten werden.

#### 2.3.1. Experimentelle Beispiele für die TREPR von $T_1 - T_1$ -ESP durch ISC

Abbildung 1 zeigt die vollständigen TREPR-Spektren von Benzoin **1a**<sup>[22]</sup> und Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **2** bei 77 K<sup>[23]</sup> und die zugehörigen simulierten Spektren.



Bei dieser Temperatur dauert die Spin-Gitter-Relaxation der Unterniveaus eine Mikrosekunde oder länger. Der  $^3T_1$ -Zustand wird mit einem Nanosekunden-Laserpuls erzeugt und darauf das TREPR-Spektrum durch Boxcar-Integration innerhalb einer Mikrosekunde oder weniger gesammelt.

Die gesamten Spektren in Abbildung 1 sind spinpolarisiert. Die  $\Delta m = 2$ -Übergänge erscheinen in beiden Spektren bei ca.

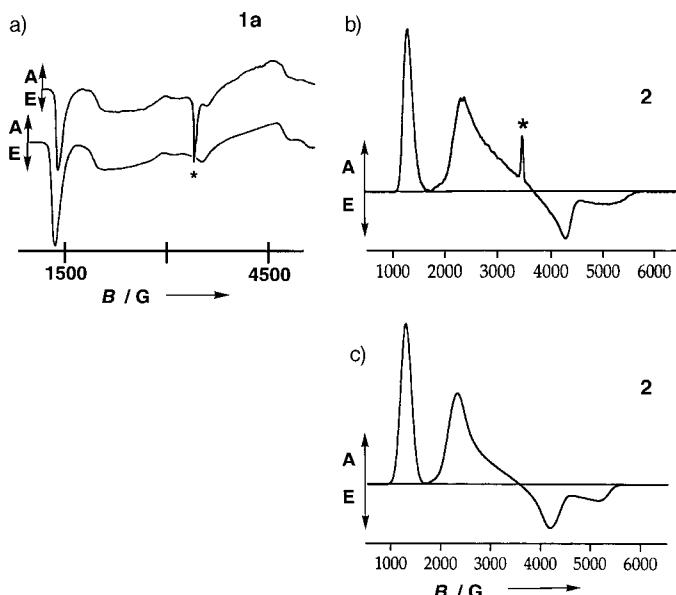


Abbildung 1. TREPR-Spektren von Benzoin **1a** bei 77 K (a; oben: experimentell, unten: simuliert) und von Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **2** (b: experimentell, c: simuliert). Die mit einem Stern (\*) gekennzeichneten scharfen Linien sind jeweils auf ein photolytisch erzeugtes kohlenstoffzentriertes Radikal zurückzuführen.

1300 Gauss. Bei **1a** ist der  $\Delta m = 2$ -Übergang emissiv; das entspricht einem polarisierten  $^3T_+ \rightarrow ^3T_-$ -EPR-Übergang und damit einer selektiven Besetzung des  $^3T_+$ -Zustands durch ISC aus  $^1S_1$  (siehe Schema 8a). Bei **2** ist dagegen der  $\Delta m = 2$ -Übergang verstärkt absorptiv; das entspricht einem polarisierten  $^3T_- \rightarrow ^3T_+$ -Übergang (Schema 8b). Wir haben also zwei Carbonylverbindungen, die bei der  $\alpha$ -Spaltung ESP in verschiedenen Phasen erzeugen: bei **1a** in emissiver und bei **2** in verstärkt absorptiver Phase. Die exzellente Übereinstimmung von simulierten (Abbildung 1a, unteres Spektrum, Abbildung 1c) und experimentellen Spektren bestätigt die Zuordnung der selektiven Überbesetzungen.

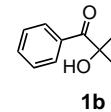
Bei Raumtemperatur in flüssiger Lösung ist zwar die im ISC-Schritt  $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$  erzeugte ESP weder für **1a** noch für **2** direkt mit der TREPR-Technik detektierbar, aber natürlich ist es von Interesse, ob die selektive Besetzung der Triplett-Unterniveaus auch unter diesen Bedingungen erfolgt. Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, wie die TREPR-Technik diese Frage indirekt, aber eindeutig beantwortet und wie die im ISC-Schritt erzeugte ESP genutzt werden kann, um das Paradigma von Schema 6 mit dieser Technik weiter zu untersuchen.

### 2.3.2. Korrelation der TREPR molekularer Tripletspezies mit primären photochemischen Prozessen – der Triplett-Mechanismus der ESP

Wir haben gesehen, dass ein photophysikalischer Prozess, das Intersystem-Crossing aus einem Singulett- in einen Triplettzustand, mit der TREPR-Technik bei 77 K untersucht werden kann. Dabei werden  $^3T_1$ (**1a**) und  $^3T_1$ (**2**) spinpolarisiert im  $^3T_+$ -bzw.  $^3T_-$ -Zustand „geboren“, d.h., durch das ISC wird ESP erzeugt. Wir betrachten jetzt die magnetischen Niveaus des Korrelationsdiagramms von Schema 4 und die Konse-

quenzen der Spinauswahlregeln für die elementare photochemische  $\alpha$ -Spaltung. Wenn die Polarisation, die im TREPR-Spektrum bei 77 K nachzuweisen ist (Abbildung 1), bei Raumtemperatur erhalten bleibt und wenn die  $\alpha$ -Spaltung innerhalb der Spin-Gitter-Relaxationszeit des Triplettzustands (ca. 1 ns)<sup>[19]</sup> erfolgen kann, dann sollten spinpolarisierte  $^2ACO^\#$ - und  $^2B^\#$ -Radikale entstehen, die wegen der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses bei **1a** und ähnlichen Ketonen in Emission, bei **2** und ähnlichen Verbindungen in Absorption beobachtet werden sollten (Das hochgestellte # kennzeichnet den polarisierten Elektronenspin). Schematisch sind diese beiden Möglichkeiten in Schema 8a bzw. b wiedergegeben; die experimentellen Ergebnisse in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur sind in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt.<sup>[24]</sup>

**1b** liefert im TREPR-Spektrum Signale eines emissiv (E) polarisierten Benzoylradikal (breites Triplett mit  $g = 2.001$ , Pfeil in Abbildung 2a) und eines emissiv polarisierten Ketylradikal (sieben Linien,  $g = 2.003$ ), was in Einklang ist mit einem selektiven ISC von  $^1S_1$  nach  $^3T_1$  unter Bildung von  $^3T_+$ , gefolgt von rascher  $\alpha$ -Spaltung und Bildung der  $^2D_+$ -Spezies. Dieser Prozess, bei dem Spinpolarisation durch eine primäre photochemische Reaktion aus einem angeregten Triplettzustand erzeugt wird, dessen Unterniveaus durch das ISC polarisiert wurden, wird als Triplett-Mechanismus (TM) bezeichnet.



Das TREPR-Spektrum von **2** zeigt ein absorptiv polarisiertes Benzoylradikal (breites Triplett mit  $g = 2.001$ , Pfeil in Abbildung 3a) und ein absorptiv polarisiertes phosphorzentriertes Radikal (Dublett,  $g = 2.003$ ). Die bei der Photolyse von **2** erzeugte Polarisation kontrastiert also mit der von **1b**, denn alle Linien im TREPR-Spektrum von **2** zeigen Netto-Absorption, in Einklang mit einem ISC von  $^1S_1$  zu  $^3T_1$  unter selektiver Bildung von  $^3T_-$ , gefolgt von rascher  $\alpha$ -Spaltung und Bildung der  $D_-$ -Spezies.

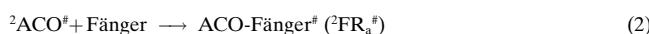
Die sorgfältige Analyse der Spektren in den Abbildungen 2a und 3a zeigt, dass die Polarisation bei niedrigem (links) und hohem Feld (rechts) nicht ganz symmetrisch ist. Das ist häufig zu beobachten und ist auf andere Polarisationsmechanismen zurückzuführen, die zusätzlich zum TM auftreten. (TM sollte ein vollständig symmetrisches Polarisationsmuster ergeben.) Einer dieser anderen Spinpolarisationsmechanismen, der Radikalpaarmechanismus (RPM), wird in Abschnitt 2.5 diskutiert.

Wir haben also zwei Beispiele für eine  $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen, die die Fähigkeit der TREPR-Technik demonstrieren, die durch Unterniveau-selektives ISC erzeugte ESP bis hin zu den im primären photochemischen Prozess generierten freien Radikalen zu verfolgen. Die Kombination von ESP und TREPR ist ein Mittel, die  $^2FR$ -Spezies, die in diesem Prozess entstehen, durch Messung der hfc und der  $g$ -Werte direkt zu beobachten und zu identifizieren. Zusätzlich liefern ESP-TREPR-Spektren die Möglichkeit, die Spincharakteristik der  $^*R$ -Spezies, die die Spaltung durchlaufen haben, indirekt anhand der ESP-Phase zu bestimmen. Die TM-ESP bestätigt dabei die Erwartung aus dem Paradigma, dass der primäre photochemische Prozess aus einem Triplettzustand heraus erfolgt (Schritt 3 in Schema 2 und 6).

Als nächstes befassen wir uns damit, wie TREPR und ESP genutzt werden können, um Radikaleinfang-Folgereaktionen zu verfolgen und um die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Partnern in einem dynamischen Radikalpaar zu untersuchen.

## 2.4. Die TREPR-Untersuchung der ESP-Übertragung von primären spinpolarisierten reaktiven $\alpha$ -Spaltungsradikalen auf sekundäre Abfangreaktionen – reaktiver ESP-Transfer

Wir haben in Abschnitt 2.3 gesehen, dass die Polarisation durch spinselektives ISC von  $^1S_1$  zu  $^3T_1$  zu polarisierten Radikalprodukten  $^2ACO^\#$  und  $^2B^\#$  der  $\alpha$ -Spaltung von  $AC(O)B^*$  führt. In diesen Fällen dient die in einem bestimmten Unterniveau erzeugte Polarisation des  $^3T_1$ -Ausgangszustands dazu, erstens die Tochterradikale, die durch ein photochemisches Ereignis entstehen, zu markieren, zweitens das Signal/Rausch-Verhältnis für den Nachweis der Tochterradikale zu verbessern und drittens definitive Informationen über den Vorläufer der Tochterradikale zu liefern. In vielen photochemischen Reaktionen werden die im Primärprozess erzeugten Radikale durch Reaktion mit Molekülen (Sekundärprozesse) abgefangen und liefern sekundäre Radikale [Gl. (2) und (3)].

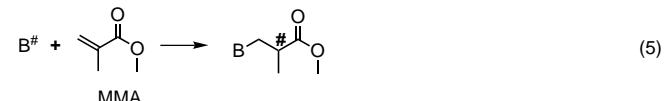
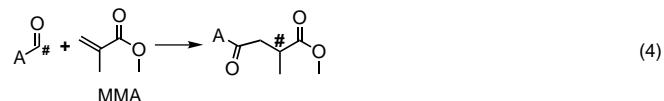


Es liegt nahe zu fragen, ob die erwarteten spinselektiven Abfangreaktionen, die spinpolarisierte Sekundärradikale generieren, mit der TREPR-Technik nachgewiesen werden können. Zur Beobachtung polarisierter Radikale aus Abfangreaktionen muss die Abfangreaktion schneller sein als die Spin-Gitter-Relaxation des polarisierten freien Ausgangsradikals, die im Fall kohlenstoffzentrierter freier Radikale<sup>[1]</sup> bei 1–10  $\mu\text{s}$  liegt. In günstigen Fällen kann die ESP daher ein „Tracer“ oder ein sehr subtiles und nichtinvasives „Label“ für Radikalreaktionen sein. Der Transfer der Polarisation von einem  $^2FR^\#$ -Radikal auf ein neues Radikal durch eine Reaktion wird als reaktiver ESP Transfer (ESPT) bezeichnet. Auch der Elementarschritt der Reaktion eines Radikals mit einem Molekül sollte den ESP-Spinauswahlregeln gehorchen; deswegen ist zu erwarten, dass die Polarisationsphase des primären Radikals  $^2FR$  auf das in der Abfangreaktion gebildete Sekundärradikal übertragen wird [Gl. (2) und (3)]. Die Reaktion zweier  $^2FR$ -Radikale miteinander ergibt allerdings diamagnetische Moleküle (P in Schema 6), die natürlich nicht anhand der EPR detektiert werden können.

### 2.4.1. Beispiele für die TREPR-Untersuchung des reaktiven ESPT – Sekundärreaktionen von freien Radikalen aus primären photochemischen Prozessen

Kohlenstoffzentrierte Radikale aus der photochemischen  $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen wie **1b** und **2** werden im Photoinitialisierungsschritt einer radikalischen Polymeri-

sation von Ethylenen abgefangen. Weil die Photolyse von **1b** und **2** polarisierte  $^2ACO^\#$ - und  $^2B^\#$ -Radikale erzeugt, ist zu erwarten, dass die Addition dieser Radikale an Ethylen spinpolarisierte Addukte liefert, wenn das freie Radikal innerhalb der Spinrelaxationszeit an das olefinische Monomer addieren kann. In den Gleichungen (4) und (5) ist die



Addition dieser Fragmente an Methylmethacrylat (MMA), ein wichtiges Monomer in der photoinduzierten Polymerisation über freie Radikale, gezeigt. Die Frage, die die TREPR-Spektroskopie beantworten soll, ist, ob die Polarisation der Spezies  $^2ACO^\#$  und  $^2B^\#$ , die durch den TM entstanden ist, auf die bei deren Auffangen entstehenden Radikale übertragen wird. Da die primären Radikale der Photolyse von **1b** (Abbildung 2a) emissiv polarisiert sind, sollten nach den Spinauswahlregeln auch die abgefangenen Radikalprodukte emissiv polarisiert sein. Analog sollten die Auffangprodukte der Primärradikale der Photolyse von **2** wie diese absorptiv polarisiert sein. Die Abbildungen 2 und 3 bestätigen das.

Abbildung 2<sup>[24]</sup> zeigt das TREPR-Spektrum der Photolyse von **1b** in Acetonitril (Abbildung 2a) und in MMA (Abbildung 2b, c). Ein simuliertes Spektrum der Addukte von  $^2ACO^\#$  und  $^2B^\#$  an MMA (deren Spektren im Wesentlichen

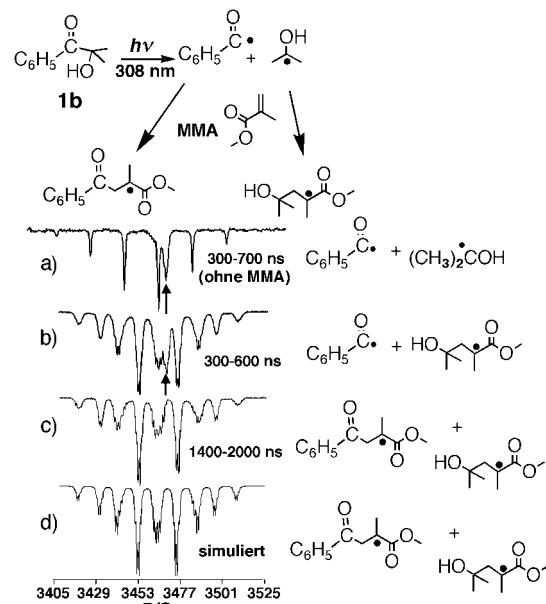


Abbildung 2. ESP-TREPR-Spektren der Photolyse von **1b** in Acetonitril (a) oder in MMA 300–600 ns (b) und 1.4–2  $\mu\text{s}$  nach dem Laserpuls (c) sowie simuliertes Spektrum der radikalischen Addukte mit MMA (d). Der Pfeil markiert das Signal des  $^2ACO^\#$ -Radikals.

identisch sind) ist ebenfalls gezeigt (Abbildung 2d). Anhand der Simulation wird klar, dass die Radikale, die nach 2  $\mu$ s vorhanden sind, durch Addition von ACO und B an MMA entstanden sind. Außerdem ist das Abfangprodukt wie das primäre Radikal emissiv polarisiert. Dies bestätigt, dass der Spindrehimpuls bei der Addition erhalten bleibt.

Außer der Bestätigung der Spinunterniveauselktivität in der Addition von Radikalen an Ethylen können noch weitere mechanistische Informationen aus den Spektren gewonnen werden. Beispielsweise ist aus Abbildung 2b zu entnehmen, dass die Addition des  $^2\text{B}^\#$ -Radikals nach einigen hundert Nanosekunden abgeschlossen ist. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeitskonstante der Addition von  $^2\text{B}^\#$  an MMA in der Größenordnung  $10^6$ – $10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$  liegt. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert von  $10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ <sup>[25]</sup> überein. Aus der Tatsache, dass ein Teil der polarisierten  $^2\text{ACO}^\#$ -Radikale nach ca. 500 ns noch nicht reagiert hat (Pfeil in Abbildung 2b), folgt außerdem, dass die Addition des  $^2\text{ACO}^\#$ -Radikals an MMA etwa um den Faktor 10 langsamer ist. Nach etwa 1500 ns ist das  $^2\text{ACO}^\#$ -Signal aber verschwunden.

Die Geschwindigkeitskonstante der Kettenverlängerung von MMA liegt bei ca.  $10^2 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ; sie ist damit viel langsamer als die Addition beider Radikale an das MMA-Monomer. Selbst mit MMA als Lösungsmittel (ca. 10 M) wird der zweite Verlängerungsschritt daher zu langsam sein, um mit der TREPR-Technik bei den hier verwendeten Integrationszeiten nachgewiesen werden zu können. Das beobachtete Radikal, das durch die Addition polarisierter Radikale entstanden ist, ist also vermutlich nur das erste Abfangaddukt. Das kann mit diesem Experiment aber nicht nachgewiesen werden, weil das dritte Radikal und weitere oligomere Radikalprodukte der Polymerisation wahrscheinlich im Wesentlichen dasselbe Spektrum wie das erste Abfangaddukt liefern.

Wir betrachten nun das Abfangen der polarisierten Radikale aus der Photolyse von **2** mit MMA (Abbildung 3a–c). Die Simulation des Spektrums bei Addition des polarisierten Radikals  $^2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}^\#$  an MMA ist in Abbildung 3d zu finden. Zunächst können wir aus den Spektren direkt ablesen, dass  $^2\text{ArCO}^\#$  langsamer an MMA addiert als  $^2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}^\#$ , denn die Signale von  $^2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}^\#$  bei hohem und niedrigem Feld sind nach ca. 300–700 ns vollkommen verschwunden, das  $^2\text{ArCO}^\#$ -Signal ist dagegen noch vorhanden (Abbildung 3b). Diese Beobachtung passt zur höheren Reaktivität von  $^2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}^\#$  gegenüber MMA. Der Vergleich der Abbildungen 2b und 3b impliziert außerdem, dass Acylradikale, die aus unterschiedlichen Quellen stammen und unterschiedlich polarisiert sind, keinen Unterschied in ihrer chemischen Reaktivität zeigen.

Weil im ersten Addukt an MMA die Phosphor-hfc beobachtet werden kann, war es von Interesse, ob die TREPR-Technik bei langen Beobachtungszeiten den Polarisationstransfer beim Abfangen des sekundären Radikals durch MMA verfolgen kann. Das war nicht möglich, vermutlich weil die Kettenverlängerungsgeschwindigkeit von MMA zu langsam ist, sodass die zweite Addition erst nach dem Polarisationsverlust des sekundären Radikals erfolgt. Im Fall der Addition von  $^2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}$  an Isopren gelang es jedoch,

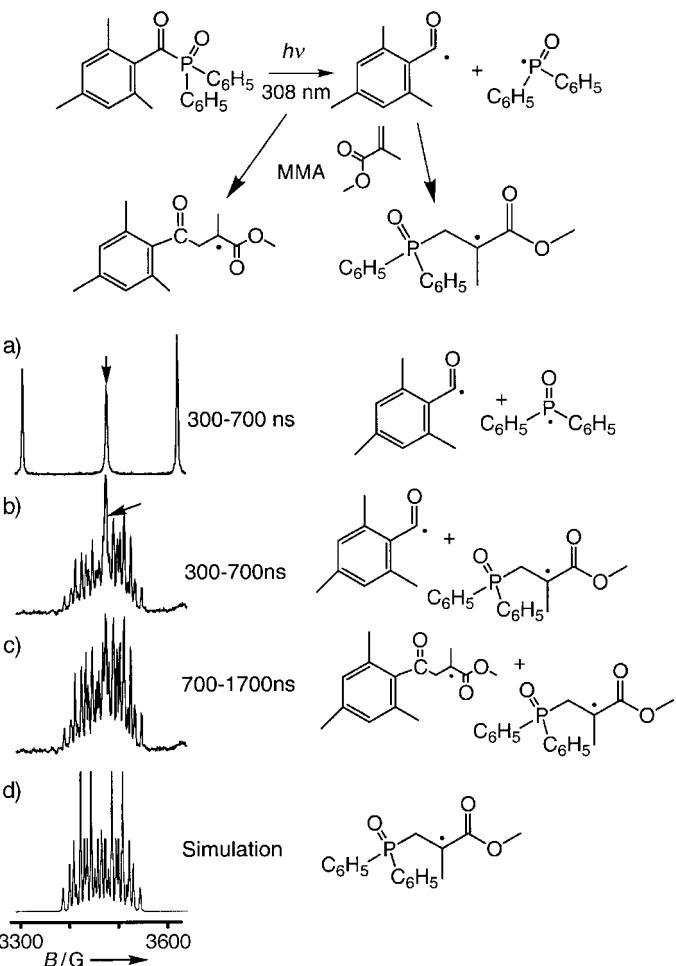


Abbildung 3. TREPR-Spektren der Photolyse von **2** in Acetonitril mit (b, c) und ohne MMA (a). a, b) Jeweils 300–700 ns nach der Laseranregung; c) 700–1700 ns nach der Laseranregung. d) Simulation des Spektrums, das bei Zugabe des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{O}$ -Radikals zu MMA erwartet wird. Der Pfeil markiert das Signal des  $^2\text{ACO}^\#$ -Radikals.

den Polarisationstransfer über zwei Additionsschritte zu verfolgen.<sup>[26, 27]</sup> Das erste Radikalprodukt der Addition an Isopren zeigt eine deutliche Phosphor-hfc. Diese verschwindet, wenn das Radikal an ein weiteres Monomer addiert. In diesem Fall ist die Addition des ersten gebildeten Radikals an ein zweites Monomer so schnell, dass die Spinpolarisation noch nicht verschwunden ist.

Anhand des exemplarischen Paradigmas der photochemischen  $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen mit den spezifischen Beispielen **1b** und **2** haben wir gezeigt, dass die TREPR-Technik ein ausgezeichnetes Werkzeug zur experimentellen Beobachtung 1) der Erzeugung von Spinpolarisation ( $^1\text{S}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1^\#$ ), 2) des reaktiven ESPT in einem primären photochemischen Prozess ( $^3\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{D}_1^\# + ^2\text{D}_1^\#$ ) und 3) des reaktiven ESPT in sekundären Abfangreaktionen ( $^2\text{D}_1^\# + \text{Fänger} \rightarrow ^2\text{D}_2^\#$ ) ist. Als Nächstes werden wir demonstrieren, dass mit der TREPR-Technik auch Informationen über nichtreaktive supramolekulare intermolekulare Wechselwirkungen und Stößen zwischen paramagnetischen Spezies zugänglich sind.

#### 2.4.2. Beispiele für den nichtreaktiven ESPT in intermolekularen Wechselwirkungen paramagnetischer Spezies

Das Arbeits-Paradigma der organischen Photochemie (Schema 2, Kasten) lehrt, dass das dynamische freie Radikalpaar außer Kombinationsreaktionen auch nichtreaktive Stöße gefolgt von erneuten Begegnungen zwischen den freien Radikalen durchmacht. Das ist ein sehr bemerkenswertes Merkmal des Paradigmas, denn Radikal-Radikal-Reaktionen zwischen kohlenstoffzentrierten Radikalen sind meist diffusionskontrolliert. Auch hier spielen die Spinauswahlregeln eine Rolle. Weil das primäre Radikalpaar ( $^3\text{RP}$ ) der  $\alpha$ -Spaltung eine Triplett-Spezies ist, kann es keine Radikal-Radikal-Kombinationen eingehen, da diese in einem Elementarschritt Singulett-Moleküle erzeugen. Durch die Trennung der  $^3\text{RP}$  entstehen aber zwei freie Radikale ( $^2\text{FR}$ ), die eine Spinrelaxation durchmachen und sich dann erneut begegnen. Bei der Wiederbegegnung der Paare entstehen Triplett- und Singuletpaare rein statistisch im Verhältnis 3:1. Letztere können in Kombinationsreaktionen reagieren, ersteren nicht – nach dem Stoß trennen sich die  $^3\text{RP}$  wieder in freie Radikale. Mit der TREPR-Technik können auch nichtreaktive Stöße der Reaktanten über den nichtreaktiven ESPT untersucht werden.

Der Grundgedanke von Experimenten zum nichtreaktiven ESPT ist, dass ein Stoß zwischen einem unpolarisierten Radikal ( $^2\text{FR}^\bullet$ ) und einem polarisierten Radikal ( $^2\text{FR}^\#$ ) wegen supramolekularer Wechselwirkungen zwei mögliche Folgen haben kann: 1) einen reaktiven Radikal-Radikal-Stoß (bei  $^1\text{RP}$ -Paaren), der das diamagnetische Kombinationsprodukt  $\text{P}({}^1\text{S}_0)$  erzeugt, das EPR-„stumm“ ist, oder 2) einen nichtreaktiven Radikal-Radikal-Stoß (wenn das Paar ein  $^3\text{RP}$  ist) mit anschließender Trennung in freie Radikale.<sup>[28]</sup> Beim nichtreaktiven Stoß kommt es zu einer erheblichen elektronischen Kopplung  $J$  zwischen den Radikalen, was die Übertragung von Spinpolarisation vom anfangs polarisierten Radikal auf den unpolarisierten Partner ermöglicht. Aus der Trennung geht der zunächst unpolarisierte Partner polarisiert hervor [Gl. (6)], und der nichtreaktive ESPT kann in den ESP-TREPR-Spektren nachgewiesen werden.



Daraus lässt sich folgern, dass polarisierte  $^2\text{ACO}^\#$ - und  $^2\text{B}^\#$ -Radikale aus der Photolyse von  $\text{AC(O)B}$  bei der nachfolgenden Begegnung mit irgendwelchen nichtpolarisierten Radikalen Polarisation über einen nichtreaktiven Elektronen-Austausch-Mechanismus erzeugen können. Zum Beispiel ergibt sich aus den Spinauswahlregeln, dass nichtreaktiver ESPT bei der Begegnung eines nichtpolarisierten freien Radikals mit  $^2\text{ACO}^\#$  und  $^2\text{B}^\#$  aus **1b** ein emissiv polarisiertes Radikal (wie nach den Ergebnissen mit **1a** erwartet) und mit  $^2\text{ACO}^\#$  und  $^2\text{B}^\#$  aus **2** ein absorptiv polarisiertes Radikal erzeugt.

Experimentelle Beispiele für nichtreaktiven ESPT zeigt Abbildung 4. Der angewendete Trick besteht darin, der Probe TEMPO, ein N-Oxid, als stabiles, unpolarisiertes, freies Radikal hinzuzufügen und zwar in so geringer Konzentration,

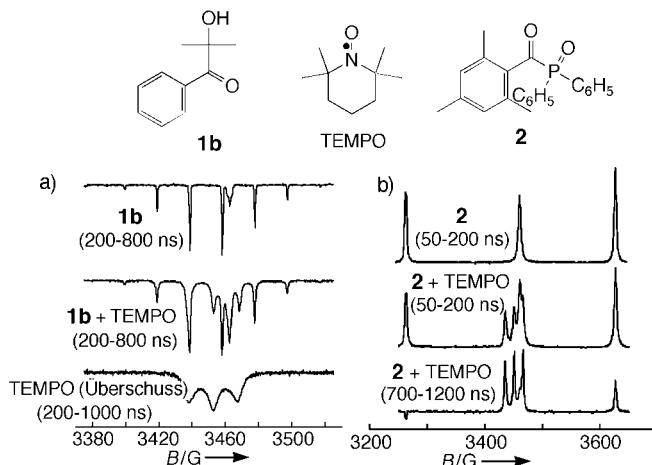
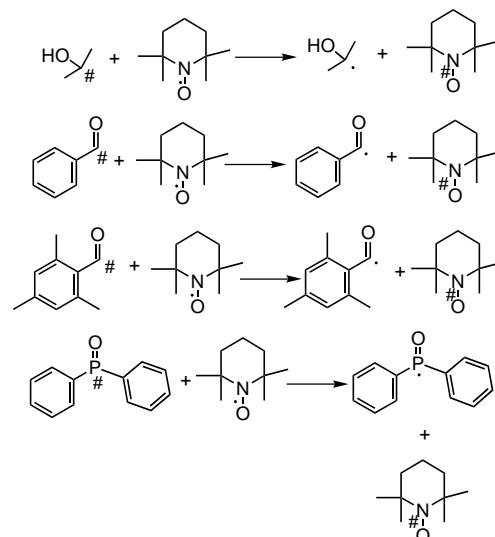


Abbildung 4. ESP-TREPR-Spektren zum Nachweis des nichtreaktiven ESPT. a) Am Beispiel der Photolyse von **1b** in Ethylacetat. b) Am Beispiel der Photolyse von **2** in Ethylacetat. Ein Vergleich der Spektren in (a) zeigt, dass das ESP-TREPR-Spektrum dem CW-EPR-Spektrum von TEMPO ähnelt. Die Signalverbreiterung entsteht durch Spin-Spin-Wechselwirkungen aufgrund der hohen Konzentrationen.

dass es mit der TREPR-Technik nicht nachgewiesen werden kann. Wenn die bei der Photolyse von **1b** oder **2** gebildeten polarisierten Radikale  $^2\text{ACO}^\#$  und  $^2\text{B}^\#$  auf TEMPO treffen, werden die Stöße entweder zu Singulett-Radikalpaaren ( $^1\text{RP}$ ), und damit zu einem diamagnetischen Produkt  $\text{P}({}^1\text{S}_0)$  führen, oder sie werden Triplett-Radikalpaare ( $^3\text{RP}$ ) erzeugen, die sich wieder in freie Radikale trennen. Weil die elektronische Kopplung in  $^3\text{RP}$  erheblich ist, wird etwas von der Polarisation von  $^2\text{ACO}^\#$  und  $^2\text{B}^\#$  bei der Trennung der Radikale auf TEMPO übergehen (Schema 9). Die Photolyse von **1b** und **2** in Gegenwart von TEMPO ergibt die ESP-TREPR-Spektren in Abbildung 4a bzw. b, die die erwartete Selektivität des Polarisationstransfers bestätigen: In Gegenwart von TEMPO führt die Photolyse von **1b** zu einem Emissionsspektrum von TEMPO, die Photolyse von **2** zu einem verstärkten Absorptionsspektrum.



Schema 9. Nichtreaktiver ESPT zwischen den primären polarisierten Radikalen  $^2\text{ACO}^\#/\text{B}^\#$  und TEMPO bei der Photolyse von **1b** (erste und zweite Reaktion) und **2** (dritte und vierte Reaktion).

Es muss betont werden, dass der Polarisationstransfer von einem Radikal auf ein anderes das Ergebnis supramolekularer Wechselwirkungen ist, d. h. nichtkovalerter Wechselwirkungen zwischen reaktiven Spezies. Die TREPR-Methode ist daher ausgezeichnet geeignet, solche supramolekularen Wechselwirkungen zu untersuchen.

## 2.5. Polarisationsaufspaltung – TREPR-Hinweise auf nichtreaktive Stöße zwischen freien Radikalen: der Radikalpaar-Mechanismus der ESP

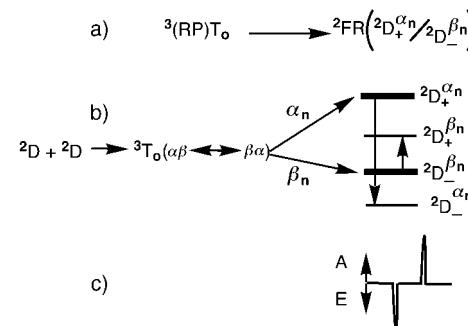
Für das dynamische Radikalpaar (Schema 2) existiert ein zweiter Mechanismus zur Erzeugung von ESP durch nichtreaktive Radikalbegegnungen und -stöße, der somit als eine zweite Sonde für supramolekulare Wechselwirkungen zwischen Radikalen dienen kann. In diesem Fall entsteht die ESP während der Lebensspanne des dynamischen Radikalpaares durch magnetische Wechselwirkungen zwischen den zunächst nichtpolarisierten Radikalpaaren in einem Magnetfeld.<sup>[1, 3, 4]</sup> Dies wird als der Radikalpaar-Mechanismus (RPM) bezeichnet. Während der Begegnung koppeln dabei Elektronen, und ein Mischen magnetischer Zustände tritt ein. Da die Geschwindigkeit des ISC zwischen den Triplett-Unterniveaus und dem Singulett-Niveau von der Energielücke abhängt, wird das ISC für die beiden Triplett-Unterniveaus  $^3T_+$  und  $^3T_-$ , die sich als Folge der Zeeman-Aufspaltung mit steigendem Magnetfeld immer weiter von  $^3T_0$  entfernen (große Energielücke), unmöglich. Daher ist für den RPM nur das Mischen von  $^1S_0$  und  $^3T_0$  verantwortlich.

Bei kohlenstoffzentrierten Radikalen können Unterschiede in den  $g$ -Faktoren ( $\Delta g$ ) oder in der Hyperfeinkopplung das  $^1S_0$ - $^3T_0$ -Mischen verursachen, die zur Spinpolarisation führt. In organischen Radikalen ist der Effekt durch  $\Delta g$  gewöhnlich kleiner als der durch die Hyperfeinkopplung, weshalb meist letzteres die Polarisationseffekte im RPM dominiert. Zu beachten ist, dass beim  $^1S_0$ - $^3T_0$ -Mischen in einem starken Magnetfeld die Zahl der up- und down-Spins konstant bleibt.

Bei der Begegnung und Trennung eines dynamischen Radikalpaares stehen die Spins der Partner abwechselnd unter dem Einfluss der Elektronenkopplung (während des Stoßes) und der Hyperfeinwechselwirkung (wenn das Paar durch ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle getrennt ist). Wenn Hyperfeinwechselwirkungen für das Mischen verantwortlich sind, ist es naheliegend, dass einige Hyperfeinzustände dieses Mischen stärker beschleunigen als andere und dass diese Zustände bei der Trennung in die freien Radikale stärker besetzt sind. Die Spinzustände der sich begegnenden  $^2F$  sind Mischungen der  $^1S$ - und  $^3T$ -Zustände. Diese Mischzustände zeigen aber eine Polarisation wie reine Triplettzustände, weil die Paare mit dominierendem Singulettcharakter effizient reagieren und schnell aus dem paramagnetischen Pool entfernt werden. Nur die Radikalpaare, deren Triplettcharakter dominiert, bleiben zurück. Nach der gegenwärtigen Theorie der Polarisation müssen freie Radikale sich zunächst begegnen, sich dann wieder bis zu einem Abstand, für den  $J$  etwa null ist, voneinander entfernen und schließlich ein kollidierendes Paar bilden.<sup>[1, 3, 4]</sup> Die Polarisationsselektion geschieht bei der Wiederbegegnung unter dem Einfluss von  $J$ .

Die ESP-Erzeugung mit dem RPM hängt von der nachfolgenden elektronischen Austauschwirkung  $J$  ab, die eine „Phasenverschiebung“ in der Paar-Wellenfunktion bewirkt und dafür sorgt, dass mehr  $\alpha$ -Spin in einem Radikal und mehr  $\beta$ -Spin im anderen Radikal angesammelt wird. Da  $^1S$  und  $^3T_0$  gleiche Mengen an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spins enthalten (Vektorbeschreibung von S und T in Schema 4 unten), kann das Mischen keinen Überschuss an up- oder down-Spins im dynamischen Radikalpaar erzeugen. Experimentell liefert das Mischen einiger Hyperfeinzustände von Radikalen gewöhnlich höhere Absorption (A), das anderer Hyperfeinzustände Emission (E).

Das Ergebnis für Radikale des Typs  $^2ACO^{\#}$  und  $^2B^{\#}$  aus unserem Beispiel ist gewöhnlich ein durch den RPM polarisiertes Spektrum, in dem die Linie(n) eines Dubletts bei niedrigem Feld (niedriger als  $g$ ) in Emission und die bei hohem Feld (höher als  $g$ ) in verstärkter Absorption erscheinen (unter Annahme des üblichen negativen Vorzeichens für die Kopplung, was bedeutet, dass S energetisch niedriger liegt als T). Wenn ein Spektrum diese Charakteristik aufweist, spricht man von einem E/A-Polarisationsmuster. Das Energieniveaudiagramm für eine derartige Polarisation nach dem RPM ist in Schema 10 für eines der Radikale aus dem Paar dargestellt. In diesem Beispiel wird angenommen, dass sowohl der  $^2D_-$ -Zustand, der hyperfein an den  $\beta_n$ -Kernspin



Schema 10. Energieniveaudiagramm für eine Polarisation nach dem RPM. Die Energieniveaus sind nicht maßstabsgerecht dargestellt,  $J$  ist negativ und die hfc-Konstante positiv. a) Ein  $^3RP$ , das auseinanderdiffundiert und zwei  $^2FR$  ergibt; b) Energieniveaus – die Einfachheit halber nur für ein Radikal, das mit einem Spin- $1/2$ -Kern koppelt; c) typisches durch den RPM verursachtes TREPR-Spektrum mit dem Muster aus verstärkter Emission und verstärkter Absorption (E/A) für eines der Radikale.

koppelt, als auch der  $^2D_+$ -Zustand, der an den  $\alpha_n$ -Kernspin koppelt, während des Mischens überbesetzt wird. Aus dem Energieniveaudiagramm ist ersichtlich, dass diese Überbesetzungen zu einem erlaubten emissiven Übergang aus dem  $^2D_+^{\alpha}$ -Niveau und einem erlaubten verstärkt absorptiven Übergang aus dem  $^2D_-^{\beta}$ -Niveau führen. Der energiereichere emissive Übergang aus  $^2D_+^{\alpha}$  tritt in einem TREPR-Experiment bei niedrigerem Magnetfeld auf.

Es ist wichtig, sich zu vergegenwärtigen, dass die Netto-Polarisation des Radikalensembles null bleibt, d. h., die Zahl der  $\alpha(\uparrow)$ - und  $\beta(\downarrow)$ -Spins entspricht weiterhin der Boltzmann-Verteilung. Der Beitrag des RPM zur integrierten Intensität im Spektrum vor der Spinrelaxation ist daher null. Die Besetzungen der für die Übergänge verantwortlichen Unter-

niveaus sind aber weit von der Boltzmann-Verteilung entfernt, sodass das System mit der TREPR-Technik untersucht werden kann.

Die Polarisationserzeugung durch den RPM ist gewöhnlich langsamer als die durch den TM; diese benötigt Nanosekunden und ist durch die Geschwindigkeit der  $\alpha$ -Spaltung begrenzt. Die Polarisationserzeugung nach dem RPM erfordert die Trennung eines Radikalpaares, gefolgt von diffusiver Wanderung und nachfolgenden Begegnungen. Für kohlenstoffzentrierte Radikale wurde die Zeitspanne für den Aufbau einer solchen Polarisation experimentell zu 100–1000  $\mu$ s ermittelt.<sup>[29]</sup>

Als Beispiel für den RPM betrachten wir die Photolyse von **2**. Das ESP-TREPR-Spektrum 0.1–0.2  $\mu$ s nach der Laseranregung (Abbildung 5a) ist überall absorptiv verstärkt, während 2–5  $\mu$ s nach der Anregung ein E/A-Muster vorliegt

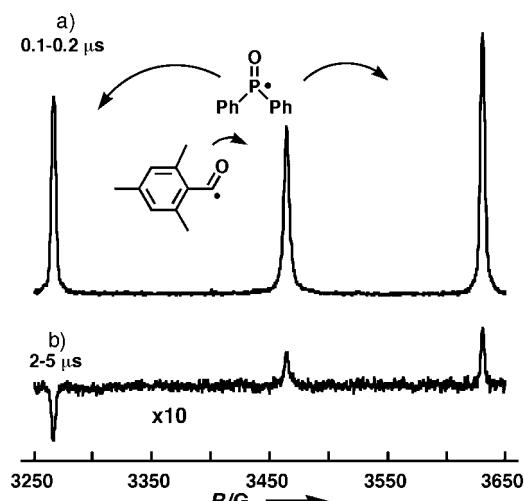


Abbildung 5. ESP-TREPR-Spektren von Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid **2** in Ethylacetat zu zwei Zeitpunkten nach dem Laserpuls. Die äußeren Signale stammen vom phosphorzentrierten Radikal, das mittlere vom Trimethylbenzoylradikal.

(Abbildung 5b). Das wird durch den RPM hervorgerufen, der Trennung und Wiederbegegnung umfasst und deshalb längere Zeiten benötigt. Dieses Beispiel zeigt sehr schön, dass nach einer schnellen  $\alpha$ -Spaltung der TM die kurz nach dem Laserpuls aufgenommenen TREPR-Spektren beherrscht, nach längeren Zeiten aber die Polarisation nach dem RPM zum Zuge kommt. Mit der TREPR-Methode können hier die Schritte 3 und 4–6 des dynamischen Radikalpaares aus Schema 6 direkt untersucht werden.

Ein wichtiges Merkmal des RPM ist, dass er eine Spin-Neuordnung innerhalb der magnetischen Unterniveaus bewirkt – nicht eine Spinerzeugung, wie sie beim  $^1\text{S}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$ -ISC auftritt, oder einen Spintransfer wie in den reaktiven und nichtreaktiven Wechselwirkungen zwischen Radikalen. Ein weiteres wichtiges Merkmal ist, dass der RPM vom Einfluss des äußeren Magnetfelds auf die Spindynamik des Radikalpaares abhängt. Der RPM ist allgemeiner als der TM, weil er keine Triplettbildung erfordert (freie Radikalbegegnungen, die  $^3\text{RP}$  erzeugen, genügen dafür) und nicht von der Triplett-Spin-Gitter-Relaxationszeit abhängt. Ein interessantes Beispiel liefert die Photolyse von (*tert*-Butyl)phenylketon, in der

TREPR-spektroskopisch keine TM-Polarisation beobachtet wird,<sup>[30]</sup> wahrscheinlich weil hier die  $\alpha$ -Spaltung so langsam ist (ca.  $10^7$  s $^{-1}$ ),<sup>[17]</sup> dass die Gleichgewichtseinstellung der Triplett-Unterniveaus vor der Spaltung geschieht und die primären Radikale unpolarisiert sind. Nach Trennung und Wiederbegegnung produzieren die unpolarisierten Radikale aber die erwartete RPM-E/A-Polarisation.

### 3. Supramolekulare Chemie und supramolekulare Photochemie

Supramolekulare Chemie bezieht sich auf Strukturen, Dynamik und Umwandlungen von Molekülen, die durch intermolekulare, nichtkovalente Wechselwirkungen „verknüpft“ sind.<sup>[31, 32]</sup> Viele supramolekulare Systeme können als Gast@Wirt-Systeme aufgefasst werden, in denen kleine „Gast“moleküle an ein großes „Wirt“molekül oder ein Aggregat kleiner Moleküle adsorbiert und nichtkovalent gebunden sind. Viele Eigenschaften der Gast- und Wirtmoleküle bleiben im supramolekularen System unangetastet, das Gast@Wirt-System hat aber auch Eigenschaften, die mehr als nur die Summe seiner Teile sind.<sup>[33]</sup> Die supramolekulare Photochemie befasst sich mit den Auswirkungen der Absorption von Licht durch supramolekulare Systeme. Eine der Schlüsselfragen ist die nach empirischen Kriterien, die ein Gast@Wirt-System erfüllen muss, damit es sinnvoll als supramolekulares System bezeichnet werden kann. Wenn die molekularen Eigenschaften eines Systems theoretisch oder experimentell bestimmt worden sind, ist es am einfachsten, es als supramolekular einzustufen, wenn es messbare Eigenschaften aufweist, die signifikant von der „Summe“ der Eigenschaften der molekularen Komponenten abweichen.<sup>[34]</sup>

#### 3.1. Supramolekulare Spinchemie

Wie untersuchen nun die Frage der Supramolekularität im Rahmen des in Schema 2 vorgestellten Paradigmas. Dabei konzentrieren wir uns auf die Spezies  $^3\text{RP}$  (oder  $^1\text{RP}$ ) und  $^2\text{FR} + ^2\text{FR}$ .  $^3\text{RP}$  (oder  $^1\text{RP}$ ) können wir wegen seiner nichtkovalenten intermolekularen Spincharakteristik und Wechselwirkungen als „supramolekulare“ Spezies beschreiben. Diese Wechselwirkungen treten bei freien Radikalen nicht auf. Wie untersuchen wir diese Supramolekularität von  $^3\text{RP}$  (oder  $^1\text{RP}$ ) experimentell? Ein wesentlicher Unterschied zwischen  $^3\text{RP}$  und  $^2\text{FR} + ^2\text{FR}$  ist die intermolekulare nichtkovalente elektronische Kopplung  $J$ , die die Elektronenspins korreliert, d.h.,  $^3\text{RP}$  und  $^1\text{RP}$  sind spinkorrelierte Radikalpaare mit einem endlichen  $J$ -Wert.  $^2\text{FR} + ^2\text{FR}$  dagegen sind zwei spinunkorrelierte, getrennte Radikale ohne intermolekulare Wechselwirkungen, für die  $J=0$  ist. Ein wichtiger Parameter in diesem Beispiel ist der Abstand zwischen den Radikalzentren, weil der  $J$ -Wert exponentiell mit der Entfernung zwischen den Radikalzentren abnimmt. Vor allem aber bleibt bei der Trennung zwar die molekulare Natur der Radikale unverändert, aber ihre Reaktivität nimmt zu, weil der Singulett- oder Triplettcharakter vom Abstand abhängt, d.h., die nichtkovalenten Spinwechselwirkungen wirken nur

bei räumlicher Nähe der Radikale. Daraus folgt, dass die Messung der Stärke der elektronischen Kopplung zwischen zwei Radikalen eine der subtilsten empirischen Methoden wäre, die Supramolekularität eines Radikalpaars zu bestimmen. Die TREPR-Spektroskopie ist tatsächlich eine der wenigen Methoden, die die Messung von  $^3\text{RP}$ -J-Werten ( $^1\text{RP}$  ist EPR-„stumm“) gestattet und folglich die experimentelle Untersuchung der supramolekularen Eigenschaften dieses reaktiven Intermediats ermöglicht.

Wie erwähnt, können viele supramolekulare Strukturen als „Gast@Wirt“-Systeme aufgefasst werden. Für diesen Beitrag sind supramolekulare Systeme von Interesse, in denen das Wirtssystem als flüssiger supramolekularer „Käfig“ für einen Gast beschrieben werden kann, insbesondere Systeme mit  $^3\text{RP}$ -Gastmolekülen. Solch ein System wird mit  $^3\text{RP@Käfig}$  bezeichnet, d.h., wir befassen uns mit der Situation eines spinkorrelierten Radikalpaars in einem flüssigen Käfig. Hier machen wir eine kurze Exkursion zur Beschreibung flüssiger Käfige, denn deren Konzepte sind denen supramolekularer Käfige ähnlich.

### 3.1.1. Der Käfig-Effekt – von der Gasphase über den molekularen Lösungsmittelkäfig zum supramolekularen Käfig

Franck und Rabinowitch prägten in einer wegweisenden Veröffentlichung den Begriff „Käfigeffekt“, um Unterschiede im Ablauf photochemischer Spaltungsreaktionen in der Gasphase und in Lösung zu erklären.<sup>[35]</sup> Sie stellten sich vor, dass die Absorption eines Photons ein Molekül auf eine „dissoziative“ Energiehyperfläche anregt (Abbildung 6), die ab-

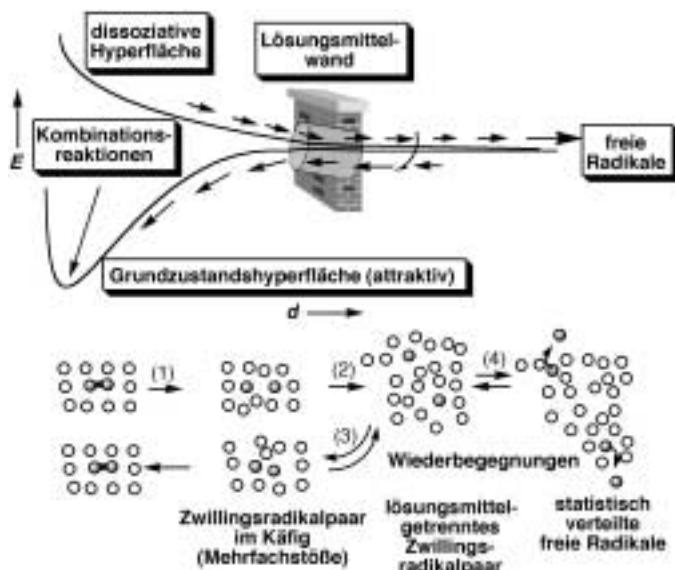


Abbildung 6. Energiehyperfläche und mechanische Beschreibung des Käfigeffekts. Die untere Energiekurve beschreibt den attraktiven Grundzustand eines Moleküls. Das Molekül wird photochemisch in einen dissoziativen Zustand angeregt. Wenn sich der Abstand  $d$  zwischen den Radikalzentren vergrößert, schrumpft der Abstand zwischen den beiden Zuständen. An einem gewissen Punkt kann das  $^3\text{RP}$  auf die Grundzustandshyperfläche ( $^1\text{RP}$ ) wechseln und letztlich rekombinieren. Eine Lösungsmittelwand kann die vollständige Trennung verhindern und zu Mehrfachstößen führen. Wenn das Radikal über den Lösungsmittelkäfig hinaus diffundiert, entsteht  $^2\text{FR} + ^2\text{FR}$ . Für Einzelheiten siehe Text.

stoßend ist, sodass irgendeine kritische Bindung im Molekül sich zu dehnen beginnt und das Molekül unter Bildung zweier Radikale aufbricht (Pfeile in Abbildung 6 oben). In der Gasphase gibt es keine Kräfte, die die Radikalfragmente zusammenzwingen (keine Lösungsmittel „wände“ um die Radikale), daher dissoziert das Radikalpaar effizient in zwei freie Radikale. Wenn aber durch so einen Bindungsbruch ein reaktives Radikalpaar in einem inerten Lösungsmittel gebildet wird, wirken die Lösungsmittelmoleküle als „Käfig“ um das „gemeinsam geborene“ oder Zwillingssradikalpaar (Abbildung 6 unten). Die Autoren schlossen, dass die Fluchtwahrscheinlichkeit eines photodissoziativ gebildeten reaktiven Fragmentpaars wegen des Lösungsmittelkäfigs um das Paar herum in Lösung niedriger ist. Sie nahmen an, dass das Lösungsmittel Energie abzieht und zugleich die Trennung sterisch behindert („Lösungsmittelwand“). Beide Effekte führen zu einer größeren Rekombinationswahrscheinlichkeit. Diese Erhöhung der Rekombinationswahrscheinlichkeit in einer Flüssigkeit relativ zur Gasphase ist der „Käfigeffekt“ der Lösungsmittelmoleküle. Die Lösungsmittelwand in einer Flüssigkeit ist für die Radikale aber nicht undurchdringlich, sondern mehr oder weniger „porös“. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Zwillingssradikalpaare hängt somit von dieser Porosität ab.

In einer zweiten bedeutenden Arbeit simulierten Rabino-witch und Wood den Käfigeffekt in Flüssigkeiten mit Hilfe eines mechanischen Behälters, in dem sich ständig in Bewegung gehaltene Bälle und ein Schaltknopf befanden, der von diesen Bällen getroffen wurde. Nur ein Teil der Bälle war elektrisch leitend, und „Stoßtreffer“ dieser Bälle wurden aufgezeichnet.<sup>[36]</sup> Mit diesem mechanischen Modell wurden die Molekülstoße in einer Lösung simuliert. Die Autoren fanden, dass Stöße zwischen direkt benachbarten Molekülen in einem Lösungsmittelkäfig gruppenweise erfolgen.

In einer dritten wichtigen Studie über den Käfigeffekt beschrieb Noyes, dass nach Random-Walk-Statistiken ein Radikalpaar allein dadurch, dass es definitionsgemäß in einem Lösungsmittelkäfig geboren wird, eine gewisse Zwillingssreaktionswahrscheinlichkeit hat, auch nachdem es den Lösungsmittelkäfig verlassen hat.<sup>[37]</sup> Noyes beschrieb, dass der zufälligen diffusiven Wanderung des Paars aus dem primären Käfig heraus seine Wiederbegegnung in einem zweiten Lösungsmittelkäfig folgt. Dabei besteht dann eine gewisse Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion dieses sekundären Radikalpaares. Nach dem Noyes-Modell ist ein Lösungsmittelkäfig ein Raum in einer homogenen Flüssigkeit, in dem die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination eines Radikalpaares wesentlich höher ist als die für eine Reaktion mit Radikalen, die aus anderen dissozierten Paaren stammen, oder mit Fängern.

Die Vorstellungen dieser Arbeiten sind in Abbildung 6 unten schematisch zusammengefasst. Ein Bindungsbruch führt zu einem Zwillingssradikalpaar im Lösungsmittelkäfig (Schritt 1). Dieses durchläuft eine Vielzahl an Stößen, bevor es durch einige wenige Lösungsmittelmoleküle getrennt wird (Schritt 2). Das getrennte Paar begegnet sich dann entweder erneut und bildet wieder ein Paar im Käfig (Schritt 3, in homogenen, nichtviskosen Flüssigkeiten selten) oder trennt sich in freie Radikale (Schritt 4), die Kombinationsreaktionen

mit anderen freien Radikalen aus anderen Dissoziationsreaktionen eingehen. Es ist interessant, diese Beschreibung des Käfigeffekts mit der des dynamischen Radikalpaars aus Schema 2 zu vergleichen.

### 3.1.2. Die Rolle des Spins beim Käfigeffekt – der molekulare im Vergleich zum supramolekularen Käfig

Wir wenden uns jetzt dem Käfigeffekt mit Hilfe eines modernen Paradigmas der supramolekularen Chemie zu, das den Spin der in der photochemischen Dissoziation entstandenen Radikale berücksichtigt. Unser Ziel ist zu zeigen, dass die TREPR-Spektroskopie bei der Untersuchung eines Triplett-Radikalpaars in einem molekularen oder supramolekularen Käfig hilfreich sein kann. In Abbildung 7 ist die klassische Vorstellung des Lösungsmittelkäfigs aus Abbildung 6 erweitert und wird versucht, die Beziehungen zwischen den elektronischen Hyperflächen, den Spinumwandlungen und dem supramolekularen Käfigeffekt zu verdeutlichen.

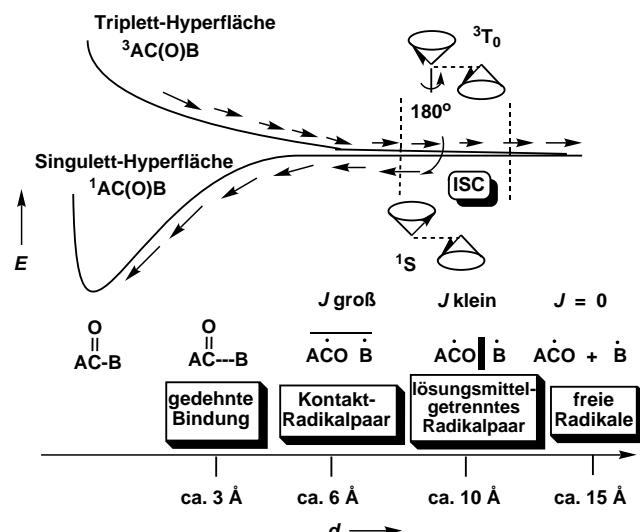


Abbildung 7. Energiehyperfläche zur Erklärung des Käfigeffekts unter Berücksichtigung der supramolekularen und der Spin-Aspekte. Eine starke Elektronenkopplung wirkt, wenn die Radikale eng benachbart sind. Für Einzelheiten siehe Text.

Die Elektronenspinkonfiguration ist in Abbildung 7 durch die konventionelle Vektorbeschreibung wiedergegeben (vgl. Schema 4 unten). In dieser Notation sind die beiden Spinkontoren stark gekoppelt (starke elektronische Austauschwechselwirkung, großer  $J$ -Wert), wenn das Radikalpaar einen Stoßkomplex bildet, und schwach gekoppelt (kleiner  $J$ -Wert), wenn es durch einige wenige Lösungsmittelmoleküle getrennt ist. Ist das Paar durch eine größere Zahl an Lösungsmittelmolekülen getrennt, ist  $J=0$  und die Wahrscheinlichkeit der Wiederbegegnung des Radikalpaares in einer nichtviskosen homogenen Lösung ebenfalls null, d.h., das Paar ist kein Zwillingsradikalpaar mit einer Spinkorrelation mehr, sondern ein Paar spinunkorrelierter freier Radikale.

Das Zwillingsradikalpaar im Stoßkomplex (auch Kontaktpaar genannt) weist eine so starke Kopplung auf, dass die Spinkonfiguration auch bei Stößen beibehalten wird. Das

bedeutet, dass ISC in einem Stoßkomplex unwahrscheinlich ist, weil die Austauschwechselwirkung viel stärker ist als jede magnetische Wechselwirkung, die die Spins umklappen lassen kann. Hat sich das Paar aber auf einen Abstand von einigen Ångström getrennt, ist die Spinkopplung auf einen Wert abgesunken, der gegenüber der schwachen, aber spürbaren magnetischen Kopplung klein ist, sodass die Spinkonfigurationen  $^3T_0$  und  $^1S_0$  „mischen“ können. Für eine Rekombinationsreaktion ausgehend von einem primären Triplett-Radikalpaar muss sich also zunächst der Stoßkomplex des inerten Triplettpaars trennen, ein Singulettcharakter muss entstehen, und das Paar muss sich erneut begegnen und einen reaktiven Stoßkomplex mit Singulettcharakter bilden.

In normalen, nichtviskosen organischen Lösungsmitteln ist die Wiederbegegnungswahrscheinlichkeit eines Radikalpaares statistisch sehr klein. Die meisten Zwillingsradikalpaare begegnen sich daher nie wieder, sondern bilden freie Radikale (vgl. das Paradigma der molekularen Photochemie in Schema 2). In einer supramolekularen flüssigen Umgebung dagegen werden Wiederbegegnungen durch die „reflektierenden“ Wände einer supramolekularen Grenzschicht begünstigt (in Abbildung 6 als poröse Wand, in Abbildung 7 als gestrichelte Linien dargestellt). Wie die Wände eines Lösungsmittelkäfigs reflektieren also auch die eines supramolekularen Käfigs das Zwillingsradikalpaar zurück, sodass es Mehrfach-Wiederbegegnungen eingehen kann, bevor es seinen Weg aus dem Käfig findet. Allerdings kann die supramolekulare Wand bei der Reflektion der Radikale in Wiederbegegnungen und Stoßkomplexe viel effektiver sein als homogene Lösungen. Die Größe des Superkäfigs sowie die chemische Natur der Lösungsmittelwand und der Gast-Radikale werden den Käfigeffekt und die Radikal-Radikal-Wechselwirkungen bestimmen. Da die Größe des supramolekularen Käfigs variiert werden kann, lässt sich der Abstand, auf den sich die Radikale entfernen können, experimentell eingestellen. Weil  $J$  vom Abstand zwischen den Radikalen abhängt, wird  $J$  mit der Größe des supramolekularen Käfigs variieren. In Abschnitt 3.4.1 werden wir Micellen als Modelle supramolekularer Käfige für Radikalpaare betrachten. Zunächst aber müssen wir den Einfluss von  $J$  und den supramolekularen Wechselwirkungen eines Radikalpaares in einem Superkäfig auf das ESP-TREPR-Spektrum beschreiben.

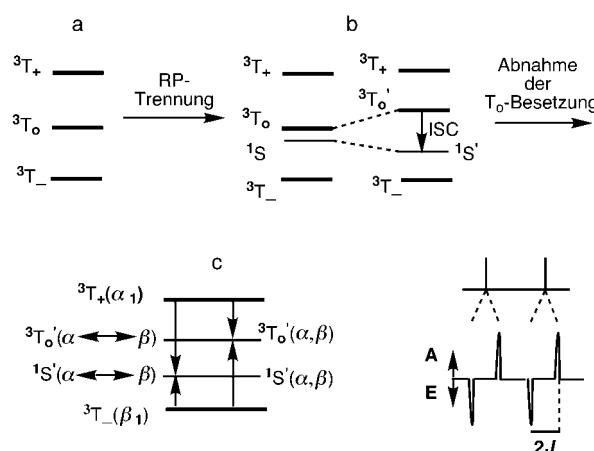
### 3.2. TREPR spinkorrelierter Radikalpaare – Untersuchung der intermolekularen Austauschkopplung

Im Paradigma von Schema 2 wurde die Spezies  $^3RP$ , ein spinkorreliertes Triplett-Radikalpaar, als paramagnetische Spezies und reaktives Intermediat beschrieben, das nach den Spinauswahlregeln notwendigerweise als Produkt eines primären photochemischen Prozesses aus einem angeregten Triplettzustand entsteht. Wir können jetzt fragen, ob die TREPR-Spektroskopie experimentelle Hinweise auf die Existenz solch einer Spezies liefern kann. In homogenen Lösungen beträgt die Lebensspanne von  $^3RP$  (die Lebensspanne eines Radikalpaares im Lösungsmittelkäfig) weniger als eine Nanosekunde, das ist kürzer als die Auflösung der

TREPR-Technik. Die Lebensspanne von  ${}^3\text{RP}$  in einem supramolekularen Käfig (z.B. einer Micelle) kann demgegenüber systematisch manipuliert werden, z.B. durch Änderung der Größe oder der Art des Superkäfigs, was eine Verweilzeit des Paars im supramolekularen Käfig bis zu Millisekunden zugänglich macht. Dadurch wird die direkte Untersuchung von  ${}^3\text{RP}$  mit der TREPR-Technik möglich. Daraus folgt, dass es mit der TREPR-Technik möglich sein müsste, Zwillingsradikalpaare zu untersuchen, wenn diese spinpolarisiert sind. Wir stellen nun einen Polarisationsmechanismus vor, der für spinkorrelierte Radikalpaare typisch ist und der im TREPR-Spektrum die definitive Unterscheidung dieser Spezies von polarisierten freien Radikalen ermöglicht.<sup>[38, 39]</sup>

### 3.3. Magnetische Energieniveaus für ein spinkorreliertes Radikalpaar

Schema 11 gibt qualitativ die magnetischen Energieniveaus für ein spinkorreliertes Radikalpaar (im Lösungsmittelkäfig oder in einem supramolekularen Käfig) wieder. Wir werden an einem konkreten Modell zeigen, dass das  ${}^3\text{RP}$  auf sehr interessante Weise polarisiert wird und dass die Messung des



Schema 11. Energieniveaudiagramm eines spinkorrelierten Radikalpaares und der Mechanismus seiner ESP. Für Einzelheiten siehe Text.

ESP-TREPR-Spektrums Informationen über den Mittelwert der Kopplung zwischen den Radikalen liefert. In diesem Modell wird angenommen, dass der Prozess  ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{RP}$  (Schritt 3 in Schema 6) zu gleicher Besetzung aller drei Triplett-Unterniveaus  ${}^3\text{T}_+$ ,  ${}^3\text{T}_0$ , und  ${}^3\text{T}_-$  führt (in Schema 11 a durch gleiche Strichstärke der Niveaus angedeutet). Das impliziert, dass der TM nicht auftritt. Wir verwenden wieder das Beispiel der  $\alpha$ -Spaltung. Unmittelbar nach der Spaltung sind die Radikale eng benachbart, und der  $J$ -Wert ist groß. Unter diesen Bedingungen ist der  ${}^3\text{T}_0$ -Zustand energetisch von den beiden anderen Tripletniveaus getrennt, und  ${}^1\text{S}$  ist sehr weit von allen T-Niveaus entfernt (wegen dieses großen Energieabstands ist der S-Zustand in Schema 11 a nicht dargestellt).

Wenn sich das Radikalpaar aber im Käfig oder Superkäfig trennt, sinkt der  $J$ -Wert (Abbildung 7). Wir betrachten speziell die Situationen, in denen  $J$  die Größenordnung der

Energiedifferenz zwischen den Triplett-Unterniveaus erreicht, d.h., in denen die Energie von  ${}^1\text{S}$  niedriger als die von  ${}^3\text{T}_0$ , aber höher als die von  ${}^3\text{T}_-$  ist (Schema 11 b). Wegen ihrer Nähe beginnen der  ${}^3\text{T}_0$ - und der  ${}^1\text{S}$ -Zustand zu mischen, was dazu führt, dass durch ISC das  ${}^3\text{T}_0$ -Niveau selektiv geleert wird; es bilden sich  ${}^1\text{RP}$ , die rasch durch Reaktion entfernt werden (Schema 11 b). Die Zustände  ${}^3\text{T}_+$  und  ${}^3\text{T}_-$  mischen nicht effizient mit  ${}^1\text{S}$ , weil sie energetisch zu weit entfernt liegen. Der Gesamteffekt ist, dass die Niveaus  ${}^3\text{T}_+$  und  ${}^3\text{T}_-$  gegenüber dem  ${}^3\text{T}_0$ -Niveau überbesetzt (spinpolarisiert) werden (in Schema 11 c durch dünne Linien für diese beiden Niveaus angedeutet). Wenn nun ein EPR-Spektrum des Radikalpaares vor der Spinrelaxation aufgenommen wird, wird ein Emissionspektrum für Übergänge aus  ${}^3\text{T}_+$  (Schema 11 c,  $\alpha_1$ -Übergänge) und ein verstärktes Absorptionsspektrum für Übergänge aus  ${}^3\text{T}_-$  (Schema 11 c,  $\beta_1$ -Übergänge) gemessen.

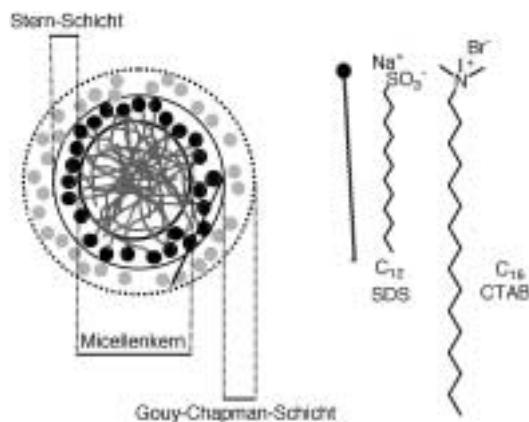
Weil ein Mischen zwischen  ${}^3\text{T}_0$  und  ${}^1\text{S}$  erfolgt, sind anschließend beide Zustände weder reine Singulett- noch reine Triplettzustände und müssen als „gemischte“ Zustände  ${}^3\text{T}_0'$  und  ${}^1\text{S}'$  klassifiziert werden. Deswegen erfolgen Übergänge aus  ${}^3\text{T}_+$  und  ${}^3\text{T}_-$  sowohl nach  ${}^3\text{T}_0'$  als auch nach  ${}^1\text{S}'$  (Schema 11 c). In Endeffekt ergeben sich zwei emissive [ ${}^3\text{T}_+(\alpha_1) \rightarrow {}^3\text{T}_0'(\alpha, \beta)$  und  ${}^3\text{T}_+(\alpha_1) \rightarrow {}^1\text{S}'(\alpha, \beta)$ ] und zwei absorptive Übergänge [ ${}^3\text{T}_-(\beta_1) \rightarrow {}^3\text{T}_0'(\alpha, \beta)$  und  ${}^3\text{T}_-(\beta_1) \rightarrow {}^1\text{S}'(\alpha, \beta)$ ]. Nach diesem einfachen Modell wird das experimentelle ESP-TREPR-Spektrum aussehen wie in Schema 11 c dargestellt. Bemerkenswert und sehr charakteristisch dabei ist, dass jede Hyperfeinkomponente des polarisierten Spektrums, die normalerweise ein Einzelsignal wäre, als E/A-Dublett mit einem Abstand von  $2J$  auftritt. Falls das ESP-TREPR-Spektrum beobachtet werden kann, ergibt sich daraus, dass aus dem Abstand der E/A-Dubletts die Stärke der supramolekularen Wechselwirkung, ausgedrückt durch  $J$ , direkt dem Spektrum entnommen werden kann. Es muss betont werden, dass diese Analyse für Fälle gilt, in denen die Linienbreite des Signals schmäler als die Aufspaltung ist (d.h., die EPR-Linien im Vergleich zu einer großen Aufspaltung scharf sind).

Für das Folgende sind die Hauptfolgerungen aus dem Energiediagramm, dass ESP-TREPR-Spektren von  ${}^3\text{RP}$  im Gegensatz zu denen von  ${}^2\text{FR}$  Hyperfeinkomponenten aufweisen, die ein E/A-Muster zeigen, und dass der mit der Aufspaltung der E/A-Linien verbundene Energieabstand mit der Kopplung zusammenhängt. Wir beschreiben nun die Eigenschaften von Micellen, die sie zu ausgezeichneten Modellen supramolekularer Käfige für Radikalpaare machen, und stellen einige ESP-TREPR-Spektren von  ${}^3\text{RP}$  vor, die in Micellen durch photochemische  $\alpha$ -Spaltung von Ketonen erzeugt wurden.

### 3.4. Ein Strukturmodell für Micellen – Micellen als supramolekulare Käfige

Micellen sind selbstorganisierte Systeme mit Lebensspannen von Millisekunden und einem Monomeraustausch auf der Mikrosekundenzeitskala. Micellen finden sich gewöhnlich in wässrigen Lösungen von Detergentien, die eine Kohlenwasserstoffkette und eine hydrophile Endgruppe (Kopf)

aufweisen.<sup>[40]</sup> Der Kopf kann kationisch, anionisch oder nichtionisch sein (Schema 12). Da die Kohlenwasserstoffketten hydrophob sind, meiden sie das Wasser und aggregieren



Schema 12. Links: schematische Darstellung einer Micelle. Die schwarzen Kreise symbolisieren die ionischen Kopfgruppen (z.B.  $\text{SO}_3^-$ ), die langen Schwänze die hydrophoben Alkylketten und die hellgrauen Kreise Wassermoleküle. Rechts: Natriumdodecylsulfat (SDS,  $\text{C}_{12}$ ) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB,  $\text{C}_{16}$ ) enthalten beide etwa 60 Monomereneinheiten je Micelle und sind typische anionische bzw. kationische micellenbildende Detergentien.

zu einem hydrophoben Kern aus verschlungenen Kohlenwasserstoffketten (hydrophober Effekt). Der Kern der Micelle ist „ölig“ und löst organische Gastmoleküle, doch eine gewisse Wassermenge wird ebenfalls eindringen.<sup>[41]</sup> Dies ist ein wichtiger Gesichtspunkt, da er bedeutet, dass bei der TREPR-Charakterisierung eines Zwillingsradikalpaares in einer Micelle die Beobachtung der Radikalspezies möglicherweise auf einer Zeitskala erfolgt, in der Monomeraustausch oder sogar die vollständige Auflösung der selbstorganisierten Struktur abgelaufen sind. ESP-TREPR-Spektren können auf einer Nano- bis Mikrosekunden-Zeitskala gemessen werden und eignen sich daher ausgezeichnet zur Beobachtung der Dynamik der Radikalspezies in der Micelle. Im Mittel sind Micellen nichtsphärisch, und ihre Form kann über die Ionenstärke, die Temperatur und den pH-Wert modifiziert werden. Damit ist es leicht möglich, den ESP-Transfer unter einer Vielzahl an Micellen-Bedingungen, d.h. bei unterschiedlichen räumlichen Einschränkungen zu studieren.

Die supramolekulare Natur von Micellen ergibt eine Unterteilung des Wirtes in mehrere potentielle Bindungsregionen (siehe Schema 12 links). Die Gouy-Chapman-Schicht ist die Region, in der sich in einer Lösung von Natriumdodecylsulfat die Anionen befinden. Kationische Gastmoleküle könnten sich hier an die anionischen Kopfgruppen binden. Eine zweite denkbare Bindungsstelle liegt in der Region zwischen den Kopfgruppen (Stern-Schicht). Diese ist relativ polar und für das Wasser zugänglich. Ein weiterer möglicher Bindungsort ist der hydrophobe „Kern“ der Micelle, in dem als Folge des hydrophoben Effekts Kohlenwasserstoff- und Aren-Gastmoleküle zu erwarten sind. Die Beschränkungen und die Diffusionsdynamik für Moleküle in diesen unterschiedlichen Micellenregionen sind in der supramolekularen Chemie und für die ESP besonders wichtig. So werden Gast-

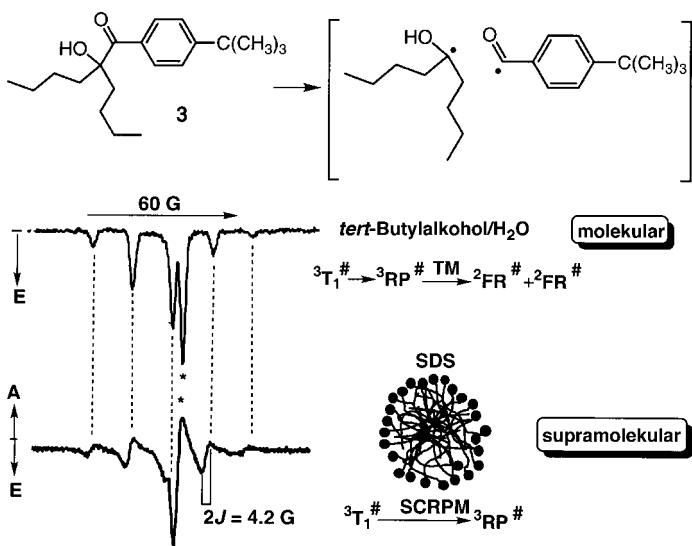
Radikalpaare wegen des Käfigs weniger leicht freie Radikale bilden können, weil sie eher rekombinieren. Im Folgenden zeigen wir, dass die Kombination von ESP und TREPR zur Untersuchung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen (wie der elektronischen Kopplung, die zum ESPT führt) zwischen Radikalen in supramolekularen Systemen genutzt werden kann.

Nach dem Paradigma produziert eine primäre photochemische Reaktion wie die  $\alpha$ -Spaltung eines Triplett-Ketons  $^3\text{AC(O)B}$  (Schema 6) ein spinkorreliertes Radikalpaar  $^3(\text{ACO}\cdot\cdot\text{B})$  im Lösungsmittelkäfig. Die Lebensdauer des Lösungsmittelkäfigs von Pikosekunden in gewöhnlichen nichtviskosen Lösungsmitteln muss – wie bereits erwähnt – für TREPR-Messungen verlängert werden, was durch den Wechsel auf einen Micellen-Superkäfig gelingt.<sup>[29, 42-44]</sup> Das Radikalpaar als Gast und der „Superkäfig“ als Wirt ( $^3\text{RP@Superkäfig}$ ) bilden eine langlebige supramolekulare Struktur, die direkt TREPR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Die ESP-TREPR-Untersuchung eines solchen supramolekularen Aggregats soll als Nächstes diskutiert werden.

### 3.4.1. TREPR von $^3\text{RP}$ in Micellen – Modelle für supramolekulare Systeme

Wir untersuchen nun das TREPR-Spektrum von  $^3\text{RP}$  aus der photochemischen  $\alpha$ -Spaltung eines Ketons in Micellen. Die strukturellen und dynamischen Eigenschaften eines Übermoleküls hängen vom Gast ( $^3\text{RP}$ ) und vom Wirt (Micelle) ab. Es ist daher zu erwarten, dass auch beide das TREPR-Spektrum prägen. Beispielsweise wird in einer hydrophoberen oder in einer größeren Micelle die Verweilzeit des RP länger sein und umgekehrt. Das ESP-TREPR-Spektrum eines  $^3\text{RP}$  in einer kleinen Micelle wird daher dem einer  $\alpha$ -Spaltung in homogener Lösung ähnlich sein, eine längere Lebensdauer in der Micelle wird dagegen zu mehr Wechselwirkung zwischen den Spins und insbesondere zu unterschiedlicher Kopplung führen. Bei besonders großen Micellen könnten die ESP-TREPR-Spektren wieder denen in homogener Lösung ähneln, weil die Radikale sich bis auf einen Abstand trennen können, in dem sie nicht mehr wechselwirken.

Schema 13 zeigt das TREPR-Spektrum während der Photolyse des Ketons **3** in einer wässrigen *tert*-Butylalkohol-Lösung (oben) und einer wässrigen Lösung mit SDS-Micellen (unten).<sup>[42]</sup> Das Spektrum in homogener Lösung (Schema 13 oben) ist das eines Paars polarisierter freier Radikale, deren ESP durch den Triplett-Mechanismus verursacht wurde (vgl. Abbildung 2a, Abschnitt 2.4.1). In der Micellen-Lösung dagegen resultiert bei Zeitskalen bis zu einer Mikrosekunde und darüber hinaus ein völlig anderes Spektrum (Schema 13 unten). Jede der emissiven Hyperfeinlinien in Schema 13 oben ist in Schema 13 unten in einen E-Anteil bei niedrigstem und einen A-Anteil bei höherem Feld aufgespalten. Diese E/A-Aufspaltung ist genau die, die für ein spinkorreliertes Radikalpaar  $^3\text{RP}$  erwartet wird (siehe Abschnitt 3.3 und Schema 11). Im supramolekularen System  $^3\text{RP@Micelle}$  gelingt also mit der TREPR-Spektroskopie der direkte Nachweis und die Charakterisierung von  $^3\text{RP}$ , einem wichtigen vom Paradigma geforderten Intermediat.



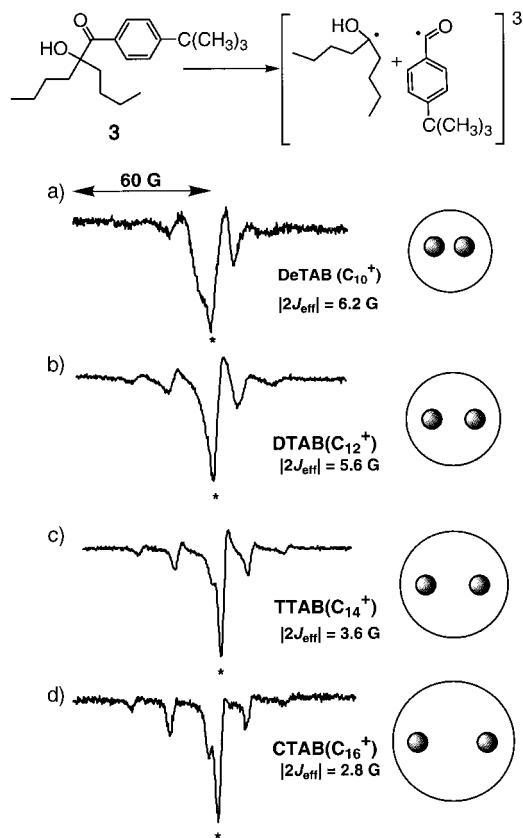
Schema 13. TREPR-Spektren 450–500 ns nach der Laser-Blitzlichtphotolyse einer 1.5 mm Lösung des Ketons **3** bei 266 nm in einer Wasser/*tert*-Butylalkohol-Mischung (1:1 Gewichtsanteile) und in einer wässrigen Lösung von SDS (Micellenkonzentration 1 mm). Die Signale des Benzoylradikals sind mit einem Stern markiert. Die Simulation für das supramolekulare Radikalpaar ist in Schema 15 gezeigt. SCRPM: spin-correlated radical pair mechanism.

Nach dem Paradigma sind die Aufspaltungen der Hyperfeinsignale das Resultat von Elektronenspin-Elektronenspin-Wechselwirkungen; deshalb ist die Größe der Aufspaltung direkt mit der elektronischen Kopplung  $J$  der Partner im Paar verknüpft. Mit der TREPR-Spektroskopie kann man daher unmittelbar die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei ungepaarten Elektronen bestimmen. Als Nächstes zeigen wir, dass diese Wechselwirkung eine Funktion der supramolekularen Struktur und Dynamik des Gast@-Wirt-Systems ist.

### 3.4.2. TREPR und die supramolekulare Struktur von Radikalpaaren in Micellen

Wie wir sehen werden, kann TREPR-spektroskopisch die supramolekulare Struktur von Gast@Wirt-Systemen durch systematische Untersuchung von spinkorrelierten Radikalpaaren (SCRP) in Micellen aufgeklärt werden. Die Stärke der „bindenden“ intermolekularen Wechselwirkungen, die ein SCRP stabilisieren, wird von den Strukturen der Paarkomponenten und der Micelle abhängen. Beispielsweise wird der mittlere Abstand der Partner von der Größe und von der Hydrophobie sowohl des Micellenkerns als auch der Partner des Radikalpaars beeinflusst sein. In der „molekularen Chemie“ entspricht das der kovalenten Atombindung in einem Molekül, deren Charakteristika von den sie aufbauenden Atomen abhängen. Die Stärke der elektronischen Kopplung  $J$  wird vom Ausmaß der Orbitalüberlappung zwischen den beiden Radikalzentren bestimmt, also vom Abstand der Partner im Radikalpaar. Weil der  $J$ -Wert aus den TREPR-Spektren entnommen werden kann, bietet die Technik eine exzellente Möglichkeit, einige subtile Struktureigenschaften von supramolekularen Systemen wie SCRP zu analysieren.

Als Beispiel für die Wirkung supramolekularer Struktureffekte auf ein Radikalpaar zeigt Schema 14 die TREPR-Spektren einer systematischen Untersuchung der Photolyse des Ketons **3** in einer Reihe von kationischen Micellen aus

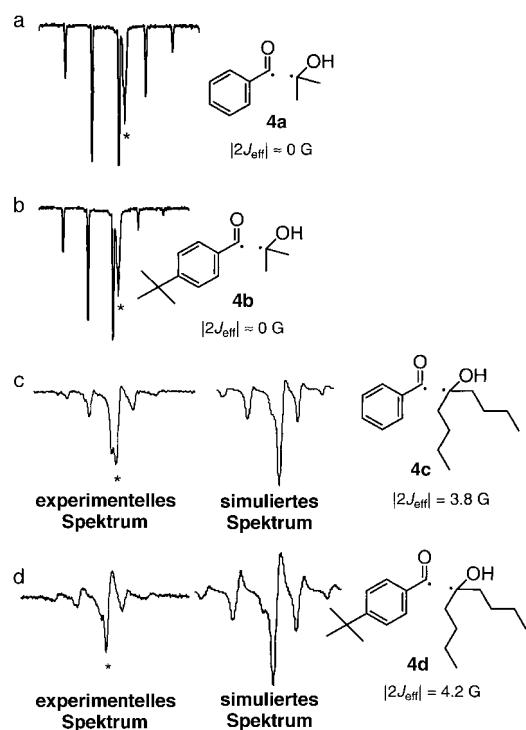


Schema 14. TREPR-Spektren der Photolyse von **3** in einer Reihe von micellaren Alkyltrimethylammoniumbromid-Lösungen. Die mit einem Stern markierten Signale werden dem Benzoylradikal zugeordnet. Für Einzelheiten siehe Text.

Alkyltrimethylammoniumbromiden ( $C_{10}$  bis  $C_{16}$ ).<sup>[42]</sup> Man erkennt eine deutliche Abhängigkeit der Spektrenform und der daraus ermittelten  $J$ -Werte von der Alkylkettenlänge:  $J$  nimmt von 6.2 G in der kleinsten Micelle ( $C_{10}$ ) auf 2.8 G in der größten Micelle ( $C_{16}$ ) ab. Dabei ist das Spektrum für die längste Kette fast ein reines Emissionsspektrum (Schema 14d) mit nur einem kleinen SCRP-Anteil. Dass der SCRP-Mechanismus in der größten Micelle fast nicht beobachtet werden kann, könnte an der kurzen Lebensdauer des Radikalpaars liegen. Dieselben Trends wurden mit demselben hydrophoben Vorläufermolekül für das Radikalpaar in anionischen Micellen aus unterschiedlich langkettigen Alkylsulfaten beobachtet.

Die Ergebnisse zeigen, wie man mit Hilfe der ESP-TREPR-Spektroskopie über die Messung von  $J$  nachweisen kann, dass die Größe des Micellenwirts den mittleren Abstand der Partner des Gast-Radikalpaars steuert. Weil ein Radikalpaar in einer Micelle ein supramolekulares System ist, erwarten wir, dass auch die Gaststruktur den Abstand der Partner und den  $J$ -Wert beeinflusst.

Schema 15 zeigt die TREPR-Spektren der Radikalpaare **4a–d**, die alle durch  $\alpha$ -Spaltung verwandter Ketone in SDS-



Schema 15. ESP-TREPR-Spektren der Radikalpaare **4a–d** in einer micellaren SDS-Lösung ca. 500 ns nach der Laser-Blitzlichtphotolyse. Für die Radikalpaare **4a** und **4b** sind die experimentellen, für **4c** und **4d** die experimentellen und die simulierten Spektren abgebildet. Die Sterne kennzeichnen wieder die Signale des Benzoylradikals. Die übrigen Signale werden dem Ketyl-Radikalpartner des Paars zugeordnet. Die Simulation der experimentellen Spektren ermöglichte die Bestimmung der  $2J$ -Werte. Man erkennt, dass die Stärke der Elektronenkopplung mit der Hydrophobie des Paars (ausgedrückt durch die Länge der Alkylketten) steigt.

Micellen erzeugt wurden. Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften aller Paare sind sehr ähnlich, ihre supramolekularen Strukturen in den SDS-Micellen dagegen nicht. Nimmt man an, dass die Hydrophobie die supramolekulare Stabilität der  ${}^3\text{RP}@\text{Micelle}$ -Struktur dominiert, so sollte die Lebensdauer der Paarfragmente mit der Länge der Alkylketten korrelieren. Die ESP-TREPR-Spektren der Paare **4a** und **4b** weisen in SDS-Micellen keine nennenswerte SCPR-Komponente auf ( $J \approx 0 \text{ G}$ ), und das Spektrum ähnelt dem in homogener Lösung (vgl. Schema 13 oben). Die TREPR-Spektren der Paare **4c** und **4d** dagegen enthalten erhebliche SCRP-Beiträge; die aus den Spektren ermittelten  $J$ -Werte betragen 3.8 bzw. 4.2 G.

Bei gegebener Micelle wird der hydrophobe Charakter des Radikalpaars für die supramolekulare Struktur und Dynamik des Paars wichtig sein. Die Radikalpaare **4a** und **4b** enthalten beide ein kleines, hydrophiles  $\text{C}_3$ -Ketylfragment. Dessen Flucht aus der Micelle ist offensichtlich schneller als die Zeitauflösung der TREPR-Messung. Die beobachteten ESP-TREPR-Spektren (Schema 15a, b) ähneln daher denen in einer homogenen Lösung, d.h., das System hat keine supramolekularen Spineigenschaften. Bei den Radikalpaaren **4c** und **4d** aus zwei relativ hydrophoben Fragmenten (ein Bruchstück mit sieben bzw. elf, das andere mit neun Kohlenstoffatomen) liegt die Verweilzeit des Paars in der Micelle im Bereich der Zeitauflösung des TREPR-Experiments, sodass

man die ESP-TREPR-Spektren der SCPR messen kann (Schema 15c, d). Die supramolekularen Charakteristika des Systems  ${}^3\text{RP}@\text{Micelle}$  sind also direkt zu beobachten. An den experimentellen Daten kann man unmittelbar erkennen, dass der Austritt eines Radikalpartners aus der Micelle die „Supramolekularität“ des Systems zerstört. Allgemein sind die Eigenschaften der Systemteile gleich denen des Gesamtsystems, wenn sich nur ein  ${}^2\text{FR}$  in der Micelle befindet. Wenn sich aber zwei  ${}^2\text{FR}$  im hydrophoben Kern befinden, sorgt deren Kopplung dafür, dass sich die Gesamtreakтивität des Systems ändert. Das Experiment macht also deutlich, dass die Spinchemie, die Elektronenkopplung und die TREPR-Spektroskopie das „Ausmaß der Supramolekularität“ eines gegebenen Spinsystems bestimmen können.

Die Variation der supramolekularen Struktur eines Radikalpaars in einer Micelle als Funktion der supramolekularen Hydrophobie ist mit dem „molekularen System“ Diradikal vergleichbar, wenn dessen Radikalzentren durch flexible kovalente Bindungen verknüpft sind. Hier bewirken kürzere Verbindungsketten eine größere Orbitalüberlappung zwischen den Radikalzentren. In beiden Fällen wächst die Kopplung bei kürzerem Abstand der Radikalspezies. Tatsächlich zeigen die ESP-TREPR-Spektren von Diradikalen die erwartete Kettenlängen-Abhängigkeit von  $J$ .<sup>[11]</sup>

#### 4. Weitere Anwendungen der TREPR-Technik und der ESP

Ein Ziel dieses Beitrags ist es, dem interessierten Leser zu zeigen, dass die TREPR-Methode eine vielseitige Technik zur Untersuchung paramagnetischer Spezies (Triplets, Radikalpaare, freie Radikale) ist, die in vielen photochemischen Reaktionen erzeugt werden. Im Interesse einer klaren Präsentation konzentrierte sich die Darstellung auf ein exemplarisches Paradigma, die  $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen. Mit der TREPR-Technik wurden aber auch alle anderen wichtigen primären photochemischen Prozesse von Ketonen untersucht<sup>[5]</sup>, darunter die, die zur Bildung von Diradikalen führen,<sup>[2, 11, 38, 39]</sup> sowie die Photoreaktionen vieler anderer organischer Substrate.<sup>[1–6, 28, 45, 46]</sup> Außerdem sind die TREPR-Spektroskopie und die ESP bei der Beantwortung von Fragen, die besonders im Zusammenhang mit der Photosynthese wichtig sind, sehr hilfreich gewesen. So wurde ein bestimmter Elektronenacceptor im Photosystem I direkt nachgewiesen<sup>[47]</sup> und die Struktur von Donor-Acceptor-Paaren im bakteriellen Photosynthese-Reaktionszentrum aufgeklärt.<sup>[48, 53, 54]</sup> Kürzlich erschien eine Studie zu Modellen für Photosynthesezentren, die Strukturinformationen aus einem Zinkporphyrin mit *para*-ständig angeordneten  $N,N,N',N'$ -Tetraalkyl-*para*-phenylenediamin- und Naphthochinon-Einheiten gewann.<sup>[49]</sup> Andere Studien zum photosynthetischen Reaktionszentrum zeigten, dass zusätzliche kinetische und strukturelle Informationen durch den Betrieb des EPR-Spektrometers bei verschiedenen Frequenzen erhalten werden können.<sup>[50, 51]</sup> Die Energie- und Elektronentransferprozesse aus den Teilen des photosynthetischen Reaktionszentrums wurden in Flüssigkristallen genutzt.<sup>[52]</sup> Andere Gruppen nutzten diese Spintechniken, um die Wechselwirkung

zwischen eng benachbarten Elektronen bei Prozessen mit polarisiertem Elektronenspin in supramolekularen Systemen wie Micellen<sup>[55]</sup> und Cyclodextrinen<sup>[56]</sup> zu verstehen. Das sind nur einige Beispiele, die zeigen, wie wichtig und vielseitig TREPR und andere auf der TREPR basierende Methoden dabei sind, das Mysterium aufzuklären, wie Elektronen miteinander wechselwirken und wie Sonnenenergie in chemische Energie umgewandelt wird.

## 5. Zusammenfassung

Diese Übersicht versuchte, die Stärke der TREPR-Technik bei der Nutzung der Elektronenspinpolarisation (ESP), die in vielen photochemischen Vorgängen entsteht, übertragen und aufgespalten wird, qualitativ und beispielhaft aufzuzeigen. Die erzeugte ESP kann als Werkzeug zur mechanistischen Analyse paramagnetischer Spezies dienen, die im exemplarischen Paradigma der  $\alpha$ -Spaltung von Carbonylverbindungen vorkommen können, und TREPR-spektroskopisch untersucht werden. Die Austauschwechselwirkung (Kopplung) spielt eine Rolle bei der Übertragung der Spinpolarisation in nichtreaktiven Stößen zwischen Triplett-Radikalpaaren, bei der Polarisationserzeugung durch den Radikalpaarmechanismus und bei der Aufspaltung von Energieniveaus, die zur Polarisation und zu den charakteristischen Übergängen spinkorrelierter Radikalpaare führt. Triplett-Zwillingssradikalpaare sind deshalb ausgezeichnete Modelle für die Analyse nichtkovalenter supramolekularer Wechselwirkungen. Das ESP-TREPR-Spektrum eines Triplett-Radikalpaares in Supräkäfigen wie Micellen ermöglicht die direkte und detaillierte Untersuchung von supramolekularen RP@Micelle-Systemen. Dazu wird  $J$  aus den E/A-Aufspaltungen der Hyperfeinlinien des TREPR-Spektrums ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass das TREPR-Experiment tatsächlich die Spinchemie und Elektronenwechselwirkungen direkt „abfragen“ kann. Als Folge davon kann mit der TREPR-Technik auch das „Ausmaß der Supramolekularität“ eines Spinsystems bestimmt werden.

## Abkürzungen

#	polarisierter, ungepaarter Elektronenspin
$\vec{B}_0$	Magnetfeld
D	elektronischer Dublettzustand (auch freies Radikal ${}^2\text{FR}$ )
EPR	paramagnetische Elektronenresonanz
ESP	Elektronenspinpolarisation
ESPT	Transfer von Elektronenspinpolarisation
${}^2\text{FR}$	freies Radikal
$g$	$g$ -Faktor (2.0023 für das freie Elektron, $g_e$ )
hfc	Hyperfeinkopplung
HOMO	höchstes besetztes (Grundzustands)Orbital
I	reaktives Intermediat
ISC	Intersystem-Crossing
$J$	Elektronenkopplungskonstante
$k_B$	Boltzmann-Konstante
LUMO	niedrigstes unbesetztes (Grundzustands)-Orbital

$\mu$	magnetisches Moment
P	Produkt
R	Reaktant
${}^*\text{R}$	Reaktant im angeregten Zustand
RP	Radikalpaar
${}^1\text{RP}$	Singulett-Radikalpaar
${}^3\text{RP}$	Triplett-Radikalpaar
${}^3\text{RP@Käfig}$	Wirt-Gast-Komplex aus einem ${}^3\text{RP}$ und einem Wirkäfig
RPM	Radikalpaarmechanismus
$S$	Spin eines Elektrons
${}^1\text{S}_0$	Singulett-Grundzustand
${}^1\text{S}_1$	angeregter Singulettzustand
SCRP	spinkorreliertes Radikalpaar
SOMO	einfach besetztes Orbital
SOC	Spin-Bahn-Kopplung
${}^3\text{T}_1$	angeregter Triplettzustand
TM	Triplett-Mechanismus
TREPR	zeitaufgelöste paramagnetische Elektronenspinresonanz

Wir danken der National Science Foundation und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für die Unterstützung. Wesentliche Beiträge zur Entwicklung der TREPR-Technik an der Columbia University kamen von Matt Zimmt, William Jenks, Joe Wu, Igor Khudyakov, Igor Koptyug, Valery Tarasov und Steffen Jockusch. Den Professoren Malcolm Forbes, Hanns Fischer, Henning Paul und Hans van Willigen danken wir für die nützlichen Hinweise, Professor Keith McLauchlan für die Gastfreundschaft gegen N.J.T. und seine Einführung in das Gebiet der Spinpolarisation und der TREPR. Außerdem danken wir Rene Williams für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse und hilfreiche Diskussionen.

eingegangen am 16. November 1999,  
ergänzte Fassung am 1. März 2000 [A 370]  
Übersetzt von Dr. Dirk Meine, Hannover

- [1] K. McLauchlan, M. T. Yeung in *Electron Spin Resonance, Vol. 14*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 33–62.
- [2] M. D. E. Forbes, *Photochem. Photobiol.* **1997**, *65*, 73–81.
- [3] K. A. McLauchlan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2465–2472.
- [4] K. A. McLauchlan, D. G. Stevens, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 54–59.
- [5] J. K. S. Wan, M. C. Depew, *Res. Chem. Intermed.* **1992**, *18*, 227–292.
- [6] N. Hirota, S. Yamauchi in *Dynamics of Excited Molecules*, Vol. 82 (Hrsg.: K. Kuchitsu), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 513–557.
- [7] H. van Willigen, P. R. Levstein, M. H. Ebersole, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 173–197.
- [8] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, University of Chicago Press, Chicago, **1970**.
- [9] N. J. Turro, M. Garcia-Garibay in *Photochemistry in Organized und Constrained Spaces* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH, New York, **1991**, S. 1–38.
- [10] C. Doubleday, Jr., N. Turro, J. Wang, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 199–205.
- [11] G. L. Closs, M. D. E. Forbes, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1924–1933.
- [12] K. A. McLauchlan, *Magnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, **1972**.
- [13] A. Carington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, **1967**.
- [14] N. Bunce, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 907–914.
- [15] A. Kawai, K. Obi, *Res. Chem. Intermed.* **1993**, *19*, 865–894.
- [16] G. Elger, M. Fuhs, P. Müller, J. von Gersdorff, A. Wiehe, H. Kureck, K. Möbius, *Mol. Phys.* **1998**, *95*, 1309–1323.

- [17] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, USA, **1978**.
- [18] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, USA, **1991**.
- [19] G.-H. Goudsmit, H. Paul, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 453–457.
- [20] J. Fujisawa, Y. Ohba, S. Yamauchi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 181–186.
- [21] J. Fujisawa, Y. Ohba, S. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8736–8737.
- [22] M. Mukai, S. Yamauchi, N. Hirota, M. Koyanagi, H. Futami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1679–1684.
- [23] I. V. Koptyug, N. D. Ghatlia, G. W. Sluggett, N. J. Turro, S. Ganapathy, W. G. Bentruude, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9486–9491.
- [24] E. Karaketin, B. O'Shaughnessy, N. J. Turro, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7992–7995.
- [25] A. L. J. Beckwith, S. Brumby, R. F. Claridge, R. Crocket, E. Roduner, *Radical Reaction Rates in Liquids*, Vol. 18, Springer, Berlin, **1994**.
- [26] A. Kamachi, A. Kajiwara, K. Saegusa, Y. Morishima, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7369–7371.
- [27] Y. Mizuta, N. Morishita, K. Kuwata, *Chem. Lett.* **1999**, 311–312.
- [28] W. S. Jenks, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9009–9011.
- [29] C. D. Buckley, D. A. Hunter, P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 307–312.
- [30] T. Ikoma, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, Y. Ikemgami, *Chem. Lett.* **1990**, 1491–1495.
- [31] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.
- [32] *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1991**.
- [33] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**.
- [34] M. H. Kleinman, C. Bohne in *Organic Photochemistry: Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York, **1997**, S. 391–466.
- [35] J. Franck, E. Rabinowitch, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 120–131.
- [36] E. Rabinowitch, W. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 1381–1387.
- [37] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2042–2045.
- [38] G. L. Closs, M. D. E. Forbes, J. R. Norris, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3592–3599.
- [39] M. D. E. Forbes, S. R. Ruberu, K. E. Dukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7299–7307.
- [40] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, **1980**.
- [41] F. M. Menger, R. Zana, B. Lindman, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 115.
- [42] C. Wu, W. S. Jenks, I. V. Koptyug, N. D. Ghatlia, M. Lipson, V. Tarasov, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9583–9595.
- [43] A. D. Trifunac, D. J. Nelson, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 346–348.
- [44] H. Murai, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, Y. J. I'Haya, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 113–118.
- [45] G. R. Eaton, S. S. Eaton, K. M. Salikhov, *Foundations of Modern EPR*, World Scientific Publishing, Singapore, **1998**.
- [46] K. M. Salikhov, Y. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko, *Spin Polarisation and Magnetic Effects in Radical Reactions*, Vol. 22, Elsevier, New York, **1984**.
- [47] S. W. Snyder, R. R. Rustandi, J. Biggins, J. R. Norris, M. C. Thurnauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 9895–9896.
- [48] S. W. Snyder, A. L. Morris, S. R. Bondeson, J. R. Norris, M. C. Thurnauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3774–3775.
- [49] A. M. Kiefer, S. M. Kast, M. R. Wasilewski, K. Laukenmann, G. Kothe, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 188–198.
- [50] A. van der Est, C. Hager-Braun, W. Leibl, G. Hauska, D. Stehlik, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1409*, 87–98.
- [51] R. J. Hulsebosch, I. V. Borovykh, S. V. Paschenko, P. Gast, A. J. Hoff, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6815–6823.
- [52] H. Levanon, K. Hasharoni, *Prog. React. Kinet.* **1995**, *20*, 309–346.
- [53] H. Levanon, K. Möbius, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, *26*, 495–540.
- [54] D. Stehlik, K. Möbius, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 745–784.
- [55] K. Ohara, Y. Miura, M. Terazima, N. Hirota, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 605–611.
- [56] Y. Kitahama, H. Murai, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 160–164.