Untersuchung photochemischer Radikalreaktionen in Lösung mit zeitaufgelöster Fourier-Transformations-EPR

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Ralf Groß

aus Kirch-Brombach

Berichterstatter:	Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Michael C. Böhm
Tag der Einreichung:	08.05.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	01.07.2002

Darmstadt 2002
D17

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie III, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse in der Zeit von Januar 1995 bis Dezember 1999 durchgeführt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse für das entgegengebrachte Vertrauen, die interessante Themenstellung und die zahlreichen anregenden Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Norbert Weiden, Herrn Dr. Marc Plüschau und Herrn Dr. Michael Rübsam danke ich für die fundierte Einweisung in die experimentellen Techniken und die sachkundige Unterstützung bei den Messungen. Herrn Dr. Claus Peter Knapp und Herrn Dr. Hanno Käß sowie den Kollegiaten und Professoren des Graduiertenkollegs im FB Chemie danke ich für zahlreiche hilfreiche Diskussionen.

Bei Herrn Prof. Dr. Michael Böhm bedanke ich mich herzlich für die Durchsicht dieser Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Den Mitarbeitern der Glas-, Mechanik- und Elektronikwerkstätten danke ich für die schnelle und präzise Fertigung zahlreicher Bauteile. Bei Herrn Gerd Wolf möchte ich mich für seine Unterstützung bei der Anfertigung von Abbildungen bedanken.

Allen Kollegen und Kolleginnen und Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der PC III danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die interessante Zeit in Darmstadt.

Dank gilt auch der TU Darmstadt, dem Land Hessen, der DFG und der Volkswagen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt all denen, die durch ihre persönliche Unterstützung zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Photochemie **5**
2.1 Photochemische Elementarprozesse 5
2.2 Photochemische Radikalreaktionen in Lösung 7
2.3 Untersuchungsmethoden zur Verfolgung photochemischer Reaktionen 8

3 EPR-Spektroskopie und Elektronenspinpolarisation **11**
3.1 Paramagnetische Zustände in Lösung 11
3.1.1 g-Wert und Zeeman-Wechselwirkung 12
3.1.2 Hyperfein-Wechselwirkung 13
3.1.3 Spin-Spin-Kopplung 16
3.1.4 Relaxationsprozesse und Linienbreiten 17
3.2 Elektronenspinpolarisation 19
3.2.1 Triplett-Mechanismus 20
3.2.2 Radikalpaar-Mechanismus 21
3.2.3 Radikal-Triplett-Paar-Mechanismus 25
3.2.4 Weitere Mechanismen zur Entstehung von ESP 27
3.3 Zeitaufgelöste Untersuchung transienter Radikale mit FT-EPR 28

4 Experimentelles **31**
4.1 Das FT-EPR Spektrometer 31
4.1.1 Aufbau des Spektrometers 31
4.1.2 Apparatefunktion des Spektrometers und Reproduzierbarkeit 34
4.2 Lasersysteme und optischer Aufbau 35
4.3 Durchflußsystem 37
4.4 Verwendete Substanzen und Probenpräparation 39

5 Photochemische Wasserstoffabstraktion durch 9,10-Anthrachinon 41
5.1 Überblick und Fragestellungen 41
5.2 Reaktionsschema 42
5.3 Auswertung der zeitabhängigen EPR-Spektren 45
5.4 Modellierung des Reaktionsablaufs 53
5.5 Diskussion des kinetischen Isotopeneffekts 56
5.6 Zusammenfassung:
Photochem. Wasserstoffabstraktion durch 9,10-Anthrachinon . 59

6 Photochemische Erzeugung radikalischer C_{60} Monoaddukte 61
6.1 Erzeugung spinpolarisierter $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale 61
6.1.1 Literaturüberblick 61
6.1.2 Reaktionsschema 63
6.1.3 Nachweis der postulierten Radikale 64
6.1.4 Polarisationsmechanismen und Relaxationsverhalten . . 66
6.1.5 ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten und Spindichteverteilung von $HC_{60}^{\bullet}$ 78
6.1.6 Zusammenfassung:
Erzeugung spinpolarisierter $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale 92
6.2 Photosolvolyse von C_{60} in Tetrachlormethan 93
6.2.1 Reaktionsschema 93
6.2.2 Nachweis der Radikale 93
6.2.3 Polarisationsmechanismen 96
6.2.4 Zusammenfassung:
Photosolvolyse von C_{60} in Tetrachlormethan 104

7 Zusammenfassung 107

A Häufig verwendete Akronyme und Symbole 111

B Beitrag der *HFI*-Anisotropie zur Spin-Spin-Relaxation von $HC_{60}^{\bullet}$ 113

Literaturverzeichnis 115

Abbildungsverzeichnis

2.1 Jablonski-Schema photochemischer Prozesse 6
2.2 Reaktionsschema für aus S- und T-Vorläufern erzeugte Radikalpaare. 7

3.1 Simuliertes EPR-Spektrum des 9-Hydroxy-anthroxyl-Radikals. 15
3.2 FT-EPR Spektrum von $^3\{C_{60}\}$. 19
3.3 Energie des Singuletts und der Triplettsubzustände eines Radikalpaars in Abhängigkeit des Radikalabstands. 22
3.4 Vektor-Darstellung der ST_0-Mischung. 23
3.5 Spinzustände als Funktion des Abstands in einem Radikal-Triplett-Paar. 26
3.6 Laserpuls-Mikrowellenpuls-Folge zur Erzeugung eines Freien Induktionszerfalls (*FID*). 28

4.1 Apparatefunktion des FT-EPR Spektrometers. 34
4.2 Optischer Aufbau für eine „Zweifarben-Anregung“. 36
4.3 Schematische Darstellung des Durchflußsystems. 37
4.4 Vorratszelle und Quarzglas-Meßzelle des Durchflußsystems. . . 38

5.1 Reaktionsschema zur Photoreduktion von 9,10-Anthrachinon mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol. 43
5.2 FT-EPR Intensität des 2-Hydroxy-2-propyl-Radikals in Abhängigkeit der Konzentration von DTBPH. 45
5.3 FT-EPR Spektren im System AQ/DTBPH und im „deuterierten“ System AQ/DTBPD. 46
5.4 Auswertung von überlagerten Einzelspektren. 48
5.5 Differentielle relative Verschiebung der Einzelspektren bei unterschiedlichen Trägerfrequenzen. 49
5.6 FT-EPR Spektren im System AQ/DTBPH nach einer Verzögerungszeit von 24 ns bzw. 1.5 μs. 50
5.7 Zeitlicher Polarisationsverlauf der FT-EPR Signale bei der Photoreduktion von 9,10-Anthrachinon. 52

5.8 5-Niveau-System zur Modellierung des zeitlichen Intensitätsverlaufs von $AQH^{\bullet}$ (bzw. $AQD^{\bullet}$) und $AQ^{-\bullet}$. 54

6.1 FT-EPR Spektrum im Photosystem Benzophenon/2-Propanol, 400 *ns* nach dem Laserpuls. 65
6.2 FT-EPR Spektrum im Photosystem C_{60}/Benzophenon/ 2-Propanol nach einer Verzögerungszeit von 8 μs. 66
6.3 FT-EPR Signale von $^3\{C_{60}\}$ sowie Hoch- und Tieffeld-*hfc* des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. . . . 67
6.4 Bestimmung der T_1-Relaxationszeit von $HC_{60}^{\bullet}$. 68
6.5 Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_2 von $HC_{60}^{\bullet}$. . 70
6.6 Simulationsmodell zur Beschreibung der EPR-Signalintensität von $HC_{60}^{\bullet}$ bei längeren Verzögerungszeiten. 71
6.7 Simulation der Zeitabhängigkeit der EPR-Signalintensität beider Hyperfein-Komponenten von $HC_{60}^{\bullet}$ 72
6.8 Elektronenspin-Eigenzustände des Triplett-Dublett-Paars von $^3\{C_{60}\}$ und Diphenylhydroxymethyl-Radikal ($^2\{BPH^{\bullet}\}$). . . . 74
6.9 Erzeugung von „dipolarer Ordnung“ im Spinsystem von $HC_{60}^{\bullet}$ durch *LAC*- und *HFI*-kontrollierten Polarisationstransfer. . . 76
6.10 Bestimmung des Vorzeichens der Proton-Hyperfein-Kopplungskonstante von $HC_{60}^{\bullet}$. 77
6.11 Pyracyclenausschnitt der Struktur des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals an der Additionsstelle. 79
6.12 Vergleich der ^{13}C-Hyperfeinstruktur beim $HC_{60}^{\bullet}$ zwischen FT-EPR und *c.w.*-EPR Experiment. 80
6.13 Schlegeldiagramm des $HC_{60}^{\bullet}$-Radikals. 82
6.14 Anpassung der beim $HC_{60}^{\bullet}$-Radikal gemessenen ^{13}C-Kopplungen durch eine Überlagerung von Lorentzlinien. 83
6.15 Graphischer Vergleich experimenteller ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten zwischen $HC_{60}^{\bullet}$ und $MuC_{60}^{\bullet}$. 86
6.16 Schlegeldiagramm des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals mit berechneten isotropen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten. 90
6.17 Vorzeichenalternanz der berechneten isotropen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten in der C_S-Schnittebene des $HC_{60}^{\bullet}$. 91
6.18 FT-EPR Spektren im Photosystem C_{60}/CCl_4 nach einer Verzögerungszeit von 100 *ns* bzw. 2 μs. 95
6.19 Zeitlicher Verlauf der Polarisation des $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikals. 96
6.20 Polarisation-Zeit-Verlauf von $^3\{C_{60}\}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$. 97
6.21 Kurzzeitbereich aus Abb. 6.20 und Abb. 6.19, mit Apparatefunktion des Spektrometers. 98

6.22 Schematische Darstellung einer Photolyse in der „lokalen“ Umgebung gelöster C_{60} Moleküle. 100
6.23 Simulation der in einem geminalen $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Radikalpaar über ST_0M erzeugten RPM-Polarisation. 102

Tabellenverzeichnis

3.1 Übersicht über die angewendeten Pulsvarianten. 30

4.1 CYCLOPS-Korrekturverfahren. 33
4.2 Übersicht der untersuchten Reaktionssysteme. 39

5.1 Experimentell bestimmte g-Faktoren und *hfc*-Konstanten im Photosystem AQ/DTBPH in 2-Propanol. 47
5.2 Parameterwerte zur Anpassung der Lösungen des Differentialgleichungsystems. 56

6.1 Vergleich der mit FT-EPR bzw. *c.w.*-EPR bestimmten ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten von $HC_{60}^{\bullet}$. 85
6.2 Vergleich der isotropen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten bei $HC_{60}^{\bullet}$ mit denen alkylsubstituierter Fullerenyl-Radikale. . . 87
6.3 Vergleich gemessener und über DFT berechneter Hyperfein-Kopplungskonstanten beim $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal. 88

Kapitel 1

Einleitung

Ein großer Teil chemischer Reaktionen läuft in der Gegenwart von Lösungsmitteln ab, durch die in der Regel Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsprodukte entscheidend mit beeinflußt werden. Im Gegensatz dazu sind die grundlegenden Arbeiten über die Dynamik chemischer Elementarreaktionen an isolierten Molekülen durchgeführt worden, bei denen die Edukte in wohldefinierten Quantenzuständen und vorgegebenen relativen Geschwindigkeiten präpariert wurden. Nach Jahren intensiver Forschung speziell durch Anwendung optischer Femtosekunden-Spektroskopie konnten aussagekräftige Modelle entwickelt werden [1]. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß sich diese Ansätze, die so erfolgreich bei der Beschreibung kleiner, isolierter Moleküle waren, auf die Beschreibung von chemischen Reaktionen in kondensierter Phase übertragen lassen. Bereits absehbar ist, daß die Relaxationsrate für Rotationsfreiheitsgrade so groß ist, daß Thermalisierung nach wenigen Pikosekunden erreicht ist [2]. Auch wenn die Thermalisierung spezieller Vibrationsmoden deutlich langsamer erfolgen kann, ist doch davon auszugehen, daß bei diffusionskontrollierten Reaktionen in Lösung die Edukte in jedem Fall im thermischen Gleichgewicht vorliegen. Hier ist zu erwarten, daß experimentelle Methoden mit vergleichsweise geringer Zeitauflösung zur Identifizierung einzelner Reaktionsschritte herangezogen werden können.

Zum Studium photochemischer Reaktionen, die in vielen Fällen primär über homolytische Spaltungen oder Elektronentransfer-Reaktionen ablaufen, ist die Fourier-Transformations-Elektronen-Paramagnetische Resonanzspektroskopie (FT-EPR) eine ideale Methode, mit der radikalische Zwischenstufen auf der Nanosekundenzeitskala verfolgt werden können. Nach dem Start der photochemischen Reaktion durch einen Laserpuls beruht das Meßverfahren auf der Idee, mit einem Mikrowellenpuls von typischerweise 10 ns Dauer die zum jeweiligen Zeitintervall vorhandenen Radikale in einen quantenmechanischen Überlagerungszustand zu versetzen. Da nur dieser Überlagerungs-

zustand elektromagnetische Wellen in Form eines radikalspezifischen Freien Induktionszerfalls (FID) abstrahlt, kann man wie mit einem Stroboskop den Aufbau und Zerfall der jeweils vorhandenen paramagnetischen Spezies verfolgen. Das EPR-Spektrum erhält man analog zu dem in der Kernmagnetischen Resonanz (NMR) verwendeten Verfahren nach Fourier-Transformation des FID (FT-EPR). Aufgrund der hohen spektralen Auflösung der Spektren können die Radikale eindeutig identifiziert werden. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn parallel unterschiedliche Reaktionen möglich sind. Ein weiteres Merkmal der Methode besteht darin, daß von einer Boltzmann-Verteilung abweichende Populationen der Elektronen- und Kernspin-Zustände in den Spektren der Radikale nachgewiesen und zeitlich verfolgt werden können. Derartige Nichtgleichgewichtszustände im Spinsystem werden als Elektronenspinpolarisation (ESP) bezeichnet und beruhen auf einer Beeinflussung der Spinverteilungen durch chemische Reaktionsschritte, an denen die Radikale beteiligt sind. Man spricht daher auch von Chemisch Induzierter Dynamischer Elektronenspinpolarisation (CIDEP). Über eine Analyse dieser Spinpolarisationseffekte können wichtige mechanistische Informationen gewonnen werden, die mit anderen spektroskopischen Methoden nur sehr schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind, beispielsweise über die Wechselwirkung von Radikalen mit angeregten Molekülen in Triplettzuständen.

In der vorliegenden Arbeit wird die FT-EPR-Spektroskopie zum einen eingesetzt, um den sich an eine Photoanregung anschließenden Wasserstofftransfer zwischen dem sterisch gehinderten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (DTBPH) und 9,10-Anthrachinon (AQ) in einzelne Schritte zu zerlegen und von einer möglichen Reaktion von AQ mit dem Lösungmittel 2-Propanol zu diskriminieren. Im Mittelpunkt steht dabei die quantitative Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts bei einer solchen photoinduzierten Massentransferreaktion über vergleichende Experimente mit selektiv an der Hydroxylgruppe deuteriertem 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-O-d (DTBPD). Die Ergebnisse der Untersuchungen zu diesem Reaktionssystem werden in Kap. 5 vorgestellt.

Die Untersuchung photoinitiierter Additionsreaktionen an [60]-Fulleren („Buckminsterfulleren", „C_{60}") bildet das zweite Schwerpunktthema dieser Arbeit. C_{60} als hochsymmetrischer Vertreter der von Kroto *et al.* [3] entdeckten Stoffklasse der Fullerene besitzt die geschlossene Struktur eines gekappten Ikosaeders, bestehend aus zwölf Fünf- und zwanzig Sechsringen. Mit seinen 30 konjugierten Doppelbindungen bildet es eine ideale Basis zur Darstellung dreidimensionaler Fullerenaddukte über nukleophile und radikalische Additionsreaktionen. Unter quasistationären Bedingungen konnte bereits eine große Zahl unterschiedlicher, photochemisch erzeugter radikalischer Mono- und Polyaddukte des C_{60} anhand ihrer EPR-Spektren identifiziert

werden [4–6]. Vor diesem Hintergrund erscheint es umso erstaunlicher, daß es nach bestem Wissen bisher nicht gelungen ist, mit Hilfe zeitaufgelöster EPR-Methoden die Entstehung dieser Fullerenyl-Radikale auf der μs-Zeitskala direkt nachzuweisen. Die FT-EPR wird hier dazu verwendet, den Mechanismus der Bildung eines der einfachsten Fullerenyl-Radikale, des Wasserstoffaddukts $HC_{60}^{\bullet}$ im Reaktionssystem C_{60}/Benzophenon (BP)/2-Propanol aufzuklären. Vergleichend dazu wird für eine Photosolvolysereaktion von C_{60} in Tetrachlormethan der Bildungsmechanismus der Fullerenyl-Radikale $ClC_{60}^{\bullet}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ untersucht. Neben einer Charakterisierung der radikalischen Intermediate interessiert in beiden Reaktionssystemen eine mögliche Beteiligung des photoangeregten Triplettzustands des C_{60} Moleküls am Reaktionsverlauf. Der C_{60} Triplettzustand ist einer von wenigen Triplettzuständen, die sich EPR-spektroskopisch direkt nachweisen lassen [7], und bietet somit auch eine ausgezeichnete Möglichkeit, die Mechanismen zur Enstehung von CIDEP zu studieren. Die Ergebnisse zu den photochemischen Additionsreaktionen an C_{60} finden sich in Kap. 6.

Publikationsliste

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in den folgenden Veröffentlichungen publiziert:

• A. Staško, V. Brezová, S. Biskupič, K.-P. Dinse, R. Groß, M. Huber, *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Eds.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff; Pennington, New York **1995**.

• A. Staško, V. Brezová, P. Rapta, S. Biskupič, K.-P. Dinse, R. Groß, M. Huber, M. Baumgarten, L. Ghergel, *Electrochem. Soc. Proc.* **1996**, 10, 209-222.

• A. Staško, V. Brezová, P. Rapta, S. Biskupič, R. Groß, K.-P. Dinse, *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, 42, 197-202.

• R. Groß, M. Plüschau, K.-P. Dinse, D. Beckert, *Proceedings of the 1st Asia-Pacific EPR-Symposium*, Springer, Hong Kong **1997**.

• A. Staško, V. Brezová, S. Biskupič, K.-P. Dinse, R. Groß, M. Baumgarten, A. Gügel, P. Belik, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 423, 131-139.

- R. Groß, M. Plüschau, K.-P. Dinse, D. Beckert, *Modern Applications of EPR/ESR; From Biophysics to Material Science*, Ed.: C. Z. Rudowicz; Springer, Singapore **1998**.

- R. Groß, K.-P. Dinse, *Electrochem. Soc. Proc.* **1999** 12, 18-27.

Kapitel 2

Photochemie

In diesem Kapitel werden allgemeine Prinzipien photochemischer Reaktion in Lösung erläutert [8–10]. In diesem Zusammenhang soll die Wirkung von Spinauswahlregeln auf Reaktionsabläufe verdeutlicht werden. Abschließend werden kurz weitere Meßmethoden angesprochen, die neben der in Kap. 3.3 bzw. Kap. 4.1 ausführlich behandelten FT-EPR bei der Untersuchung photochemischer Reaktionen Anwendung finden.

2.1 Photochemische Elementarprozesse

Photochemische Reaktionen sind in der Regel aus mehreren parallel oder nacheinander ablaufenden elementaren Prozessen zusammengesetzt. Typisch für die Photochemie sind alle elementaren Prozesse, an denen elektronisch angeregte Moleküle beteiligt sind. Man unterscheidet Strahlungsübergänge zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen, d. h. Absorptionen und Emissionen, strahlungslose Übergänge, monomolekulare Zerfälle und Umlagerungen von angeregten Molekülen sowie bimolekulare Reaktionen, in denen elektronische Anregungsenergie übertragen oder die Zusammensetzung des angeregten Moleküls verändert wird. Photochemischer Primärprozeß ist dabei stets die Absorption eines Photons der Energie $h\nu$, wodurch das absorbierende Molekül aus dem Grundzustand (S_0) in einen elektronischen Anregungszustand (S_1) übergeht. Im Jablonski-Schema in Abb. 2.1 ist dieser Übergang zusammen mit den sich anschließenden dissipativen Prozessen dargestellt.

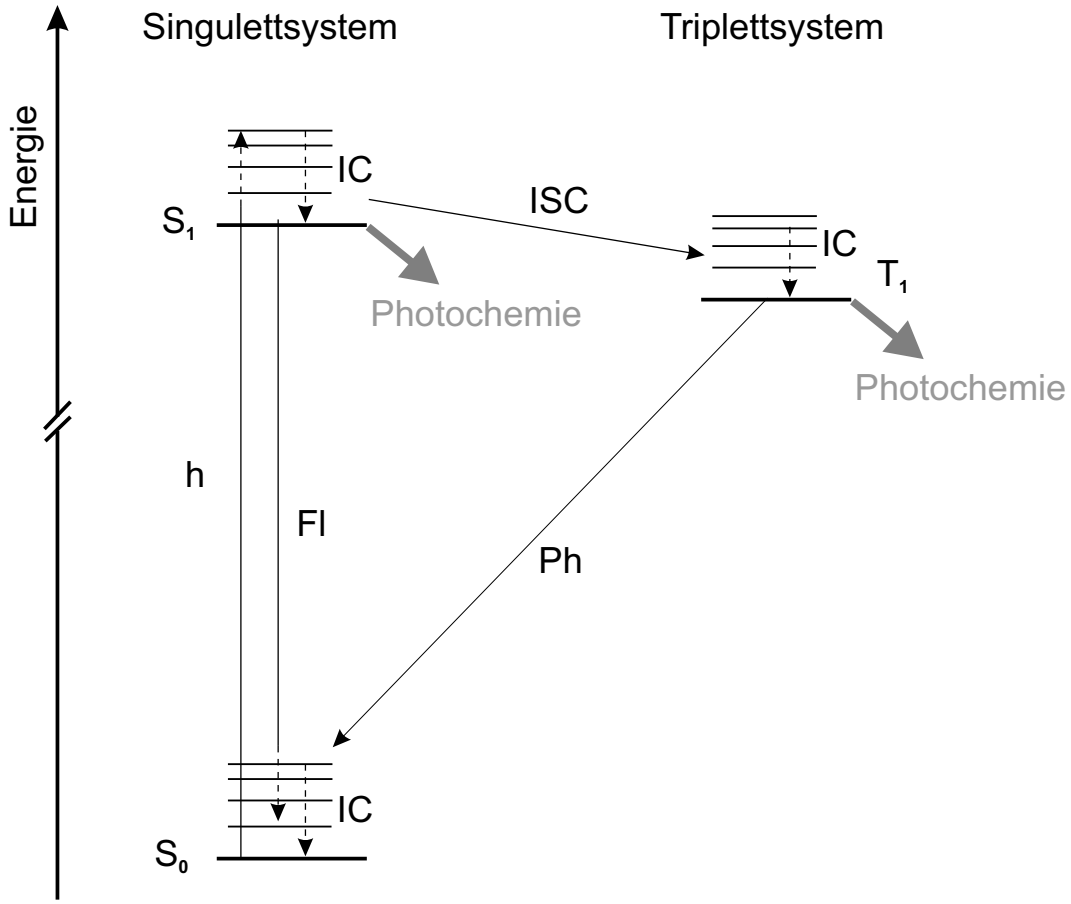

Abbildung 2.1: Jablonski-Schema photochemischer Prozesse

Ein Teil der im Molekül deponierten Energie wird durch strahlungslose interne Konversion (*Internal Conversion, IC*) umgewandelt, wobei es sich meist um Schwingungsrelaxation handelt. Der direkte Abbau elektronischer Anregungsenergie kann durch einen Fluoreszenzübergang (Fl) nach S_0 erfolgen. Das angeregte Molekül kann jedoch auch durch einen strahlungslosen Interkombinationsprozeß (*Intersystem Crossing, ISC*) in den Triplettzustand (T_1) gelangen, aus dem über Phosphoreszenz (Ph) die Möglichkeit einer Rückkehr in den Grundzustand besteht. Neben diesen rein physikalischen Prozessen kann das Molekül sowohl im elektronisch angeregten Singulett- als auch im Triplettzustand chemische Reaktionen eingehen. Die Reaktivität ergibt sich vor allem daraus, daß die typischen Anregungsenergien mindestens so hoch wie Aktivierungsenergien von monomolekularen und bimolekularen Reaktionen sind, zu denen das gegebene Molekül im elektronischen Grundzustand befähigt ist. In vielen solcher photoiniziierter Reaktionen kommt es als

Folge einer homolytischen Bindungsspaltung oder durch Elektronentransfer zur Erzeugung radikalischer Zwischenstufen [9]. In Lösung wird dabei der Reaktionsverlauf maßgeblich vom Spinzustand der gebildeten Radikale bzw. Radikalpaare beeinflußt, worauf im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

2.2 Photochemische Radikalreaktionen in Lösung

Die Freisetzung von Radikalen im Verlauf einer photochemischen Spaltungs-, Elektronentransfer- oder Wasserstofftransferreaktion in Lösung verläuft über die kurzlebige Zwischenstufe eines Radikalpaars (bzw. Radikalionenpaars), wie schematisch in Abb. 2.2 dargestellt.

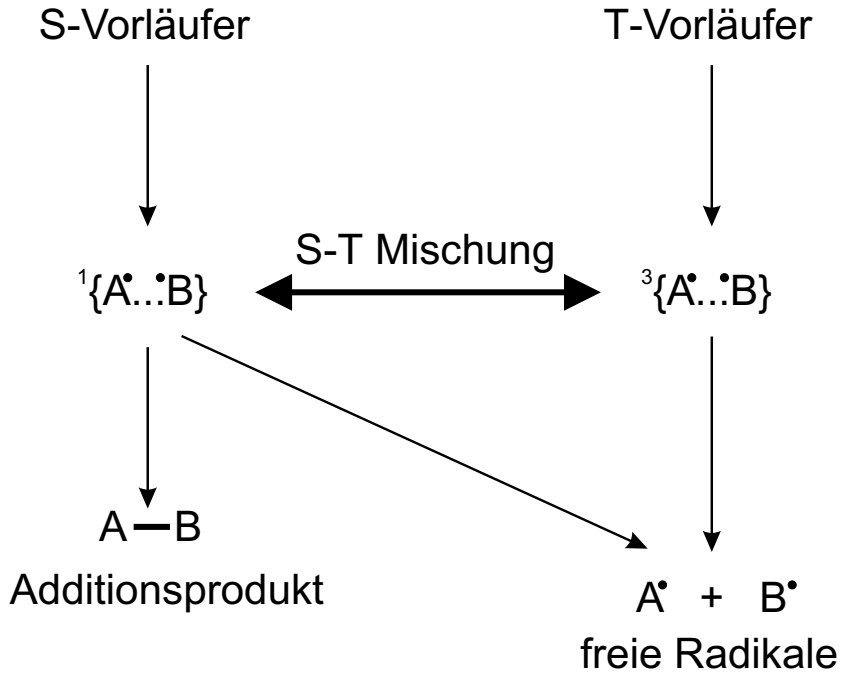

Abbildung 2.2: Reaktionsschema für aus S- und T-Vorläufern erzeugte Radikalpaare. Die Spinzustände der Radikalpaare werden mit $^1\{\}$ (Singulett) bzw. $^3\{\}$ (Triplett) bezeichnet und entsprechen anfänglich denen der Vorläufer. Aufgrund der Spin-Erhaltung ist eine Additionsreaktion der radikalischen Partner nur über ein Radikalpaar im Singulettzustand erlaubt.

Je nachdem, ob die Bildung des Paars über den angeregten Singulett- oder Triplettzustand eines der Reaktionspartner erfolgt, wird zwischen S- und

T-Vorläufer (S-, T-*precursor*) unterschieden. Der Spinzustand des Radikalpaars, der anfänglich dem des Vorläufers entspricht, bestimmt die möglichen Reaktionswege, für die Spin-Erhaltung gelten muß. Eine Additionsreaktion der beiden radikalischen Partner im Paar zu diamagnetischen Produkten ist demnach nur für ein Radikalpaar im Singulettzustand möglich. Da sich jedoch der Spinzustand des Radikalpaars aufgrund unterschiedlicher Präzessionsfrequenzen der beiden ungepaarten Elektronen zeitlich ändert, kann die Reaktionskinetik durch Beimischung des Triplettzustands beeinflußt werden. Diese Singulett-Triplett Mischung im Radikalpaar stellt außerdem eine Quelle für die in EPR-Spektren von Radikalen beobachtete Elektronenspinpolarisation (ESP, Kap. 3.2) dar, über die Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf gezogen werden können. Der Einfluß externer und interner Magnetfelder auf die Singulett-Triplett Mischung im Radikalpaar wird dabei als „Spin-Chemie“ [11] bezeichnet und hat vor allem beim Studium der Primärprozesse der Photosynthese große Bedeutung erlangt [12].

Die vorangegangenen Betrachtungen gelten in gleicher Weise für diffusive Begegnungen freier Radikale in Lösung, die im statistischen Verhältnis 1:3 zur Entstehung von Radikalpaaren im Singulett- bzw. Triplettzustand führen. Weitere Beispiele spinkontrollierter Prozesse in Lösung stellen Löschungen („*Quenching*“) von photoangeregten Triplettzuständen durch Radikale dar. In den beim Zusammentreffen gebildeten Radikal-Triplett-Paaren kann der Triplettzustand durch Energietransfer oder verstärktes *ISC* deaktiviert werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit einer Reaktion des Triplettzustands mit dem radikalischen Partner im Paar, beispielsweise über Elektronen- oder Wasserstofftransfer. Dieses reaktive *Quenching* ist spinselektiv und nur über Radikal-Triplett-Paare mit Dublett-Gesamtspin möglich, während Paare im Quartettzustand wieder auseinander diffundieren. Auch im Fall von Radikal-Triplett-Paaren kann es durch Mischung von Dublett- und Quartettzuständen zur Entstehung von ESP kommen (Kap. 3.2.3). Die über reaktives Triplett-*Quenching* gebildeten Radikale können daher ebenfalls charakteristisch polarisierte EPR-Spektren aufweisen, aus denen auf diesen Reaktionskanal zurück geschlossen werden kann.

2.3 Untersuchungsmethoden zur Verfolgung photochemischer Reaktionen

Da photochemische Reaktionen in vielen Fällen über paramagnetische Zwischenstufen ablaufen, können zeitaufgelöste Techniken der Elektronen-Paramagnetischen Resonanz (EPR) zum Studium der transienten Radikale ver-

wendet werden [13]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Fourier-Transform-EPR (FT-EPR) Technik [14], auf die in Kap. 3.3 näher eingegangen wird, bietet eine Zeitaufösung von wenigen Nanosekunden, womit sie besonders zur Verfolgung der Kinetik von Reaktionen in Lösung geeignet ist. Desweiteren liefert die FT-EPR eine sehr hohe spektrale Aufösung, da Zeit- und Frequenzauflösung im Gegensatz zu anderen zeitaufgelösten EPR-Methoden kein Fourierpaar bilden und somit nicht durch die Unschärferelation wechselseitig begrenzt werden.

Neben der EPR können auch die Kernmagnetische Resonanz (NMR) und vor allem optische Untersuchungsmethoden zum Studium photochemischer Prozesse einsetzt werden. Mit Hilfe stationärer Emissions- und Absorptionsexperimente [8] lassen sich beispielsweise Anregungsbanden vermessen, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzraten bestimmen und somit Informationen über die Lebensdauer und relative energetische Lage angeregter Singulett- und Triplettzustände gewinnen. Zeitaufgelöste optische Methoden registrieren Veränderungen von Absorptions- bzw. Emissionsspektren im Verlauf einer Reaktion. Über die Verschiebung von Bandenmaxima oder das Auftreten neuer Banden können dabei Rückschlüsse auf transiente Zwischenstufen und somit auf Kinetik und Mechanismus der Reaktion gezogen werden. Ein wesentliches Merkmal optischer Methoden ist die hohe erreichbare Zeitauflösung, die sich durch den Einsatz von modengelockten Lasern bis in den Sub-Pikosekunden-Bereich ausdehnen läßt und somit auch die Verfolgung extrem schneller photochemischer Prozesse erlaubt. Der Nachteil besteht allerdings in einer schlechten spektralen Diskriminierung, d. h. die verschiedenen Spezies sind anhand der aus breiten Banden bestehenden optischen Spektren oft nur schwer zu unterscheiden bzw. zu identifizieren.

In vielen Fällen werden Doppelresonanzmethoden eingesetzt, in denen man das Signal optisch detektiert, während parallel dazu ein Mikrowellenfeld eingestrahlt wird. Hieraus lassen sich z. B. Raten für Be- und Entvölkerung von Triplettzuständen ermitteln. Unterschieden werden absorptive Methoden (ADMR, Absorptions-Detektierte-Magnetische-Resonanz) und emissive Methoden (ODMR, Optisch-Detektierte-Magnetische Resonanz), wobei sich je nach Detektionstechnik eine Reihe weiterer Akronyme wie FDMR (Fluoreszenz..), PDMR (Phosphoreszenz...) oder RYDMR (*Reaction Yield...*) etabliert haben [15].

Kapitel 3

EPR-Spektroskopie und Elektronenspinpolarisation

In Kapitel 3 werden zunächst einige grundlegende Aspekte der EPR-Spektroskopie (bzgl. einer allgem. Einführung siehe Lit. [16–19]) angesprochen. In Abschnitt 3.2 wird die in photochemischen Reaktionen oft beobachtete Entstehung von Elektronenspinpolarisation beschrieben und verschiedene Polarisationsmechanismen vorgestellt. Abschließend wird das Meßprinzip der FT-EPR erläutert, mit der diese Phänomene zeitaufgelöst verfolgt werden können.

3.1 Charakterisierung paramagnetischer Zustände in Lösung

In der Elektronen-Paramagnetischen Resonanz (EPR)-Spektroskopie nutzt man das intrinsische magnetische Moment des Elektrons als Meßsonde aus. In der Beschränkung der Anwendbarkeit der EPR auf Moleküle mit ungepaarten Spins liegt gleichzeitig ein großer Vorteil gegenüber optischen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung freier Radikale in Lösung. Die Selektivität der EPR für Spezies mit einem elektronischen magnetischen Moment hat zur Folge, daß alle diamagnetischen Reaktanden, Zwischenstufen und Produkte einer Reaktion sowie das Lösungsmittel keinen Beitrag zum EPR-Spektrum liefern, womit im Gegensatz zur optischen Spektroskopie das interessierende Signal nicht von einem ständig vorhandenen Hintergrund abgetrennt werden muß. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist die im allgemeinen hohe spektrale Auflösung in den EPR-Spektren gelöster Radikale, durch die Informationen über die Hyperfein-Wechselwirkung (*Hyperfine Interaction*, *HFI*) zwischen Elektronen- und Kernspins zugänglich werden. In vielen Fällen erlaubt dies

in Verbindung mit einem charakteristischen g-Wert nicht nur die eindeutige Identifizierung eines Radikals, sondern auch die Bestimmung seiner Struktur bzw. Punktsymmetrie sowie der Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons. Nachfolgend sollen einige dieser Aspekte näher erläutert werden.

3.1.1 g-Wert und Zeeman-Wechselwirkung

Das magnetische Moment $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ eines Radikals mit einem ungepaarten Elektron ist in der Quantenmechanik definiert als

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\beta_e \cdot \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \approx -g\beta_e \cdot \hat{\mathbf{S}}, \tag{3.1}$$

mit dem Bohrschen Magneton β_e und dem Operator $\hat{\mathbf{S}}$ für den Elektronenspin. Der effektive g-Wert eines Radikals weicht aufgrund der Spin-Bahn Kopplung vom g-Wert des freien Elektrons ($g_e = 2,00232$) ab und ist zudem oft richtungsabhängig. Diese Anisotropie des g-Wertes wird gewöhnlich durch einen Tensor beschrieben, der durch eine geeignete Transformation (Hauptachsentransformation) in Diagonalform gebracht werden kann. Daraus erhält man die Hauptachsenwerte g^X, g^Y und g^Z des $\mathbf{g}$-Tensors.* In Flüssigkeiten wird die Anisotropie von $\mathbf{g}$ durch schnelle Überschlagsbewegungen („*tumbling*“) der Radikale zu Null gemittelt und man erhält den auf der rechten Seite in Gl. 3.1 verwendeten mittleren, isotropen Wert $g = \frac{1}{3}(g^X + g^Y + g^Z)$ als skalare und für das Radikal spezifische Größe. Die Wechselwirkung der magnetischen Momente mit einem externen Magnetfeld ($\mathbf{B_0} = B_0 \cdot \mathbf{e_z}$) wird durch einen Elektron-Zeeman-Term

$$\widehat{\mathcal{H}}_{EZ} = -\mathbf{B_0}^T \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}} = g\beta_e \cdot B_0 \cdot \hat{S}_z \tag{3.2}$$

beschrieben, dessen Eigenwerte

$$E_{EZ} = g\beta_e B_0 \cdot m_S \tag{3.3}$$

proportional zu den Eigenwerten m_S des Spinoperators in Feldrichtung $\hat{S}_z$ sind. Im Molekül vorhandene Atomkerne mit einem Kernspin $\hat{\mathbf{I}}$ wechselwirken in analoger Weise mit dem externen Magnetfeld und man erhält für den Kern-Zeeman-Term

$$\widehat{\mathcal{H}}_{NZ} = -g_N\beta_N \cdot B_0 \cdot \hat{I}_z, \tag{3.4}$$

mit dem Kern-g-Wert g_N, dem Kernmagneton β_N und dem Operator für den Kernspin in Feldrichtung $\hat{I}_Z$.

*Im allgemeinen Sprachgebrauch hat sich für $\mathbf{g}$ die mathematisch nicht korrekte Bezeichnung „Tensor“ durchgesetzt; strenggenommen ist erst $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ ein Tensor.

3.1.2 Hyperfein-Wechselwirkung

Neben der Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld kommt es auch zu einer Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und der Kerne. In organischen Verbindungen sind dies in erster Linie Kopplungen mit Protonen und ^{13}C-Kernen ($I = \frac{1}{2}$), Deuteronen und Stickstoff ($I = 1$). Diese in geordneten Systemen richtungsabhängige Hyperfein-Wechselwirkung wird durch den Kopplungstensor $\mathbf{A}$ beschrieben. Er kann in einen isotropen Anteil a_0, die sogenannte *HFI*-Austauschkopplungskonstante (Fermi-Kontakt-Wechselwirkung), und einen anisotropen Anteil $\mathbf{A_D}$, den spurlosen *HFI*-Dipol-Dipol-Kopplungstensor, aufgespalten werden. Für die Wechselwirkung mit einem einzelnen Kernspin $\hat{\mathbf{I}}$ ist der *HFI*-Term:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{HFI} = \hat{\mathbf{S}}\mathbf{A}\hat{\mathbf{I}} = a_0\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{S}}\mathbf{A_D}\hat{\mathbf{I}} \tag{3.5}$$

Da sich der dipolare Kopplungstensor $\mathbf{A_D}$ in Lösung herausmittelt, ist für die Gesamtenergie lediglich der Fermi-Kontakt-Term zu berücksichtigen. Somit nimmt der EPR-Hamilton-Operator freier Radikale in der Basis einer Produkt-Darstellung von Elektron- und Kernspinfunktionen $|S, m_S, I, m_I\rangle$ folgende Form an:

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}_{EPR} &= \widehat{\mathcal{H}}_{EZ} + \widehat{\mathcal{H}}_{NZ} + \widehat{\mathcal{H}}_{HFI} \\ &= g\beta_e B_0 \hat{S}_z - g_N\beta_N B_0 \hat{I}_z + a_0\left\{\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{1}{2}\left(\hat{S}^+\hat{I}^- + \hat{S}^-\hat{I}^+\right)\right\}\end{aligned} \tag{3.6}$$

Aufgrund der Terme mit den Auf- und Absteige-Operatoren [16] $\hat{S}^\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ und $\hat{I}^\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ ist der EPR-Hamilton-Operator in der betrachteten Basis nicht mehr diagonal. In Gegenwart hoher externer Felder lassen sich die Nicht-Diagonalelemente jedoch vernachlässigen und die Spins sind in 1. Ordnung entkoppelt, d. h. nur der $a_0\hat{S}_z\hat{I}_z$ Term trägt zur Hyperfein-Wechselwirkung bei.[†] Für die Gesamtenergie in 1. Ordnung resultiert:

$$\begin{aligned}E_{EPR} &= \langle S, m_S, I, m_I|\mathcal{H}_{EPR}|S, m_S, I, m_I\rangle \\ &= g\beta_e B_0 \cdot m_S + g_N\beta_N B_0 \cdot m_I + \hbar^2 a_0 \cdot m_S m_I\end{aligned} \tag{3.7}$$

Aus den Auswahlregeln für die magnetischen Quantenzahlen der Elektronen und der Kerne $\Delta m_S = 1$ und $\Delta m_I = 0$ folgt, daß die Kern-Zeeman-Wechselwirkung in 1. Ordnung keinen Beitrag zum EPR-Übergang

$$h\nu = g\beta_e B_0 + \hbar^2 a_0 \cdot m_I \tag{3.8}$$

[†]Die Voraussetzung der Hochfeld-Näherung ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Radikale erfüllt. Aus diesem Grund wird die Hyperfein-Wechselwirkung 2. Ordnung, die mit Hilfe der Störungsrechnung behandelt werden kann [17, 18], in dieser Arbeit nicht vorgestellt.

liefert, der oft auch wie in Gl. 3.9 in der Einheit der Frequenz

$$\nu(m_I) = \nu_0 + \bar{a}_0 \cdot m_I \tag{3.9}$$

mit $\bar{a}_0 = \frac{ha_0}{4\pi^2}$ ($[\bar{a}_0] = Hz$) ausgedrückt wird. Die Kopplung mit n äquivalenten Kernen mit einem Kernspin $\hat{\mathbf{I}}$ bewirkt eine Aufspaltung des EPR-Übergangs in $(2nI+1)$ Einzellinien, wobei deren Intensitätsverhältnis im Fall $I = \frac{1}{2}$ einer Binomial-Verteilung gehorcht. Sehr komplexe Linienmuster erhält man, wenn mehrere Gruppen nichtäquivalenter Kerne vorhanden sind. Dies kann auch dazu führen, daß einzelne Signalgruppen nicht mehr vollständig aufgelöst sind, sondern lediglich in Form einer inhomogen verbreiterten Gauss-Linie vorliegen. Wenn nicht zu viele nichtäquivalente Kerne vorhanden sind, erhält man jedoch in Lösung ein charakteristisches Spektrum gut aufgelöster Hyperfeinlinien, anhand dessen sich ein Radikal meist eindeutig identifizieren läßt, selbst wenn es von Spektren anderer Radikale überlagert wird (vgl. Kap. 5.3). Beispiele für komplexe Linienmuster bieten die Spektren der im Rahmen dieser Arbeit durch Wasserstoff- bzw. Deuteriumtransfer auf 9,10-Anthrachinon erzeugten Anthrasemichinon-Radikale, die in Abb. 3.1 dargestellt sind. Die EPR-Übergänge werden hier durch zwei Gruppen von vier jeweils äquivalenten Ring-Protonen hervorgerufen und durch das hydroxylische Proton bzw. Deuteron noch einmal aufgespalten. Lediglich durch die Anwesenheit des einzelnen Deuteriumkerns (I=1) kommt es hier zu einem völlig unterschiedlichen Spektrum (Abb. 3.1b).

Die isotrope Hyperfein-Wechselwirkungskonstante

Die Energie der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung, die nur nichtklassisch behandelt werden kann, hängt von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort sowie der Größe der magnetischen Momente der Elektronen $\boldsymbol{\mu_e}$ und Kerne $\boldsymbol{\mu_N}$ ab. Im Bild der Einelektronen-Wellenfunktion ist eine direkte Wechselwirkung nur mit Elektronen in s-Orbitalen möglich, da nur diese Elektronen eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort besitzen. Die sphärische Symmetrie der s-Orbitale führt bei Vernachlässigung der Molekülsymmetrie zu einer isotropen Hyperfein-Wechselwirkung mit der Energie:

$$\begin{aligned} E_{HFI} &= -\frac{2\mu_0}{3}|\psi_s(0)|^2 \boldsymbol{\mu_e}\boldsymbol{\mu_N} \\ &= -\frac{2\mu_0}{3} g\beta_e g_N \beta_N \mathbf{SI} \cdot \rho_s. \end{aligned} \tag{3.10}$$

Hierbei ist die Spindichte $\rho_s = |\psi_s(0)|^2$ definiert als Quadrat der s-Wellenfunktion am Kernort $\psi_s(0)$. μ_0 steht für die Permeabilitätskonstante im Va-

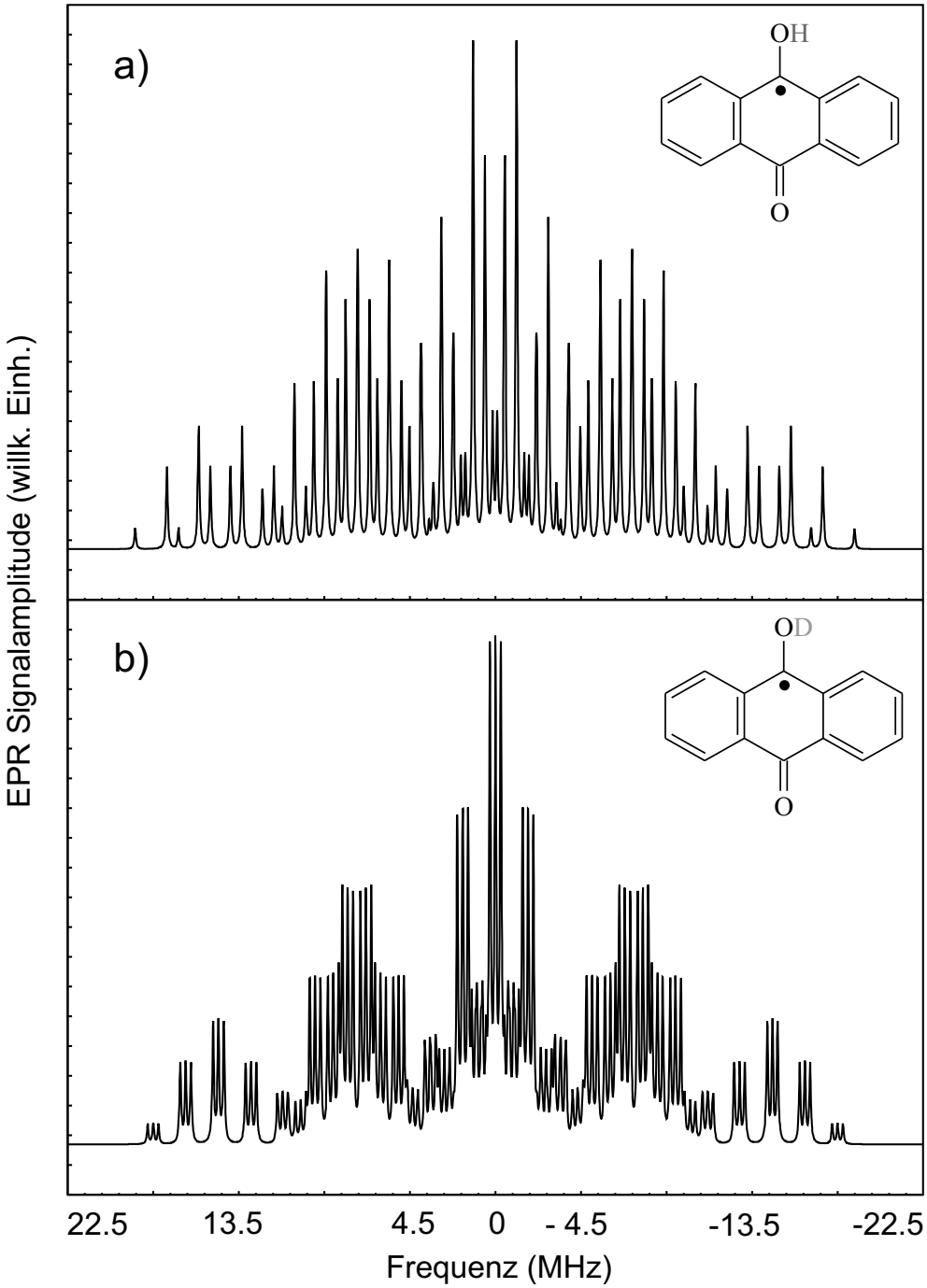

Abbildung 3.1: a) Simuliertes EPR-Spektrum des 9-Hydroxy-anthroxyl-Radikals, b) an der Hydroxylgruppe deuteriert. Als Parameter für die Simulation wurden die experimentell bestimmten Werte aus Tab. 5.1 verwendet.

kuum. Für die Austauschkopplungskonstante (Hyperfeinstrukturkonstante) a_0 ergibt sich [17, 18]:

$$a_0 = -\frac{2\mu_0}{3} g\beta_e g_N \beta_N \cdot \rho_s, \tag{3.11}$$

Das Vorzeichen von a_0 ist proportional zum Kern-g-Wert g_N, läßt sich aber durch EPR nicht direkt bestimmen.

3.1.3 Spin-Spin-Kopplung

Bei einer Begegnung von Radikalen in Lösung kommt es wie in Elektronensystemen höherer Spinmultiplizität zu einer Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Einzelelektronen. Die Spins zweier Dublettradikale koppeln entweder zu einem Singulett ($S = 0$) oder Triplett ($S = 1$) Gesamtspin. Diese Spin-Spin-Wechselwirkung wird durch einen isotropen Anteil, den Parameter der Austauschwechselwirkung J und einen anisotropen Anteil, den Dipol-Dipol-Kopplungstensor $\mathbf{D}$ beschrieben. Die Austauschwechselwirkung hat ihre Ursache in der Ununterscheidbarkeit der beiden ungepaarten Elektronen und führt zu einer Aufspaltung von $2J$ zwischen der Singulett-Funktion und den Triplett-Funktionen. Im Regelfall ist $J < 0$, d. h. der Triplettzustand besitzt eine höhere Energie. Bei starker Wechselwirkung der Elektronen ($|J| \gg g\beta_e B_0$) und Parallelorientierung der Spins spricht man von einem reinen Triplett-Zustand ($S = 1$). Aufgrund der dipolaren Kopplung kommt es dann zur Aufspaltung der drei (ohne äußeres Magnetfeld $\mathbf{B_0}$) ursprünglich entarteten Triplettsubniveaus in drei Zustände mit unterschiedlicher Energie. Die Hauptachsenwerte des spurlosen Tensors $\mathbf{D}$ lassen sich durch die Nullfeldaufspaltungs- (*Zero Field Splitting*, *ZFS*) Parameter D und E charakterisieren. D beschreibt die rotationssymmetrische Wechselwirkung der Elektronenspins in Richtung ihrer Verbindungsachse und E die Exzentrizität des Kopplungstensors. Im Fall sehr eng benachbarter Elektronen ist $|J|$ wesentlich größer als $|D|$ und $|E|$, während mit zunehmendem Abstand r der Elektronen $|D|$ überwiegt. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen r-Abhängigkeit von J und D: Die dipolare Wechselwirkung fällt mit r^{-3} ab, das Austauschintegral J verschwindet viel schneller nach einem e^{-r} Abstandsgesetz (vgl. Gl. 3.22, S. 21).

Die Kenntnis der Spin-Spin-Kopplung ist in der EPR von Triplettzuständen und Radikalpaaren in Lösung von großer Bedeutung, da die in solchen Systemen oft beobachtete Elektronenspinpolarisation (ESP, Kap. 3.2) empfindlich von der Spin-Spin-Kopplung beeinflußt werden kann.

3.1.4 Relaxationsprozesse und Linienbreiten

Ein Spinsystem steht normalerweise mit seiner Umgebung im thermischen Gleichgewicht. Dies führt dazu, daß die Energiezustände des Spinsystems, die durch die Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld aufgespalten sind, relative Besetzungszahlen entsprechend einer Boltzmann-Verteilung aufweisen. Die Besetzungszahlen sind damit eine Funktion der Temperatur. Die Induktion magnetischer Dipolübergänge, die in der EPR durch Einstrahlung eines senkrecht zum äußeren Magnetfeld $\mathbf{B_0}$ polarisierten Mikrowellenfelds $\mathbf{B_1}$ erfolgt, stört dieses Gleichgewicht und führt zu einem Abbau der Besetzungszahldifferenz der am Übergang beteiligten Energieniveaus. Einer mikrowelleninduzierten Angleichung der Besetzungszahlen wirkt die Spin-Gitter-Relaxation entgegen. Diese Energierelaxation gehorcht einem exponentiellen Zeitgesetz und wird durch die Spin-Gitter-Relaxationszeit (longitudinale Relaxationszeit) T_1 charakterisiert. Dagegen ist die Spin-Spin-Relaxationszeit (transversale Relaxationszeit) T_2 die charakteristische Zeitkonstante eines Entropierelaxationsprozesses, der eine zwischen den Spins entstandene Phasenkohärenz abbaut und die ungesättigte natürliche Linienbreite ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi}T_2^{-1}$) des EPR Signals bestimmt. Beide Relaxationszeiten stellen in der EPR-Spektroskopie wichtige Größen dar, die die Ankopplung des betrachteten Spinsystems an seine Umgebung beschreiben und aus denen wertvolle Erkenntnisse über die Moleküldynamik gewonnen werden können.

Das Relaxationsverhalten eines Spinsystems wird bestimmt durch direkt auf die Spins wirkende fluktuierende Felder $\mathbf{B}(t)$. Diese müssen im Bereich der magnetischen Resonanzfrequenz eine hohe spektrale Dichte $J(\omega)$ besitzen, um Übergänge zu induzieren (T_1-Prozeß) oder die energetische Lage der Niveaus zu modulieren (T_2-Prozeß) [19]:

$$T_1^{-1}, T_2^{-1} \propto |\overline{\mathbf{B}(t)}|^2 J(0) \tag{3.12}$$

Dabei tragen nur die $B_x(t)$ und $B_y(t)$-Komponenten der mittleren magnetischen Feldfluktuationen zu T_1 bei, während bei T_2 zusätzlich zu dieser „Lebensdauerverbreiterung“ die $B_z(t)$-Komponente eine Dephasierung der Spins verursacht.

Bei einer festen Lamorfrequenz ω_0 hängt die spektrale Dichte ausschließlich von der Korrelationszeit τ_c ab. τ_c beschreibt die mittlere Zeit zwischen zwei Feldfluktuationen, in Lösung meist durch einen Translations- oder Rotationsdiffusionssprung. In Lösungen mit Dublettradikalen und Molekülen im Triplettzustand wird τ_c von der Rotationskorrelationszeit τ_r dominiert. In freien Dublettradikalen werden die Relaxationszeiten in der Regel durch die Anisotropie des g-Werts bestimmt, da die Rotation beim spurlosen g-Tensor zu Fluktuationen des Bahndrehimpulses führt. Diese werden von den

Elektronen als Magnetfeldfluktuationen wahrgenommen:

$$T_1^{-1}, T_2^{-1} \propto |\Delta g^2| J(0) \tag{3.13}$$

Darüber hinaus wird in Spektren oft eine m_I-abhängige Linienverbreiterung gemäß

$$T_2^{-1} = \mathcal{A} + \mathcal{B} \cdot m_I + \mathcal{C} \cdot m_I^2 \tag{3.14}$$

beobachtet. Ein asymmetrischer Beitrag zu T_2 entsteht durch Fluktuationen der dipolaren Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronenspin und Kernspins und führt zu einer stärkeren Verbreiterung der äußeren Hyperfeinlinien. Hyperfein- und g-Tensor sind in Gl. 3.14 in Form ihrer inneren Produkte $(\mathbf{g} : \mathbf{g})$, $(\mathbf{g} : \mathbf{A})$ und $(\mathbf{A} : \mathbf{A})$ in den Vorfaktoren $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$ und $\mathcal{C}$ enthalten [18].

Bei Molekülen im Triplettzustand beeinflußt die rotationsbedingte Modulation der Nullfeldaufspaltung die Größe der Relaxationszeiten. So ergibt sich für die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_{1T}^{-1} eines Tripletts, die bei der reaktionsbedingten Übertragung von Elektronenspinpolarisation (ESP) auf Folgeradikale eine entscheidene Rolle spielt (s. Kap. 3.2.1), nach Atkins *et al.* [20]:

$$T_{1T}^{-1} = D_{eff} J(\omega_0), \tag{3.15}$$

mit der spektralen Dichte

$$J(\omega_0) = \frac{2\tau_r}{15}\left(\frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_r^2} + \frac{1}{1+\omega_0^2\tau_r^2}\right) \tag{3.16}$$

und $D_{eff} = (D^2 + 3E^2)$, wobei D und E die in Kap. 3.1.3 eingeführten Nullfeldparameter sind. In der Regel zeigen Moleküle im Triplettzustand eine so große Nullfeldaufspaltung D_{eff}, daß aufgrund der hohen Spin-Spin-Relaxationsrate T_{2T}^{-1} (Gl. 3.17) ein Nachweis mit Hilfe der EPR nicht mehr möglich ist.

$$T_{2T}^{-1} = \frac{\tau_r}{15} D_{eff}\left(3 + \frac{2}{1+4\omega_0^2\tau_r^2} + \frac{5}{1+\omega_0^2\tau_r^2}\right) \tag{3.17}$$

Ein Beispiel für ein System mit außergewöhnlich geringer Nullfeldaufspaltung ($D = \pm 0.01\ cm^{-1}$, E=0) [21,22] ist der photoangeregte Triplettzustand des C_{60} Moleküls, dessen in Abb. 3.2 dargestelltes Einlinien-Spektrum (Linienbreite in reinem Toluol: 700 kHz; $g = 2.0012$) mit der FT-EPR sehr gut zeitaufgelöst verfolgt werden kann [7].

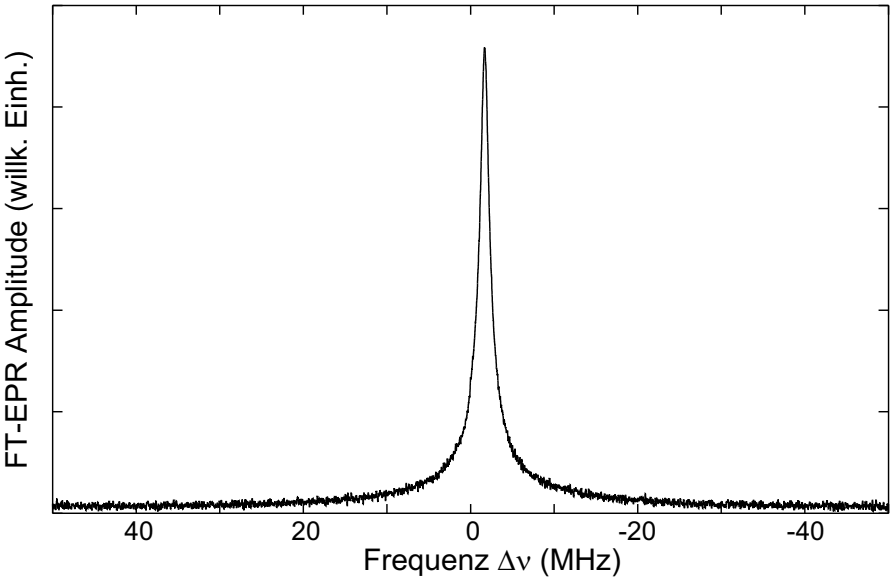

Abbildung 3.2: FT-EPR Spektrum von $^3\{C_{60}\}$ in einer Lösung von Toluol bei Zimmertemperatur, aufgenommen 800 ns nach Photoanregung durch einen Laserpuls (532 nm).

3.2 Elektronenspinpolarisation

Verschiedene Prozesse im Ablauf einer photoinduzierten Reaktion können dazu führen, daß die Besetzungszahlen der Elektronen- bzw. Kernspin-Niveaus paramagnetischer Zwischenstufen stark vom thermischen Gleichgewichtswert („Boltzmann-Wert“) abweichen. Effekte dieser Art faßt man unter dem Namen CIDEP (Chemisch Induzierte Dynamische Elektronenspinpolarisation) oder einfach ESP (Elektronenspinolarisation) zusammen. Sie wurden erstmals von Fessenden und Schuler [23] (1963) am Spektrum des Wasserstoffatoms beobachtet. Definiert wird die Elektronenspinpolarisation P über

$$P = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} \tag{3.18}$$

Hierbei sind n_α und n_β die Besetzungszahlen der $|\alpha\rangle$-bzw. $|\beta\rangle$-Elektronenspin-Zustände. Die EPR-Intensitäten polarisierter Spezies können um bis zu zwei Größenordnungen verstärkt auftreten. Individuelle Resonanzen lassen sich dabei in Absorption, andere hervorgerufen durch Besetzungsinversion in Emission beobachten. Im Folgenden sollen verschiedene für die Entstehung von CIDEP verantwortliche Mechanismen vorgestellt werden.

3.2.1 Triplett-Mechanismus

Ein Triplettzustand, der durch *ISC* aus einem angeregten Singulettzustand erzeugt wird, weist anfänglich eine stark unterschiedliche Besetzung der Spin-Subzustände auf. Die Ursache dafür liegt in der Spinselektivität des *ISC*-Prozesses. Die aufgrund der Nullfeldaufspaltung (vgl. Kap. 3.1.3) energetisch separierten Triplettsubzustände werden unterschiedlich stark populiert, wobei die Populationsraten von symmetriebedingten molekularen Auswahlregeln abhängen. Durch Mittelung über alle Molekülorientierungen bezüglich des äußeren Magnetfelds erhält man im Laborsystem eine Nettopolarisation des Triplettzustands, die je nach Vorzeichen des Nullfeldaufspaltungsparameters D entweder emissiv ($D < 0$) oder verstärkt absorptiv ($D > 0$) ist.

Die auf dem beschriebenen Weg erzeugte Polarisation wird mit der charakteristischen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_{1T} des Triplett-Zustands innerhalb weniger Nanosekunden abgebaut. Wenn das Triplett noch während dieses Relaxationsprozesses mit der Geschwindigkeit $k_q[DH]$ mit einem anderen Molekül (DH) über die Zwischenstufe eines Radikalpaars reagieren kann („Triplett-*Quenching*"), wird eine noch vorhandene Polarisation auf die gebildeten Radikale übertragen [24, 25]. Diese kann dann aufgrund der um den Faktor 10^3 bis 10^4 längeren Spin-Gitter-Relaxationszeit der Radikale nachgewiesen werden.

Für eine genaue Beschreibung der diffusionskontrolliert auf die Radikale übertragenen Triplettpolarisation ist es notwendig, die *Stochastische Liouville-Gleichung* [26, 27] zu lösen:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = i[\rho(t), \widehat{\mathcal{H}}_Z] + i[\rho(t), \widehat{\mathcal{H}}_D] - k_q\rho(t) \tag{3.19}$$

mit der zeitabhängigen Spindichtematrix $\rho(t)$, der Zeeman-Wechselwirkung $\widehat{\mathcal{H}}_Z$, der dipolaren Wechselwirkung $\widehat{\mathcal{H}}_D$ und der Geschwindigkeitskonstante des Löschprozesses k_q. [,] symbolisiert den Kommutator. Man erhält die Größe der Polarisation P , die in Einheiten der Boltzmann-Polarisation über das Verhältnis der Intensität des polarisierten Signals zum Boltzmann-Signal normiert ist, über die folgende Beziehung [27]:

$$\frac{3P-1}{4} = P_T \cdot \frac{T_{1T} \cdot k_q[DH]}{T_{1T} \cdot k_q[DH] + 1} \tag{3.20}$$

Hierbei ist P_T die Polarisation des Triplett-Vorläufers, T_{1T} die über Gl. 3.15 eingeführte Spin-Gitter-Relaxationszeit des Tripletts, und [DH] die Konzentration des Reaktionspartners im *Quenching*-Prozess.

Bei der durch den Triplett-Mechanismus (TM) erzeugten Polarisation ist zu beachten, daß nur ein Gesamtpolarisationseffekt (absorptiv oder emissiv) für das vollständige Spektrum des Radikals beobachtet werden kann. Die relativen Intensitäten der durch die Hyperfein-Wechselwirkung aufgespaltenen Linien werden nur durch die Entartung der Kernspinzustände bestimmt.

3.2.2 Radikalpaar-Mechanismus

Bei der Bildung eines Radikalpaars können zusätzliche Polarisationsmechanismen auftreten, die im Gegensatz zum Triplett-Mechanismus eine Hyperfeinabhängigkeit aufweisen [28]. Der Hamilton-Operator eines Radikalpaars $\widehat{H}_{RP}$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}_{RP} &= \widehat{\mathcal{H}}_Z + \widehat{\mathcal{H}}_{EX} + \widehat{\mathcal{H}}_{HFI} \\ &= (g_1\hat{\mathbf{S}}_1 + g_2\widehat{\mathbf{S}}_2)\cdot\beta_e\mathbf{B_0} - J(r_{12})\cdot 2(\hat{\mathbf{S}}_1\widehat{\mathbf{S}}_2 + 1) \\ &+ \sum_i a_{1i}\hat{\mathbf{I}}_{1i}\widehat{\mathbf{S}}_{1i} + \sum_j a_{2j}\hat{\mathbf{I}}_{2j}\widehat{\mathbf{S}}_{2j}\end{aligned} \tag{3.21}$$

mit den Beiträgen von Zeeman- ($\widehat{\mathcal{H}}_Z$), Austausch- ($\widehat{\mathcal{H}}_{EX}$), und Hyperfein-Wechselwirkung ($\widehat{\mathcal{H}}_{HFI}$). Die Indizes 1 und 2 bezeichnen die beiden Radikale und r_{12} ihren Abstand im Paar. In den *HFI*-Termen stehen i und j für die koppelnden Kerne. Abb. 3.3 stellt die verschiedenen Energieniveaus eines Radikalpaars in Gegenwart eines äußeren Magnetfelds B_0 als Funktion des Abstands der beiden Radikale im Paar dar. Wie bereits in Kap. 3.1.3 dargelegt, werden Singulett- und Triplettzustand im Bereich kleiner Radikal-Abstände durch die Austauschwechselwirkung $J(r_{12})$ aufgespalten. Diese ist für die meisten Radikale negativ und zeigt eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand:

$$J(r_{12}) = -|J_0|\cdot e^{-\lambda r_{12}} \tag{3.22}$$

λ wird als Abklingkonstante bezeichnet. Mit zunehmendem Abstand der Radikale verschwindet die Austauschwechselwirkung. Der Singulettzustand $|S\rangle$ und der Triplettsubzustand $|T_0\rangle$ sind dann entartet. In diesem in Abb. 3.3 schattiert dargestellten Bereich kommt es zu einer Mischung der beiden Niveaus durch $\widehat{\mathcal{H}}_{MIX}$,

$$\widehat{\mathcal{H}}_{MIX} = (g_1\hat{\mathbf{S}}_1 + g_2\widehat{\mathbf{S}}_2)\cdot\beta_e\mathbf{B_0} + \sum_i a_{1i}\hat{\mathbf{I}}_{1i}\widehat{\mathbf{S}}_{1i} + \sum_j a_{2j}\hat{\mathbf{I}}_{2j}\widehat{\mathbf{S}}_{2j} \tag{3.23}$$

der die Zeeman- und Hyperfein-Wechselwirkung für die beiden Radikale enthält.

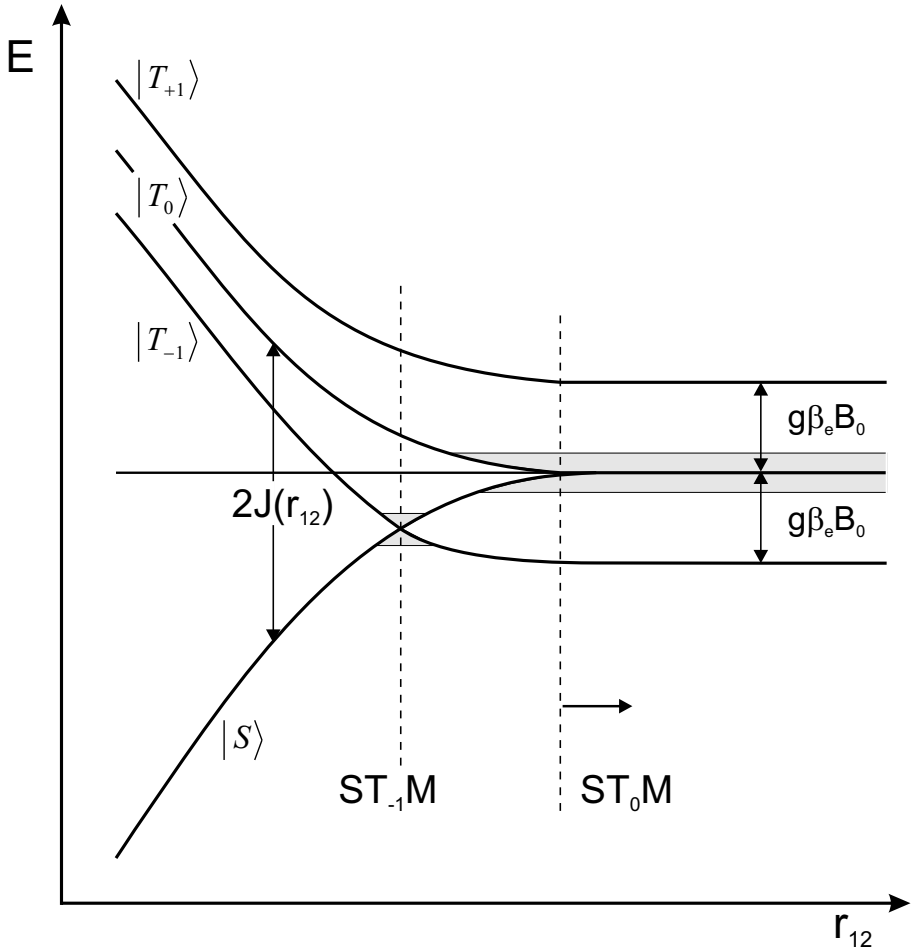

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Energie des Singulettzustands $|S\rangle$ und der Triplettsubzustände $|T_{-1}\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_{+1}\rangle$ eines Radikalpaars in Abhängigkeit vom Abstands r_{12} der beiden Radikale. Die schattierten Gebiete stellen die Bereiche dar, in denen es zu einer Zustands-Mischung $|S\rangle$ mit $|T_0\rangle$ (ST_0M) bzw. $|S\rangle$ mit $|T_{-1}\rangle$ ($ST_{-1}M$) kommt.

Die Eigenfunktionen des Radikalpaars lassen sich als Linearkombination von Zwei-Elektronen-Produktfunktionen schreiben:

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_1\beta_2\rangle - |\beta_1\alpha_2\rangle) \tag{3.24}$$

$$|T_{+1}\rangle = |\alpha_1\alpha_2\rangle \tag{3.25}$$

$$|T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_1\beta_2\rangle + |\beta_1\alpha_2\rangle) \tag{3.26}$$

$$|T_{-1}\rangle = |\beta_1\beta_2\rangle \tag{3.27}$$

Anhand der in Abb. 3.4 dargestellten Vektordiagramme lässt sich die Mischung von $|S\rangle$ und $|T\rangle$ Zuständen veranschaulichen. Mit zunehmenden Ab-

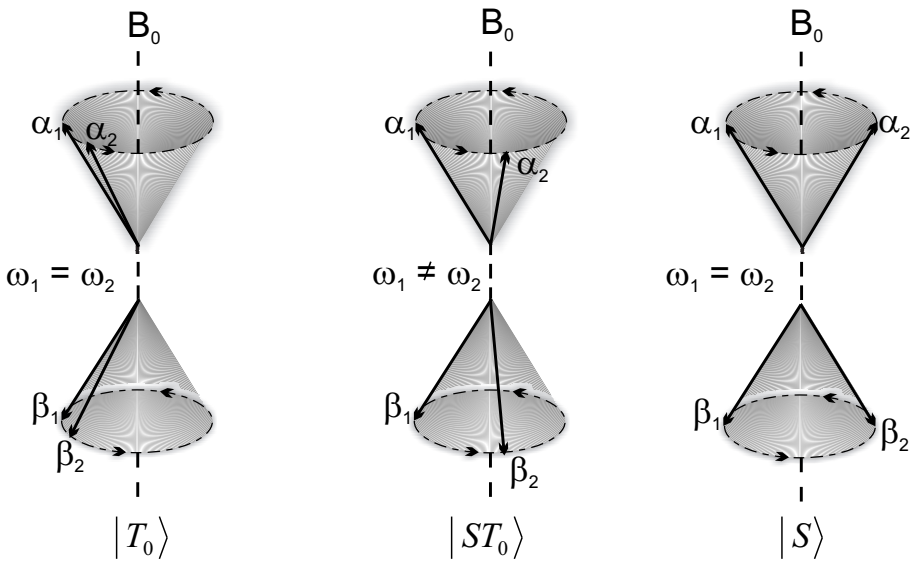

Abbildung 3.4: Vektor-Darstellung der ST_0-Mischung, die ihre Ursache in einer Änderung der Präzessionsfrequenzen der Radikalpartner hat. Die Frequenzänderung läßt sich aus den Übergangsmatrixelementen des Hamilton-Operators für den Mischprozeß berechnen.

stand der beiden Radikale kommt es aufgrund unterschiedlicher lokaler Felder, die durch Unterschiede in den g-Faktoren und Hyperfein-Komponenten der Radikalpartner hervorgerufen werden, zu einer Änderung der Präzessionsfrequenzen. Diese Frequenzänderung kann aus den Übergangsmatrixelementen des Hamilton-Operators für den Mischprozeß berechnet werden. Für ST_0-Mischung (ST_0M) erhält man:

$$\Delta\omega_{12} = \langle S|\mathcal{H}_{MIX}|T_0\rangle = Q_{12} = \frac{1}{2}\left\{(g_1 - g_2)\beta_e B_0 + \sum_i a_{1i}\cdot m_{1i} + \sum_j a_{2j}\cdot m_{2j}\right\} \tag{3.28}$$

Betrachtet man ein Radikalpaar, das sich zunächst im Triplettzustand befindet, so kann dieses nach einer Zeit t durch die Dephasierung der Spins auch Singulett-Charakter annehmen. Vorraussetzung ist, daß sich die Radikale lange genug in einem Abstandsbereich aufhalten, in dem die Austauschwechselwirkung vernachlässigt werden kann ($Q_{12} \gg J$). Typische Werte für Q_{12} liegen im Bereich von einem bis zu einigen zehn MHz. Um zu einem reinen Singulettzustand zu kommen, müßten die Vektoren in Abb. 3.4 ungefähr

auf der Zeitskala $\frac{\pi}{\omega} = 10^{-7} - 10^{-8}\ s$ dephasieren. Durch die im Vergleich zu Q_{12} große Zeeman-Aufspaltung ($\approx 10\ GHz$) beobachtet man in Flüssigkeiten geringer Viskosität lediglich ST_0M. Der in Abb. 3.3 ebenfalls schattiert dargestellte Bereich des *Level Crossing* (LC) zwischen $|T_{-1}\rangle$ und $|S\rangle$, in dem eine Mischung dieser beiden Zustände möglich ist ($ST_{-1}M$), spielt in hochviskosen oder micellaren Systemen eine Rolle [29]. In den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen wird dieser Bereich jedoch durch Diffusion der Moleküle schnell durchschritten, so daß ein durch $ST_{-1}M$ hervorgerufener Polarisationseffekt vernachlässigt werden kann. Er wird aus diesem Grund hier nicht näher behandelt.

Aus dem Dephasierungsprozeß allein resultiert noch keine Polarisation bezüglich der durch das äußere Magnetfeld gegebenen Vorzugsrichtung (z). Dazu ist eine Wiederannäherung der Radikale bis zu einem Abstand erforderlich, in dem die Austauschwechselwirkung

$$\widehat{\mathcal{H}}_{EX} = -J(r_{12}) \cdot 2(\hat{\mathbf{S}}_1 \widehat{\mathbf{S}}_2 + 1) \tag{3.29}$$

wieder dominiert. Diese bewirkt durch einen Spinaustausch-Prozeß zwischen Radikal 1 und 2 einen Überschuß von α-Spins auf dem einen und von β-Spins auf dem anderen Partner im Radikalpaar. Der ST_0M-Radikal-Paar-Mechanismus (ST_0M-RPM) erzeugt somit keine Gesamt-Spinpolarisation, sondern beruht lediglich auf einer Spinumverteilung zwischen den beiden Radikalen. Dadurch weisen sie eine entgegengesetzte, jedoch betragsmäßig gleiche Polarisation auf.

Beim ST_0M-RPM unterscheidet man zwei Polarisationsbeiträge. Während unterschiedliche g-Faktoren einen Transfer von Netto-Polarisation zwischen den Radikalen bewirken, bei dem beide Radikale entgegengesetzt emissiv (E) bzw. absorptiv (A) polarisiert werden, führt der Beitrag der Hyperfein-Wechselwirkung zu einem gemischten Emissions/Absoptions- (E/A) bzw. A/E-Spektrum der Radikale (Multiplett-Effekt). Dabei gelten folgende Regeln für die spektrale Phase Γ_n beim Netto-Effekt bzw. Γ_M beim Multiplett-Effekt [30]:

Nettoeffekt:	$\Gamma_n = \mu J \Delta g$	$\Gamma_n > 0$	: A
		$\Gamma_n < 0$	: E
Multiplett-Effekt:	$\Gamma_M = \mu J$	$\Gamma_M > 0$	: A/E
		$\Gamma_M < 0$	: E/A

Der Parameter $\mu = \pm 1$ steht für ein Paar im Triplettzustand (+1) bzw. im Singulettzustand (-1), Δg für die Differenz der g-Faktoren der Radikale im Paar. Kennt man die Multiplizität des Vorläufers, kann mit Hilfe dieser Regeln das Vorzeichen der Austauschwechselwirkung J bestimmt werden.

Eine Berechnung der absoluten, durch ST_0M in einem Radikal erzeugten Polarisation macht es wiederum erforderlich, den Diffusionsprozeß mit Hilfe der *Stochastischen Liouville Gleichung* (Gl. 3.19) näherungsweise zu beschreiben. Als Ergebnis erhält man nach Pedersen u. Freed [31],

$$P_{ST_0M} \approx 2.36 J_{r_{12}} \frac{r_{12}}{D\lambda} \left[1 + (\lambda r_{12})^{-1}\right] \left(\sqrt{\frac{r_{12}^2 Q_{12}}{D}} - 1.56 \frac{r_{12}^2 Q_{12}}{D}\right) \tag{3.30}$$

wobei mit D der Diffusionskoeffizient bezeichnet ist. $J_{r_{12}}$ steht dabei für die Austauschwechselwirkung (Gl. 3.22) beim Abstand r_{12} einer maximalen Annäherung der Radikale im Paar.

F-Paar Radikalpaar-Mechanismus

Die bisherigen Überlegungen beziehen sich auf geminale Radikalpaare, die beispielsweise bei einer homolytischen Spaltungsreaktion erzeugt werden und anfänglich noch die Spin-Multiplizität des Vorläufers besitzen. In Radikalpaaren, die durch „zufällige“ diffusive Begegnung von Radikalen entstehen (F-Paare, *Foreign pairs*) und im statistischen Verhältnis 3:1 Triplett- bzw. Singulett-Charakter besitzen, kann sich ebenfalls Spinpolarisation ausbilden. Dazu ist es jedoch erforderlich, daß ein Teil der auf diesem Weg gebildeten Radikalpaare z. B. in Form einer Addition aus dem Singulettzustand reagiert. Unter dieser Vorraussetzung gelten die gleichen Überlegungen wie für geminale Radikalpaare. So wird über die ST_0-Mischung durch Entvölkerung des $|T_0\rangle$-Niveaus Spinpolarisation im Triplettsystem erzeugt, die nach Trennung der verbleibenden Radikal-Paare ESP mit den gleichen qualitativen Merkmalen wie bei geminalen Radikalpaaren mit Triplett-Charakter hervorruft.

3.2.3 Radikal-Triplett-Paar-Mechanismus

Liegen Radikale und Triplettmoleküle in ausreichender Konzentration nebeneinander in Lösung vor, kann es über einen als Radikal-Triplett-Paar-Mechanismus (RTPM) bezeichneten Prozeß ebenfalls zur Entstehung von ESP kommen [32–34]. Die Behandlung der gebildeten Radikal-Triplett-Paare (RTP) erfolgt analog der beim Aufeinandertreffen zweier Dublettradikale mit dem Unterschied, daß im Spin-Hamilton-Operator des Paars noch die Nullfeldaufspaltung (*ZFS*) des Triplettzustands berücksichtigt werden muß:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{RTP} = \widehat{\mathcal{H}}_Z + \widehat{\mathcal{H}}_{EX} + \widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} + \widehat{\mathcal{H}}_{HFI} \tag{3.31}$$

Die Spinzustände des RTP lassen sich über Drei-Elektronen-Spinfunktionen beschreiben, die bei vernachlässigbarer Austauschwechselwirkung wiederum die Form von Produktfunktionen $|S = 1, M_S\rangle|S' = \frac{1}{2}, M'_S\rangle$ annehmen, während starke Kopplung zu den um 3J aufgespaltenen Quartett- $|Q, i\rangle$ ($i = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$) und Dublettzuständen $|D, j\rangle$ ($j = \pm\frac{1}{2}$) führt (s. Abb. 3.5).

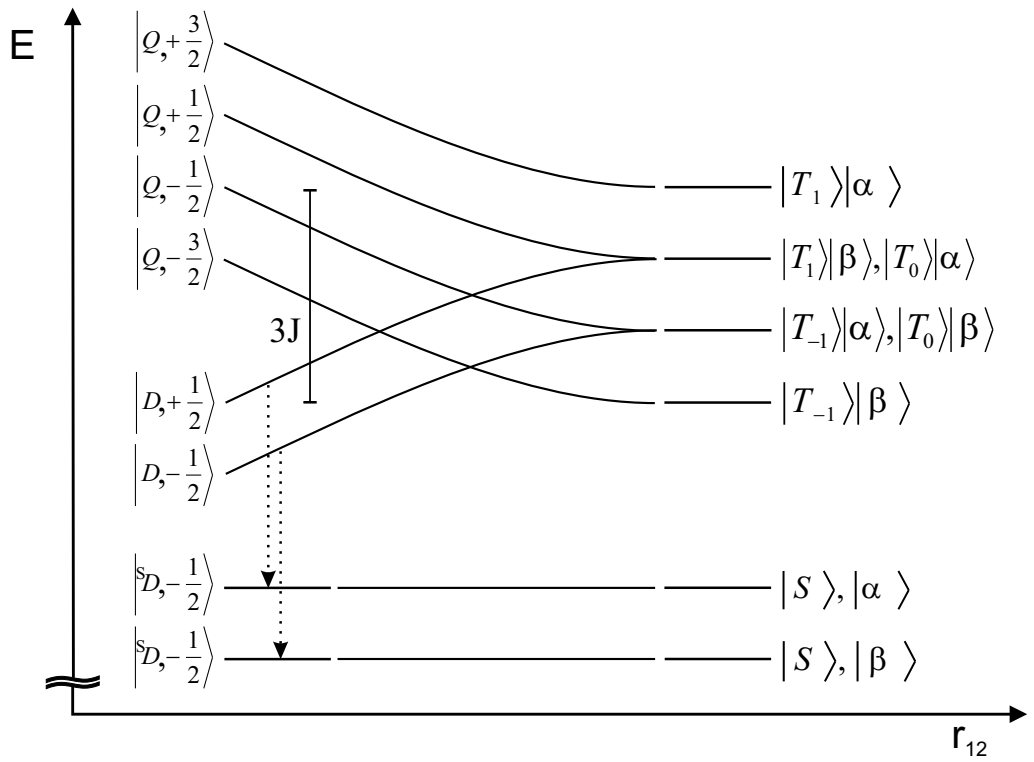

Abbildung 3.5: Spinzustände als Funktion des Abstands im Radikal-Triplett-Paar in Gegenwart eines externen Magnetfelds und für $J < 0$ (schematisch).

Bei der Erzeugung von Polarisation durch RTPM stellt die Nullfeldaufspaltung in Gl. 3.31 die wichtigste Wechselwirkung dar:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ZFS} = D(\hat{S}^2_{Tz} - \frac{1}{3}\hat{S}^2_T) + E(\hat{S}^2_{Ty} - \hat{S}^2_{Tx}) \tag{3.32}$$

Hier stehen die Indices T für das Molekül im Triplettzustand, x, y und z für die Hauptachen des *ZFS*-Tensors im Molekülkoordinatensystem des Tripletts. D und E sind die in Kap. 3.1.3 eingeführten Nullfeldaufspaltungsparameter. Die Nullfeldaufspaltung erlaubt eine Mischung zwischen den Zustandspaaren $|Q, -\frac{3}{2}\rangle$ und $|D, +\frac{1}{2}\rangle$, $|Q, -\frac{3}{2}\rangle$ und $|D, -\frac{1}{2}\rangle$, $|Q, -\frac{1}{2}\rangle$ und $|D, +\frac{1}{2}\rangle$, $|Q, +\frac{1}{2}\rangle$ und $|D, +\frac{1}{2}\rangle$ sowie zwischen $|Q, -\frac{1}{2}\rangle$ und $|D, -\frac{1}{2}\rangle$ [11, 35]. Für den

auch in Abb. 3.5 angenommenen Fall negativer Austauschwechselwirkung kommt es hauptsächlich zu einer Mischung zwischen $|Q, -\frac{3}{2}\rangle$ und $|D, +\frac{1}{2}\rangle$ Zuständen. Aufgrund des *Level-Anti-Crossing* (*LAC*) dieser Zustände wird im Verlauf zufälliger Begegnungen zwischen Triplett- und Dublettmolekülen der $|T_{-1}\rangle|\beta\rangle$ Zustand des getrennten Paars, der mit $|Q, -\frac{3}{2}\rangle$ korreliert, in den $|D, +\frac{1}{2}\rangle$ Zustand umgewandelt. Nach dem gleichen Mechanismus werden die mit $|D, +\frac{1}{2}\rangle$ korrelierten $|T_1\rangle|\beta\rangle$ und $|T_0\rangle|\alpha\rangle$ Zustände in $|Q, -\frac{3}{2}\rangle$ überführt, während die anderen Zustände des separierten Paars davon unberührt bleiben. Die Dublettzustände des stark gekoppelten Paars werden in einem spinerlaubten Prozeß schnell in die Grundzustands-Dubletts $|^S D, \pm\frac{1}{2}\rangle$ entvölkert, die nach der Trennung des Paars zu einem Molekül im Singulettzustand und einem Dublettradikal führen (Triplett-*Quenching* Prozeß). Für die Quartettzustände des stark gekoppelten Paars dagegen ist die Möglichkeit einer sich wiederholenden Trennung und Wiederannäherung der Radikalpartner gegeben. Die hiermit einhergehende Entvölkerung des $|Q, -\frac{3}{2}\rangle$ Niveaus führt bei der Trennung der Radikal-Triplett-Paare zu einer Bevorzugung der α-Zustände und deshalb zu einer emissiven Nettopolarisation bei den Radikalen. Unter bestimmten Umständen kann auch beim RTPM analog zum RPM eine vom Kernspinzustand abhängige Polarisation auftreten [36, 37]. Durch die Hyperfein- und Zeeman-Terme kommt es dabei mit zunehmendem Abstand im Paar zur Mischung zwischen $|Q, +\frac{1}{2}\rangle$ und $|D, +\frac{1}{2}\rangle$ bzw. $|Q, -\frac{1}{2}\rangle$ und $|D, -\frac{1}{2}\rangle$ Zuständen, wodurch es für $J < 0$ zur Ausbildung eines E/A-Multiplett-Effekts beim Radikal kommt. In der Regel wird dieser durch einen starken Nettoeffekt überlagert, in Systemen mit nur geringer Nullfeldaufspaltung (z. B. C_{60}) kann jedoch auch Multiplett-Polarisation dominieren [38,39].

3.2.4 Weitere Mechanismen zur Entstehung von ESP

An dieser Stelle sollen verschiedene andere Quellen zur Erzeugung von Polarisation kurz angesprochen werden. So konnte gezeigt werden, daß obwohl beim eigentlichen Triplett-Mechanismus eine Reaktionsgeschwindigkeit vergleichbar oder schneller als die Spin-Gitter-Relaxationsrate des Tripletts vorliegen muß, auch ein Triplettmolekül im thermischen Gleichgewicht Polarisation auf die über die Reaktion gebildeten Radikale übertragen kann. Diese beträgt $\frac{4}{3}$ des thermischen Gleichgewichtswerts und führt somit zu einem verstärkt absorptiven Spektrum [40, 41]. In einem anderen Fall wurde die Reaktion über eine Zwischenstufe beobachtet, in der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer selektiven Entvölkerung bestimmter Spin-Subzustände und in der Folge zu einem ungewöhnlichen Polarisationsverhalten führte [42]. Des weiteren konnte durch Elektronen-Spin-Polarisations-Transfer (ESPT) von einem polarisierten Triplettmolekül auf ein Radikal Polarisation erzeugt werden,

wobei zeitversetzt auch RTPM beobachtet wurde [43]. Analog kann es auch zu einem Polarisations-Transfer von in einer vorgelagerten Reaktion erzeugten polarisierten Radikalen auf nachfolgend gebildete Radikale kommen [44]. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten System C_{60}/Benzophenon/2-Propanol zur Erzeugung von $HC_{60}^{\bullet}$ beobachtet, für das im Rahmen der Diskussion in Kap. 6.1.4 ein detaillierter Mechanismus zur Erzeugung der Polarisation vorgestellt wird.

3.3 Zeitaufgelöste Untersuchung transienter Radikale mit FT-EPR Spektroskopie

Ein zeitaufgelöstes FT-EPR Experiment besitzt im Prinzip zweidimensionalen Charakter und ist in seiner einfachsten Form in Abb. 3.6 dargestellt. Den zeitlichen Referenzpunkt für die FT-EPR Messung definiert ein opti-

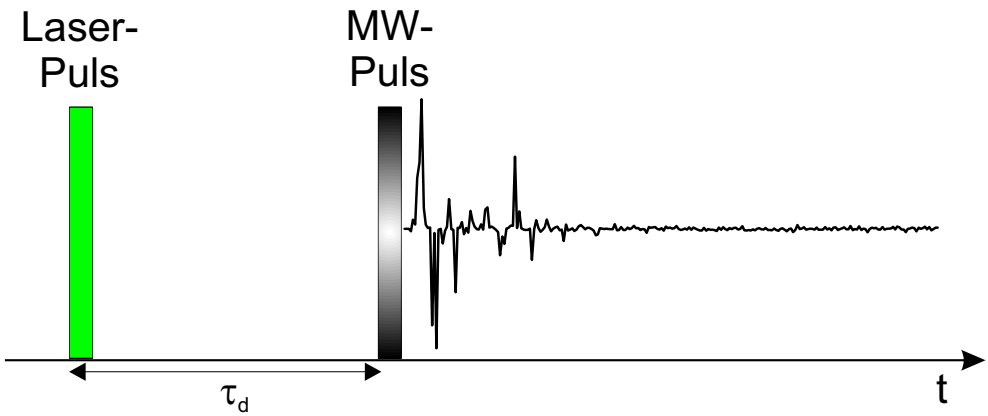

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Laserpuls-Mikrowellenpuls-Folge zur Erzeugung eines Freien Induktionszerfalls (*FID*).

scher (bzw. radiolytischer) Anregungspuls, in dessen Folge die zu untersuchenden transienten Radikale generiert werden. Nach einer Verzögerungszeit τ_d zum Laserpuls wird durch einen kurzen, intensiven ($\frac{\pi}{2}$)-Mikrowellenpuls die zu diesem Zeitpunkt in der Probe vorhandene makroskopische Magnetisierung aus ihrer Vorzugsrichtung (z) parallel zum äußeren Magnetfeld um 90^0 in die x,y-Ebene gedreht. Im Anschluß an den ($\frac{\pi}{2}$)-Puls wird die Antwort des Spinsystems in Form des Freien Induktionszerfalls (*FID, Free Induction Decay*), einem oszillierenden und durch transversale Relaxation oder inhomogene Verbreiterung zeitlich gedämpften Signal, aufgezeichnet. Als sinnvoll erweist sich eine Detektion in Quadratur, d. h. eine simultane Aufnahme des

x- und y-Anteils der transversalen Magnetisierung mit Hilfe eines 2-Kanal-Transientenrekorders. Über eine komplexe Fouriertransformation ergibt sich aus diesen beiden zueinander orthogonalen Zeitreihen das Frequenzspektrum der zum Zeitpunkt τ_d vorhandenen Radikale inklusive der Phaseninformation, d. h. „absorptiver“ oder „emissiver“ Signallagen. Durch Variation der Verzögerungszeit läßt sich nun die zeitliche Abhängigkeit der Spektren und damit das Polarisationsverhalten und die Kinetik des Systems, ähnlich einem stroboskopischen Abtastungsverfahren, verfolgen.

Ein einschränkendes Merkmal bei FT-EPR Experimenten stellt die sogenannte „Totzeit“ in der Datenaufnahme kurz nach dem Mikrowellenpuls dar, da während des Pulses die Detektionsverstärker in den Sättigungsbereich getrieben werden. Aus diesem Grund kann bei der Untersuchung von Flüssigkeitsproben die verwertbare Aufnahme eines *FID* erst nach etwa 100 ns erfolgen, abhängig von Resonator- und Probeneigenschaften. Dies hat zur Folge, daß Signale von Radikalen mit Linienbreiten größer als einige MHz bereits innerhalb der Totzeit abklingen können und sich eventuell nicht mehr detektieren lassen. Auch schmale Linien weisen nach der Fouriertransformation unangenehme Verzerrungen auf, die durch die Faltung des Signals mit einem Rechteckpuls entsprechend der Länge der Totzeit hervorgerufen werden und eine quantitative Auswertung der Signalintensitäten erschweren. Die aufgrund der Totzeit zu Beginn der Zeitreihen fehlenden Informationen lassen sich jedoch teilweise aus den nachfolgenden Datensegmenten extrapolieren. Dies geschieht mit Hilfe der aus der NMR bekannten mathematischen Datenverarbeitungsroutine *LPSVD* (*Linear Prediction with Singular Value Decomposition*) [45], die in der von Säuberlich implementierten Version [46] auch bei den hier untersuchten Systemen erfolgreich zur Vervollständigung der gemessenen *FID* eingesetzt wurde.

Der Einsatz eines einzelnen Mikrowellenpulses zur Erzeugung eines *FID* stellt lediglich *eine* Möglichkeit dar, Informationen über das Spinsystem zu gewinnen. Daneben läßt sich auch eine Reihe der aus der NMR bekannten Mehrpulsfolgen [47] auf die EPR übertragen. In der vorliegenen Arbeit wurde zur Ermittlung der transversalen Relaxationszeit T_2 das Hahn-Echo-Experiment eingesetzt. Dabei wird die makroskopische Magnetisierung zunächst wiederum durch einen $(\frac{\pi}{2})$-Puls in die x,y-Ebene gedreht. Nach Abklingen des (durch Inhomogenitäten im äußeren Magnetfeld verkürzten) *FID* weisen jedoch viele Magnetisierungskomponenten noch eine Phasenbeziehung auf, die durch ihre relative Präzessionsfrequenz und die Zeit τ seit Ablauf des $(\frac{\pi}{2})$-Pulses vorgegeben ist. Durch Anlegen eines π-Pulses, gleichbedeutend einer Umkehrung der Präzessionsrichtung der einzelnen magnetischen Momente, erreicht man eine Refokussierung der Magnetisierungskomponenten nach einer Zeitspanne 2τ. Man erhält so ein Echo des Zustands vom Zeitpunkt

nach Anlegen des ($\frac{\pi}{2}$)-Pulses, das man sich aus zwei *FID* zusammengesetzt vorstellen kann, da die magnetischen Momente nach 2τ wieder zu dephasieren beginnen. Variiert man die Zeitspanne τ und bestimmt die Echo-Intensität als Funktion des Pulsabstands, läßt sich daraus T_2 ermitteln. Für die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 eignet sich die *Inversion Recovery*-Methode, die eine Umkehrung der Hahn-Echo-Pulsfolge darstellt. Über den π-Puls wird hier zunächst eine Besetzungsinversion im Spinsystem erzeugt und das Spin-Gitter-Relaxationsverhalten über den nachfolgenden ($\frac{\pi}{2}$)-Puls abgefragt, wobei die Intensität des erzeugten *FID* als Funktion des Pulsabstands die Meßgröße zur Bestimmung von T_1 darstellt. In Tab. 3.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Pulsvarianten und die daraus gewonnenen Meßgrößen noch einmal zusammengefaßt. Darüber hinaus existierende andere Pulsfolgen zur Bestimmung von Relaxationszeiten und für zweidimensionale Experimente sind beispielsweise in Lit. [47, 48] zu finden.

Name	Pulsfolge	Meßgröße	Ergebnis
FID	$\frac{\pi}{2}$ - *FID*	Freier Induktionszerfall	EPR-Spektrum (nach Fouriertransformation)
Hahn-Spin-Echo	$\frac{\pi}{2}$-τ-π-τ-Echo	Echointensität = f(τ)	T_2: Spin-Spin- bzw. transversale Relaxationszeit
Inversion Recovery	π-τ-$\frac{\pi}{2}$-*FID*	*FID*-Intensität = f(τ)	T_1: Spin-Gitter- bzw. longitudinale Relaxationszeit

Tabelle 3.1: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit angewandten Pulsvarianten. Alle aufgeführten Pulssequenzen wurden mittels Quadraturdetektion aufgenommen.

Kapitel 4

Experimentelles

Im folgenden Kapitel wird zunächst das FT-EPR Spektrometer beschrieben. Danach wird auf den optischen Aufbau zur „Zweifarben"-Anregung sowie das verwendete Durchflußsystem eingegangen. Abschließend folgen Angaben zu den verwendeten Substanzen und zur Probenpräparation.

4.1 Das FT-EPR Spektrometer

Die Durchführung der Messungen erfolgte bei $\nu_0 \approx 10\ GHz$, $B_0 \approx 0.3\ T$ (X-Frequenzband), zum Teil mit Hilfe eines kommerziellen Bruker ELEXSYS 680X EPR Spektrometers (Resonator: Typ Flexline ER 4116 SPT-NI), im wesentlichen jedoch mit einem im Eigenbau entwickelten gepulsten Spektrometer, das im Rahmen dieser und vorangegangener Arbeiten von Prisner [49], Plüschau [48] und Rübsam [50] wiederholt modifiziert und für das jeweilige Experiment optimiert wurde. In den erwähnten Arbeiten sowie in Lit. [51,52] finden sich bereits detaillierte Beschreibungen dieses Spektrometers, weshalb hier lediglich auf grundsätzliche, für die durchgeführten Experimente relevante Eigenschaften und Besonderheiten im Aufbau in Zusammenhang mit der optischen Anregung der Proben im Durchflußsystem eingegangen werden soll.

4.1.1 Aufbau des Spektrometers

Mikrowellenteil und Spektrometersteuerung

Der Mikrowellenteil des Spektrometers besteht im wesentlichen aus einem Anregungs- und einem Detektionszweig, die über einen Bimodalresonator [53] in Transmission verbunden sind (Entkopplung der Moden: 40 dB). Nach Erzeugung der Mikrowelle (MW) in einem Synthesizer hoher Frequenzstabi-

lität ($5 \cdot 10^{-10}$/Tag) und anschließender Vorverstärkung wird diese in einen Referenzzweig und einen Anregungszweig aufgeteilt, in dem die Phase der MW in 90^0-Schritten geschaltet werden kann. Anschließend wird der bis dahin noch kontinuierlichen MW das Pulsmuster aufgeprägt, bevor sie in einem Wanderwellen-Röhrenverstärker auf eine Leistung von max. 1 kW gebracht wird und über Koaxialkabel in den Resonator gelangt. Die Pulsenergie am Probenort von ca. 300 W ist ausreichend, um einen $\frac{\pi}{2}$-Puls mit einer Pulslänge von 16 ns zu realisieren. Im Detektionszweig wird das von der Probe erzeugte Signal um etwa 50 dB verstärkt und dann mit Hilfe des Signals aus dem Referenzzweig in einem Quadratur-ZF-Mischer demoduliert (homodyne Aufnahmetechnik). Die niederfrequente (< 50 MHz) Antwort der Probe kann nun in Quadratur (0^0, 90^0-Kanal) mit einem Zwei-Kanal-Transientenrekorder (LeCroy) mit einer max. Abtastrate von 200 MHz registriert und zur Verarbeitung der Daten (max. 8k) auf einen PC übertragen werden. Dieser übernimmt auch mittels eines Pulsprogrammers die Steuerung des Spektrometers und die Koordination der Aufnahmen, in denen durch mehrfaches Wiederholen (für die hier untersuchten Systeme typ. Akkumulationszahl Akk = 1000-5000) das Signal/Rauschen-Verhältnis proportional $\sqrt{Akk}$ verbessert wird. Der Laserpuls, der den zeitlichen Referenzpunkt für eine Aufnahme darstellt, liefert den Trigger für das gesamte FT-EPR Experiment. Verwendet wird dazu das Signal einer schnellen Photodiode und/oder ein mit dem optischen Puls korreliertes Signal vom Laser selbst (Nd/YAG: Advance-Q-Switch Puls; Excimer: Thyratron-Entladungspuls). Aufgrund der großen Schwankungsbreite („*jitter*“) von bis zu 50 ns zwischen Thyratron-Entladungspuls und eigentlichem Laserpuls wird beim Excimer-Laser für Verzögerungszeiten kleiner 400 ns eine Koinzidenzschaltung eingesetzt. Dabei wird nur dann ein Signal mit dem Transientenrekorder aufgenommen, wenn ein Referenzpuls des Pulsprogrammers und der Photodiodenpuls gemeinsam in ein Zeitfenster von 6 ns fallen [54]. Für die Aufnahmen mit dem Nd/YAG Laser mit einem *jitter* von lediglich 2 ns ist die Koinzidenzschaltung dagegen nicht erforderlich.

Magnetfeldregelung

Um die hohe spektrale Auflösung des Spektrometers zu gewährleisten, sind neben einer sehr guten Homogenität auch besondere Anforderungen an die Langzeitstabilität des äußeren Magnetfelds zu stellen, wofür eine Hall-Sonde nicht mehr ausreichend ist. Dies wird durch die Verwendung einer Feld-Frequenz-Regelschaltung (*FF-Lock*, ER033, Bruker) erreicht, die den Feldwert mit Hilfe der Resonanzposition eines zusätzlichen *c.w.*-EPR Signals bei der eingestellten Frequenz des Mikrowellensynthesizers einregelt. Die erziel-

bare zeitliche Feldstabilität liegt dann im Bereich von 1-5 ppm/h. Dies zeigte sich vor allem in der spektralen Auflösung des Spektrometers bei den Experimenten zur Wasserstoffaddition an C_{60}, in denen das $HC_{60}^{\bullet}$-Radikal mit einer Linienbreite von nur 50 kHz (FWHM, entsprechend einer Wendepunktsbreite von 1 μT) nachgewiesen wurde.

Phasenkorrektur (CYCLOPS-Verfahren)

Bei der experimentellen Realisierung der in Kap. 3.3 beschriebenen Quadratur-Aufnahmetechnik treten zwischen den beiden Ausgängen kleine Fehler in Phase und Amplitude auf, die ihre Ursache im Quadraturmischer selbst oder auch in Magnetfeldinhomogenitäten und Pulslängenfehlern haben können. Im allgemeinen führen diese Fehler zu virtuellen Spiegellinien im Fouriertransformierten Spektrum. so erscheint ein Signal bei der Frequenz ν_k zudem auch mit geringer Intensität bei $-\nu_k$. Diese Unregelmäßigkeiten, vorausgesetzt sie sind nicht zu gravierend, kann man durch zyklische Wiederholung der Messung kompensieren. Im Fall des einfachen *FID*-Experiments lassen sich über eine Inkrementierung der Phase des Mikrowellenpulses um 90° und der jeweiligen Aufzeichnung beider Quadraturmischer-Ausgänge r und i die Phasen- und Amplitudenfehler nach vier Zyklen durch eine geeignete Linearkomination in 1. Ordnung korrigieren. Ein bereits aus der FT-NMR bekanntes Verfahren ist CYCLOPS [55], bei dem die Korrektur entsprechend Tab. 4.1 erfolgt. Für den Realteil r wird hier eine Sinus- bzw. für den Imaginärteil i eine Kosinus-Periodizität und zwischen beiden Kanälen ein konstanter Phasenfehler ϕ angenommen.

Phase	Real (r)	Imaginär (i)
0°	$\sin(\omega t)$	$\cos(\omega t + \phi)$
90°	$-\cos(\omega t)$	$\sin(\omega t + \phi)$
180°	$-\sin(\omega t)$	$-\cos(\omega t + \phi)$
270°	$\cos(\omega t)$	$-\sin(\omega t + \phi)$

Tabelle 4.1: CYCLOPS-Korrekturverfahren.

Die korrigierten Zeitreihen für Realteil $\{Re\}$ und Imaginärteil $\{Im\}$ erhält man durch eine Linearkombination aus insgesamt 8 Zeitreihen:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \{Re\} &= \{0°, r\} + \{90°, i\} - \{180°, r\} + \{270°, i\} \\ 2 \cdot \{Im\} &= \{0°, i\} - \{90°, r\} + \{180°, i\} + \{270°, r\}, \end{aligned} \tag{4.1}$$

In der Linearkombination steht beispielsweise {0°, r} für eine vom Mischerausgang r aufgenommene Zeitreihe mit relativer Phasenlage von 0°.

Im Fall der Zweipulsfolgen bei Hahn-Spin-Echo- und *inversion recovery*-Experimenten ist für die Anwendung der CYCLOPS-Prozedur eine Inkrementierung der Phase über acht Zyklen erforderlich. Dadurch erhöht sich auch die Zahl der zu aufzunehmenden Datensätze auf 16.

4.1.2 Apparatefunktion des Spektrometers und Reproduzierbarkeit

Da Laser- und Mikrowellenpulse endliche Pulslängen besitzen, kommt es im Bereich sehr kurzer Verzögerungszeiten (ca. $< 60\ ns$) zu einer Überlappung der Pulse, was sich in Form einer Dämpfung der Signalintensitäten in diesem Zeitbereich bemerkbar macht. Diese von den Pulslängen abhängige Apparate- oder Anstiegsfunktion des Spektrometers, die bei allen Meßreihen zu berücksichtigen ist, läßt sich sehr gut anhand des EPR-Signals des Triplettzustands $^3\{C_{60}\}$ bestimmen, der innerhalb nur weniger Nanosekunden [56] nach Photoanregung des C_{60} über *ISC* gebildet wird. Abb. 4.1 zeigt die Signalintensität von $^3\{C_{60}\}$ im Zeitbereich kurzer Verzögerungszeiten nach dem Laserpuls, gemessen an der in Kap. 4.4 beschriebenen abgeschmolzenen Referenzprobe von C_{60} in Toluol ($10^{-4}\ M$). Aus den gemessenen Daten kann für das verwendete Spektrometer eine Zeitkonstante der Apparatefunktion von ca. 30 ns angegeben werden.

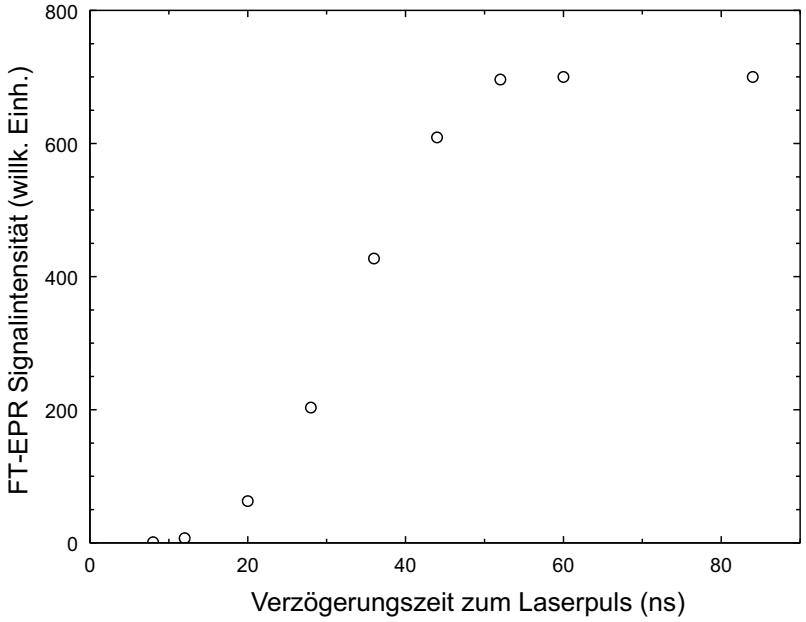

Abbildung 4.1: Auswirkung der Apparatefunktion des FT-EPR Spektrometers auf die Intensität des EPR-Signals von $^3\{C_{60}\}$ im Zeitbereich $< 100\ ns$.

Verschiedene Einflüsse, z. B. Schwankungen der Laserintensität, der Intensität des Mikrowellenpulses, Fehler durch den Jitter des Lasers oder das Temperaturverhalten elektronischer Bauteile führen zu Schwankungen des Meßsignals. Um die Reproduzierbarkeit einer einzelnen Messung zu ermitteln, wurde mit Hilfe der abgeschmolzenen C_{60}-Probe eine Reihe von 50 identischen Messungen durchgeführt. Daraus läßt sich eine Schwankung des Meßsignals von ca. $\sigma_{rel} = 3\%$ ermitteln. Nicht berücksichtigt sind dabei allerdings die im Zusammenhang mit dem verwendeten Durchflußsystem auftretenden Einflüsse wie Stickstoffspülung, Alterung und Verbrauch der Probe unter dem Laserbeschuß sowie unterschiedliche Konzentrationen durch Einwaagefehler, die in jedem Fall die Durchführung von Referenz- und Anschlußmessungen erforderlich machen. Die Abweichungen zwischen unterschiedlichen Meßreihen lagen jedoch auch hier nur in wenigen Fällen über einem Wert von ca. 5%.

4.2 Lasersysteme und optischer Aufbau

Zur Photoanregung in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen standen verschiedene gepulste Lasersysteme zur Verfügung. Für die Anregung bei $\lambda = 308\ nm$ wurde ein Excimerlaser mit XeCl-Füllung eingesetzt (Lambda Physik EMG 102 MSC; Repetitionsraten: 0 - 100 Hz; Pulsenergie: max. 180 mJ). Desweiteren wurde für eine Anregung bei 532 nm, 355 nm bzw. 266 mn ein gepulster Nd/YAG Laser (Spectra Physics Quanta Ray, GCR-10; Repetitionsrate: 10 Hz; Pulsenergie: max 150 mJ bei 532 nm) verwendet, der entsprechend in der zweiten bis vierten Harmonischen betrieben werden konnte. In den Messungen wurden bei allen Wellenlängen die Pulsenergien auf max. 40 mJ bei Repetitionsraten von 10 Hz beschränkt.

Die Fragestellung, in den Reaktionssystemen zur Addition an C_{60} speziell den Einfluß des Triplettzustands $^3\{C_{60}\}$ zu untersuchen, macht es erforderlich, die Probe gleichzeitig mit „zwei Farben“ zu bestrahlen. Neben einer Anregung mehrerer Reaktionsteilnehmer im UV-Bereich soll dazu die Konzentration von $^3\{C_{60}\}$ über die zusätzliche selektive Anregung des C_{60} bei 532 nm gesteuert werden. Um dies zu bewerkstelligen, wurde der in Abb. 4.2 dargestellte Aufbau unter Verwendung des Nd/YAG Lasers entwickelt. Nach Generierung der dritten bzw. vierten Harmonischen besteht der größte Anteil der Energie im Laserstrahl noch aus den Beiträgen der Fundamentalen (1064 nm) und der zweiten Harmonischen (532 nm), von denen erstere gänzlich ausgeblendet und die Intensität der letzteren stark reduziert werden muß. Um einen Kontakt des UV-Laserstrahlung mit den dichroitischen Spiegeln für 532 nm zu vermeiden, wird der UV-Anteil zuerst abgetrennt und über zwei

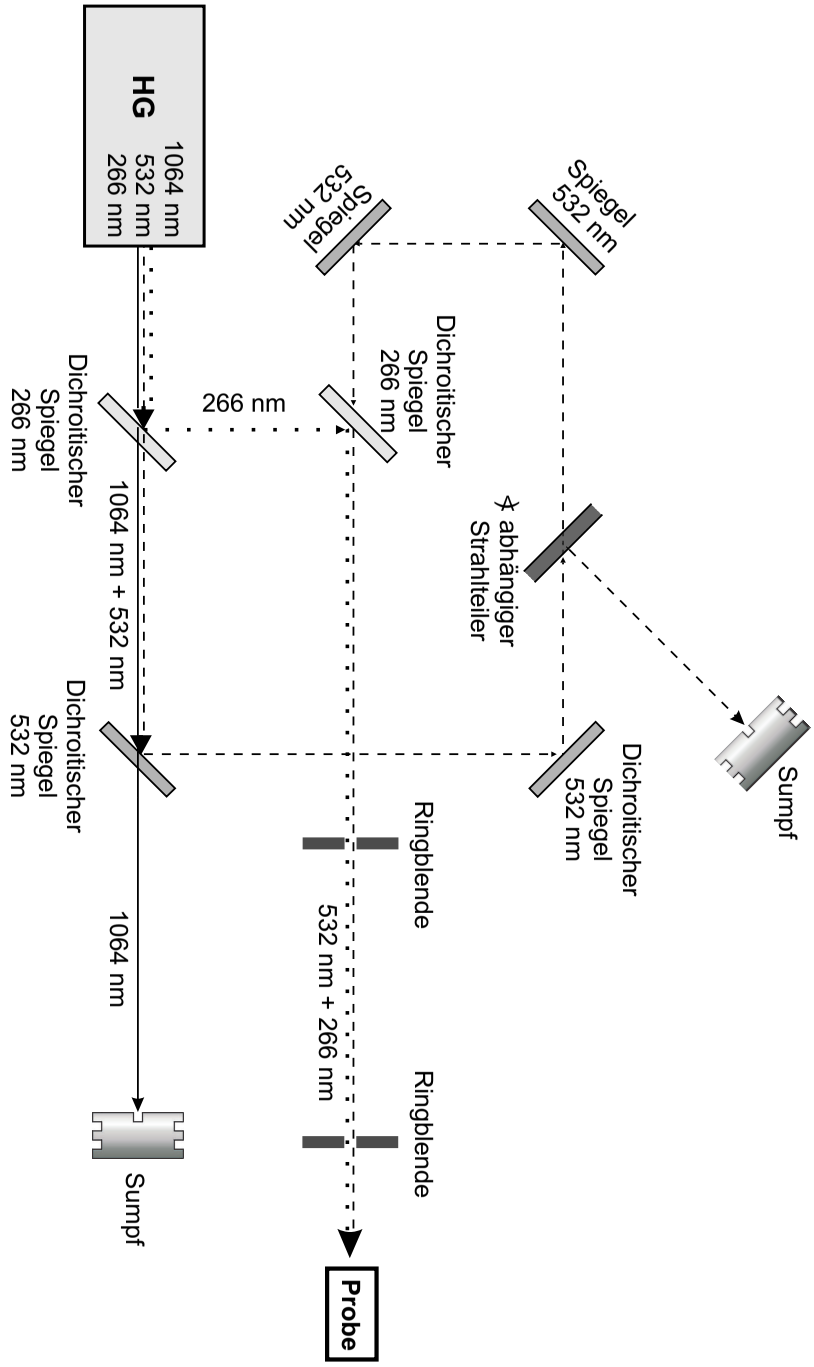

Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus, der unter Verwendung des Nd/YAG Lasers eine simultane Anregung bei 532 nm und 266 nm (bzw. 355 nm) mit variabler relativer Pulsleistung gestattet.

Ringblenden durch eine seitliche Öffnung des EPR-Resonators auf die Meßzelle justiert. Im nächsten Schritt wird die nicht benötigte Fundamentale von der zweiten Harmonischen getrennt und in einen Strahlungssumpf geleitet. Anschließend kann über einen winkelabhängigen Strahlteiler die gewünschte Regulierung der Intensität bei 532 nm erfolgen, bevor die zweite Harmonische mit Hilfe der beiden Ringblenden wieder mit dem UV-Strahl vereinigt wird. Die Pulsenergien in Experimenten mit diesem Aufbau betrugen max. (20 mJ bei 266 nm) + (40 mJ bei 532 nm).

4.3 Durchflußsystem

Da es in den untersuchten Systemen zu einer photochemischen Umsetzung kommt, ist es zur Vermeidung einer Sättigung durch den Laserbeschuß erforderlich, das aktive Volumen an Probenflüssigkeit ($\approx$ 0.06 ml) zwischen den einzelnen Laserpulsen auszutauschen. Desweiteren ist es erforderlich, den Sauerstoff aus den Systemen fernzuhalten, da eine O_2-Kontamination im Bereich von 10 ppm bereits zu merklichen Effekten bei den transienten EPR-Signalen führt. Aus diesen Gründen wurde ein geschlossenes Durchflußsystem entwickelt, das schematisch in Abb. 4.3 dargestellt ist. Es besteht aus einer in

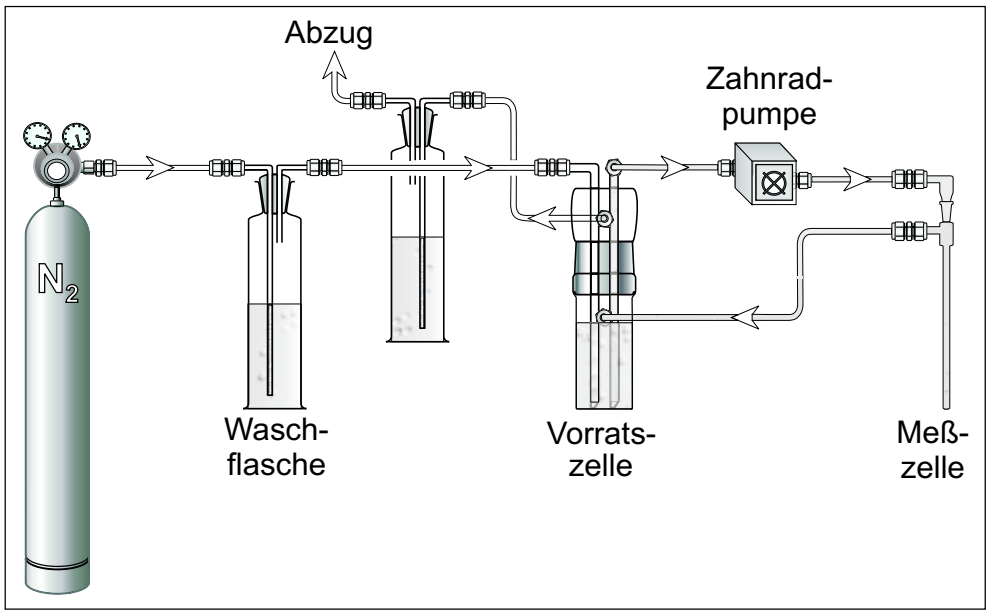

Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Durchflußsystems.

Abb. 4.4a gezeigten zweiteiligen, über Schliff verbundenen Glas-Vorratszelle, in der die Probenflüssigkeit beginnend eine Stunde vor und über die gesamte

Dauer der Messung mit hochreinem Stickstoff (99.999%) gespült wird. Um die Konzentrationen konstant zu halten und ein „Ausschleppen“ des leichter flüchtigen 2-Propanol durch den N_2-Gasstrom zu minimieren, wird dieser zunächst in einer Waschflasche (gleiche Konzentrationsverhältnisse wie in der Probe) gesättigt. In der Vorratszelle können nach Bedarf über unterschiedlich große Behälter Flüssigkeitsmengen zwischen 30 *ml* und 300 *ml* eingesetzt werden. Mit Hilfe einer Zahnradpumpe wird die Probenflüssigkeit zwischen der Vorratszelle und der in Abb. 4.4b dargestellten Meßzelle aus Quarzglas („Suprasil“, Heraeus) umgepumpt, die im Resonator des FT-EPR Spektrometers plaziert wird. Auch sie ist zweiteilig aufgebaut, wobei die Proben-

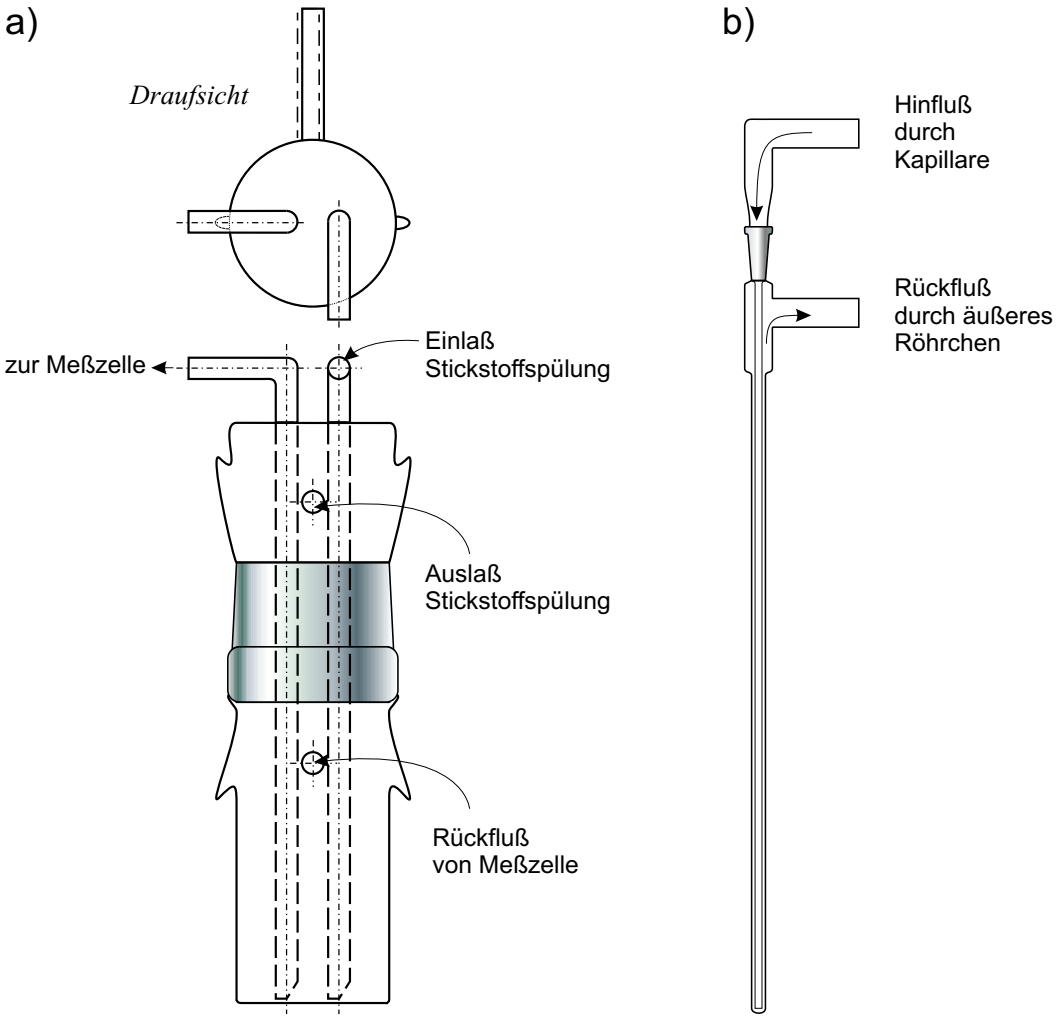

Abbildung 4.4: a) Vorratszelle b) Quarzglas-Meßzelle des Durchflußsystems.

flüssigkeit zunächst durch die innere Kapillare in die Meßzelle gelangt und im äußeren Röhrchen entgegengesetzt wieder herausströmt. Die Durchflußgeschwindigkeit kann über die Zahnradpumpe zwischen 2-210 ml/min eingestellt werden. Als Verbindung zwischen Meß- und Vorratszelle, Wasch- sowie Stickstoffflasche und Zahnradpumpe wurden Schläuche hoher Gasdichtigkeit (FEP, Bohlender) mit Teflon-Verbindern (Swagelok) verwendet. Durch Plazieren der Vorratszelle in einem Badthermostat und Wärmeisolierung der Apparatur läßt sich mit dem Aufbau am Probenort eine Temperatur zwischen 0^0 C und 50^0 C einstellen, die mit einem am Einlaß zur Meßzelle eingesetzen Thermoelement gemessen wird. Mit Ausnahme einiger Experimente zur Temperaturabhängigkeit des kinetischen Isotopeneffekts wurden jedoch alle Messungen bei Zimmertemperatur durchgeführt.

4.4 Verwendete Substanzen und Probenpräparation

Einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme gibt Tab. 4.2. Die darin aufgeführten Konzentrationen stellen das Ergebnis einer Optimierung der Systeme dar, bei der die Konzentrationen der Reaktanden im Hinblick auf eine Verbesserung im Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sowie der Unterdrückung anderer Reaktionskanäle variiert wurden. Der limitierende Faktor in den Systemen mit C_{60} besteht in dessen

Reaktanden	Konzentrationen	Lösungsmittel
AQ DTBPH	10^{-4} M 0.1 M	2-Propanol
AQ DTBPD	10^{-4} M 0.1 M	2-Propanol-O-d
C_{60} BP 2-Propanol	10^{-4} M 10^{-3} M 1 M	Dekalin
C_{60} Tetrachlormethan	10^{-4} M 10.4 M	Tetrachlormethan

Tabelle 4.2: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme. AQ: 9,10-Anthrachinon; DTBPH: 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol; DTBPD: 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-O-d; BP: Benzophenon.

geringer Löslichkeit. Auch im für C_{60} gut geeigneten Lösungsmittel Dekalin wird sie durch die Mischung mit 2-Propanol auf max. 10^{-4} M eingeschränkt.

Die Substanzen 9,10-Anthrachinon (AQ) (Fluka, 99+%), Benzophenon (Aldrich, 99+%) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (DTBPH) (Aldrich, 99%) wurden ohne weitere Reinigung verwendet, da keine Hinweise auf Einflüsse von Verunreinigungen auf die Meßergebnisse beobachtet werden konnten. So ergaben Messungen mit vorher über Sublimation gereinigtem AQ die gleichen Resultate. Buckminsterfulleren C_{60} (Hoechst, Gold Grade) wurde durch HPLC (Polystyrol-Säule) [57] gereinigt, da es noch ca. 8% C_{70} sowie höhere Fullerene enthielt. Die Lösungsmittel 2-Propanol (Aldrich, 99.5%), 2-Propanol-O-d (Aldrich, 98+ Atom % D), Decahydronaphtalin (Dekalin; *cis,trans*-Gemisch, Aldrich, 99+%) und Tetrachlormethan (Aldrich, 99.9+%) wurden zunächst mittels geeigneter Methoden getrocknet und vor dem Mischen der Reaktanden unter Schutzgas destilliert.

Die Deuterierung an der Hydroxylgruppe beim nahezu wasserunlöslichen 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol erfolgte durch Lösen in Ethanol-O-d (Aldrich, 99 Atom % D) im Molverhältnis 1:10 und anschließender Ausfällung des Phenols durch Zugabe von D_2O (Aldrich, 99 Atom % D). Dieser Prozeß wurde mehrfach wiederholt, bis ein Deuterierungsgrad von ca. 97% erreicht war. Zur Ermittlung des Deuterierungsgrades wurde die relative Intensität des dem hydroxylischen Protons entsprechenden Resonanzsignals ($\delta_H = 5.01$) im ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

Um die Apparatefunktion des Spektrometers zu bestimmen und zum Vergleich für das $^3\{C_{60}\}$ Signal in den betrachteten Reaktionssystemen wurde eine abgeschmolzene Referenzprobe von C_{60} (10^{-4} M) in Toluol hergestellt. Dazu wurde Toluol (Aldrich, 99.8+%) nach Trocknung und Destillation an einer Hochvakuumapparatur durch mehrere Einfrier-Auftau-Zyklen entgast und anschließend in ein unter Vakuum vorgelegtes Suprasil-Quarzglasröhrchen mit C_{60} einkondensiert. In der Folge weiterer Einfrier-Auftau-Zyklen zur Entfernung von störendem Sauerstoff wurde das Probenröhrchen bei 77 K eingefroren und unter dynamischem Hochvakuum bei einem Druck kleiner $5 \cdot 10^{-5}$ $mbar$ abgeschmolzen.

Kapitel 5

Photochemische Wasserstoffabstraktion von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol durch 9,10-Anthrachinon

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der FT-EPR Untersuchungen zum Wasserstofftransfer im Photosystem AQ/DTBPH in 2-Propanol vorgestellt. Im Zusammenhang mit der Modellierung des Reaktionsablaufs wird auf die Methodik zur Auswertung der extrem linienreichen EPR-Spektren im betrachteten System eingegangen. Der für die Wasserstofftransfer-Reaktion bestimmte kinetische Deuterium-Isotopeneffekt wird auf der Grundlage der Theorie des Übergangszustands diskutiert.

5.1 Überblick und Fragestellungen

Die Photoreduktion aromatischer Ketone und Chinone als Modellsysteme für den in photosynthetischen Reaktionszentren wichtigen primären Elektronen-Transfer ist Gegenstand einer großen Zahl wissenschaftlicher Studien, in denen Faktoren wie der Einfluß unterschiedlicher Donormoleküle und Lösungsmittel untersucht wurden [52, 58–68]. Für diese Untersuchungen sind sterisch gehinderte Phenole als Donoren besonders geeignet. Diese Verbindungen sind auch deshalb von mechanistischem Interesse, da sie neben der Verwendung als Antioxidantien auch bei der Regulierung von Lebensprozessen in biologischen Systemen und bei der Stabilisierung von Polymeren, Ölen, Nahrungsmitteln, etc. eine wichtige Rolle spielen.

In FT-EPR-Untersuchungen [48] zur Photoreduktion des 9,10-Anthrachinon (AQ) konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung des sterisch gehinderten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (DTBPH) als Reaktionspartner eine Wasserstoffabstraktion in alkoholischer Lösung über einen zweistufigen Elektron-Proton-Transfer Mechanismus erfolgt [52]. In diesem auch als Proton-gekoppelter-Elektronentransfer (*PCET*, *Proton-Coupled Electron Transfer*) [69] bezeichneten Prozeß entsteht durch Übertragung eines Elektrons zunächst ein korreliertes Radikalionenpaar. In den verwendeten alkoholischen Solventien besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß sich dieses Radikalionenpaar in die „freien“ Ionenradikale trennt, noch bevor durch abschließenden Proton-Tranfer die neutralen Radikale 9-Hydroxy-anthroxyl ($AQH^{\bullet}$) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxyl ($DTBP^{\bullet}$) gebildet werden. Die Wahrscheinlichkeit für das Entkommen der Ionenradikale aus dem gemeinsamen Coulomb-Käfig zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel und wurde beispielsweise in Ethanol zu 14% bestimmt [52].

In Fortführung von Studien am Reaktionssystem AQ/DTBPH soll in der vorliegenden Arbeit für das Lösungsmittel 2-Propanol untersucht werden, ob für die Geschwindigkeitskonstante des Wasserstoffion-Transferschritts ein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) beobachtbar ist, wobei über die Größe des KIE Rückschlüsse auf den Mechanismus der Wasserstoffübertragung gezogen werden können.

Die Bestimmung des KIE im betrachteten System setzt eine genaue Kenntnis der Teilschritte der Reaktion voraus. Deshalb soll im Folgenden zunächst das von Plüschau *et al.* [48, 52] entwickelte Reaktionsschema vorgestellt werden. Anschließend wird die Methode zur Auswertung der FT-EPR Spektren beschrieben, bevor anhand eines zum zeitlichen Polarisationsverlauf im System AQ/DTBPH entwickelten kinetischen Modells [52] das Auftreten eines KIE untersucht wird.

5.2 Reaktionsschema

Die verschiedenen Teilschritte der Photoreduktion von AQ mit DTBPH in alkoholischer Lösung sind in Abb. 5.1 dargestellt. Wie in Kap. 2.1 bereits allgemein dargelegt, gelangt das AQ nach Photoanregung innerhalb weniger Pikosekunden [70] durch spinselektives *ISC* in den Triplettzustand $^3AQ^*$. Die durch diesen Prozeß erzeugte Triplettpolarisation, die bei Chinonen als „emissiv“ nachgewiesen wurde [25,71], ist dabei durch den Stern angedeutet. Durch diffusive Treffen mit DTBPH kommt es zur Ausbildung eines Begegnungskomplexes $\{DTBPH...^3AQ^*\}$, aus dem im ersten Schritt durch die Übertragung eines Elektrons ein korreliertes Radikalionenpaar $\{DTBPH^{+\bullet}...AQ^{-\bullet}\}$

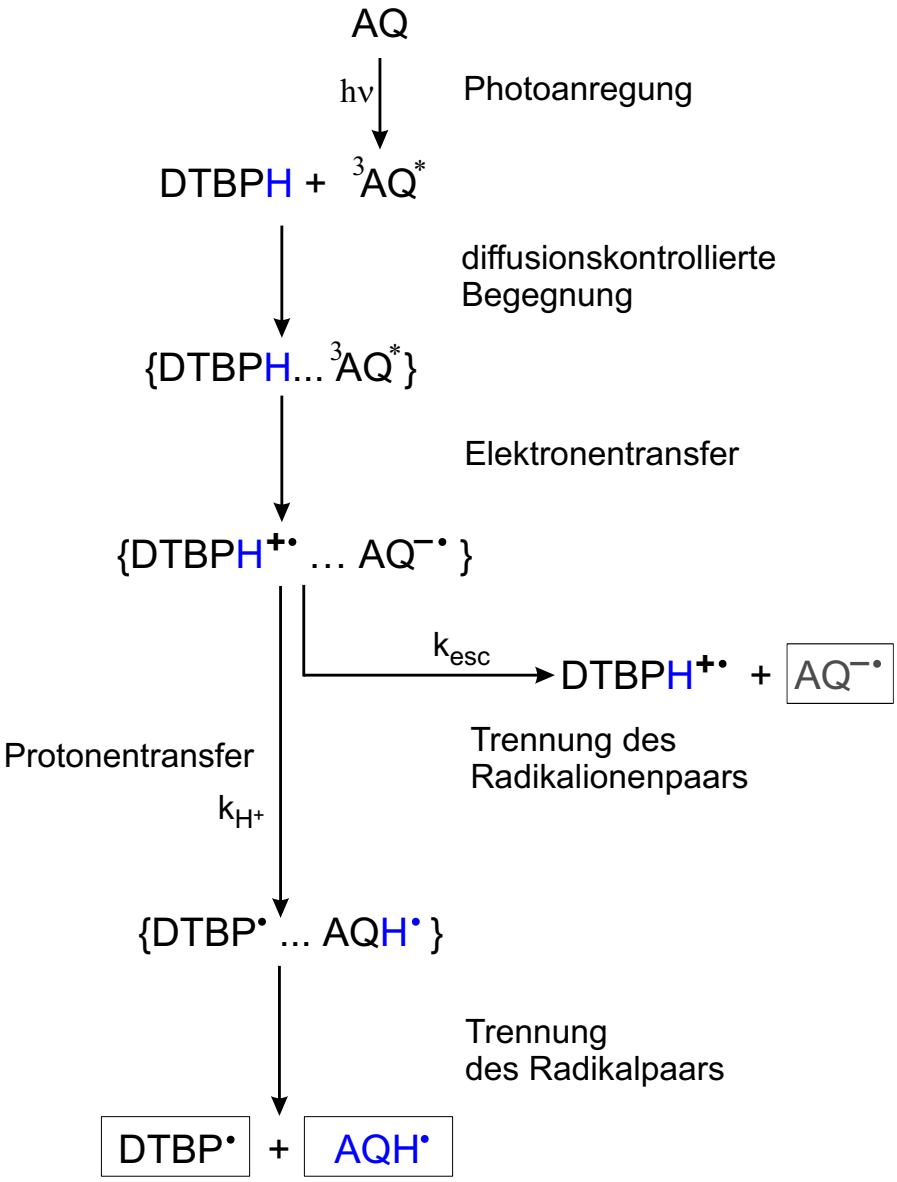

Abbildung 5.1: Reaktionsschema zur Photoreduktion von 9,10-Anthrachinon (AQ) mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (DTBPH) in alkoholischer Lösung. Durch diffusive Treffen kommt es im Begegnungskomplex von photoangeregtem ^{3}AQ* und DTBPH zunächst zur Übertragung eines Elektrons und damit zur Bildung eines korrelierten Radikalionenpaars. In der Folge kann dieses entweder durch Transfer des Protons der Hydroxylgruppe weiterreagieren (k_{H^+}) oder es gelingt den Ionenradikalen aus dem gemeinsamen Lösungsmittelkäfig zu entkommen (k_{esc}), ohne daß das Proton übertragen wird. Die Spektren der eingerahmten Radikale können mit Hilfe der FT-EPR zeitlich verfolgt werden.

entsteht. Innerhalb dieses Radikalionenpaars kann in einem zweiten Schritt auch noch das Proton der Hydroxylgruppe transferiert werden (k_{H^+}). Aus dem dadurch erzeugten Radikalpaar gehen die neutralen Phenoxl- ($DTBP^\bullet$) und Anthrasemichinon- ($AQH^\bullet$) Radikale hervor, die beide mit der FT-EPR verfolgt werden können. Alternativ zu diesem zweiten Schritt kann es jedoch auch zu einer Trennung des primären Radikalionenpaars unter Freisetzung der Ionenradikale $DTBPH^{\bullet+}$ und $AQ^{-\bullet}$ kommen (k_{esc}). Dies läßt sich anhand des Zeitverhaltens des ebenfalls mit FT-EPR beobachtbaren Signals von $AQ^{-\bullet}$ nachweisen, das in Kap. 5.3 diskutiert wird. Die relative Wahrscheinlichkeit dieser beiden möglichen Reaktionskanäle kann mit Hilfe eines geeigneten Modells aus den relativen EPR-Signalintensitäten von $AQH^\bullet$ und $AQ^{-\bullet}$ ermittelt werden [52]. Dies zeigt, daß die Dissoziationsrate k_{esc} des nach dem Elektronentransfer primär gebildeten Radikalionenpaars mit der Protonenabstraktionsrate k_{H^+} vergleichbar ist. Das läßt sich ausnutzen, um für den zweiten Schritt des Massentransfers das Auftreten eines KIE zu untersuchen, ohne daß eine absolute Bestimmung von k_{H^+} erforderlich wird. Unter der Annahme, daß im gleichen Lösungsmittel auch bei Verwendung des selektiv an der Hydroxylgruppe deuterierten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-O-d (DTBPD) als Reaktionspartner die Trennungsrate der Ionenradikale k_{esc} invariant bleibt, liefern die gemessenen relativen Konzentrationen von $AQ^{-\bullet}$ zu $AQH^\bullet$ (bzw. $AQD^\bullet$) direkt das Verhältnis der Ratenkonstanten $\frac{k_{H^+}}{k_{D^+}}$ für den Massentransfer im undeuterierten bzw. deuterierten System.

Parallel zur zweistufigen Photoreduktion mit DTBPH ist für den Triplettzustand $^3AQ^*$ auch eine direkte Reaktion mit dem Lösungsmittel 2-Propanol möglich [48]. Die Wasserstoffabstraktion gemäß

$$^3AQ^* + (CH_3)_2HCOH \longrightarrow AQH^\bullet + (CH_3)_2\dot{C}OH, \qquad (5.1)$$

besitzt mit $1 \cdot 10^7 M^{-1}s^{-1}$ [72] eine um zwei Größenordnungen kleinere Ratenkonstante als die Reaktion von AQ mit DTBPH und sollte deshalb mit zunehmender Konzentration von DTBPH vernachlässigbar werden. Da sich das über Gl. 5.1 neben $AQH^\bullet$ erzeugte 2-Hydroxy-2-propyl-Radikal ebenfalls mit der FT-EPR detektieren läßt [72], kann für das betrachtete System auch der Einfluß der Reaktion von AQ mit dem Lösungsmittel direkt verfolgt werden. Abb. 5.2 zeigt die Intensität des 2-Hydroxy-2-propyl-Radikals bei unterschiedlichen Konzentrationen von DTBPH, bestimmt aus dem FT-EPR Spektrum bei einer Verzögerungszeit von 400 ns nach dem Laserpuls. Erkennbar ist, daß beginnend bei DTBPH-Konzentrationen $> 10^{-4}$ M der Lösungsmittel-Reaktionskanal zunehmend in den Hintergrund tritt und bei [DTBPH]$= 0.1$ M vernachlässigt werden kann. Als weiteres wichtiges Ergeb-

nis dieser Messungen bleibt festzuhalten, daß ohne Zugabe von DTBPH das $AQ^{-\bullet}$ Radikal im System AQ/2-Propanol nicht nachgewiesen werden kann. Dies zeigt, daß innerhalb der Zeitauflösung des FT-EPR Experiments die Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel in einem Schritt erfolgt und somit auch in dieser Hinsicht keine störende Auswirkung auf die Bestimmung des KIE besitzt.

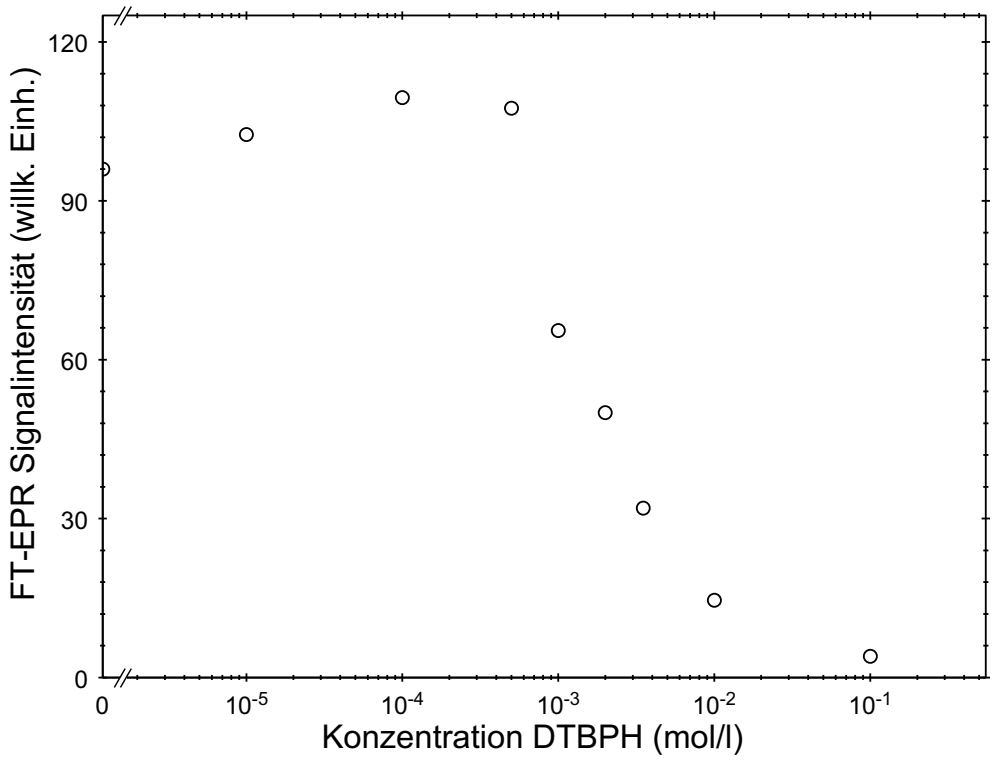

Abbildung 5.2: FT-EPR Intensität des durch Reaktion von AQ ([AQ]=10^{-4} M) mit dem Lösungsmittel 2-Propanol gemäß Gl. 5.1 erzeugten 2-Hydroxy-2-propyl-Radikals in Abhängigkeit der Konzentration von DTBPH, gemessen bei einer Verzögerungszeit von 400 ns nach dem Laserpuls.

5.3 Auswertung der zeitabhängigen EPR-Spektren

Die mit der FT-EPR detektierten Spektren stellen eine Überlagerung der zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandenen Spektren der Einzelradikale dar. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 5.3 die Spektren im System AQ/DTBPH bzw. im „deuterierten“ System AQ/DTBPD nach einer Verzögerungszeit von 400 ns

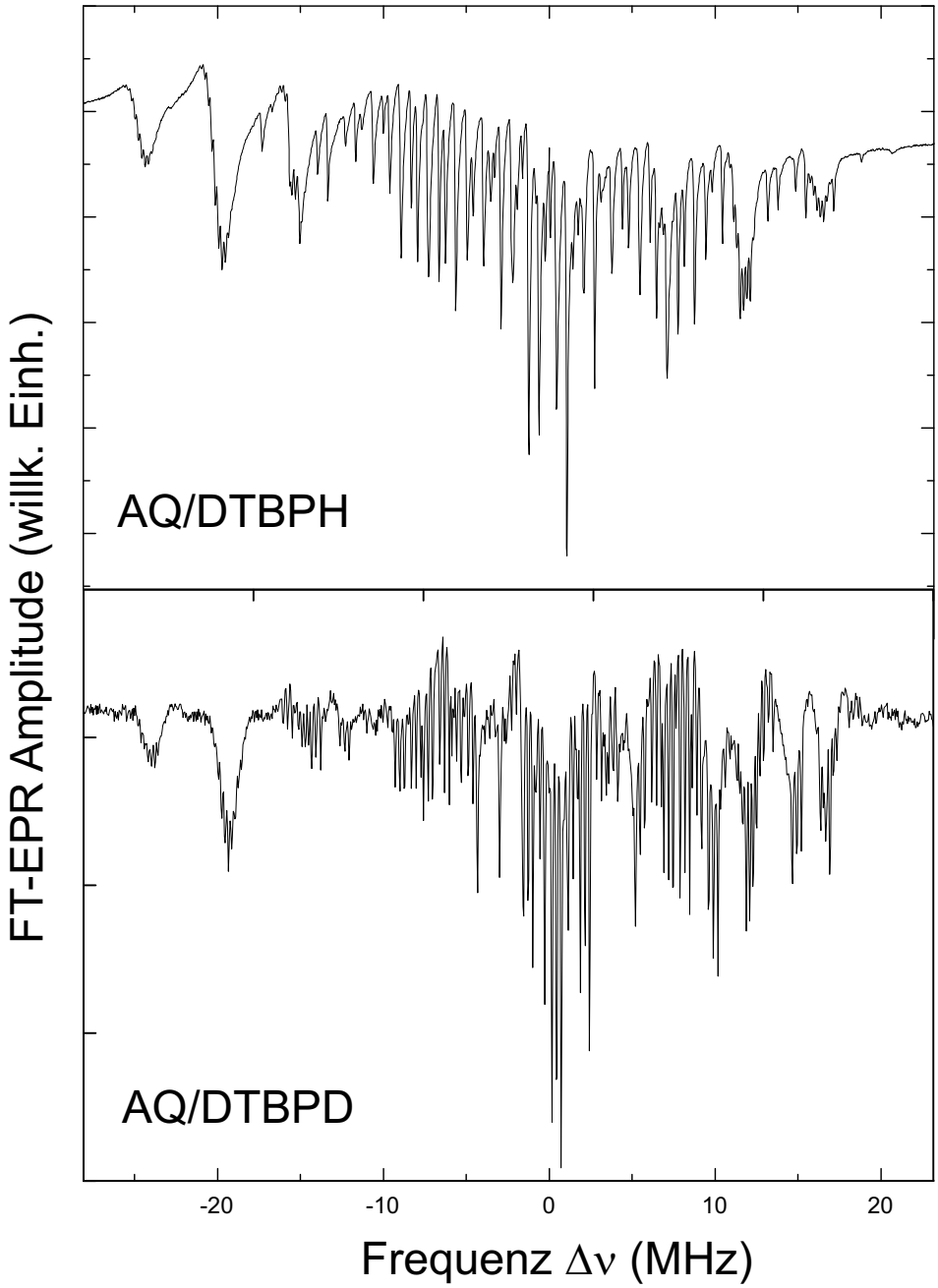

Abbildung 5.3: Im System AQ/DTBPH (oben) bzw. im „deuterierten“ System AQ/DTBPD (unten) gemessene FT-EPR Spektren bei einer Verzögerungszeit von 400 ns nach Photoanregung durch einen Laserpuls.

zum Laserpuls gezeigt, in denen anhand der in Lit. [52] bestimmten g-Faktoren und *hfc*-Konstanten die Einzelspektren der Radikale DTBP$^\bullet$, AQ$^{-\bullet}$ und AQH$^\bullet$ (bzw. AQD$^\bullet$) identifiziert werden können. Als Folge des Triplett-Mechanismus (TM, vgl. Kap. 3.2.1) besitzen die Radikale zu diesem Zeitpunkt negative („emissive“) Signalamplituden. Die für das AQD$^\bullet$ Radikal nicht bekannten Kopplungskonstanten konnten in der vorliegenden Arbeit ausgehend von den Werten für AQH$^\bullet$ ermittelt werden und sind in Tab. 5.1 zusammen mit denen der anderen Radikale aufgeführt.

	AQ$^{-\bullet}$	AQH$^\bullet$	AQD$^\bullet$	DTBP$^\bullet$
g-Faktor	2.00407(4)	2.00362(4)		2.00451(4)
a_1	2.744(2) 4H:(2,3,6,7)	7.694(2) 2H:(1,8)	7.695(2)	31.642(2) 3H:(CH_3)
a_2	1.372(2) 4H:(1,4,5,8)	6.675(2) 2H:(3,6)	6.672(2)	4.590(2) 2H:(Ph-H)
a_3		2.274(2) 1H:(O-H)	0.364(2) 1D:(O-D)	0.201(1) 18H:(*t*-butyl)
a_4		1.663(2) 4H:(2,4,5,7)	1.662(2)	

Tabelle 5.1: Experimentell bestimmte g-Faktoren und *hfc*-Konstanten (MHz; bei Zimmertemperatur) der im Photoreduktionssystem AQ/DTBPH in 2-Propanol erzeugten Radikale.

Um die Signalintensität, d. h. das Produkt aus Konzentration und ESP eines Radikals zeitlich verfolgen zu können, müssen im Gesamtspektrum individuelle Linien identifiziert werden, die sich ausschließlich diesem Radikal zuordnen lassen und von anderen paramagnetischen Spezies möglichst ungestört sind. Abb. 5.4 zeigt die Vorgehensweise anhand eines Ausschnitts der simulierten Spektren von AQ$^{-\bullet}$, AQH$^\bullet$ und DTBP$^\bullet$ (Parameter aus Tab. 5.1). Erschwerend wirken hier die sehr linienreichen Spektren der Semichinonradikale (vgl. Abb. 3.1), wobei besonders im System AQ/DTBPD durch das gebildete AQD$^\bullet$ ein äußerst unübersichtliches Gesamtspektrum resultiert (Abb. 5.3, unten). Eine Auswertung ist jedoch unter Ausnutzung der vorhandenen geringen Differenz zwischen den g-Faktoren der interessierenden Radikale möglich. Diese wirkt sich bei Variation der Mikrowellen-Trägerfrequenz des Spektrometers in Form einer differentiellen Verschiebung der Einzelspektren zueinander aus. Dadurch gelingt es, durch entsprechende Wahl der Trägerfrequenz die Spektren in geeigneter Weise „auf Lücke zu schieben“. Wie in der Simulation in Abb. 5.5 gezeigt, ist dies für das System AQ/DTBPH z.B. bei 8.9 GHz der Fall.

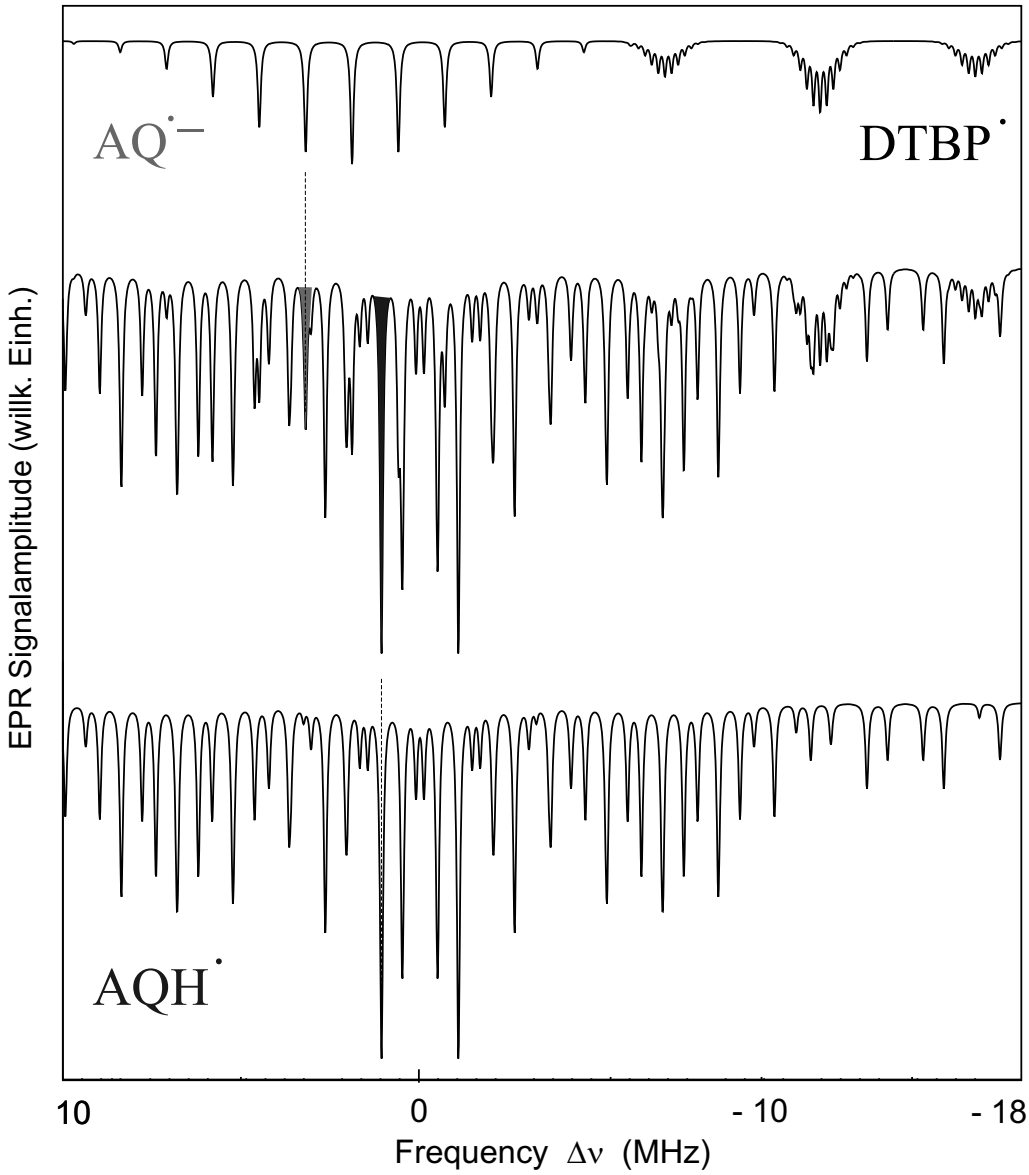

Abbildung 5.4: Ausschnitt aus der Simulation der Spektren von $AQ^{-\bullet}$ und $DTBP^{\bullet}$ (oben) sowie $AQH^{\bullet}$ (unten). Die Auswertung der experimentellen Signalintensitäten erfolgt anhand ungestörter Linien der Einzelradikale im überlagerten Spektrum (Mitte).

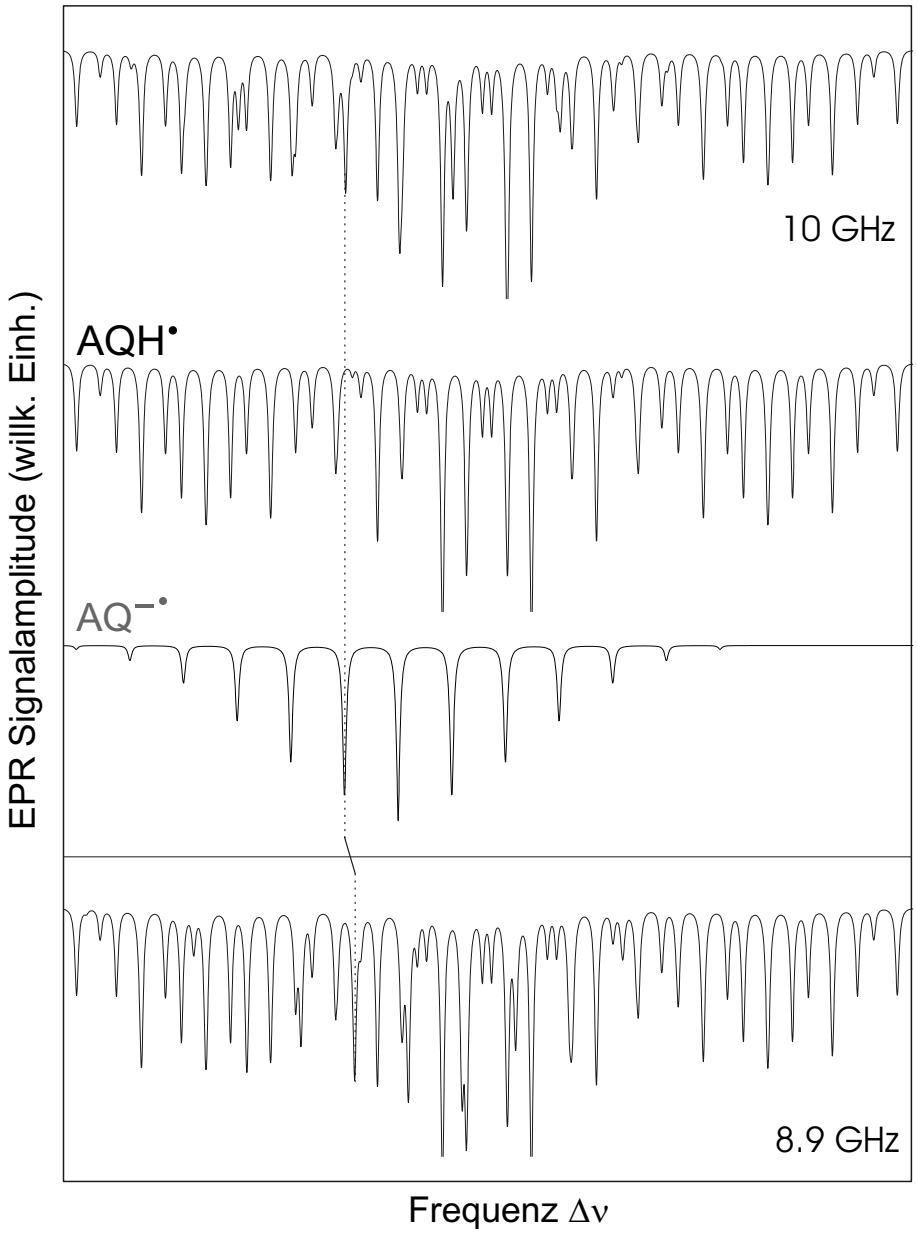

Abbildung 5.5: Überlagerte Spektren der Radikale $AQH^{\bullet}$ und $AQ^{-\bullet}$ (Mitte) bei einer Trägerfrequenz von 10 GHz (oben) im Vergleich zu 8.9 GHz (unten). Die verschiedenen g-Werte der beteiligten Radikale führen in Abhängigkeit der Meßfrequenz zu einer differentiellen relativen Verschiebung der Einzelspektren zueinander. Durch geeignete Wahl der Trägerfrequenz (8.9 GHz) konnten die auszuwertenden Linien „auf Lücke geschoben“ werden (s. Abb. 5.4).

Stellvertretend für die experimentellen Spektren bei der Meßfrequenz von 8.9 GHz sind in Abb. 5.6 die im AQ/DTBPH System bei Verzögerungszeiten von 24 ns und 1.5 μs nach dem Laserpuls erhaltenen Spektren dargestellt. Die zur Auswertung der Signalintensitäten von $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ Radika-

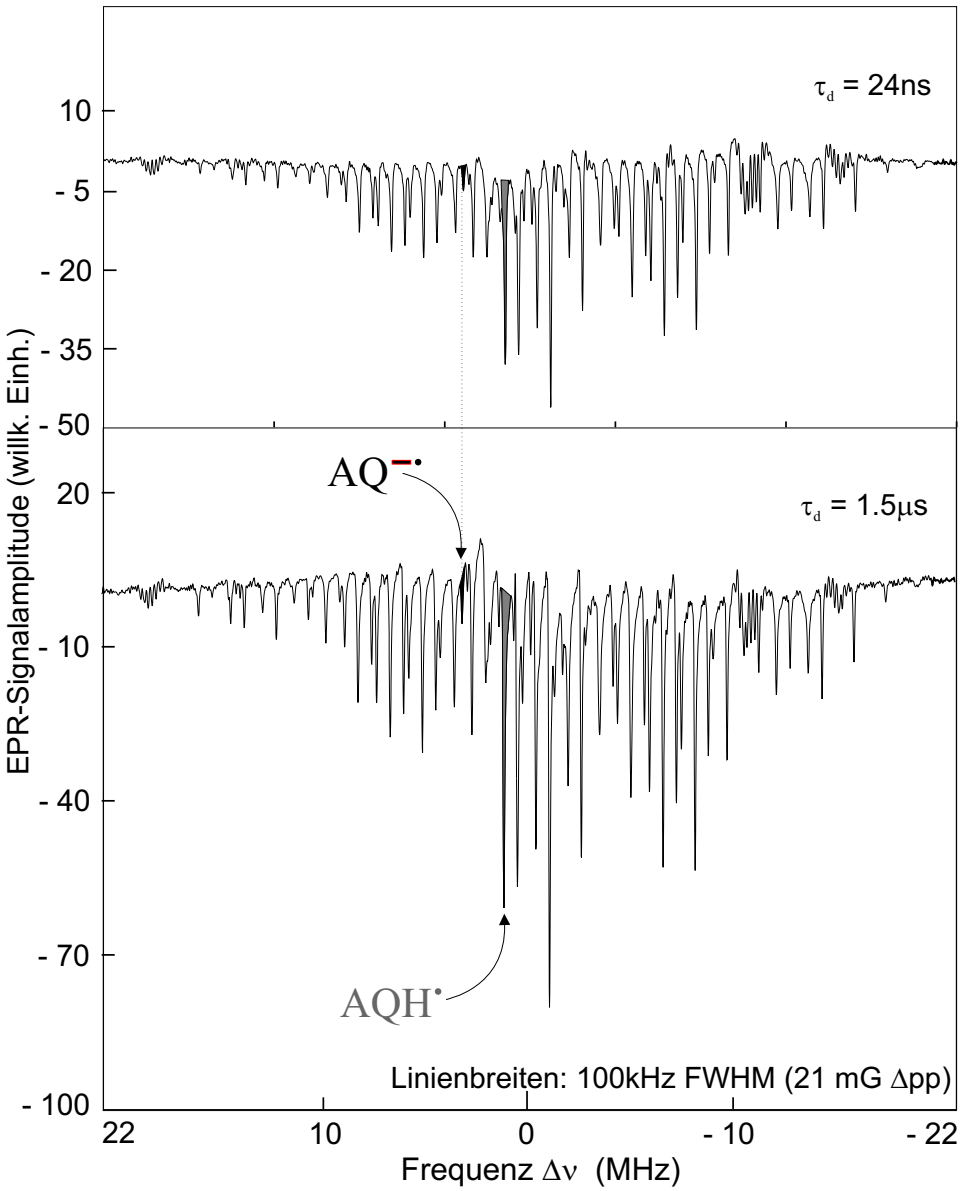

Abbildung 5.6: Im System 9,10-Anthrachinon/2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol in 2-Propanol gemessene FT-EPR Spektren bei Verzögerungszeiten von 24 ns (oben) bzw. 1.5 μs nach dem Laserpuls (unten). Die zur Auswertung der Signalintensitäten verwendeten Linien aus den Spektren von $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ sind durch Pfeile gekennzeichnet.

len verwendeten Linien sind durch Pfeile gekennzeichnet. Für einen direkten Vergleich der Gesamtintensitäten ist noch der Entartungsgrad der jeweiligen Linie als Skalierungsfaktor einzubeziehen. Das Ergebnis dieser Auswertung zeigt im oberen Teil von Abb. 5.7 den Verlauf der Signalintensitäten der Radikale $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ über einen Zeitbereich von wenigen Nanosekunden bis 300 μs nach der Photoanregung (logarithmische Skala). Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer Modellierung des Zeitverlaufs, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Wie auch bereits aus dem Spektrum nach 24 ns in Abb. 5.6 ersichtlich, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Plüschau *et al.* [52] ein Aufbau der FT-EPR Signale von $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ auf der selben Zeitskala von ca. 30 ns beobachtbar. Dies ist als Beweis dafür zu werten, daß wie im vorangegangenen Kapitel als Grundlage für einen meßbaren KIE diskutiert, die beiden Radikale konkurrierend in der Reaktion von $^3AQ^*$ mit DTBPH wenige Nanosekunden nach dem Laserpuls erzeugt werden. Nach dem schnellen gemeinsamen Aufbau der beiden Signale innerhalb einer Mikrosekunde geht das $AQH^{\bullet}$ Signal zurück, während die Amplitude des $AQ^{-\bullet}$ über einen Zeitbereich bis etwa 10 μs unverändert bleibt, bevor sie nach Nulldurchgang bei 60 μs in das relaxierte Boltzmann-Spekrum übergeht. Der schnellere Abbau des $AQH^{\bullet}$ läßt sich mit einer „langsamen“ Umwandlungsreaktion

$$AQH^{\bullet} \xrightarrow{k} AQ^{-\bullet} + H^{+} \tag{5.2}$$

erklären, was in den Untersuchungen von Plüschau *et al.* durch einen gleichzeitigen Anstieg der $AQ^{-\bullet}$ Intensität auf der Zeitskala des Abbaus von $AQH^{\bullet}$ zusätzlich gestützt wurde. Wie aus Abb. 5.7 ersichtlich, ist in den vorliegenden Experimenten ein derart betonter Effekt nicht zu beobachten. Dies ist möglicherweise auf eine verringerte Konzentration von in Spuren vorhandenem Wasser zurückzuführen, welches für die Reaktion Gl. 5.2 als Protonen-Akzeptor in Frage kommt.

Vergleichend zum System AQ/DTBPH sind im unteren Teil von Abb. 5.7 die Ergebnisse für die Reaktion von AQ mit an der Hydroxylgruppe deuteriertem Phenol DTBPD dargestellt. Um an der Hydroxylgruppe Proton-Deuterium Austauschprozesse mit dem Lösungsmittel zu verhindern, wurden die Messungen in 2-Propanol-O-d durchgeführt. In der Abbbildung ist erkennbar, daß der zeitl. Polarisationsverlauf im System AQ/DTBPD mit dem von AQ/DTBPH nahezu identisch ist. Wie im System AQ/DTBPH werden auch hier die Radikale $AQ^{-\bullet}$ und $AQD^{\bullet}$ simultan auf der Nanosekunden-Zeitskala erzeugt. Offensichtlich ist jedoch nach Beendigung des schnellen Anstiegs das relative Verhältnis der Signalintensitäten von $AQ^{-\bullet}$ zu $AQD^{\bullet}$ deutlich größer als das von $AQ^{-\bullet}$ zu $AQH^{\bullet}$ im undeuterierten System. Berücksich-

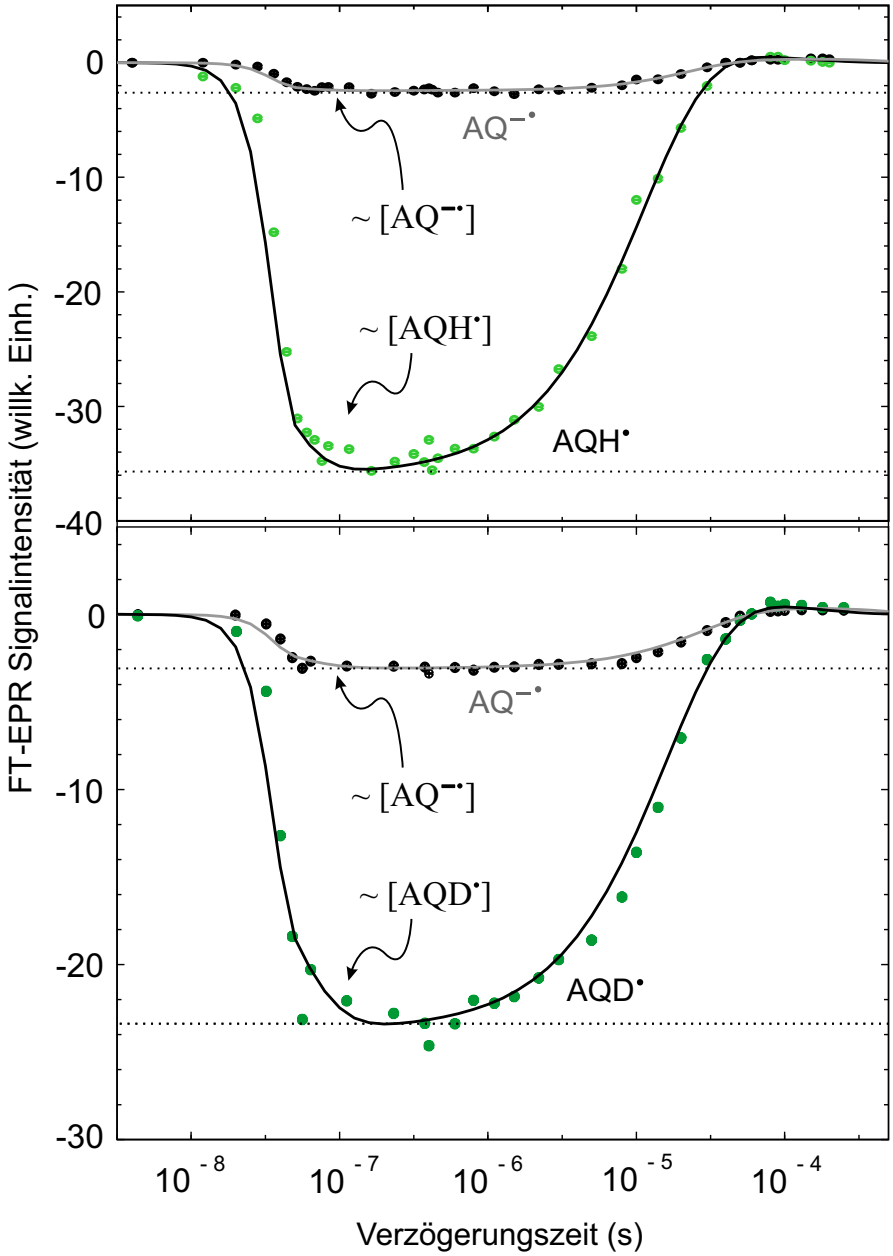

Abbildung 5.7: Intensität des FT-EPR-Signals im protonierten und deuterierten System in Abhängigkeit der Verzögerungszeit nach dem Laserpuls. Der jeweilige zeitl. Polarisationsverlaufs konnte durch Anpassung der Lösungen des DGL-Systems (5.3)-(5.7) simuliert werden. Durch die Pfeile wird angedeutet, daß im Bereich kürzerer Verzögerungszeiten die FT-EPR Signalintensität den Konzentrationen der Radikale proportional ist, da in diesem Zeitbereich die Spin-Gitter-Relaxation noch keine Auswirkung zeigt.

tigt man, daß in diesem Bereich kurzer Verzögerungszeiten die Spin-Gitter Relaxation (vgl. Kap.3.1.4) der Radikale noch nicht wirksam ist und beide Radikale ihre Polarisation über den selben Triplett-Vorläufer erhalten, entspricht das Verhältnis der EPR-Signalintensitäten nach einigen Hundert Nanosekunden auch den relativen Konzentrationsverhältnissen von [$AQ^{-\bullet}$] zu [$AQD^{\bullet}$] (bzw. [$AQD^{\bullet}$]). Damit läßt sich bereits eine ungefähre Bestimmung der relativen Wahrscheinlichkeiten für ein Entkommen des Semichinon-Anionenradikals aus dem Lösungsmittelkäfig im undeuterierten und deuterierten System durchführen. Genauere Werte erhält man jedoch mit Hilfe eines auf dem Reaktionsschema in Kap. 5.1 basierenden Modells zum zeitlichen Verlauf der Signalintensitäten, das im folgenden erläutert werden soll.

5.4 Modellierung des Reaktionsablaufs

Die EPR-Intensitäten der Radikale in Abb. 5.7 weisen eine komplizierte Zeitabhängigkeit auf, bei deren Modellierung sowohl chemische Prozesse als auch solche des Spinsystems berücksichtigt werden müssen. Erstere bestehen aus einem schnellen simultanen Erzeugungsprozeß der $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ (bzw. $AQD^{\bullet}$) Radikale aus dem Begegnungskomplex {DTBPH...^{3}AQ*}, gefolgt von einer Deprotonierung der Anthrasemichinon-Radikale gemäß Gl. 5.2 auf einer wesentlich längeren Zeitskala. Letztere bestehen auf der kurzen Zeitskala aus der mit der Reaktion im Begegnungskomplex einhergehenden Übertragung „emissiver“ TM-Polarisation von ^{3}AQ* auf $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ (bzw. $AQD^{\bullet}$) und den sich anschließenden Spin-Gitter Relaxationsprozessen in beiden Radikalen. Abschließend ist noch der offensichtlich simultanen Erzeugung von $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ (bzw. $AQD^{\bullet}$) über die postulierte zweistufige Reaktion Rechnung zu tragen, die im Modell in Form einer Wahrscheinlichkeit f für das Entkommen des im Primärschritt erzeugten Anionenradikals $AQ^{-\bullet}$ aus dem Lösungsmittelkäfig berücksichtigt wird. Der Wert des Parameters f im System AQ/DTBPH im Verhältnis zu dessen Wert im System AQ/DTBPD stellt somit nach den in Kap. 5.1 gemachten Ausführungen das direkte Maß zur Bestimmung eines kinetischen Isotopeneffekts beim Massentransferschritt dar.

Indem die beiden Radikale $AQ^{-\bullet}$ und $AQH^{\bullet}$ (bzw. $AQD^{\bullet}$) jeweils über ein Zwei-Niveau System beschrieben werden und der Triplett-Vorläufer ^{3}AQ* durch lediglich ein Niveau repräsentiert werden kann, erhält man das in Abb. 5.8 dargestellte 5-Niveau-System mit den jeweiligen zeitabhängigen Besetzungszahlen $n_i(t)$. Ausgehend von einer exponentiell abfallenden Population $n_5(t)$ des Triplett-Vorläufers ^{3}AQ* werden beide Radikale mit der Rate k_5 „spin-gepumpt“, wobei der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit der Er-

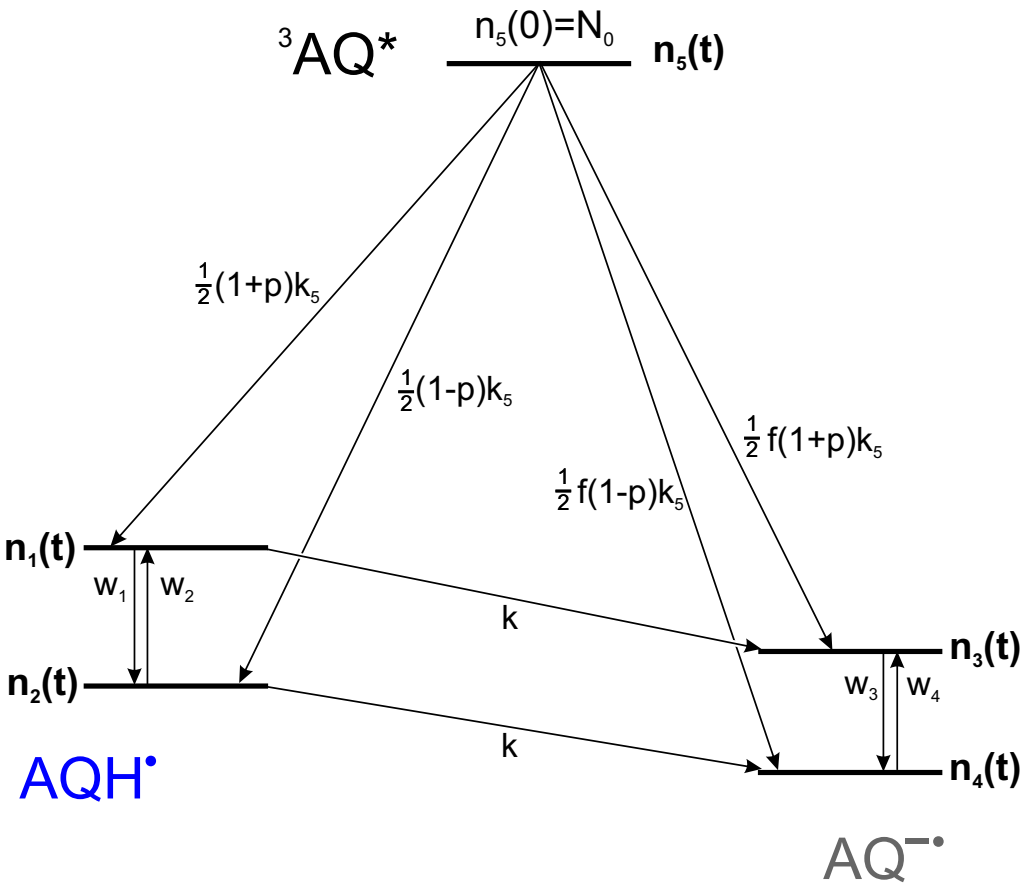

Abbildung 5.8: 5-Niveau-System zur Modellierung des zeitl. Intensitätsverlaufs von AQH• (bzw. AQD•) und AQ$^{-\bullet}$, repräsentiert durch die Differenz der Besetzungszahlen der Niveaus $n_2(t)-n_1(t)$ und $n_4(t)-n_3(t)$. Das Schema beschreibt den Polarisationstransfer vom Triplett-Vorläufer ^{3}AQ* auf die AQH• und AQ$^{-\bullet}$ Radikale unter Berücksichtigung der Spin-Gitter-Relaxationsprozesse w_i sowie einer „langsamen“ mit der Ratenkonstante k verlaufenden Umwandlung von AQH• in AQ$^{-\bullet}$ gemäß Gl. 5.2. Der Parameter f steht im Modell für die Wahrscheinlichkeit, daß das Anionenradikal AQ$^{-\bullet}$ nach dem primären Elektronentranfer-Schritt aus dem mit DTBPH$^{+\bullet}$ gemeinen Lösungsmittelkäfig „entkommt“. Die nahezu mit der Anstiegsfunktion des Spektrometers (vgl. Kap. 4.1.2) übereinstimmende Rate k_5 beschreibt den von ^{3}AQ* ausgehenden „Spin-Pump“ Prozeß, p steht dabei für die durch den Triplett-Mechanismus auf AQH• und AQ$^{-\bullet}$übertragene Polarisation.

zeugung von AQH• (bzw. AQD•) und AQ$^{-\bullet}$ durch den Faktor f Rechnung getragen wird. Die durch TM (Kap. 3.2.1) vom Triplett-Vorläufer übertragene Polarisation wird durch den Parameter p bestimmt, der über $p = \frac{1}{2}P \cdot \frac{\omega_0}{k_B T}$

mit dem in Einheiten der Boltzmann-Polarisation angegebenen Wert P in Gl. 3.20 verknüpft ist. Des weiteren beschreiben die Raten w_i die Spin-Gitter Relaxation der Radikale, während k entsprechend Gl. 5.2 für die Umwandlungsreaktion von $AQH^\bullet$ in $AQ^{-\bullet}$ auf der Zeitskala von ca. 100 μs steht.

Man erhält somit für die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen im betrachteten Fünf-Niveau System den folgenden Satz von Differentialgleichungen, für den von Plüschau *et al.* [52] mit Hilfe des algebraischen Softwarepakets Maple [73] geschlossene analytische Lösungen gefunden werden konnten:

$$\dot{n}_1(t) = (-k - w_1) \cdot n_1(t) + w_2 \cdot n_2(t) + \frac{1}{2}(1+p)k_5 \cdot n_5(t) \tag{5.3}$$

$$\dot{n}_2(t) = (-k - w_2) \cdot n_2(t) + w_1 \cdot n_1(t) + \frac{1}{2}(1-p) \cdot k_5 \cdot n_5(t) \tag{5.4}$$

$$\dot{n}_3(t) = k \cdot n_1(t) - w_3 \cdot n_3(t) + w_4 \cdot n_4(t) + \frac{1}{2} \cdot f \cdot (1+p) \cdot k_5 \cdot n_5(t) \tag{5.5}$$

$$\dot{n}_4(t) = k \cdot n_2(t) + w_3 \cdot n_3(t) - w_4 \cdot n_4(t) + \frac{1}{2} \cdot f \cdot (1-p) \cdot k_5 \cdot n_5(t) \tag{5.6}$$

$$\dot{n}_5(t) = (1+f) \cdot k_5 \cdot n_5(t) \tag{5.7}$$

Definiert man die EPR-Signalintensitäten von $AQH^\bullet$ (bzw. $AQD^\bullet$) über die Differenz der Besetzungszahlen der Zeeman-Niveaus $n_2(t) - n_1(t)$ und von $AQ^{-\bullet}$ über $n_4(t) - n_3(t)$, läßt sich mit einem geeigneten Satz von Parametern die beobachtete Zeitabhängigkeit der EPR-Signale simulieren. Die anzupassenden Parameter können dabei auf f und k beschränkt werden, da sich für die anderen bereits hinreichend genaue Werte ermitteln lassen bzw. Verknüpfungen existieren. So sind einerseits die Relaxationsraten in den jeweiligen Radikalen über den entsprechenden Boltzmann-Faktor verknüpft und können des weiteren für beide Radikale als gleich angenommen werden. p läßt sich über Gl. 3.20 ermitteln, in der die Rate für den Triplett-Löschprozess von Beckert [74] bestimmt werden konnte und die Spin-Gitter-Relaxationszeit des Tripletts über Gl. 3.17 aus bekannten Werten für Rotationskorrelationszeit und Nullfeldaufspaltung des $^3AQ^*$ abschätzbar ist [75]. Die das schnelle „Spin-Pumpen“ beschreibende Rate k_5 kann schließlich als nahezu mit der Anstiegsfunktion des Spektrometers (vgl. Kap. 4.1.2) übereinstimmend angesehen werden. Unter diesen Voraussetzungen gelingt eine Anpassung an den experimentellen zeitlichen Intensitätsverlauf der Radikale, wobei in den Systemen AQ/DTBPH und AQ/DTBPD unterschiedliche Werte für die Wahrscheinlichkeit f der Freisetzung von $AQ^{-\bullet}$ sowie für die Rate k der Umwandlung von $AQH^\bullet$ in $AQ^{-\bullet}$ erhalten werden. In Tab. 5.2 sind diese zusammen mit den Werten der restlichen Parameter aufgeführt. Zu er-

	AQ/DTBPH/2-Propanol	AQ/DTBPD/2-Propanol-O-d
f	0.065(5)	0.130(5)
k	$1.1 \cdot 10^4$	$0.4 \cdot 10^4$
p	$1.65 \cdot 10^{-2}$	
k_5	$2.7 \cdot 10^7$	
w_2	$2.7 \cdot 10^4$	

Tabelle 5.2: Für die Anpassung der Lösungen des Gleichungssystems Gl. 5.3 - 5.7 an den experimentellen Verlauf der EPR-Intensitäten verwendete Parameterwerte (Bedeutung der Parameter s. Abb. 5.8). Im deuterierten System AQ/DTBPD ist die Wahrscheinlichkeit f für die Freisetzung von $AQ^{-\bullet}$ aus dem primären Radikalionenpaar doppelt so groß wie im undeuterierten System, woraus sich für den konkurrierenden Proton- bzw. Deuteron-Transferschritt ein KIE von 2.0(2) ergibt.

kennen ist, daß für das deuterierte System mit DTBPD als Reaktionspartner die Wahrscheinlichkeit der Trennung des primären Radikalionenpaars mit 13% doppelt so groß ist wie beim undeuterierten System, gleichbedeutend mit einem KIE von 2.0(2) für den mit der Freisetzung von $AQ^{-\bullet}$ konkurrierenden Proton- bzw. Deuteron-Transferschritt. Bemerkenswert ist zudem das Ergebnis, daß die Rate k der Umwandlungsreaktion des Semichinonradikals in $AQ^{-\bullet}$ (Gl. 5.2) im deuterierten System kleiner ausfällt, was auch für diese Reaktion auf einen eventuell vorhandenen KIE hindeutet. Aufgrund des nicht eindeutig bestimmten zugehörigen Protonenakzeptors wird dieser hier jedoch nicht näher behandelt, während der KIE für den Massentransferschritt im primären Radikalionenpaar im nächsten Abschnitt diskutiert werden soll.

5.5 Diskussion des kinetischen Isotopeneffekts

Die Theorie zur Interpretation kinetischer Isotopeneffekte (KIE) basiert auf der Theorie des Übergangszustands und wurde erstmals von Bigeleisen [76] formuliert. In der für kinetische Wassserstoff-Isotopeneffekte oft anwendbaren einfachsten Näherung („klassische Näherung") wird dabei lediglich die Streckschwingung X-H des Reaktanden berücksichtigt, von dem der Wasserstoff übertragen wird. Im Übergangszustand ist diese Valenzschwingung nicht mehr vorhanden, da aus ihr die Reaktionsmode geworden ist, die der Bewegung des Überschreitens der Energiebarriere entspricht. Der KIE wird

somit gemäß Gl. 5.8 [77]

$$KIE = \frac{k_H}{k_D} = e^{(u_H - u_D)} = exp\left\{\frac{hc}{2k_BT}(\tilde{\nu}_H - \tilde{\nu}_D)\right\} \tag{5.8}$$

der Differenz zwischen den Nullpunktsenergien u_H und u_D der Wasserstoffisotope in den Reaktanden und im Übergangszustand zugeordnet [78–80]. Hierbei stehen $\tilde{\nu}_H$ und $\tilde{\nu}_D$ für die Wellenzahlen der X-H bzw. X-D Streckschwingung. Man erhält bei Zimmertemperatur z. B. KIE $\approx$ 7 für C-H; KIE $\approx$ 12 für O-H. Eine weitergehende Beschreibung auf der Theorie des Übergangszustands, üblicherweise als „semiklassische Näherung"bezeichnet, berücksichtigt die Auswirkung des Isotopenaustauschs auf Translations-, Rotations- und alle Schwingungszustände. Bei dieser Art der Betrachtung können vier Fälle, die Struktur des Übergangszustands betreffend, unterschieden werden [81–84].

In einem als linear und symmetrisch angenommenen Übergangszustand läßt sich der größte KIE mit Werten zwischen 6 bis 8 (bei Zimmertemperatur) erwarten. Der Unterschied der Aktivierungsenergien entspricht in diesem Fall ungefähr der Differenz der Nullpunktsenergie der Reaktanden. In einem linearen, jedoch unsymmetrischen Übergangszustand verringert sich der KIE auf Werten zwischen 2-5 bei gleichfalls verringerter Differenz der Aktivierungsenergien. Die Einbeziehung des quantenmechanischen Tunneleffekts dagegen kann den KIE auf über den für einen linearen und symmetrischen Übergangszustand gegebenen Maximalwert von 6-8 vergrößern, wobei auch die Differenz der Aktivierungsenergien größer als die Differenz der Nullpunktsenergien wird. Im abschließenden Fall kann die Übertragung des Wasserstoffs auch nichtlinear erfolgen. Unter diesen Bedingungen eines gewinkelten Übergangszustands ist der KIE noch geringer als im Fall eines linearen unsymmetrischen H-Transfers. Die Nullpunktsenergien der Reaktanden und des Übergangszustands besitzen annähernd den gleichen Wert und der Unterschied der Aktivierungsenergien geht gegen Null, wodurch der KIE temperaturunabhängig wird.

Der beim H-Transfer im System AQ/DTPH bei Zimmertemperatur ermittelte Wert von 2.0(2) für den KIE läßt auf der Grundlage der semiklassischen Näherung somit entweder auf einen unsymmetrischen linearen oder einen gewinkelten Übergangszustand schließen. Da sich die beiden Fälle anhand der Temperatur-Unabhängigkeit des KIE für den gewinkelten Übergangszustand unterscheiden lassen, wurde die Temperatur über den mit dem Meßaufbau möglichen Bereich zwischen 0° C und 50° C variiert. Es zeigte sich jedoch, daß aufgrund der ebenfalls temperaturabhängigen Hyperfein-Kopplungskonstanten und sich ändernder Linienbreiten der Radikale bei jedem Temperaturmeßpunkt ein unterschiedliches überlagertes Gesamtspek-

trum resultiert. Die in Kap. 5.4 beschriebene Auswertung wird dadurch extrem erschwert und insbesondere für das deuterierte System aufgrund des linienreichen Spektrums des AQD-Radikals (vgl. Abb. 3.1, S. 15) nahezu unmöglich.

In Reaktionen, bei denen Wasserstoffionen übertragen werden, kann der quantenmechanische Tunneleffekt wesentlich zu $\frac{k_{H^+}}{k_{D^+}}$ beitragen [77]. Der im System AQ/DTBPH bestimmte KIE ist jedoch so gering, daß im Rahmen der semiklassischen Näherung kein signifikanter Beitrag durch Tunneleffekte vorhergesagt wird. Die Ursache liegt möglicherweise in einer sterischen Hinderung durch die voluminösen *t*-Butylgruppen, die beim DTBPH das Reaktionszentrum flankieren. Eine sterische Hinderung bewirkt eine weniger starke Annäherung der Reaktanden im Übergangszustand. Dadurch wird die Energiebarriere höher aber auch breiter und somit ein Tunnelprozeß unwahrscheinlicher. Es wurde eine Reihe von Theorien zum H-Transfer entwickelt, die auch bei einem geringen KIE dem Tunneleffekt eine Rolle zuschreiben und auch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und deren Einfluß auf auf die Reaktionsdynamik berücksichtigen [85–88]. In Fällen, bei denen der H-Transfer mit einer größeren Ladungsumverteilung innerhalb der Reaktanden verbunden ist, kann der Schritt der Lösungsmittelreorganisation sogar geschwindigkeitsbestimmend für den H-Transferprozeß sein [88]. Im System AQ/DTBPH geht der Übertragung des Protons ein Elektronentransfer voraus (*PCET*, vgl. Kap. 5.1). Es handelt sich somit um einen H^+-Transfer, bei dem die Reaktionspartner bereits zusammen in einem Begegnungskomplex vorliegen. In Untersuchungen zum *PCET* zwischen Benzophenon und verschiedenen Aminen konnten Manring *et al.* [89] nachweisen, daß nach einem Elektronentransfer auch in Begegnungskomplexen eine Reorganisation des Komplexes und des Lösungsmittelkäfigs erforderlich ist, bevor das Proton übertragen wird. Eine kinetische Analyse einschließlich der Auswirkungen auf den KIE für diesen Prozeß von Kreevoy und Kotchevar hat gezeigt, daß die Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Reorganisationsschritts von Lösungsmittel und Reaktand vor dem Transfer des Protons zu einem deutlich verringerten KIE führen kann [90,91]. Auch für das AQ/DTBPH-System ist ein geschwindigkeitsbestimmender Reorganisationsschritt denkbar, insbesondere wenn man annimmt, daß bedingt durch eine sterische Hinderung der Protonentransfer nur aus bestimmten relativen Orientierungen der Reaktanden zueinander heraus erfolgen kann.

5.6 Zusammenfassung: Photochemische Wasserstoffabstraktion durch 9,10-Anthrachinon

Mit Hilfe der FT-EPR wurde der photoinduzierte Wasserstofftransfer im System 9,10-Anthrachinon/2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (AQ/DTBPH) in 2-Propanol untersucht. Anhand des Polarisations-Zeit-Verlaufs der gebildeten radikalischen Intermediate konnte gezeigt werden, daß die Abstraktion des Wasserstoffs von der Hydroxyl-Gruppe des sterisch gehinderten Phenols durch den Triplettzustand $^3AQ^*$ über einen sequentiellen Elektron/Proton-Transfer (*PCET*) erfolgt.

Im ersten Schritt ensteht durch Übertragung des Elektrons zunächst ein korreliertes Radikalionenpaar. Die Rate k_{H^+} für den nachfolgenden Transfer des Protons im Radikalionenpaar liegt unter den gegebenen experimentellen Bedingungen im Bereich der Dissoziationsrate k_{esc} des Paars in die freien Radikalionen. Sowohl das über die Trennung des Radikalionenpaars freigesetzte $AQ^{-\bullet}$ Radikal als auch das durch den Transfer des Protons gebildete $AQH^\bullet$ Radikal konnten mit der FT-EPR nachgewiesen und zeitlich verfolgt werden. Auf der Grundlage des kinetischen Schemas von Plüschau *et al.* ließ sich durch Simulation des zeitlichen Polarisationsverhaltens der beiden Radikale die relative Wahrscheinlichkeit für den Reaktionskanal k_{esc} im Vergleich zu k_{H^+} bestimmen. Im verwendeten Lösungsmittel 2-Propanol bei Zimmertemperatur betrug diese Wahrscheinlichkeit für eine Trennung des Radikalionenpaars 6.5%.

Bei Verwendung des selektiv an der Hydroxylgruppe deuterierten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-O-d (DTBPD) als Reaktionspartner erhöhte sich die relative Wahrscheinlichkeit auf 13%. Bei Annahme einer durch Verwendung des gleichen Lösungsmittels unveränderten Dissoziationsrate k_{esc} ergibt sich für die Ratenkonstante des Massentransferschritts ein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) $\frac{k_{H^+}}{k_{D^+}} = 2$. Dieser nur geringe KIE im System AQ/DTBPH weist auf der Grundlage der Theorie des Übergangszustands auf das Vorliegen entweder eines linearen unsymmetrischen oder eines gewinkelten Übergangszustands beim Transfer des Protons hin.

Kapitel 6

Photochemische Erzeugung radikalischer C_{60} Monoaddukte

In ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die Untersuchungen zur Entstehung spinpolarisierter $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale im Reaktionssystem C_{60}/Benzophenon/ 2-Propanol vorgestellt. Der zweite Abschnitt beschreibt die Untersuchungen zur Photosolvolyse von C_{60} in Tetrachlormethan, in deren Verlauf die Fullerenyl-Radikale $ClC_{60}^{\bullet}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ gebildet werden.

6.1 Erzeugung spinpolarisierter $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale durch photoinduzierten Wasserstofftransfer

6.1.1 Literaturüberblick

Bereits kurze Zeit nach der Entdeckung der Fullerene wurde die Frage nach deren möglichen Vorkommen im interstellaren Raum diskutiert [92], wobei im Fall von C_{60} die Form des Monohydrids $HC_{60}^{\bullet}$ vorgeschlagen wurde [93]. Da eine radioastronomische Suche die genaue Kenntnis der Frequenz der Nullfeld-Emission (oder äquivalent der Proton-*HFI*) von $HC_{60}^{\bullet}$ erfordert, wurden verschiedene Wege beschritten, um $HC_{60}^{\bullet}$ im Labor darzustellen und EPR-spektroskopisch zu charakterisieren. So konnte einerseits $HC_{60}^{\bullet}$ in Gegenwart von atomarem Wasserstoff aus einer Mikrowellenentladung nachgewiesen werden [94]. Es ensteht jedoch auch photochemisch bei kontinuierlicher Bestrahlung von Lösungen, die C_{60} und Tri-*n*-butylzinnhydrid, Thiophenol oder 1,4-Cyclohexadien enthalten [95]. Dies sind Bedingungen, die das Vorliegen freier Wasserstoffatome nicht erwarten lassen, obwohl als Bildungs-

mechanismus die Addition von Wasserstoffatomen an C_{60} postuliert wurde, die durch Photolyse der verwendeten Verbindungen entstehen. Im Gegensatz dazu schlugen Fischer *et al.* [96] für die Bildung von $HC_{60}^{\bullet}$ einen zweistufigen Mechanismus aus Reduktion von C_{60} und anschließender Protonierung vor, der in Abhängigkeit vom Oxidationspotential der anderen beteiligten Radikale mit der direkten Addition dieser Radikale an C_{60} konkurriert. All diesen Untersuchungen zur photochemischen Bildung von $HC_{60}^{\bullet}$ ist gemein, daß das EPR-Spektrum des Wasserstoffaddukts unter den vorliegenden quasistationären Bedingungen stark polarisiert ist, wobei die Tieffeldlinie in Emission und die Hochfeldlinie in Absorption erscheint. Die Beobachtung emissiver Linien in quasistationären EPR-Spektren ist äußerst selten und deshalb war es überraschend, daß $HC_{60}^{\bullet}$ ein solches Verhalten zeigt, besonders im Vergleich zu den Spektren der Alkyl- und Trichlormethyladdukte [108], die unter den gleichen Bedingungen keine merkliche ESP aufweisen. Die Frage nach dem Ursprung dieser anhaltenden ESP bei $HC_{60}^{\bullet}$, die auch auf Besonderheiten im Bildungsmechanismus und Reaktionsverhalten hinweist, sollte mit Hilfe zeitaufgelöster EPR-Experimente beantwortet werden.

Im Hinblick auf das weitere Reaktionsverhalten des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals von Interesse ist das Ausmaß der Delokalisierung des ungepaarten Elektronenspins über die Oberfläche des annähernd kugelförmigen π-Systems. Eine Lokalisierung hoher Spindichte an bestimmten Kohlenstoffatomen des Käfigs markiert dabei bevorzugte Angriffspositionen für weitere radikalische Additionsreaktionen bzw. Kupplungsstellen für eine mögliche Dimerisierung, wie sie z. B. beim *tert*-Butyl-Monoaddukt von C_{60} beobachtet wurde [108]. Die quantenchemische Berechnung delokalisierter *open-shell* Systeme dieser Größe bereitet Schwierigkeiten und lieferte bei $HC_{60}^{\bullet}$ uneinheitliche Ergebnisse, die stark von der jeweils verwendeten theoretischen Methode abhängen und von einer Delokalisierung über die gesamte Oberfläche [97] bis zu einer nahezu vollständig lokalalisierten Spindichte-Verteilung [112, 114] reichen. Die Alternative ist eine Analyse der experimentellen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten, die für das betrachtete System sowohl mit konventioneller *c.w.*-EPR [96] als auch mit Hilfe der MuSR*(Myon-Spin-Rotation)-Methode [117] bestimmt wurden. In den über beide Methoden ermittelten Werten zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede, wobei als mögliche Erklärung für im *c.w.*-EPR-Spektrum nicht dektektierte Kopplungen das be-

*Das kurzlebige ($\tau_{\frac{1}{2}} \approx 2\mu s$) Myonium (Mu) setzt sich aus einem Positron und einem Elektron zusammen und stellt formal ein leichtes Isotop des Wasserstoff ($m_{Mu} \approx \frac{1}{9} m_H$) dar, da Ionisierungspotential und Bohrscher Radius weniger als 5% von den Werten für Wasserstoff abweichen [98]. Es besitzt einen Kernspin $I = \frac{1}{2}$ und ein etwa um den Faktor drei größeres magn. Moment als ein Proton. Aufgrund der geringen Lebensdauer des Myoniums ist die MuSR auf die Untersuchung schneller Bewegungsprozesse beschränkt.

sondere Polarisations- bzw. Relaxationsverhalten von $HC_{60}^{\bullet}$ angeführt wurde [115], was wiederum mit Hilfe zeitaufgelöster EPR-Messungen überprüft werden kann.

Nachfolgend sollen nun die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten FT-EPR Untersuchungen zur photochemischen Bildung von $HC_{60}^{\bullet}$ vorgestellt werden, anhand derer im Reaktionsmechanismus von Fischer *et al.* vorgeschlagene Intermediate nachgewiesen sowie die für den Aufbau der persistenten ESP von $HC_{60}^{\bullet}$ verantwortlichen Polarisationsmechanismen identifiziert werden konnten.

6.1.2 Reaktionsschema

Das Photosystem C_{60}/Benzophenon/2-Propanol in Dekalin, in dem unter quasistationären Bestrahlungsbedingungen die intensivsten $HC_{60}^{\bullet}$ Signale beobachtet werden konnten [96], erwies sich auch für eine gepulste Laseranregung am besten geeignet. In diesem System wurde von Fischer *et al.* [96] das folgende Reaktionsschema zur Erzeugung von $HC_{60}^{\bullet}$ vorgeschlagen:

$$(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{h\nu\ (266\ nm)} {}^3\{(C_6H_5)_2CO\} \tag{6.1}$$

$${}^1\{C_{60}\} \xrightarrow{h\nu\ (266+532\ nm)} {}^3\{C_{60}\} \tag{6.2}$$

$${}^3\{(C_6H_5)_2CO\} + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{\bullet}{C}OH + (CH_3)_2\overset{\bullet}{C}OH \tag{6.3}$$

$$(C_6H_5)_2CO + (CH_3)_2\overset{\bullet}{C}OH \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{\bullet}{C}OH + (CH_3)_2CO \tag{6.4}$$

$$(C_6H_5)_2\overset{\bullet}{C}OH +^{1,3} \{C_{60}\} \longrightarrow (C_6H_5)_2CO + HC_{60}^{\bullet} \tag{6.5}$$

$$(C_6H_5)_2\overset{\bullet}{C}OH +^{1,3} \{C_{60}\} \longrightarrow [(C_6H_5)_2COH^+ + C_{60}^{-\bullet}] \tag{6.5a}$$

$$[(C_6H_5)_2COH^+ + C_{60}^{-\bullet}] \longrightarrow (C_6H_5)_2CO + HC_{60}^{\bullet} \tag{6.5b}$$

Benzophenon läßt sich durch Anregung im UV-Bereich ($\lambda < 320\ nm$) mit einer Quantenausbeute $\phi_T \approx 1$ in den reaktiveren Triplettzustand (Gl. 6.1) überführen, der in der Lage ist, ein Wasserstoffatom von 2-Propanol zu abstrahieren (Gl. 6.3). Für das FT-EPR Experiment wurden Photonen der Wellenlänge 266 nm bzw. 308 nm verwendet. In der Abstraktionsreaktion

entstehen das Diphenylhydroxymethyl-Radikal sowie das leicht oxidierbare 2-Hydroxy-2-propyl-Radikal, das durch Benzophenon unter Bildung eines weiteren Diphenylhydroxymethyl-Radikals zu Aceton umgesetzt wird (Gl. 6.4). Im letzten Reaktionsschritt entsteht das $HC_{60}^{\bullet}$ durch Wasserstofftransfer vom Diphenylhydroxymethyl-Radikal auf C_{60}, wobei Benzophenon rückgebildet wird (Gl. 6.5). Die in vergleichenden Messungen festgestellte Abhängigkeit der Intensität der EPR-Signale von $HC_{60}^{\bullet}$ vom Oxidationspotential des jeweiligen H-Donors deutete zudem darauf hin, daß der abschließende Wasserstofftransfer in Form einer Reduktion (Gl. 6.5a) mit nachfolgendem Protonentransfer (Gl. 6.5b) formulierbar ist. Zu beachten ist hierbei, daß die Reaktion (6.5a, b) mit C_{60} im Singulett-Zustand als auch im Triplett-Zustand $^3\{C_{60}\}$ stattfinden kann. Eine auf der *Rehm-Weller*-Gleichung [99] basierende Abschätzung liefert für den Elektronentransfer einen negativen ΔG Wert für beide Zustände, was eine nahezu diffusionskontrollierte Reaktion (k $\approx 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ [102]) erwarten läßt. Aus der geringen Konzentration ($\approx 10^{-6} M$) von $^3\{C_{60}\}$ bei kontinuierlichen Bestrahlungsbedingungen wurde allerdings geschlossen, daß der Grundzustand von C_{60} die Reaktion dominiert [96]. Um speziell den Einfluß von $^3\{C_{60}\}$ auf die Reaktion zu untersuchen, konnte dessen Konzentration in den nachfolgenden FT-EPR-Untersuchungen durch eine zusätzliche selektive Anregung von C_{60} bei 532 *nm* gezielt erhöht werden (Gl. 6.2). Aus dem Fehlen der entsprechenden Radikalspektren in den quasistationären Messungen wurde von Fischer *et al.* weiterhin geschlossen, daß keine direkte Addition der Diphenylhydroxymethyl-Radikale an C_{60} eintritt.

6.1.3 Nachweis der postulierten Radikale

Um die Existenz der im vorangehenden Reaktionsschema postulierten radikalischen Intermediate nachzuweisen, wurden Untersuchungen zunächst im Photosystem Benzophenon/2-Propanol in Dekalin ohne Zusatz von C_{60} durchgeführt. Abb. 6.1 zeigt ein typisches Spektrum, das bei einer Verzögerungszeit von 400 *ns* nach der Anregung durch den Laserpuls entstand. Im mittleren Bereich erkennt man ein vollständig aufgelöstes, emissiv/absorptiv (E/A) polarisiertes Spektrum, das sich eindeutig dem Diphenylhydroxymethyl-Radikal zuordnen läßt, während das Signal am rechten Rand als Teil des Spektrums des 2-Hydroxy-2-propyl-Radikals identifiziert werden kann. Dies bestätigt, daß die radikalischen Vorläufer, die zur Erzeugung von $HC_{60}^{\bullet}$ vorgeschlagen wurden, tatsächlich im System vorhanden sind.

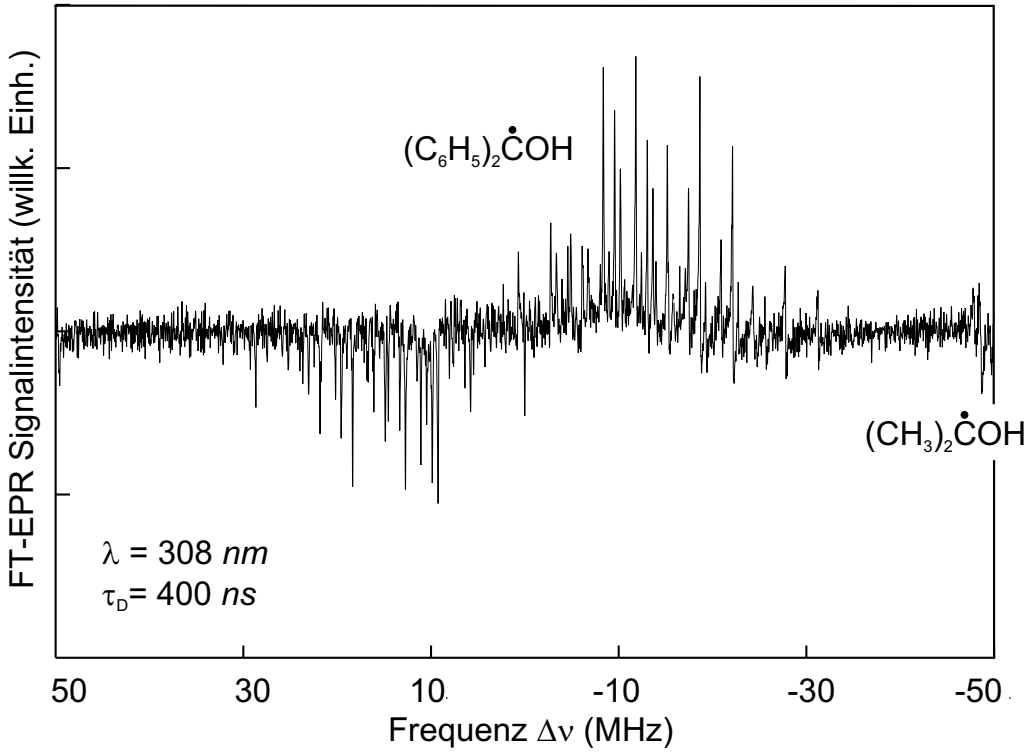

Abbildung 6.1: FT-EPR Spektrum im Photosystem Benzophenon/2-Propanol in Dekalin, aufgenommen nach einer Verzögerungszeit von 400 ns nach dem Laserpuls (308 nm). Das Diphenylhydroxymethyl-Radikal (Mitte) ist E/A-polarisiert, das Signal auf der rechten Seite ist Teil des Spektrums des 2-Hydroxy-2-propyl-Radikals.

Führt man die Messungen nach Zugabe von C_{60} durch, beobachtet man eine dominierende Linie ($g = 2.0012$) im Zentrum des Spektrums, die dem Triplett-Zustand von C_{60} [7] zugeordnet werden kann, sowie zwei äußerst schmale Linien ($g = 2.0022$) mit einer Linienbreite von 50 kHz (FWHM) entsprechend einer Wendepunktsbreite von 1 μT, die von $HC_{60}^{\bullet}$ stammen (Abb. 6.2). Wie bereits in vorhergehenden Untersuchungen beobachtet [95, 96] ist das $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal E/A-polarisiert. Die Linienbreite von $^3\{C_{60}\}$ ist mit 800 kHz nur wenig größer als in reinen Toluol-Lösungen (700 kHz, s. Kap. 3.1.4) und zeigt, daß die Quenching-Reaktion keine wesentliche Lebensdauerverbreiterung verursacht. Weiterhin ist in Abb. 6.2 ein schwaches aus vielen Linien bestehendes Spektrum erkennbar, das den nahezu vollständig abreagierten Diphenylhydroxymethyl-Radikalen zugeordnet werden kann. Ein dem Fulleren-Anion $C_{60}^{-\bullet}$ zuzuordnendes Signal [106, 107] als Beleg für die Enstehung des $HC_{60}^{\bullet}$ über einen sequentiellen Elektronen-Proton Transfer gemäß

Gl. 6.5a,b konnte im vorliegenden System über den untersuchten Bereich der Verzögerungszeiten nicht nachgewiesen werden. Der zweistufige Mechanismus läßt sich jedoch nicht ausschließen, da bei einer nur kurzen Lebensdauer dieses Radikals dessen EPR-Signal verbreitert wird und somit im FT-EPR Experiment bereits in der Totzeit des Spektrometers abgeklungen sein kann.

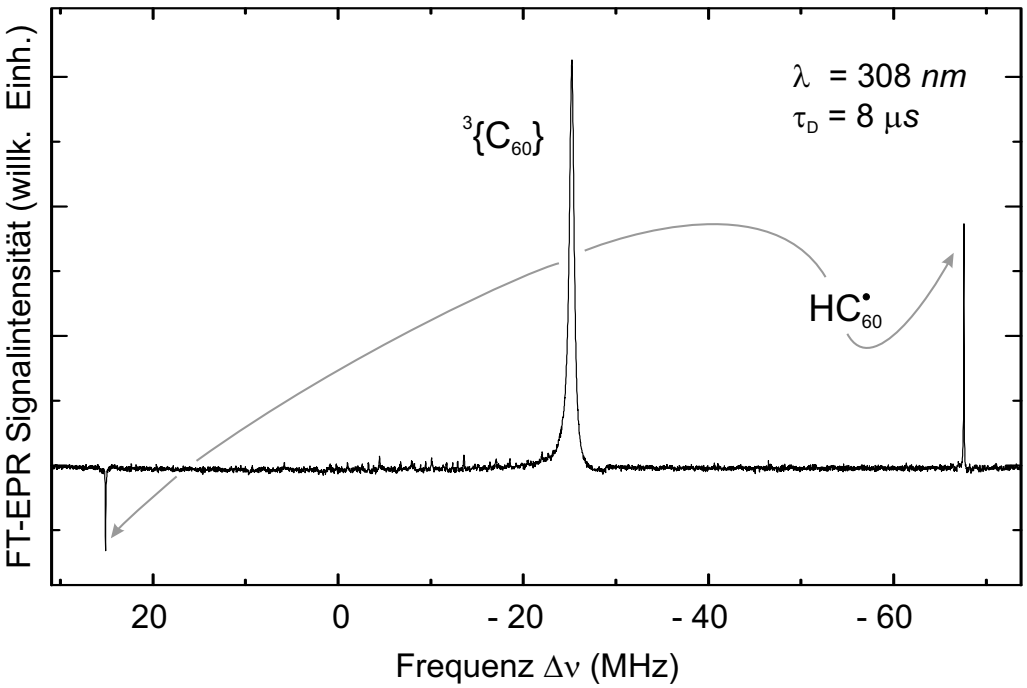

Abbildung 6.2: EPR-Signale von $^3\{C_{60}\}$ (Mitte) und $HC^{\bullet}_{60}$ (Pfeile) im Photosystem C_{60}/Benzophenon/2-Propanol in Dekalin nach einer Verzögerungszeit von 8 μs zum Laserpuls (308 nm).

6.1.4 Polarisationsmechanismen und Relaxationsverhalten

Abb. 6.3 zeigt die zeitliche Entwicklung der spinpolarisierten EPR Signale von $HC^{\bullet}_{60}$ und $^3\{C_{60}\}$. Die Messungen erfolgten unter Verwendung der in Kap. 4.2 beschriebenen „Zweifarben“(266 $nm + 532$ nm)-Laseranordnung, mit der durch die zusätzliche selektive Anregung von C_{60} im optischen Bereich die EPR-Signalintensität aller Reaktionsprodukte deutlich erhöht werden konnte, was im Unterschied zu vorhergehenden Untersuchungen [96] auf eine Beteiligung von $^3\{C_{60}\}$ an der Additionsreaktion hinweist. Während das Signal des Triplettzustands von C_{60} mit einer Zeitkonstante $\tau^T_{dec} = 34$ μs abfällt,

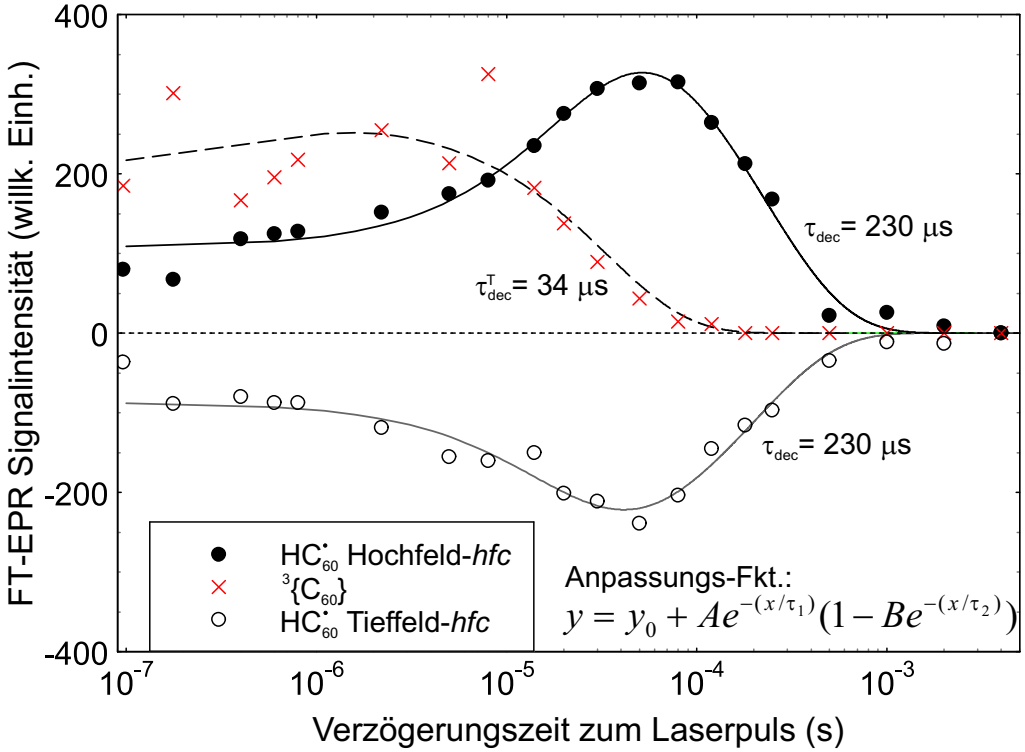

Abbildung 6.3: Intensität der FT-EPR Signale von $^{3}\{C_{60}\}$ sowie Hoch- und Tieffeld-*hfc* des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit nach der Laseranregung.

beobachtet man auch nach dieser Zeit noch einen deutlichen Anstieg der Signalintensität des polarisierten $HC_{60}^{\bullet}$. Da bei solch langen Verzögerungszeiten nach dem Laserpuls die $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale die einzigen noch vorhandenen paramagnetischen Spezies sind, kann die Spinpolarisation nur bei Begegnungen zweier $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale erzeugt werden. Diese Begegnungen führen zu Radikalpaaren, die entweder Singulett- oder Triplett-Charakter besitzen. In diesen Paaren erfolgt eine „spinchemisch“ kontrollierte Reaktion, d. h. nur die Radikalpaare im Singulettzustand sind in der Lage, zu dimerisieren bzw. zu disproportionieren, während die Radikalpaare im Triplettzustand sich wieder trennen und auseinanderdiffundieren. Diese Spinselektivität führt zur Akkumulation von Polarisation in den aus der Trennung der Triplett-Radikalpaare freigesetzten $HC_{60}^{\bullet}$ Radikalen (F-Paar RPM, siehe Kap. 3.2.2). Der eindeutige Beleg, daß dieser Polarisationsprozeß auf einer Zeitskala, die lang gegenüber der Lebensdauer des Triplettzustands von C_{60} ist, noch sehr effizient wirkt, zeigt sich bei der Bestimmung der T_1-Relaxationszeit von

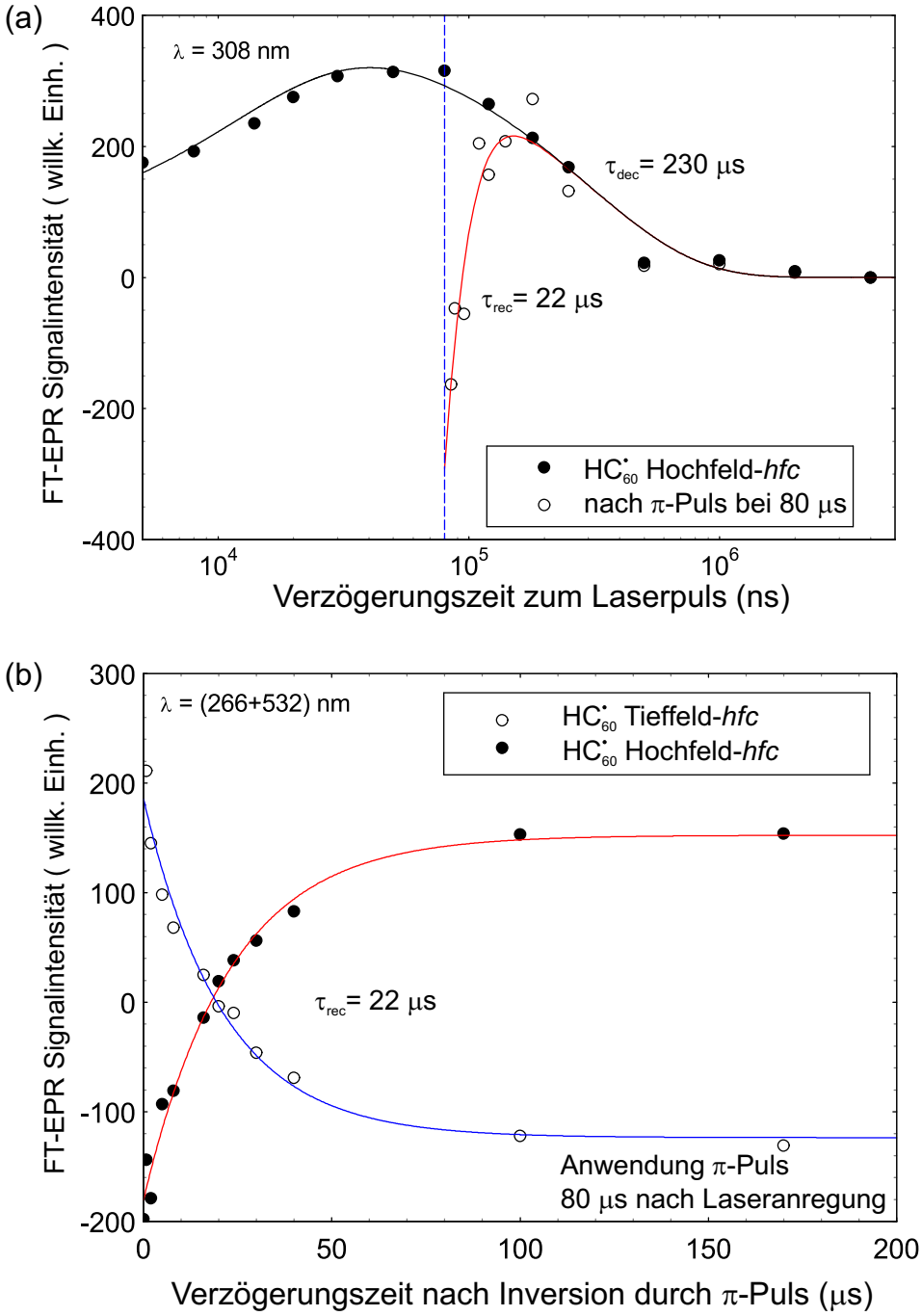

Abbildung 6.4: Bestimmung der T_1-Relaxationszeit von $HC_{60}^{\bullet}$ durch ein *inversion recovery* Experiment bei 80 μs (a). In beiden *hfc* wird die ursprüngliche Besetzungszahldifferenz mit einer Zeitkonstante $\tau_{rec} = 22\ \mu s$ wieder aufgebaut (b).

$HC_{60}^{\bullet}$. Dazu wird 80 μs nach dem Laserpuls die emissive Hyperfeinkomponente (*hfc*) des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals durch einen π-Puls selektiv in ein absorptives Signal invertiert. Durch zeitverzögerte Abfrage mit einem $\frac{\pi}{2}$-Puls beobachtet man jedoch, daß sich das emissive Signal mit einer Zeitkonstante von $\tau_{rec} = 22\ \mu s$ fast vollständig zurückbildet (Abb. 6.4a). Diese Zeitkonstante des bei beiden *hfc* des $HC_{60}^{\bullet}$ (Abb. 6.4b) übereinstimmend beobachteten Polarisationsaufbaus ist um den Faktor 10 kürzer als das Abklingen des $HC_{60}^{\bullet}$ Signals ($\tau_{dec} = 230\ \mu s$, Abb. 6.3). Durch numerische Simulation sowie analytische Lösung der Differentialgleichungen zur zeitlichen Entwicklung der Besetzungszahlen konnte gezeigt werden, daß die beobachtete *inversion recovery* Zeit praktisch mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 übereinstimmt. Vergleicht man den Wert $T_1 = 22\ \mu s$ mit der über Zwei-Puls Spin-Echo Messungen (Abb. 6.5) bestimmten transversalen Relaxationszeit $T_2 = 14(2)\ \mu s$, so ist zu schließen, daß die Spindynamik des Systems durch einen Prozeß nahe dem Grenzbereich kurzer Korrelationszeiten („*fast correlation limit*“) bestimmt wird. Der oder die Relaxationsprozesse, die durch eine sehr kurze Korrelationszeit von ca. 10 *ps* charakterisiert sind, konnten jedoch nicht identifiziert werden. Ein Beitrag aufgrund einer g-Tensor-Anisotropie kann beim $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal ausgeschlossen werden, da es einen fast vollständig isotropen g-Wert [95] besitzt. Vernachlässigbar ist auch der Einfluß der Spin-Rotationswechselwirkung, da der g-Wert von $HC_{60}^{\bullet}$ eine zu geringe Differenz zum g-Wert des freien Elektrons aufweist, von der die Spin-Rotationswechselwirkung entscheidend abhängt [104, 105]. Ein Beitrag wäre durch die von Morton *et al.* bestimmte Anisotropie des *HFI*-Tensors $(4.6; -2.3; -2.3\ MHz)$ [95] bei $HC_{60}^{\bullet}$ zu erwarten, jedoch liefert auch hier eine explizite Berechnung (Anhang B) einen um zwei Größenordnungen zu kleinen Wert verglichen mit dem experimentell ermittelten Wert für die Spin-Gitter-Relaxationsrate.

Modellierung des Polarisationsverlaufs

Das Polarisationsmuster und sein zeitlicher Verlauf im Bereich längerer Verzögerungszeiten nach dem Laserpuls läßt sich simulieren, in dem jede der Hyperfeinkomponenten unabhängig voneinander, d. h. unter Vernachlässigung von Kreuz-Relaxationsprozessen (*cross relaxation*) über ein Zwei-Niveau System mit den jeweiligen zeitabhängigen Besetzungszahlen $n_1(t)$ und $n_2(t)$ und den Relaxationsraten w_{12} bzw w_{21} beschrieben wird. Die Entstehung von $HC_{60}^{\bullet}$ läßt sich aufgrund der vorliegenden Konzentrationsverhältnisse von Benzophenon zu C_{60} als Reaktion pseudo-1. Ordnung bezüglich der Konzentration von $^3\{C_{60}\}$ formulieren. Im Modell werden daher beide Niveaus über einen Vorläuferzustand (*precursor state*) $n_3(t)$ gleichmäßig (d. h. ohne Er-

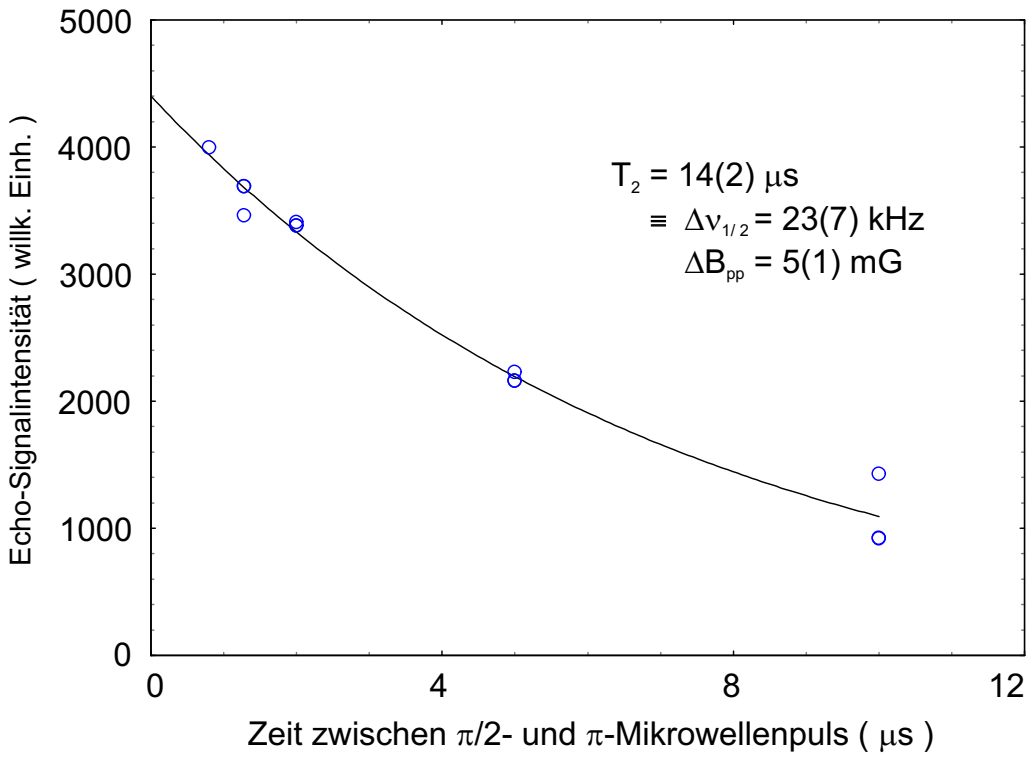

Abbildung 6.5: Bestimmung der transversalen Relaxationszeit T_2 von $HC_{60}^{\bullet}$.

zeugung von Polarisation) bevölkert (k_{gen}) und über eine Zerfallsreaktion 2. Ordnung $k_{dec}^{(2)}$, entsprechend einer Dimerisierung bzw. Disproportionierung von $HC_{60}^{\bullet}$ entvölkert (Abb. 6.6). Die bei dieser Reaktion erzeugte Polarisation aufgrund des F-Paar RPM (s. Kap. 3.2.2) wird berücksichtigt durch Einführung eines Faktors $f = 0.25$, der den Bruchteil aller bei der Begegnung zweier $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale entstehenden Radikalpaare darstellt, die Singulett-Charakter besitzen und somit „spinerlaubt“ abreagieren. Im Modell wird der Prozeß der Polarisationserzeugung in den verbleibenden $HC_{60}^{\bullet}$ Radikalen ersetzt durch die mathematisch einfacher zu formulierende Beschreibung über unterschiedliche Zerfallsraten von $n_1(t)$ und $n_2(t)$, die in dieser Form jedoch keinen direkten physikalischen Bezug besitzt. Der oben eingeführte Faktor f behält allerdings seine Bedeutung als Bruchteil der Zerfallsreaktion, der zum Aufbau von Polarisation führt. Man erhält das folgende System gekoppelter Differentialgleichungen (DGL) (Gl. 6.6-6.8):

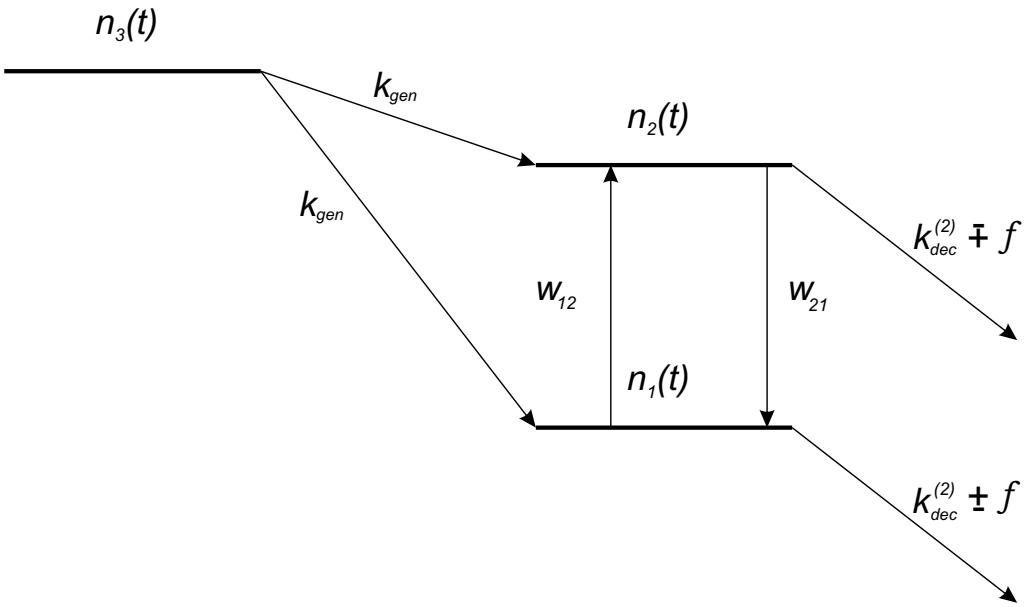

Abbildung 6.6: Simulationsmodell zur Beschreibung der EPR-Signalintensität von $HC_{60}^{\bullet}$ bei längeren Verzögerungszeiten (Erläuterung der Symbole im Text).

$$\begin{aligned}\dot{n}_1(t) = &- w_{12} \cdot n_1(t) + w_{21} \cdot n_2(t) - k_{dec}^{(2)}[n_1(t) + n_2(t)]^2 + k_{gen} \cdot n_3(t) \\ &\pm f \cdot k_{dec}^{(2)}[n_1(t) + n_2(t)]^2\end{aligned} \tag{6.6}$$

$$\begin{aligned}\dot{n}_2(t) = &- w_{21} \cdot n_2(t) + w_{12} \cdot n_1(t) - k_{dec}^{(2)}[n_1(t) + n_2(t)]^2 + k_{gen} \cdot n_3(t) \\ &\mp f \cdot k_{dec}^{(2)}[n_1(t) + n_2(t)]^2\end{aligned} \tag{6.7}$$

$$\dot{n}_3(t) = -2k_{gen} \cdot n_3(t) \tag{6.8}$$

Die numerische Lösung des DGL-Systems zeigt deutlich die Unterschiede im Zeitverlauf der EPR-Signalintensitäten zwischen der emissiven Tieffeld-*hfc* und der absorptiven Hochfeld-*hfc* des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals (Abb. 6.7). Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei längeren Verzögerungszeiten erhält man mit einer Erzeugungsrate für $HC_{60}^{\bullet}$ von $k_{gen} = 10^6\ s^{-1}$ sowie einer Ratenkonstante $k_{dec} = 10^9\ M^{-1}s^{-1}$, die auf eine diffusionskontrollierte Dimerisierung der $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale schließen läßt. Des weiteren ergibt sich aus der Anpassung eine Anfangskonzentration für $^3\{C_{60}\}$ von $n_1(t = 0) = 10^{-6}\ M$, die man auch erhält, wenn man berücksichtigt, daß durch die Laseranregung ca. 1% der in der Lösung vorliegenden C_{60} Moleküle

in den Triplettzustand überführt werden. Eine weitergehende, quantitative Überprüfung des Polarisations-Zeitverlaufs ist nicht möglich, da dazu die Signalintensität des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals im Boltzmann-Gleichgewichtszustand erforderlich ist, dessen Einstellung im System nicht beobachtet werden konnte. Desweiteren zeigt der Vergleich mit den experimentellen Daten (Abb. 6.3),

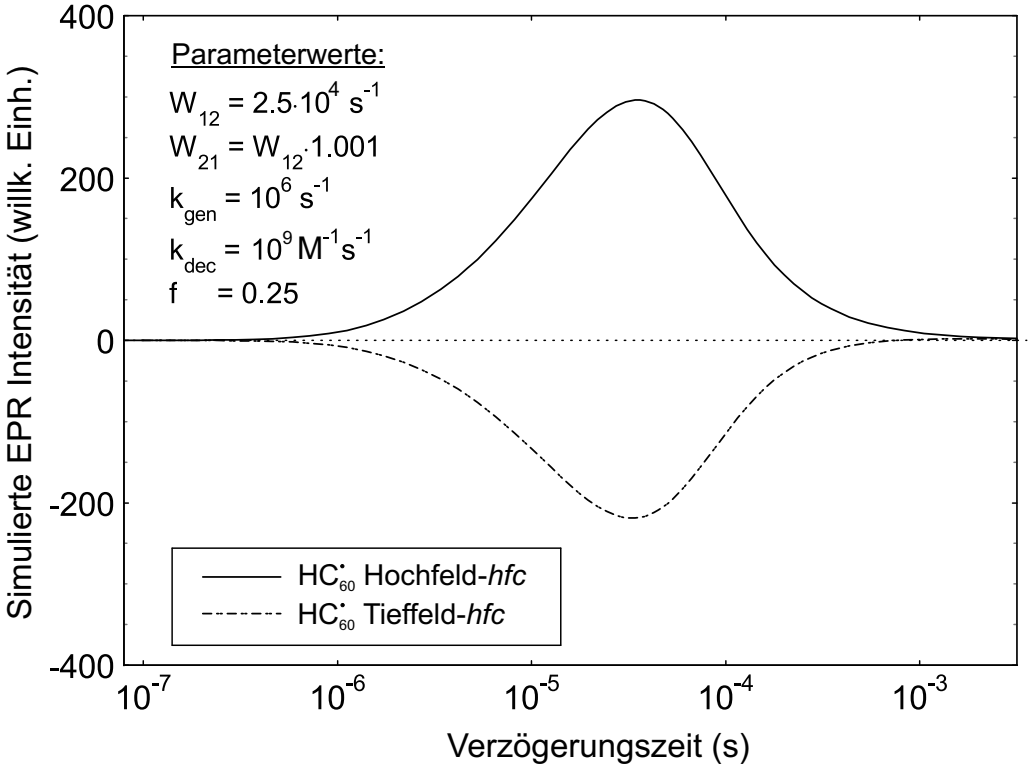

Abbildung 6.7: Simulation der Zeitabhängigkeit der EPR-Signalintensität beider *hfc* von $HC_{60}^{\bullet}$ durch numerische Lösung des DGL-Systems (Gl. 6.6-6.8).

daß die Polarisation des $HC_{60}^{\bullet}$ bei kurzen Verzögerungszeiten vom Modell nicht erfaßt wird. Darauf soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

Entstehung der Anfangspolarisation von $HC_{60}^{\bullet}$

Während sich der Polarisationsverlauf des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals bei längeren Verzögerungszeiten sehr gut mit Hilfe des F-Paar RPM beschreiben läßt, kann das Auftreten des E/A-Polarisationsmusters im sub-μs-Zeitbereich nicht auf der Grundlage der R(T)PM-Theorie (Kap. 3.2.2 - 3.2.3) erklärt werden. Der Aufbau von R(T)PM-Polarisation durch Aufeinandertreffen zweier $HC_{60}^{\bullet}$ Ra-

dikale bzw. von $HC_{60}^{\bullet}$ mit $^3\{C_{60}\}$ folgt einer Kinetik 2. Ordnung, was unter der Annahme einer diffusionskontrollierten Reaktion ($k^{(2)} = 3{\cdot}10^9\ M^{-1}s^{-1}$) bei Konzentrationen von 10^{-5} M zu einer Anstiegszeit des polarisierten Signals von über 30 μs führen würde und somit R(T)PM als Polarisationsquelle im Nanosekundenbereich ausschließt. Offenbar jedoch werden die $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale polarisiert „geboren“, wodurch deutlich wird, daß die beobachtete Polarisation von Vorläuferradikalen stammen muß, die im Wasserstofftransferschritt (Gl. 6.5) auf $HC_{60}^{\bullet}$ übertragen wird. Eine genauere Betrachtung der im Transferschritt beteiligten Reaktionspartner liefert zwei wesentliche Ergebnisse. Zum einen kommt als Polarisationsquelle nur das im Reaktionssystem ohne C_{60} mit Multiplett-Polarisation nachgewiesene Diphenylhydroxymethyl-Radikal (Abb. 6.1, S. 65) in Frage, da $^3\{C_{60}\}$ im betrachteten Zeitbereich noch nahezu unpolarisiert vorliegt [7]. Auf der anderen Seite ist jedoch die Mitwirkung von $^3\{C_{60}\}$ bei der Entstehung von $HC_{60}^{\bullet}$ unbedingt erforderlich, da beim Wasserstofftransfer auf die ebenfalls in der Lösung vorhandenen C_{60}-Moleküle im Grundzustand die $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale nicht mit M_I-abhängiger Polarisation erzeugt werden können. Im folgenden soll deshalb der Triplett-aktivierte Reaktionskanal näher betrachtet und ein Mechanismus vorgestellt werden, der qualitativ den im reagierenden Triplett-Dublett-Paar stattfindenden Polarisationstransfer von Diphenylhydroxymethyl-Radikal (nachfolgend als Dublettradikal $^2\{BPH^{\bullet}\}$ bezeichnet) auf $HC_{60}^{\bullet}$ beschreibt. Abb. 6.8 zeigt dazu schematisch den bei einer Begegnung von $^3\{C_{60}\}$ und $^2\{BPH^{\bullet}\}$ möglichen Wasserstofftransfer unter Berücksichtigung der Elektronenspinzustände. Wie in Kap. 3.2.3 erläutert können diese in der ersten Annäherungsphase des Triplett-Dublett-Paars in der sog. entkoppelten Repräsentation unter Verwendung der Produktfunktionen $|S = 1, M_S\rangle|S' = \frac{1}{2}, M'_S, M_I\rangle$ als Basissatz beschrieben werden. Geht man zunächst davon aus, daß $^3\{C_{60}\}$ und $^2\{BPH^{\bullet}\}$ den gleichen g-Wert besitzen (auf die Auswirkung der g-Wert Differenz wird später eingegangen), sind die Elektronenspin-Niveaus mit Ausnahme der $|M_S + M'_S| = \frac{3}{2}$ Zustände paarweise entartet und weisen aufgrund des spinpolarisierten Partners $^2\{BPH^{\bullet}\}$ zudem unterschiedliche Besetzungszahlen auf. Zur Wasserstoffübertragung ist hingegen eine weitere Annäherung der Reaktionspartner erforderlich, wodurch die zunehmende Austauschwechselwirkung die Beschreibung des Paars in der gekoppelten Basis aus Quartettzustand $|\frac{3}{2}, i\rangle$ ($i = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$) und Dublettzustand $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ nötig macht. Zu beachten ist hierbei, daß das $^2\{HC_{60}^{\bullet}\}$ als Dublettradikal aufgrund der Spinerhaltung auch nur durch Wasserstofftransfer aus dem Dublett-Zustand des Paars hervorgehen kann, während Paare im Quartett-Spinzustand redissozieren. In Abb. 6.8 ist weiterhin angedeutet, daß in einem bestimmten Abstandsbereich ($J \approx |\mathcal{H}_{zfs}|$) die Nullfeldaufspaltung des Tripletts ein *Level-Anti-Crossing* (*LAC*) der Zustände $|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ und $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ bewirkt. Dies hat zur

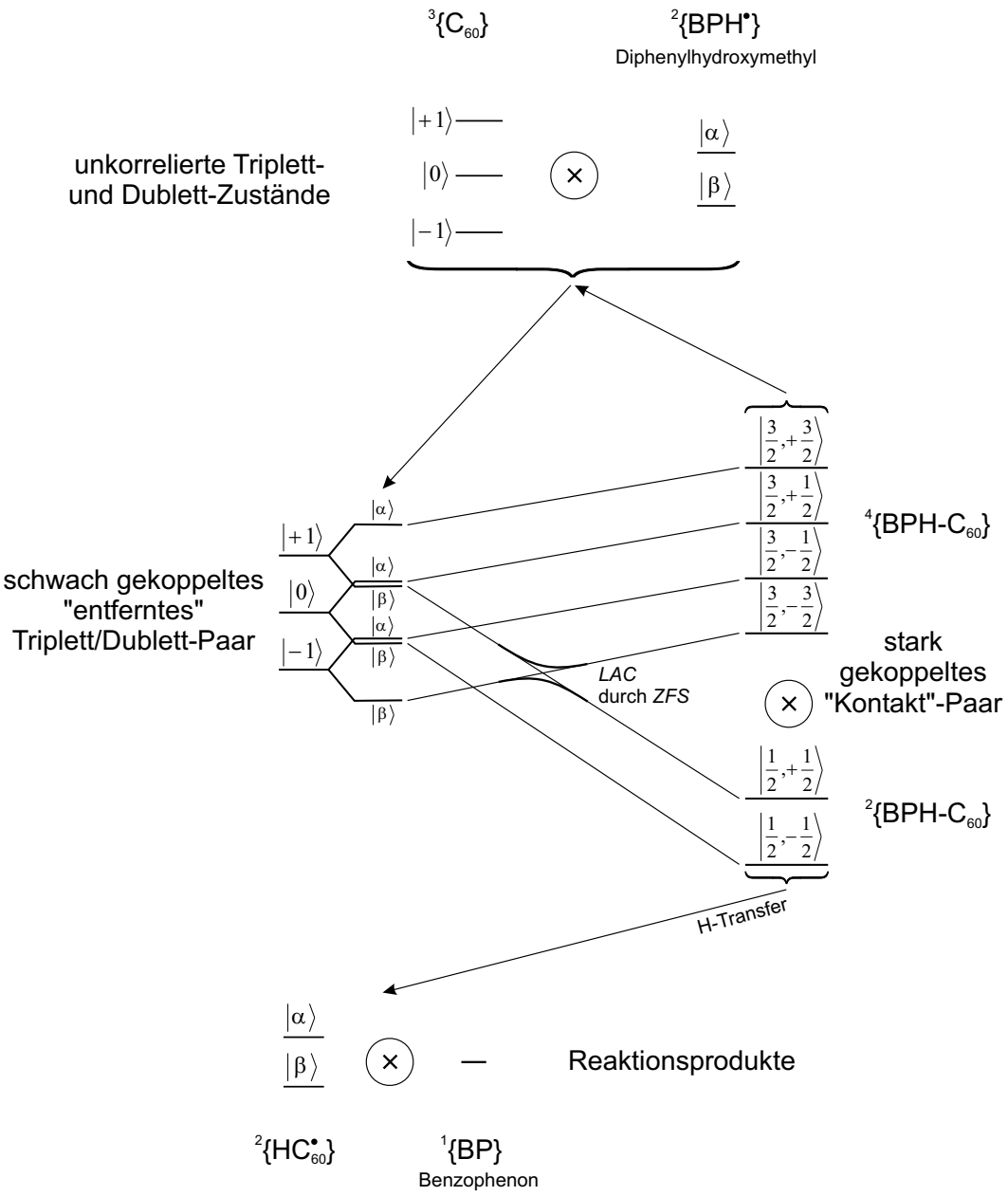

Abbildung 6.8: Elektronenspin-Eigenzustände des Triplett-Dublett-Paars von $^3\{C_{60}\}$ und Diphenylhydroxymethyl-Radikal ($^2\{BPH^\bullet\}$). Beim Transfer eines Wasserstoffatoms mit anschließender Freisetzung des $HC^\bullet_{60}$ muß der Spinzustand erhalten bleiben, d. h. eine Reaktion ist nur aus dem Dublettzustand des stark gekoppelten Radikalpaars möglich.

Folge, daß der $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ Zustand des erzeugten $^2\{HC_{60}^{\bullet}\}$ ausschließlich aus dem $|-1\rangle|\beta\rangle$ Zustand des schwach gekoppelten Paars hervorgeht, bei dem es im Gegensatz zu den paarweise entarteten Niveaus nicht zu einer durch Hyperfein-Wechselwirkung bedingten Mischung zwischen Elektronen- und Kernspinzuständen kommen kann. Da aus diesem Grund der $|\alpha\rangle$ Elektronenspinzustand des $^2\{HC_{60}^{\bullet}\}$ keine Polarisation im Kernspinsystem besitzen kann, muß die beobachtete E/A-Polarisation aus einer Besetzungszahldifferenz der Kernspinzustände des $|\beta\rangle$ Elektronenspinzustands resultieren, deren Entstehung anhand von Abb. 6.9 erläutert werden soll. Hier werden die Unterschiede in den Besetzungszahlen (mit $\pm\delta$ symbolisiert) der $|M_S + M_S'| = \pm\frac{1}{2}$ Eigenzustände des schwach gekoppelten Paars unter Einbeziehung der Kernspinzustände am Beispiel der zusammenliegenden $|+1\rangle|\beta\rangle$ und $|0\rangle|\alpha\rangle$ Niveaus näher betrachtet. Berücksichtigt wird dabei, daß das Spektrum des Diphenylhydroxymethyl-Radikals $^2\{BPH^{\bullet}\}$ wegen der vorhandenen Hyperfein-Wechselwirkung über einen Feldbereich ausgedehnt und zudem E/A polarisiert ist. Auf der emissiv polarisierten Tieffeldseite wirkt sich das wie ein größerer g-Wert, auf der absorptiv polarisierten Hochfeldseite wie ein kleinerer g-Wert des Dubletts im Vergleich zum Triplett aus. Dadurch kommt es zu einer unterschiedlichen energetischen Abfolge der $|M_S + M_S'| = \pm\frac{1}{2}$ Niveaus auf Hoch- u. Tieffeldseite, was dazu führt, daß die stärker bevölkerten Zustände (im Beispiel: $|0\rangle|\beta\rangle$ auf der Hochfeldseite, $|+1\rangle|\alpha\rangle$ auf der Tieffeldseite) immer oberhalb der entsprechenden geringer besetzten Niveaus liegen. Die Polarisationsbeiträge von Hoch- und Tieffeldseite, die aus dem Elektronenspinsystem durch Hyperfein-Wechselwirkung teilweise in die Kernspinzustände transferiert werden, heben sich aus diesem Grund nicht auf, sondern addieren sich zu einem polarisierten Kernspinsystem im $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ Zustand (des stark gekoppelten Paars), aus dem nach dem Wasserstofftransfer der $|\beta\rangle$-Zustand von $^2\{HC_{60}^{\bullet}\}$ hervorgeht. Da im Unterschied zu diesem der aus dem „isolierten“ $|-1\rangle|\beta\rangle$ Niveau entstandene $|\alpha\rangle$-Zustand keine Kernspinpolarisation aufweist, sind die EPR-Übergänge als Folge der „dipolaren Ordnung“ in diesem 4-Niveau-System entgegengesetzt polarisiert. Desweiteren sollte der Unterschied der g-Werte von $^3\{C_{60}\}$ ($g = 2.0012$) und $^2\{BPH^{\bullet}\}$ ($g = 2.0029$) zu einem absorptiven Polarisationseffekt im Elektronenspinsystem führen, der experimentell auch beobachtet werden kann (s. Abb. 6.3, S. 67). Der Transfer des Wasserstoffs beendet den Prozeß der Spinmischung unter Rückbildung des diamagnetischen Benzophenon. Da unter diesen Voraussetzungen die Besetzungszahlverhältnisse der Kernspin-Niveaus von $^2\{HC_{60}^{\bullet}\}$ durch die E/A-Polarisation des $^2\{BPH^{\bullet}\}$ Vorläufers bestimmt werden, läßt sich anhand des experimentell beobachteten Polarisationsmusters von $^2\{HC_{60}^{\bullet}\}$ das Vorzeichen der Proton-Hyperfein-Kopplungskonstante $a(H)$ (s. Kap. 3.1.2) ermitteln.

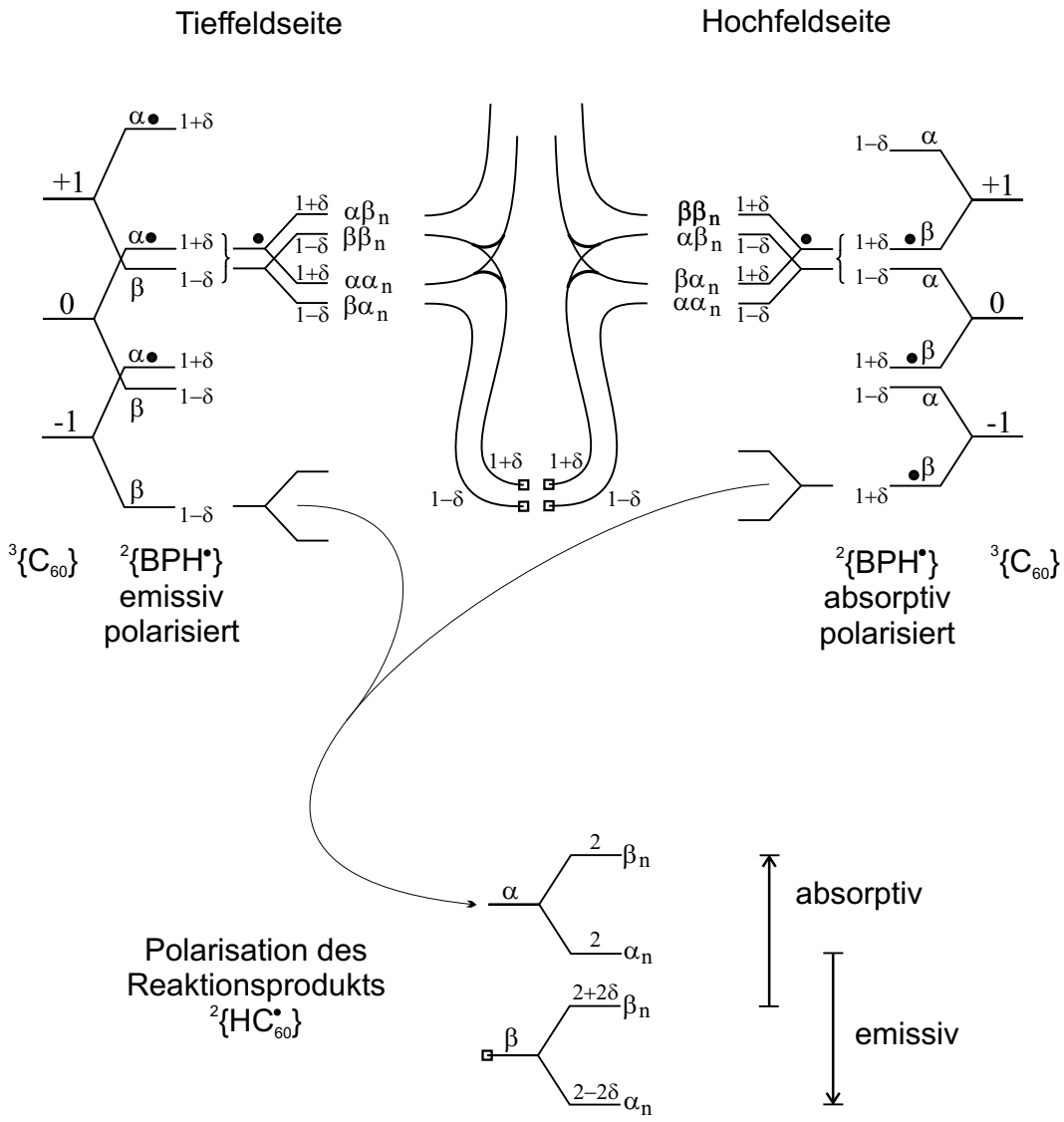

Abbildung 6.9: Erzeugung von „dipolarer Ordnung“ im Spinsystem von $HC_{60}^{\bullet}$ durch *LAC*- und *HFI*-kontrollierten Polarisationstransfer vom Diphenylhydroxymethyl-Radikal ($^2\{BPH^{\bullet}\}$).

Wie in Abb. 6.10 gezeigt ist die gemessene E/A-Polarisation des $^2\{HC_{60}^{\bullet}\}$ bei der gegebenen Besetzung der Niveaus nur mit $a(H) > 0$ vereinbar. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da große Proton-Hyperfein-Kopplungskonstanten in aromatischen Kohlenwasserstoffen durchweg negativ sind. Beim Angriff des Wasserstoff an das C_{60} Molekül dagegen ist mit der Umhybridisierung an der Additionsstelle eine merkliche Lokalisierung der Spindichte an

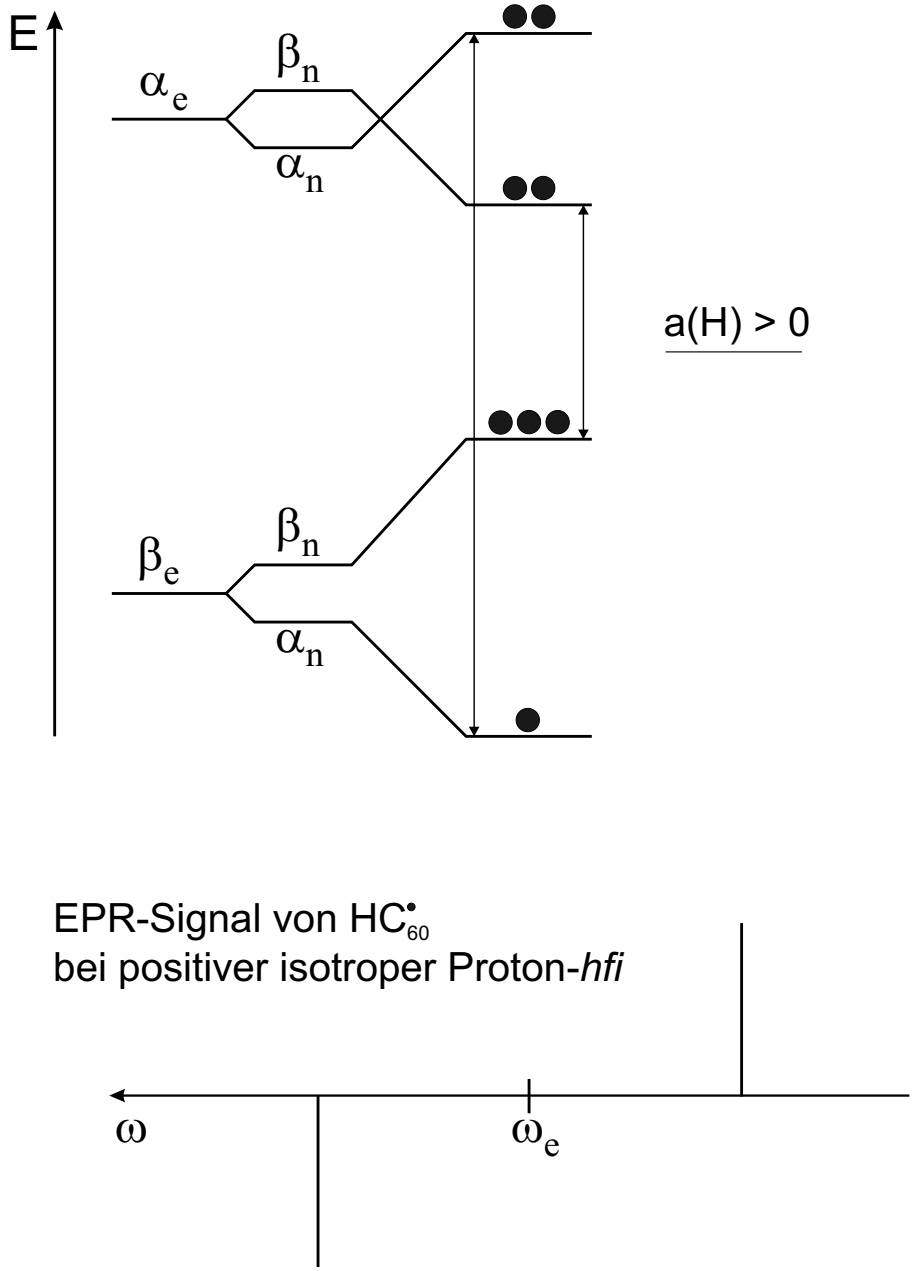

Abbildung 6.10: Durch das E/A-Polarisationsmuster von $HC_{60}^{\bullet}$ (unten) wird das positive Vorzeichen der Proton-Hyperfein-Kopplungskonstante festgelegt. Die Besetzung der Kernspin-Niveaus ist über die Polarisation des Vorläufer-Radikals gegeben.

der benachbarten Kohlenstoffposition verbunden, die bereits in Berechnungen von Negri *et al.* [110] vorhergesagt wurde.

6.1.5 ^{13}C-Hyperfeinkopplungskonstanten und Spindichteverteilung von $HC_{60}^{\bullet}$

Durch Optimierung der experimentellen Parameter war es möglich beim Liniendublett des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals ein Signal-zu-Rauschen-Verhältnis größer als 10^3 zu erreichen. Unter diesen Bedingungen konnten zusätzliche schwache Linien detektiert werden, die ihren Ursprung in der Hyperfeinwechselwirkung mit den in natürlicher Isotopenhäufigkeit (1.11%) im Fullerenkäfig eingebauten ^{13}C Kernen besitzen. Aus der Analyse experimentell bestimmter ^{13}C-*HFI*-Kopplungskonstanten, die nach Gl. 3.11 (S. 16) direkt proportional den Fermi-Kontaktspindichten am Kern sind, können wertvolle Informationen über die Verteilung der Spindichte des ungepaarten Elektrons über den Fullerenkäfig gewonnen werden, die neben den sterischen Wechselwirkungen zwischen neu eintretenden und dem bereits vorhandenen Substituenten eine entscheidende Rolle bei der Regioselektivität weiterer radikalischer Additionen an Fullerenyl-Radikale spielt. Diese Sondeneigenschaft der ^{13}C-Kerne ist besonders nützlich vor dem Hintergrund der Probleme, die eine quantenchemische Berechnung großer delokalisierter *open-shell*-Systeme wie die der Fullerenyl-Radikale zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch bereitet, wodurch verläßliche Vorhersagen zur Spindichteverteilung erschwert werden. Das $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal kann dabei als Prototyp für die Reihe der Alkyl-Addukte an C_{60} angesehen werden, in der bereits für das Methyl-Addukt $CH_3C_{60}^{\bullet}$ sowie das *tert*-Butyl-Addukt $(CH_3)_3CC_{60}^{\bullet}$ eine Zuordnung der mit *c.w.*-EPR gemessenen ^{13}C-*HFI*-Kopplungen zu bestimmten Kohlenstoffpositionen des Fullerenkäfigs vorgenommen wurde [96,110]. Aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen Wasserstoff und Myonium (Mu, siehe Fußnote S.62) von Interesse ist vor allem auch ein Vergleich mit MuC_{60}, das durch Beschuß von C_{60}-Lösungen mit Myonen erzeugt werden kann und dessen ^{13}C-Kopplungskonstanten von Percival *et al.* [117] mit MuSR-Methoden bestimmt wurden.

Um die in der vorliegenden Arbeit für das $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal gemessenen Kopplungen im Vergleich mit anderen Alkyladdukten einzuordnen, sollen die in Fullerenyl-Radikalen unter dem Gesichtspunkt der Molekülsymmetrie zu erwartenden ^{13}C-*HFI*-Kopplungen am Beispiel von $HC_{60}^{\bullet}$ näher betrachtet werden.

Das $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal besitzt wie alle Monoaddukte des C_{60} eine einzige Spiegelebene, die wie in Abb. 6.11 gezeigt, durch die Bindung C1-C6 verläuft. Es gehört somit zur Punktgruppe C_S. Das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) dieses Radikals und damit sein elektronischer Grundzustand gehören zur A'-Darstellung. Aus diesem Grund sind auch Spindichten an den in der Spiegelebene liegenden Kohlenstoffatomen erlaubt. Die aus den Spinpopulationen der C(2p) Orbitale stammenden anisotropen *HFI* werden durch

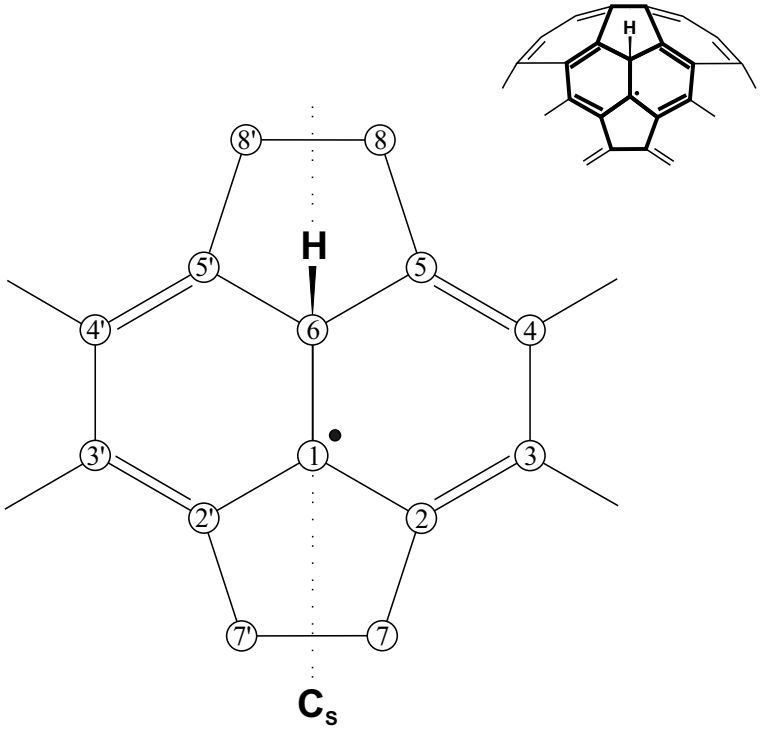

Abbildung 6.11: Pyracyclenausschnitt der Struktur des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals an der Additionsstelle. Gezeigt ist die wichtigste Kekulé-Struktur, bei der das ungepaarte Elektron an C1 (β-Position zum Substituenten) positioniert wird. Aufgrund der C_S-Symmetrie sind mit Ausnahme von C1 und C6 sowie zwei weiteren Kohlenstoffpositionen auf der gegenüberliegenden Seite des Käfigs alle Kohlenstoffatome paarweise äquivalent (vgl. Schlegeldiagramm in Abb. 6.13).

schnelle Rotationsdiffusion der Moleküle in flüssiger Phase ausgemittelt. Aus diesem Grund sind lediglich die isotropen *HFI* beobachtbar, die als Kombination direkter (2s) und durch Spinpolarisation hervorgerufene indirekte Beiträge zu den Spinpopulationen entstehen. Im EPR-Spektrum bedingt die C_S-Symmetrie des Radikals das Auftreten von ^{13}C-Satelliten einfacher Intensität (ca. 0,5% der Zentrallinie bei natürlichem Isotopenverhältnis), jeweils hervorgerufen durch in der Symmetrieebene liegende Kohlenstoffatome. Alle restlichen Kohlenstoffatome des Käfigs sind paarweise äquivalent (z. B. C3, C3' oder C5, C5') und erzeugen jeweils ^{13}C-Satelliten doppelter Intensität[†], jedoch können sich diese aufgrund zufälliger Übereinstimmungen der *hfcc* in ihrer Intensität addieren.

[†]Vernachlässigt werden hierbei die Käfige, die mehr als ein ^{13}C-Atom enthalten. Diese bei einem natürlichen Isotopenverhältnis gültige Näherung ist jedoch bei ^{13}C-angereicherten Proben nicht mehr zulässig.

Vor diesem Hintergrund ist in Abb. 6.12 (unten) die in der vorliegenden Arbeit mit FT-EPR gemessene ^{13}C-Hyperfeinstruktur des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals im Vergleich mit dem *c.w.*-EPR Spektrum von Fischer *et al.* [96] (oben) dargestellt. Neben der intensiven Linie am Frequenznullpunkt, die von $HC_{60}^{\bullet}$

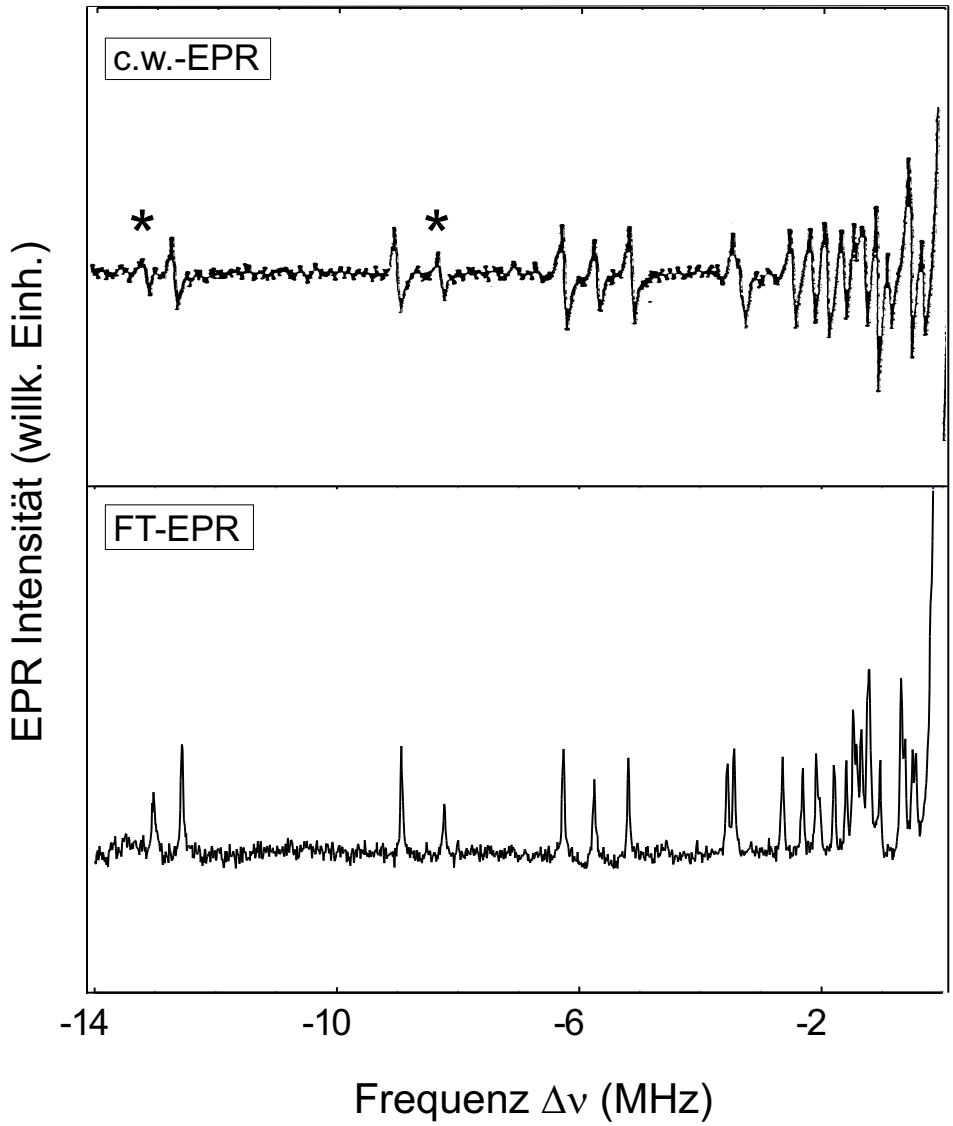

Abbildung 6.12: Vergleich der an der emissiv polarisierten ^{1}H *hfc* (Tieffrequenzlinie) des $HC_{60}^{\bullet}$ gemessenen ^{13}C-Hyperfeinstruktur im FT-EPR Experiment (80 μs nach Laseranregung, unten) mit dem Spektrum aus Lit. [96] (oben). Die mit * gekennzeichneten Linien, deren einfache relative Intensität mit FT-EPR zweifelsfrei bestimmt wurde, können eindeutig den Positionen C1 und C6 (vergl. Abb. 6.11) im Fullerenkäfig zugeordnet werden (s. Tab. 6.1).

Radikalen ohne ^{13}C-Kerne bzw. solchen mit vernachlässigbarer Kopplung stammt, beobachtet man eine größere Anzahl unterschiedlicher Kopplungen, deren Positionen in beiden Meßverfahren sehr gut übereinstimmen. Bezüglich einer über die Analyse der Intensitätsverhältnisse hinausgehenden Zuordnung der Kopplungskonstanten zu bestimmten Kohlenstoffpositionen im $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal können neben den Ergebnissen von Messungen an verwandten C_{60}-Monoaddukten auch die Resultate quantenchemischer Rechenverfahren herangezogen werden.

Berücksichtigt man die Ergebnisse bisheriger quantenchemischer Berechnungen an Fullerenyl-Radikalen, so kommt es zu einer merklichen Lokalisierung der Spindichte des ungepaarten Elektrons an der C1-Position [110, 111, 114] (gemäß der in Abb. 6.11 gezeigten Kekulé-Struktur), wenn auch in *ab initio*-Rechnungen an alkylsubstituierten Fullerenylradikalen der Effekt durch die Beschränkung auf kleine Basissätze in unrealistischer Weise vergrößert ist [112, 113]. Dementsprechend wurde bereits von Fischer *et al.* [96] vorgeschlagen, die beiden in Abb. 6.12 im *c.w.*-EPR Spektrum mit * gekennzeichneten ^{13}C-Kopplungen aufgrund ihrer geringeren Intensität den Kohlenstoffatomen C1 und C6 der ursprünglichen Doppelbindung zuzuordnen. Wie aus dem Schlegeldiagramm Abb. 6.13 ersichtlich wird, handelt es sich dabei um zwei der insgesamt vier in in der Symmetrieebene liegenden Kohlenstoffatome, die ^{13}C-Satelliten einfacher Intensität erzeugen. Die beiden anderen Kohlenstoffpositionen (52 und 60 im Schlegeldiagramm 6.13) auf der gegenüberliegenden Seite des Fullerenkäfigs wurden in bisherigen Diskussionen [4, 6, 96] nicht näher betrachtet, da deren Kopplungen aufgrund ihrer entfernten Lage zur Additionsstelle als zu klein angesehen wurden, um sie im EPR-Spektrum beobachten zu können. Die mit FT-EPR mit verbesserter spektraler Auflösung gemessenen Spektren erlauben diesbezüglich eine weitergehende Analyse, da es bei der Technik nicht zu einer Modulations- bzw. Sättigungsverbreiterung der Linien kommen kann. Man erhält daher zuverlässige Werte für die relativen Linienintensitäten als zwingende Voraussetzung für die Anpassung des experimentellen Spektrums durch eine Überlagerung von Lorentzlinien, die bedingt durch die Symmetrie des Radikals lediglich einfache bzw. doppelte Intensität besitzen dürfen.

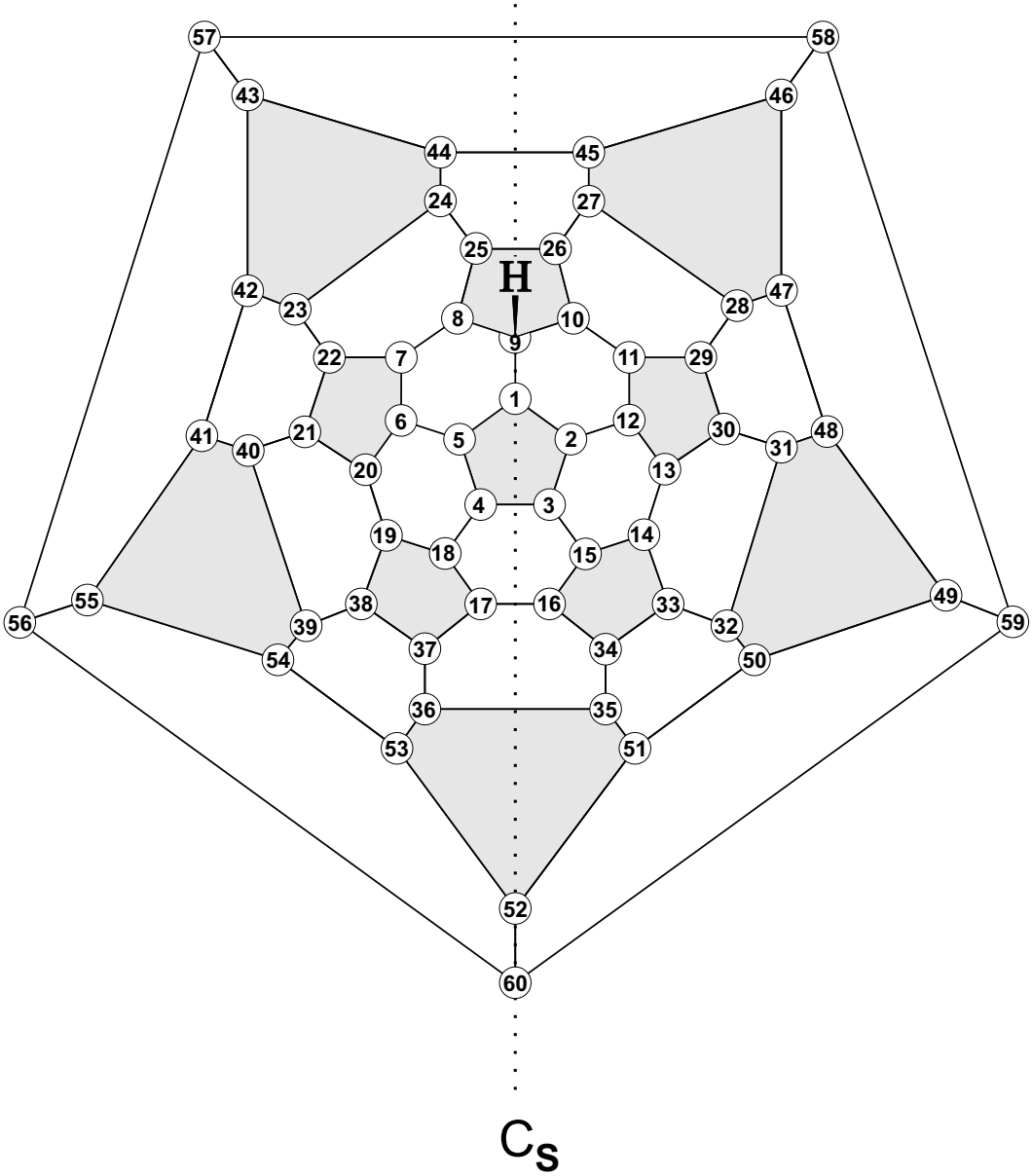

Abbildung 6.13: Schlegeldiagramm des $HC_{60}^{\bullet}$-Radikals. Man beachte die vom Pyracyclenfragment Abb. 6.11 abweichende Numerierung der Kohlenstoffatome, die beginnend mit der β-Position zum Substituenten spiralförmig nach außen erfolgt.

Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abb. 6.14 gezeigt. Der Bereich in der Nähe der Zentrallinie, in dem sich viele kleinere Kopplungen überlagern, ist vergrößert dargestellt. Aus der Anpassung ergibt sich eindeutig die Existenz zweier weiterer Linien einfacher Intensität, die somit den Kohlen-

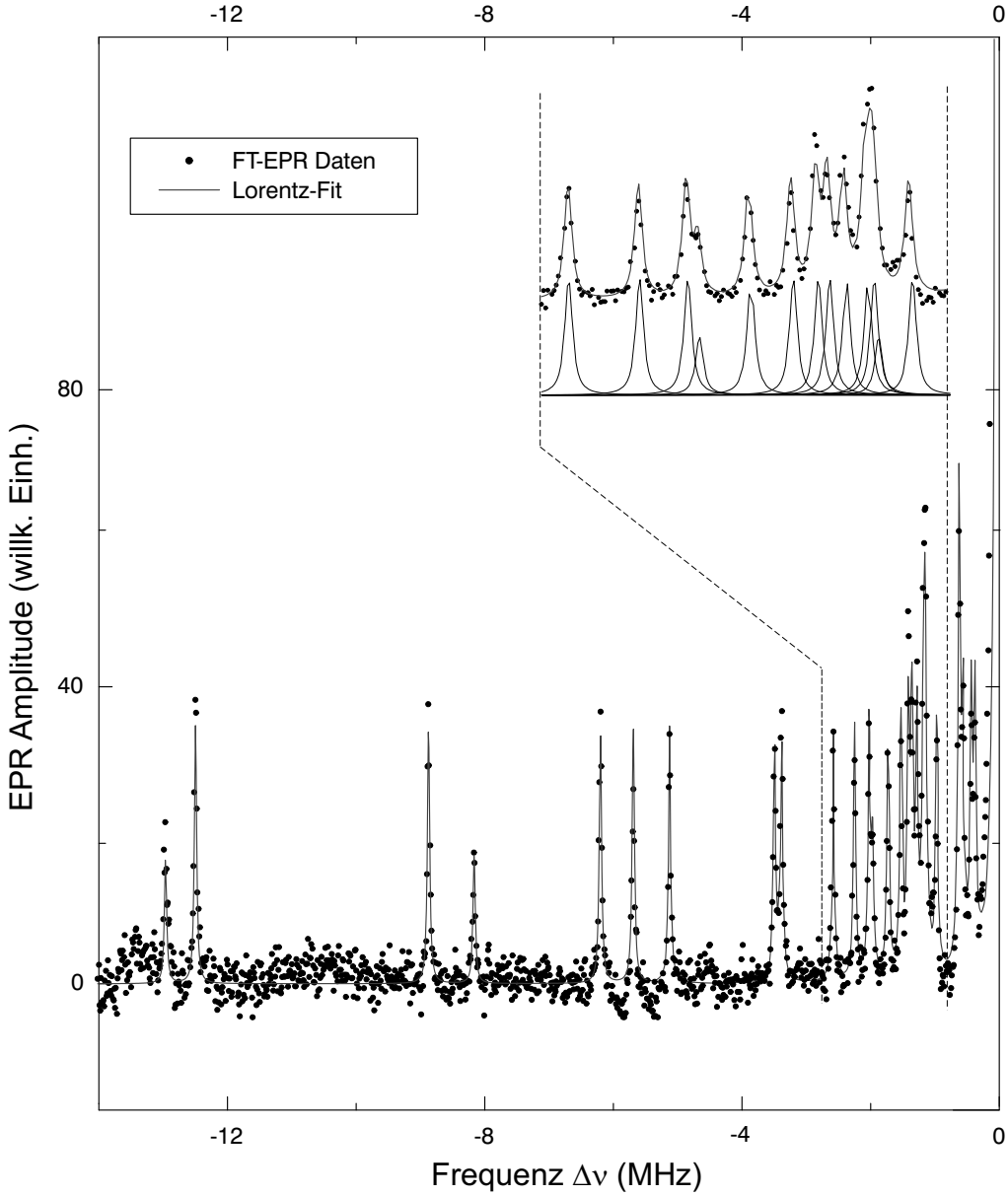

Abbildung 6.14: Anpassung der beim $HC_{60}^{\bullet}$-Radikal gemessenen ^{13}C-Kopplungen durch eine Überlagerung von Lorentzlinien einfacher bzw. doppelter Intensität. Die Analyse zeigt, daß im oben vergrößert dargestellten Bereich zwei weitere Kopplungen mit einfacher Intensität vorliegen, die den in der Symmetrieebene liegenden Kohlenstoffpositionen 52 und 60 (vgl. Schlegeldiagramm Abb. 6.13) auf der der Additionsstelle gegenüberliegenden Seite des Fullerenkäfigs zugeordnet werden müssen.

stoffpositionen auf der gegenüberliegenden Seite des Käfigs zugeordnet werden müssen. Durch die Identifizierung dieser beiden bisher fehlenden Linien kann nun ohne jeden Zweifel gefolgert werden, daß die Hypothese, die durch MuSR postulierte große Kopplung sei auf Grund von Relaxationseffekten oder experimentellen Artefakten zufällig in der EPR nicht zu beobachten, nicht haltbar ist. In Einklang mit diesem zunächst unerwarteten Ergebnis konnten im betrachteten Bereich des FT-EPR-Spektrums noch eine Reihe weiterer Kopplungen aufgelöst werden, die im zusammenfassenden Vergleich mit den Ergebnissen der c.w.-EPR [96] in Tab. 6.1 mit aufgeführt sind. Insgesamt ist die Kopplung von 50 Kohlenstoffpositionen des C_{60}-Käfigs im FT-EPR-Spektrum beobachtbar. Dies ist ein Beleg dafür, daß die Spindichte des ungepaarten Elektrons sich nahezu über den gesamten Bereich des sphärischen π-Systems verteilt.

In Tab. 6.1 zusätzlich aufgeführt sind die von Percival *et al.* [117] gemessenen ^{13}C-Hyperfeinkopplungskonstanten von $MuC_{60}^{\bullet}$, bei dem bisher davon ausgegangen wurde, daß es eine ähnliche Spindichteverteilung wie das $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal aufweist. Wie auch im Vergleich zu anderen Fullerenyl-Radikalen interessiert hier vor allem die Spindichteverteilung und damit die ^{13}C-Kopplungen der Kohlenstoffatome in der unmittelbaren Umgebung der Additionsstelle (s. Abb. 6.11). Diese sollten sich als sehr empfindlich gegenüber der lokalen geometrischen Struktur erweisen, die abhängig vom eingeführten Substituenten eine unterschiedlich starke Verzerrung erfährt. Insbesondere tritt das C6-Kohlenstoffatom, dessen Hybridisierung aufgrund der Bindung zum Substituenten einen höheren sp^3-Charakter besitzt, aus dem C_{60}-Käfig hervor, um die lokale Spannung des Systems zu reduzieren. In Tab. 6.1 ist bereits erkennbar, daß die Kopplungen von C6 und dem direkt benachbarten C1, die anhand der einfachen Signalintensität identifiziert werden können, starke Abweichungen zwischen $HC_{60}^{\bullet}$ und $MuC_{60}^{\bullet}$ aufweisen. Es läßt sich daher auf signifikante Unterschiede in der Spindichteverteilung schließen, die im graphischen Vergleich der Meßwerte in Abb. 6.15 noch verdeutlicht werden.

FT-EPR	c.w.-EPR [96]	MuSR [117]
nicht beobachtet	nicht beobachtet	52.6*
25.93*	25.7*	-25.4
24.99	24.38	24.8
17.75	17.72	-18.8*
16.33*	16.32*	17.6
12.40	12.26	-13.0
11.38	11.28	-10.9
10.25	10.16	10.7
6.99	6.92	-7.5
6.77	6.74	6.2
5.16	5.12	-6.0
4.50	4.50	-4.7
4.05	4.32	-3.7
3.94*		
3.46	3.44	3.6
3.06	3.04	3.5
2.83		3.4
2.72	2.78	
2.56		
2.36	2.32	
2.31*		
2.28		
1.95	1.90	1.8
1.24	1.20	
1.24	1.20	
1.12		
0.87	0.82	
0.76		

Tabelle 6.1: Vergleich der in dieser Arbeit mit FT-EPR bestimmten ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten von $HC_{60}^{\bullet}$ (in MHz) mit den über *c.w.*-EPR [96] ermittelten Werten. Aufgrund der zu erwartenden Ähnlichkeit zu $HC_{60}^{\bullet}$ (vgl. S. 62) ebenfalls aufgeführt sind die Kopplungskonstanten von $MuC_{60}^{\bullet}$, die von Percival *et al.* [117] mit Hilfe von MuSR-Methoden bestimmt wurden. Linien einfacher Intensität sind durch * gekennzeichnet.

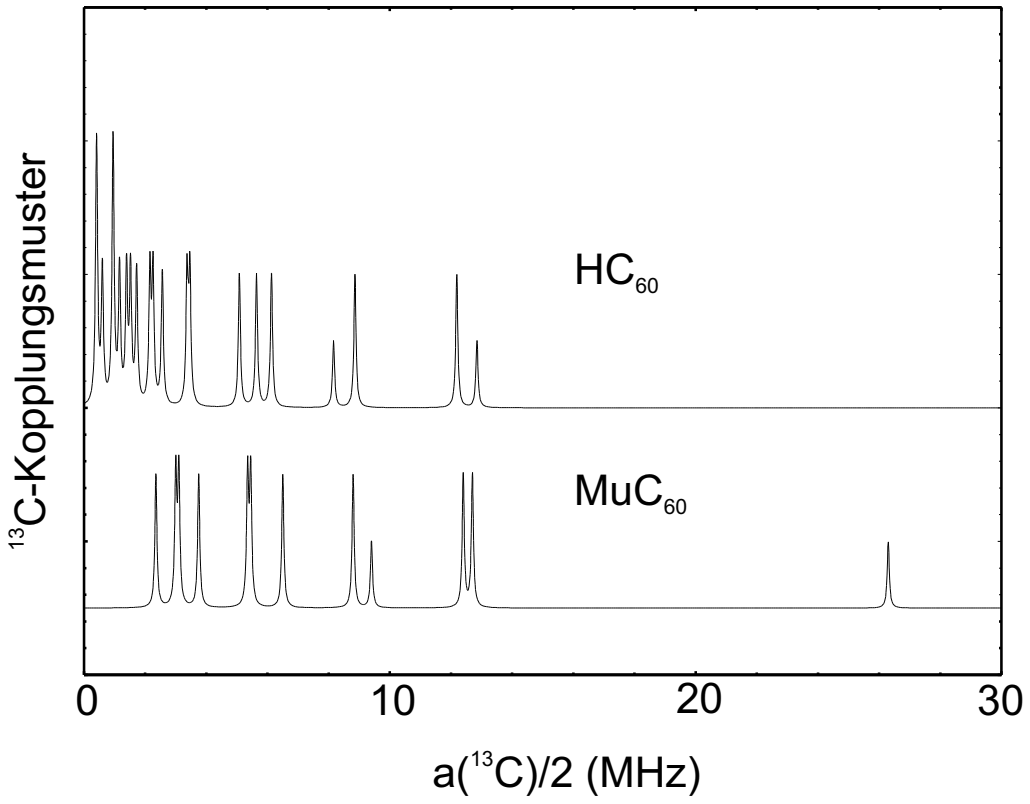

Abbildung 6.15: Der graphische Vergleich der an $HC_{60}^{\bullet}$ gemessenen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten mit denen des $MuC_{60}^{\bullet}$ belegt die unterschiedliche Spindichteverteilung in beiden Radikalen.

Ein Vergleich der isotropen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten in der lokalen Umgebung der Additionsstelle bei $HC_{60}^{\bullet}$ mit denen der alkyl-substituierten Radikale $CH_3C_{60}^{\bullet}$ [96], $(CH_3)_3CC_{60}^{\bullet}$ [103, 108] und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ [108] ist in Tab. 6.2 dargestellt. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten ist mit Ausnahme der Kohlenstoffpositionen C1 und C6 nicht zwingend und basiert auf den Ergebnissen der im nächsten Abschnitt vorgestellten quantenchemischen Rechnungen (vlg. Abb. 6.16, S. 90). Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung bei den Kopplungen C2 bis C6, jedoch ist die größte beobachtete Kopplung bei $HC_{60}^{\bullet}$ etwa um den Faktor 2 kleiner als bei $CH_3C_{60}^{\bullet}$ und $(CH_3)_3CC_{60}^{\bullet}$.

Quantenchemische Rechnungen

Um weitere Informationen zur Spindichteverteilung im $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal zu erhalten, wurden quantenchemische Berechnungen mit dem kommerziellen Programmpaket GAUSSIAN98 [118] durchgeführt.

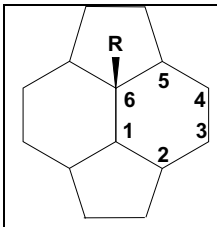	R=H	R=CH_3 [a)]	R=$C(CH_3)_3$ [b)]	R=CCl_3 [c)]
1	25.9	51.0	49.8	50.7
2	25.0	26.3	26.3	24.6
3	17.7	24.9	24.8	24.6
4	10.2	11.5	11.2	
5	12.4	15.5	15.6	
6	16.3	15.5	15.6	

Tabelle 6.2: Isotrope ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten (in MHz) im Bereich der Additionsstelle bei $HC_{60}^{\bullet}$ im Vergleich mit den bei den alkylsubstituierten Fullerenyl-Radikalen $CH_3C_{60}^{\bullet}$, $(CH_3)_3CC_{60}^{\bullet}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ bestimmten Werten. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Kohlenstoffpositionen C2 bis C5 erfolgte mit Hilfe quantenchemischer DFT-Berechungen (nächster Abschnitt), während sich die Positionen C1 und C6 aus den einfachen Signalintensitäten ergeben. Werte: [a)] Lit. [96], [b)] Lit. [103, 108], [c)] Lit. [108].

Die Erfahrung aus vorangegangenen Arbeiten hat gezeigt, daß der theoretische Ansatz der *ab initio* Verfahren über *Restricted Open shell* (ROHF) bzw. *Unrestricted* (UHF) Hartree-Fock Näherungen [119, 120], mit denen Systeme mit ungepaarten Elektronen behandelt werden können, beim $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal eine unrealistisch hohe Lokalisierung der Spindichte im Bereich der Additionsstelle liefert [112, 113, 121]. Die für das Proton bzw. einen ^{13}C-Kern an der C1 Position erhaltenen Kopplungskonstanten sind dementsprechend verglichen mit den experimentellen Werten deutlich zu groß. Zudem ist man bei der Methode durch die Größe des Systems auf die Verwendung kleiner Basissätze beschränkt, da die Berechnung der Vierindex-Integrale sehr zeitaufwendig ist. Ein anderes Verfahren zur Berechnung großer molekularer Systeme, mit der an paramagnetischen Fullerensystemen bereits gute Ergebnisse erzielt werden konnten [122–124], ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [125, 126]. Die Austauschenergie wird hier als Funktion der Ladungsdichte bzw. bei den Gradienten-korrigierten Dichtenäherungen, wie beispielsweise der BLYP-Methode [127, 128] von Becke, Lee, Yang und Parr, auch als Funktion des Ladungsdichte-Gradienten behandelt, wodurch sich eine erhebliche Verkürzung der Rechenzeiten erreichen läßt. Darüber hinaus haben sich auch Hybridmethoden wie B3LYP [129] etabliert, bei denen sich die Austauschenergie aus einer Linearkombination des exakten Hartree-Fock Austausch-

terms mit lokalen und Gradienten-korrigierten Termen ergibt. Für große molekulare Systeme wächst die Rechenzeit bei Anwendung der DFT-Methode proportional zu n^3 (n: Anzahl der Basisfunktionen), während sie bei konventionellen HF-Rechnungen proportional zu n^4 ist. DFT-Rechungen können daher mit einer größeren Anzahl von Basisfunktion durchgeführt werden, wodurch sich neben verbesserten Werten für die Hyperfein-Kopplungskonstanten auch eine genauere Beschreibung der Geometrie des Systems erreichen läßt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Hybridmethoden (B3LYP, UB3LYP) auf Basis der Dichtefunktionaltheorie angewandt. Tabelle

Methode	Symmetrie	a(H) (MHz)	a(C1) (MHz)
EPR-Experiment		92.7	25.9
UB3LYP/STO-3G	C_1	84.9	103.2
UB3LYP/3-21G	C_1	84.5	95.9
UB3LYP/6-31G	C_1	102.0	114.0
UB3LYP/6-311G	C_1	101.0	73.6
B3LYP/STO-3G	C_S	85.0	104.5
B3LYP/3-21G	C_S	89.3	85.4
UB3LYP/6-31G	C_S	106.3	101.6
UB3LYP/6-31G*	C_S	96.5	72.4
UB3LYP/EPR-II	C_S	112.1	66.0
UB3LYP/6-311G*	C_S	94.6	50.2

Tabelle 6.3: Vergleich der bei $HC_{60}^{\bullet}$ gemessenen und über B3LYP DFT-Methoden berechneten Proton-Hyperfein-Kopplungskonstante sowie der größten ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstante, die der C1-Position (vgl. Abb. 6.11) entspricht. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN98 [118] durchgeführt, aus dem auch die jeweils neben den Rechenverfahren aufgeführten Bezeichnungen für die verwendeten Basissätze übernommen wurden. Die Rechnungen mit C_1-Symmetrie wurden mit einer aus der Optimierung mit dem minimalen Basisatz STO-3G erhaltenen Geometrie durchgeführt. Den Rechnungen mit C_S-Symmetrie ging eine Optimierung mit dem jeweils verwendeten Basissatz voraus.

6.3 gibt einen Überblick der durchgeführten Rechnungen mit der jeweils erhaltenenen Proton- sowie der größten ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten im Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten. Als Ausgangsgeometrie für die Rechnungen diente eine mit MM2 voroptimierte Struktur des $HC_{60}^{\bullet}$ mit C_1- bzw. C_S-Symmetrie. Diese wurde nach der jeweiligen Methode zunächst unter Verwendung des minimalen Basissatzes STO-3G, bei dem jedes Atomorbital durch eine Linearkombination dreier Gaußfunktionen beschrieben wird, weiter optimiert. Dabei ergab sich ein Energieminimum für die C_S-Struktur. Für die weiteren in Tab. 6.3 aufgeführten Rechnungen mit

C_1-Symmetrie wurde die mit STO-3G optimierte Struktur beibehalten und die Auswirkung der unterschiedlichen Basissätze (mit nach unten hin zunehmender Anzahl von Basisfunktionen) auf die Kopplungskonstanten untersucht. Die hieraus für das Proton erhaltenen Kopplungen zeigen bereits eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, jedoch ist auch bei der Verwendung größerer Basissätze keine eindeutige weitere Annäherung festzustellen. Die der C1-Position entsprechende größte ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstante dagegen ist verglichen mit dem experimentellen Wert um einen Faktor 3-4 zu groß. Bei allen in der unteren Hälfte von Tab. 6.3 aufgeführten Rechnungen mit C_S-Symmetrie wurde eine vorangehende Optimierung der Geometrie mit dem jeweils verwendeten Basissatz durchgeführt. Die berechneten Kopplungskonstanten zeigen mit wachsenden Basissätzen eine zunehmende Annäherung an die experimentellen Werte. Dieser Trend wird vor allem bei der ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstante deutlich. Besonders hervorgehoben sei hier die UB3LYP-Rechnung mit dem größten verwendeten Basissatz 6-311G* (1083 Basisfunktionen), bei der die ^{13}C-Kopplungskonstante lediglich noch um einen Faktor zwei zu groß berechnet wird, während die Proton-*hfc* bereits sehr gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Exemplarisch für die durchgeführten Rechnungen ist der vollständige Satz der über UB3LYP/6-311G* für das $HC_{60}^{\bullet}$-Radikal berechneten ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten im Schlegeldiagramm Abb. 6.16 aufgeführt. Die Rechnung ergibt, daß zwar ein Großteil der Spindichte des ungepaarten Elektrons im Bereich des Pyracyclen-Fragments um das addierte Wasserstoffatom lokalisiert ist, jedoch auch in großem Abstand zur Additionsstelle noch Kopplungen $> 1\ MHz$ auftreten. Insbesondere steigt die Spindichte zum der Additionsstelle gegenüberliegenden Pol des C_{60}-Käfigs wieder an, was sich durch Auftragung der ^{13}C-Kopplungskonstanten entlang der C_S-Schnittebene verdeutlichen läßt (Abb. 6.17). Gut erkennbar ist auch die fast durchgehende Vorzeichenalternanz der Kopplungskonstanten, die anschaulich die Knoten der sich zu den Polen hin aufsteilenden Wellenfunktion widerspiegelt. Das Ergebnis der Rechnung bestätigt somit den mit FT-EPR erhaltenen experimentellen Befund, daß auch die Kopplungen der beiden auf der gegenüberliegenden Seite des Käfigs in der Symmetrieebene liegenden Kohlenstoffatome (52) und (60) mit Kopplungskonstanten von 2.31 MHz bzw. 3.94 MHz (vgl. Tab. 6.1, S. 85) nachgewiesen werden konnten.

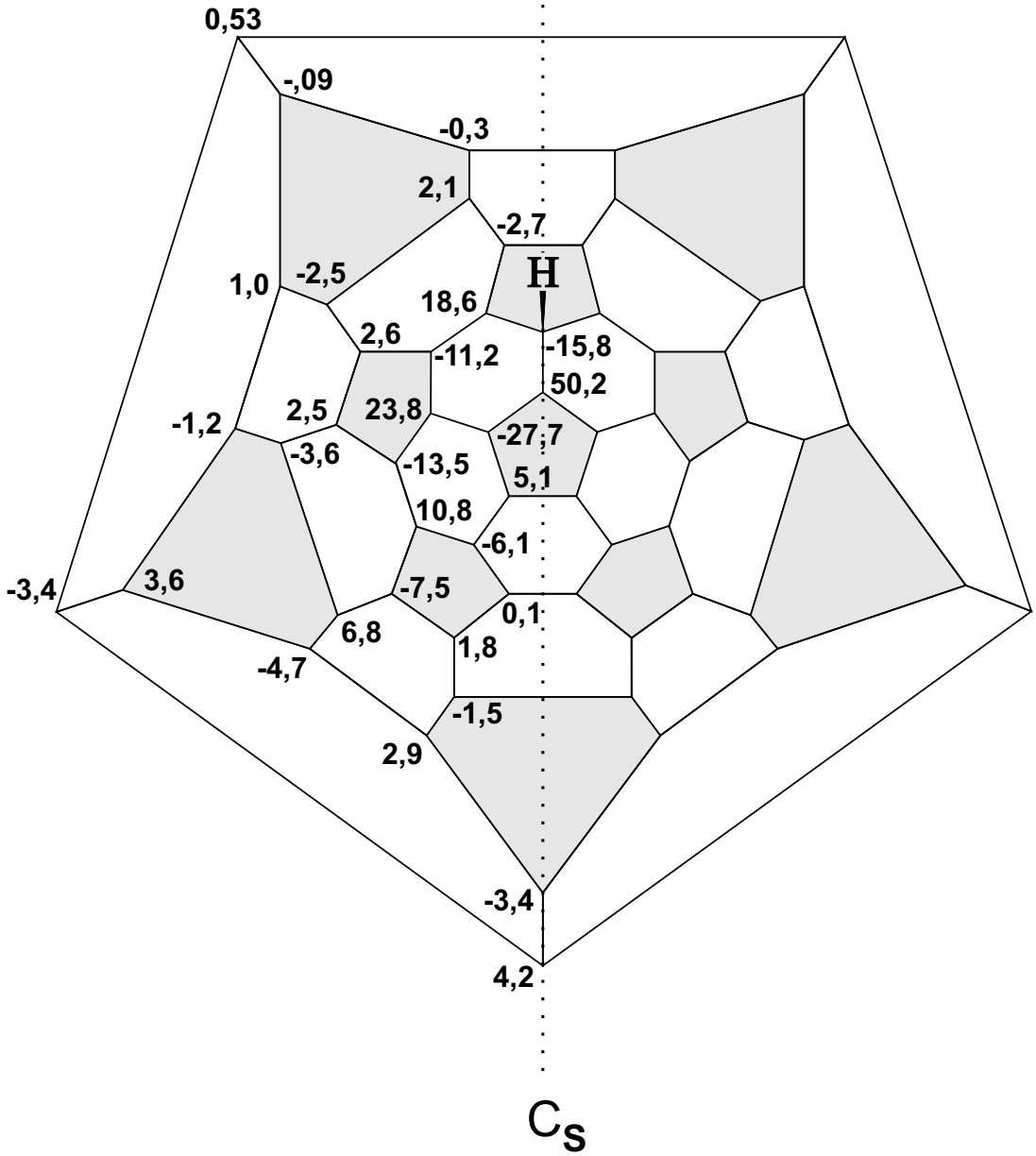

Abbildung 6.16: Schlegeldiagramm des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals. Eingezeichnet sind die über UB3LYP/6-311G* (vgl. Tab. 6.3) berechneten isotropen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die beim $HC_{60}^{\bullet}$-Radikal experimentell beobachtete Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den Fullerenkäfig in den Rechnungen mit zunehmender Größe der Basissätze bes-

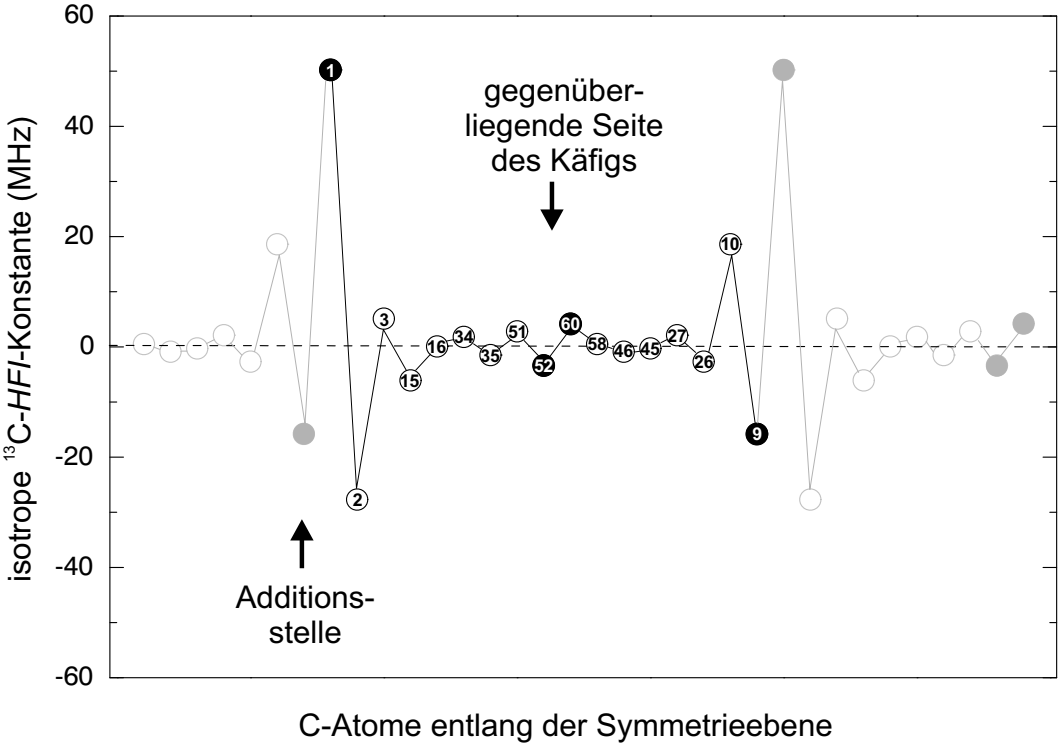

Abbildung 6.17: Annähernde Vorzeichenalternanz der isotropen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten in der C_S-Schnittebene des $HC_{60}^{\bullet}$ Radikals (Werte aus UB3LYP/6-311G*-Rechnung, vgl. Abb. 6.16). Die Abbildung zeigt, daß der Großteil der Spindichte des ungepaarten Elektrons im Bereich der Additionsstelle lokalisiert ist. Zu beachten ist weiterhin, daß die Spindichte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FT-EPR-Untersuchungen am gegenüberliegenden „Pol“ des C_{60}-Käfigs wieder ansteigt. (Die Numerierung der C-Atome entspricht der in Schlegeldiagramm Abb. 6.13, S. 82. Gefüllte Kreise stellen direkt in der Symmetrieebene liegende C-Atome dar, die Periodizität ist durch leere Kreise angedeutet.)

ser beschrieben wird. Die der C1-Position zuzuordnende Kopplungskonstante wird jedoch auch bei den größten verwendeten Basissätzen noch um den Faktor zwei zu groß berechnet, während die anderen Kopplungen im Bereich der Additionsstelle bereits eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigen (vgl. Tab. 6.2, 87). Eine weitere Verbesserung könnte hier durch Verwendung noch größerer Basissätze sowie besserer Korrelations-Austauschpotentiale erreicht werden.

6.1.6 Zusammenfassung: Erzeugung spinpolarisierter $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale

Durch gepulste Laseranregung wurden im Photosystem C_{60}/Benzophenon/ 2-Propanol in Dekalin spinpolarisierte $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale erzeugt, die mit Hilfe der FT-EPR-Spektroskopie charakterisiert und zeitlich verfolgt werden konnten. Der zur Bildung des $HC_{60}^{\bullet}$ von Fischer *et al.* [96] postulierte Mechanismus, bei dem im ersten Schritt der photoangeregte Benzophenon-Triplettzustand ein Wasserstoffatom von 2-Propanol abstrahiert, konnte durch den Nachweis der dabei enstehenden Diphenylhydroxymethyl- bzw. 2-Hydroxy-2-propyl-Radikale bestätigt werden. Im nachfolgenden Schritt des Wasserstofftransfers vom Diphenylhydroxymethyl-Radikal auf C_{60} ließ sich zudem eindeutig eine Beteiligung des C_{60}-Triplettzustands nachweisen, dessen Konzentration durch die zusätzliche selektive Anregung von C_{60} bei 532 nm gezielt gesteuert wurde. Dies führte zu einer beträchtlich erhöhten Signalintensität von $HC_{60}^{\bullet}$, verglichen mit einer Anregung des Systems bei ausschließlich 266 nm.

Aus der Analyse des Polarisations-Zeitverlaufs konnte als Reaktionskanal für die gebildeten $HC_{60}^{\bullet}$-Radikale eine spinkontrollierte Dimerisierung (bzw. Disproportionierung) identifiziert werden. Der damit verbundene Radikalpaar-Mechanismus (F-Paar RPM) ist die Quelle für die persistente E/A-Polarisation des $HC_{60}^{\bullet}$, die aufgrund dieses Pumpprozesses selbst in *c.w.*-EPR Experimenten unter quasistationären Bestrahlungsbedingungen beobachtet werden konnte [95, 96]. Für das Auftreten des E/A-Polarisationsmusters im sub-μs-Zeitbereich nach der Laseranregung, das nicht auf der Grundlage der R(T)PM-Theorie erklärt werden kann, wurde ein detaillierter Mechanismus vorgestellt. Dieser beschreibt einen Weg, auf dem unter Beteiligung des C_{60} Triplettzustands im Wasserstofftransfer-Schritt auf C_{60} auch die Multiplett-Polarisation des Diphenylhydroxymethyl-Radikals übertragen werden kann und zu einer „dipolaren Ordnung“ in den Besetzungszahlen der Spinsubzustände des $HC_{60}^{\bullet}$-Radikals führt.

Durch Optimierung der experimentellen Parameter konnte ein Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erreicht werden, das die Detektion der Hyperfein-Wechselwirkung zwischen ungepaartem Elektron und den mit natürlicher Häufigkeit im C_{60}-Käfig vorhandenen ^{13}C-Kernen ermöglichte. Die Auswertung der Kopplungskonstanten in Verbindung mit quantenchemischen DFT-Rechnungen am $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal zeigt deutliche Unterschiede in der Spindichteverteilung über den Fullerenkäfig im Vergleich zu alkylsubstituierten Fullerenyl-Radikalen.

6.2 Erzeugung von $ClC_{60}^{\bullet}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ durch Photosolvolyse von C_{60} in Tetrachlormethan

6.2.1 Reaktionsschema

Frühere Experimente am System C_{60}/CCl_4, in denen unter quasistationären Photolysebedingungen bereits $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ Radikale erzeugt werden konnten [108], haben gezeigt, daß eine Reaktion nur unter Bedingungen, die eine direkte photolytische Spaltung von CCl_4 ermöglichen, stattfindet. Dies erfordert eine Anregung im kurzwelligen UV Bereich, so daß auch für die folgenden Experimente ein frequenzvervierfachter Nd:YAG Laser ($\lambda = 266\ nm$, s. Kap. 4.2) verwendet wurde. Unter diesen Anregungsbedingungen werden jedoch auch reaktive $^3\{C_{60}\}$ Moleküle erzeugt, deren Einfluß auf die Reaktion beachtet und untersucht werden mußte. Im Besonderen zeigte sich, daß bei ausschließlicher UV-Anregung nur ein sehr schwaches Signal des $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ Radikals beobachtet werden konnte, dagegen war bei einer zusätzlichen direkten Anregung des C_{60} mit „grünen“ Photonen ($\lambda = 532\ nm$) nicht nur die beobachtete Signalintensität des $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ deutlich größer, sondern es gelang erstmals auch das $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikal in diesem System zu beobachten. Dementsprechend läßt sich für die Bildung von Fullerenmonoaddukten bei der Photolyse einer Lösung von C_{60} ($5{\cdot}10^{-4}\ M$) in Tetrachlormethan folgendes Schema erstellen:

$$CCl_4 \xrightarrow{h\nu\ (266\ nm)} {}^{\bullet}CCl_3 + Cl^{\bullet} \tag{6.9}$$

$$^1\{C_{60}\} \xrightarrow{h\nu\ (266+532\ nm)} {}^3\{C_{60}\} \tag{6.10}$$

$$^{1,3}\{C_{60}\} + Cl^{\bullet} \longrightarrow ClC_{60}^{\bullet} \tag{6.11}$$

$$^{1,3}\{C_{60}\} +^{\bullet} CCl_3 \longrightarrow CCl_3C_{60}^{\bullet} \tag{6.12}$$

Die aus der primären Spaltung des CCl_4 (6.9) hervorgehenden Chlor- und Trichlormethyl-Radikale sollten beide sowohl an C_{60} Moleküle im Grundzustand als auch an solche im angeregten Triplettzustand $^3\{C_{60}\}$ addieren können (Gln. 6.11, 6.12).

6.2.2 Nachweis der Radikale

Um Informationen über den photolytischen Spaltungsschritt des CCl_4 (6.9) zu erhalten, wurden zunächst FT-EPR Untersuchungen an reinem CCl_4 durch-

geführt, das bei $\lambda = 266\ nm$ photolysiert wurde. Dabei konnten die beiden Primärradikale $Cl^{\bullet}$ und $^{\bullet}CCl_3$ nicht nachgewiesen werden. Dies kann auf ein schnelles Spinrelaxationsverhalten, wie beim $^{\bullet}CCl_3$ nachgewiesen [132], oder eine kurze Lebensdauer der Radikale zurückzuführen sein, was dazu führt, daß der FID bereits innerhalb der Totzeit des Spektrometers abklingt (s. Kap. 3.3). Bietet man dagegen in einer Lösung C_{60} als Substrat an ($10^{-4}\ M$), erhält man unter zusätzlicher Anregung bei $\lambda = 532\ nm$ die FT-EPR Spektren der Monoaddukte, von denen stellvertretend in Abb. 6.18 die Spektren bei Verzögerungszeiten von 100 ns bzw. 2 μs nach dem Laserpuls dargestellt sind.

Wie bereits im System zur Erzeugung von $HC_{60}^{\bullet}$ beobachtet, ist auch hier die Einzellinie des Triplettzustands von C_{60} dominierend. Das Signal bei $g = 2.0033(1)$ kann anhand des g-Wertes dem $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ Radikal zugeordnet werden [108]. Auffällig ist ein Wechsel der Polarisation des Radikals von Absorption bei 100 ns zu Emission bei 2 μs Verzögerung nach dem Laserpuls. Die Chlor-Hyperfeinstruktur ließ sich auch mit Hilfe von Spin-Echo Experimenten nicht auflösen, obwohl die Gesamtbreite des inhomogenen Signals nur 950 kHz betrug. Daher kann lediglich eine Obergrenze für $a(^{35}Cl) < 0.5\ MHz$ angegeben werden. In beiden Spektren sind zusätzlich acht schwache Linien zu erkennen, die sich als zwei Quartetts mit Kopplungskonstanten von 33.3(2) MHz bzw. 27.9(2) MHz und einem gemeinsamen Zentrum bei $g = 2.0019(1)$ erweisen. Aus dem Verhältnis der Kopplungskonstanten ist erkennbar, daß diese von den beiden Chlorisotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl hervorgerufen werden, wodurch sich die Signale dem $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikal zuordnen lassen [‡]. Weiterhin wird deutlich, daß die $ClC_{60}^{\bullet}$ Signale bereits sehr kurze Zeit nach dem Laserpuls ein E/A Polarisationsmuster besitzen, das auf einer Zeitskala von 50 μs zum Boltzmann-Gleichgewicht hin relaxiert.

[‡] Für das in der Photolyse bei 260 K von C_{60} mit SF_5Cl in einer Toluol-Lösung erzeugte $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikal wird von *Morton et al.* ein g-Wert $g = 2.00268$ sowie $a(^{35}Cl) = 34.8\ MHz$ angegeben [109].

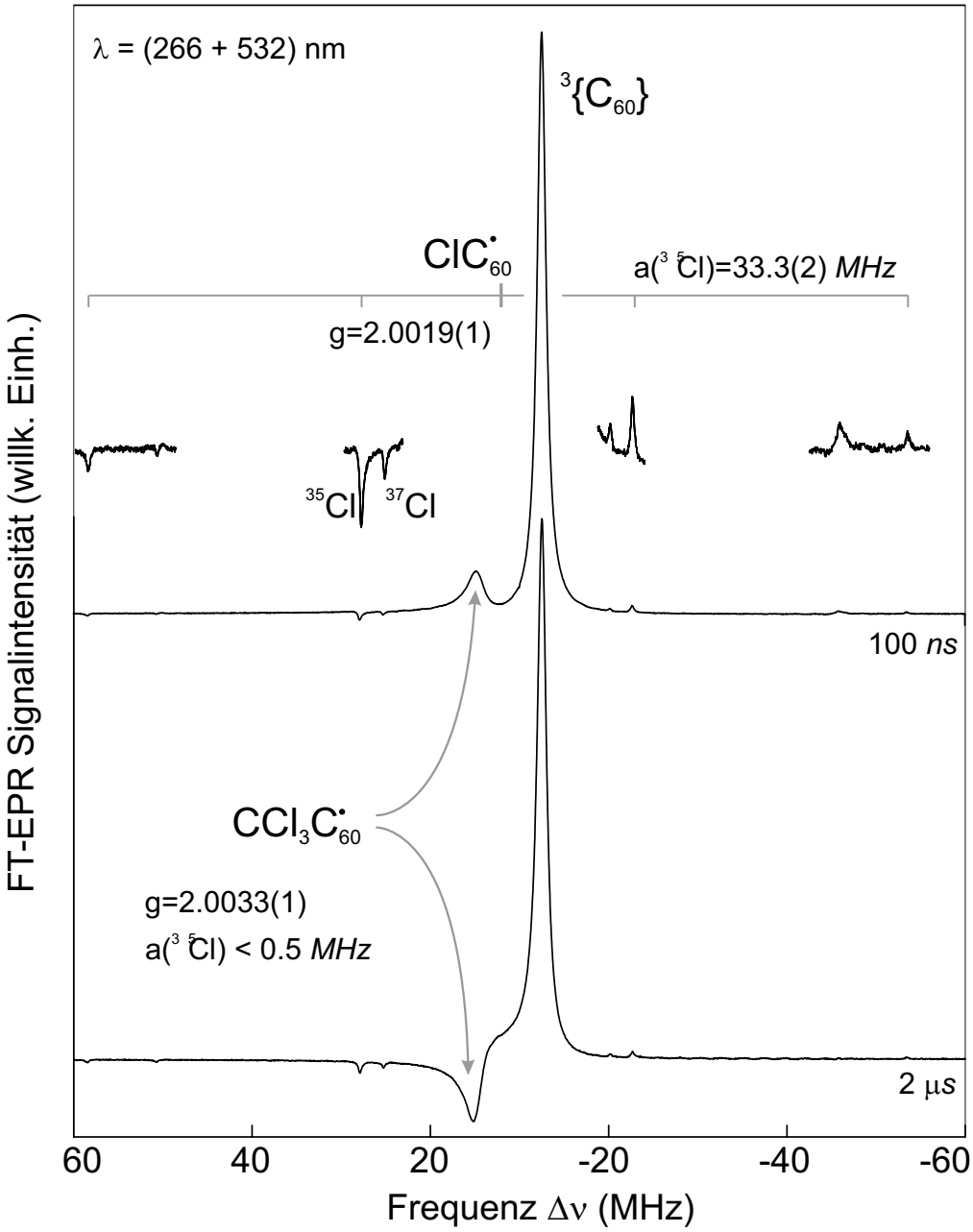

Abbildung 6.18: FT-EPR Spektren des Triplettzustands von C_{60} (Mitte) und der C_{60} Monoaddukte im Photosystem C_{60}/CCl_4, aufgenommen 100 ns bzw. 2 μs nach Anregung durch einen „Zwei-Farben“ Laserpuls. Die Netto-Polarisation der $CCl_3C^{\bullet}_{60}$ Radikale (Pfeile) wechselt von absorptiv (100 ns) nach emissiv (2 μs) während die $ClC^{\bullet}_{60}$ Radikale zu beiden Verzögerungszeiten ausschließlich RPM-Polarisation (symmetrisches E/A Muster ohne Nettoeffekt) aufweisen.

6.2.3 Polarisationsmechanismen

Die beiden Monoaddukte $ClC_{60}^{\bullet}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ zeigen ein voneinander abweichendes zeitliches Polarisationsverhalten, das in den Abb. 6.19 und Abb. 6.20 jeweils zusammen mit dem Polarisationsverlauf von $^3\{C_{60}\}$ dargestellt ist. Während $ClC_{60}^{\bullet}$ ausschließlich die für den RPM typische Multiplett-

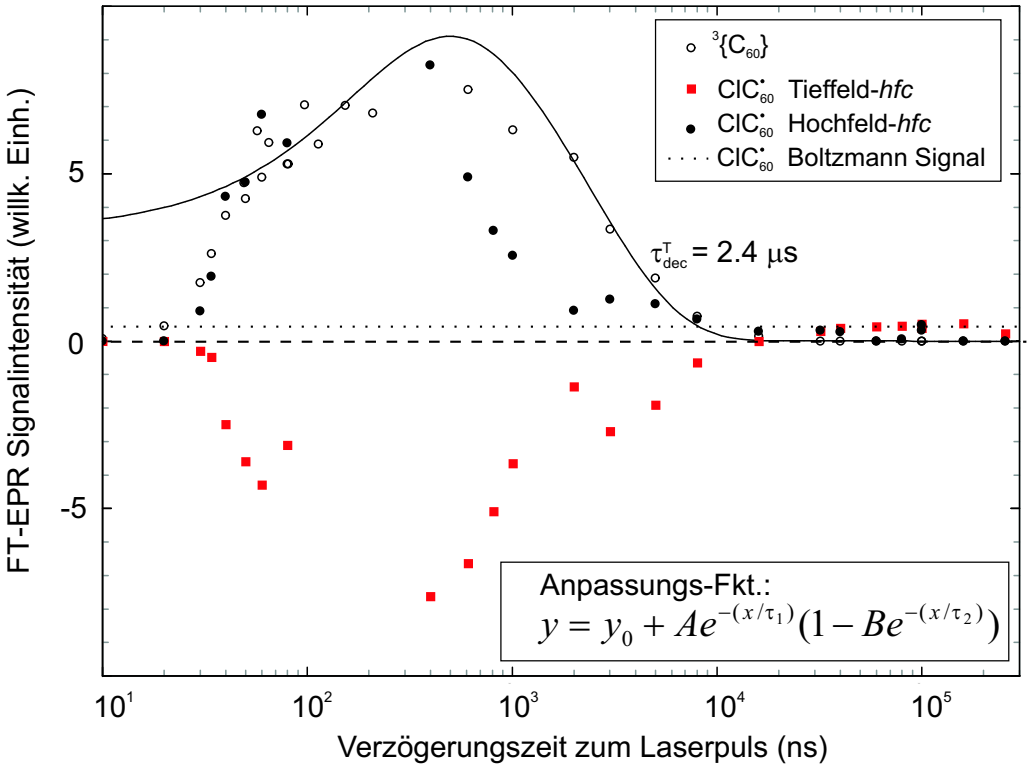

Abbildung 6.19: Auf- und Abbau der Elektronenspinpolarisation des $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikals folgt dem zeitl. Verlauf der Signalintensität von $^3\{C_{60}\}$, die mit $\tau^T_{dec} = 2.4\ \mu s$ deutlich schneller abfällt als in photoangeregten reinen Lösungen von C_{60} in Toluol (100 μs) [7]. Die Korrelation zwischen dem Abklingen des $ClC_{60}^{\bullet}$ Signals und der effizienten Löschung des Triplett-Zustands weist auf RTPM als Polarisationsquelle in diesem Zeitbereich hin.

Polarisation aufweist, die bereits bei sehr kurzen Verögerungszeiten nach dem Laserpuls ihren maximalen Wert erreicht, kann bei $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ aufgrund der nicht aufgelösten Hyperfeinstruktur lediglich reine Netto-Polarisation beobachtet werden. Im Vergleich zum *c.w.*-EPR Experiment, bei dem das $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ Radikal in Absorption detektiert wurde [108], ergaben die zeitaufgelösten Messungen, daß das zu Beginn absorptive Signal nach wenigen Mikrosekunden zu Emission wechselt und danach in ein transientes Boltzmann-

Gleichgewicht relaxiert (Abb. 6.20). Dieser ungewöhnliche Wechsel der Polarisation kann durch einen Radikal-Triplett-Paar Mechanismus (RTPM, s. Kap. 3.2.3) zwischen $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ Radikalen und $^3\{C_{60}\}$ erklärt werden, da der Pumpeffekt, wie aus Abb. 6.20 ersichtlich, mit der Lebensdauer des Triplett-Zustands von C_{60} korreliert ist. Im Fall von Triplettzuständen mit kleinen

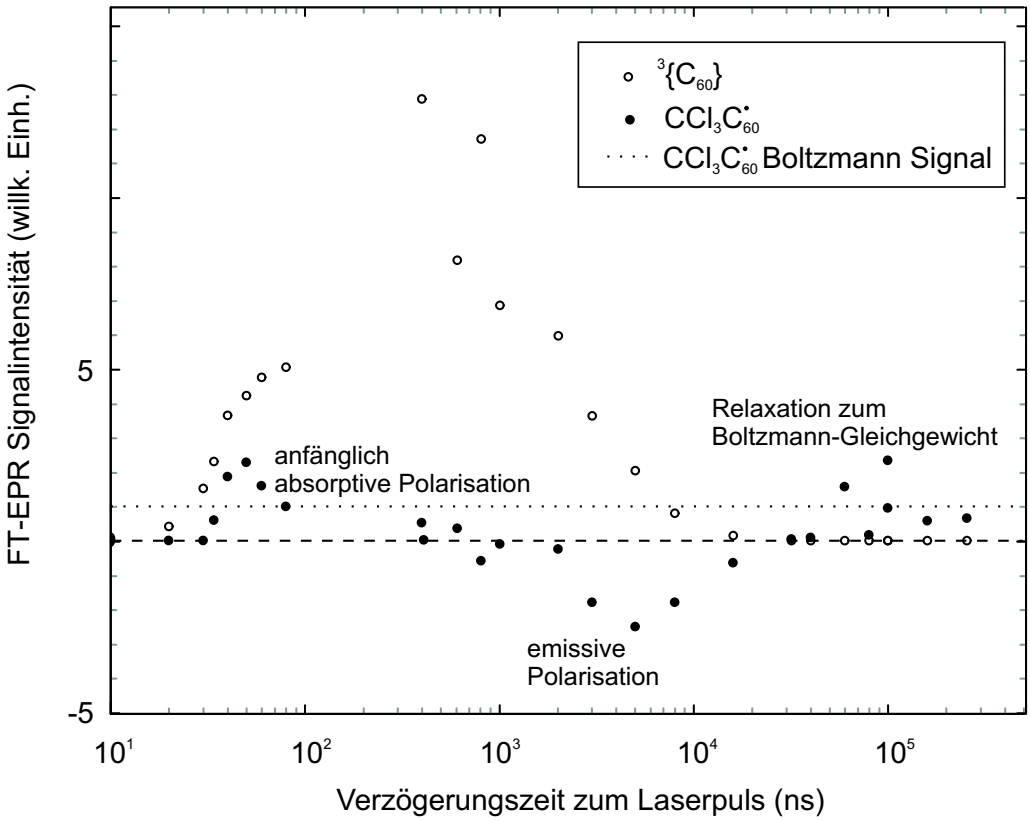

Abbildung 6.20: Polarisation-Zeit-Verlauf von $^3\{C_{60}\}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$. Beide Radikale entstehen mit absorptiver Polarisation. Während $^3\{C_{60}\}$ zum Boltzmann-Gleichgewicht hin relaxiert, beobachtet man bei $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ ein Wechsel zu emissiven Signalen, bevor es den thermalisierten Zustand erreicht.

Nullfeldaufspaltungsparametern wie bei $^3\{C_{60}\}$ [21,22] läßt sich durch RTPM auch Multiplett-Polarisation erzeugen [38, 39]. Daher kann auch das Verhalten der Elektronenspin-Polarisation des $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikals (Abb. 6.19) in diesem Zeitbereich auf RTPM zurückgeführt werden. Diese These wird gestützt durch die stark verkürzte Lebensdauer von $^3\{C_{60}\}$ ($\tau_{dec}^T = 2.4\ \mu s$) im Vergleich zu photoangeregten reinen C_{60} Lösungen in Toluol (100 μs) [7], wenn man berücksichtigt, daß beim RTPM der spinselektive Prozeß die Löschung des Triplettustands durch Radikale darstellt. Im Unterschied zum $HC_{60}^{\bullet}$ Sy-

stem, in dem die $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale auch nach dem Abklingen des Triplett-Signals noch eine persistente ESP aufweisen (vgl. Kap. 6.1.4), ist im vorliegenden System bei längeren Verzögerungszeiten kein signifikanter Polarisationseffekt durch den F-Paar RPM zu beobachten. Daraus läßt sich schließen, daß für die Radikale $ClC_{60}^{\bullet}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ die spinkontrollierte Dimerisierung (bzw. Disproportionierung) als Reaktionskanal keine wesentliche Rolle spielt.

Auch im Bereich sehr kurzer Verzögerungszeiten nach dem Laserpuls zeigt das System ein ungewöhnliches Polarisationsverhalten. Bei der Betrachtung des Zeitbereichs < 100 ns in Abb. 6.21 wird deutlich, daß die Signalintensität aller beobachtbaren Radikale mit der Anstiegsfunktion des Spektrometers (s. Kap. 4.1.2) wächst. Für $^3\{C_{60}\}$, das innerhalb weniger ns durch ISC

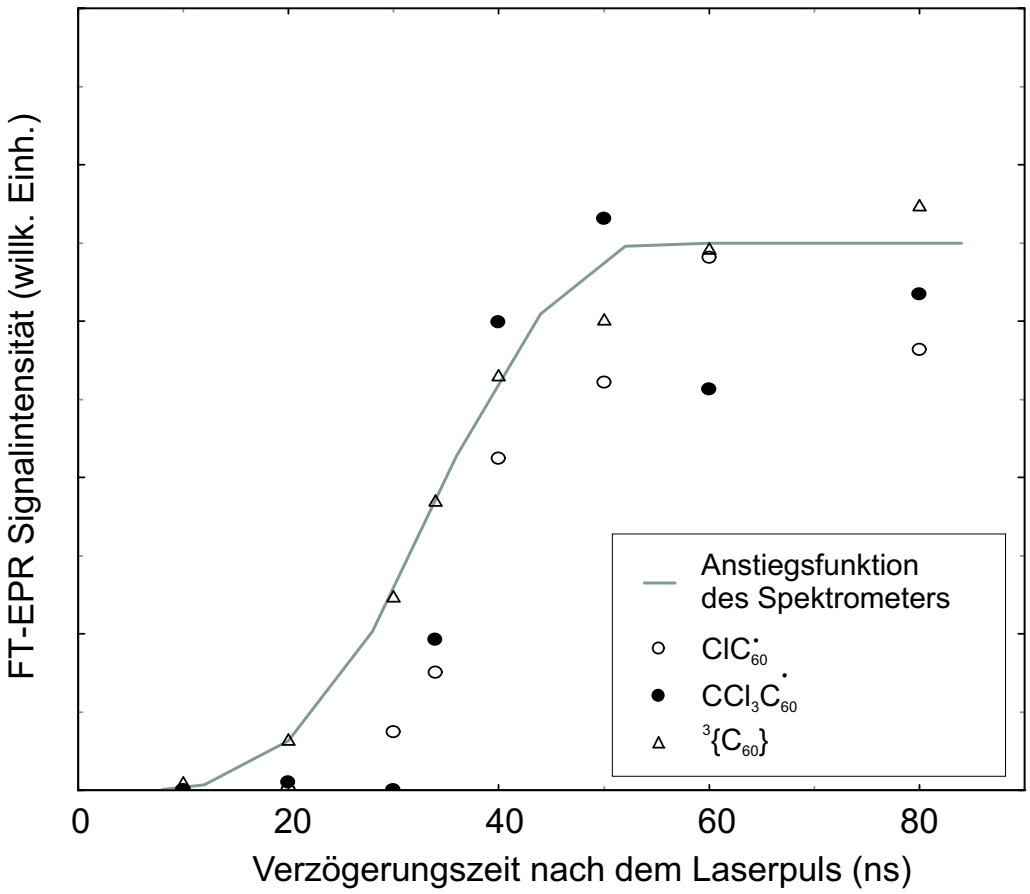

Abbildung 6.21: Kurzzeitbereich aus Abb. 6.20 und Abb. 6.19. Die Signalintensität aller beobachteten Radikale wächst mit der Anstiegsfunktion des Spektrometers (vgl. Kap. 4.1.2), d.h. die Anfangspolarisation entsteht unmittelbar innerhalb der erreichbaren Zeitauflösung.

aus dem photoangeregten Singulettzustand erzeugt wird, ist dieser Anstieg der Signalintensität erwartet und bereits im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Messungen an anderen photoangeregten Lösungen von C_{60} [7, 50] diskutiert worden. Dagegen ist es überraschend, daß auch die „Reaktionsprodukte“ $ClC_{60}^{\bullet}$ und $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ an der Grenze der erreichbaren Zeitauflösung Polarisation aufbauen. Dies gilt vor allem für die „unmittelbare“ Ausbildung des für R(T)PM typischen E/A-Polarisationsmusters beim $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikal. Wie jedoch in Kap. 6.1.4 bereits für $HC_{60}^{\bullet}$ dargestellt, kann durch R(T)PM bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen über diffusionskontrollierte Begegnungen keine Polarisation auf der sub-μs-Zeitskala erzeugt werden. Primärradikale, die aus einer photolytischen Spaltungsreaktion hervorgehen, können in diesem Zeitbereich M_I-abhängige Polarisation aufbauen, da sie bereits als Kontakt-Radikalpaar („geminales Paar“) erzeugt werden und sich nicht erst durch Diffusion begegnen müssen. Bei $ClC_{60}^{\bullet}$ handelt es sich jedoch um ein Sekundärradikal, das erst im zweiten Reaktionsschritt aus der Addition von $Cl^{\bullet}$ an C_{60} entsteht (siehe Gl. 6.11, S. 93). Der beobachtete schnelle Polarisationsaufbau muß daher auf eine Photolyse von CCl_4 in der „lokalen“ Umgebung gelöster C_{60} Moleküle zurückgeführt werden. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Erzeugung von Spinpolarisation im vorliegenden System sollen im Anschluß diskutiert werden.

„Lokale“ Photolyse

Der im ns-Zeitbereich beobachtete Anstieg der Signalintensität läßt die Fullerenaddukte auf der Zeitskala des EPR-Experiments wie Primärradikale erscheinen. Dies ist nur gegeben, wenn eine photolytische Spaltung von CCl_4 „lokal“ zu C_{60} stattfindet. Mit „lokal“ sei ein sphärischer Bereich um ein gelöstes C_{60} Molekül beschrieben, in dem es durch Diffusionsschritte innerhalb einiger ns zur Addition eines der Primärradikale $Cl^{\bullet}$ bzw. $^{\bullet}CCl_3$ an C_{60} kommen kann (in Abb. 6.22 schematisch dargestellt). Unter diesen Bedingungen ist die Erzeugung von Polarisation in den Fullerenaddukten zunächst auf zwei unterschiedlichen Wegen denkbar. Eine Möglichkeit besteht darin, daß in den Primärradikalen bereits vorhandene Polarisation im Additionsschritt an C_{60} auf $ClC_{60}^{\bullet}$ bzw. $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ übertragen wird. Der andere Weg, der zunächst diskutiert werden soll, liegt in der bei einer lokalen Photolyse gegebenen Möglichkeit der Bildung „quasi“-primärer Radikalpaare $\{ClC_{60}^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ bzw. $\{CCl_3C_{60}^{\bullet}...Cl^{\bullet}\}$. Nach der schnellen Addition eines der Primärradikale an C_{60} kann hier das jeweils verbleibende Primärradikal als Partner fungieren, um mit dem Addukt nach den in Kap. 3.2.2 dargelegten Regeln durch RPM sowohl Netto- als auch M_I-abhängige ESP aufzubauen. Der Netto-Effekt ist um so ausgeprägter, je größer der Unterschied der g-Werte der beiden Radikale

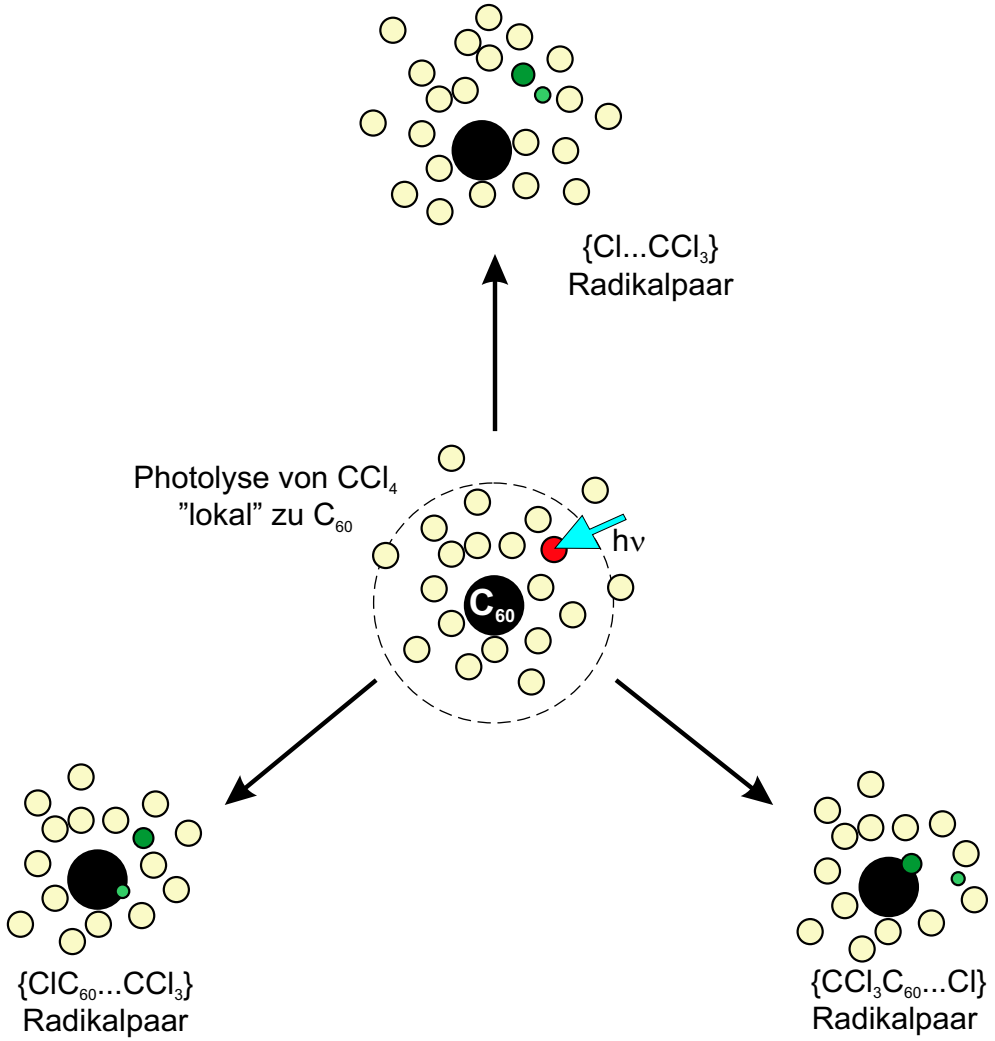

Abbildung 6.22: Schematische Darstellung einer Photolyse in der „lokalen“ Umgebung gelöster C_{60} Moleküle und der sich daraus ergebenden Möglichkeit der Entstehung unterschiedlicher Radikalpaare. Der Begriff „lokal“ beschreibt einen sphärischen Bereich um C_{60}, in dem es innerhalb weniger *ns* zur Addition eines der primären photolytischen Spaltungsprodukte an C_{60} kommen kann. Unter diesen Bedingungen könnte ESP sowohl im primären Radikalpaar $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$, als auch in den „quasi“-primären $\{ClC^{\bullet}_{60}...^{\bullet}CCl_3\}$ bzw. $\{CCl_3C^{\bullet}_{60}...Cl^{\bullet}\}$ Radikalpaaren erzeugt werden.

im Paar ist und verschwindet bei Radikalen mit identischem g-Wert (vgl. Polarisationsaufbau bei Dimerisierung von $HC^{\bullet}_{60}$, Kap. 6.1.4). Experimentelle Daten für den g-Wert des mit der FT-EPR nicht beobachteten $^{\bullet}CCl_3$ Radikals liegen im Bereich $2.0080 \leq g \leq 2.0096$ [116, 132] und unterscheiden

sich somit erheblich vom g-Wert des $ClC_{60}^{\bullet}$ ($g = 2.0019(1)$). Unter diesen Bedingungen würden aus $\{ClC_{60}^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Paaren freigesetzte $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikale eine signifikante absorptive Netto-Komponente aufweisen, wodurch ein E/A*-Polarisationsmuster im EPR Spektrum resultieren sollte. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde allerdings in keinem Fall ein Netto-Polarisationseffekt, sondern immer ein symmetrisches E/A-Muster im Spektrum des $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikals nachgewiesen. Daraus ist zu schliessen, daß RPM in den Radikalpaaren $\{ClC_{60}^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ bzw. $\{CCl_3C_{60}^{\bullet}...Cl^{\bullet}\}$ keinen merklichen Beitrag zur beobachteten Anfangspolarisation der Fullerenaddukte liefern kann.

Der experimentelle Befund des symmetrischen E/A-Polarisationsmusters bei $ClC_{60}^{\bullet}$ ist auch für eine mögliche Übertragung von Polarisation beim Additionsschritt an C_{60} ein einschränkendes Kriterium. Da die Addition an C_{60} im Grundzustand im Vergleich zu $^3\{C_{60}\}$ wahrscheinlicher ist und keinen kernspinselektiven Prozeß beinhaltet, müssen die zur Erzeugung des symmetrischen E/A-Musters bei $ClC_{60}^{\bullet}$ erforderlichen Besetzungszahlen der Elektronen- bzw. Kernspin-Niveaus bereits in den $Cl^{\bullet}$ Radikalen vorhanden sein. Auf der gegebenen Zeitskala kommt als Quelle für eine derartige Polarisation der Chloratome nur das geminale $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Radikalpaar in Frage, das unmittelbar bei der photolytischen Spaltung von CCl_4 entsteht. Die Erzeugung von E/A-Polarisation in daraus freigesetzten Radikalen ist nur möglich, wenn dieses Triplett-Charakter besitzt (Kap. 3.2.2). Das hat zur Folge, daß ein zusätzlicher Polarisationsbeitrag auf Grund des Triplett-Mechanismus (TM, Kap. 3.2.1) nicht ausgeschlossen werden kann. Für den Aufbau von RPM Polarisation gilt auch hier, daß eine Differenz der g-Werte im $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Paar beim Radikal mit dem größeren g-Wert einen emissiven Nettobeitrag und beim Radikal mit dem kleineren g-Wert einen absorptiven Nettobeitrag liefert. Um die in den beiden Fullerenaddukten beobachtete unterschiedliche Polarisation ($ClC_{60}^{\bullet}$: symmetr. E/A ohne Nettopolarisation; $CCl_3C_{60}^{\bullet}$: absorptive Nettopolarisation) konsistent über Polarisationstransfer aus den Primärradikalen zu erklären, muß über die Summe der genannten Beiträge einerseits ein rein E/A-polarisiertes $Cl^{\bullet}$ Radikal resultieren, andererseits aber das $^{\bullet}CCl_3$ eine absorptive Nettopolarisation im Elektronenspin-System erhalten. Dies ist nur dann möglich, wenn man für $Cl^{\bullet}$ einen größeren g-Wert als für $^{\bullet}CCl_3$ annimmt. Da für das „freie“ atomare Chlor in Lösung nach bestem Wissen keine EPR-Daten vorliegen, kann auch die Größe der Hyperfein-Kopplungskonstante (*hfcc*) lediglich abgeschätzt werden. Im Vergleich zu dem für Chloratome in der Gasphase bestimmten Wert (1113 G) [135], sind die in fester Lösungsmittelmatrix gemessenen *hfcc* etwa um den Faktor 10 kleiner [136]. Im vorliegenden System wird daher auch von einer $hfcc > 100\ G$ beim $Cl^{\bullet}$ ausgegangen. Mit diesen Annahmen wurde die über

ST_0-RPM erzeugte Polarisation im $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Paar nach einem Ansatz von Pedersen und Freed [31] (Kap. 3.2.2, Gl. 3.30) berechnet. Die Ergebnis ist in Abb. 6.23 dargestellt. Für das $Cl^{\bullet}$ wurde ein g-Faktor $g = 2.0099$ und eine *hfcc* von 100 G angenommen; für $^{\bullet}CCl_3$ wurden experimentelle Werte ($g = 2.0091$, $a_0 = 6.25$ G [116]) eingesetzt. Die übrigen für die Simulation verwendeten Parameterwerte besitzen an dieser Stelle nur untergeordnete Bedeutung. Sie sind in Abb. 6.23 mit aufgeführt.

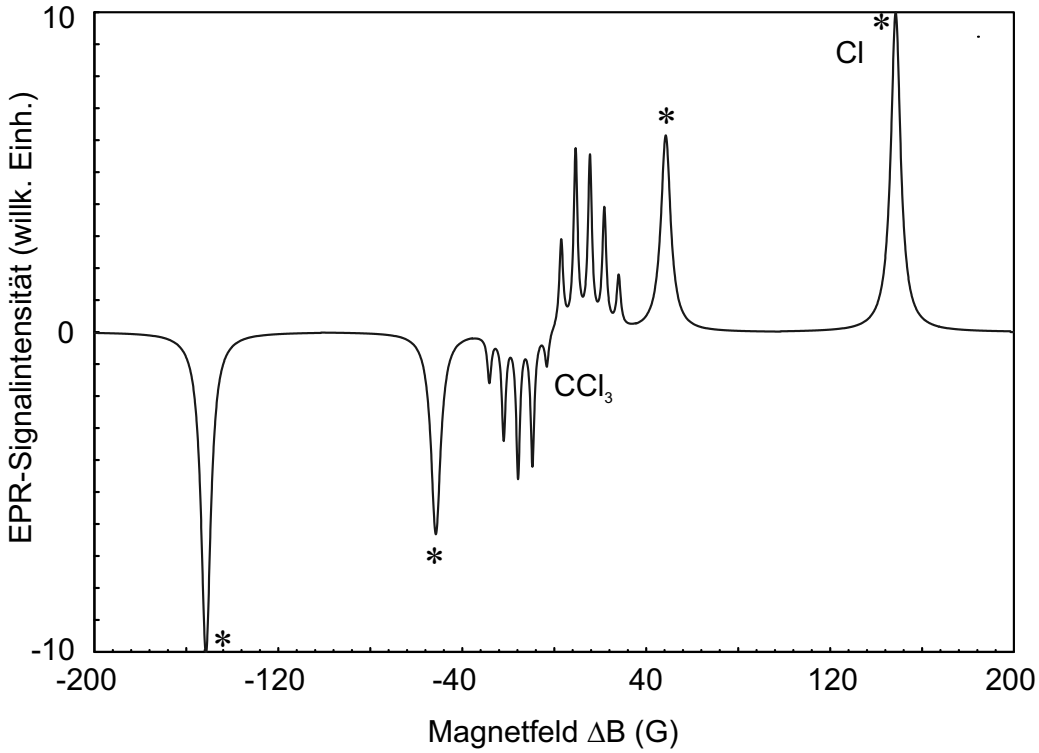

Abbildung 6.23: Simulation der in einem geminalen $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Radikalpaar über ST_0M erzeugten RPM-Polarisation nach einem Ansatz von Pedersen und Freed [31]. Für $Cl^{\bullet}$ wurde ein g-Wert $g = 2.0099$ sowie eine *hfcc* von 100 G angenommen; für $^{\bullet}CCl_3$ standen experimentelle Daten ($g = 2.0091$, $a_0 = 6.25$ G [116]) zur Verfügung. Aufgrund der großen *hfcc* führt der Unterschied der g-Werte nur zu einer vernachlässigbaren Unsymmetrie im Spektrum des $Cl^{\bullet}$ Radikals (durch * gekennzeichnet). Dagegen kommt es im Spektrum von $^{\bullet}CCl_3$ (Mitte) zu einem deutlich erkennbaren absorptiven Nettobeitrag, wodurch ein E/A^* Polarisationsmuster resultiert. Weitere verwendete Parameterwerte: Meßfrequenz: $\nu_0 = 9.9$ GHz; Temperatur: $T = 298$ K; Viskosität: $\eta(CCl_4) = 9.08 \cdot 10^{-4}$ $Pa \cdot s$; kleinster Abstand der Radikale im Paar: $d = 500$ pm.

Die Simulation zeigt, daß der durch den Unterschied der g-Werte hervor-

gerufene Netto-Polarisationbeitrag im Spektrum des $Cl^{\bullet}$ (in Abb. 6.23 durch * gekennzeichnet) aufgrund der großen *hfcc* nur eine vernachlässigbare Unsymmetrie hervorruft, während beim $^{\bullet}CCl_3$ (Mitte) deutlich ein absorptiver Nettobeitrag erkennbar ist (E/A*). Ein eventuell vorhandener absorptiver Beitrag zur Polarisation durch den Triplett-Mechanismus (in der Simulation nicht berücksichtigt) würde diesen Effekt noch verstärken. Zudem könnte er die bei einer größeren Differenz der g-Werte zunehmende Unsymmetrie im Spektrum von $Cl^{\bullet}$ wieder reduzieren.

Die vorangegangenen Ausführungen haben gezeigt, daß die für einen Transfer auf die Fullerenaddukte geforderte ESP in den Primärradikalen prinzipiell über das geminale $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Paar erzeugt werden kann. Voraussetzung für einen effektiven Polarisationstransfer ist, daß die ESP in den Primärradikalen nicht bereits durch schnelle Relaxationsprozesse abgebaut wurde. Besonders für das atomare Chlor, das aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in der Gasphase einen g-Wert von $g = 0.66566$ besitzt [135], sollte durch das partielle *Quenching* des Bahndrehimpulses in Lösung ein sehr effektiver Relaxationsprozeß gegeben sein [17,130]. Beim $^{\bullet}CCl_3$ Radikal konnte durch *Hirota et al.* über zeitaufgelöste EPR-Experimente gezeigt werden, daß sich bereits 500 ns nach seiner Erzeugung der Boltzmann-Gleichgewichtswert eingestellt hat [132]. Zu beachten ist weiterhin, daß Spin-Bahn-Kopplung durch Singulett-Triplett Umwandlungen im Kontakt-Radikalpaar $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ auch die Effizienz der Polarisationserzeugung herabsetzen kann (Kap. 3.2.2). Andererseits wurden auch für den Fall sehr starker Spin-Bahn-Kopplung zwei dem TM und dem RPM entsprechende Mechanismen zur Erzeugung von Spinpolarisation im geminalen Paar vorgeschlagen [137]. Das zu Beginn dieses Abschnitts eingeführte Modell der „lokalen“ Photolyse (s. Abb. 6.22) wird durch diese Überlegungen gestützt, da davon auszugehen ist, daß die Primärradikale ihre ESP auf der Zeitskala diffusionskontrollierter Begegnungen mit C_{60} bereits weitestgehend abgebaut haben.

Bei der Betrachtung des Transfers der E/A-Polarisation im Additionsschritt von $Cl^{\bullet}$ an C_{60} ist zu unterscheiden, ob die Reaktion mit C_{60} im Grundzustand oder dem photoangeregten $^3\{C_{60}\}$ stattfindet. Der erste Fall ist aufgrund der Konzentrationsverhältnisse um eine Größenordnung wahrscheinlicher. Im Transferschritt muß vor allem die bei einer M_I-abhängigen Polarisation vorhandene Ordnung im Kernspin-System des Chlors erhalten bleiben. Relaxation innerhalb des Kernspinsystems wird vermieden, wenn der Additionsschritt an C_{60} möglichst ungehindert erfolgt, d. h. wenn durch die Verlagerung des ungepaarten Elektronenspins auf den Fullerenkäfig eine unmittelbare starke Veränderung der Felder eintritt, in denen sich der Kernspin bewegt. Im Anschluß beginnt dieser dann um die neue Vorzugsrichtung zu präzedieren, ohne daß ein Übergang stattgefunden hat. Aufgrund der hohen

Reaktivität des atomaren Chlors in Lösung, die durch in CCl_4 bestimmte Reaktionsraten bis $1.2 \cdot 10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$ [131, 133, 134] bestätigt wird, kann davon ausgegangen werden, daß in der Reaktion mit C_{60} im Grundzustand bereits ein erstes Zusammentreffen zur Addition führt, wodurch die vorher genannte Bedingung erfüllt wird. Im Gegensatz dazu verläuft der Additionsschritt der $Cl^\bullet$ Radikale an C_{60} im Triplettzustand spinkontrolliert über Radikal-Triplett-Paare $^{2,4}\{C_{60}...Cl^\bullet\}$, von denen nur die im Dublettzustand reagieren können, während sich die Paare im Quartettzustand wieder trennen. Ein Mechanismus für den Transfer M_I-abhängiger Polarisation auf die Addukte über Radikal-Triplett-Paare wurde schon bei der Entstehung der Anfangspolarisation im $HC_{60}^\bullet$-System vorgestellt (Kap. 6.1.4) und könnte auch im vorliegenden System wirksam sein. Auf der Grundlage der Experimente ist es jedoch nicht möglich, die Polarisationsbeiträge der Reaktionskanäle über den Triplett- oder den Grundzustand von C_{60} zu unterscheiden. Durch zusätzliche Anregung bei $\lambda = 532\ nm$ wurde zwar eine deutliche Erhöhung der beobachteten Signalintensitäten festgestellt. Dies muß jedoch nicht notwendigerweise auf die erhöhte Triplett-Konzentration zurückzuführen sein, sondern kann auch aufgrund einer höheren Effizienz der Photolyse von CCl_4 über Zwei-Photonenprozesse [138] lediglich durch eine höhere Konzentration an Primärradikalen begründet sein.

6.2.4 Zusammenfassung: Photosolvolyse von C_{60} in Tetrachlormethan

Im Photosystem C_{60}/CCl_4 entstehen durch Reaktion der aus der photolytischen Spaltung von CCl_4 hervorgehenden Primärradikale $Cl^\bullet$ und $^\bullet CCl_3$ mit C_{60} die radikalischen Fullerenaddukte $ClC_{60}^\bullet$ und $CCl_3C_{60}^\bullet$, die beide mit Hilfe der FT-EPR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten.

Das $ClC_{60}^\bullet$ Radikal wurde erstmals in diesem System nachgewiesen. Es besitzt wie das in Kap. 6.1 beschriebene $HC_{60}^\bullet$ ein ausgeprägtes E/A-Polarisationsmuster, das bereits an der Grenze der erreichbaren Zeitauflösung im ns-Bereich vorhanden ist. Es relaxiert auf einer Zeitskala von 50 μs in das Boltzmann-Gleichgewicht. Beim ebenfalls bereits nach wenigen Nanosekunden detektierten $CCl_3C_{60}^\bullet$ Radikal ist keine Cl-Hyperfeinstruktur auflösbar. Es zeigt ein zunächst absorptives Signal, das innerhalb weniger Mikrosekunden zu Emission wechselt und erst danach zum Boltzmann-Wert relaxiert. Das ungewöhnliche Polarisationsverhalten beider Addukte kann für Verzögerungszeiten $> 1\ \mu s$ auf die Wirkung eines Radikal-Triplett-Paar-Mechanismus (RTPM) mit dem photoangeregten $^3\{C_{60}\}$ zurückgeführt werden. Im Gegensatz zum Verhalten des $HC_{60}^\bullet$, das auch nach dem Abklingen

des $^3\{C_{60}\}$ Signals noch Polarisation durch F-Paar RPM aufbaut, gibt es im vorliegenden System allerdings keinen Hinweis auf eine Dimerisierung oder Disproportionierung der Fullerenaddukte.

Das auf der *ns*-Zeitskala beobachtete Auftreten der E/A-Spinpolarisation beim $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikal ist auf der Grundlage eines diffusionskontrollierten R(T)PM nicht möglich. Aus diesem Grund wurde das Modell einer „lokalen“ Photolyse von CCl_4 in der unmittelbaren Umgebung gelöster C_{60} Moleküle entwickelt, bei dem im primären $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Radikalpaar erzeugte Polarisation im Additionsschritt auf die Fullerenaddukte übertragen wird, bevor sie durch schnelle Spinrelaxation abgebaut werden kann. Aus dem Modell ergibt sich zudem eine Vorhersage zum bisher mit der EPR nicht gemessenen g-Wert des atomaren Chlors in Lösung. Es muß angenommen werden, daß dieser größer als der g-Wert des $^{\bullet}CCl_3$ Radikals ist.

Eine mögliche direkte Beteiligung des Triplettzustands $^3\{C_{60}\}$ am Additionschritt konnte für das vorliegende System auch unter Verwendung der „Zweifarben“-Laseranregung nicht abschließend geklärt werden, da auch ein Polarisationstransfer bei der Reaktion mit C_{60} im Grundzustand stattfinden kann. Aufgrund der hohen Reaktivität der Chloratome ist diese Reaktion zudem wahrscheinlicher.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden kinetische und mechanistische Fragestellungen zu photochemischen Radikalreaktionen in Lösung mit Hilfe der zeitaufgelösten Fourier-Transformations-Elektronen-Paramagnetischen Resonanzspektroskopie (FT-EPR) untersucht. Die FT-EPR lieferte hier neben den allgemeinen Vorteilen der EPR wie dem selektiven Nachweis paramagnetischer Substanzen und eindeutig zuzuordnender Radikalspektren die Möglichkeit der zeitaufgelösten Detektion in einem Zeitbereich von wenigen Nanosekunden bis Sekunden, ohne daß durch den Zeitbereich die spektrale Auflösung beeinflußt wird.

Die Dissertation umfaßt zwei Themenschwerpunkte: Die Untersuchung der photochemischen Wasserstoffabstraktion vom sterisch gehinderten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyphenol (DTBPH) durch 9,10-Anthrachinon (AQ) sowie die Charakterisierung und zeitliche Verfolgung radikalischer Intermediate in photoiniziierten Additionsreaktionen an Buckminsterfulleren C_{60}. An dieser Stelle werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammenfassend dargestellt.

Das Photosystem AQ/DTBPH in 2-Propanol stellt ein eindrucksvolles Beispiel dar, wie mit Hilfe der FT-EPR verschiedene parallele Reaktionskanäle zeitlich verfolgt werden können. Die Wasserstoffabstraktion von der Hydroxylgruppe des Phenols durch den angeregten Triplettzustand des Chinons ließ sich eindeutig als zweistufiger Prozess identifizieren, bei dem durch Übertragung eines Elektrons zunächst ein korreliertes Radikalionen-Paar entsteht. Dieses kann durch Transfer eines Protons zu den Neutralradikalen weiterreagieren. Es existiert jedoch auch eine endliche Wahrscheinlichkeit für eine Trennung in die freien Radikalionen, noch bevor der Proton-Transferschritt stattgefunden hat. Durch Modellierung des Polarisations-Zeitverlaufs der gebildeten Anthrasemichinon-Anion Radikale ($AQ^{-\bullet}$) sowie 9-Hydroxyanthroxyl-Radikale ($AQH^{\bullet}$) wurde die relative Wahrscheinlichkeit für eine

Freisetzung der Radikalionen zu 6.5% bestimmt. Ohne Zugabe von DTBPH wurde auch die in einem Schritt unter Bildung des 2-Hydroxy-2-propyl-Radikals verlaufende Wasserstoffabstraktion durch AQ vom Lösungsmittel 2-Propanol nachgewiesen. Diese um zwei Größenordnungen langsamere Reaktion konnte jedoch bei [DTBPH]=0.1 M vernachlässigt werden.

In der Reaktion von AQ mit dem selektiv an der Hydroxyl-Gruppe deuterierten 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-O-d (DTBPD) erhöhte sich die relative Wahrscheinlichkeit für eine Trennung der Radikalionen auf 13%. Daraus konnte direkt ein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) von 2 für den Massentransferschritt im Radikalionen-Paar abgeleitet werden, der auf der Grundlage der Theorie des Übergangszustands auf das Vorliegen eines linearen unsymmetrischen oder gewinkelten Übergangszustands beim Transfer des Protons hinweist.

Im Reaktionssystem C_{60}/Benzophenon/2-Propanol wurde die über mehrere Zwischenstufen ablaufende Wasserstoffaddition an C_{60} aufgeklärt. Es konnte gezeigt werden, daß die Erzeugung der stark spinpolarisierten $HC_{60}^{\bullet}$ Radikale über eine diffusionskontrollierte bimolekulare Reaktion zwischen dem photoangeregten, metastabilen Triplettzustand des Fullerens ($^3\{C_{60}\}$) und dem kurzlebigen Diphenylhydroxymethyl-Radikal erfolgt. Dieses entsteht in einer vorgelagerten Reaktion über ebenfalls photoinitiierte Wasserstoffabstraktion durch Benzophenon von 2-Propanol. Die Beteiligung von $^3\{C_{60}\}$ konnte eindeutig mit Hilfe einer „Zweifarben-Anregung“ belegt werden, bei der zusätzlich zur Anregung des Reaktionssystems bei 266 nm selektiv das C_{60} bei 532 nm angeregt wurde.

Auf der Mikrosekunden-Zeitskala konnte als Ursache für das in den EPR-Spektren von $HC_{60}^{\bullet}$ beobachtete charakteristische Polarisationsmuster mit der Tieffeldlinie in Emission und der Hochfeldlinie in Absorption (E/A) eine spinkontrollierte Reaktion zwischen den $HC_{60}^{\bullet}$ Radikalen (Dimerisierung bzw. Disproportionierung) identifiziert werden. Die Entstehung des E/A-Polarisationsmusters im Nanosekunden-Bereich ließ sich nicht auf der Grundlage der gängigen CIDEP-Mechanismen erklären. Hier wurde ein detaillierter Mechanismus vorgeschlagen, durch den unter Beteiligung des C_{60}-Triplettzustands am H-Transferschritt die E/A-Polarisation des Diphenylhydroxymethyl-Radikals auf $HC_{60}^{\bullet}$ übertragen werden kann.

Durch Analyse der experimentell zugänglichen isotropen ^{13}C-Hyperfein-Kopplungskonstanten konnten Informationen zur Spindichteverteilung beim $HC_{60}^{\bullet}$ Radikal gewonnen werden, die mit Hilfe quantenchemischer DFT-Rechnungen überprüft wurden. Unter den insgesamt im FT-EPR Spektrum aufgelösten Kopplungen von 50 Kohlenstoffpositionen konnten eindeutig auch die der Additionsstelle gegenüberliegenden Positionen im C_{60}-Käfig identifiziert werden. Die Spindichte des ungepaarten Elektrons ist somit nahezu

über den gesamten Bereich des sphärischen π-Systems verteilt. Im Vergleich mit dem Addukt des als leichtes Isotop des Wasserstoffs anzusehenden Myonium ($MuC_{60}^{\bullet}$) sowie alkylsubstituierten Fullerenyl-Radikalen ergeben sich besonders in der unmittelbaren Umgebung der Additionsstelle beim $HC_{60}^{\bullet}$ signifikante Abweichungen der Spindichteverteilung.

In der Photo-Solvolyse von C_{60} in Tetrachlormethan konnten die durch Reaktion der primären Photolyseprodukte $Cl^{\bullet}$ bzw. $^{\bullet}CCl_3$ mit C_{60} erzeugten Radikale $CCl_3C_{60}^{\bullet}$ und $ClC_{60}^{\bullet}$ anhand von g-Faktor bzw. Chlor-Hyperfein-Wechselwirkung identifiziert und erstmals zeitaufgelöst nachgewiesen werden. Beide Fullerenyl-Radikale zeigten ein ungewöhnliches Polarisationsverhalten, das für den Zeitbereich $> 1\ \mu s$ durch einen Radikal-Triplett-Paar-Mechanismus (RTPM) mit dem photoangeregten $^3\{C_{60}\}$ erklärt werden kann. Im Unterschied zum $HC_{60}^{\bullet}$ gab es in diesem System allerdings keinen Hinweis auf eine Dimerisierung oder Disproportionierung der Fullerenyl-Radikale.

Analog zum $HC_{60}^{\bullet}$-System wiesen auch die $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikale bereits auf der ns-Zeitskala eine E/A-Spinpolarisation auf, die in diesem Zeitbereich nicht über RTPM bzw. Radikal-Paar-Mechanismus (RPM) erworben werden kann. Hier ist davon auszugehen, daß im primären $\{Cl^{\bullet}...^{\bullet}CCl_3\}$ Radikalpaar erzeugte Polarisation im Additionsschritt auf die $ClC_{60}^{\bullet}$ Radikale übertragen wird, bevor sie durch schnelle Spinrelaxation abgebaut werden kann. Da ein Polarisationstransfer in beiden Fällen bei einer Reaktion mit C_{60} im Grundzustand bzw. mit $^3\{C_{60}\}$ möglich ist, konnte eine direkte Beteiligung des Triplettzustands am Additionschritt auch unter Verwendung der „Zweifarben“-Laseranregung nicht abschließend geklärt werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen, wie durch Analyse der chemisch induzierten dynamischen Elektronenspinpolarisation (CIDEP) in den FT-EPR Spektren der Radikale zusätzliche physikalische und chemische Informationen zu den untersuchten Reaktionssystemen gewonnen werden können. In diesem Zusammenhang ist der durch selektive Anregung zugängliche Triplettzustand von C_{60} hervorragend geeignet, um über Wechselwirkung mit anderen (stabilen oder transienten) Radikalen die zugrundeliegenden Polarisationsmechanismen zu untersuchen. Mit der Durchführung zeitaufgelöster Messungen besteht dabei prinzipiell die Möglichkeit, primäre und sekundäre Polarisationsschritte zu trennen. Bisher ist es jedoch im Gegensatz zu „einfachen“ Systemen mit lediglich Dublett-Radikalen nicht möglich, die Polarisationsmuster quantitativ zu modellieren, wenn mehrere Reaktionspartner vorhanden sind.

Anhang A

Häufig verwendete Akronyme und Symbole

ADMR	Absorptions-Detektierte-Magnetische-Resonanz
AQ	9,10-Anthrachinon
$^3AQ^*$	photoangeregter Triplettzustand des 9,10-Anthrachinon
$AQ^{-\bullet}$	Anthrasemichinon-Anion-Radikal
$AQH^\bullet$	9-Hydroxy-anthroxyl-Radikal
$AQD^\bullet$	9-Hydroxy-anthroxyl-O-d-Radikal
BP	Benzophenon
$BPH^\bullet$	Diphenylhydroxymethy-Radikal
$^3\{C_{60}\}$	photoangeregter Triplettzustand des C_{60}
CIDEP	Chemisch Induzierte Dynamische Elektronenspinpolarisation
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DTBPH	2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol

DTBPD	2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-O-d
DTBP$^{\bullet}$	2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxyl-Radikal
EPR	Elektronen Paramagnetische Resonanz
ESP	Elektronenspinpolarisation
FID	Freier Induktionszerfall
FT-EPR	Fourier-Transformations-Elektronen Paramagnetische Resonanz
hfc	Hyperfein-Komponente
hfcc	Hyperfein-Kopplungskonstante
HFI	Hyperfein-Wechselwirkung
IC	Interne Konversion
ISC	Interkombinationsübergang
KIE	Kinetischer Isotopeneffekt
LAC	*Level Anti Crossing*
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ODMR	Optisch-Detektierte-Magnetische-Resonanz
PCET	Proton-gekoppelter Elektronentransfer
RPM	Radikalpaar-Mechanismus
RTPM	Radikal-Triplett-Paar-Mechanismus
ST_0M	Singulett- T_0 Zustandsmischung
TM	Triplett-Mechanismus
ZFS	Nullfeldaufspaltung

Anhang B

Beitrag der *HFI*-Anisotropie zur Spin-Spin-Relaxation von $HC_{60}^{\bullet}$

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate eines Dublett-Radikals durch Kopplung des Elektronenspins mit einem Kernspin **I** ist gegeben durch:

$$T_2^{-1} = J(0)\left\{I(I+1) + \frac{5}{3}m_I^2\right\} + J(\omega_0)\left\{\frac{7}{3}I(I+1) - \frac{1}{3}m_I^2\right\} \tag{B.1}$$

mit der in Kap. 3.1.4 eingeführten spektralen Dichte $J(\omega)$, die sich bei Dublett-Radikalen in Abhängigkeit des *HFI*-Tensors zu

$$J(\omega) = \frac{1}{20}Sp(\mathbf{A}:\mathbf{A})\frac{\tau_r}{1+\omega^2\tau_r^2} \tag{B.2}$$

ergibt. Hierbei steht $Sp(\mathbf{A}:\mathbf{A})$ für die Spur des inneren Produkts des *HFI*-Tensors mit sich selbst, die im Fall eines axialsymmetrischen *HFI*-Tensors mit den Hauptachsenwerten $A_\parallel$ und $A_\perp$

$$Sp(\mathbf{A}:\mathbf{A}) = \frac{3}{2}A_\parallel^2 \tag{B.3}$$

entspricht. Für die Kopplung mit einem Proton (I=$\frac{1}{2}$) ergibt sich durch Vergleich mit Gl. B.1:

$$T_2^{-1} = \frac{1}{40}A_\parallel^2 \cdot \tau_r \cdot \left(\frac{7}{2} + \frac{5}{1+\omega_0^2\tau_r^2}\right). \tag{B.4}$$

Unter der Annahme, daß sich die Rotationskorrelationszeit des $HC_{60}^{\bullet}$ nur unwesentlich von dem für den Triplettzustand des C_{60} bestimmten Wert

unterscheidet ($\tau_r = 5\ ps$ bei $298\ K$) [50], erhält man nach Einsetzen von $A_{\parallel} = 4.6\ MHz \equiv 29\ Mrad \cdot s^{-1}$ für $HC_{60}^{\bullet}$ [103] bei einer Meßfrequenz $\omega_0 = 9.5\ GHz \equiv 60\ Grad \cdot s^{-1}$ für die Spin-Gitter-Relaxationsrate einen Wert $T_{2(10ps)}^{-1} \approx 760\ s^{-1}$, der verglichen mit dem experimentellen Wert aus der vorliegenden Arbeit $T_{2(exp)}^{-1} \approx 7.1 \cdot 10^4 s^{-1}$ etwa um den Faktor 100 zu klein ist.

Literaturverzeichnis

[1] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12701-12724.

[2] G. A. Voth, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13034-13049.

[3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162-163.

[4] J. R. Morton, F. Negri, K. F. Preston, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, 33, 20-27.

[5] B. L. Tumanskii, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 2267-2278.

[6] J. R. Morton, F. Negri, K. F. Preston, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 63-69.

[7] C. A. Steren, H. van Willigen, K. P. Dinse, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7464-7469.

[8] G. von Bünau, T. Wolff, *Photochemie*, VCH, **1987**.

[9] N. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**.

[10] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH **1995**.

[11] S. Nagakura, H. Hayashi, T. Azumi, Ed., *Dynamic Spin Chemistry*, Kondansha LTD. and John Wiley& Sons, INC. **1998**.

[12] A. J. Hoff, *Quart. Rev. Biophys.* **1981**, 14, 599-665.

[13] L. Keavan, M. K. Bowman, *Modern Pulsed and Continuous Wave Electron Spin Resonanace*, Wiley **1990**.

[14] H. van Willigen, P. R. Levstein, M. H. Ebersole, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 173-197.

[15] U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 51-147.

[16] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, **1992**.

[17] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, INC. **1994**.

[18] N. M. Atherton, *Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Ltd. **1993**.

[19] A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, J. Weatherhill, INC. **1967**.

[20] P. W. Atkins, G. T. Evans, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 25, 108-110.

[21] M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring, K.-P. Dinse, J. Fink, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 200, 440-444.

[22] A. Angerhofer, J. U. von Schütz, D. Widmann, W. H. Müller, H. U. ter Meer, H. Sixl, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 403-408.

[23] R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2147-2195.

[24] L. T. Muus, P. W. Atkins, K. A. McLauchlan, J. B. Pedersen, *Chemically Induced Magnetic Polarisation*, Reidel Dordrecht **1977**.

[25] P. J. Hore, K. A. McLauchlan, *Mol. Phys.* **1981**, 42, 1009-1026.

[26] P. W. Atkins, K. A. McLauchlan, A. R. Lepley, G. L. Closs, *Chemically Induced Magnetic Polarisation*, Wiley-Interscience, New York **1973**.

[27] P. W. Atkins, G. T. Evans, *Adv. Chem. Phys.* **1976**, 35, 1-29.

[28] R. Kaptain, L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **1969** 4, 195-197.

[29] F. J. Adrian, *J. Phys. Chem.* **1971**, 54, 3918-3923.

[30] C. D Buckley, K. A. McLauchlan, *Mol. Phys.* **1985**, 54, 1-22.

[31] J. B. Pedersen, J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 1706-1711.

[32] C. Blättler, F. Jent, H. Paul, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166 (4), 375-380.

[33] C. Blättler, H. Paul, *Res. Chem. Intermed.* **1991**, 16 (3), 201-211.

[34] A. Kawai, K. Obi, *Res. Chem. Intermed.* **1993**, 19 (9), 865-894.

[35] Y. Kobori, K. Takeda, K. Tsuji, A. Kawai, K. Obi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5160-5170.

[36] G.-H. Goudsmit, H. Paul, A. I. Shushin, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13243-13249.

[37] A. Kawai, T. Okutsu, K. Obi, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9130-9134.

[38] G.-H. Goudsmit, H. Paul, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 73-78.

[39] S. Michaeli, V. Meiklyar, M. Schulz, K. Möbius, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7444-7447.

[40] a) H. Paul, *Chem. Phys.* **1979**, 40, 265; b) H. Paul, *Chem. Phys.* **1979**, 43, 294.

[41] P. R. Levstein, H. van Willigen, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 900-908.

[42] A. Katsuki, K. Akiyama, Y. Ikegami, S. Tero-kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12065-12066.

[43] J. Fujisawa, K. Ishii, Y. Ohba, M. Iwaizumi, S. Yamauchi, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17082-17084.

[44] K. Ohara, N. Hirota, C. A. Steren, H. van Willigen, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3070-3074.

[45] a) H. Barkhuijsen, R. de Beer, W. M. J. Bovée, D. van Ormondt, *J. Magn. Res.* **1985**, 61, 465-481; b) H. Barkhuijsen, *J. Magn. Res.* **1987**, 73, 553-557.

[46] J. Säuberlich, *Dissertation*, Universität Leipzig **1996**.

[47] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford **1987**.

[48] M. Plüschau, *Dissertation*, Universität Dortmund **1992**.

[49] T. Prisner, *Dissertation*, Universität Dortmund **1988**.

[50] M. Rübsam, *Dissertation*, Universität Dortmund **1996**.

[51] M. Plüschau, A. Zahl, K. P. Dinse, H. van Willigen, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3153-3158.

[52] M. Plüschau, G. Kroll, K.-P. Dinse, D. Beckert, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8820-8827.

[53] O. Dobbert, T. Prisner, K.-P. Dinse, *J. Magn. Reson.* **1986**, 70, 173-175.

[54] G. Kroll, *Dissertation*, Universität Dortmund **1991**.

[55] D. I. Hoult, R. E. Richards, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1975**, 344, 311-340.

[56] R. J. Sension, C. M. Phillips, A. Z. Szarka, W. J. Romanov, A. R. McGhie, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith III, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 0675-6078.

[57] P. Schweitzer, *Dissertation*, Techn. Universität Darmstadt **1997**.

[58] S. G. Cohen, S. Parola, G. H. Parsen, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 141-161.

[59] S. Arimitsu, H. Masuhara, N. Mataga, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 1255-1259.

[60] K. S. Peters, S. C. Freilich, C. G. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5701-5702.

[61] J. D. Simons, K. S. Peters, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 4855-4857.

[62] K. Hamanoue, T. Nakayama, Y. Yamamoto, K. Sawada, Y. Yuhara, H. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 1121-1129.

[63] A. J. Elliot, J. K. S. Wan, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 3822.

[64] M. A. Fox, M. Chanon, Eds., *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam **1988**.

[65] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 401-449.

[66] J. Mattay, Ed., Photoinduced Electron Transfer III; *Topics in Current Chemistry* 159, Springer Verlag, Berlin **1991**.

[67] D. Beckert, M. Plüschau, K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3193-3196.

[68] J. Dreyer, K. S. Peters, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19412-19416.

[69] R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15428-15443.

[70] D. E. Damschen, C. D. Merrit, D. L. Perry, G. W. Scott, L. D. Talley, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 2268-2272.

[71] A. I. Grant, K. A. McLauchlan, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 120-125.

[72] D. Beckert, G. Schneider, *Chem. Phys.* **1987**, 116, 421-428.

[73] *Maple, Reference Manual*; Symbolic Computation Group, Department of Computer Science, University of Waterloo: Waterloo, Ontario, Canada **1989**.

[74] D. Beckert, *Dissertation B*, Akademie der Wissenschaften, Leipzig **1986**.

[75] M. Plato, W. Lubitz, K. Möbius, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1202-1219.

[76] J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 675-678.

[77] A. V. Willi, *Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1983**.

[78] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 345.

[79] E. Wigner, *Z. physik. Chem. B* **1932**, 19, 203-216.

[80] E. Cremer, M. Polanyi, *Z. physik. Chem. B* **1932**, 19, 443-450.

[81] R. C. Melander, W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, John Wiley & Sons, INC. **1980**.

[82] F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 265-273.

[83] H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 401-408.

[84] X. Duan, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5849-5856.

[85] a) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 891-899; b) R. A. Marcus *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7224-7225.

[86] E. D. German, A. M. Kuznetsov, R. R. Dogonadze, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, 76, 1128-1146.

[87] a) M. Morillo, R. I. Cukier, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 857-863; b) M. Morillo, R. I. Cukier, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 4833-4838.

[88] a) D. Borgis, S. Lee, J. T. Hynes, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 19-26; b) D. Borgis, J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **1993**, 170, 315-346; c) D. Borgis, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1118-1128.

[89] L. E. Manring, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6452-6458.

[90] M. M. Kreevoy, A. T. Kotchevar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3579-3583.

[91] A. T. Kotchevar, M. M. Kreevoy, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10345-10350.

[92] J. P. Hare, H. W. Kroto, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 106-112.

[93] A. Webster, *Astron. Astrophys.* **1992**, 257, 750-756.

[94] J. A. Howard, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 203, 540-544.

[95] J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, L. B. Knight Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 481-485.

[96] R. Klemt, E. Roduner, H. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 524-530.

[97] S. K. Estreicher, C. D. Latham, M. I. Heggie, R. Jones, S. Öberg, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 311-316.

[98] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 92, 337-346.

[99] D. Rehm, A. Weller, *Israel J. Chem.* **1970**, 8, 259-271.

[100] Y. Zeng, L. Biczók, H. Linschitz, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5237-5239.

[101] D. J. v.d. Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 231, 111-118.

[102] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, Y. Rubin, F. N. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 11-12.

[103] J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3576-3578.

[104] R. F. Curl, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 779-784; *Mol. Phys.* **1965**, 9, 585-597.

[105] P. W. Atkins, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 169-174.

[106] a) A. Staško, V. Brezová, P. Rapta, K.-P. Dinse, *Fullerene Science and Technology* **1997**, 5, 593-605. b) A. Staško, V. Brezová, S. Biskupič, K.-P. Dinse, R. Groß, M. Huber, *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*; Eds.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff; Pennington, New York **1995**; c) A. Staško, V. Brezová, P. Rapta, S. Biskupič, K.-P. Dinse, R. Groß, M. Huber, M. Baumgarten, L. Ghergel, *Electrochem. Soc. Proc.* **1996**, 10, 209-222. d) A. Staško, V. Brezová, P. Rapta, S. Biskupič, R. Groß, K.-P. Dinse, *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, 42, 197-202. e) A. Staško, V. Brezová, S. Biskupič, K.-P. Dinse, R. Groß,

M. Baumgarten, A. Gügel, P. Belik, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 423, 131-139.

[107] D. Martino, H. van Willigen, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10701-10707.

[108] J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, E. Wasserman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1992**, 2, 1425-1429.

[109] J. R. Morton, K. F. Preston, F. Negri, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 221, 59-64.

[110] J. R. Morton, F. Negri, K. F. Preston, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 776-782.

[111] N. Matsusawa, D. A. Dixon, P. J. Krusic, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8317-8325.

[112] T. A. Claxton, S. F. Cox, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 207, 31-40.

[113] T. A. Claxton, S. F. Cox, *Hyperfine Interact.* **1994**, 86, 779-788.

[114] P. W. Percival, S. Wlodek, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 317-320.

[115] P. W. Percival, *persönl. Mitteilung.*

[116] A. Hudson, H. A. Hussain, *Mol. Phys.* **1969**, 16, 199-200.

[117] P. W. Percival, B. Addison-Jones, J.-C. Brodovitch, J. Feng P. J Horoyski, M. L. W Thewalt, T. R. Anthony, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 90-94.

[118] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrezewski, J. V. Oritz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomberts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. González, J. A. Pople, *Gaussian, INC.*, Pittsburgh, PA. **1998**.

[119] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 80-88.

[120] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.

[121] A. Gruß, *Dissertation*, Techn. Universität Darmstadt **1999**.

[122] J. R. Morton, F. Negri, K. F. Preston, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, 11, 325-333.

[123] J. Schulte, M. C. Böhm, K. P. Dinse, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 48-54.

[124] J. Schulte, M. C. Böhm, K. P. Dinse, *Theochem.* **1998**, 427, 279-292.

[125] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133-1138.

[126] P. C. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864-871.

[127] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.

[128] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.

[129] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627.

[130] W. W. Weltner, Jr., *Magnetic Atoms and Molecules*, Dover Publications, Inc., New York **1989**.

[131] T. Sumiyoshi, K. Miura, H. Hagiwara, M. Katayama, *Chem. Lett.* **1987**, 1429-1430.

[132] S. Yamauchi, N. Hirota, S. Takahara, H. Misawa, K. Sawabe, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4402-4407.

[133] N. J. Bunce, K. U. Ingold, J. P. Landers, J. Lusztyk, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5464-5472.

[134] J. E. Chatauneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 442-444.

[135] K. A. Usla, R. F. Code, J. S. M. Harvey, *Can. J. Phys.* **1974**, 52, 2135-2142.

[136] Landolt Börnstein Neue Serie, *Magnetic Properties of Free Radicals* II/9a, Springer, Berlin **1984**.

[137] U. E. Steiner, H.-J. Wolff, *Photochemistry and Photophysics* (Ed: J. F. Rabek), Vol. 4, CRC Press, Boca Raton Florida **1991**.

[138] H. Miyasaka, H. Masuhara, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 118, 459-463.

Ralf Groß

05.05.2002
Reinheimer Str. 19
D-64853 Otzberg

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Ralf Groß

05.05.2002
Reinheimer Str. 19
D-64853 Otzberg

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Ralf Groß
geboren am 22. Februar 1968
in Kirch-Brombach im Odenwald
Familienstand: ledig

Bildungsweg

Schule	1974 - 1980	Grundschule Otzberg
	1980 - 1987	Max-Planck Gymnasium Groß-Umstadt
	Mai 1987	Abitur
	1987 - 1988	Grundwehrdienst in Wolfhagen
Studium	1988 - 1990	Grundstudium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt (THD)
	Dez. 1990	Vordiplom
	1991 - 1994	Hauptstudium der Chemie an der THD Hauptvertiefung im FB Elektrochemie (AK Prof. Dr. Weil) Nebenvertiefung im FB Makromolekulare Chemie (AK Prof. Dr. Braun)
	Aug. 1994	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie III der TUD unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse
Promotion	seit 1995	am Institut für Physikalische Chemie III der TUD unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse
	seit Apr. 1996	Kollegiat im Graduiertenkolleg *Kinetik und Mechanismen von Ionen-Reaktionen* des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt.
	seit 2000	Mitarbeiter bei der Fa. Coherent (Deutschland) GmbH