

Dieter Wöhrle
Michael W. Tausch
Wolf-Dieter Stohrer

Photochemie

Konzepte, Methoden, Experimente

Unter Mitarbeit von
Herbert Brandl

 **WILEY-VCH**

Weinheim · Berlin · New York · Chichester
Brisbane · Singapore · Toronto

Inhaltsverzeichnis

1	Definition, historischer Abriß und Bedeutung der Photochemie	1
2	Die konzeptionellen und theoretischen Grundlagen der Photochemie (W.-D. Stohrer)	5
2.1	Die Natur der elektromagnetischen Strahlung	5
2.2	Die photochemische Reaktion, eine Wanderung auf und zwischen Potentialflächen	7
2.2.1	Die Born-Oppenheimer-Approximation: Elektronen- und Schwingungszustände	8
2.2.1.1	Elektronenzustände	10
2.2.1.2	Schwingungszustände	11
2.2.1.3	Die Bedeutung der Born-Oppenheimer-Approximation	12
2.2.2	Die Energie„landschaft“	13
2.3	Orbitale, Konfigurationen und Zustände	16
2.3.1	Die Konfigurationswechselwirkung	23
2.3.1.1	VB-Methode versus MO-Modell	23
2.3.1.2	Die Konsequenzen der Konfigurationswechselwirkung	26
2.3.2	Der elektronisch angeregte Zustand - eine eigenständige Verbindung	35
2.4	Die Lichtabsorption und -emission	40
2.4.1	Definitionen und Phänomenologisches	40
2.4.2	Das Franck-Condon-Prinzip	42
2.4.3	Der elektrische Dipol stationärer und nichtstationärer Elektronenzustände	46
2.4.4	Auswahlregeln und Auswahlverbote	49
2.4.4.1	Das Übergangsmoment: Ein Produkt aus drei Faktoren	49
2.4.5	Das „Verbot“ beim Wechsel zwischen Potentialflächen	52
2.4.5.1	Der Orbitalfaktor oder Symmetriefaktor	53

2.4.5.2	Der Franck-Condon-Faktor	55
2.4.5.3	Der Spinfaktor	56
2.5	Der strahlungslose Wechsel zwischen Potentialflächen	59
2.5.1	Stark gekoppelte Potentialflächen	59
2.5.2	Schwach gekoppelte Potentialflächen	62
2.6	Die Desaktivierung eines durch Lichtabsorption gebildeten elektronisch angeregten Zustandes	63
2.6.1	Das Jablonski-Diagramm	63
2.6.2	Die Energieübertragung	68
2.6.3	Die Elektronenübertragung	71
2.6.4	Die Exciplexbildung	72
2.7	Der mögliche Ablauf photochemischer Reaktionen	76
3	Photoreaktionen organischer Verbindungen (M. Tausch)	83
3.1	Tabellarische Übersicht	83
3.2	Photolysen organischer Moleküle	87
3.2.1	Norrish-Typ-I-Reaktion	88
3.2.2	Norrish-Typ-II-Reaktion	89
3.2.3	Stickstoff-Abspaltung	90
3.2.4	Heterolysen in Säuren und Basen (Förster-Zyklus)	92
3.3	Photoadditionen	93
3.3.1	[2+2]-Cycloadditionen	93
3.3.2	[2+2+2]-Cycloadditionen	98
3.3.3	[4+2]-Cycloadditionen	98
3.3.4	Die Paterno-Büchi-Reaktion	99
3.4	Photoisomerisierungen	102
3.4.1	Di- π -Methanumlagerung	102
3.4.2	Photo-Fries-Umlagerung	104
3.4.3	Die Barton-Reaktion	105
3.4.4	Photoenolisierung	105
3.4.5	Sigmatrope Reaktionen	106
3.4.6	Elektrocyclische Reaktionen	107
3.5	Photoreduktionen, Photooxidationen	108
3.5.1	Photoreduktionen	108
3.5.2	Photooxidationen	110
3.6	Literatur zu Kapitel 3	111

4	Photochemie im sichtbaren Bereich, solare Photochemie und verwandte Prozesse (D. Wöhrle)	113
4.1	Der sichtbare Bereich im elektromagnetischen Spektrum und Farbe	114
4.1.1	Entstehen von Farbigkeit	114
4.1.2	Lichtabsorption durch Moleküle und Festkörper	116
4.1.2.1	Farbige organische Verbindungen	116
4.1.2.2	Lichtabsorption durch Metallkomplexe	119
4.1.2.3	Weitere Möglichkeiten für Farbigkeit	123
4.2	Künstliche Lichtquellen und solare Einstrahlung	124
4.2.1	Arbeiten mit künstlichen Lichtquellen	124
4.2.2	Solare Einstrahlung	124
4.3	Photosynthese	129
4.3.1	Bedeutung der Photosynthese und Gesamtreaktion	130
4.3.2	Die Reaktionen der Photosynthese im Überblick	131
4.3.3	Einige wesentliche Schritte im photosynthetischen Reaktionszentrum	134
4.4	Lösungsprozesse	138
4.4.1	Photooxidationen durch Sauerstoff (Photooxigenierung)	139
4.4.1.1	Elektronenkonfiguration von Sauerstoff	141
4.4.1.2	Photosensibilisierte Darstellung von Singulett-Sauerstoff in Lösung	142
4.4.1.3	Reaktionen von Singulett-Sauerstoff	146
4.4.1.4	Superoxid-Anion	152
4.4.2	Weitere unter solarer Einstrahlung durchgeführte Reaktionen über photoinduzierten Energietransfer	153
4.4.3	Photoinduzierter Elektronentransfer im sichtbaren Bereich	155
4.4.4	Photochemie von Metallkomplexen	160
4.4.5	Modellsysteme zur Photosynthese	165
4.5	Photochromie	167
4.5.1	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)-Isomerisierung	168
4.5.2	Tautomerisierung	169
4.5.3	Homolytische und heterolytische Bindungsspaltungen	170
4.5.4	Pericyclische Reaktionen	170
4.5.5	Elektronentransfer/Redox-Photochromie	173
4.5.6	Mögliche Anwendungen	174
4.6	Literatur zu Kapitel 4	175

5	Photochemie und Photophysik in selbstorganisierenden Systemen, hochmolekularen Verbindungen und Festkörpern (D. Wöhrle)	179
5.1	Photochemie in selbstorganisierenden Systemen	179
5.1.1	Wirt/Gast-Systeme	180
5.1.2	Micellen und Liposomen	183
5.1.3	Geordnete Mono- und Multifilme	185
5.1.4	Photoreaktionen in Kristallen	189
5.2	Photochemie in organischen und anorganischen hochmolekularen Verbindungen	192
5.2.1	Organische Polymere	192
5.2.2	Nicht geordnete hochmolekulare Systeme	196
5.2.2.1	Silikagel	196
5.2.2.2	Schichtminerale	199
5.2.2.3	Molekularsiebe	201
5.3	Photochemische Polymerisation und Photopolymerisation	203
5.3.1	Photochemische Polymerisationen	203
5.3.1.1	Photochemische Initiierung radikalischer Polymerisationen	203
5.3.1.2	Photochemische Initiierung kationischer Polymerisationen	204
5.3.2	Photopolymerisation	205
5.4	Anorganische und organische Halbleiter	206
5.4.1	Anorganische Halbleiter	207
5.4.1.1	Bändermodell anorganischer Halbleiter	207
5.4.1.2	Photovoltaizellen anorganischer Halbleiter	212
5.4.1.3	Photoelektrochemische Zellen anorganischer Halbleiter	216
5.4.1.4	Photosensibilisierungszellen	218
5.4.2	Organische Halbleiter	220
5.4.3	Heterogene Photokatalyse an anorganischen Halbleiterteilchen	223
5.4.3.1	Solare Abwasserentgiftung über heterogene Photokatalyse	224
5.4.3.2	Synthesen über heterogene Photokatalyse	226
5.5	Literatur zu Kapitel 5	228
6	Chemolumineszenz (H. Brandl)	231
6.1	Einleitung und Begriffsbestimmung	231
6.1.1	Klassifikation von Lumineszenzprozessen	231
6.1.2	Vergleich Chemolumineszenz - photochemische Reaktionen	232

6.1.3	Voraussetzungen für effiziente Chemolumineszenz	233
6.1.4	Quantenausbeute und Intensität von CL-Prozessen	234
6.1.5	Chemisch-elektronische Anregungsprozesse (chemitronische Konversion)	234
6.2	Chemolumineszenz-Systeme	235
6.2.1	Chemolumineszenz bei der Autoxidation von weißem Phosphor	235
6.2.2	Das Luminol und seine Derivate als CL-Systeme	238
6.2.3	Lucigenin und Acridin-Derivate als CL-System	242
6.2.4	CL des Peroxyoxalat-Systems	244
6.2.5	Die Singulett-Sauerstoff-Chemolumineszenz	249
6.2.6	Chemolumineszenz bei der Trautz-Schorigin (TS)-Reaktion	251
6.2.7	Die Chemolumineszenz von Tetrakis(dimethyl-amino)ethylen TDAE	253
6.2.8	Die Siloxen-Chemolumineszenz	255
6.2.9	Siloxenderivate und ihre Eigenschaften	256
6.2.10	Chemolumineszenz von Rutheniumkomplexverbindungen	258
6.2.11	Ozoninduzierte Chemolumineszenz	260
6.2.12	1,2-Dioxethane als Chemolumineszenz-System	262
6.3	Literatur zu Kapitel 6	266
7	Photochemie in Technik, Biologie und Medizin	271
7.1	Photochemie in der Technik und möglicher Anwendung (D. Wöhrle)	271
7.1.1	Photochemische Prozesse in der industriellen chemischen Synthese	271
7.1.2	Optische Informationsspeicherung	274
7.1.2.1	Photographische Prozesse	274
7.1.2.2	Farbphotographie	275
7.1.3	Photolithographie, Photoresists	277
7.1.4	Photochemie und synthetische Polymere	278
7.1.4.1	Photochemische Polymerisation	278
7.1.4.2	Photoabbau und Lichtschutz von Polymeren	279
7.1.5	Solarenergienutzung	280
7.1.5.1	Wasserstoff als Energieträger	281
7.1.5.2	Das Speichersystem Norbornadien-Quadricyclan, weitere Beispiele	283

7.1.6	Laserchemie	284
7.1.7	Molekulare Funktionseinheiten	286
7.2	Der Photoreaktor Atmosphäre (M. Tausch)	288
7.3	Photochemie und Biologie (M. Tausch, D. Wöhrle)	296
7.3.1	Photochemische Prozesse zur Steuerung von Lebensfunktionen	296
7.3.1.1	Mögliche Rolle der Photochemie in der Entwicklung des Lebens, Photosynthese	296
7.3.1.2	Die Erregungskaskade beim Sehprozeß	297
7.3.1.3	Bakteriorhodopsin	301
7.4	Photochemie/Photophysik und Medizin (D. Wöhrle)	302
7.4.1	Fluoreszenzdiagnostik	302
7.4.2	Photodynamische Krebstherapie	303
7.4.3	Weitere photochemische Methoden	307
7.5	Photochemie, alkoholische Getränke und ausgiebiges Sonnenbaden (D. Wöhrle)	308
7.6	Literatur zu Kapitel 7	310
8	Arbeitsmethoden und Versuche	313
8.1	Arbeitsmethoden zur Durchführung photochemischer Experimente (D. Wöhrle)	313
8.1.1	Allgemeine Anforderungen an photochemische Experimente	313
8.1.1.1	Vorsichtsmaßnahmen bei Durchführung photochemischer Experimente	314
8.1.1.2	Gerätematerialien, Lösungsmittel, Verunreinigungen, Sauerstoff	315
8.1.1.3	Photochemisch aktive Verbindung	316
8.1.1.4	Strahlung	318
8.1.2	Strahlungsquellen	319
8.1.2.1	Gasentladungsstrahler	322
8.1.2.2	Glühlampe	324
8.1.2.3	Quarz-Wolfram-Halogenlampen	324
8.1.2.4	Laser	325
8.1.3	Filter und Monochromatoren	325
8.1.3.1	Graufilter	326
8.1.3.2	Selektion von Wellenlängenbereichen	326
8.1.3.3	Enge Wellenlängenbereiche, monochromatische Strahlung	327

8.1.4	Strahlungsdetektoren (Aktinometer)	328
8.1.4.1	Physikalische Aktinometer	328
8.1.4.2	Chemische Aktinometer	329
8.1.5	Photochemische Apparaturen	331
8.1.5.1	Außenbelichtung	332
8.1.5.2	Innenbelichtung	333
8.1.6	Übungen	334
8.2	Instrumentell analytische Methoden (D. Wöhrle)	337
8.2.1	Optische Spektroskopie	337
8.2.1.1	Absorptionsspektroskopie	338
8.2.1.2	Lumineszenzspektroskopie	339
8.2.2	Zeitaufgelöste optische Spektroskopie	342
8.2.2.1	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie	342
8.2.2.2	Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie	344
8.3	Quantifizierung photochemischer Reaktionen und photophysikalischer Prozesse (D. Wöhrle)	345
8.3.1	Ausbeute, Wirkungsgrad, Quantenausbeute und Effektivität	345
8.3.2	Photokinetik	346
8.3.3	Grundsätzliche Überlegungen zum energetischen Ablauf	351
8.4	Versuche zur Photochemie und Photophysik (M. Tausch, D. Wöhrle)	357
8.4.1	Tabellarische Übersicht zu den Versuchen	358
8.4.2	Versuchsvorschriften	362
	Themenbereich: Photolysen organischer Moleküle	362
	Themenbereich: Photoadditionen	369
	Themenbereich: Photoisomerisierungen	378
	Themenbereich: Photochemische Kettenreaktionen	385
	Themenbereich: Photooxidationen, Photoreduktionen	403
	Themenbereich: Reaktionen an und mit Halbleitern	426
	Themenbereich: Experimente zu Absorption, Lumineszenz, Lebensdauer, Quantenausbeute und Kinetik	443
8.5	Versuche zur Chemolumineszenz (H. Brandl)	466
8.5.1	Tabellarische Übersicht zu den Versuchen	466
8.5.2	Versuchsvorschriften	467
	Themenbereich: Chemolumineszenz des weißen Phosphors	467
	Themenbereich: Chemolumineszenz des Luminols	469
	Themenbereich: Chemolumineszenz des Lucigenins	473
	Themenbereich: Chemolumineszenz des Peroxyoxalat-Systems	474
	Themenbereich: Chemolumineszenz von Singulett-Sauerstoff	476

	Themenbereich: Die Trautz-Schorigin-Reaktion	479
	Themenbereich: Chemolumineszenz bei der Autoxidation von Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE)	480
	Themenbereich: Chemolumineszenz von Siloxen	481
	Themenbereich: Oszillierende Reaktion mit Chemolumineszenz	482
	Themenbereich: Ozonolyse	483
8.6	Allgemeine Literatur zu Kapitel 8	484
9	Anhang (D. Wöhrle)	487
9.1	Angaben über Einheiten, Umrechnungsfaktoren, Größenordnungen	487
9.2	Glossar zu Definitionen in der Photochemie	497
9.3	Weitere Literatur zur Photochemie	512