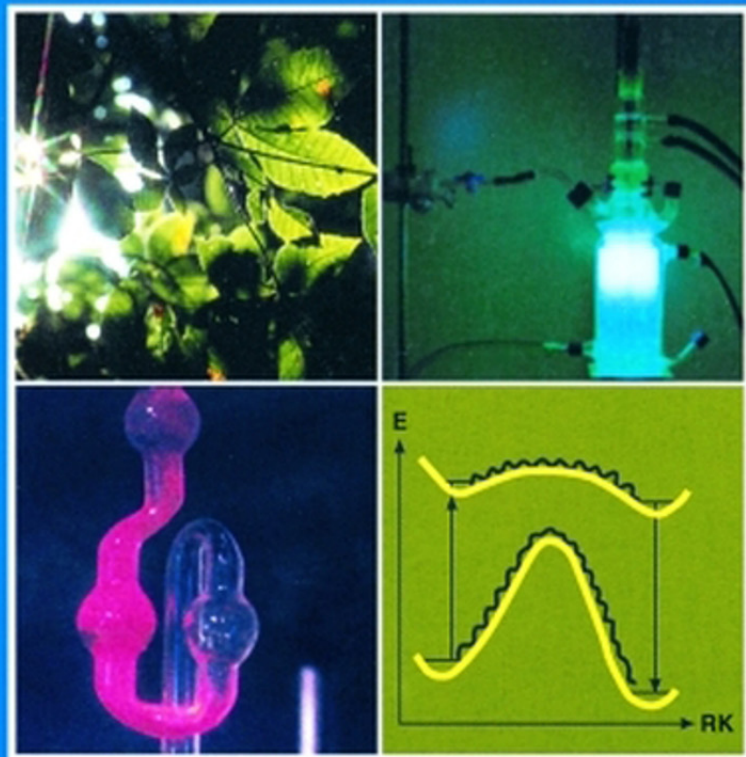


Dieter Wöhrle
Michael W. Tausch
Wolf-Dieter Stohrer

Photochemie

Konzepte, Methoden, Experimente



Dieter Wöhrle
Michael W. Tausch
Wolf-Dieter Stohrer

Photochemie

 WILEY-VCH

Lehrbücher für fortgeschrittene Studenten von WILEY-VCH

L. H. Gade

Koordinationschemie

1998, ISBN 3-527-29503-8

T. Linker, M. Schmittel

Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese

1998, ISBN 3-527-29492-9

E. L. Eliel, S. H. Wilen

Organische Stereochemie

Übersetzung herausgegeben von H. Hopf und J. Mulzer

1998, ISBN 3-527-29349-3

J. A. Gewert, J. Görlitzer, S. Götze, J. Looft,
P. Menningen, T. Nöbel, H. Schirok, C. Wulff

Problems!

Ein Übungsbuch zur organischen Synthese

1998, ISBN 3-527-29516-X

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

Prof. Dr. Dieter Wöhrle
Institut für Organische und
Makromolekulare Chemie
Universität Bremen, NW 2
Postfach 33 04 40
D-28334 Bremen

Prof. Dr. Michael W. Tausch
Institut für Synthesechemie
Gerhard-Mercator-Universität
GH Duisburg
Lotharstraße 1
D-47057 Duisburg

Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer
Institut für Organische Chemie
Universität Bremen, NW 2
Postfach 33 04 40
D-28334 Bremen

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Titelbild:

Wir danken dem Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln, und dem C. C. Buchner Verlag, Bamberg, für die freundliche Abdruckgenehmigung der Bilder auf dem Buchumschlag.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Wöhrle, Dieter:

Photochemie : Konzepte, Methoden, Experimente / Dieter Wöhrle ;
Michael W. Tausch ; Wolf-Dieter Stohrer. Unter Mitarb. von Herbert Brandl. –
Weinheim ; New York ; Chichester ; Brisbane ; Singapore ; Toronto :
Wiley-VCH, 1998
ISBN 3-527-29545-3

© WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1998

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Druck: EDB-Industrien AG, Den Haag, Niederlande
Bindung: Wilh. Osswald + Co., D-67433 Neustadt
Printed in the Netherlands

Vorwort

Die Photochemie ist ein Paradebeispiel für Interdisziplinarität. Photochemie beinhaltet in erster Linie die Beschäftigung mit und die Anwendung von Anorganischer, Organischer, Physikalischer und Theoretischer Chemie bei Vorgängen der Einwirkung von Licht auf Materie. Aber auch für benachbarte Disziplinen der Chemie wie Physik, Biologie und Medizin liefert die Photochemie entscheidende Grundlagen der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Das vorliegende Lehrbuch trägt diesem interdisziplinären Charakter Rechnung. Die Intention dieses Werkes ist, eine Lücke unter den Lehrbüchern zu schließen: Es handelt sich um einen Einführungslehrgang, der sich in erster Linie an Studierende der Chemie und benachbarter Disziplinen wendet, aber auch an andere in der wissenschaftlichen Praxis Tätige, für deren Arbeitsgebiete die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie von Bedeutung ist. Die Auseinandersetzung mit dem Buch soll für eine vertiefende theoretische und experimentelle Bearbeitung photochemischer Inhalte Anreize geben und Voraussetzungen schaffen.

Kapitel 1 bringt einen kurzen Rückblick auf einige historische Meilensteine in der Entwicklung der Photochemie und führt über knappe Definitionen in die aktuelle Photochemie und ihre Bedeutung ein. Darauf aufbauend werden im **Kapitel 2** die konzeptionellen Grundlagen photochemischer Prozesse entwickelt. Dabei geht es weniger um mathematisierte Quantenmechanik, sondern vielmehr um die anwendungsorientierte Erläuterung der für die Photochemie wichtigsten quantenchemischen Prinzipien und Modelle, die auch nicht unbedingt streng erklärt, sondern häufig nur plausibel, sprich verständlich, "begreifbar" gemacht werden sollen. Deshalb werden - wo immer möglich und notfalls auch auf Kosten der Puristik - halbklassische oder klassische Betrachtungsweisen mit einbezogen.

Das **Kapitel 3** arbeitet die wichtigsten organischen Photoreaktionen auf. Dem inzwischen sehr umfangreichen Faktenmaterial auf diesem Gebiet wird durch einen tabellarischen Überblick zu Beginn des Kapitels Rechnung getragen. Bei der Darstellung einzelner Reaktionstypen wird nicht in erster Linie Vollständigkeit angestrebt, sondern das grundlegende Verständnis und die systematische Einteilung organischer Photoreaktionen. Einzelne Beispiele können anhand der im vorletzten Kapitel angegebenen Versuche vertieft werden.

Die nächsten vier Kapitel beinhalten wichtige Teilbereiche der Photochemie und verwandter Gebiete. Dazu wird zunächst im **Kapitel 4** die Photochemie mit sichtbarem Licht vorgestellt. Hier stehen neben photochemischen und photochromen Reaktionen auch die solare Einstrahlung und als Musterprozeß im sichtbaren Bereich die Photosynthese im Vordergrund.

Im **Kapitel 5** werden verschiedene Prozesse der Wechselwirkung Licht-Materie zusammengeführt. Das sind zum einen photochemische Prozesse in Wirt-Gast-Systemen, in Kombination mit hochmolekularen Verbindungen bzw. Initiierung photochemischer Polymerisationen. Zum anderen werden aber auch Prozesse an anorganischen Halbleitern in photovoltaischen, photoelektrochemischen Zellen bzw. in Photosensibilisierungszellen und an Halbleiterpartikeln behandelt.

Das **Kapitel 6** widmet sich dem interessanten Phänomen der Chemolumineszenz. Dazu werden die wichtigsten chemischen Reaktionen, die unter Abgabe von Licht ablaufen, vorgestellt. Die Behandlung dieses Themenbereiches umfaßt auch den gegenwärtigen Stand des mechanistischen Ablaufs dieser Reaktionen.

Den Autoren ist es wichtig, auch anwendungsorientierte Inhalte einzubringen. Dazu stehen im **Kapitel 7** beispielhaft photochemische Prozesse in Industrie und weiteren Anwendungen im Vordergrund. Auch werden neben der Atmosphärenchemie beispielhaft Prozesse und Anwendungen in Biologie und Medizin behandelt.

Das **Kapitel 8** ist nun ganz den Arbeitsmethoden und Versuchen gewidmet. Dabei werden zunächst die wichtigsten Inhalte zur Laborpraxis, der Anwendung von Methoden der Absorption bzw. Aussagen zur Kinetik und Energetik photochemischer Reaktionen gebracht. Besonders im Vordergrund stehen dann Versuche zur Photochemie und Chemolumineszenz. Die Versuche können teilweise für studienbegleitende Praktika adaptiert oder für Experimentalvorlesungen verwertet werden. Bei der Anfertigung mancher Diplomarbeit oder einer Dissertation möge dieser Teil des Buches mit Versuchsideen und/oder konkreten Experimentieranleitungen hilfreich sein.

Den Abschluß des Buches bildet das **Kapitel 9** mit Angaben über Daten und Definitionen der Photochemie und verwandter Bereiche.

Es versteht sich von selbst, daß nicht alle Teilbereiche der Photochemie und verwandter Gebiete eingehend behandelt werden können. Soweit dies nicht der Fall ist, sind aber Literaturhinweise angegeben. Die Autoren hoffen, daß neben Chemikern auch Physiker, Biologen und Mediziner, die sich mit der Wechselwirkung von Licht und Materie befassen, durch dieses Buch profitieren können.

Besonderer Dank gilt denjenigen, die in unterschiedlicher Art an dem Buch mitgewirkt haben. Hier sprechen wir in erster Linie Herrn **Studienrat Herbert Brandl** unsere Anerkennung aus, der engagiert das Kapitel und Versuche über Chemolumineszenz eingebracht hat. Weiterhin danken wir den **Autoren, die mit Versuchsvorschriften beigetragen haben**. Besonders dankbar sind wir Frau **Rita Fofana**, Frau **Ulrike Labudda**, Herrn **Dr. Günter Schnurpfeil** und Herrn **Dipl. Chem. Tobias Borrmann** für die aufwendige Hilfe bei der redaktionellen Erstellung des Manuskriptes bis zum fertigen Layout.

Bremen und Duisburg, im Frühjahr 1998

D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer

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

VIII *Inhaltsverzeichnis*

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

XIV *Inhaltsverzeichnis*

	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

Adressen der Autoren

Wolf-Dieter Stohrer, Institut für Organische Chemie, Universität Bremen, NW 2, Postfach 330 440, 28334 Bremen, Deutschland; Tel. 0421-218 2953.

Michael W. Tausch, Institut für Synthesechemie, Gerhard-Mercator-Universität, GH Duisburg, Lotharstr. 1, 47057 Duisburg, Deutschland; Tel. 0203-379 2207, Fax 0203-379 2540.

Dieter Wöhrle, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Universität Bremen, NW 2, Postfach 330 440, 28334 Bremen, Deutschland; Tel. 0421-218 2805/2809, Fax 0421-218 4935.

Unter Mitarbeit von:

Herbert Brandl, Bettina-von-Arnim-Str. 8, 24568 Kaltenkirchen; Tel. 04191-8392.

Beiträge zu den Versuchen im Kapitel 8.4:

Vincenzo Augugliaro, Vittorio Loddo, Leonardo Palmisano, Mario Schiavello, Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, University of Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italien (**Versuch 43**).

T. Bach, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerweinstr., 35043 Marburg, Deutschland (**Versuch 9**).

D. Döpp, Institut für Synthesechemie, Gerhard-Mercator-Universität, GH Duisburg, Lotharstr. 1, 47057 Duisburg, Deutschland (**Versuch 30**).

Heinz Dürr, Fachrichtung Organische Chemie, Universität des Saarlandes, Bau 23.2, 66041 Saarbrücken, Deutschland (**Versuch 28**).

Michael Grätzel, Institut für Physikalische Chemie, Swiss Federal Institute of Technology, 1015 Lausanne, Schweiz; G. Smestad, Paul-Scherrer-Institut 104-1 5232, Schweiz (**Versuch 35**).

Andreas Hartwig, Andreas Harder, Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung, Bereich Klebtechnik und Polymere, Neuer Steindamm 2, 28719 Bremen, Deutschland (**Versuche 18, 19**).

Barbara Heller, Günther Oehme, Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V., D-18055 Rostock, Buchbinderstr. 5/6, Deutschland (**Versuch 7**).

M. Kaneko, Faculty of Science, Ibaraki-University, Bunyko, Mito, 310 Japan (**Versuche 27, 41, 42**).

H. Kisch, Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen - Nürnberg, Egerlandstr. 1, 91058 Erlangen, Deutschland (**Versuch 31**).

Jochen Mattay, Björn Schlummer, Institut für Organische Chemie, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel; Ernst-Ulrich Würthwein, Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster, Corrensstr. 40, 48149 Münster, Deutschland (**Versuche 3, 4, 24**).

Miguel A. Miranda, H. Garcia und **M.L. Cano**, Departamento de Química/Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Apartado 22012, 46071 Valencia, Spanien (**Versuch 8**).

C.A. Mitsopoulou, D. Katakis, Inorganic Chemistry Laboratory, University of Athens, Panepistimiopolis, 15771 Athen, Griechenland; **E. Vrachnou**, N.C.S.R. "Demokritos", P.O.Box 60228, 15310 Aghia Paraskevi, Attiki, Griechenland (**Versuch 29**).

A.V. Nikolaitchik, Center for Photochemical Sciences, Bowling Green State University, Bowling Green, Ohio 43403, USA (**Versuch 37**).

H.-D. Scharf, P. Esser, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Professor-Pirlet-Straße 1, 52056 Aachen, Deutschland (**Versuche 20, 22**).

1 Definition, historischer Abriss und Bedeutung der Photochemie

Als photochemische Reaktionen werden im landläufigen (engeren) Sinne allgemein die Reaktionen bezeichnet, bei denen die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie nicht in Form von Wärme, sondern in Form von sichtbarem oder ultraviolettem Licht¹ zugeführt wird, die Reaktion also nicht durch Bunsenbrenner oder Heizpilz, sondern durch Sonne oder künstliche Stahlungsquellen initiiert wird. Im allgemeineren Sinne versteht man aber unter photochemischen Reaktionen diejenigen, die nicht ausschließlich - wie dies bei den thermischen Reaktionen der Fall ist - im elektronischen Grundzustand ablaufen, sondern bei denen entlang der Reaktionskoordinate auch ein oder mehrere elektronisch angeregte Zustände involviert sind. Dies hat zur Folge, daß wir neben den lichtinduzierten photochemischen Reaktionen im engeren Sinne auch weitere Prozesse betrachten werden, und zwar jeweils unter theoretisch-fachsystematischen, experimentellen und anwendungsbezogenen Gesichtspunkten. Zum einen berücksichtigen wir die zu den lichtinduzierten komplementären lichtproduzierenden Reaktionen, die als Chemolumineszenz bezeichnet werden. Zum anderen sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz, photovoltaische und photoelektrochemische Prozesse zu nennen, die sich eher mit physikalischen Prozessen elektronisch angeregter Zustände befassen.

Reaktionen, die durch Röntgen- oder γ -Strahlen initiiert werden, werden aus praktischen Gründen definitionsgemäß nicht der Photochemie, sondern der Radiochemie zugeordnet und bleiben im folgenden unberücksichtigt.

Auf unserem Planeten sind Photoreaktionen bedeutend älter als das Leben. Sie sind eng mit der Bildung organischer Moleküle in der präbiotischen Phase und dann mit der Evolution des Lebens verknüpft (Kap. 7.3.1.1). Die Photosynthese ist bis heute der zentrale Prozeß für Energie, Nahrung und Klima. Die ersten Kenntnisse des Menschen über Vorgänge mit Lichtbeteiligung verlieren sich in frühen Zeiten der Kulturgeschichte. Mit dem Licht ihres verehrten Sonnengottes präparierten die alten Ägypter vor 4500 Jahren die Mumien ihrer Pharaonen, und mit gebündeltem Sonnenlicht zündete vor 2200 Jahren der Grieche *Archimedes* die Segel der feindlichen Schiffe an. *Alexander der Große* be-

¹ Im folgenden wird unter dem Begriff „Licht“ nicht nur das Licht im engeren Sinne, also die für unser Auge sichtbare elektromagnetische Strahlung verstanden, sondern allgemein die elektromagnetische Strahlung, die bei Absorption durch Atome oder Moleküle Elektronen aus deren energetisch höherliegenden besetzten Orbitalen in deren energetisch tieferliegenden unbesetzten Orbitale promoviert. Dieses ist durch elektromagnetische Strahlung im sichtbaren, im nahen und mittleren UV-Bereich und - sehr gelegentlich - im nahen IR-Bereich möglich.

nutzte wohl die Farbveränderungen eines photochromen Farbstoffs als erste photochemische Reaktion, um den Angriff seiner Truppen zu koordinieren (s. Beginn des Kap. 4.5). In der biblischen Schöpfungsgeschichte heißt es im Ersten Buch *Moses*, Vers 3-4: „Und Gott sprach: Es werde Licht! / Und es ward Licht. / Und Gott sah, daß das Licht gut war.“ Es ist bemerkenswert, daß bereits die Schreiber des Alten Testaments im Licht eine der Urschöpfungen erkannten, die zu den Voraussetzungen für die Entstehung irdischen Lebens gehören.

Lange Zeit stand die thermische Nutzung der Sonnenenergie bei chemischen Reaktionen im Vordergrund. So beschrieb *Libavius* 1608 in seinem berühmten Werk „*Alchymia*“ mehrere Methoden für die Fokussierung von Sonnenlicht auf bestimmte Flächen und die Nutzung für chemische Veränderungen [1]. Doch das Phänomen Licht blieb über Jahrtausende hinweg in eine Aura von Mystik und Magie gehüllt, noch mehr als das Feuer, an das es untrennbar gebunden schien. Diese Vorstellung fiel, als *Brand*, der Hamburger Alchimist, im Jahr 1669 das kalte Licht des Calcinationsrückstandes aus menschlichem Urin entdeckte. *Brands* Licht war - entgegen der Meinung einiger Zeitgenossen - weder der Stein der Weisen, noch das Elixier des Feuers. Er hatte das Element Phosphor erhalten, das zwar nie die Alchimistenträume von der Goldmacherei erfüllte, aber u.a. zur Erkenntnis verhalf, daß von Menschenhand erzeugtes Licht nicht immer von Feuer oder heißen Körpern ausgehen mußte. Es handelt sich bei *Brands* Entdeckung um das älteste überlieferte Beispiel von Chemolumineszenz (vgl. Kap. 6).

Etwa ein Jahrhundert nach der Entdeckung des Phosphors, als *Lavoisier* in minutiöser 13-jähriger Arbeit (1772 bis 1785) die Phlogistontheorie der Verbrennung Punkt für Punkt entkräftet und durch die Sauerstofftheorie ersetzt hatte, stand bereits längst fest, daß das Leuchten des weißen Phosphors eine Begleiterscheinung seiner Oxidation ist. Und wieder ein knappes Jahrhundert später, im Jahre 1862, beobachtete *Edmund Bequerel*, dessen Sohn *Henri* 34 Jahre später die natürliche Radioaktivität entdecken sollte, daß kaltes Licht auch von einigen Körpern erzeugt werden kann, wenn sie kurz vorher mit Licht bestrahlt worden waren. Da aber hierbei keine stofflichen Änderungen erfolgen, wurde dieses Phänomen, die Phosphoreszenz, ebenso wie die damit verwandte Fluoreszenz, zunächst nicht zum näheren Forschungsobjekt der Chemie. Der als Begründer der Elektrochemie bekannte Physikochemiker *J.W. Ritter* beobachtete um 1800, daß Silbersalze auch jenseits der violetten Farbe aus dem Spektrum geschwärzt werden. Daher gilt er als Entdecker des UV-Lichtes. Er stellte in der damals üblichen, romantisch-schwärmerischen Ausdrucksweise fest "*Licht ist die Quelle jeglicher Kraft, die Leben schafft und Thätigkeit.*"

J. Priestley beobachtete um 1790 zwei „echte“ Photoreaktionen. Er setzte Ampullen gefüllt mit dem „*spirit of nitre*“ (Salpetersäure) dem Sonnenlicht aus und beobachtete eine rötliche Verfärbung. Dies muß als erste Photoreaktion in der Gasphase angesehen werden. Auch erarbeitete *Priestley* erste Ergebnisse zur Photosynthese (s. Kap. 4.3). Das 1817 erschienene „*Handbuch der theoretischen Chemie*“ von *L. Gmelin* stellt eine gute Übersicht zu den Kenntnissen und Theorien über das Licht Anfang des 19. Jahrhunderts dar [2]. In 26 Punkten werden die Wirkungen des Lichtes auf „*wägbare Stoffe*“ wie die Chlorknallgasreaktion, die Reaktionen des Chlorwassers (Arbeiten u.a. von *C. L. Berthollet*, 1790), die Schwärzung des Silberchlorides, die Zerstörung von Pflanzenfarben,

die Entwicklung von Sauerstoff aus „Kohlensäure“ durch grüne Pflanzenteile beschrieben. In die Zeit von 1840 bis 1860 fallen weitere Arbeiten zur photolytischen Chlorknallgasreaktion (R. Bunsen und H. Roscoe bzw. J. W. Drapers und W. C. Wittwers [3]), zur chemischen Wirkung des Lichtes auf eine wäßrige Lösung von Eisen(III)oxid und Salzsäure - heute als Ferrioxalat-Aktinometrie bekannt - (J. W. Döbereiner) und zur Umlagerung von Santonin als wohl am längsten bekannte Lichtreaktion (s. Kap. 5; H. Trommsdorf u.a. [4]). Die Folgezeit von etwa 1875 bis 1900 war initiiert durch die Entwicklung der präparativen Chemie, geprägt von photochemischen Arbeiten zu Dimerisierungen (u.a. J. Fritzsche, C. T. Liebermann, J. Bertram und R. Kürsten), cis-trans-Isomerisierungen (u.a. W. H. Perkin, J. Wislicenus, C. T. Liebermann), aromatischen Halogenierungen (u.a. J. Schramm), Reduktion von Carbonylverbindungen (u.a. H. Klinger) und Reaktionen von Diazo- bzw. Diazoniumverbindungen (u.a. A. Feer) [4].

Seit Lavoisier, bis tief ins 20. Jahrhundert hinein, spielte die thermische Chemie in der chemischen Praxis eine weitaus größere Rolle als die Lichtchemie. Im Labor wie in der Industrie wurden fast alle Reaktionen durch Wärmezufuhr in Gang gesetzt und/oder in Gang gehalten; bei exothermen Reaktionen mußte, besonders in der Technik, Wärme abgeführt werden. Auch das chemische Denken wurde von der Energieform Wärme beherrscht. Sprach Lavoisier im Jahr 1789 noch vom „Kaloricum - der unwägbareren Materie der Wärme“, sollte sich Dalton etwa 20 Jahre später in seinem berühmten Werk „A New System of Chemical Philosophy“ wie folgt äußern: „Jedes Teilchen (Atom) nimmt den Mittelpunkt einer verhältnismäßig großen Sphäre ein und behauptet seine Würde dadurch, daß es alle übrige, welche vermöge ihrer Schwere oder aus anderen Gründen geneigt wären, es aus seiner Stelle zu vertreiben, in einer ehrfurchtsvollen Entfernung hält ... diese weit ausgedehnten Sphären bestehen aus Wärmestoff.“ So nimmt es kein Wunder, daß die Wärme namensgebend und Mittelpunkt der Thermodynamik, der einzigen chemischen Grundtheorie bis zur Quantenmechanik, war und ist.

Unter den lichtinduzierten Reaktionen hat sich die Photographie mit Silberhalogeniden bereits im 19. Jahrhundert als eigenständiger Zweig etabliert und ist das auch bis heute geblieben. Am Anfang des 20. Jahrhunderts bekam die präparative Photochemie dann weitere Impulse durch G. Ciamician und zwischen den Jahren 1937 und 1957 durch A. Schönberg. Im Licht der ägyptischen Sonne brachte er in Kairo zahlreiche Verbindungen zur Reaktion und faßte seine Ergebnisse in dem 1958 erschienenen und heute noch geschätzten Buch „Präparative organische Photochemie“ zusammen [5]. In die Zeit von etwa 1928 bis 1950 fallen auch die Entdeckung weiterer Chemolumineszenz-Reaktionen (s. Kap. 6). Mit der lichtinduzierten Chlorierung von Alkanen und Aromaten zog die Photochemie auch in die chemische Großtechnik ein. Dennoch führte die Photochemie bis etwa 1950 eher ein Schattendasein.

Der Siegeszug der Quantenmechanik durch die theoretische Chemie des 20. Jahrhunderts bewirkte, daß die Beteiligung von elektromagnetischer Strahlung bei chemisch relevanten Prozessen zunehmend in den Vordergrund rückte. Das Tor zur Chemie der angeregten Zustände war entriegelt; eine Flut von theoretischen Voraussagen setzte ein; die Laborpraxis bestätigte in beeindruckender Weise ihre Richtigkeit. Zu den bekanntesten Beispielen dafür gehören die Woodward-Hoffmann-Regeln für pericyclische Reak-

tionen (Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie) und die Salem-Korrelationsdiagramme.

Doch intellektuelle Faszination allein reicht häufig nicht aus, um die Forschung auf einem Gebiet rasch voranzutreiben, handfester praktischer Nutzen muß daran gekoppelt sein. Besonders seit den Siebziger und Achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts ist das für die Photochemie der Fall. Auf der Anwendungsseite entwickelte sich ein breites Spektrum von spektroskopischen Methoden für chemische Analyse und Strukturaufklärung. Es reicht von der inzwischen fast archaischen UV/Vis-Spektroskopie bis zu den verschiedenen Spektroskopien mit monochromatischem und gepulstem Laserlicht. Quer durch alle Wellenlängenbereiche steht ein Angebot an Varianten für Emissions- und Absorptionsspektroskopien zur Verfügung. Die Superlative in der Spurenanalyse sind mittels Laser-Resonanzionisationsspektroskopie, Laser-RIS und Chemolumineszenz-Assay realisierbar. Man dringt beim Nachweis bestimmter Substanzen bis in den ppq-Bereich bzw. sogar bis in den Attomol-Bereich. Industriell allerdings konnten sich bislang die Photooxidation, die Photochlorierung, die Photosulfochlorierung und die Photonitrosierung von Kohlenwasserstoffen in größerem Maße durchsetzen (vgl. Tab. 7-1). Die Photochemie "in dünnen Schichten", bei der Materialoberflächen durch Lichteinwirkung gezielt verändert werden, ist seit einem Jahrzehnt stark im Vormarsch (vgl. Kap. 7.1.2 - 7.1.4). In ihrer wirtschaftlichen Bedeutung hat sie bereits heute die Photochemie "im Kessel" überholt.

1. A. Libavius, *Alchymia*, 1608; nachgedruckt in: D. Diderot, *Encyclopedie*, 1766; vgl. Gmelin-Institut (Hrsg.), *Die Alchemie des Andreas Libavius*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
2. L. Gmelin, *Handbuch der theoretischen Chemie*, Band 1, Frankfurt a.M., 1817; Nachdruck Weinheim, 1967.
3. U. Boberlin, *Photochemische Untersuchungen von R. Bunsen und H. Roscoe im Vergleich mit den Arbeiten J. W. Drapers und W. C. Wittwers*, Verlag Köster, Berlin, 1993.
4. H. D. Roth, *Die Anfänge der organischen Photochemie*, *Angew. Chem.* 1989, 111, 1220-1234.
5. A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1958.

2 Die konzeptionellen und theoretischen Grundlagen der Photochemie (W.-D. Stohrer)

2.1 Die Natur der elektromagnetischen Strahlung

Die Natur der elektromagnetischen Strahlung ist zwiespältig.

Schon *Newton* wollte das sichtbare Licht als aus kleinsten Teilchen bestehend verstanden wissen, wohl oder vielleicht in der Hoffnung, seine grundlegenden Gesetze der klassischen Mechanik auch auf das Licht anwenden zu können. Für *Huygens* hingegen, einen Zeitgenossen *Newtons*, war das Licht eine Welle im für den Menschen nicht wahrnehmbaren „Äther“, eine Vorstellung mit der er schon damals die Beugung des Lichts, ja sogar dessen Doppelbrechung am Kalkspatkristall einsichtig (auf heute noch akzeptierte Weise) erklären konnte; dennoch hielt sich die Newtonsche Korpuskulartheorie des Lichtes hartnäckig und hatte - vielleicht ob ihrer größeren Anschaulichkeit, vielleicht ob der wissenschaftlichen Autorität *Newtons* - eine große Anhängerschaft, wengleich weder die Beugung des Lichtes, noch dessen Doppelbrechung am Kalkspatkristall, noch sonst irgend etwas damit erklärt werden konnte.

Erst die Untersuchungen *Youngs* und *Fresnels* Anfang des 19. Jahrhunderts zur Interferenz des Lichtes versetzten der Korpuskulartheorie den augenblicklichen und -scheinbar - endgültigen Todesstoß. Die ausschließliche Wellennatur des Lichtes sollte damit für die nächsten 100 Jahre völlig unbestritten gelten, um so mehr, nachdem Mitte des 19. Jahrhunderts der elektromagnetische Wellencharakter des Lichtes von *Maxwell* theoretisch verstanden und damit untermauert worden war¹.

An der Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert sah sich *Planck* bei seinen theoretischen Untersuchungen zur Strahlung schwarzer Körper zu der Annahme gezwungen, bei der Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung durch Materie finde die damit gekoppelte Energieumwandlung nicht kontinuierlich statt, wie dies die damals außer Frage stehende ausschließliche Wellennatur der

¹ Auf die Beschreibung, wie sich das elektrische und das magnetische vektorielle Feld periodisch als Funktion von Ort und Zeit ändern, sei hier verzichtet. Dies wird als bekannt vorausgesetzt.

elektromagnetischen Strahlung zwingend forderte, sondern diskontinuierlich in Form von einzelnen „Energiepaketen“; die Energie E eines derartigen diskreten Energiepakets sei proportional der Frequenz ν der elektromagnetischen Strahlung, also $E = h\nu$, wobei die Proportionalitätskonstante h als Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) zu einer der wichtigsten Naturkonstanten werden sollte.

Planck hielt seine Annahme von den diskreten Energiepaketen für einen unbefriedigenden - weil unrealistischen - mathematischen Artefact, den er nolens volens fürs erste und - wie er hoffte - nur vorübergehend gebrauchen mußte, um die experimentellen Ergebnisse zur Strahlung des schwarzen Körpers analytisch geschlossen formulieren zu können.

1905 postulierte *Einstein* bei seiner durch den Nobelpreis 1921 gewürdigten Interpretation des photoelektrischen Effekts, die Planckschen Energiepakete - heute bekanntlich **Photonen** oder **Lichtquanten** genannt - seien kein mathematischer Artefact, sondern physikalische Realität, nicht nur beim Energieaustausch zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung, sondern auch beim Energietransport der elektromagnetischen Strahlung².

Der Teilchen-Welle-Dualismus der elektromagnetischen Strahlung war geboren, eine posthume Genugtuung für *Newton*, wenngleich diese Lichtquanten keine materiellen Teilchen sind und nicht der Newtonschen Mechanik gehorchen, sondern der Quantenelektrodynamik.

Der heute allgemein akzeptierte Teilchen-Welle-Dualismus entzieht sich der Vorstellungskraft des Menschen als - im Sinne der Physik - makroskopischem Wesen. Dieser Teilchen-Welle-Dualismus kann deshalb nicht verstanden, „begriffen“ werden. Es muß einfach zur Kenntnis genommen werden, daß sich je nach Experiment der Teilchencharakter (z. B. photoelektrischer Effekt) oder der Wellencharakter (z. B. Interferenz) der elektromagnetischen Strahlung offenbart.

Analog der Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik ist die Wahrscheinlichkeitsdichte der Lichtquanten - und damit die Energiedichte der elektromagnetischen Strahlung - zu einer bestimmten Zeit an einer bestimmten Stelle proportional der Intensität der elektromagnetischen Welle zu dieser Zeit an dieser Stelle. Damit läßt sich auch die Interferenz als typisches Kriterium des Wellencharakters der elektromagnetischen Welle mit dem Teilchencharakter der elektromagnetischen Welle in Einklang bringen. Die Brücke zwischen Teilchen- und Wellencharakter ist geschlagen!

Bei den Diskussionen der Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie in den folgenden Kapiteln werden je nach Fragestellung sowohl der Teilchencharakter wie der Wellencharakter des Lichtes gleichermaßen herangezogen werden.

Tab. 2-1 zeigt die Energie der elektromagnetischen Strahlung als Funktion deren Farbe und Wellenlänge bzw. Frequenz.

² Es sollten noch knapp zehn Jahre vergehen, bis auch *Planck* von der physikalischen Realität der von ihm als mathematischer Artefact in die Physik eingeführten Photonen überzeugt werden konnte.

Der Vergleich mit einigen typischen Bindungsenergien (C-C: 341 kJ mol⁻¹; C-H: 413 kJ mol⁻¹; H-H: 436 kJ mol⁻¹; C-Cl: 328 kJ mol⁻¹; C-Br: 276 kJ mol⁻¹; F-F: 155 kJ mol⁻¹; I-I: 151 kJ mol⁻¹) zeigt, daß ein Photon von der Thermodynamik her sehr wohl in der Lage ist, eine chemische Bindung zu spalten. Ob aber ein zu einer Bindungsspaltung hinreichend energiereiches Photon von einem Molekül überhaupt absorbiert werden kann, und ob im Falle der Absorption die Energie des Photons auch zur Spaltung einer Bindung benützt wird, ist eine andere Frage; eine Frage, deren Beantwortung breiten und zentralen Raum in den folgenden Kapiteln einnehmen wird.

Tabelle 2-1. Energie der elektromagnetischen Strahlung (in kJ pro mol Photonen) als Funktion der Farbe und Wellenlänge (in nm) bzw. Frequenz (in s⁻¹); vgl. auch Abb. 9-1

Farbe	Wellenlänge	Frequenz	Energie
IR	1000	$3.00 \cdot 10^{14}$	120
rot	700	$4.28 \cdot 10^{14}$	171
orange	620	$4.84 \cdot 10^{14}$	193
gelb	580	$5.17 \cdot 10^{14}$	206
grün	530	$5.66 \cdot 10^{14}$	226
blau	470	$6.38 \cdot 10^{14}$	254
violett	420	$7.14 \cdot 10^{14}$	285
nahes UV	300	$1.00 \cdot 10^{15}$	400
fernere UV	200	$1.50 \cdot 10^{15}$	598

2.2 Die photochemische Reaktion, eine Wanderung auf und zwischen Potentialflächen

Da bei photochemischen Reaktionen nicht nur - wie bei den thermischen Reaktionen - der elektronische Grundzustand, sondern auch ein oder mehrere

elektronisch angeregte Zustände involviert sind, ist es für das Verständnis photochemischer Reaktionen notwendig, die gemeinsamen wie die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Elektronenzustände, und die Möglichkeiten und Ursachen von Übergängen zwischen diesen zu kennen und zu verstehen.

2.2.1 Die Born-Oppenheimer-Approximation: Elektronen- und Schwingungszustände

Ein Molekül aus m Kernen und n Elektronen im Zustand j wird in der Quantenmechanik durch eine **Zustandsfunktion** (2-1)

$$\Psi_j(\mathcal{R}_1 \dots \mathcal{R}_m, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, t) \quad (2-1)$$

beschrieben. Diese Zustandsfunktion (2-1) ist eine Funktion der Kernkoordinaten \mathcal{R}_i , der Elektronenkoordinaten \mathbf{r}_i und der Zeit t , und ist Lösung der (zeitabhängigen) **Schrödinger-Gleichung** $\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j$.

Befindet sich das Molekül in einem stationären Zustand³, dann kann die Zustandsfunktion (2-1) in das Produkt (2-2)

$$\Psi_j(\mathcal{R}_1 \dots \mathcal{R}_m, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, t) = \Psi_j(\mathcal{R}_1 \dots \mathcal{R}_m, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \cdot \exp(-i 2\pi E_j t/h) \quad (2-2)$$

separiert werden, wobei $\Psi_j(\mathcal{R}_1 \dots \mathcal{R}_m, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)$ und E_j die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j$ sind.

Der zeitunabhängige, nur von den Koordinaten der Kerne und Elektronen abhängige erste Faktor (2-3)

$$\Psi_j(\mathcal{R}_1 \dots \mathcal{R}_m, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (2-3)$$

im Produkt (2-2) muß korrekterweise als die (nur ortsabhängige) Amplitudenfunktion der Zustandsfunktion (2-2) bezeichnet werden, was allerdings nur selten geschieht. Denn in der Praxis - und leider auch in vielen Lehrbüchern - wird auf die Wiedergabe des zeitabhängigen komplexen Exponentialtermes $\exp(-i 2\pi E_j t/h)$ in der Zustandsfunktion (2-2) häufig, ja fast immer verzichtet, und lediglich die Amplitudenfunktion (2-3) schlampig als die Zustandsfunktion des stationären Zustandes j bezeichnet. Bei der Bestimmung von Eigen- und Erwartungswerten eines stationären Zustandes spielt der

³ Ein stationärer Zustand liegt vor, wenn die potentielle Energie des Systems nur von den Koordinaten der Masseteilchen des Systems, nicht aber explizit auch von der Zeit abhängt; die Gesamtenergie eines Systems im stationären Zustand ist konstant. Ein nichtstationärer Zustand liegt vor, wenn die potentielle Energie des Systems zusätzlich explizit auch von der Zeit abhängt; so repräsentiert ein geladenes Teilchen im zeitlich konstanten elektrischen Feld ein stationäres System, ein geladenes Teilchen im Wechselfeld hingegen ein nichtstationäres System. Ein isoliertes Atom oder Molekül ist ein stationäres System; ein Atom oder Molekül im elektrischen Wechselfeld einer elektromagnetischen Strahlung hingegen ist ein nichtstationäres System.

- FCKW 292
 Fermi-Energie 211
 Feststofffilter 326
 Filter 325
 Fluorescein 118
 Fluoreszenz 66, 339
 - verlangsamt 444
 - verzögert 67, 71
 Fluoreszenzdiagnostik 302
 Fluorochrome 303
 Fluorogene 303
 Förster-Mechanismus 68
 Förster-Zyklus 92
 Franck-Condon-Faktor 55
 Franck-Condon-Prinzip 42
 Franck-Condon-verbotten 52
 Fulgide 172, 330
 Fumarsäure 381
 Furfural 150, 408
 Gerätematerialien 315
 Gesamtspin 18
 Geschichte der Photochemie 1
 Glassorten 315
 Glühlampe 324
 Graufilter 326
 Hämatorporphyrin-Derivat 306
 Halbleiter 207, 426
 - extrinsische 211
 - intrinsische 211
 Halbleiter-katalysierte Photo-
 additionen 426
 Halbleiterteilchen 223
 Hautkrebs 310
 Heisenbergsche Unschärferelation 44
 Heterocycloaddition
 - [2+2+2]- 372
 Heterolysen
 - in Säuren und Basen 92
 Historie der Photochemie 1
 HOMO 34, 119, 352
 Hyperchromer Effekt 117
 Hypochromer Effekt 117
 Hypsochrome Verschiebung 117
 IC 66
 Innere Umwandlung 66
 Innenbelichtung 333
 Interferenzfilter 327
 Interkombination 66, 67
 Intrinsische Halbleiter 211
 Ionenpaar-Komplexe 164
 ISC 66
 Isomerisierungen 168
 - von Azobenzol 378
 - von Fumarsäure und Maleinsäure
 381
 Jablonski-Diagramm 63
 Käfigeffekt 365
 Kernschwingungszustand 10
 Kollektoren 126
 Komplementärfarben 115
 Konfigurationen 16
 Konfigurationswechselwirkung 23, 33
 Kosten für Strom aus Photovoltaik 283
 Kronenether 180
 Kupfer(I)-chlorid 435
 Kurtz-Reaktion 250
 Kurzschlußphotostrom 214
 Lambert-Beer-Gesetz 317, 328
 Landau-Zehner-Formel 32
 Langmuir-Blodgett-Technik 185
 Laser 325
 Laserchemie 284
 Laserkopierer 223
 LCAO-MO-Verfahren 23
 Lebensdauer 349
 Leerlaufspannung 214
 Leitfähigkeit 209, 221
 Leitungsband 208
 Leuchtstäbe 248
 Lichtabsorption 40, 50
 Lichtemission 40
 Lichtquanten 6
 Lichtquellen 124
 Lichtsammelkomplexe 135
 Linienverbreiterung 44
 Liposomen 183
 Löscher 71
 Lösungsmittel 315

- Lophin **170, 364**
 Luciferin **265**
 Lucigenin **242, 473**
 Lumineszenz **231**
 Lumineszenzspektroskopie **339**
 Luminol **238, 469**
 LUMO **34, 119, 352**
 Maleinsäure **381**
 Mallet-Reaktion **250, 476**
 Metallkomplexe **119, 158, 160**
 Methylenblau **117, 150, 173, 412**
 Methylorange **428**
 Methylviologen **158, 173, 192, 414, 418, 420, 455**
 Micellen **183**
 Modellsysteme zur Photosynthese **165**
 Molekulare Funktionseinheiten **286**
 Molekularsiebe **201**
 MO-Modell **23**
 Mono- und Multifilme **185**
 Monochromatoren **328**
 n-Halbleiter **212**
 Nanosize-Teilchen **208**
 Naphthalocyanine **306**
 Norbornadien-Quadricyclan **95, 283, 285**
 Norrish-Typ-I-Reaktion **88, 182, 198, 365**
 Norrish-Typ-II-Reaktion **89, 182, 368**
 Nutzung der Energie der Solarstrahlung **128, 149, 153, 280**
 Nutzung des Wasserstoffs **284**
 Oligothiophene **287**
 Optische Aufheller **280**
 Optische chemische Sensoren **340**
 Optische Informationsspeicherung **274**
 Optische Spektroskopie **337**
 Orbital- oder symmetrieverboten **52**
 Orbitalapproximation **16**
 Orbitale **16**
 Orbitalfaktor **53**
 Organische Halbleiter **220**
 Oszillatorstärke **41**
 Oszillierende Reaktion **259, 482**
 Oxacyanin **186**
 Ozon **289**
 Ozonbildung
 - und -bestimmung **387**
 Ozininduzierte Chemolumineszenz **260**
 Ozonloch **291**
 p/n-Übergang **213**
 p-Halbleiter **212**
 Paterno-Büchi-Reaktion **99, 154, 377**
 Pauli-Prinzip **18**
 Perchlorethylen **429**
 Pericyclische Reaktionen **170**
 Peroxyoxalat-Chemolumineszenz **244, 476**
 Phäophytin **136**
 Phenole **151**
 Phenolphthalein **118**
 Phosphoreszenz **67, 339, 444**
 Photo-Blue-Bottle **414**
 Photo-Fries-Umlagerung **104, 182**
 Photoabbau und Lichtschutz von
 Polymeren **279**
 Photoadditionen **93**
 Photochemie
 - alkoholische Getränke **308**
 - ausgiebiges Sonnenbaden **308**
 - Historie **1**
 - in organischen und anorganischen
 hochmolekularen Verbindungen **192**
 - in selbstorganisierenden Systemen **179**
 - sichtbarer Bereich **7, 113, 162, 280**
 - solare **113**
 - Sonnenbaden **310**
 - von Metallkomplexen **160**
 Photochemie und Biologie **296**
 Photochemie/Photophysik und Medizin
 302
 Photochemisch aktive Verbindung **316**
 Photochemische Apparaturen **331**
 Photochemische Experimente
 - Anforderungen **313**
 Photochemische Oberflächenbehand-
 lungen **278**
 Photochemische Polymerisationen **203, 278**
 Photochemische Prozesse in der indu-

- striellen Synthese 271
- Photochemische Reaktionen
 - Ablauf 76, 345, 351
- Photochemische Reinigung von Phenanthren 443
- Photochemische Wasserreduktion 158, 420
- Photochemische Wasserspaltung 422, 434
- Photochlorierung 273
- Photochromie 167
- Photocyclisierung 425
- Photodioden 329
- Photodynamische Krebstherapie 303
- Photoelektrochemische Solarzelle 437
- Photoelektrochemische Zellen 216
- Photoenolisierung 105
- Photographische Prozesse 274
- Photoisomerisierungen 102, 161
- Photokatalyse 224, 226
- Photokinetik 346
- Photoleitung 210, 221
- Photolithographie 277
- Photolyse
 - des Lophin-Dimers 364
 - von C-Halogen-Bindungen 362
- Photolysen organischer Moleküle 87
- Photomercocyanin 171, 196
- Photomorphogenese 296
- Photonen 6
- Photonitrosylierung 272
- Photooxidationen 108, 139
 - von Sulfid, 2-Mercaptoethanol, Phenol 404
- Photooxidative Stabilität von Photosensibilisatoren 451
- Photooxygenierung von Furfural 150, 408
- Photophysikalische Daten einiger Photosensibilisatoren 493
- Photopolymerisation 203, 400
 - kationische, eines Epoxidharzes 400
 - radikalische 398
 - von Methylmethacrylat 396
- Photoreaktionen in Kristallen 189
- Photoreaktor Atmosphäre 288
- Photoredoxreaktionen 158, 162, 351
- Photoreduktionen 108
 - von Benzophenon 403
 - von Methylenblau 412
 - von Methylviologen auf Cellulose 418
- Photoresists 277
- Photosensibilisatoren 70, 141, 155, 351, 493
 - photooxidative Stabilität 451
- Photosensibilisierte Dimerisierung von Cyclohexadien 375
- Photosensibilisierungszellen 218, 437
- Photosmog 291, 295
- Photosynthese 129, 296
 - artifizielle 72, 165,
- Phototaxis 296
- Phototherapie von Psoriasis 97, 307
- Phototropismus 296
- Photovoltazellen 212, 440
- Phthalocyanine 122, 221, 306, 405, 448
- Physikalische
 - Größen 489
 - Konstanten im SI-System 488
- Plastochinon 136
- Platin-Lösung 420
- Polymerisationen 203, 400
 - in Kanälen fester kristalliner Wirte 183
 - von Diacetylenen 206
- Polymethin-Imin 117
- Poolkomplex 137
- Porphyriediagnostik 249
- Porphyrine 122, 158, 185, 192, 200
- Potentialflächen 12, 59, 62
- Potentialtrichter 32
- Proflavin 158, 160, 415
- Protolysegleichgewichte 38
- Psoriasis 97, 307
- Pyridinsynthese 372
- Quantenausbeute 159, 345, 349, 448
 - Chemolumineszenz 234
 - Singulett-Sauerstoff 144
 - von heterogenen photokatalytischen

- Systemen **459**
- Quantenmechanik **6**
- Quarz-Wolfram-Halogenlampen **324**
- Quecksilberdampflampen **323**
- Quencher **71, 351**
- Radikalische
- Chlorierung und Bromierung **385**
 - Photopolymerisation **398**
- Reaktionen
- elektrocyclische **107**
 - oszillierende **259**
 - sigmatrope **106**
- Reaktionskoordinate **13**
- Reaktionspfad **12, 13**
- Redoxpotential **38, 71, 351**
- einiger Photosensibilisatoren **496**
- Regel von *Kasha* **65**
- Regenerative Energien **127, 280**
- Retinal **299, 304**
- Rhodamin **197**
- Rhodopsin **299**
- Russell-Saunders-Kopplung **56**
- Ruthenium-Komplexe **121, 184, 194, 199, 203, 219**
- Salicylidenaniline **169**
- Sauerstoff **139, 315**
- Elektronenkonfiguration **141**
- Schichtminerale **199**
- Schwefelverbindungen **151**
- Schweratomeffekt **59**
- Schwingungsfeinstruktur **44**
- Schwingungsrelaxation **46**
- Schwingungszustände **11, 12**
- Sehprozeß **296, 297**
- Sensoren **340**
- Sigmatrope Reaktionen **106**
- Silikagel **196, 197**
- Siloxen **255, 481**
- Singulett-Sauerstoff **140, 142, 411, 448**
- Chemolumineszenz **249**
 - Quantenausbeuten **144**
- Singulettzustand **19**
- Slaterdeterminante **17**
- Solare Abwasserentgiftung **224**
- Solare Einstrahlung **124, 404**
- Solarenergienutzung **128, 149, 280**
- Solare Photochemie **113**
- Solares Spektrum **125**
- SOLARIS-Reaktor **149**
- Solarkonstante **124**
- Solarreaktoren **127, 149**
- SOMO **119**
- Sonne **124**
- Spektralfarben **115**
- Spektroskopische Minima **78**
- Spektrum und Farbe **7, 114**
- Spin- oder multiplizitätsverboten **52**
- Spinbahnkopplung **57**
- Spinfaktor **56**
- Spiro[4a,5]dihydropyrrole **170**
- Spiropyran-Photochromie **383**
- Spiropyrane **171, 188, 196, 383**
- Stern-Volmer-Gleichung **349**
- Stickstoff-Abspaltung **90**
- Stilben **369**
- Stoke-Verschiebung **46**
- Stoßverbreiterung **45**
- Strahlung **318**
- Strahlungsdetektoren **328**
- Strahlungsgrößen **318, 490**
- Strahlungsquellen **319**
- Substitutionsreaktionen **161**
- Superoxid-Anion **140, 152**
- Subtraktive Farbmischung **276**
- Sulfochlorierungen **273**
- Sulfoxidationen **273**
- Symmetriefaktor **53**
- Synthesen über heterogene Photokatalyse **226**
- Tauchlampenreaktoren **333**
- Tautomerisierung **169**
- Teilchen-Welle-Dualismus **6**
- Tetracyanoanthracen **155**
- Tetrakis(dimethylamino)ethylen **253, 480**
- Thioindigo **168, 188, 202, 285**
- Thymin **96**
- Titandioxid **218, 225, 284, 426, 428, 437, 459**