

Photo- und Radikalchemie

Zur Relevanz der PHOTOCHEMIE:

- Energiegewinnung (biologisch / technisch): Photosynthese: Produktion von Biomasse, photonische Effizienz der Photosynthese, Energieäquivalente der Photosynthese, Verbrauch von Energie via Kohle / Erdöl, Verwendung von „erneuerbaren“ Energieträgern: Photovoltaik, Photo(Solar)thermie, Solarchemie
- Informationsaufzeichnung- und Speicherung (biologisch / technisch), Sehprozess – cis/trans-Isomerisierung, Photographischer Prozess – Silberhalogenidprozess, Holographische Datenspeicherung, spektrales Lochbrennen
- Chemische Prozesse: 1 Grundzustand – Zwei „relevante“ angeregte Zustände – Regel, Elektr. und Spinisomere, Potential für die organische Synthese – Verdreifachung der Reaktionsmöglichl. Ermöglichung (thermisch) endergonischer Prozesse über den Umweg über elektronisch angeregte Zustände – Reaktionspotentialdiagramme, Vergleich mit thermischen Reaktionen und Gleichgewichtssituationen

Photochemische Prinzipien und Gesetze:

1. Photochemisches Gesetz, Grotthuss-Draper / Absorptionskriterium

Kasha-Regel

Fluoreszenz und Phosphoreszenz als Emissionswege (Lumineszenzen)

Definition von Singulett- und Triplettzuständen

„Strahlender Zerfall“

Kasha- und Vavilov-Regel (Photophysikalische Regeln)

Basis dieser Betrachtungen und Grenzen

Was bedeuten diese Regeln für die Photochemie?

HOMO/LUMO-Darstellung der elektronischen Anregung sowie des ISC-Prozesses

Definitionen von S_0 , S_1 und T_1 -Zuständen.

Photophysikalische Prozesse:

- Absorption
- Intersystem-Crossing
- Vibrational Relaxation
- Internal Conversion

Emission: allgemein **LUMINESZENZ**

Quantenausbeute eines photochemischen oder photophysikalischen Prozesse

Φ = Zahl der transformierten Moleküle / Zahl der absorbierten Photonen

PHOTOXYGENIERUNG

⇒ Herstellung von 1O_2 :

→ durch **Sensibilisierung (Konzept !!)**: Triphenylmethan-FS, Xanthen-Farbstoffe in polaren Lösungsmitteln, Porphine und Porphyrine in unpolaren Lösungsmitteln

→ durch chemische Prozesse: Hypochlorid / Wasserstoffperoxid / Hydroxid oder Triphenylphosphanozonid

⇒ Reaktionstypen und -beispiele:

(a) [4+2]-Cycloadditionen: → Ascaridol (Antiwurmmittel) aus α -Terpinen (Ziegler, Schenk, 1943-1948) mit spinach leaves / EtOH / Sonnenlicht und Luft; → Synthese von sec-Ozoniden aus Furanen, Einsatz für die Synthese von Butenoliden, Zuckern, etc. → Cis-1,3-Cyclopentandiol aus Cyclopentadien (incl. enzymatisch Spaltung des Diacetates) Carbazucker aus 1,4-Cyclohexadien – eine Sequenz aus En- und [4+2]-Cycloaddition und Permanganat-Rkt.

(b) [2+2]-Cycloadditionen: Umsetzung von E- und Z-1,2-Diethoxyethenen (Bartlett 1965)

Heutige mechanistische Vorstellung: Perepoxide (analog Bromoniumionen)

⇒ En-Reaktion: Einsatz von Allylhydroperoxiden in der Synthese: Reduktion zu Allylalkoholen oder Sauerstofftransfer unter Bildung von Epoxyalkoholen; Enantioselektive Variante der Sharpless-„in situ“-Reaktion: Photooxygenierung in Gegenwart von Titanalkoholaten und Diethyltartrat.

PHOTOREDUKTIONEN

⇒ wie prinzipiell möglich:

- direkter (homolytischer) H-Transfer
- direkter (heterolytischer) Protonentransfer
- zweistufiger (PET, dann Mesolyse) H-Transfer

Energiebetrachtung:

Elektronisch angeregte C=O (zw. 70 und 90 kcal / Mol) ist in der Lage, exergonisch unter H-Transfer zu erzeugen: tertiäre C-Radikale, Phenoxylradikale, Stannyl (und weitere Metallzentrierte) Radikale, endergonisch primäre und sekundäre (unstabilisierte) C-Radikale, Alkoxyradikale, Arylradikale.

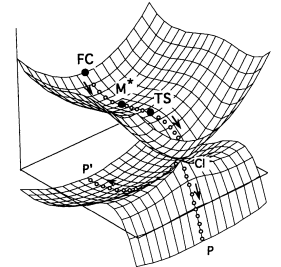
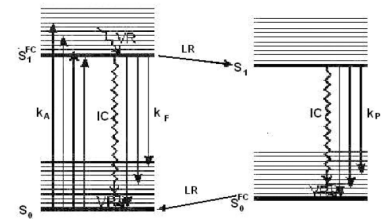


Figure 1 Model of conically intersecting potential energy surfaces plotted along the branching space (ν_1, ν_2). The arrows indicate the direction of the minimum energy path connecting the FC point to the photoproducts P and P*. M* is the excited state intermediate and TS is a transition state connecting M* to the conical intersection (CI).



Thermochemische Betrachtung des Triplett-Benzophenon / Benzhydrol H-Transfer: ca. -26 kcal/Mol

Mechanismus der γ -H-Abstraktion:

Sesselartiger H-Transfer auf ein einfach besetztes np-Orbital („in plane“ carbonyl transfer)

Reaktionsmöglichkeiten aus dem Triplett-1,4-biradikal:

Spininversion ! (deshalb hohe Lebensdauern der Triplett-1,4-biradikale – um 20-100 ns).

weitere Reaktionstypen

1. Reversible H-Abstraktionen: **PHOTOSTABILISATOREN**

(Einsatz in Kombination mit Photoinitiatoren z.B. bei der technischen Photopolymerisation)

Beispiel: Photolyse von ortho-Methylbenzophenon in nichtdeutierten und deutierten Lösungsmitteln (MeOH): Einbau von Deuterium in die Methylgruppe weist auf Zwischenstufe hin:

1-Hydroxyorthoquinodimethan

2. Abfangreaktionen des Hydroxyorthoquinodimethans:

In Gegenwart typischer Dienabfänger wie Acetylendicarbonsäuredimethylester, Sauerstoff (Triplett!), Trifluor- oder Hexafluoracetone ergeben sich Diels-Alder-Addukte

3. Sequentielle H-Übertragungen: Elektronen / Protonen – Transfer:

Am Beispiel: Benzophenon / Triethylamin diskutiert.

Nachweis aller Zwischenstufen durch Spektroskopie, multiexponentielle Decay-Kinetiken oder Abfangexperimente
Bemerkungen zur Stereochemie und Stereoselektivität homolytischer H-Abstraktionen.

PHOTOCYCLOADDITIONEN

⇒ 2+2-Cycloadditionen En+En

⇒ 2+2-Cycloadditionen En+Enon

⇒ 2+2-Cycloadditionen En+1,3-Diketon (de Mayo)

⇒ 2+2-Cycloadditionen En+Carbonyl (Paternò-Büchi)

⇒ 4+4-Cycloadditionen Dien + Dien

Wichtige Informationen: a) Anregung ?, b) elektronische Struktur ? c) Spin ? d) Reaktionsverlauf

PHOTOCHEMISCHE UMLAGERUNGEN

⇒ Di- π -Methan-Umlagerung (DPM)

⇒ Oxa-Di- π -Methan-Umlagerung (ODPM)

RADIKALCHEMIE:

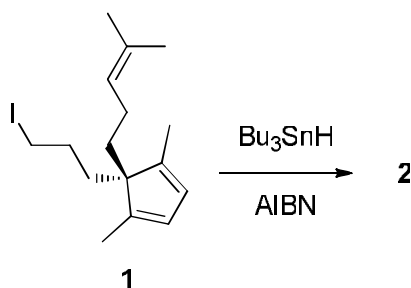
1. Stabilität von Radikalen: intuitiv, FMO-Bild, isodesmische und homodesmische Reaktionen
2. Erzeugung von Radikalen
3. Radikalkettenprozesse, metallinduzierte Radikalreaktionen
4. Kinetische Aspekte von Radikalreaktionen (Radikaluhren, Radikalabfangreaktionen, Spinstatistik)
5. Barton Reaktion als ein Beispiel einer unimolekularen Radikalreaktion
6. Baldwin-Regeln für Radikalreaktionen
7. Radikalkettenprozesse zur Mono- und Polycyclisierung
8. Tandem-Radikalreaktionen

Übungen dazu (OC-WP Übungen 4)

Aufgabe 1

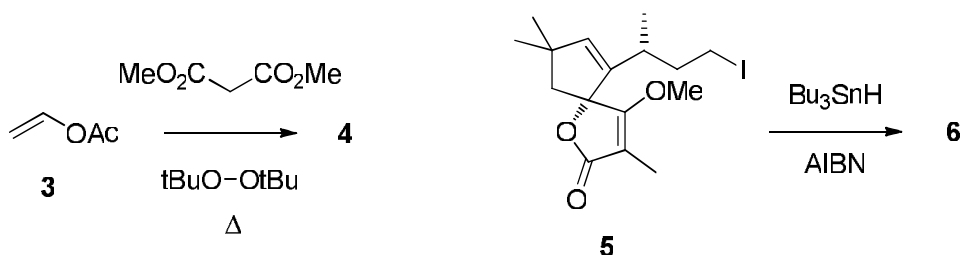
Betrachten Sie folgende Reaktion:

- Wie wird diese radikalische Tandemreaktionssequenz injiziert?
- Für welches Reagenz steht die Abkürzung AIBN?
- Schlagen Sie einen plausiblen Mechanismus für die Bildung von **2** vor und klassifizieren Sie alle Ringschlussreaktionen nach den Baldwin-Regeln.



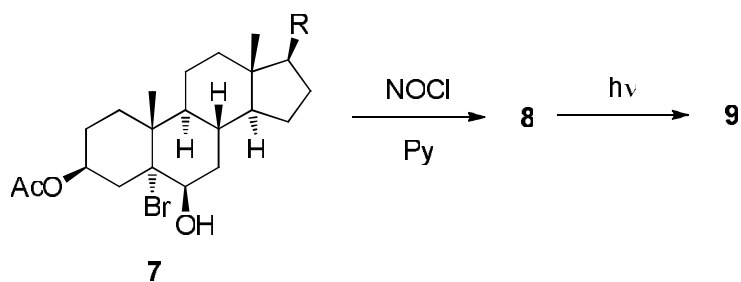
Aufgabe 2

- Geben Sie jeweils eine Konstitutionsformel für die Produkte **4** und **6** an.
- Welche Funktion haben AIBN und $t\text{BuOO}t\text{Bu}$?
- Beschreiben Sie die Reaktionsverläufe mechanistisch und begründen Sie auftretende Selektivitäten.



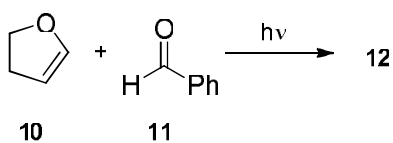
Aufgabe 3

- Skizzieren Sie jeweils eine Strukturformel für die Verbindungen **8** und **9**!
- Begründen Sie Ihre Wahl an Hand von jeweils einem Mechanismus.
- Um welche Namensreaktion handelt es sich bei der Transformation von **8** zu **9**?



Aufgabe 4

Welches Produkt **12** entsteht bei der photochemischen Umsetzung von Dihydrofuran (**10**) und Benzaldehyd (**11**)? Erklären Sie die Regioselektivität dieser Reaktion.



This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.