



### Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules

Photochemische Reaktionen, d.h. Reaktionen mit elektronisch angeregten Molekülen und Spinisomeren, stehen zunehmend im Mittelpunkt des Interesses, wie die gehäufte Veröffentlichung von Büchern über dieses Thema zeigt. In den letzten Monaten wurden neben dem vorliegenden Buch zwei weitere zu dem Thema herausgebracht.<sup>[1,2]</sup> Oft wird behauptet, photochemische Reaktionen seien zu unberechenbar für die Anwendung in der Synthese. Andererseits ist die Prognose des Verhaltens eines organischen Moleküls unter Lichteinfluss, so schwierig sie auch zu erstellen ist, für die Einführung photochemischer Reaktionen in die organische Synthese sehr wichtig.

Entsprechend starten die Autoren des Buchs, international anerkannte Experten der Photochemie, den ehrgeizigen Versuch, „paradigms for proceeding from the possible to the plausible to the probable photochemical processes“ zu definieren, wie in Kapitel 1 angekündigt wird. In Kapitel 2 folgt eine detaillierte Behandlung der Konfigurationen von angeregten Zuständen und der Konstruktion von Energiezustandsdiagrammen. Diese Abhandlung fordert den Leser, ist jedoch für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie unbedingt erforderlich. Aber auch solche schwierige Themen werden von den erfahrenen Autoren didaktisch glänzend dargestellt. In den Kapiteln 3–5 werden photophysikalische Prozesse behandelt. Diese Prozesse konkurrieren mit der photochemischen Reaktion und lassen die Bestrahlung für chemische Umsetzungen unter Umständen ineffizient werden. Zahlreiche Desaktivierungspfade, Übergänge mit und ohne Strahlung, die zum Grundzustand zurück führen, werden erörtert. Außerdem erhält der Leser nützliche Informationen zur Identifizierung von Chromophoren, die zu derartigen Prozessen neigen.

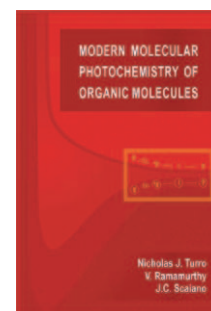
Ab dem sechsten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der molekularen organischen Photochemie vermittelt. Denkbare Reaktionsmechanismen werden unter Anwendung von Potentialflächen und moderner Konzepte von kanonischen Schnittpunkten und Trichtern, die als kritische Regionen zwischen der Fläche des angeregten Zustands und einer anderen Fläche auftreten, diskutiert. Drei wesentliche photochemische Mechanismen werden herausgestellt: die Bildung eines meist diradikalischen Intermediats, die Beteiligung eines Trichters und die Bildung eines Intermediats oder Produkts im angeregten Zustand.

Eine ausführliche Beschreibung des Energie- und Elektronentransfers in der Photochemie – zwei

grundlegende Prozesse der Photosynthese in natürlichen Systemen – folgt in Kapitel 7. Besonders interessant ist hier meines Erachtens die Erklärung der Bedeutung der „normalen“ und „invertierten“ Region auf der Grundlage der Marcus-Theorie.

Im folgenden Teil des Buchs werden neue Erkenntnisse über Mechanismen photochemischer Reaktionen und Nachweismethoden der beteiligten Intermediate erläutert. In Kapitel 8 wird festgestellt, dass photochemische Prozesse im Wesentlichen über Radikale (Diradikal oder Radikalpaar) oder Zwitterionen verlaufen, sofern kein Trichter involviert ist. Folglich werden die wesentlichen Eigenschaften von Radikalen und deren Chemie detailliert behandelt. Die Beschreibung der photochemischen Reaktionen ist nicht wie in dem vor mehr als 30 Jahren von Turro publizierten Buch *Modern Molecular Photochemistry* nach Prozessen geordnet, sondern nach Chromophoren. Durch die einfache Analyse der photophysikalischen Parameter und der Orbital- und Korrelationsdiagramme eines ausgewählten Moleküls mit einem bestimmten Chromophor kann vorhergesagt werden, welcher angeregte Zustand vermutlich auftreten wird und ob konkurrierende photophysikalische Prozesse zu erwarten sind. Die Autoren erklären, dass die meisten photochemischen Prozesse aus lediglich zwei Typen angeregter Zustände entstehen, nämlich einem  $n\pi^*$ - und einem  $\pi\pi^*$ -Zustand (Singulett oder Triplett), die durch Anregung einer Carbonylverbindung oder eines Olefins erzeugt werden. Die Photochemie anderer Chromophore wie Enone und aromatische Verbindungen kann demnach zum Teil als Spezialfall der beiden oben genannten Zustände betrachtet werden.

In Kapitel 9 werden Photoreaktionen von Carbonylverbindungen auf der Basis von Grenzorbitalwechselwirkungen beschrieben. Diese Reaktionen können in H-Atomabstraktionen, homolytische Spaltungen von C-C-Bindungen, Additionen an C-C-Doppelbindungen und Elektronentransferreaktionen unterteilt werden. Einige neuere Forschungen wie die Arbeit von Garcia-Garibay et al. über die Photoeliminierung von CO aus kristallinen Ketonen werden leider nicht erwähnt. In Kapitel 10 folgt ein Bericht über photochemische Reaktionen von Olefinen. Neben den bereits bei den Carbonylverbindungen erwähnten Reaktionstypen werden Grenzorbital-kontrollierte Prozesse wie elektrocyclische und sigmatrope Reaktionen sowie Cycloadditionen behandelt. In Kapitel 12 erhält der Leser einen breiten Überblick über die Photochemie aromatischer Verbindungen. Die meines Erachtens wichtigen aromatischen Substitutionen 1. Ordnung, die unter Photoheterolyse einer Aren-X-Bindung verlaufen, hätte man hier ebenfalls vorstellen sollen. Des Weiteren enthält das Buch ein Kapitel über Photoreaktionen in



#### Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules

Von Nicholas J. Turro, V. Ramamurthy und Juan C. Scaiano. University Science Books, Sausalito, California 2010. 1110 S., geb., 134.50 \$.—ISBN 978-1891389252

speziellen Medien und ein Kapitel über photochemische Umsetzungen mit Singulett-Sauerstoff. Im abschließenden Kapitel 15 werden, auf der Basis der zuvor vorgestellten Konzepte, Prognosen über das photochemische Verhalten anderer Chromophore wie Nitro-, Azo- oder Thioxo-Gruppen erstellt.

Fazit: Diese umfassende und ausgezeichnete Lektüre ist Diplomanden, Doktoranden und auch interessierten Studenten sehr zu empfehlen.

Maurizio Fagnoni

Dipartimento di Chimica Organica  
Università di Pavia (Italien)

DOI: 10.1002/ange.201003826

- [1] P. Klan, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds*, John Wiley&Sons, Chichester **2009**.
- [2] *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Hrsg.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim **2010**.

# No small Matter

## Micro and Nano:

For subscription details please contact Wiley Customer Service:

- >> [cs-journals@wiley.com](mailto:cs-journals@wiley.com)  
(Americas, Europe, Middle East and Africa, Asia Pacific)
- >> [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
(Germany/Austria/Switzerland)
- >> [cs-japan@wiley.com](mailto:cs-japan@wiley.com)  
(Japan)

**WILEY**

**WILEY-VCH**



Impact Factor  
**6.171**  
2009 Journal Citation Reports®  
(Thomson Reuters, 2010)

>>

**provides the very best forum for experimental and theoretical studies of fundamental and applied interdisciplinary research at the micro- and nanoscales**

2010. Volume 6, 24 issues.  
Print ISSN 1613-6810 / Online ISSN 1613-6829

For more information please visit  
**[www.small-journal.com](http://www.small-journal.com)**  
or contact us at [small@wiley-vch.de](mailto:small@wiley-vch.de)

600601008\_bu