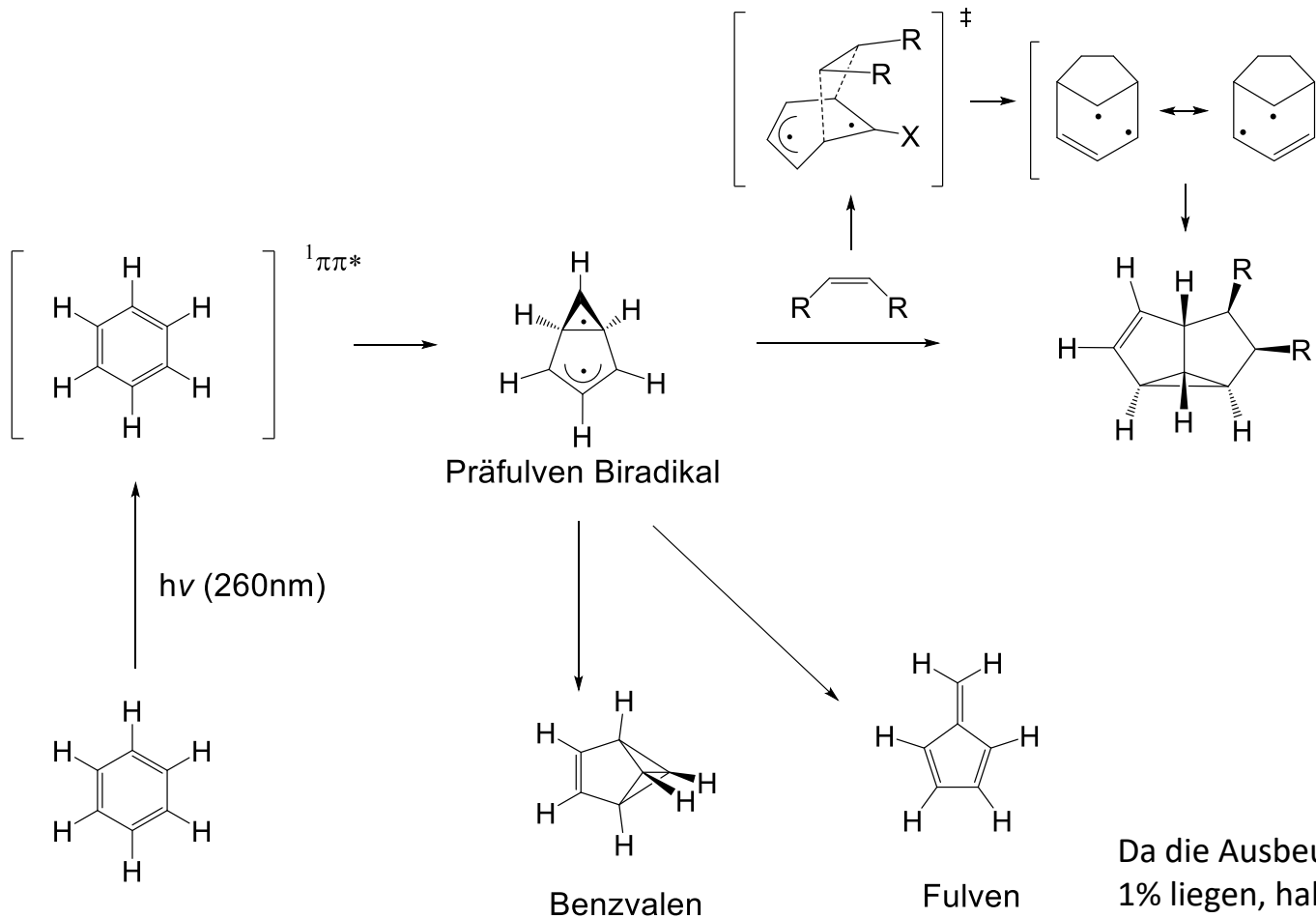


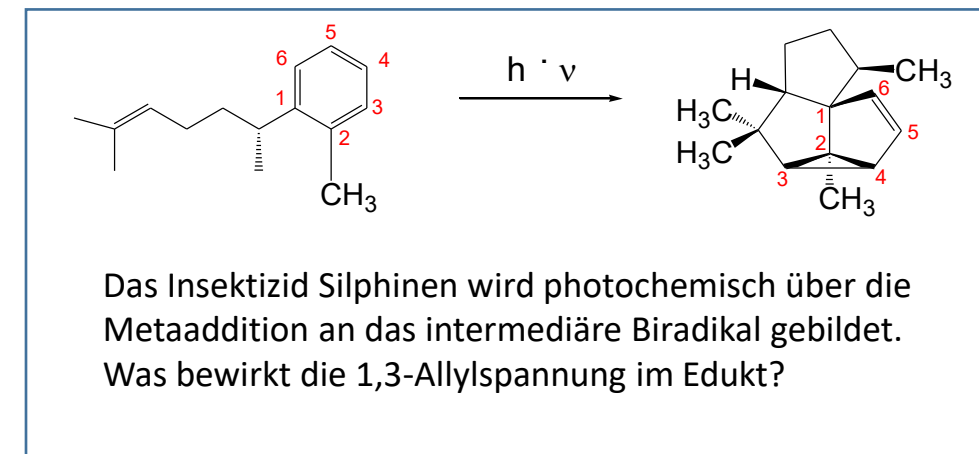
**Photochemie** ist ganz allgemein der Einsatz von Licht in der Synthese organischer Moleküle.

Einfache Photoinitiatoren für Radikalkettenreaktionen kennen Sie aus der Grundvorlesung. Bereits im Jahr 1843 setzte Kolbe in der ersten organischen Synthese (Essigsäure!) Licht ein. Licht-induzierte Isomerisierungen haben wir bereits beim Thema „gerichtete Rotation um Doppelbindungen“ besprochen.

Klassische Photoreaktionen sind 2+2 Cycloadditionen wie die deMayo-Reaktion oder die **meta-Photozyklisierung von Aromaten**

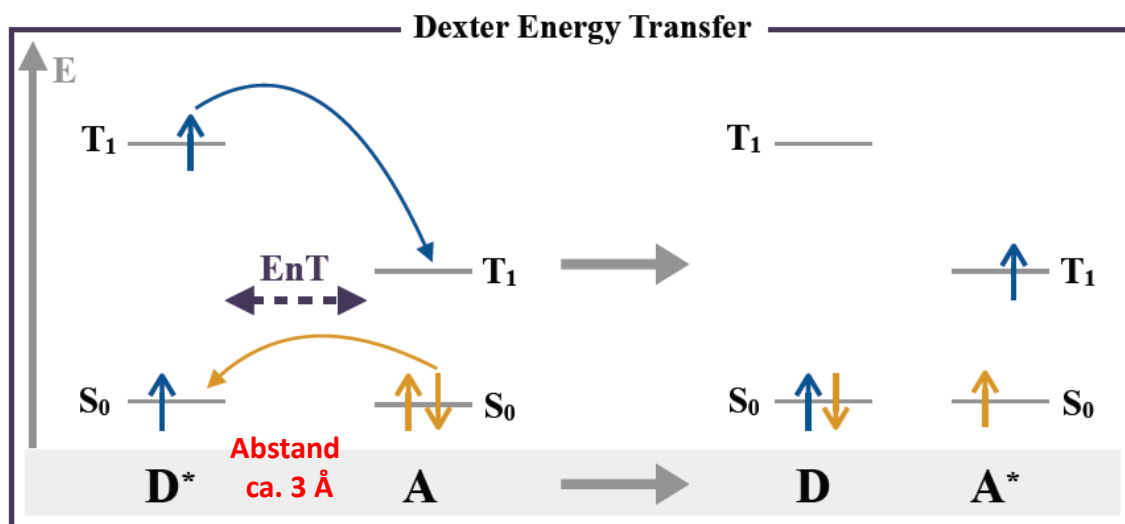
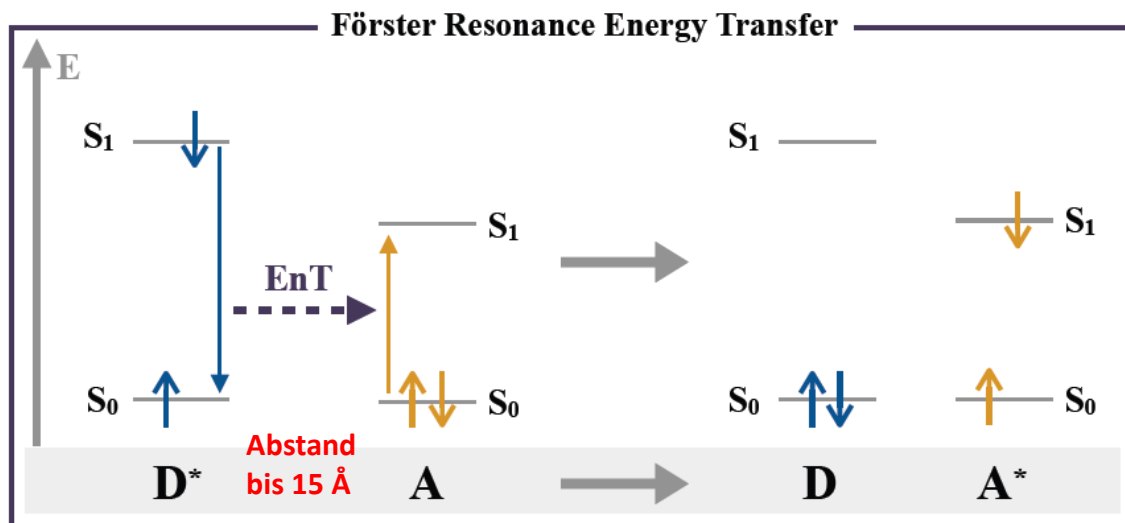


Da die Ausbeuten der beiden Benzol-Isomere nur bei 1% liegen, haben sie keine präparative Bedeutung.



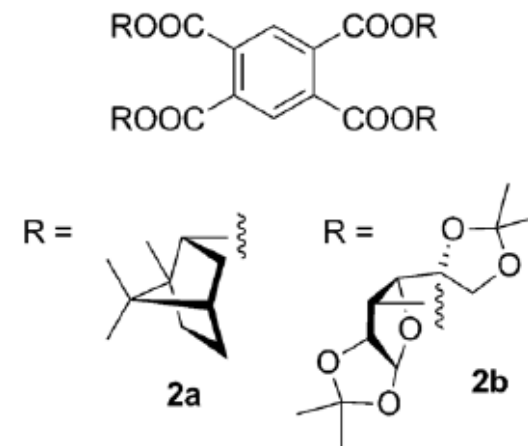
## Photosensibilisatoren (D = Donor für Energietransfer)

Chiralitätstransfer erfordert den direkten Kontakt von D und A über einen Dexter-Mechanismus (unten). Dabei werden Elektronen übertragen.

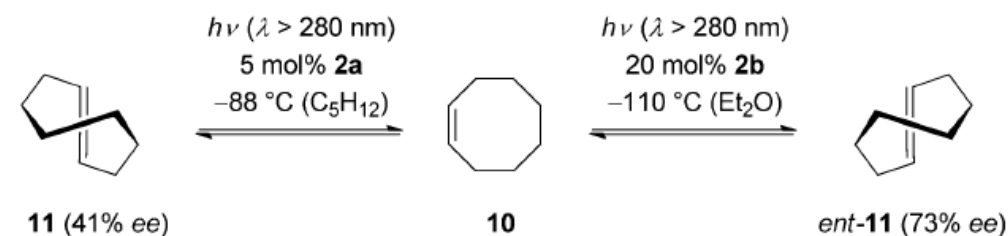


## Enantioselektive Photoisomerisierung

Verknüpft man den Photosensibilisator mit chiralen Resten, wie einem Terpen in **2a** oder dem Gluco-furanosid in **2b**, so beobachtet man eine enantioselektive E/Z-Isomerisierung, die zu den enantiomeren planar chiralen cis-Octenen **11** und ent-**11** führt. Chiralitätstransfer beweist, dass beim Dexter-Transfer der elektronischen Anregung direkter Kontakt zwischen **10** und **2a** bzw. **2b** besteht.



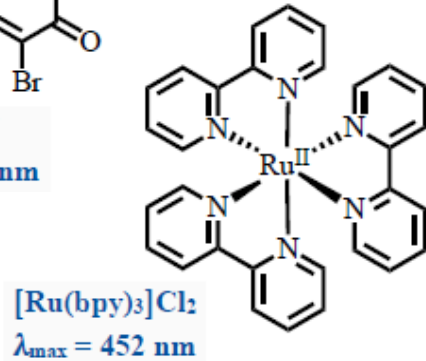
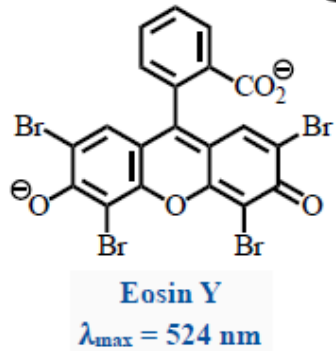
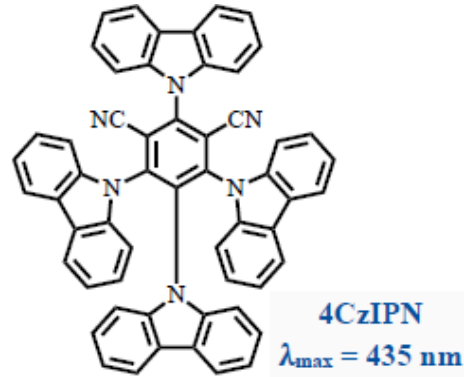
One of the most intensively investigated photochemical isomerization reactions is the conversion of (*Z*)-cyclooctene (**10**) into its geometrical isomer (*E*)-cyclooctene (Scheme 2).



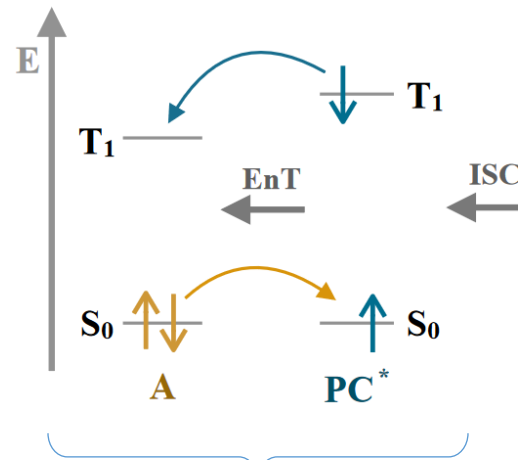
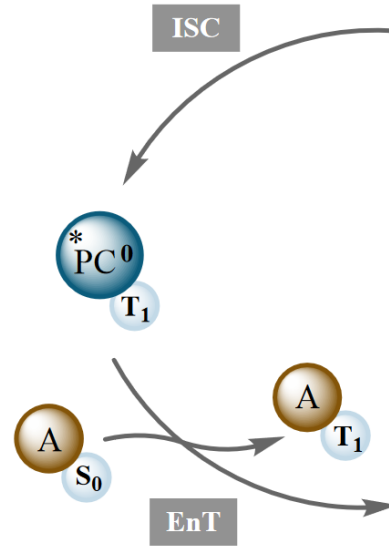
**Scheme 2.** Enantioselective isomerization of olefin **10** to the *E* isomers **11** and ent-**11**.

# Photokatalyse

An Stelle des auf der vorherigen Folie besprochenen Energietransfers (**EnT**) kann auch ein Eielektronentransfer (**SET**) erfolgen. Diese Redoxreaktion wird für den (stereo-)selektiven Aufbau eines Molekülgerüsts aus einfachen Startverbindungen genutzt.

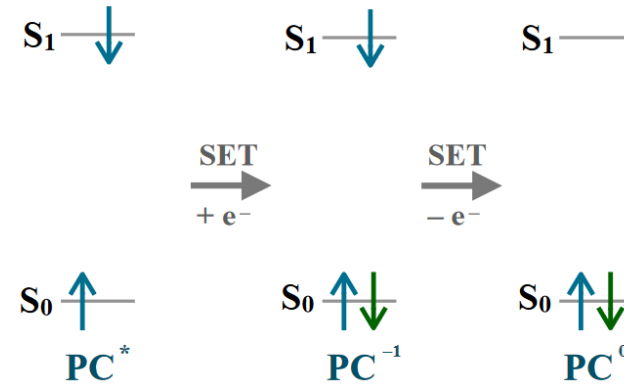
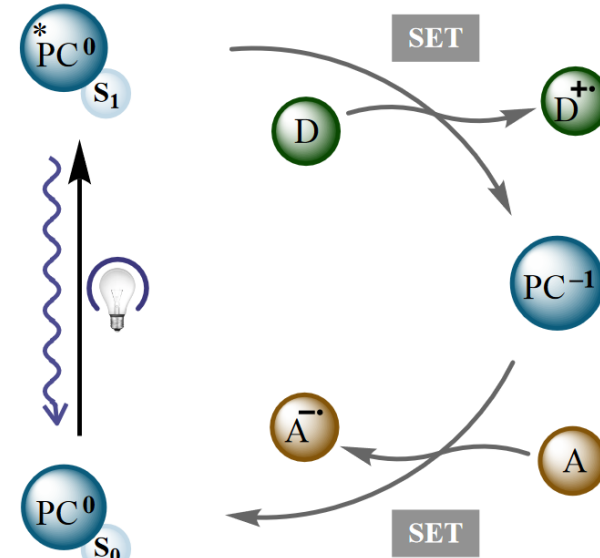


## Energy Transfer

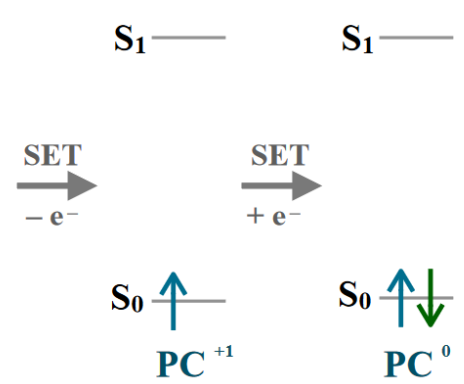
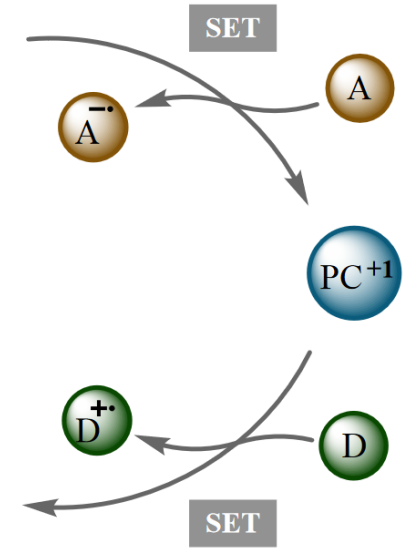


Dexter!

## Reductive Quenching Cycle



## Oxidative Quenching Cycle



Photokatalyse

Chemie  
Philipps

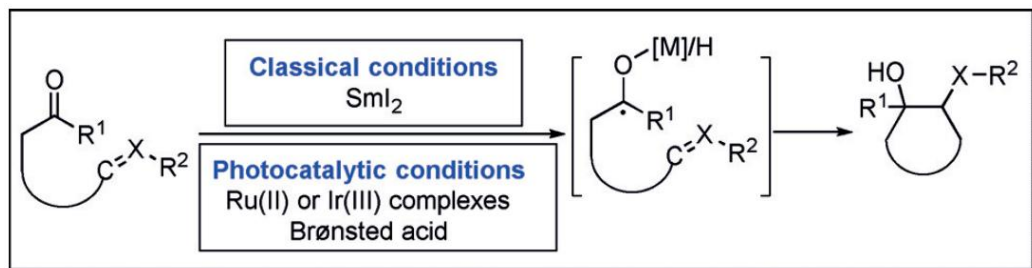


Universität  
Marburg

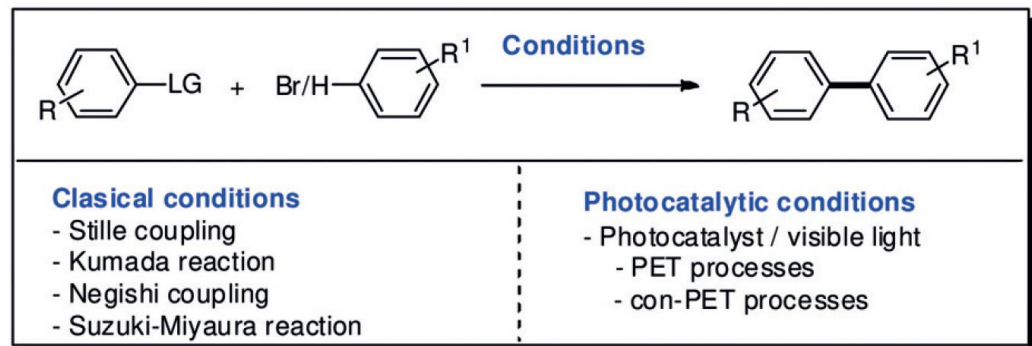
# Fünf klassische Reaktionen und dazu jeweils einer vergleichbare photochemische Reaktion

Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 10034

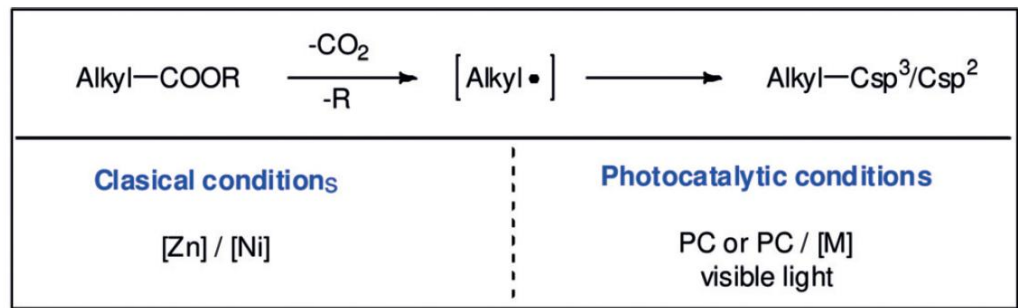
Beispiele an der Tafel!



← reduktiv  
oxidativ →



←  $\text{C}^{\text{sp}2}/\text{C}^{\text{sp}2}$



←  $\text{C}^{\text{sp}3}/\text{C}^{\text{sp}2,3}$   
←  $\text{C}^{\text{sp}3}\text{-N,S}$

