

Heiko Hoffmann¹
Michael W. Tausch²

¹Provdadis Hochschule Frankfurt am Main
²Bergische Universität Wuppertal

Modellreaktionen für Basiskonzepte der Photochemie mit Sonnenlicht oder LED-Lichtquellen

Die Photochemie ist eine aktuelle Facette der Chemie und erlebte in den letzten Jahren eine Renaissance, u.a. im Zusammenhang mit den Fragen nach erneuerbaren bzw. sauberen Energiequellen bzw. nach nachhaltigen Synthesen und Prozessen mit Solarlicht (Cambié & Noël, 2018; Dantas, Correia, Paixão & Corrêa, 2019). Sie ist relevant sowohl in der Natur als auch im Alltag und der Industrie, und daher auch in der Bildung im Allgemeinen.

Ihr Verständnis bedarf teilweise anderer Konzepte als klassische chemische Reaktionen ("Dunkelreaktionen"). Anhand zweier Modellreaktionen (Tausch & Hoffmann, 2016) können die Konzepte in den Unterricht integriert und experimentell erschlossen werden: Die Photo-Pinakolisierungen bzw. Photo-Reduktionen von 1.) Benzophenon in 2-Propanol und von 2.) Aesculin wurden als in der Schule mit einfachen apparativen Mitteln durchführbare Photo-Redoxreaktionen gewählt, wobei der Umsatz der Modellverbindungen visuell beobachtet werden kann durch Präzipitatbildung bzw. Fluoreszenzlöschung (siehe unten).

Zur Bestrahlung können kostengünstige UVA-LED-Lichtquellen (Firma Sahlmann Photochemical Solutions, Abb.1A) genutzt werden. Als Mikromaßstabs-Reaktionsgefäße bieten sich 1 mL-Borosilikat-HPLC-Vials oder Ähnliches an, ausgestattet mit einem Kleinst-Magnetrührer zur Durchmischung. Durch Aufbau des Setups in einer einfachen Einhausung aus schwarzer Pappe können die Experimentator*innen zuverlässig vor der UV-Strahlung geschützt werden (Abb. 1B). Bei eingeschalteter Lichtquelle sollte auf der Einhausung ein darauf hinweisendes Schild positioniert werden, um unbeabsichtigtes Öffnen zu verhindern. Alternativ können weitere publizierte Vorschläge zum sicheren Arbeiten mit UV-Quellen bzw. zu *low-cost*-Equipment für photochemische Reaktionen genutzt werden (Hoffmann & Tausch, 2018).

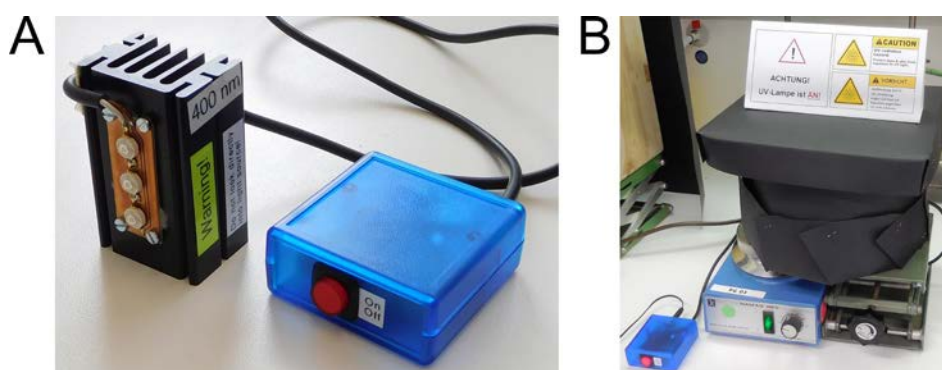


Abb.1: A) LED-Lichtquelle. B) Experimentalaufbau innerhalb einer Einhausung aus schwarzer Pappe zum Schutz vor UV-Strahlung und sichtbarer Strahlung hoher Intensität.

Photo-Pinakolisierung von Benzophenon in 2-Propanol

Die Umsetzung von Benzophenon zu Benzpinakol (Abb. 2A) ist eine mechanistisch gut untersuchte Reaktion (Viltres Costa, Grela & Churio, 1996; Churio & Grela, 1997): Nach photochemischer Anregung der Ketofunktion kann diese als 1,2-Biradikal aufgefasst werden: Das am Sauerstoffatom lokalisierte Radikal abstrahiert ein H-Atom von der 2-Position des Donators 2-Propanol, da das dabei gebildete Isopropyl-Ketylradikal durch drei Nachbargruppeneffekte stabilisiert wird (+M-Effekt und +I-Effekte). Durch Radikal-Transfer wandeln Isopropyl-Ketylradikale in Benzhydryl-Ketylradikale um (nicht gezeigt). Die Benzhydryl-Ketylradikale rekombinieren zu Benzpinakol, das als Hauptprodukt ausfällt.

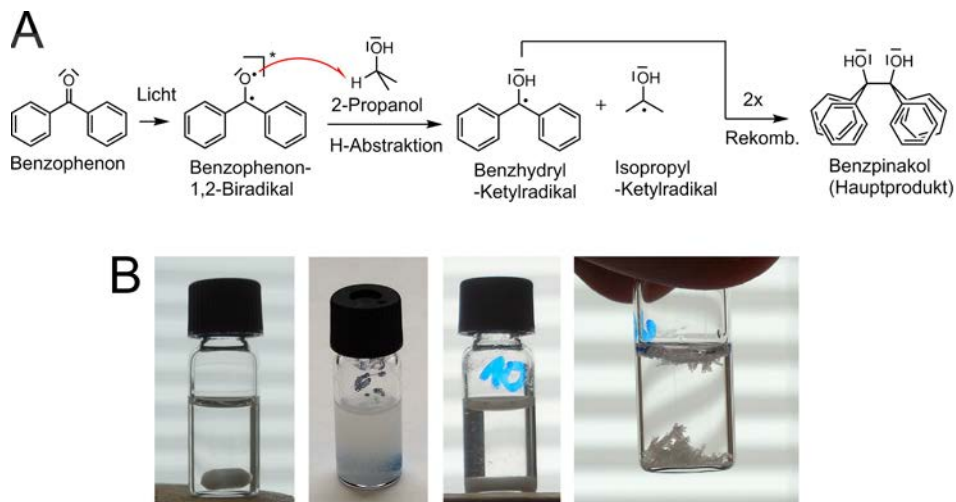


Abb.2: A) Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Bildung von Benzpinakol.
 B) Der Reaktionsfortschritt ist anhand der Präzipitatzmenge in den Ansätzen erkennbar: Unbestrahlt, bestrahlt, bestrahlt nach Sedimentation des Präzipitats, auf der Fensterbank langsam gewachsene Produktkristalle (von links nach rechts).

Anhand der Beobachtungen, ob, wann, und wieviel Präzipitat auftritt (Abb. 2B), können folgende Konzepte der Photochemie thematisiert werden:

- Zur Anregung ist ein Überlapp zwischen dem Benzophenon-Absorptionsspektrum und dem Emissionsspektrum der Lichtquelle nötig.
- Die Bestrahlungszeit und -stärke hängen vom Abstand zur Lichtquelle ab.
- Umsatz tritt auch durch Sonnenlicht-Exposition auf der Fensterbank auf.
- Durch Zusatz von Naphthalin als *Quencher* werden angeregte Benzophenon-Moleküle „gelöscht“, so dass weniger Umsatz bzw. spätere Präzipitatbildung auftritt.
- Sauerstoff-Anwesenheit und -Abwesenheit können verglichen werden: Bei O₂-Präsenz treten *Quenching* und Peroxidbildung auf.
- In Konkurrenzreaktionen entstehen O₂-empfindliche, farbige Nebenprodukte.

Die Reaktion verläuft in verschiedenen Alkoholen unterschiedlich rasch (ketylradikal-stabilisierende Nachbargruppeneffekte). Relaxationsprozesse im Jablonski-Diagramm und der Begriff der Quantenausbeute können didaktisch-reduziert besprochen werden.

Fluoreszenzlöschung von Aesculin

Die hell-bläulich leuchtende Fluoreszenz des Naturstoffs Aesculin kann vermutlich ebenfalls durch eine Photopinakolisierung intramolekular (in Wasser) oder intermolekular (in Alkoholen) gelöscht werden (Tausch & Balzer, 1998; Meuter, 2012; Abb. 3A,B). Dies erfolgt in den verschiedenen Lösemitteln unterschiedlich schnell, und es treten verschiedene Produkte auf, die mittels Dünnschichtchromatographie beobachtet werden können. Die Modellreaktion kann auch genutzt werden zur Visualisierung der mittleren Verweilzeit in einem mikrostrukturierten Strömungsrohr; zusammen damit kann das Konzept des Volumenstroms im Unterricht eingeführt werden (Tausch & Hoffmann, 2016; Abb. 3C).

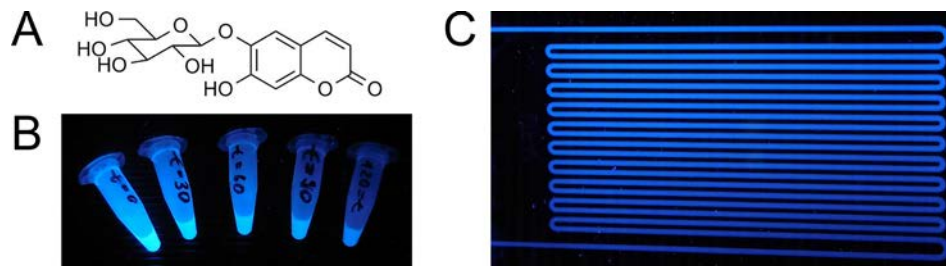


Abb.3: A) Strukturformel von Aesculin. B) Fluoreszenzlöschung durch Variation der Bestrahlungszeit. C) Fluoreszenzlöschung im kontinuierlichen Fluss.

Zusammenfassung

Verzahnt mit den bereits genannten Konzepten der Photochemie (Abb. 4) können die folgenden obligatorischen Basiskonzepte anhand der Modellreaktionen behandelt werden:

- Stoff-Teilchen-Konzept
- Donator-Akzeptor-Konzept
- Energie-Konzept
- Struktur-Eigenschaften-Konzept

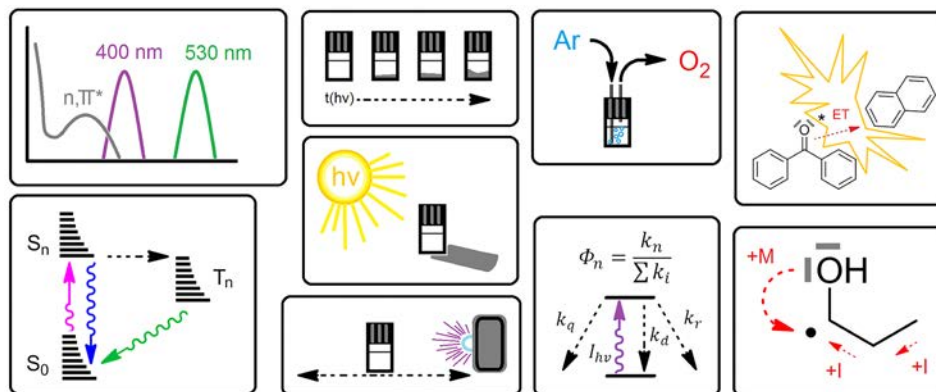


Abb.4: Zusammenfassende Kachel-Darstellung der genannten Konzepte der Photochemie.

Literatur

- Cambié, D. & Noël, T. (2018). Solar Photochemistry in Flow. *Topics in Current Chemistry*, 376 (45), 1-27
- Churio, M.S. & Grela, M.A. (1997). Photochemistry of Benzophenone in 2-Propanol. *Journal of Chemical Education*, 74 (4), 436-438
- Dantas, J.A., Correia, J.T, Paixão, M.W. & Corrêa, A.G. (2019). Photochemistry of Carbonyl Compounds: Application In Metal-Free Reactions. *ChemPhotoChem*, 3, 1-16
- Hoffmann, H. & Tausch, M.W. (2018). Low-Cost Equipment for Photochemical Reactions. *Journal of Chemical Education*, 95 (12), 2289-2292
- Meuter, N.T. (2012). Extraktion, Lumineszenz und photochemisches Verhalten von Aesculin aus Kastanienzweigen - Schulversuche mit Aesculin. Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt, Bergische Universität Wuppertal.
- Sahlmann Photochemical Solutions: <https://www.sahlmann-ps.de>, letzter Aufruf am 13.10.2019
- Tausch, M.W. & Balzer, M. (1998). Die Ketone und das Licht. *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, 47 (7), 14-20
- Tausch, M.W. & Hoffmann, H. (2016). Modellreaktionen mit Sonnenlicht oder Taschenlampe. *Nachrichten aus der Chemie*, 64, 1090-1093
- Viltres Costa, C., Grela, M.A. & Churio, M.S. (1996). On the yield of intermediates formed in the photoreduction of benzophenone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 99, 51-56