

## Singulett-Sauerstoff (molekularer)

Auch unter Umweltgesichtspunkten besitzt die Wechselwirkung von Strahlung und Materie große Bedeutung. Ein Beispiel hierfür ist der Singulett-Sauerstoff : In Gegenwart von Licht und Sauerstoff bleichen Farben, vergilben Kunststoffe, blättern Lacke ab, werden Mikroorganismen abgetötet. Zur Deutung dieser und anderer Erscheinungen wird die Existenz energetisch angeregter (elektronisch und schwingungs-) Sauerstoff-Moleküle gefordert : In den beiden möglichen angeregten Zuständen besitzen die beiden „äußeren“ Elektronen entgegengesetzte Spinrichtungen  $\rightarrow$  Gesamtspin  $S=0 \rightarrow$  Singulett- $O_2$  ( $^1O_2$ ), vgl. Abb.2 . Diese angeregten Zustände sind metastabil, da die Übergänge in den Grundzustand, Triplett-Sauerstoff ( $^3O_2$ ), durch Photonenemission u.a. spinverboten sind. Bei Wechselwirkungen mit Stoßpartnern, auch mit Molekülen der gleichen Art, kann der Gesamtspin erhalten bleiben, wenn Spinumkehr in beiden Partnern gleichzeitig stattfindet. Die Vielzahl und Intensität der Chemilumineszenzlinien des molekularen Sauerstoffs konnten vor allem durch Annahme einer gleichzeitigen Desaktivierung zweier metastabiler Singulett-Sauerstoff-Moleküle erklärt werden, ein Vorgang, bei dem die Anregungsenergien zweier Moleküle in Form eines einzigen Photons mit entsprechender Gesamtenergie emittiert werden! (1 )

Versuch: Singulett-Sauerstoff wirkt als Sensibilisator eines Farbstoffes (Fluorophors).

Bei Verwendung von Di-Benzanthron (Violanthron) als Fluorophor ist die Quantenausbeute größer als bei der direkten Fluoreszenz des Singulett-Sauerstoffs. '

Theorie: Das Intensitätsmaximum des Fluoreszenzlichtes liegt bei 630 nm, was recht genau der doppelten Anregungsenergie von  $^1O_2$  entspricht. Nach Untersuchungen von (7) wird das Fluorophor-Molekül in zwei Stufen durch Zusammenstoß und Energieübertragung von je einem  $^1O_2$ -Molekül im angeregten Zustand (22,5 kcal/mol Anregungsenergie) angeregt; dem entsprechend muss für das Fluoreszenz-Molekül ein angeregter Triplettzustand von etwa 22,5 kcal/mol Anregungsenergie postuliert werden, der allerdings noch nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Ein Dreierstoß ist nicht auszuschließen, gilt aber als sehr unwahrscheinlich.

Energiezustände des Violanthron-Moleküls:

\_\_\_\_\_  $^1V_1$  (E = 45 kcal/mol /  $\lambda = 630$  nm)

\_\_\_\_\_  $^3V_1$  (E = 22,5 kcal/mol)

\_\_\_\_\_  $^1V_0$  (Grundzustand)

Versuchsdurchführung: Die angegebenen Mengen sind auf die Größe der benutzten Waschflasche abgestimmt.

Eine kleine Spatelspitze Violanthron wird in eine Waschflasche, z.B. 100 ml, gegeben. Dazu gießt man dann 10-20 ml Dichlormethan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zum Lösen des Farbstoffes, fügt 30 ml 6-m-NaOH und 10 ml 30%ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzu. Nach Abdunkeln des Raumes wird langsam Chlorgas\* durch die Lösung geleitet. Nach kurzer Zeit umgeben sich die aufsteigenden Gasblasen mit einem karminroten Leuchten.

**Vorsicht:** Schutzbrille, Handschuhe, Apparatur gut dichten (Silikonschläuche benutzen), Dichlormethanreste mit Farbstoff für Wiederverwendung sammeln, das Zurücksteigen der Reaktion in den Chlorentwickler vermeiden (Absperrhahn einbauen). Überschüssiges Chlor läßt sich in 2 nachgeschalteten Waschflaschen mit konz.KOH-Lösung absorbieren. (Das gebildete Hypochlorit wird im Bedarfsfall mit alkalischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung unter Bildung von  $\text{O}_2$  vernichtet.)

\* Das Chlor wird einer Gasflasche entnommen oder entwickelt (z.B. durch Reaktion von konz.HCl mit NaOCl-Lösung).