



ulm university universität
uulm

Grundpraktikum Physikalische Chemie

V28

Photooxidation von Diphenhylisobenzofuran

Untersuchung der Reaktionskinetik
durch Photometrie

6. Dezember 2010

Inhaltsverzeichnis

1. Lambert Beer	- 3 -
2. Theoretische Grundlagen: Kinetik	- 3 -
2.1. Reaktionsgeschwindigkeit	- 3 -
2.2. Grundprinzip der Reaktionsordnung	- 5 -
2.2.1. Reaktion 0. Ordnung	- 5 -
2.2.2. Reaktion 1. Ordnung	- 6 -
2.2.3. Reaktion 2. Ordnung	- 7 -
2.2.4. Reaktion 3. Ordnung	- 8 -
2.2.5. Reaktion n. Ordnung	- 9 -
2.3 Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung	- 9 -
2.3.1. Linearierte Auftragung	- 9 -
2.3.2. Halbwertszeiten	- 10 -
2.3.3. Anfangsgeschwindigkeiten	- 10 -
2.3.4. Isoliermethode	- 10 -
3. Versuchsdurchführung	- 11 -
3.1. Das Laserprinzip	- 11 -
3.2. Versuchsaufbau	- 11 -
3.3. Versuchsdurchführung	- 12 -
4. Auswertung und Reaktion	- 13 -
4.1. Auswertung	- 13 -
4.2. Reaktionsmechanismus	- 14 -
4.3. Gefahren und Vorsichtsmaßnahmen	- 14 -
4.4. Entsorgung	- 14 -
5. Literatur	- 16 -

In diesem Versuch wird die Reaktion von Diphenylisobenzofuran (DFBF) mit Singulett-Sauerstoff reaktionskinetisch untersucht. Singulett-Sauerstoff wird aus Luft-Sauerstoff mithilfe von Methylenblau und Laserlicht erhalten. Die Reaktion geht mit einer Entfärbung von Diphenylisobenzofuran einher. Dies wird spektralphotometrisch vermessen.

1. Lambert Beer

Die Grundlage für die photometrische Bestimmung von Konzentrationen bietet das Lambert-Beer'sche Gesetz. Beschrieben wird die Abschwächung von Licht der Anfangsintensität I_0 in Abhängigkeit der Schichtdicke d und der Konzentration c .

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon_\lambda c d \quad (1.1)$$

Dabei muss beachtet werden, dass der Extinktionskoeffizient ε_λ von der Wellenlänge λ abhängt, das heißt es wird idealerweise mit monochromatischem Licht gearbeitet. Zudem ist der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration nur in einem bestimmten Bereich gültig.

Die Herleitung des Gesetzes findet sich in Lehrbüchern der Physikalischen Chemie (z.B. Wedler).

2. Theoretische Grundlagen: Kinetik

2.1. Reaktionsgeschwindigkeit

Die Kinetik beschäftigt sich mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von Parametern wie Temperatur und Druck beeinflusst. Entscheidend sind die Stoffmengen bzw. Konzentrationen der Reaktanden, der Reaktionsmechanismus und die Aktivierungsenergien der verschiedenen Elementarreaktionen. Wenn man von einer allgemeinen Reaktionsgleichung der Form



ausgeht, wobei v_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i ist, so verhalten sich die Stoffmengen der gebildeten Produkte wie die stöchiometrischen Koeffizienten:

$$\frac{n_C}{n_D} = \frac{v_C}{v_D} \quad (2.2.)$$

Dieses Verhältnis lässt sich aus der Definition der Reaktionslaufzahl ξ ableiten und entsprechend für Edukte erweitern:

$$n_i \equiv n_{i,0} + v_i \xi \quad (2.3.)$$

Die Reaktionslaufzahl ξ besitzt Werte zwischen 0 mol (hier liegen die Edukte in ihren Anfangsstoffmengen $n_{i,0}$ vor) und 1 mol (nur Produkte, ein Formelumsatz).

Die Änderung der Reaktionslaufzahl lässt sich durch die Stoffmengenänderung für eine beliebige Reaktionskomponente ausdrücken:

$$\frac{dn_i}{d\xi} = v_i \quad (2.4.)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist definiert als die zeitliche Veränderung der Reaktionslaufzahl:

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{v_i dt} \quad (2.5.)$$

Meistens lassen sich Konzentrationen leichter messen als Stoffmengen. Deshalb arbeitet man oft auch mit folgender Definition:

$$\frac{d\xi}{V dt} = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{v_i dt} = \frac{dc_i}{v_i dt} \quad (2.6.)$$

Es ist nun exakt zu unterscheiden:

$\frac{d\xi}{dt}$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$\frac{dn_i}{dt} = \frac{v_i d\xi}{dt}$ ist die Bildungs- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit der Komponente i

$\frac{dc_i}{dt}$ die zeitliche Veränderung der Konzentration der Komponente i

Um mit Konzentrationen arbeiten zu können, ohne sich auf eine bestimmte Komponente festlegen zu müssen, führt man die sogenannte Reaktionsvariable x ein:

$$x = \frac{\xi}{V} \quad (2.7.)$$

Für viele einfache Reaktionen kann man folgendes Geschwindigkeitsgesetz annehmen:

$$\frac{dx}{dt} = k(T)[A]^a[B]^b \quad (2.8.)$$

Dabei sind:

$k(T)$ die Geschwindigkeitskonstante (temperaturabhängig, z.B. nach Arrhenius)

a bzw. b die Ordnung der Reaktion bzgl. der Komponente A bzw. B

$n = a + b$ die Gesamtreaktionsordnung

Sowohl die Gesamtreaktionsordnung als auch die Teilordnungen lassen sich empirisch bestimmen. Dabei gibt es in den meisten Fällen keinen Zusammenhang zwischen der Reaktionsordnung und den stöchiometrischen Faktoren ν_i . Von der Ordnung der Reaktion ist die Molekularität einer Elementarreaktion zu unterscheiden. Diese drückt aus, wie viele Teilchen an einem reaktiven Reaktionsschritt beteiligt sind (meist bimolekular – unimolekular für Zerfalls- oder Umlagerungsreaktionen).

Es können auch gebrochene und negative Reaktionsordnungen auftreten. Bei komplizierteren Reaktionen versagt das einfache Gesetz (2.8.). Für manche Reaktionen lässt sich deshalb keine Reaktionsordnung angeben. Im Allgemeinen kann man von der Reaktionsordnung nicht auf den Reaktionsweg oder den tatsächlichen Verlauf einer Reaktion schließen, aber umgekehrt. Nur bei Elementarreaktionen sind Molekularität und Reaktionsordnung identisch. Man kann dann (und nur dann) die Teilreaktionsordnungen bzgl. der Komponenten durch die stöchiometrischen Koeffizienten (ν_A, ν_B, \dots) ersetzen.

2.2 Grundprinzip der Reaktionsordnung

Wir setzen im Folgenden voraus, dass die untersuchte Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$-\frac{d[A]^f}{dt^f} = k_n[A]^m \quad (2.9)$$

gehört. Dann können wir für verschiedene einfache Fälle die Reaktionsgesetze herleiten.

2.2.1. Reaktion 0. Ordnung

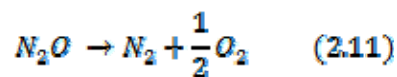
Dabei handelt es sich um Reaktionen, deren Geschwindigkeiten nicht von der Konzentration der Edukte abhängen (zumindest solange deren Konzentration über einem kritischen Wert liegt). Dies sind z. B. Enzymreaktionen wie der Alkoholabbau im Blut oder Reaktionen, die von einer Oberfläche katalysiert werden. Im ersten Fall folgt

die Reaktion solange der 0. Ordnung, wie soviel Alkohol vorhanden ist, damit sämtliches Enzym am Abbauprozess beschäftigt ist. Sinkt die Alkoholkonzentration unter einen bestimmten Wert, so spielt auch die Enzymkonzentration eine Rolle. Die Reaktion nimmt eine höhere Ordnung an. Daraus resultiert nun eine Abhängigkeit der Reaktion von der Eduktkonzentration.

Reaktionstyp:



Beispiel:



Mit $n = 0$ folgt aus (2.9):

$$-\frac{d[A]^t}{dt^t} = k_0 \quad (2.12)$$

Trennung der Variablen führt zu:

$$d[A]^t = -k_0 dt^t \quad (2.13)$$

Durch Integration folgt:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^t = -k_0 \int_0^t dt^t \quad (2.14)$$

$$\rightarrow [A] = [A]_0 - k_0 t \quad (2.15)$$

Die Halbwertszeit τ einer Reaktion ist definiert als die Zeit, nach der die Konzentration auf die Hälfte der Anfangskonzentration gesunken ist:

$$[A]_\tau = \frac{[A]_0}{2} \quad (2.16)$$

Einsetzen von $t = \tau$ und (2.16) in (2.15) liefert:

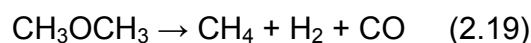
$$\tau = \frac{[A]_0}{2k_0} \quad (2.17)$$

2.2.2 Reaktion 1. Ordnung

Reaktionstyp:



Beispiel: Thermischer Zerfall von Dimethylether



Mit $n = 1$ folgt aus (2.9):

$$-\frac{d[A]^t}{dt^t} = k_1[A]^t \quad (2.20)$$

Trennung der Variablen führt zu:

$$\frac{d[A]^t}{[A]^t} = -k_1 dt^t \quad (2.21)$$

Durch Integration folgt:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]^t}{[A]^t} = -k_1 \int_0^t dt^t \quad (2.22)$$

$$\rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -k_1 t \quad (2.23)$$

$$\rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \quad (2.24)$$

$$\rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (2.25)$$

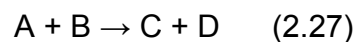
Um die Halbwertszeit zu erhalten, setzen wir wieder $t = \tau$ und (2.16) in (2.24) ein:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (2.26)$$

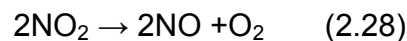
Wichtig: Für Reaktionen 1. Ordnung ist die Halbwertszeit von der Konzentration unabhängig.

2.2.3 Reaktion 2. Ordnung

Reaktionstyp:



Beispiel:



Mit $n=2$ folgt aus (2.9) für $[A] = [B]$:

$$-\frac{d[A]^t}{dt^t} = k_2[A]^t{}^2 \quad (2.29)$$

Trennung der Variablen führt zu:

$$\frac{d[A]^t}{[A]^t{}^2} = -k_2 dt^t \quad (2.30)$$

Durch Integration folgt:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]^t}{[A]^{1/2}} = -k_2 \int_0^t dt^t \quad (2.31)$$

$$\rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \quad (2.32)$$

$$\rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t \quad (2.33)$$

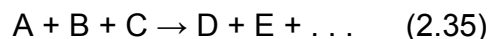
Um die Halbwertszeit zu erhalten, setzen wir wieder $t = \tau$ und (2.16) in (2.33) ein:

$$\tau = \frac{1}{[A]_0 k_2} \quad (2.34)$$

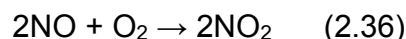
2.2.4 Reaktion 3. Ordnung

Reaktionen dieses Typs sind äußerst selten.

Reaktionstyp:



Beispiel:



Mit $n=3$ folgt aus (2.9):

$$-\frac{d[A]^t}{dt^t} = k_3 [A]^{1/3} \quad (2.37)$$

Trennung der Variable führt zu:

$$\frac{d[A]^t}{[A]^{1/3}} = -k_3 dt^t \quad (2.38)$$

Durch Integration folgt:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]^t}{[A]^{1/3}} = -k_3 \int_0^t dt^t \quad (2.39)$$

$$\rightarrow \frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_3 t \quad (2.40)$$

$$\rightarrow \frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2k_3 t \quad (2.41)$$

Um die Halbwertszeit zu erhalten, setzen wir wieder $t=\tau$ und (2.16) in (2.41) ein:

$$\tau = \frac{3}{2[A]_0^2 k_3} \quad (2.42)$$

2.2.5 Reaktion n. Ordnung

Hier startet man mit (2.9):

$$-\frac{d[A]'}{dt'} = k_n [A]'^n \quad (2.43)$$

Nach Separation der Variablen gilt:

$$\frac{d[A]'}{[A]'^n} = -k_n dt' \quad (2.44)$$

Durch Integration folgt:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]'}{[A]'^n} = -k_n \int_{t=0}^t dt' \quad (2.45)$$

$$\frac{[A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}}{1-n} = -k_n t \quad \text{für } n \neq 1 \quad (2.46)$$

$$\Rightarrow [A]^{1-n} = k_n t(n-1) + [A]_0^{1-n} \quad (2.47)$$

Um die Halbwertszeit zu erhalten, setzen wir wieder $t = \tau$ und (2.16) in (2.47):

$$\tau = \frac{(2^{n-1} - 1)}{k_n(n-1)} [A]_0^{1-n} \quad (2.48)$$

2.3. Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung

2.3.1. Linearsierte Auftragung

Je nach Reaktionsordnung ergibt die Auftragung von $[A]$, $\ln[A]$, $[A]^{-1}$... gegen t eine Gerade. Trägt man die gemessenen Daten jeweils in dieser Art und Weise auf, kann man abschätzen, welche Reaktionsordnung in etwa vorliegt. Da ganzzahlige Reaktionsordnungen aber selten sind, wird man mit dieser Methode selten eine gute Gerade erhalten und daher die Reaktionsordnung nur näherungsweise angeben können. Ein besseres Ergebnis erhält man, wenn man mit Hilfe eines Computers die Auftragung $[A]^{1-n}$ gegen t für eine grosse Menge an möglichen Reaktionsordnungen (ca. 100 Werte für n zwischen 0 und 3) erstellt und aus der Abweichungen der Messpunkte von einer Gerade die optimale Auftragung und somit die Reaktionsordnung bestimmt. Damit vergleichbar ist die Methode nach Powell (siehe Literatur [6]).

2.3.2. Halbwertszeiten

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionsordnung ist es, die Halbwertszeiten und deren Abhängigkeit von der Anfangskonzentration zu bestimmen. Dazu müssen aber für eine Messung mindestens 4 Halbwertszeiten bestimmt werden. Für eine Reaktion 1. Ordnung zum Beispiel hängt die Halbwertszeit nicht von der Anfangskonzentration ab. Das heißt im Verlauf der Reaktion ist das zeitintervall zwischen 2 Halbwertszeiten immer gleich groß. Die einzelnen Abhängigkeiten der Halbwertszeiten wurden zusammen mit den Geschwindigkeitsgesetzen in Kapitel 2.2 hergeleitet.

Da aber wieder nur mit den Geschwindigkeitsgesetzen des Idealfall einer ganzzahligen Reaktionsordnung verglichen wird, ist es mit der Methode nicht möglich eine gebrochene Reaktionsordnung bestimmen, sondern abzuschätzen zwischen welchen ganzzahligen Werte diese liegt.

2.3.3. Anfangsgeschwindigkeiten

Zu Beginn einer Reaktion entsprechen die Konzentrationen der Edukte noch den Ausgangskonzentrationen. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich dann beschreiben als:

$$v_0 = k [A]_0^a [B]_0^b \quad (2.49)$$

Misst man nun bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen einer Komponente, kann für diese die Reaktionsordnung bestimmt werden, indem man z.B. $\lg(v_0)$ gegen $\lg[A]_0$ aufträgt. Mit dieser Methode können auch gebrochen rationale Reaktionsordnungen ermittelt werden. Aber sie kann nicht bei sehr schnell ablaufenden Reaktion oder für Meßmethoden, bei denen der Anfang der Reaktion gar nicht verfolgt werden kann, verwendet werden.

2.3.4. Isoliermethode

Hiebei werden bestimmte Komponenten im Überschuss als Reaktanden verwendet. Damit bleibt deren Konzentration im Verlauf der Reaktion praktisch konstant. Auf diese Weise können die sog. Pseudo-Reaktionsordnungen für Komponenten, deren Konzentrationsveränderung gemessen wird, bestimmt werden.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Das Laserprinzip

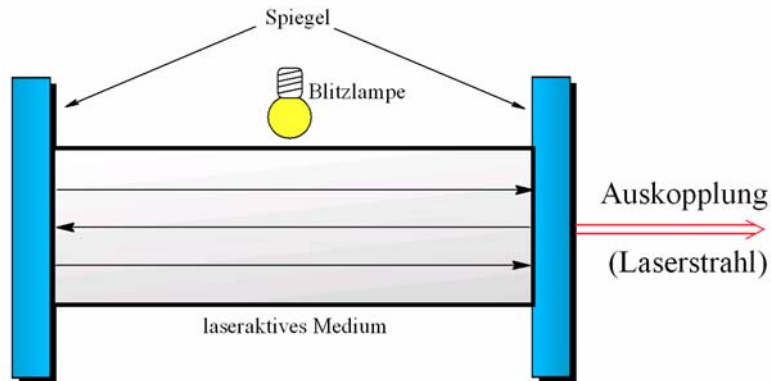


Abbildung 1: Prinzip Laser

Ein Laser ist allgemein aus einem mit laseraktivem Medium gefüllten Resonator und einer Pumpquelle (Blitzlichtlampe) aufgebaut, wobei der Resonator im Allgemeinen aus zwei parallelen Spiegeln im Abstand n -mal der gewünschten Wellenlänge besteht. Mindestens einer der beiden Spiegel ist dabei teildurchlässig. Die Spiegel haben den Effekt, dass sie das Licht der gewünschten Wellenlänge mehrfach durch den Laser schicken können um somit durch mehrfache induzierte Emission eine Lichtverstärkung zu erreichen. Durch den teildurchlässigen Spiegel verlässt Licht zu einem gewissen Teil das Laserinnere, was den genutzten Laserstrahl darstellt. Der Vorteil bei Laserlicht ist, dass es eine hohe Intensität bei gleichzeitigem engen Frequenzspektrum bietet. Damit steht monochromatische Strahlung zur Verfügung.

3.2. Versuchsaufbau

Für den Versuch wird ein Aufbau, wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt, verwendet. Eine mit der zu untersuchenden Probe gefüllte Küvette wird so in das Spektrometer eingebaut, dass das Licht des Spektrometers durch die Küvette strahlt. Für Reaktionsmessungen erfolgt die Anregung mit Hilfe eines Lasers, dessen Licht von oben in die Küvette gestrahlt wird.

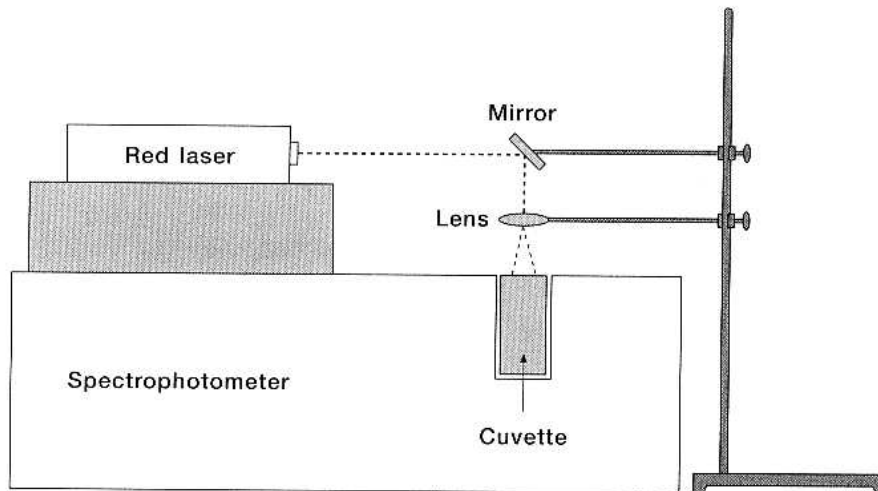


Abbildung 2: Schematischer Versuchsaufbau für die Untersuchung der Photooxidation von Diphenylisobenzofuran

3.3 Versuchsdurchführung

1. Stellen Sie jeweils 25 mL der folgenden Lösungen her:
 - a) $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Diphenylisobenzofuran ($M = 270,3 \text{ g mol}^{-1}$) in Methanol
 - $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Diphenylisobenzofuran ($M = 270,3 \text{ g mol}^{-1}$) in Methanol
 - $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Diphenylisobenzofuran ($M = 270,3 \text{ g mol}^{-1}$) in Methanol
 - $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Diphenylisobenzofuran ($M = 270,3 \text{ g mol}^{-1}$) in Methanol
 - b) $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ Methylenblau ($M = 373,9 \text{ g mol}^{-1}$) in Methanol
 - $4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ Methylenblau ($M = 373,9 \text{ g mol}^{-1}$) in Methanol

2. Zeichnen Sie das Absorptionsspektrum der 3 verwendeten Stoffe (DPBF, Methylenblau und Methanol) von 350 nm bis 750 nm auf. Dabei wird die maximale Transmission von Methanol auf 100 % gesetzt. Bestimmen Sie die Wellenlänge der maximalen Absorption für DPBF. Diese sollte bei ca. 400 nm liegen.

3. Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten, messen Sie bei der maximalen Absorption von DPBF 5 verschiedene Konzentration (Lösungen 1a. + Leerwert).

Dabei wird das Spektrometer so eingestellt, dass mit der reinen Methanolprobe eine Transmission von 100 % erreicht wird.

4. Füllen Sie mit Hilfe einer Pipette 1,5 mL Lösung der höchsten DPBF Konzentration und 1,5 mL einer der beiden Methylenblaulösungen in eine Küvette. Sorgen Sie für eine rasche Durchmischung und stellen sie die Küvette in das Spektrometer. Bestrahlen Sie die Probe unverzüglich mit dem Laser und zeichnen Sie die Absorption bei der Wellenlänge auf, die Sie in Schritt 3 bestimmt haben (Wellenlänge maximaler Absorption). Dies erfolgt so lange, bis die Änderung der Absorption gering ist (ca. 15 – 60 min).
5. Wiederholen Sie Schritt 4 mit der zweiten Methylenblaulösung.

4. Auswertung und Reaktion

4.1. Auswertung

Die Reaktionsgeschwindigkeit soll anhand der Konzentrationsänderungen an DPBF verfolgt werden. Um die Konzentration mit Hilfe des Lambert Beer Gesetzes zu berechnen, muss der Extinktionskoeffizient ϵ_λ bekannt sein.

a) Bestimmung des Extinktionskoeffizienten

Um den Extinktionskoeffizient zu bestimmen, wird der Logarithmus der Transmission gegen die Konzentration aufgetragen. Es sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung der molare Extinktionskoeffizient bestimmt werden kann. Die Dicke der Küvette ist $d = 0,95 \text{ cm}$.

b) Bestimmung der Reaktionsordnung

Zunächst müssen die mit dem Rechner aufgezeichneten Messwerte (Spannungssignale!) in Konzentrationen umgerechnet werden. Dazu wird angenommen, dass $\frac{U}{U_0}$ proportional zu $\frac{I}{I_0}$ ist. Somit kann das Lambert Beer Gesetz angewendet werden. Zunächst sollen bei beiden Reaktionsmessungen der Verlauf der Konzentration

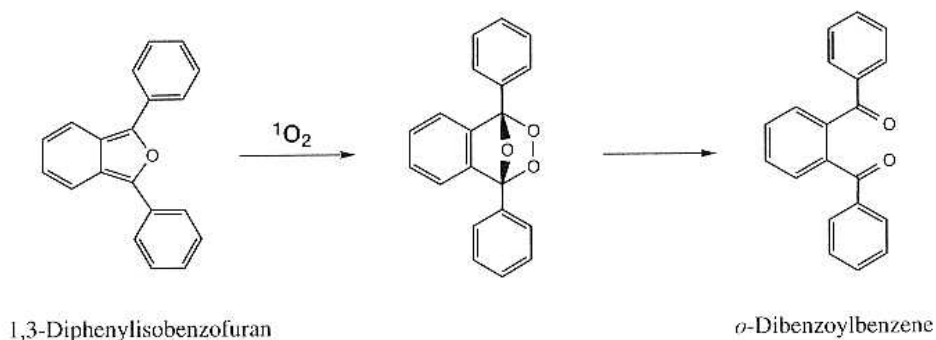
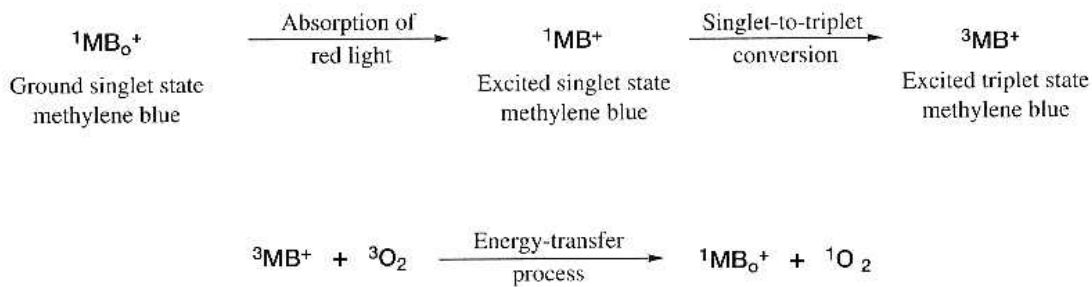
mit der Zeit verglichen werden. Anschließend wird für beide Reaktionen eine grobe Abschätzung der Reaktionsordnung durchgeführt, indem man eine linearisierte Auftragung nach 0., 1. und 2. Ordnung durchführt. Dabei sollen die Ergebnisse für die beiden Reaktionen verglichen werden und mögliche Unterschiede diskutiert werden.

c) Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Mit Hilfe eines Fits an die experimentelle Kurve sollen die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen bestimmt werden. Dazu wird die Reaktion an die allgemeine Gleichung $y = y_0 + A \cdot \exp(-mx)$ angefitet. Dabei entspricht y_0 der Endkonzentration an DPBF und m der Geschwindigkeitskonstante. Die Ergebnisse der beiden Reaktionen sollen verglichen werden.

4.2. Reaktionsmechanismus

Bei der in diesem Versuch untersuchten Reaktion handelt es sich um die Oxidation von DPBF zu ortho-Dibenzoylbenzol in Anwesenheit von Methylenblau. Die Reaktion läuft im Dunkeln langsam ab. Damit die Reaktion mit angemessener Geschwindigkeit abläuft wird Licht benötigt. Rotes Licht wird von Methylenblau stark absorbiert. Dadurch werden die Methylenblau-Moleküle in einen hochreaktiven Triplett-Zustand angeregt. Sauerstoff liegt im Grundzustand als Triplett-Molekül vor. In Lösung vorliegender Triplett-Sauerstoff reagiert nun mit den Triplett Methylenblau-Molekülen. Die Methylenblau-Moleküle kehren hierbei in ihren Grundzustand (Singulett) zurück, indem sie Energie an den Sauerstoff abgeben, wodurch dieser in einen angeregten Singulett-Zustand übergeht. Dieser Vorgang wird als Triplett-Triplett Annihilation bezeichnet. Singulett Sauerstoff ist ein starkes Oxidationsmittel, welches mit DPBF reagiert. Dadurch entsteht eine instabile Peroxidverbindung die zu dem Produkt ortho-Dibenzoylbenzol zerfällt. Beachten sie, dass die Nettoreaktion nur Sauerstoff und DPBF beinhaltet, die für die Reaktion benötigte Energie jedoch von der Absorption roter Laserstrahlung des Methylenblaus herrührt.



Wahrscheinlicher Mechanismus der Photooxidation von Diphenylisobenzofuran in Anwesenheit von Methylenblau

Der Ablauf der Reaktion kann mit einem Photometer beobachtet werden, da das Edukt DPBF gelb und das Produkt ortho-Dibenzoylbenzol farblos ist. Mit fortschreitender Reaktion absorbiert die Lösung die Wellenlänge maximaler Absorption (~ 420 nm) des Edukts immer weniger. Beachten sie, dass Methylenblau nur eine schwache Absorption bei 420 nm aufweist und somit die Messungen nicht beeinträchtigt.

Eine quantitative Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion würde aus mehreren Gründen eine Herausforderung darstellen. Zum einen müsste die Sauerstoffkonzentration auf irgendeine Weise kontrolliert werden, z.B. durch eine kontinuierliche Sauerstoffzufuhr, um eine konstante Sauerstoffkonzentration zu gewährleisten. Zum anderen ist es schwierig den Mechanismus (Abb. 6-4-2) kinetisch zu modellieren, da zahlreiche Spezies involviert sind und die angeregten Zustände nur eine geringe Lebensdauer besitzen. Weitere Untersuchungen dieser Reaktion könnten - durch Verwendung verschiedener Konzentrationen an Methylenblau und Kontrolle der Sauerstoffkonzentration- Einblicke in den Reaktionsmechanismus liefern. Es ist anzumerken, dass DPBF, da es leicht zu oxidieren ist, oft bei Untersuchungen von Singulett-Sauerstoff verwendet wird, wobei alle Teilschritte dieser Reaktion bereits

untersucht wurden. Furve und Russell (3) zum Beispiel berichten, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit DBPF $5.3 \times 10^8 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ beträgt und die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff in der Größenordnung von Mikrosekunden liegt. Foote (4) berichtet, dass die Ratenkonstante der Reaktion von Methylenblau im Triplettzustand mit Sauerstoff im Grundzustand im Bereich von $1-3 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ liegt.

Wird der Versuch wie oben beschrieben durchgeführt, muss man sich über zwei mögliche Fehlerquellen Gedanken machen. Zum einen ist die Konzentration an Sauerstoff während der Reaktion nicht konstant, da kein zusätzlicher Sauerstoff zugeführt wird. Dies kann Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Zum anderen gib es in dem verwendeten Versuchsaufbau keine Möglichkeit die Temperatur der Küvette zu kontrollieren. Durch die Lampe des Spektrometers wird aber Wärme produziert. Dies kann dazu führen, dass die Probe sich während der Reaktion aufheizt.

3.3. Gefahren und Vorsichtsmaßnahmen

Seien sie vorsichtig, wenn sie mit anellierten Aromaten wie DPBF arbeiten. Methanol durchdringt die Haut leicht. Benutzen Sie bei allen Arbeiten mit den Lösungen Handschuhe. Tragen sie stets eine Laborbrille.

3.4. Entsorgung

Entsorgen sie alle Lösungen in einem Abfallbehälter speziell für organische Chemikalien.

5. Literaturverzeichnis

1. Peter W. Atkins. Physikalische Chemie, 3. Aufl. Wiley-VCH, 2001
2. R. St. Berry, Stuart A. Rice, John Ross. Physical Chemistry, Oxford University Press, 2000
3. G. Wedler. Lehrbuch der Physichalische Chemie, 4. Aufl. VCH, 1997
4. H. Haken, H. C. Wolf. Molekülphysik und Quantenchemie. Springer Verlag, 1978
5. Brian H. Bransden und Charles Jean Joachain. Physics of Atoms and Molecules, 2. Aufl. Prentice Hall, 2003
6. Ira Levine, Physical Chemistry, McGraw Hill, 2009