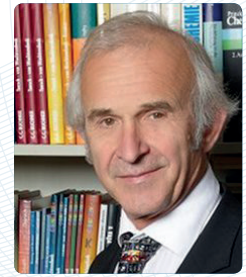


Photonen und Moleküle

Experimente und Materialien für den Unterricht



Michael W. TAUSCH

Nico MEUTER

☑ Licht – ein Imperativ für innovativen Chemieunterricht

Wenn Licht mit stofflicher Materie wechselwirkt, sind Photonen und Moleküle in Aktion. Ein passendes Photon aus dem sichtbaren Licht muss auf unserer Netzhaut einen molekularen Kippschalter umlegen, damit eine Erregerkaskade ausgelöst wird, an deren Ende ein Reiz für den Sehnerv entsteht. Passende Photonen erzeugen in Molekülen aus den photosynthetischen Zentren der grünen Blätter Zustände, aus denen Elektronen für die Reduktion anderer Moleküle bereitgestellt werden. Und wiederum passende Photonen können bestimmte Moleküle zu richtigen Lichtquellen machen, die modische Textilien, Filzstiftfarben oder flache Bildschirme in brillanten Farben und scharfen Mustern leuchten lassen. Weitere Beispiele dieser Art gibt es viele.



Abb. 1: Photo-Mol Koffer und Begleitheft.

Passende Photonen aus dem Sonnenlicht liefern die gesamte Energie für höhere Lebewesen auf unserem Planeten, dabei dienen geeignete Moleküle als Werkzeuge, die in vielen Millionen Jahren aus der chemischen und biologischen Evolution hervorgegangen sind. Die Nutzung von Sonnenlicht für den Energiebedarf in der Technik ist dagegen neu und erst am Anfang. Sie schreitet aber in rasantem Tempo voran. Es wird prognostiziert [1], dass bis zum Jahr 2100 der Anteil der Solarstrahlung im globalen Energiemix auf ca. zwei Drittel ansteigen wird. Wenn sich unsere heutige Schuljugend führend bei der Erforschung und Entwicklung entsprechender Technologien beteiligen soll, müssen wir sie in das ABC der Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen einführen. Die Grundfragen dabei lauten:

Was sind *passende Photonen*? Und wie müssen *Moleküle* gebaut sein, damit sie für Photonen *empfindlich* sind und genau das tun, was wir von ihnen fordern, beispielsweise zu molekularen Lichtsendern, Schaltern oder Elektronenquellen zu werden?

Antworten auf diese Fragen können mit dem Materialkoffer *Photo-Mol* (Photonen und Moleküle) experimentell erschlossen werden. Das experimentelle Equipment des Koffers (Abb. 1) besteht aus Lichtquellen (LED-Taschenlampen für violettes, grünes, rotes und weißes Licht), PET-Folien, Antirutschmatten, PE-Folientaschen, einem Laminiergerät, Reagenzgläsern, Bechergläsern, Rührstäben, Klebeband und Chemikalien (Fluoreszein, Aesculin, Weinsäure, Spiropyran, Polystyrol und Xylol).

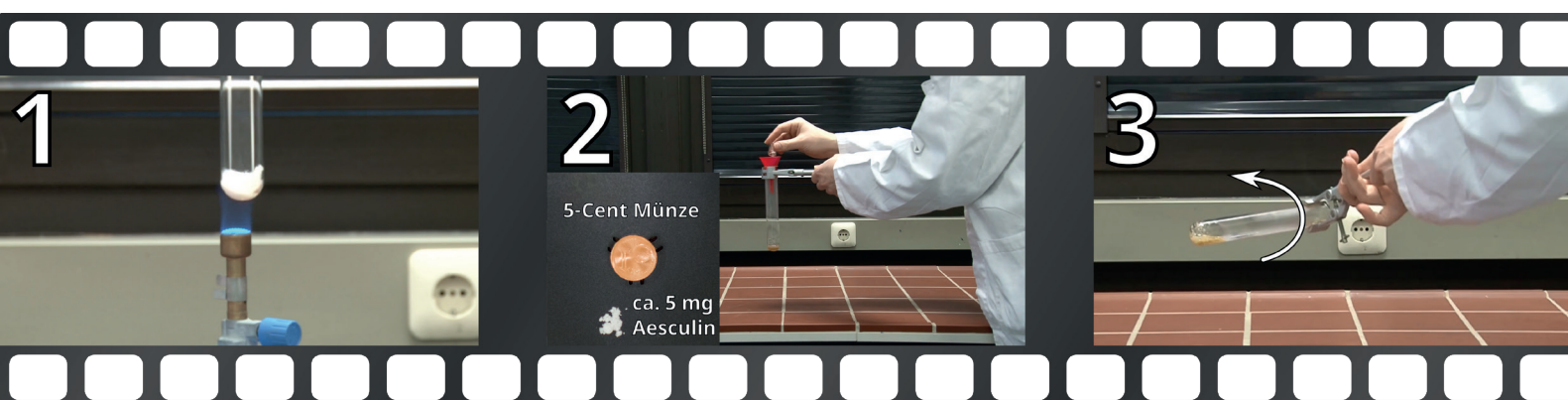


Abb. 2: Herstellung der fluoreszierenden und phosphoreszierenden Probe

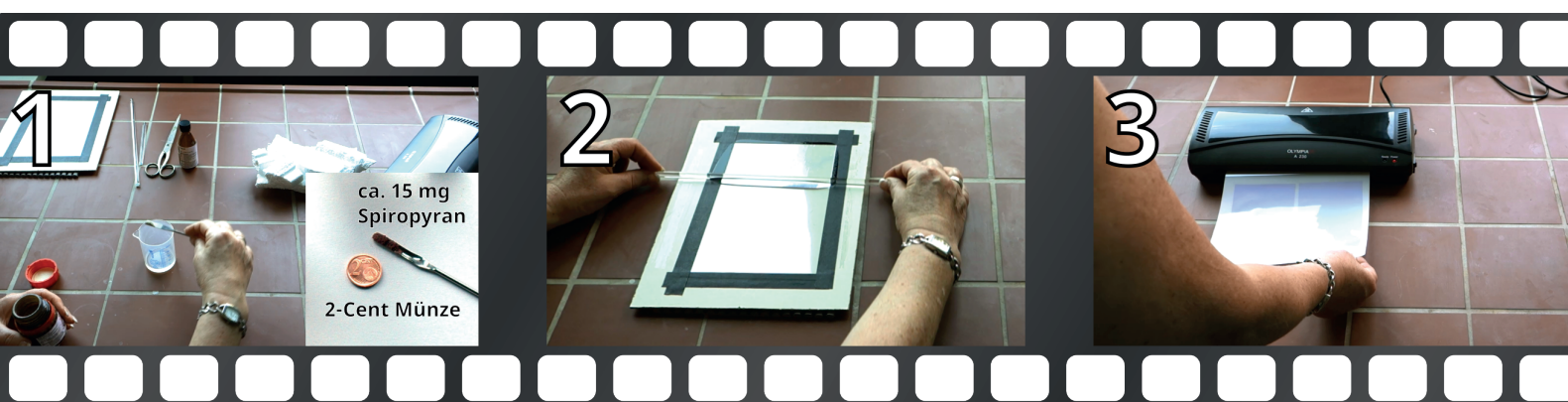


Abb. 3: Herstellung der „intelligenten“ Folie

Mit dem Kofferinhalt können ca. 20 Experimente zur Photolumineszenz (Fluoreszenz und Phosphoreszenz), Photochromie und Solvatochromie durchgeführt und mithilfe der Materialien im Begleitheft und auf dem USB-Datenträger fachlich und didaktisch ausgewertet werden (Abb. 2 bis 10).

Die komplette Liste der Versuche mit Kurzbeschreibungen, Videos und Modellanimationen sind auf der Wuppertaler Website [2] unter „Materialien für Partnerschulen“ und unter dem Feld „Experimente & Videos“ online verfügbar. Ausgehend von Grundversionen einzelner Experimente, z.B. der Lumineszenz einer erstarrten Schmelze aus Aesculin und Weinsäure, oder der mit einer blau-violetten LED-Taschenlampe auf der „intelligenten Folie“ erzeugten Blaufärbung, können in *forschend-entwickelnder* Vorgehensweise weitere Experimente zur Überprüfung von Hypothesen vorgeschlagen werden, die mit den Kofferinhalten durchführbar sind. So gesehen ist der **Photo-Mol Koffer eine Interaktionsbox für innovative Themen der Chemie**. Er kann im regulären Unterricht eingesetzt werden, bietet aber darüber hinaus vielfache Anregungen und Möglichkeiten für Fach-

arbeiten im Zusammenhang mit Matura und Jugendwettbewerben.

Das Begleitheft enthält 23 Arbeitsblätter (7 für die Sek. I und 16 für die Sek. II), fachliche Zusatzinformationen, didaktische Hinweise und Gefährdungsbeurteilungen für alle Versuche. Die Lösungen zu den Arbeitsblättern sowie Videos und Flash-Animationen befinden sich auf dem USB-Datenträger. Der Koffer wird vom Lehrmittelhersteller Hedinger aus Stuttgart angeboten [3]. Mit dem Erwerb erhält die Schule neben den Geräten und Chemikalien für die Versuche auch die Lizenz für die Verwendung der urheberrechtlich geschützten Arbeitsblätter und weiteren didaktischen Materialien. Die im Koffer enthaltenen Chemikalien reichen für mehrere Durchgänge in Klassen- bzw. Kursstärke aus und können jederzeit bei Hedinger nachbestellt werden. Da es sich bei der Interaktionsbox *Photo-Mol* um Unterrichtsmaterialien für die experimentbasierte Erschließung innovativer Inhalte des Chemieunterrichts handelt, können Schulen für den Erwerb des Koffers auf Antrag bei Förderern des Chemieunterrichts in Österreich, der Schweiz und Deutschland finanzielle Unterstützung erhalten.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz – die andere Art von Farbigkeit

Es kann bereits Kindergarten- und Grundschulkindern begeistern, wenn sie „versteckte“ Farben sehen, also Farben, die ein Stoff erst dann zeigt, wenn er im violetten oder ultravioletten „Schwarzlicht“ betrachtet wird. Das ist beispielsweise der Fall, wenn mit einem Kastanienzweig im violetten Licht einer LED-Taschenlampe plötzlich leuchtende Schlieren im Wasser erzeugt werden. Bei Tageslicht oder „normalem“ Licht sind sie nicht zu sehen. Spätestens in der **Sek. I** sollten die Leuchtfarben, die durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz entstehen, experimentell erschlossen und auf der *Phänomenebene* (nicht auf der Teilchenebene) erklärt werden. Die gesehenen Leuchtfarben, z.B. blau und grün bei den Proben aus Aesculin in Weinsäure (Abb. 4), entstehen erst in den Stoffproben bei Einwirkung von UV-Licht oder violettem Licht. Das unterscheidet sie grundsätzlich von den Farben, die wir bei Tageslicht sehen, denn diese sind bereits im Licht enthalten, das auf die Stoffe fällt. Stoffe, die Leuchtfarben erzeugen, wandeln also Licht um, beispielsweise violettes Licht in grünes oder gelbes Licht.

In der **Sek. II** wird die Farbigkeit von organischen Verbindungen genauer untersucht und auch auf der *Teilchenebene* erklärt. Allerdings geht es dabei seit 100 Jahren und auch heute noch lediglich um die Farbestehung durch *Lichtabsorption* – die Farbigkeit durch *Lichtemission* wird ausgeblendet. Das ist nicht mehr zeitgemäß, denn es berücksichtigt weder die Alltagspräsenz von fluoreszierenden und phosphoreszierenden Stoffen noch weitere potentielle Anwendungen dieser und anderer lichtemittierender Farbstoffe.

Am Beispiel der Farberscheinungen bei der Wechselwirkung von Licht mit Stoffen kann ein didaktisches Prinzip umgesetzt werden, das sich beim Lernen der Chemie als sehr nützlich erweist. Danach wird ein Fachbegriff semantisch dadurch präzisiert, dass man ihn von seinem komplementären Gegenüber absetzt. So lassen sich Begriffspaare wie Analyse/Synthese, Oxidation/Reduktion, Addition/Eliminierung, Donator/Akzeptor, hydrophil/hydrophob, nucleophil/elektrophil etc. besser merken und kreativ einsetzen.

In diesem Sinn können anhand von Experimenten mit fluoreszierenden, phosphoreszierenden, photochromen und solvatochromen Farbstoffen aus dem *Photo-Mol* Koffer folgende Begriffspaare erschlossen werden:

- Lichtabsorption vs. Lichtemission (als Ursache von Farbigkeit)
- Fluoreszenz vs. Phosphoreszenz (als Leuchtfarben)
- Grundzustand vs. elektronisch angeregte Zustände (als quantifizierte Zustände in Molekülen und Halbleitern)
- Elektronenzustände vs. Schwingungszustände (als quantifizierte Zustände in Molekülen)
- Wärme vs. Licht (als Formen der Energiebeteiligung an chemischen Reaktionen)
- Solvatochromie vs. Photochromie (als Farbunterschiede, die ein Stoff in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen und der molekularen Umgebung seiner Teilchen verursacht)
- chemisches Gleichgewicht vs. photostationäres Gleichgewicht (als unterschiedliche Zustände in Stoffsystemen mit zeitlich konstanten Anteilen der Reaktionsteilnehmer)

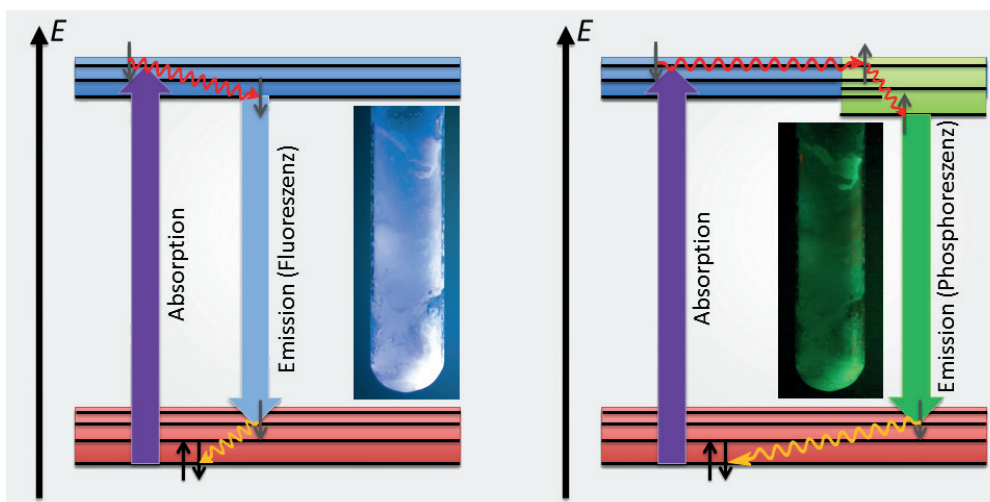


Abb. 4: Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Aesculin in Weinsäure

Zur Unterscheidung zwischen den beiden Arten von Photolumineszenz, der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz, eignet sich am besten eine im Schülerversuch hergestellte Aesculin/Weinsäure-Probe (Abb. 2). Damit lassen sich eindeutige und einprägsame Beobachtungen über die Dauer, die Farbe und die Temperaturabhängigkeit der beiden Arten von Photolumineszenz erarbeiten (Abb. 4). Alle Beobachtungen sind didaktisch prägnant, d.h. in perfekter Übereinstimmung mit dem zu entwickelnden theoretischen Energiestufenmodell. Die in Abb. 4 zusammengefassten Elementarschritte beim Zustandekommen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz liegen auch als animierte Präsentation unter [2] vor. Auf Arbeitsblättern für die Sek. II werden diese Energieschemata anhand geeigneter Aufgaben eingeführt und anhand von experimentellen Ergebnissen mit fluoreszierenden und nicht fluoreszierenden Stoffen für deren Moleküle differenziert.

Weitere Versuche zum Teil Photolumineszenz, beispielsweise die Herstellung der „Bossbären“ aus Abb. 5, erfordern neben dem im Koffer enthaltenen Aesculin nur Stoffe aus dem Haushalt, beispielsweise Gelatine, Textmarker und Wasser. In mehreren Arbeitsblättern wird auf die Anwendungen der Fluoreszenz eingegangen. Sie reichen vom Textmarker bis zur STED-Nanoskopie [4], für die Stefan Hell im Jahr 2014 den Chemie-Nobelpreis erhalten hat.

Pohotoaktive molekularer Schalter – Schlüssel in biologischen und technischen Funktionseinheiten

Photonen und molekulare Schalter sind nicht nur beim Sehprozess am Werk. Dies ist auch dann der Fall, wenn beispielsweise im Syntheselabor ein Katalysator aktiviert, in der Medizin ein Tumor bekämpft oder nach neuen Datenspeichern in der Computertechnik geforscht wird. In all diesen Fällen bewirkt eine



Abb. 5: „Bossbären“ – Fluoreszenz von Textmarkerfarben in Gelatine

kleine Strukturänderung in einer geringen Anzahl von Schaltermolekülen die Änderung einer entscheidenden Eigenschaft des gesamten Materials: es kann schlagartig seine Farbe, Form, elektrische Leitfähigkeit, Härte, Löslichkeit, katalytische Aktivität oder eine andere Eigenschaft ändern.

Damit ein Molekül, genauer gesagt ein Molekül-Paar, tatsächlich die Bezeichnung *Schalter* verdient, muss es sehr viele Male ein- und ausgeschaltet werden können. Und wenn es ein photoaktiver Schalter sein soll, dann muss er mit *Licht* ein- und auch ausgeschaltet, mindestens aber ein- oder ausgeschaltet werden können. Geht das überhaupt? Es geht, wenn die beiden Moleküle eines Schalters so unterschiedliche Strukturen haben, dass sie durch unterschiedliche Photonen angeregt werden. So kann beispielsweise violettes Licht bei einem Material mit *passendem* molekularem Schalter eine Eigenschaft einschalten, grünes Licht schaltet sie wieder aus.

Ein solcher Schalter ist die Verbindung *6-Nitro-1,3,3-trimethylindolino-spirobenzopyran*, nachfolgend kurz als *Spiropyran* bezeichnet (Abb. 6). Sie ist seit 1950 literaturbekannt und hat sich in zahlreichen Versuchen als ein wahres didaktisches Juwel erwiesen. Daher wurde Spiropyran neben Aesculin als hochkarätiger Stammspieler in den *Photo-Mol* Koffer aufgenommen. Mit dieser Substanz lässt sich eine bunte Palette von Farben erzeugen, die ihre Ursachen in den Phänomenen der Photochromie, Solvatochromie und aggregationsinduzierten Lumineszenz haben.

Die **Photochromie** des Schalters Spiropyran/Merocyanin, d.h. der reversible Farbwechsel bei Bestrahlung mit Licht und bei Dunkelheit oder bei Bestrahlung mit blauem bzw. grün-gelbem Licht kann sowohl in Lösung als auch in einer Polymermatrix in einfachen und schnellen Handexperimenten demonstriert werden (Abb. 7). Die photochemische Hinreaktion Spiropyran → Merocyanin, die Blaufärbung, verläuft unabhängig von der Temperatur, bei der sie durchgeführt wird, innerhalb von 2 Sekunden. Die Rückreaktion, die Entfärbung, kann auch thermisch erfolgen; sie dauert in Lösung bei Raumtemperatur ca. 2 Minuten, in der Polymermatrix ca. 1 Stunde. Während die Entfärbung bei höheren

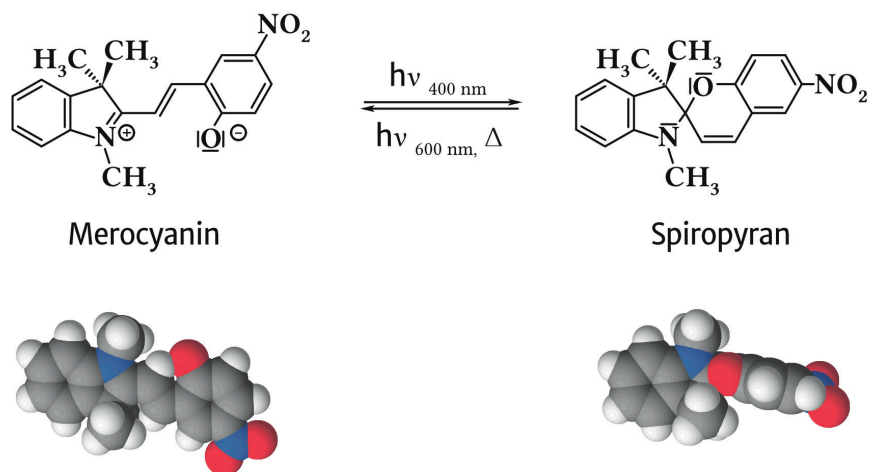


Abb. 6: Molekularer Schalter Spiropyran/Merocyanin

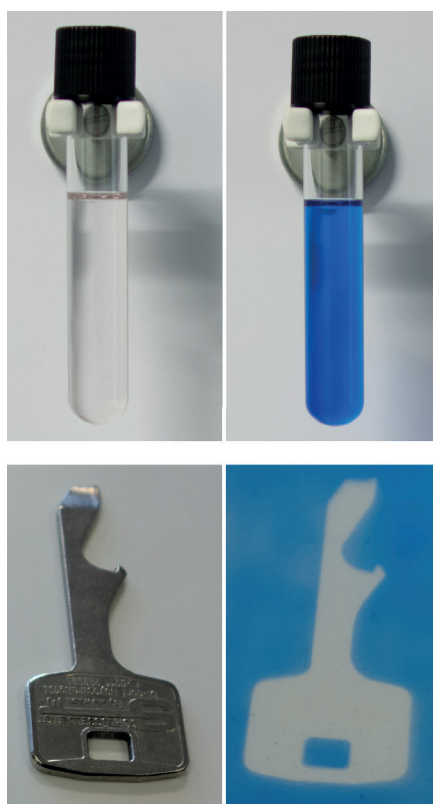


Abb. 7: Photochromie beim molekularen Schalter Spiropyran/Merocyanin in Lösung und in Polystyrol-Matrix

Temperaturen in beiden Fällen wesentlich schneller abläuft, kann die blaue Farbe sowohl in der Lösung als auch in der Polymermatrix bei Kühlfachtemperatur über mehrere Tage „eingefroren“ werden. Diese Befunde zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer rein photochemischen Reaktion nicht temperaturabhängig ist – ganz im Gegensatz zu thermischen Reaktionen.

Die Farben aus Abb. 7 und die Formeln und Modelle aus Abb. 6 sind ein Musterbeispiel für den Zusammenhang zwischen

der von einer Substanz hervorgerufenen Farbe und der Struktur ihrer Moleküle. Im Spiropyran-Molekül ist die Bindungsdelokalisation am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom des Spiro-Zentrums unterbrochen, die Ebenen der beiden konjugierten Molekülteile sind hier um 90° gegeneinander verdreht (Abb. 6, unten). Entsprechend absorbiert Spiropyran Licht nur schwach am kurzwelligen Rand des sichtbaren Spektrums und erscheint daher nahezu farblos. In dem insgesamt ebenen Merocyanin-Molekül erstreckt sich der Chromophor über das ganze System, die zwitterionische Struktur verstärkt den Bindungsausgleich noch zusätzlich. Merocyanin absorbiert daher Licht im sichtbaren Bereich und erscheint in Toluol-Lösung sowie Polystyrol-Matrix blau.

Wie bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz – und wie bei jedem Photoprozess überhaupt – verläuft auch die *lichtgetriebene* Isomerisierung von Spiropyran zu Merocyanin über den elektronisch angeregten Zustand, dem „Herz aller Photoprozesse“, ab. Nach Absorption eines Photons mit $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$ „wandert“ das elektronisch angeregte Spiropyran-Molekül auf der Energiekurve des angeregten Zustands ins Energieminimum (Abb. 8). „Wandern“ bedeutet in diesem Fall die Änderung der geometrischen Anordnung und der Bindungsverhältnisse im reagierenden Molekül. Aus dem Energieminimum des angeregten Zustands „fällt“ es in den Grundzustand und „landet“ ungefähr auf dem Energiemaximum der Energiekurve des Grundzustands. An dieser Stelle herrschen in dem reagierenden Molekül Bindungsverhältnisse, die dem Übergangszustand zwischen dem Spiro-

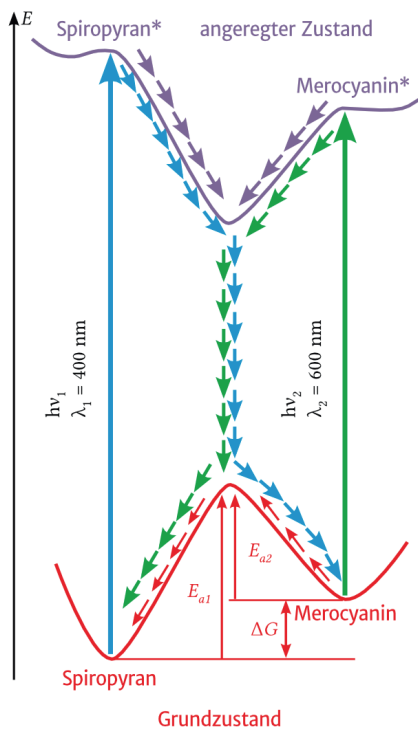


Abb. 8: Reaktionswege der Isomerisierungen im Energiestufenmodell

pyran und dem Merocyanin entsprechen. Es kann von hier weiter nach rechts, ins Energieminimum „wandern“, was der Bildung von Merocyanin entspricht. Der gesamte Reaktionsweg für die photochemische Isomerisierung Spiropyran → Merocyanin entspricht den blauen Pfeilen in Abb. 8. Mit dem *Photo-Mol* Koffer kann dieser Reaktionsweg ebenso wie die thermische und die photochemische Isomerisierung Merocyanin → Spiropyran (rote bzw. grüne Pfeile) experimentell und konzeptionell erschlossen werden.

Die **Solvatochromie**, d.h. die unterschiedliche Farbigkeit ein- und desselben Stoffes in verschiedenen Lösemitteln, tritt bei Merocyanin in besonders deutlicher Ausprägung auf.



Abb. 9: Solvatochromie von Merocyanin in Xylol, Aceton und Ethanol

Merocyanin erzeugt in Xylol eine blaue, in Aceton eine violette und in Ethanol eine rote Farbe (Abb. 9). Der Grund dafür ist, dass Merocyanin Moleküle aufgrund ihrer zwitterionischen Struktur umso besser stabilisiert werden, je polarer die Lösemittel-Moleküle sind. Warum sich die Farben in der Reihe Xylol-Aceton-Ethanol ausgerechnet in der Reihenfolge aus Abb. 9 ändern, wird mithilfe der Arbeitsblätter und anhand weiterer Experimente in den genannten und anderen Lösemitteln erarbeitet. Dabei kommt wieder das Energiestufenmodell zur Anwendung.

Mit der sogenannten **aggregationsinduzierten Fluoreszenz** soll der Kreis der in diesem Aufsatz diskutierten und mit dem *Photo-Mol* Koffer erzeugbaren Phänomene geschlossen werden. Es handelt sich dabei um die Fluoreszenz eines Stoffes, die nur dann auftritt, wenn seine Moleküle so immobilisiert sind, dass dadurch nicht nur ihre Translationsbewegungen, sondern auch die intramolekularen Bewegungen (Rotationen und Schwingungen) stark eingeschränkt sind.

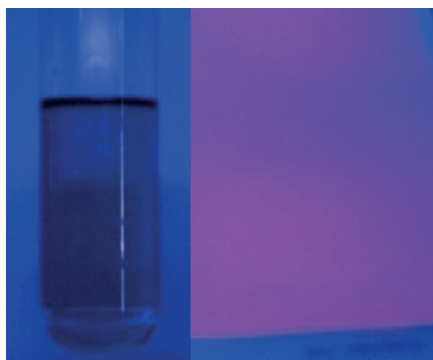


Abb. 10: Fluoreszenz von Merocyanin in Polystyrol-Matrix

Das ist der Fall bei Merocyanin-Molekülen in der Polymer-Matrix aus Polystyrol. Während die blaue Lösung von Merocyanin in Xylol nicht fluoresziert, zeigt Merocyanin in der blau angefärbten „in-

telligenten“ Folie eine rote Fluoreszenz (Abb. 10). Die modelltheoretische Erklärung für dieses Phänomen erfolgt erneut mithilfe des Energiestufenmodells. Dazu werden die Energieschemata mit Elektronen- und Schwingungszuständen in einem frei beweglichen Molekül und in einem immobilisierten Molekül gegenübergestellt und verglichen.

Zusammenfassend kann man salopp sagen: Die Nano-Umgebung macht's, ob Merocyanin blau, rot oder in einer anderen Farbe erscheint und die Nano-Umgebung macht's auch, ob Merocyanin fluoresziert, oder nicht. Aber erst die Kombination Nano & Photo ist ein „starkes Paar“, wenn es um die Nutzung von Licht im Sinne der Energiewende nach dem Vorbild der Natur geht. Und schließlich ist es höchste Zeit, zu fordern „Es werde Licht – auch im Chemieunterricht!“ [5].

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG wird für die Förderung des Forschungsvorhabens *Photo-LeNa* (Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften) gedankt.

LITERATUR

- [1] www.agenda21-treffpunkt.de/archiv/04/daten/WBGUenergiemix.htm letzter Zugriff: 10.09.2015
- [2] www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/lehre/photo-mol/
- [3] www.der-hedinger.de/shop/artikel-einzelansicht/artikel/PHM_1.html
- [4] S. W. Hell „Nanoskopie mit fokussiertem Licht“ (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* 127, 1867-8181 (2015)
- [5] M. W. Tausch (Hrsg.) Themenhefte „All We Need Is Light“ *PdN-ChiS* 64 (1), (2015) und „Funktionelle Farbstoffe“ *PdN-ChiS* 65 (1), (2016); weitere Literatur unter „Publikationen“ auf www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de

Prof. Dr. Michael W. Tausch*
und Nico Meuter
Bergische Universität Wuppertal
FB C – L13.01/04
Gaubstr. 20
42119 Wuppertal
e-mail: mtausch@uni-wuppertal.de