

E/Z Isomerisierungen in molekularen Schaltern

Die Azogruppe als molekularer Schlüsselbaustein



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

an der

Bergischen Universität Wuppertal

von

René Krämer

aus Koblenz

Wuppertal, Oktober 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170119-121912-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20170119-121912-2>]

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik unter Leitung von Prof. Dr. Michael W. Tausch durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht. Weiterhin erkläre ich, dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch einer anderen Fassung einem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Wuppertal, den 21. Oktober 2016

René Krämer

Danksagung

Zunächst möchte ich ganz besonders meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Michael W. Tausch** für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die Themenstellung und die sehr gute Betreuung während der Promotion danken.

Herrn Prof. Dr. **Ullrich Scherf** danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn **Prof. Dr. Fabian Mohr** möchte ich für die Aufnahmen zur Röntgenstrukturaufklärung von *E*-Diazocin danken.

Bei Herrn **Prof. Dr. Stefan Kirsch** und **Dr. Andreas Kotthaus** bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Auswertung der NMR-Spektren. Besonderer Dank gilt auch **Andreas Siebert** für die Geduld bei den Tieftemperatur-Messungen am NMR-Gerät.

Herrn **Prof. Dr. Christian W. Lehmann** und seinem Mitarbeiter **Nils Nöthling** vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr danke ich für die Pulverdiffraktometrie-Aufnahmen sowie die Berechnungen zu *E*-Diazocin.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei der gesamten **Arbeitsgruppe Chemie und ihre Didaktik** für die schöne Zeit, die gute Unterstützung und unterhaltsame Diskussionen bedanken.

Für die netten Diskussionen und Tipps für die Lehre möchte ich mich bei Frau **Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde** bedanken.

Meiner Bürokollegin **Maria Heffen** möchte ich für die aufgelockerte Atmosphäre im Büro sowie der gegenseitigen Unterstützung danken.

Ein besonderer Dank auch an **Ingrid Reisewitz-Swertz**, die immer die Übersicht über alle Geräte und Chemikalien behält und auch sonst viele hilfreiche Tipps hat.

Nico Meuter möchte ich für die Tipps bei Programmier- und Konvertierfragen danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen **Eltern** und meinen **Geschwistern**, die mich stets unterstützt und mir Mut gegeben haben.

Auch möchte ich meinen **Großeltern** danken, die stets für mich da waren und sind und immer an mich gedacht haben.

Tobias Trierscheid, **Patrick Spohr**, den **Rieder-Zwillingen** sowie meinen weiteren Freunden danke ich für die schöne Zeit, gute Abwechslung und stets angenehme Abende.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2013 bis Oktober 2016 am Lehrstuhl für Chemie und ihre Didaktik der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Michael W. Tausch angefertigt.

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 03.11.2016

Datum der Disputation: 13.12.2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael W. Tausch
2. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

Abstract

Within the framework of this dissertation *E/Z* isomers, that allow experimental access to basic concepts of photochemistry, especially molecular switches, were investigated. The scientific results can be summarized as follows:

1. The isomers of thioindigo show differences in their UV/VIS absorption spectra. According to the spectra the isomers can be photochemically switched in both directions between two isomers and thermally from *Z*→*E*. A physical separation by thin layer chromatography was not possible.
2. An *E/Z* isomerization of stilbene could not be proved. Spectroscopic measurements showed the formation of phenanthrene as by-product, that limits the use of stilbene as a reversible switch.
3. Known experiments with azobenzene were reproduced successfully with new light sources. The azobenzene derivatives dimethyl-azobenzene-4,4'-dicarboxylate and methyl red show reversible photochemical switching between two isomeric states. Unfortunately a physical separation of the isomers was unsuccessful in both cases.
4. Diazocine and diamino-diazocine were synthesized following published instructions, though the yields did not meet the expectations. All experimental data from other sources were reproduced successfully. Furthermore a series of experiments with thin layer chromatography of diazocine was realized. The preparation of an intelligent foil with diazocine in a polystyrene matrix failed.
5. Pure *E*-diazocine was isolated successfully and UV/VIS spectra as well as X-ray crystal structures and X-ray powder diffraction of the thermally less stable *E*-isomer could be recorded successfully. So it was possible to clarify the crystal structure of *E*-diazocine. The results comply with theoretical computations. Furthermore it could be shown that the *E*→*Z* isomerization of diazocine proceed completely in solid state whereas the *Z*→*E* isomerization only takes place at the surface of a crystal. The thermal half-life of *E*-diazocine was determined in ethyl acetate at 20 °C. An NMR spectra of *E*-diazocine could be measured. However the existence of two conformers of *E*-diazocine could not be confirmed by NMR spectroscopy.

The scientific investigations about *E/Z* isomers provide the basis for research in chemical education and the development of didactic materials:

1. At first the importance of *E/Z* isomerization for current research and development was shown and thus the relevance for school education. Different basic concepts were included that allow the implementation of *E/Z* isomerizations in chemical education in the upper secondary level. An important fundamental issue is the energy concept “ground state and electronic excited state” as starting point for all photochemical reactions.
2. An educational video about the photochemical isomerization of azobenzene was made to allow an indirect experimental access for *E/Z* isomerizations in school.
3. Diazocine is a suitable substitution for azobenzene in school. Diazocine is not yet banned for school experiments. All experiments with azobenzene can also be realized with diazocine. In addition the isomers of diazocine show different colours, so a sheer phenomenological view with simple experiments is possible.
4. The experimental kit “photo-switch” was developed to allow an experimental approach to photochemical *E/Z* isomerizations and to introduce diazocine as an innovative substance in school education.
5. A designed and programmed flash animation about *E/Z* isomerizations represents an important media to support this topic for teaching. It allows a dynamic view of the processes on particle level. Learners can explore the animation alone or in small groups and the set-up of this media allows a diverse usage.

As a service for teachers all developed materials (video, flash-animation, experimental set “photo-switch”), that have already been tested in school with a positive feedback, are available online for free. By that and by presenting this topic in publications and on conferences the dissemination of *E/Z* isomerizations as a school relevant issue is promoted.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	1
2	Einleitung und Zielsetzung	8
3	Fachwissenschaftliche Grundlagen	11
3.1	Photochemische vs. thermische Reaktionsverläufe.....	11
3.1.1	Der elektronisch angeregte Zustand.....	12
3.1.2	Jablonski-Diagramm	14
3.1.3	Energieprofilkurven thermischer und photochemischer Reaktionen	16
3.1.4	Photochromie.....	18
3.1.5	Photostationärer Zustand	20
3.2	Molekulare Schalter	21
3.3	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen.....	24
3.3.1	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen im Energiediagramm	26
3.3.2	Stilben.....	28
3.3.3	Azo-Verbindungen	32
3.3.3.1	Azobenzol	32
3.3.3.2	Diazocin ((<i>Z</i>)- und (<i>E</i>)-11,12-Dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocin)	36
3.3.4	Indigo-Derivate.....	38
3.3.5	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen in Forschung und Anwendung	40
3.3.5.1	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen in Katalysatoren.....	40
3.3.5.2	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen in der Nanoskopie	40
3.3.5.3	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen in binären Speichereinheiten	41
3.3.5.4	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen in molekularen Motoren.....	41
3.3.5.5	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen bei self-healing and shape-memory polymers ..	42
3.3.5.6	<i>E/Z</i> -Isomerisierungen in der Medizin	42
3.3.5.7	<i>Z</i> → <i>E</i> Isomerisierungen im Rhodopsin	43
4	Eigene Ergebnisse	44
4.1	Indigo-Derivate.....	44
4.2	Stilben.....	48
4.2.1	UV/Vis-Untersuchungen mit Stilben	48

4.2.2	Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit Stilben.....	51
4.2.2.1	Photochemische Isomerisierung von <i>E</i> -Stilben	51
4.2.2.2	Photochemische Isomerisierung von <i>Z</i> -Stilben.....	52
4.3	Azobenzole	53
4.3.1	Azobenzol	53
4.3.1.1	Photochemische Isomerisierung von <i>E</i> -Azobenzol.....	54
4.3.1.2	Photochemische Isomerisierung von <i>Z</i> -Azobenzol.....	56
4.3.1.3	Thermische Isomerisierung von <i>Z</i> -Azobenzol.....	57
4.3.1.4	Absorptionsspektrum von <i>Z</i> -Azobenzol	59
4.3.2	Dimethyl-Azobenzol-4,4'-Dicarboxylat (CAS 5320-91-2)	60
4.3.2.1	UV/Vis-Untersuchungen mit DAD.....	60
4.3.2.2	Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit DAD	62
4.3.3	4-Dimethylaminoazobenzol-4'-carbonsäure (CAS 6268-49-1).....	63
4.3.3.1	UV/Vis-Untersuchungen mit MR.....	63
4.3.3.2	Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit MR	65
4.4	Diazocin	66
4.4.1	Synthesen.....	66
4.4.1.1	(<i>Z</i>)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (Diazocin)	66
4.4.1.2	Darstellung von (<i>E</i>)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin	70
4.4.1.3	(<i>Z</i>)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (Diamino-Diazocin)	70
4.4.2	UV/Vis-Untersuchungen zu den photochemischen und thermischen Isomerisierungen von <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin.....	75
4.4.2.1	Photostationärer Zustand PSS365 bei Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm	75
4.4.2.2	Reines <i>E</i> -Diazocin.....	77
4.4.2.3	Vom photochemischen zum thermischen Gleichgewicht.....	78
4.4.2.4	Optische und thermische Stabilität von <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin	79
4.4.3	DC-Untersuchungen	80
4.4.3.1	Photochemische Isomerisierung von <i>Z</i> -Diazocin bei $\lambda = 365$ nm.....	80

4.4.3.2	Photochemische Isomerisierung von <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin bei $\lambda = 365 \text{ nm}$.	82
4.4.3.3	Photochemische Isomerisierung von <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin bei $\lambda = 530 \text{ nm}$.	82
4.4.3.4	Thermische Isomerisierung von Diazocin	83
4.4.4	Intelligente Folie mit Diazocin	85
4.4.5	NMR-Studien	86
4.4.5.1	<i>Z</i> -Diazocin	86
4.4.5.2	Diazocin nach Bestrahlung mit Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	88
4.4.5.3	Geschaltetes Diazocin nach Bestrahlung mit Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$)	91
4.4.5.4	Temperatur-Einfluss auf <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin im PSS 365	91
4.4.6	Röntgenstrukturanalyse	94
4.4.6.1	Röntgendiffraktometrie	94
4.4.6.2	Pulverdiffraktometrie	96
4.4.7	DFT-Kalkulationen zu <i>E</i> - und <i>Z</i> -Diazocin	99
5	Didaktische Verwertung der Ergebnisse – Experimente, Konzepte und multimediale Materialien	101
5.1	Didaktisches Potential von <i>E/Z</i> Isomerisierungen für die Lehre	101
5.2	<i>E/Z</i> Isomerisierungen in der fachdidaktischen Literatur und in Schulbüchern	109
5.3	Video zur photochemischen Isomerisierung von Azobenzolen	110
5.4	Diazocin als Ersatzsubstanz für Schulexperimente	115
5.4.1	Experimentierkit „Photo-Switch“	117
5.5	Flash-Animation „Photochemische <i>E/Z</i> -Isomerisierungen“	118
5.6	Projektkurs „Licht und Leben“	124
6	Zusammenfassung	126
7	Ausblick	129
8	Experimenteller Teil	130
8.1	Analytik	130
8.2	Chemikalien	132
8.3	Methoden und allgemeine Arbeitstechniken	133

8.4	Thioindigo	135
8.5	Stilben	135
8.5.1	Photochemische Isomerisierung von <i>E</i> -Stilben	135
8.5.2	Photochemische Isomerisierung von Stilben	135
8.5.3	Thermische Isomerisierung von Stilben.....	136
8.5.4	Aufnahmen von UV-Spektren von Stilben mit Zugabe von Phenanthren..	136
8.6	Azobenzol	137
8.6.1	Photochemische Isomerisierung von <i>E</i> -Azobenzol.....	137
8.6.2	Photochemische Isomerisierung von <i>Z</i> -Azobenzol	137
8.6.3	Thermische Isomerisierung von <i>Z</i> -Azobenzol.....	138
8.6.4	Gewinnung von reinem <i>Z</i> -Azobenzol.....	138
8.7	Diazocin	139
8.7.1	Synthese	139
8.7.1.1	Zink als Reduktionsmittel	139
8.7.1.2	Blei als Reduktionsmittel	139
8.7.1.3	Glucose als Reduktionsmittel	140
8.7.2	<i>E</i> -Diazocin-Kristalle	140
8.7.3	Isomerisierung von Diazocin in Lösung	141
8.7.4	DC-Untersuchungen von Diazocin	141
8.7.5	Intelligente Folie mit Diazocin	143
8.8	Diaminodiazocin	144
8.8.1	Synthese Dinitrovorstufe	144
8.8.2	Synthese Diaminodiazocin	144
9	Verzeichnisse	145
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	145
9.2	Tabellenverzeichnis	150
9.3	Literaturverzeichnis	152
10	Anhang	161
10.1	UV/Vis-Spektren.....	161
10.2	Kristallstruktur-Daten.....	164

10.3	Arbeitsblätter zum Experimentierkit Photo-Switch	172
10.4	Projektkurs Licht und Leben	176

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
c	Stoffmengenkonzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
CDCl_3	Deuteriochloroform
d	Dublett, Aufspaltung eines NMR-Signals
D	Debye ($1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)
DAD	Dimethyl-Azobenzol-4,4'-Dicarboxylat
DC	Dünnschichtchromatographie
E	Energie
<i>E</i>	<i>trans</i> -Isomer, <i>E</i> = entgegen
E_a	Aktivierungsenergie
h	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
^1H	Isotop des Wasserstoff-Atoms mit der Masse 1 u
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin
LED	light-emitting diode (Licht-emittierende Diode)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
M	Molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
m	Masse [g]
MO	Molekülorbital
MR	p-Methylrot
n	Stoffmenge [mol]
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
pH	pondus hydrogenii (lat.), negativer, dekadischer Logarithmus des Zahlenwerts der Konzentration der Oxonium-Ionen einer Lösung
ps	Pikosekunden ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$)
PSS (λ)	Photostationärer Zustand bei gegebener Wellenlänge (photostationary state)
ppm	parts per million (10^{-6})
R_f	Retentionsfaktor: Quotient aus Laufstrecke der Substanz und Laufstrecke des Laufmittels
RESOLFT	reversible saturable optical (fluorescence) transition
S_0	elektronischer Grundzustand
S_1	erster elektronisch angeregter Zustand
S_2	zweiter elektronisch angeregter Zustand
SOMO	singly occupied molecular orbital (einfach besetztes Molekülorbital)

STED	stimulated emission depletion
t	Triplett, Aufspaltung eines NMR-Signals
T	Temperatur [° C]
T ₁	angeregter Triplett-Zustand
TPT	Triphenylpyrylium Tetrafluoroborat
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand
V	Volumen [mL, L]
VIS	visible, sichtbar
W	Watt (J * s ⁻¹)
Z	Cis-Isomer, Z = zusammen
δ	chemische Verschiebung der Lage eines NMR-Signals
Δ	Wärme
λ	Wellenlänge der Strahlung [nm]
ϑ _b	Siedetemperatur
ϑ _m	Schmelztemperatur
μ	Dipolmoment [D]
τ _{1/2}	Halbwertszeit
ν	Frequenz der Strahlung

2 Einleitung und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit molekularen Schaltern auf Basis von *E/Z* (*cis/trans*¹) Isomerisierungen². Molekulare Schalter haben für den wissenschaftlichen Fortschritt in den letzten Jahren beträchtlich an Bedeutung gewonnen. Der mögliche Einsatz von molekularen Schaltern erstreckt sich über viele Bereiche wie zum Beispiel in Katalysatoren [1-6], in molekularen Motoren und Nanorobotern [7-15], in binären Speichereinheiten in Computern [16-19], in der Medizin [20-24], etc. In vielerlei Hinsicht ermöglichen molekulare Schalter in „smart materials“ [25] neue Möglichkeiten auf den einzelnen Gebieten und stellen enorme Verbesserungen in Aussicht. Allerdings befindet sich diese Disziplin noch im Stadium der Grundlagenforschung, sodass es weiterer umfangreicher Forschung und Entwicklung bedarf.

Die Natur wird dabei als Vorlage verwendet, zumal molekulare Schalter in der Umwelt allgegenwärtig sind und viele, vor allem biologische, Prozesse steuern. So ist beispielsweise beim Sehprozess ein molekularer Schalter, das Retinal im Rhodopsin, ausschlaggebend, indem dieses sichtbares Licht absorbiert und damit den Sehprozess initiiert [26]. Ein anderes Beispiel ist das Phytochromobilin, das durch lichtinduzierte *E/Z* Isomerisierungen das Pflanzenwachstum kontrolliert [27].

In dieser Arbeit wird der Fokus auf photochemischen *E/Z* Isomerisierungen liegen. Licht ermöglicht eine genaue Adressierbarkeit und bietet sehr schnelle Reaktionszeiten im Picosekunden-Bereich. Darüber hinaus ist Licht als Reaktionsinitiator kompatibel mit vielen Umgebungssubstanzen und Reaktionsbedingungen, wie Lösungsmitteln, Gasen, Vakuum oder Elektrolyten [28].

Über 11.000 Publikationen³ rund um das Konzept „molekularer Schalter“ in den letzten 16 Jahren zeigen das weltweite Interesse an dieser Thematik eindeutig.

Die Bedeutung von molekularen Schaltern für die aktuelle Forschung in den Material- und Lebenswissenschaften verlangt von der Didaktik, dieses Thema in den Schulunterricht zu integrieren. Dies gilt im Besonderen für molekulare Schalter auf Basis von *E/Z* Isomerisierungen, da deren Mechanismus leicht verständlich dargestellt werden kann.

¹ Für *cis*- und *trans*- wird zur Vereinfachung in der gesamten Arbeit *Z*- und *E*- verwendet.

² Mit der Bezeichnung „*E/Z*“ ist in dieser Arbeit die reversible Isomerisierung gemeint. Eine Isomerisierung in nur eine Richtung wird mithilfe eines Pfeils gekennzeichnet: *E*→*Z*.

³ Eine Scifinder-Suche zum Thema „molecular switch“ für den Zeitraum der Jahre 2000-2016 ergab 11046 Treffer (Stand 19.10.2016)

Die Erarbeitung des Themas für den Schulunterricht impliziert die Entwicklung von in der Schule durchführbaren Experimenten und didaktischen Materialien, um Kinder und Jugendliche für dieses zukunftssträchtige Gebiet zu begeistern.

Die Ziele der Arbeit lauten:

- Untersuchung kommerziell verfügbarer Verbindungen mit einer zentralen Schalteinheit wie der Azogruppe (N=N)- oder der (C=C)- Gruppe hinsichtlich ihrer Eignung für experimentelle Zugänge zu den fachwissenschaftlichen Grundlagen von *E/Z* Isomerisierungen.
- Synthese und Charakterisierung von kommerziell nicht verfügbarem Diazocin (11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin) als Modellverbindung für *E/Z* Isomerisierungen. Dabei sollen insbesondere die Struktur des instabileren *E*-Isomers und die photostationären Zustände genauer untersucht werden.
- Die Entwicklung weiterer Materialien für die Lehre, wie eine umfangreiche Flash-Animation zum Thema „*E/Z* Isomerisierungen“, ein Video mit dem Experiment „Photochemische Isomerisierung von Azobenzol“, sowie die Zusammenstellung eines Experimentierkits „Photo-Switch“ zum Thema molekulare Schalter auf Basis von *E/Z* Isomerisierungen.

Folgende literaturbekannte Voraussetzungen sind dabei zu beachten:

Die bekannteste und einfachste Verbindung mit solch einer Schalteinheit stellt Azobenzol dar, dessen Isomere sich allerdings farblich kaum unterscheiden. Besser eignet sich das Azobenzol-Derivat Diazocin mit einer roten *E*-Verbindung und einer gelben *Z*-Verbindung. Im Gegensatz zu Azobenzol, und auch den meisten anderen *E/Z* Isomerenpaaren, stellt *Z*-Diazocin das thermodynamisch stabilere Isomer dar. Stilben und seine Derivate gehen ebenfalls *E/Z* Isomerisierungen ein, allerdings erschweren Nebenreaktionen eine langfristige Verwendung. Indigo-Derivate weisen ebenfalls *E/Z* Isomere auf. Allerdings isomerisieren diese häufig strukturell bedingt nicht oder das thermodynamisch weniger stabile Isomer besitzt eine sehr kurze Lebensdauer.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

Zunächst wird eine Übersicht der wesentlichen fachlichen Grundlagen zum Thema gegeben, in der sowohl photochemische Prozesse allgemein als auch molekulare Schalter behandelt werden. Im Hinblick auf das Thema der Dissertation werden molekulare Schalter auf *E/Z* Isomerisierungen konzentriert, dort verschiedene Beispiele genannt und deren Einsatzmöglichkeiten vorgestellt. Zum Abschluss dieses Teils wird das didaktische Potential der Thematik bewertet.

Im Anschluss werden die eigenen Ergebnisse zu den Untersuchungen aufgezeigt. Dabei werden verschiedene Untersuchungen mit *E/Z* Isomerenpaaren vorgestellt und deren Potential als molekularer Schalter in der Anwendung diskutiert. Der Fokus liegt dabei auf Diazocin, einem Azobenzol-Derivat. Diese Substanz wurde selbst synthetisiert und gereinigt, sowie eine ausführliche Strukturaufklärung (NMR, UV/Vis, Röntgendiffraktometrie) durchgeführt.

Darüber hinaus werden entwickelte Materialien zu Azobenzol für die Lehre an Schulen und Hochschulen vorgestellt.

Zum Abschluss erfolgt die didaktische Verwertung der Ergebnisse. Dies impliziert die entwickelten Materialien, Experimente und Konzepte sowie deren Anwendung in einem Projektkurs.

3 Fachwissenschaftliche Grundlagen

3.1 Photochemische vs. thermische Reaktionsverläufe

Thermische Reaktionen verlaufen energetisch grundsätzlich im elektronischen Grundzustand. Bei photochemischen Reaktionen hingegen beinhaltet der energetische Verlauf einen elektronisch angeregten Zustand [26]. Thermische Reaktionen werden durch Zufuhr von Wärme als Aktivierungsenergie in Gang gesetzt oder beschleunigt. Bei photochemischen Reaktionen ist Licht aus dem sichtbaren oder UV-Bereich Auslöser und/oder Antrieb der Reaktion.

Allgemein handelt es sich bei der Photochemie um Interaktionen von Licht und Materie bzw. von Photonen mit Molekülen oder anderen Atomverbänden.

Unabhängig voneinander haben Grotthuss und Draper 1817 und 1843 das erste Gesetz der Photochemie aufgestellt. Dieses besagt, dass ausschließlich absorbiertes Licht einen Effekt in photochemischen Umwandlungen hat [29]. Jede photochemische Reaktion beginnt folglich mit der Absorption von Lichtquanten (Photonen). Das zweite Gesetz der Photochemie postulierte Albert Einstein im Jahre 1905. Danach ist die Lichtabsorption ein Quantenprozess. Ein Photon wird nur von einem einzigen Molekül absorbiert [29]. Einstein stellte damit die Basis für die Entdeckung und Erklärung des photoelektrischen Effekts und erhielt dafür im Jahr 1921 den Nobelpreis für Physik. Lichtquanten oder Photonen weisen sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften auf (Teilchen-Welle-Dualismus). Beim photoelektrischen Effekt zum Beispiel kommt der Teilchencharakter der elektromagnetischen Strahlung zur Geltung, bei Interferenz der Wellencharakter.

3.1.1 Der elektronisch angeregte Zustand

Absorbiert ein Chromophor ein Photon bestimmter Energie, so wird ein Elektron des Chromophors vom HOMO⁴ ins LUMO⁵ angehoben (vgl. Abbildung 3.1). Die elektronische Anregung kann also als Wechsel eines Elektrons aus einem besetzten Orbital in ein energetisch höher liegendes unbesetztes oder auch halbbesetztes Orbital ausgelegt werden (oder auch intramolekularer Elektronentransfer) [26]. Das Molekül befindet sich nun im angeregten Zustand und besitzt zwei SOMO⁶ [30].

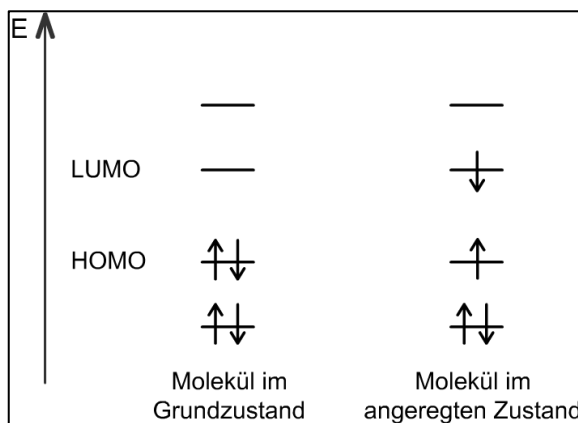


Abbildung 3.1: Besetzung der Orbitale eines Modell-Moleküls im Grundzustand und im angeregten Zustand.

Generell gibt es hierbei zwei Möglichkeiten, wenn im Chromophor zusätzlich freie Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Erstens es liegt ein $\pi\text{-}\pi^*$ -angeregter Zustand vor, wenn ein π -Elektron aus dem Chromophor ins LUMO angehoben wird. Zweitens ein $n\text{-}\pi^*$ -Zustand, wenn ein Elektron aus einem freien Elektronenpaar, zum Beispiel von einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom, ins LUMO überführt wird. Ob eine $\pi\text{-}\pi^*$ - oder eine $n\text{-}\pi^*$ -Anregung erfolgt, hängt von der Energie des eingestrahlt Photons ab. Im Formaldehyd-Molekül kann durch elektronische Anregung ein Elektron aus dem nichtbindenden Orbital des Sauerstoffatoms in das antibindende π^* -Orbital mit größerer Elektronendichte am Kohlenstoffatom und kleinerer am Sauerstoffatom angehoben werden. Damit einhergehend verändert sich das Dipolmoment im Molekül, die CO-Bindung dehnt sich aus und das Molekül verliert seine Planarität durch Abwinklung [26].

Bei bimolekularen Reaktionen kann das photochemisch angeregte Molekül mit einem zweiten Molekül im elektronischen Grundzustand reagieren [30].

⁴ HOMO = highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)

⁵ LUMO = lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)

⁶ SOMO = singly occupied molecular orbital (einfach besetztes Molekülorbital)

In der Photochemie wird häufig die Bezeichnung S_1 für den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand von Molekülen mit einer geraden Anzahl an Elektronen angegeben, deren Gesamtspin $S = 0$ ist. Nach dem Pauli-Prinzip sind jedem voll besetzten Orbital zwei Elektronen zugeordnet, die einen unterschiedlichen Spin aufweisen. Bei der elektronischen Anregung in den S_1 -Zustand bleibt der Spin des Elektrons erhalten. Der S_1 -Zustand weist eine Lebensdauer von ca. 10^{-9} s auf (vgl. auch Fluoreszenz in 3.1.2). Bei bestimmten Einflüssen (Schweratomeffekt, Immobilisierung in rigider Matrix [26]) kann im angeregten Zustand innerhalb der gleichen Energiestufe eine strahlungslose reversible Spinumkehr erfolgen, sodass im Molekül zwei ungepaarte Elektronen mit parallelem Spin vorliegen. Es handelt sich dabei um einen Triplett-Zustand T_1 , der im Vergleich zum S_1 mit bis zu 10 s eine hohe Lebensdauer besitzt (vgl. Phosphoreszenz in 3.1.2). Ein Rücksprung von T_1 nach S_0 ist nach dem Pauli-Prinzip „verboten“ und damit sehr unwahrscheinlich. [31]

Liegt ein Molekül im angeregten Zustand vor, so unterscheidet es sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften vom Molekül im Grundzustand [26]. Nicholas Turro beschreibt den elektronisch angeregten Zustand eines Moleküls aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften sogar als „elektronisches Isomer“ des Grundzustandes [32]. Die unterschiedlichen Eigenschaften sind durch die unterschiedliche Orbitalbesetzung erklärbar.

3.1.2 Jablonski-Diagramm

Das Jablonski-Diagramm (vgl. Abbildung 3.2) dient zur Darstellung von molekularen Zuständen und photophysikalischen Prozessen [29].

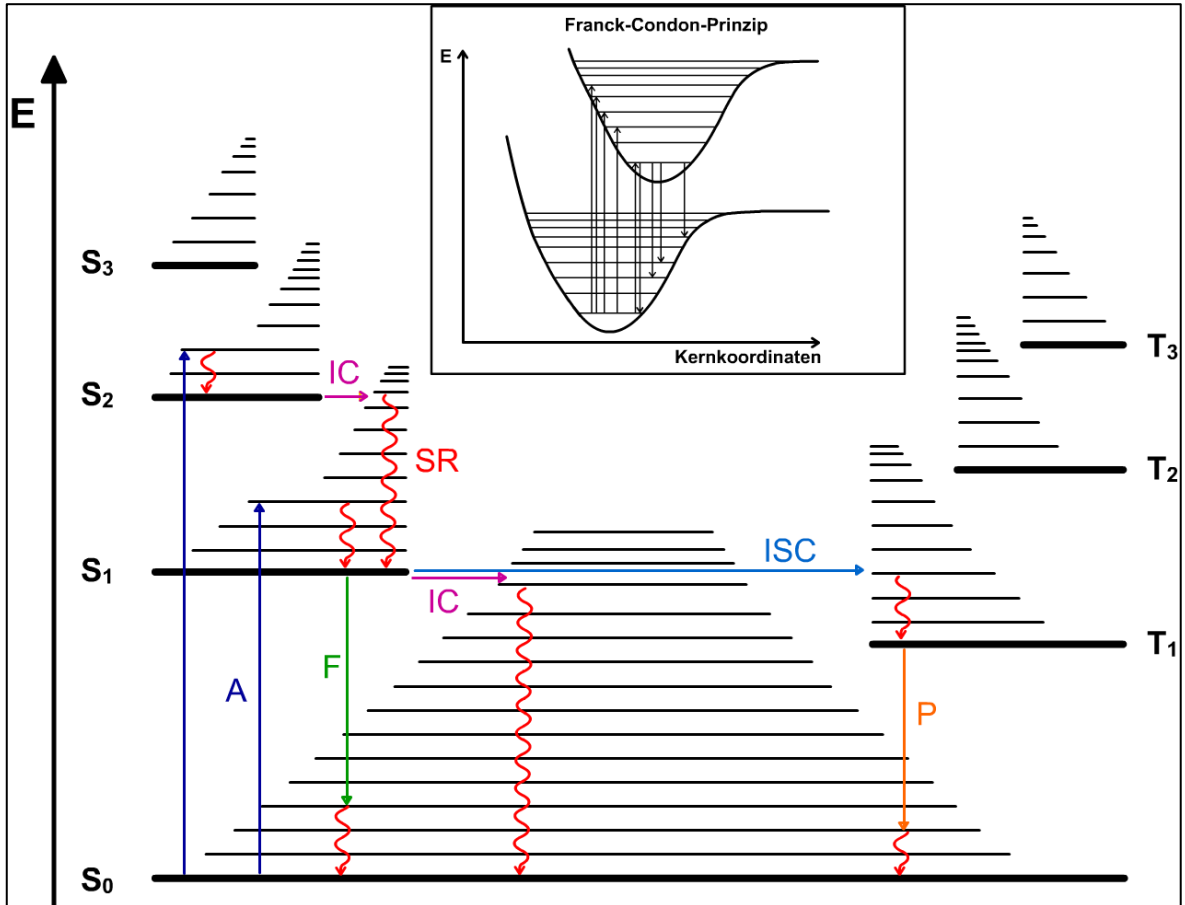


Abbildung 3.2: Jablonski-Diagramm und Franck-Condon-Prinzip. A = Absorption eines Photons und damit einhergehende Energieaufnahme, SR = Schwingungsrelaxation, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, IC = Internal Conversion, ISC = Intersystem Crossing. (eigene Darstellung, nach [26])

Die horizontalen fett gezeichneten Linien stellen dabei jeweils den energieärmsten Schwingungszustand der jeweiligen Energiestufe dar. Die höheren Schwingungsniveaus in den Energiestufen sind als dünne Linien dargestellt. Die Ordinate gibt die Energie an, eine Abszisse hat im Jablonski-Diagramm keine physikalische Bedeutung [26].

Folgende Prozesse werden mithilfe des Jablonski-Diagramms dargestellt:

1. Elektronische Anregung durch Absorption elektromagnetischer Strahlung, also eines Photons. Das Molekül wird dabei vom energetischen Grundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 , S_2 , etc. angehoben. Dies ist abhängig von der Energie des Photons (dunkelblaue geradlinige Pfeile in Abbildung 3.2) Nach dem Franck-Condon-Prinzip verläuft der Übergang immer „vertikal“ zwischen den Energieniveaus. Beim Übergang in den angeregten Zustand verändert sich die Geometrie des Moleküls nicht, da die Absorption

innerhalb eines Zeitraums von 10^{-15} Sekunden abläuft, während eine molekulare Schwingung etwa 10^{-12} Sekunden dauert [26]. Folglich läuft die Absorption bzw. Emission 1000 Mal schneller ab, als eine Änderung der Kernanordnung durch Schwingung, sodass sich die Kernanordnung in der Zeit der Emission im Prinzip nicht bzw. kaum ändert.

2. Schwingungsrelaxation in das energetisch niedrigste Schwingungsniveau der jeweiligen Energiestufe (rote geschlängelte Pfeile in Abbildung 3.2).
3. Die Fluoreszenz ist der Übergang eines elektronisch angeregten Moleküls aus einem energetisch höheren Zustand S_1 , S_2 , etc. in den elektronischen Grundzustand S_0 unter Emission eines Photons. Nach der Regel von Kasha erfolgt dieser Übergang generell aus dem untersten Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes.
4. Weiterhin ist es auch möglich, dass ein isoenergetischer Übergang vom Schwingungsgrundzustand von S_1 oder S_2 , etc. zu einem hoch angeregten Schwingungszustand in dem direkt niedrigeren elektronischen Niveau stattfindet. Es handelt sich dabei um die innere Umwandlung, „internal conversion“ IC (lila horizontale Pfeile). Von dort aus findet dann wiederum eine Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand statt.
5. Besitzt ein Molekül Schweratome (Schweratomeffekt [26]) oder ist in einer Feststoffmatrix fixiert [31], kann eine Interkombination, „intersystem crossing“ ISC ablaufen (hellblauer horizontaler Pfeil in Abbildung 3.2). Dies ist ein isoenergetischer Übergang vom Schwingungsgrundzustand von S_1 , S_2 , etc. in einen schwingungsangeregten Zustand T_1 , T_2 , etc. unter Spinumkehr. In diesem findet dann sofort eine thermische Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand statt.
6. Neben der Fluoreszenz kann auch eine Phosphoreszenz stattfinden (oranger vertikaler Pfeil). Diese erfolgt durch die Desaktivierung aus T_1 in S_0 mit Spinumkehr. Die freiwerdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben und ist kleiner als bei der Desaktivierung aus S_1 . [26]

3.1.3 Energieprofilkurven thermischer und photochemischer Reaktionen

Im Jablonski-Diagramm üblicherweise nicht gezeigt, für diese Arbeit dennoch wichtig, sind die energetischen Aspekte der chemischen Reaktion. Dabei handelt es sich um die „Wanderung“ auf der S_1 -Energiekurve in ein anderes Minimum.

Es werden diabatische und adiabatische Reaktionstypen unterschieden. Adiabatische Reaktionen verlaufen grundsätzlich nur entlang einer Potentialfläche, während bei diabatischen Reaktionen zwei oder mehr Potentialflächen beteiligt sind. Grundsätzlich laufen thermische Reaktionen entlang der Potentialfläche des Grundzustandes S_0 , sodass es sich dabei um adiabatische Reaktionen handelt. Für thermische Reaktionen muss zunächst ein Übergangszustand erreicht werden, für den eine bestimmte Aktivierungsenergie E_a benötigt wird [26].

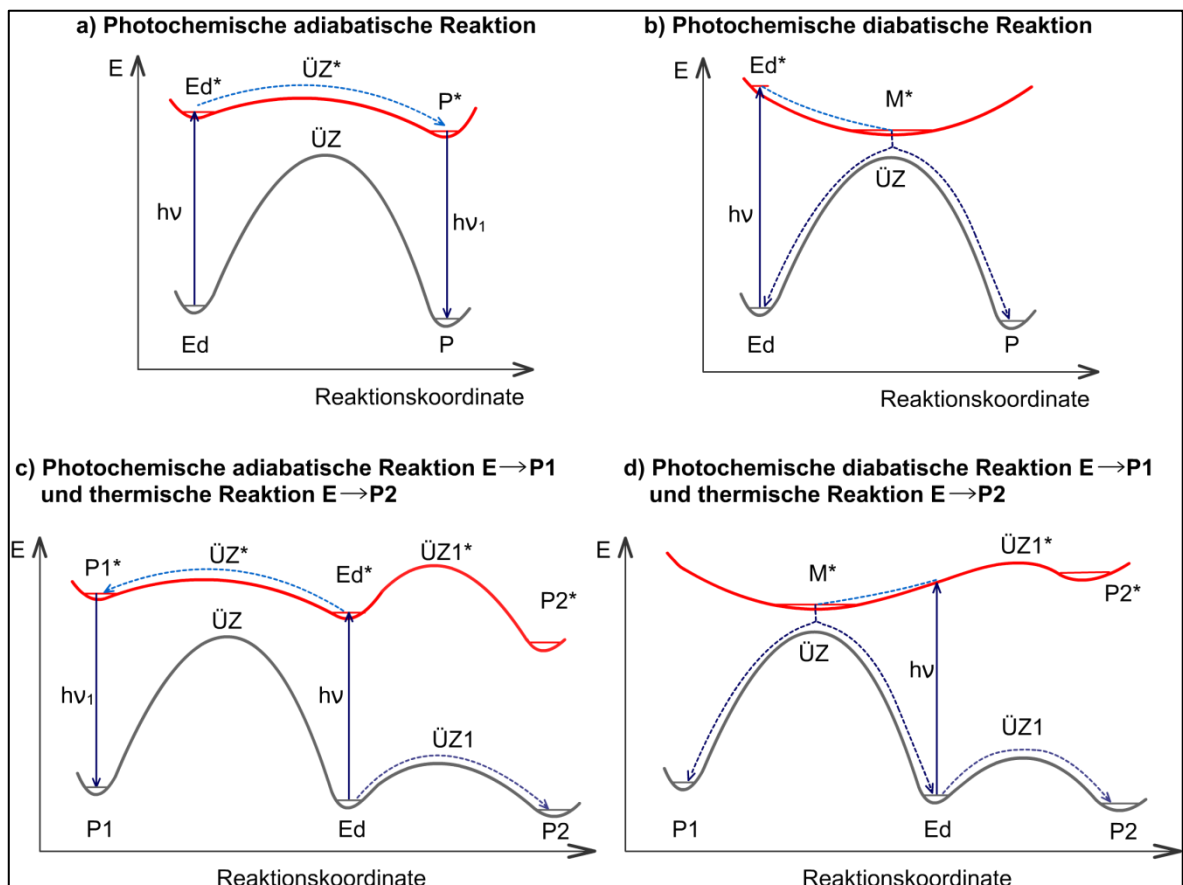


Abbildung 3.3: Ablauf photochemischer Reaktionen. E=Energie, Ed=Edukt, P=Produkt, ÜZ=Übergangszustand, M*=angeregtes Minimum, P*=Produkt im angeregten Zustand, ÜZ*=Übergangszustand im angeregten Zustand. (Eigene Darstellung nach [26])

Es werden vier verschiedene mögliche Abläufe für photochemische Reaktionen unterschieden. Bei allen vier Typen gilt die Regel von Kasha, nach der die Photoreaktion im Schwingungsgrundzustand des S_1 - oder T_1 -Zustands beginnt [26]. Bei

photochemischen adiabatischen Reaktionen (vgl. Abbildung 3.3, a)) liegen geringe Aktivierungsbarrieren in den elektronisch angeregten Zuständen und große Aktivierungsbarrieren im S_0 -Zustand von Edukt Ed zu Produkt P vor. Dabei verläuft die photochemische Reaktion vom angeregten Zustand Ed^* über den $\ddot{U}Z^*$ zu P^* und desaktiviert unter Emission oder strahlungslos zu P. Photochemische diabatische Reaktionen (vgl. Abbildung 3.3, b)) weisen ebenfalls eine hohe Aktivierungsenergie bei thermischer Reaktion auf, aber nur eine sehr geringe bis üblicherweise gar keine Aktivierungsbarriere von Edukt zu Produkt [26, 29]. Das angeregte Minimum M^* liegt direkt über dem Übergangszustand $\ddot{U}Z$ zwischen Edukt und Produkt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit findet ein strahlungsloser Übergang von M^* zu $\ddot{U}Z$ statt.

Darüber hinaus existieren photochemische adiabatische Reaktionen, bei denen das Edukt über den elektronisch angeregten Zustand $P1^*$ zu Produkt P1 reagiert, während für diesen Weg die Aktivierungsbarriere für die thermische Reaktion sehr hoch, allerdings eine thermische Reaktion vom gleichen Edukt zu einem Produkt P2 mit geringer Aktivierungsbarriere möglich ist (vgl. Abbildung 3.3, c)). Ebenso können photochemische diabatische Reaktionen von Edukt zu einem Produkt P1 ohne Aktivierungsbarriere im elektronisch angeregten Zustand erfolgen, gleichzeitig eine thermische Reaktion vom gleichen Edukt zu einem Produkt P2 (vgl. Abbildung 3.3, d)).

3.1.4 Photochromie

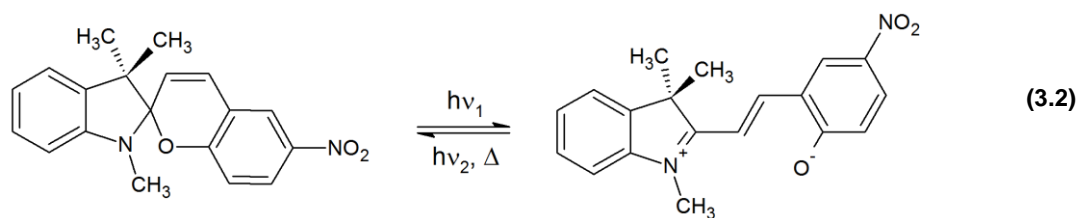
Der Begriff Photochromie stammt aus dem Griechischen und setzt sich aus den beiden Wortpaaren „Phos“ = Licht und „Chromos“ = Farbe zusammen. Nach IUPAC handelt es sich bei Photochromie um „die reversible Transformation einer Molekulareinheit zwischen zwei Formen, A und B, mit unterschiedlichen Absorptionsspektren, induziert in eine oder beide Richtungen mithilfe der Absorption von elektromagnetischer Strahlung.“ [33]. Dabei kann die thermodynamisch stabilere Form A mithilfe von Licht in die Form B überführt werden und die Rückreaktion sowohl thermisch als auch photochemisch erfolgen. [34]



Die Photochromie beschreibt also einen lichtinduzierten Farbwechsel einer chemischen Spezies der auf einer Änderung der molekularen Struktur beruht. Neben der Farbe können sich darüber hinaus auch andere physikalische Eigenschaften der Substanz ändern, wie das Oxidations- und Reduktionspotential, der Brechungsindex, die Polarität, die Acidität, die Basizität, die Nucleophilie und Elektrophilie. [35]

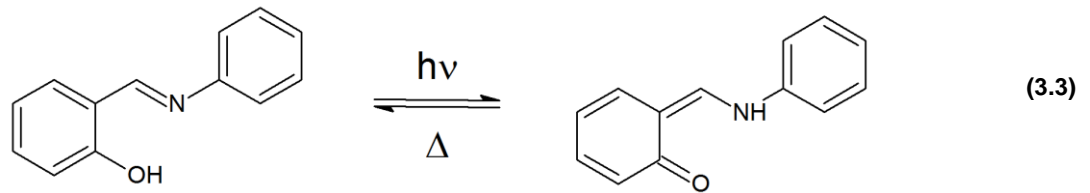
Der Farbwechsel bei photochromen Systemen kann durch verschiedene chemische Reaktionstypen hervorgerufen werden:

- a) Pericyclische Reaktionen, wie zum Beispiel bei den Spiropyranen:

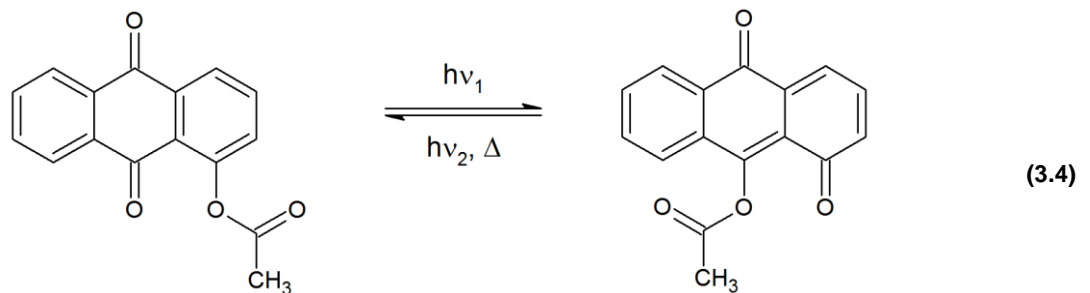


- b) *Cis-trans (E/Z)*- Isomerisierungen, wie bei Stilbenen (vgl. Kapitel 3.3.2), Azo-Verbindungen (vgl. Kapitel 3.3.3 auf S. 32), oder Thioindigo (vgl. Kapitel 3.3.4.).

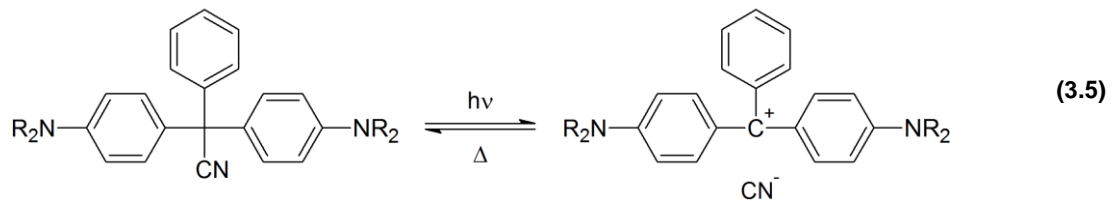
c) Intramolekularer Wasserstofftransfer, zum Beispiel bei Anil-Verbindungen:



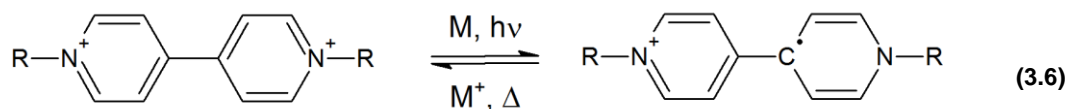
d) Intramolekularer Gruppentransfer, bei polycyclischen Chinonen zu finden:



e) Dissoziationsvorgänge, wie die heterolytische Bindungsspaltung bei Triarylmethan-Verbindungen.



f) Elektronen-Transfer, photoinduzierte Oxidations- und Reduktionsreaktionen bei Viologen. [34]



Ein bekanntes Beispiel für ein photochromes System ist das Spiropyran-Merocyanin-Isomerenpaar. In Toluol gelöstes Spiropyran wird durch Bestrahlung mit UV-Licht in sein Isomer Merocyanin transformiert. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von farblos nach blau. Durch Wärme oder Licht anderer Wellenlänge, in diesem Fall grünem Licht, isomerisiert Merocyanin wieder zu Spiropyran zurück. Die Farbe der Lösung ändert sich wieder von blau zu farblos. Dieser Prozess ist reversibel [18].

3.1.5 Photostationärer Zustand

Durch Bestrahlung eines photochromen Stoffes A mit Licht bestimmter Wellenlänge λ_1 wird dieser in einen anderen Stoff B überführt.



Ein durch Lichteinstrahlung erzeugtes und aufrecht erhaltenes Gleichgewicht wird als photostationärer Zustand (PSS⁷) bezeichnet [26]. Dieser liegt vor, wenn beide Spezies während der Bestrahlung im konstanten Verhältnis zueinander vorliegen.

Die Zusammensetzung des photostationären Zustands, $nB(\infty)/nA(\infty)$, definiert sich durch das Verhältnis der Quantenausbeuten der Hin- und Rückreaktion ($\Phi_{A \rightarrow B}$ und $\Phi_{B \rightarrow A}$) und des Absorptionskoeffizienten ϵ in Abhängigkeit der Wellenlänge λ [29]. Daraus ergibt sich folgende Gleichung für den photostationären Zustand bei der Wellenlänge λ :

$$\frac{\Phi_{A \rightarrow B}}{\Phi_{B \rightarrow A}} = \frac{\epsilon_B^\lambda nB(\infty)}{\epsilon_A^\lambda nA(\infty)} \quad 3.8 [29]$$

⁷ PSS = Photostationary State

3.2 Molekulare Schalter

Nach Garcia-Iriepa und Marazzi [36] stellt ein molekularer Schalter ein bistabiles System dar, in dem jeder Zustand in den anderen überführt werden kann. Die Schaltung kann dabei durch verschiedene externe Stimuli erfolgen, wie Licht, Wärme, pH-Einfluss, etc. Molekulare Schalter sind danach nicht auf Isomere beschränkt, denn auch Säuren und Laugen, also H_3O^+ - und OH^- -Ionen, können molekulare Schalter betätigen. Wird der molekulare Schalter durch Licht betätigt und ändert er dabei sein Absorptionsverhalten, handelt es sich um einen photochromen Schalter. Somit sind photochrome Stoffe eine Klasse von molekularen Schaltern.

Einige wichtige Vertreter für molekulare Schalter sind Fulgide, Spiropyrane, Azobenzole und Stilbene (vgl. Abbildung 3.4).

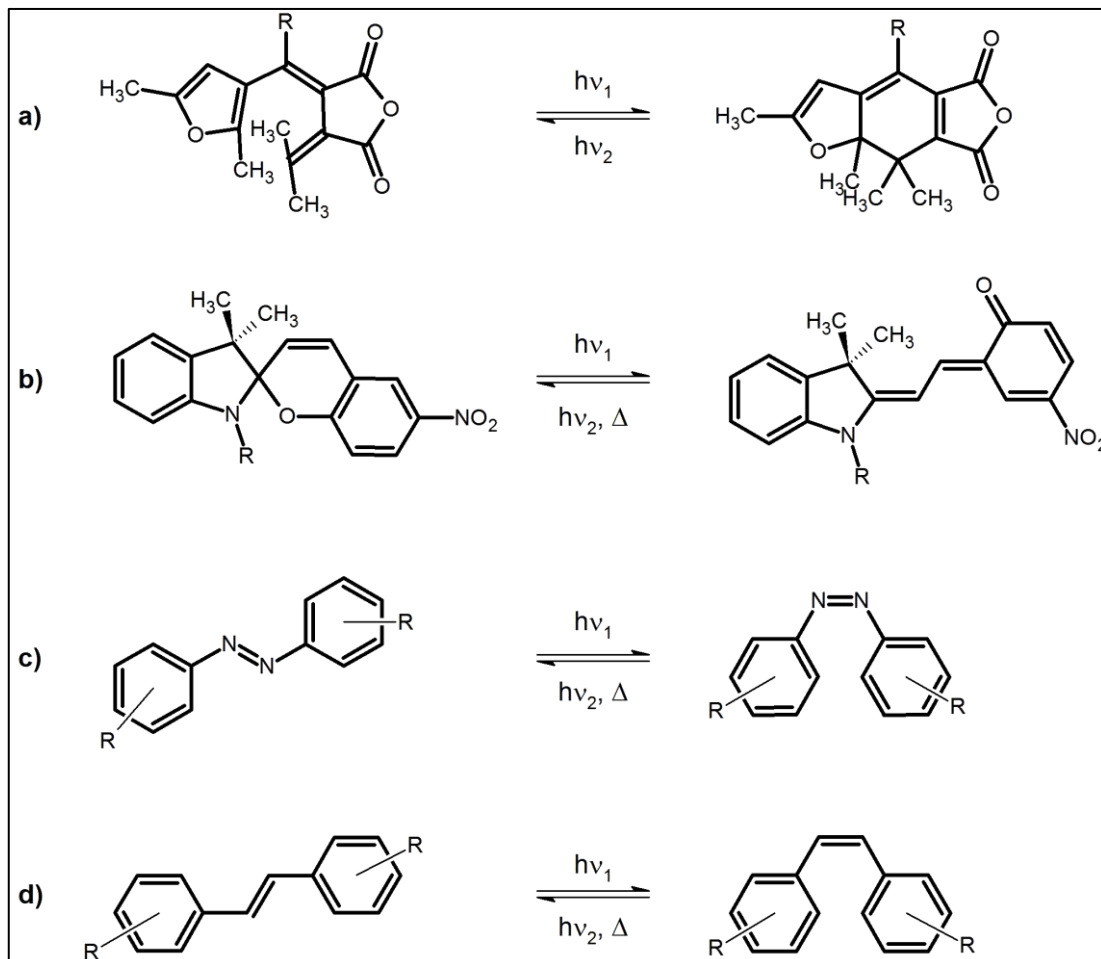


Abbildung 3.4: Molekulare Schalter: a) Fulgide, b) Spiropyrane, c) Azobenzole, d) Stilbene

Der mögliche Einsatz erstreckt sich über viele Bereiche im Rahmen des technologischen Fortschritts. Generell werden molekulare Schalter als bzw. in smart materials [36-38] eingesetzt. Die populärste denkbare Verwendung von molekularen Schaltern ist die als

Datenspeichersystem in Computern. Computer arbeiten mit dem Binärsystem, bei dem Informationen durch Kombination von 1 und 0, den Zuständen An und Aus, gespeichert werden. Molekulare Schalter erfüllen den Anspruch der Binärcodierung, da sie zwei (oder teilweise sogar mehr [39-40]) Zustände aufweisen können und werden seit den 90er Jahren als mögliche Lösung für die Problematik diskutiert [41]. Die optische Datenspeicherung, bei dem die Speicherung und Auslesung von Informationen nun durch die Bestrahlung von Molekülen mit Licht erfolgt, ist sehr attraktiv für zukünftige Entwicklungen, da die Speicherdichte (Bit/in^2)⁸ enorm vergrößert werden kann [11, 13, 17]. Bei bisherigen Speichermaterialien werden für ein Bit, der kleinsten Informationseinheit, ca. 10.000 Atome benötigt. Die Verwendung von molekularen Schaltern, also einzelnen Molekülen, ermöglicht es, diese Grenze stark zu unterbieten [18].

In der Medizin ermöglichen molekulare Schalter ganz neue Wege: Besonders in der Photo- und Krebstherapie sind sie von großer Bedeutung. Molekulare Schalter eignen sich als Zange oder Käfig, die einen Wirkstoff photoinduziert einschließen, an einen anderen Ort transportieren und dort photochemisch wieder freisetzen können. Ein einfaches Beispiel stellt Azophan (vgl. Abbildung 3.5) dar, bei dem durch Lichteinstrahlung bestimmter Wellenlänge eine *E/Z*-Isomerisierung erwirkt wird. Dadurch ändert sich die Konformation des Rings, sodass Kaliumionen eingeschlossen werden können. Es handelt sich dabei um Wirt-Gast-Systeme, bestehend aus dem schaltbaren Wirt, einem Kronenether mit einer kovalent eingebauten Azobenzol-Einheit, und dem Gast, in diesem Fall einem Kalium-Ion. Die Kalium-Ionen lassen sich im gebildeten Wirt-Gast Komplex durch eine Doppellipidmembran in ein anderes Medium überführen und dort durch Lichteinstrahlung einer bestimmten Wellenlänge gezielt wieder freisetzen [26].

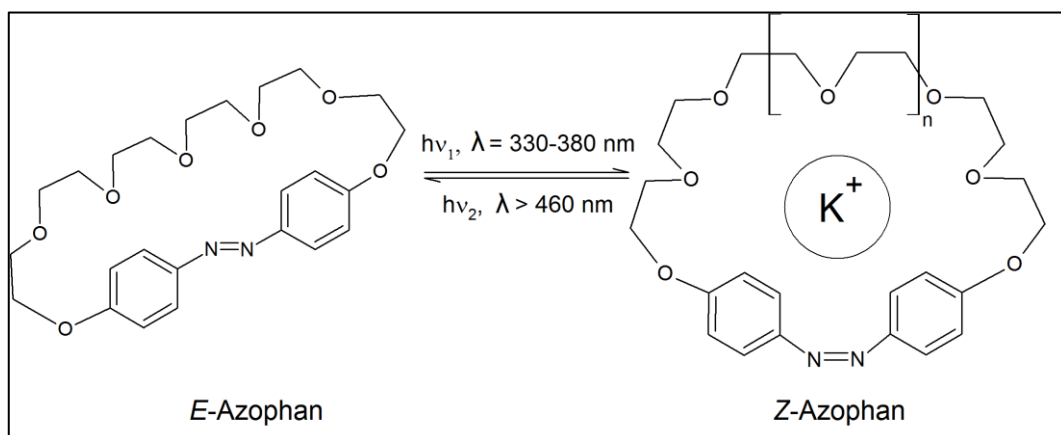


Abbildung 3.5: *E/Z*-Isomerisierung von Azophan mit Einlagern eines Kalium-Ions in der *Z*-Konfiguration (nach [26]).

⁸ Die Speicherdichte in Computern wird in der Regel mit Bit pro Quadratzoll (Inch) angegeben.

Denkbar ist auch der Einsatz so genannter Pinzetten-Moleküle, die geschlossen und geöffnet werden können. Die Arbeitsgruppe um Prof. Herges aus Kiel befasst sich mit solchen Molekülen, mit denen sich andere Moleküle einfangen und deaktivieren und durch anschließende gezielte Freisetzung wieder reaktivieren lassen [42].

Weitere Beispiele von molekularen Schaltern auf der Basis von *E/Z* Isomerisierungen werden im Kapitel 3.3.5 vorgestellt.

3.3 *E/Z*-Isomerisierungen

Eine wichtige Klasse im Bereich der molekularen Schalter sind *E/Z* Isomere. Sie unterscheiden sich in ihren chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften. *E/Z* Isomere sind Konfigurationsisomere, das heißt ihre Moleküle haben die gleiche Reihenfolge der Verknüpfung der Atome, dies aber in unterschiedlicher räumlicher Orientierung. Sie gehören damit zur Klasse der Stereoisomere. *E/Z*-Isomerisierungen treten an -C=C- , -N=N- und -C=N- Doppelbindungen auf. Während bei -C-C- Einfachbindungen aufgrund der Rotationssymmetrie der σ -Molekülorbitale eine freie Drehbarkeit der Molekülteile um die zentrale Achse vorliegt, ist diese bei -C=C- Doppelbindungen wegen der Symmetrieeigenschaften der π -Molekülorbitale nicht gegeben. Eine Überführung des einen Isomers in das andere ist aber durch geeignete Energiezufuhr möglich. [31] Damit die Isomerisierung von *E* nach *Z* oder *Z* nach *E* möglich wird, muss die bindende Wirkung des π -Molekülorbitals zunächst aufgehoben werden, sodass anschließend eine Rotation um eine Einfachbindung stattfinden kann [43]. Insgesamt sind *E/Z* Isomerisierungen möglich, solange die zentrale Doppelbindung nicht durch eine starre Umgebung oder durch Einschluss in einen engen Ring eingeschränkt ist [29].

Die Substituenten spielen eine entscheidende Rolle. So ist die Aktivierungsbarriere⁹ im Grundzustand bei Stilben mit $179 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleiner als bei 2-Buten mit $259 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [30]. Bei *Z*-Konfigurationen treten oft sterische Hinderungen durch die Substituenten an den Atomen der Doppelbindung auf, sodass die Aktivierungsbarriere kleiner ist und die Isomerisierung bevorzugt abläuft [30].

Erfolgt die Energiezufuhr für die Isomerisierung durch Licht, so handelt es sich um eine photochemische Isomerisierung oder Photoisomerisierung.

Viele *E/Z*-Isomerisierungen sind ausschließlich durch Lichtzufuhr möglich. Die Isomere weisen unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten auf, für ihre Überführung ineinander muss eine Energiebarriere, die Aktivierungsenergie, überwunden werden. Diese Barriere ist oftmals so hoch, dass sie nicht ohne weiteres durch Wärmezufuhr überwunden werden kann. Beispielsweise beträgt die Energiebarriere der Aktivierungsenergie von *E*-2-Buten zur Isomerisierung zum *Z*-2-Buten $259 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bei Raumtemperatur würde, laut Berechnungen nach Clayden [43], die Halbwertszeit für die Reaktion ca. 10^{25} Jahre betragen, folglich nicht stattfinden. Bei 500°C hingegen beträgt die Halbwertszeit nur vier Stunden.

⁹ In der Literatur wird von einer Rotationsbarriere gesprochen [30]

Die unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von *E*- und *Z*-Isomeren hängen direkt mit deren Strukturmerkmalen zusammen. Zum Beispiel unterscheiden sich die Dipolmomente μ der Isomere dadurch, dass die vektorielle Addition der einzelnen Dipolmomente μ_1 und μ_2 zwischen Molekülfragmenten innerhalb des Moleküls durch die unterschiedliche räumliche Ausrichtung differiert (vgl. Abbildung 3.6).

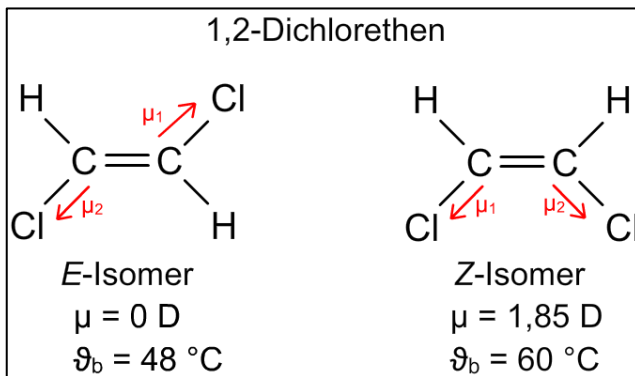


Abbildung 3.6: Dipolmomente und Siedetemperaturen zweier *E/Z* Isomere [44]

Das unterschiedliche Absorptionsverhalten von *E/Z* Isomeren hängt direkt mit der Konjugation des π -Elektronensystems zusammen. Konjugierte π -Elektronensysteme gibt es vorzugsweise in planar aufgebauten Molekülen, da alle Kohlenstoff-Atome innerhalb solcher Systeme sp^2 -hybridisiert sind [31]. Die senkrecht zur Molekülebene liegenden p-Orbitale der Kohlenstoffatome überlappen und bilden π -Bindungen. Je ausgedehnter das konjugierte π -Elektronensystem ist, desto geringer wird der HOMO-LUMO Abstand des energieärmsten π - π^* -Übergangs. Dies führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption [26]. Wird das planare System des Moleküls gestört, zum Beispiel durch sterische Hinderung innerhalb des Moleküls, so vergrößert sich wieder der Abstand des energieärmsten π - π^* -Übergangs von HOMO zu LUMO.

Bei photochemischen *E-Z*-Isomerisierungen bildet sich bei Bestrahlung ein photostationärer Zustand (vgl. Kapitel 3.1.5). Analog zu Kapitel 3.1.5 ergibt sich folgende Gleichung für den photostationären Zustand einer photochemischen *E-Z*-Isomerisierung [29]:

$$\frac{c(E)}{c(Z)} = \frac{\varepsilon_Z^\lambda \Phi_{Z-E}}{\varepsilon_E^\lambda \Phi_{E-Z}} \quad 3.9$$

Ein bekanntes Beispiel von durch Licht induzierte *E/Z* Photoisomerisierungen ist die Konfigurationsänderung an der –N=N-Doppelbindung im Azobenzol-Molekül. [45]

3.3.1 *E/Z*-Isomerisierungen im Energiediagramm

Vereinfacht kann der Mechanismus photochemischer *E/Z* Isomerisierungen folgendermaßen beschrieben werden. Durch Anhebung eines π -Elektrons vom HOMO ins LUMO, also vom höchsten besetzten π -Orbital ins niedrigste unbesetzte π^* -Orbital, wird die bindende Wirkung des Orbitals aufgehoben (vgl. Abbildung 3.7) [43]. Die noch bestehende σ -Bindung ermöglicht eine freie Drehbarkeit der Molekülfragmente und somit die Isomerisierungen $E \rightarrow Z$ oder $Z \rightarrow E$.

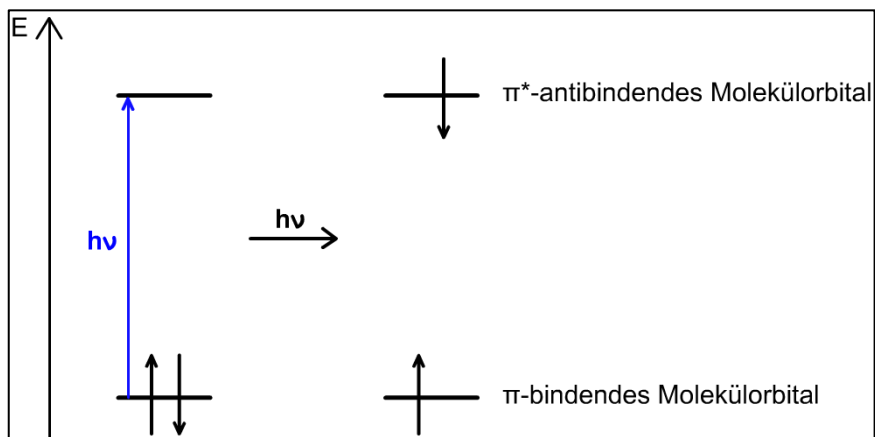


Abbildung 3.7: Verteilung der π -Elektronen in einem π - und π^* -Orbital eines Moleküls vor und nach Anregung mit Lichtenergie (nach [26, 31, 43]).

Eine vereinfachte und anschauliche Darstellung der Elementarprozesse des Reaktionsverlaufs ist im Energieprofilendiagramm (vgl. Abbildung 3.8). aufgezeigt. Durch Lichtabsorption erfolgt zunächst die Anhebung eines Elektrons aus dem Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 . Die bindende Wirkung des π -Molekülorbitals wird daher aufgehoben und die Molekülteile können sich um die Einfachbindung drehen.

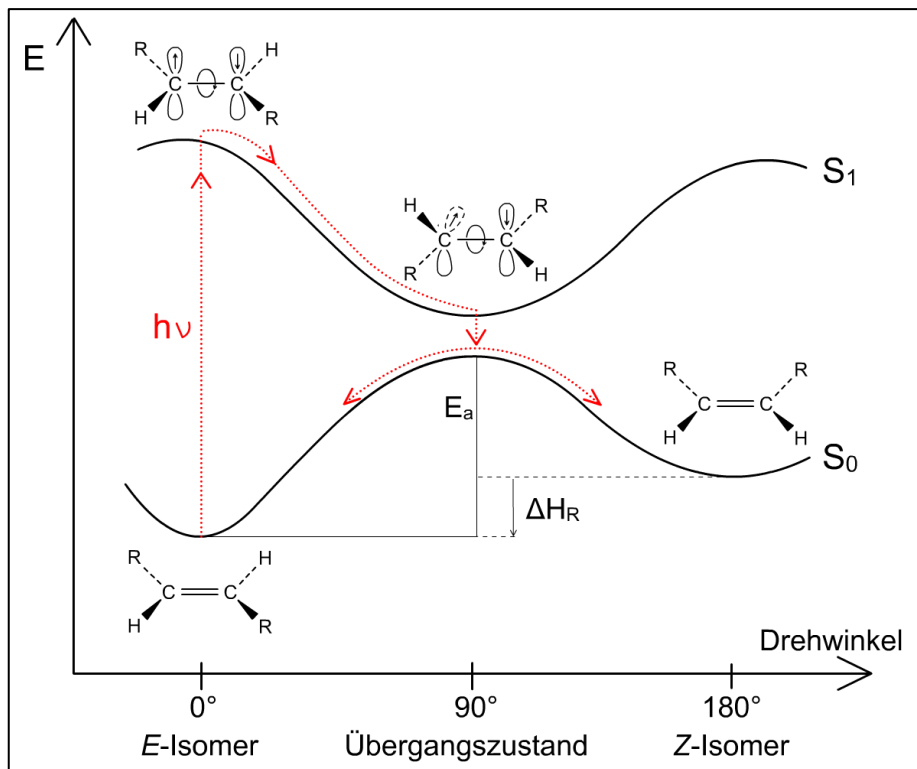


Abbildung 3.8: Potentialenergieflächen für die *E-Z*-Isomerisierung an einer C=C-Doppelbindung (nach [31]).

Dabei findet eine Umorientierung der bisher planar angeordneten Substituenten an den Atomen der Doppelbindung statt. Das Molekül verdrillt sich, sodass die Atome der Doppelbindung und ihre Substituenten zwei aufeinander senkrecht stehende Ebenen bilden (vgl. Abbildung 3.8).

Anschließend wechselt das Molekül vom Energieminimum des S_1 -Zustands in das Energiemaximum des Grundzustands S_0 ohne weitere Umorientierung der Atome. Von dort aus fällt es zurück in das Energieminimum mit einhergehender Umorientierung der Atome zurück zu einem planaren Aufbau und Rückbildung der Doppelbindung. Gleichermäßen kann das *E*- wie auch das *Z*-Isomer gebildet werden (vgl. Abbildung 3.8) [46].

Es handelt sich bei photoinduzierten *E-Z*-Isomerisierungen um photochemische diabatische Reaktionen. Das reagierende System geht vom Energieminimum der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands (hier S_1) auf die Potentialhyperfläche des Grundzustands S_0 über und befindet sich dort zunächst in einem hoch schwingungsangeregten Niveau, von dem es in den Schwingungsgrundzustand von S_0 relaxiert (vgl. 3.1.3) [26, 29].

3.3.2 Stilben

Das Stilben-Molekül besitzt ein durchgängig konjugiertes π -Elektronensystem (vgl. Abbildung 3.9). Aufgrund der C=C-Doppelbindung besitzt Stilben zwei Isomere, die sich ineinander überführen lassen. *E*-Stilben isomerisiert durch Bestrahlung mit UV-Licht zu *Z*-Stilben. Die Rückisomerisierung von *Z*-Stilben zu *E*-Stilben hingegen verläuft sowohl photochemisch als auch thermisch:

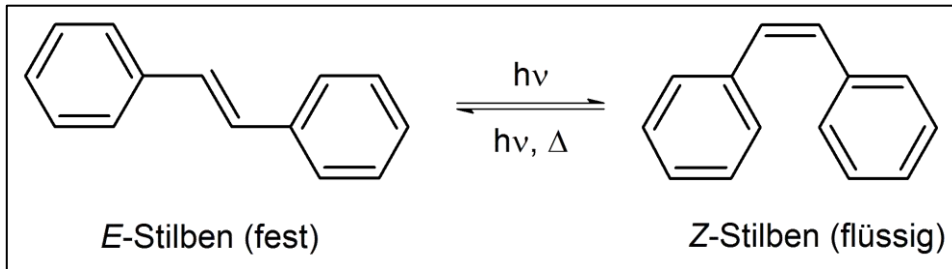


Abbildung 3.9: Molekülstrukturen von *E*- und *Z*-Stilben und Aggregatzustand der Stoffe bei Raumtemperatur.

1909 wurde die Photoisomerisierung von Stilben zum ersten Mal in der Literatur erwähnt. Bei der Bestrahlung einer Lösung aus Stilben in Benzol mit UV-Licht und anschließender Auftrennung wurde eine unbekannte öartige Substanz erhalten [47].

Bei Raumtemperatur ist *E*-Stilben ein farbloser Feststoff, *Z*-Stilben eine farblose Flüssigkeit. Sie unterscheiden sich neben den Schmelz- und Siedetemperaturen auch in ihrem Absorptionsverhalten und ihren Energien. Das *E*-Stilben-Molekül weist einen planaren Aufbau auf, während das *Z*-Stilben-Molekül durch sterische Hinderungen der ortho-ständigen Wasserstoff-Atome der Phenylringe nicht planar ist. Die sterische Hinderung dieser Wasserstoff-Atome bewirkt, dass die Phenylringe im Molekül aus der Ebene gedrückt werden [48]. Im Grundzustand besitzt *Z*-Stilben daher eine um ca. $19,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Energie als *E*-Stilben (vgl. Abbildung 3.11) [49].

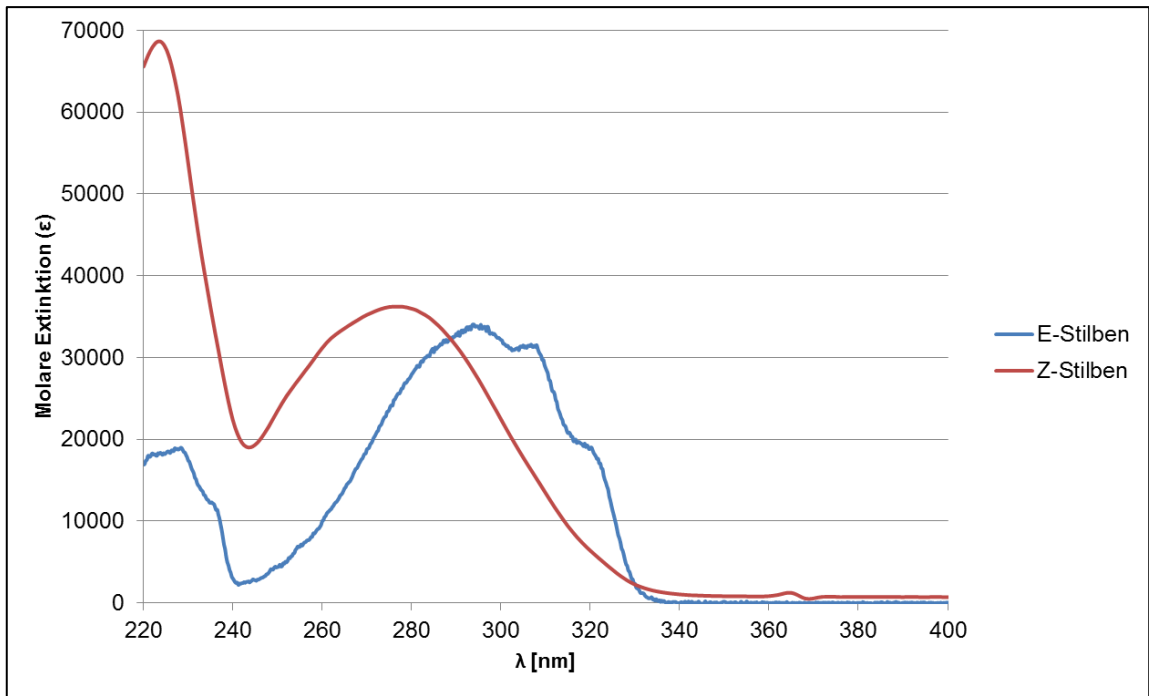


Abbildung 3.10: Molare Extinktion von *E*- und *Z*-Stilben in Hexan [Quelle der Rohdaten: Oregon Medical Laser Center¹⁰]

In Abbildung 3.10 sind die Absorptionsspektren der beiden Isomere abgebildet. Wie bei den meisten ungesättigten Kohlenwasserstoff-Verbindungen übernehmen in den Absorptionsspektren der Stilben-Isomere überwiegend die π - π^* -Übergänge die Hauptrolle. Das Absorptionsmaximum für einen vertikalen π - π^* -Übergang ist beim *Z*-Stilben hypsochrom gegenüber dem *E*-Stilben verschoben, da der Abstand zwischen HOMO und LUMO beim *Z*-Stilben größer wird. Dies hängt mit dem nicht planaren Aufbau des *Z*-Isomers durch die sterische Hinderung der ortho-ständigen Wasserstoff-Atome der Phenylringe zusammen [26, 29].

¹⁰ *E*-Stilben: [50] (Zugriff: 13.09.2016)
Z-Stilben: [51] (Zugriff: 13.09.2016)

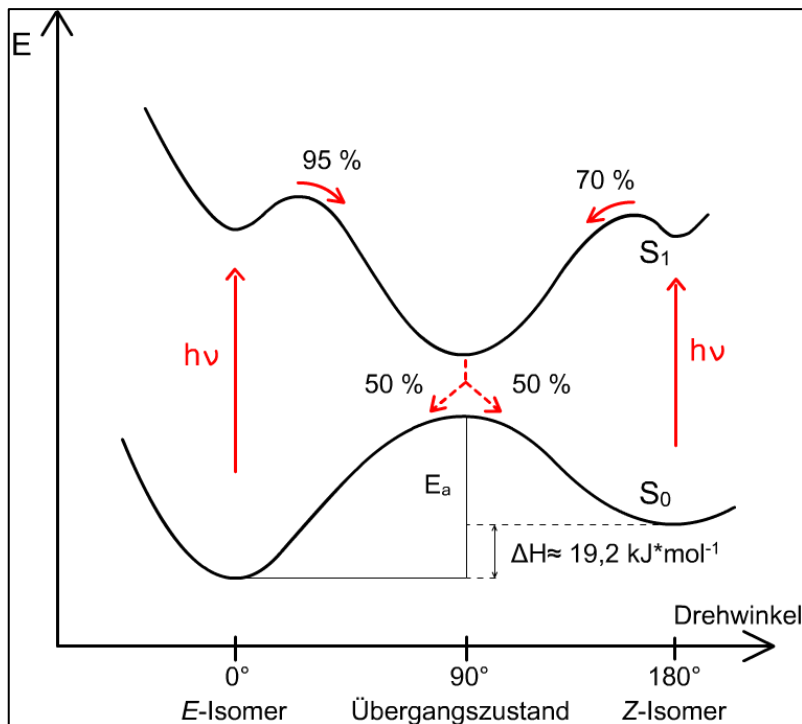


Abbildung 3.11: Energiehyperflächen für die *E-Z* und *Z-E* Isomerisierung von Stilben und die Wahrscheinlichkeiten der Reaktionsabläufe in % (nach [52]).

Die *E/Z* Isomerisierung von Stilben, und von Alkenen allgemein, impliziert formal eine 180°-Drehung um die Doppelbindung. Die Isomerisierung kann allgemein thermisch, katalytisch oder photochemisch initiiert werden [53]. Nach einer photochemischen Anregung von *E*-Stilben in den S_1 -Zustand relaxiert das Molekül zu 95 % in ein energetisches Minimum des S_1 , in dem es als instabiles Zwischenprodukt mit einem zu beiden Isomeren orthogonal verdrillten Aufbau vorliegt. Es deaktiviert in den Grundzustand zurück und bildet zu gleichen Wahrscheinlichkeiten das *E*- oder *Z*-Isomer (vgl. Abbildung 3.11) [29]. Eine Anregung des *Z*-Stilben-Moleküls mit geeigneter Wellenlänge überführt dieses in den S_1 -Zustand, aus dem zunächst zu 70 % das Intermediat mit dem zu beiden Isomeren senkrechten Aufbau gebildet wird. Dieses deaktiviert wieder zu gleichen Wahrscheinlichkeiten in den Grundzustand des *E*- oder *Z*-Isomers [52].

Katalytisch kann die Isomerisierung mithilfe des Photokatalysators Triphenylpyrylium Tetrafluoroborat TPT erfolgen. Aus dem Triplett-Zustand überträgt ein *E*-Stilben-Molekül ein Elektron auf das TP^+ -Kation, sodass ein Radikalkation des Stilbens entsteht. Dieses Radikalkation ist in der Lage zum *Z*-Isomer-Radikalkation zu isomerisieren. Anschließend erfolgt die Aufnahme eines Elektrons des TP -Radikals und damit die Bildung des *Z*-Stilbens [26].

Die photochemische *E/Z*-Isomerisierung von Stilben weist Nebenreaktionen auf, sodass die Reversibilität der Isomerisierung stark eingeschränkt ist. *E*-Stilben isomerisiert im angeregten Zustand zwar zu *Z*-Stilben, bildet gleichzeitig aber auch ein Excimer, das vorwiegend in einer [2+2]-Cycloaddition zu 1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutan (vgl. Abbildung 3.12) desaktiviert [26].

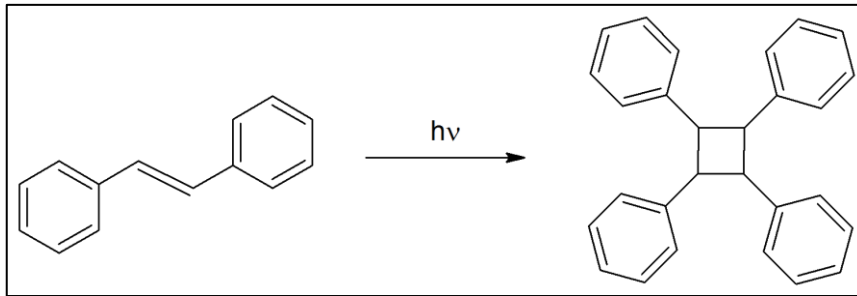


Abbildung 3.12: Photochemische [2+2]-Cycloadditionsreaktion von *E*-Stilben.

Z-Stilben hingegen kann im angeregten Singulett-Zustand neben der Isomerisierung auch in einer Dehydrocyclisierung bis hin zu Phenanthren reagieren [29, 49, 53-55]. Für eine [2+2]-Cycloaddition ist die Lebensdauer des angeregten *Z*-Stilben-Moleküls im Vergleich zum *E*-Stilben mit 7 ps zu kurz [26].

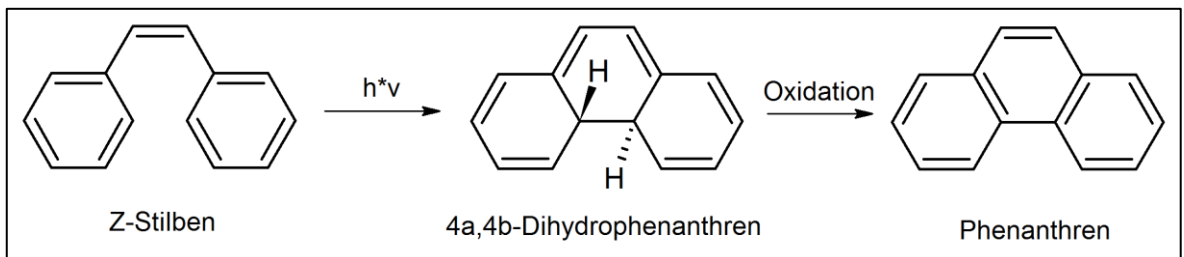


Abbildung 3.13: Dehydrocyclisierung von Stilben mit anschließender Oxidation an der Luft zu Phenanthren.

3.3.3 Azo-Verbindungen

3.3.3.1 Azobenzol

Die Photoisomerisierung von Azobenzol wurde im Jahr 1937 zum ersten Mal von Hartley thematisiert [56-57]. Azobenzol-Derivate gehören zu den meist untersuchten und verwendeten Photoschaltern (photoswitches) und werden zum Beispiel als Schaltmaterial in lichtangetriebenen Nanomaschinen [3, 58-59] oder als Schalter zur Untersuchung biologischer Funktionen [60-61], verwendet. Die Gründe hierfür finden sich in der effizienten Lichtabsorption, dem effizienten Photoisomerisierungsprozess, den deutlich unterscheidbaren *Z*- und *E*-Isomeren, sowie den einfachen Synthesen und Funktionalisierbarkeiten von Azobenzol-Derivaten [3, 36]. Vorteilhaft ist auch, dass Azobenzol und seine Derivate deutlich energieärmeres Licht als beispielsweise Stilben-Verbindungen absorbieren. Dies macht sie vor allem für biologische Prozesse interessant, da auf starke UV-Strahlung verzichtet werden kann [62] und somit *in vivo*-Verwendungen ermöglicht werden [63].

Erfolgt eine Bestrahlung einer *E*-Azobenzol-Lösung mit Licht der Wellenlänge von 300-400 nm, isomerisieren *E*-Azobenzol-Moleküle zu *Z*-Azobenzol-Molekülen. Durch Bestrahlung dieser Lösung mit Licht einer Wellenlänge $\lambda > 400$ nm isomerisieren die *Z*-Azobenzol-Moleküle wieder in *E*-Azobenzol-Molekülen zurück.

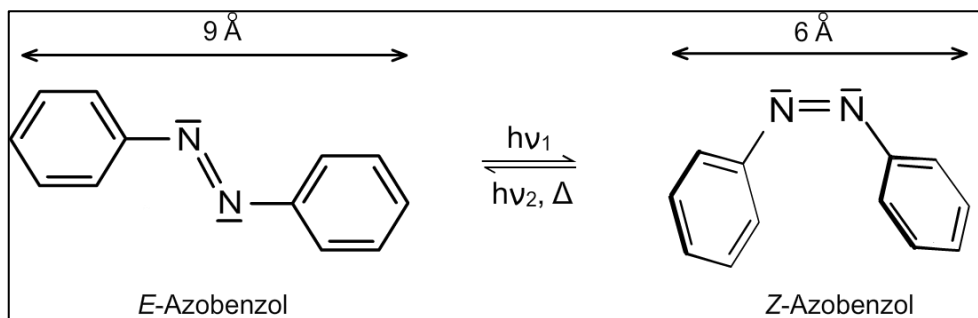


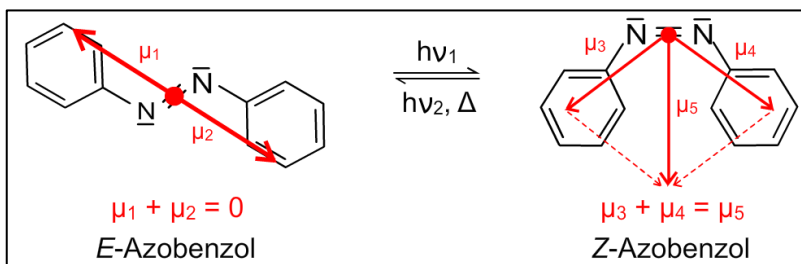
Abbildung 3.14: Moleküllänge von *E*-Azobenzol und *Z*-Azobenzol (nach [64]).

Wie in Abbildung 3.14 dargestellt unterscheiden sich die Isomere in ihrer Struktur. Neben differierenden Abständen der para-ständigen Kohlenstoff-Atome liegen unter anderem auch unterschiedliche Dipolmomente und Schmelztemperaturen vor [26, 64]. Das *E*-Azobenzol-Molekül ist planar [65], während das *Z*-Azobenzol-Molekül aufgrund sterischer Hinderungen der ortho-ständigen Wasserstoffatome an den Phenylringen von der Planarität abweicht. Daraus resultieren auch unterschiedliche Bindungs- und Moleküllängen [64, 66].

Tabelle 3.1: Unterschiedliche Eigenschaften von *E*- und *Z*-Azobenzol.

	<i>E</i> -Azobenzol	<i>Z</i> -Azobenzol
Schmelztemperatur	68 °C	71°C [67]
Dipolmoment	0 Debye	3 Debye [56]

Während das Dipolmoment des *E*-Azobenzol-Moleküls strukturell bedingt gleich null ist, weist das *Z*-Azobenzol-Molekül ein Dipolmoment von 3 Debye auf [56, 68]. Wie in Abbildung 3.15 dargestellt besitzt das *E*-Azobenzol einen symmetrischen Aufbau, sodass sich, ausgehend von der Azogruppe (-N=N-), die Dipolmomente μ_1 und μ_2 zu insgesamt 0 addieren. Das Molekül ist unpolar. Im *Z*-Azobenzol-Molekül hingegen entstehen von der Azogruppe aus zwei Dipolmomente μ_3 und μ_4 , die sich zu einem Gesamtdipolmoment μ_5 addieren. In Folge dessen lassen sich die beiden Isomere einfach durch chromatographische Verfahren voneinander trennen.


 Abbildung 3.15: Dipolmoment von *E*- und *Z*-Azobenzol.

Auch das Absorptionsverhalten unterscheidet sich bei den Isomeren (vgl. Abbildung 3.16).

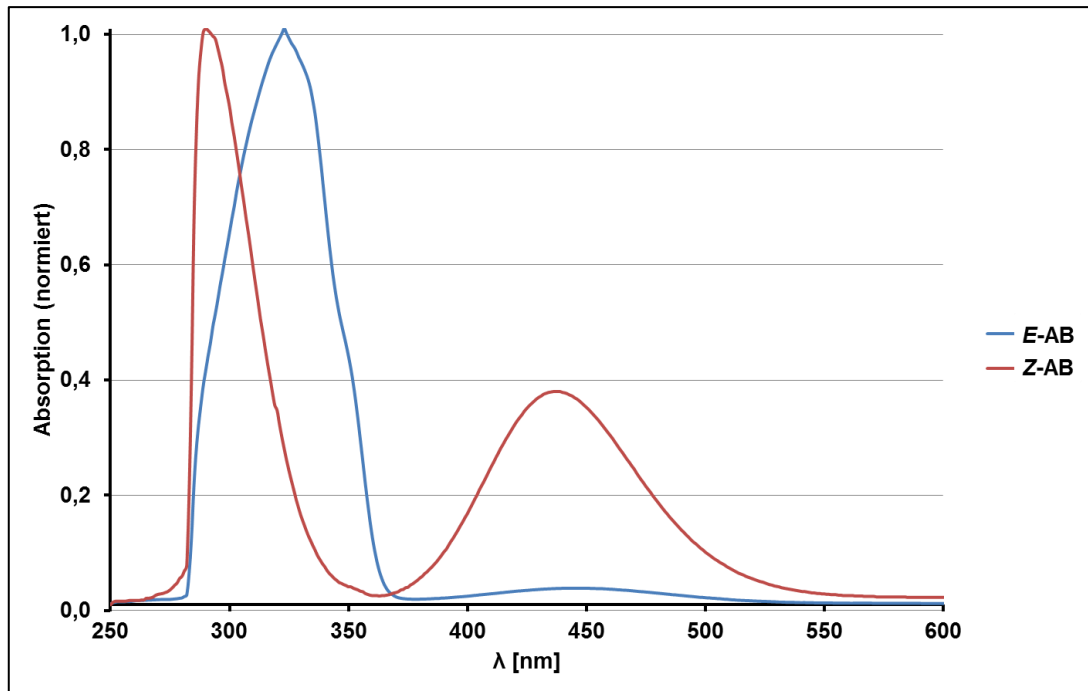


Abbildung 3.16: Normierte Absorptionsspektren von *E*- und *Z*-Azobenzol (AB) in Toluol (Eigene Aufnahmen).

Im Vergleich zu Stilbenen absorbieren Azobenzol und seine Derivate auch im sichtbaren Bereich. Dafür sind $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Elektronen aus den freien Elektronenpaaren der Stickstoff-Atome verantwortlich [69]. Während *E*-Azobenzol einen schwachen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang bei ca. 440 nm und einen starken $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang bei etwa 320 nm zeigt, ist der $n\text{-}\pi^*$ -Übergang von *Z*-Azobenzol bei 440 nm deutlich stärker und das Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich hypsochrom von 320 nm (*E*-Azobenzol) zu 290 nm verschoben [57, 70-71].

E-Azobenzol stellt mit $\sim 42\text{-}56 \text{ kJ mol}^{-1}$ [72] das thermodynamisch stabilere Isomer dar. In der Dunkelheit liegt überwiegend das *E*-Isomer vor. Die Photoisomerisierung von Azobenzol ist abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts [3]. Ausschließlich durch Bestrahlung mit UV-Licht isomerisiert das *E*-Azobenzol in das thermodynamisch weniger stabile *Z*-Azobenzol mit einer Effizienz von bis zu 90-95 % [3]. Die Reversion von *Z*-Azobenzol zu *E*-Azobenzol kann aufgrund der thermodynamischen Stabilitäten der Isomere sowohl photochemisch (mit einer Effizienz von 80-85 % [3]) als auch thermisch (zu 100 % bei Dunkelheit) erfolgen [26]. Die Quantenausbeute ist bei beiden Reaktionen geringer als 50 % [3]. Wegen der Überlappung der Absorptionsbanden beider Isomere (vgl. Abbildung 3.16) ist eine vollständige Photoisomerisierung von $E \rightarrow Z$ oder $Z \rightarrow E$ nicht möglich.

Durch Einführen von elektronenziehenden Gruppen in ortho-Position zur Azogruppe an den Phenylringen, ist es möglich die $n\text{-}\pi^*$ -Absorptionsbanden der beiden Isomere stärker zu trennen, sodass die Quantenausbeute der Photokonversion signifikant erhöht werden

kann [3, 63]. Darüber hinaus werden die Absorptionsmaxima bathochrom verschoben [73], sodass dem Einsatz von solchen Azobenzol-Derivaten in biologischen Systemen größere Bedeutung zukommt, zumal auf UV-Strahlung zur Photoisomerisierung verzichtet werden kann.

Der Isomerisierungsprozess wird in der Literatur intensiv diskutiert. Zwar ist noch keine Einigung darüber, wie dieser Prozess im Detail erfolgt, allerdings werden zwei verschiedene Wege mit unterschiedlichen Mechanismen vorgeschlagen; durch eine $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung eines Elektrons der N=N-Doppelbindung oder durch eine $n\text{-}\pi^*$ -Anregung eines Elektrons eines freien Elektronenpaares der Azogruppe. Diau schlägt vor, dass aus dem angeregten Zustand S_1^* aus einer $n\text{-}\pi^*$ -Anregung die Isomerisierung über eine Inversion um ein Stickstoff-Atom ohne Änderung der Bindungsordnung stattfindet, während aus dem angeregten Zustand S_2^* nach einer $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung der Isomerisierungsprozess über eine Rotation um die N=N-Doppelbindung erfolgt (vgl. Abbildung 3.17). Klan und Wirz schlagen im Gegenzug vor, dass die $n\text{-}\pi^*$ -Anregung die Rotation bewirkt, die $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung hingegen die Inversion. Hier wird allerdings ältere Literatur zitiert [29, 74-76].

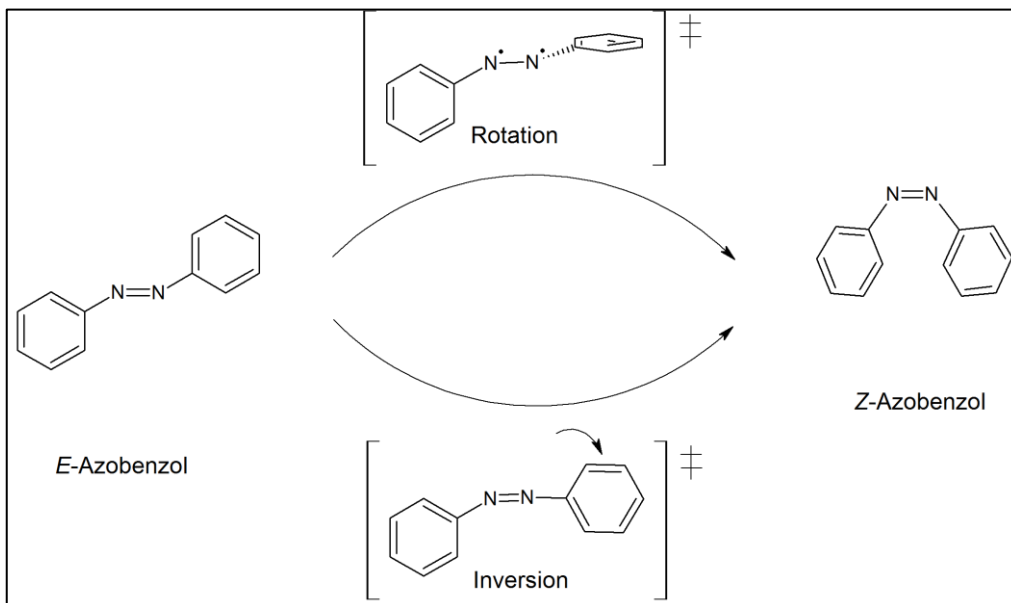


Abbildung 3.17: Vorgeschlagene Mechanismen zur Isomerisierung von Azobenzol (nach [74, 77])

3.3.3.2 Diazocin ((*Z*)- und (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin)

Ein weiteres Azobenzol-Derivat, das erst kürzlich in den Fokus der Forschung gerückt [42, 63, 78] und für diese Arbeit von großer Relevanz ist, ist das 11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin, kurz Diazocin. Dabei handelt es sich um ein ortho-verbrücktes Azobenzol-Derivat (vgl. Abbildung 3.18). Diazocin wurde 1910 zum ersten Mal beschrieben [79], seine photochemischen Eigenschaften aber erst deutlich später entdeckt [78]. Ebenso wie Azobenzol weist Diazocin zwei verschiedene Konfigurationen auf, ein *E*- und ein *Z*-Isomer. Im Unterschied zu Azobenzol stellt das *Z*-Isomer des Diazocin das thermodynamisch stabilere Isomer dar [78, 80]. Der Grund dafür liegt in der Spannung im mittleren Ring mit der Azogruppe in der *E*-Konfiguration [78].

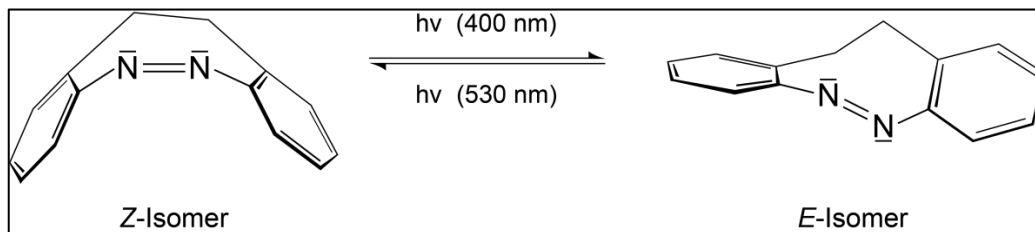


Abbildung 3.18: *E*- und *Z*-Diazocin (nach [78]).

Wie die beiden Azobenzol-Isomere besitzen auch die zwei Isomere des Diazocins unterschiedliche Eigenschaften. Besonders das Absorptionsverhalten zeigt signifikante Unterschiede, zumal die Isomere verschiedene Farben aufweisen. *Z*-Diazocin ist als Feststoff und in organischen Lösungsmitteln gelöst gelb, *E*-Diazocin rot. Es liegen klar unterscheidbare Absorptionsbanden bei den Isomeren vor, die in den Absorptionsspektren (vgl. Abbildung 3.19) erkennbar sind. Beide Absorptionsmaxima des π - π^* -Übergangs liegen bei Wellenlängen von $\lambda < 350$ nm, während der n - π^* -Übergang des *Z*-Diazocins bei $\lambda = 404$ nm und der n - π^* -Übergang des *E*-Diazocins bei $\lambda = 490$ nm liegt. Im Vergleich zu Azobenzol sind die Absorptionsmaxima der n - π^* -Übergänge eindeutig voneinander separiert, sodass die Photoisomerisierung mit einer höheren Effizienz erfolgt.

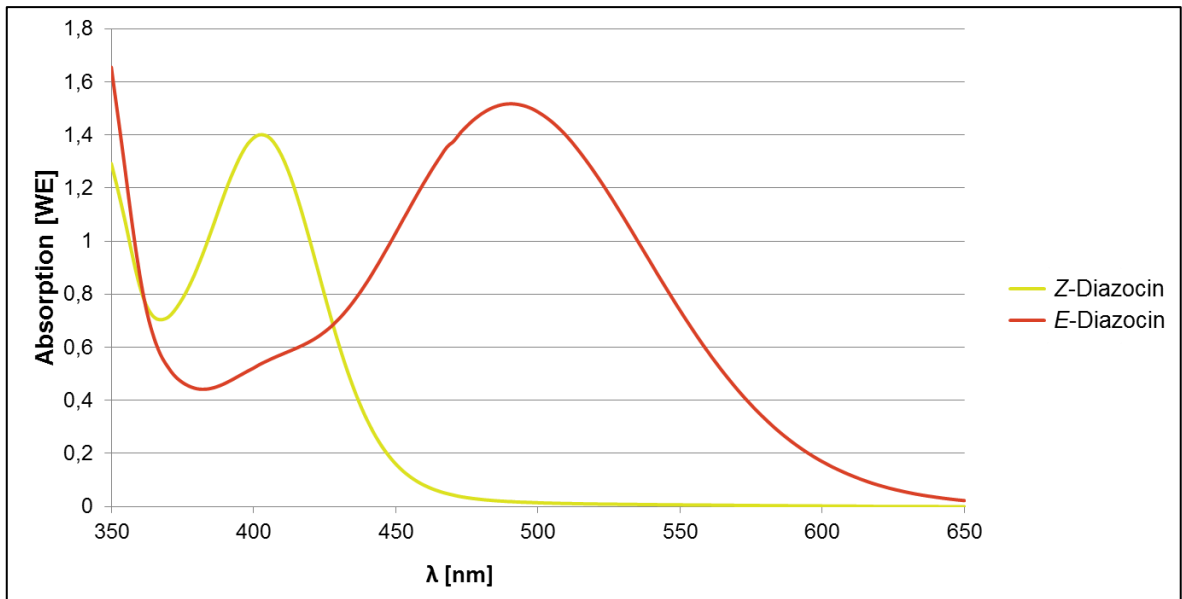


Abbildung 3.19: Absorptionsspektren von *Z*- und *E*-Diazocin in Ethylacetat. Generierung von *E*-Diazocin erfolgte durch Bestrahlung der *Z*-Diazocin-Lösung mit einer LED-Lichtquelle mit $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ (Eigene Aufnahmen).

Z-Diazocin lässt sich bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 370\text{-}400 \text{ nm}$ in *E*-Diazocin mit einer Effizienz von $> 90 \%$ überführen. Die Reisoomerisierung zu *Z*-Diazocin erfolgt mit grünem Licht der Wellenlänge von $\lambda = 480\text{-}550 \text{ nm}$ quantitativ mit einer Effizienz von ca. 100% [78]. Die thermische Halbwertszeit des *E*-Isomers liegt bei Raumtemperatur bei ca. 3 h [81].

Nach Berechnungen von Jiang et al. verläuft die Isomerisierung ($Z \rightarrow E$ als auch $E \rightarrow Z$) von Diazocin über Rotation um die $N=N$ -Doppelbindung und nicht über eine Inversion [80].

Darüber hinaus zeigt die Verbindung keine Anzeichen von Photodegradation (vgl. Abbildung 3.20.), sodass ein langfristiger Einsatz ermöglicht wird [78].

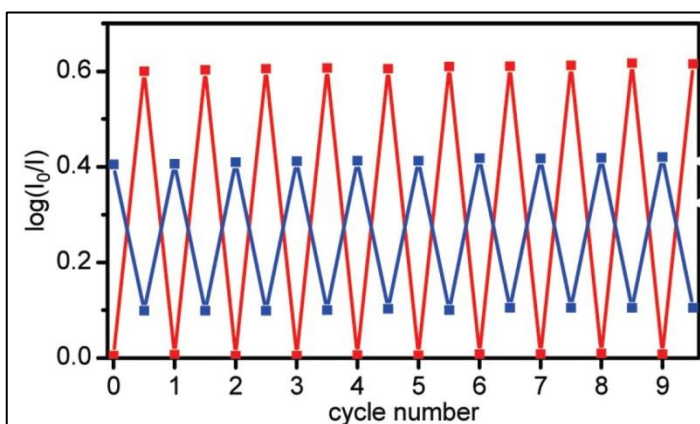


Abbildung 3.20: Gemessene Absorption einer Diazocin-Lösung bei $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 490 \text{ nm}$ bei abwechselnder Bestrahlung mit $\lambda = 385 \text{ nm}$ und $\lambda = 520 \text{ nm}$ [78] (vgl. auch eigene Ergebnisse auf S. 79).

Strukturell bedingt ist das *Z*-Diazocin-Molekül mit 2,93 Debye stärker polar als das Molekül seines *E*-Isomers mit 1,08 Debye [42]. Folglich lassen sich die Isomere, auch aufgrund der thermischen Stabilität des *E*-Isomers bei Raumtemperatur, dünn-schichtchromatographisch auftrennen.

3.3.4 Indigo-Derivate

Indigo-Derivate, speziell auch Thioindigo, allgemein als Küpenfarbstoffe bekannt und eingesetzt, können ebenfalls *E/Z* Isomerisierungen eingehen. Der Isomerisierungsprozess erfolgt an der zentralen C=C-Doppelbindung im Molekül. Indigo selbst, sowie ringsubstituierte Indigo-Derivate, liegen ausschließlich als *E*-Isomer vor und können photochemisch nicht in ihre *Z*-Isomere überführt werden [82-85]. Grund dafür ist die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff-Atom der Carbonylgruppe und dem Wasserstoff-Atom der benachbarten Aminogruppe. Diese stabilisiert die *E*-Konfiguration besonders gut und erschwert die Isomerisierung nach *Z*-Indigo [83, 86]. Werden die Wasserstoff-Atome an beiden Stickstoffatomen durch einen anderen Rest, zum Beispiel Methyl- (vgl. Abbildung 3.21) oder Acetylgruppen, ersetzt, so ist der Isomerisierungsprozess wieder möglich, da keine Wasserstoffbrückenbindung, die die *E*-Konfiguration stabilisieren, mehr vorliegen [83, 87-88]. Die Lebensdauer des *Z*-Isomers des einfachsten Indigo-Derivats, das *N,N'*-Dimethylindigo, ist bei Raumtemperatur mit 30 Sekunden allerdings sehr kurz. Eine dünn-schichtchromatographische Auftrennung ist demgemäß nicht möglich und der Nachweis kann lediglich optisch erfolgen. Auch diese beiden Isomere unterscheiden sich in ihren Eigenschaften, zum Beispiel im Absorptionsverhalten. [87, 89]

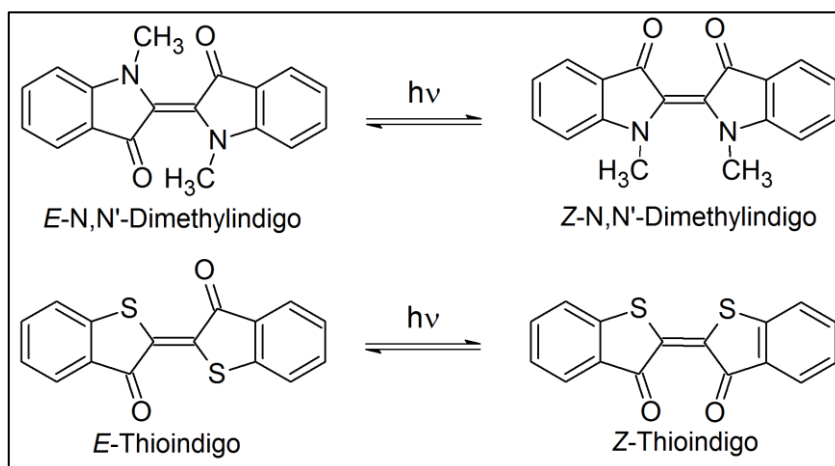


Abbildung 3.21: Molekülstrukturen der Isomerenpaare von *N,N'*-Dimethylindigo und Thioindigo.

Thioindigo (vgl. Abbildung 3.21) weist ebenfalls zwei Isomere auf, die sich ineinander überführen lassen und unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen. Besonders das UV/Vis-Absorptionsverhalten differiert, zumal das langwelligste Absorptionsmaximum des *Z*-Thioindigo gegenüber dem des *E*-Thioindigo in Benzol um ca. 60 nm hypsochrom verschoben ist [90]. Mithilfe der Absorptionsspektren von *E*-Thioindigo und bestrahltem Thioindigo kann gezeigt werden, dass die Intensität des langwelligsten Peaks durch Bestrahlung stark abnimmt und somit überwiegend das *E*-Thioindigo absorbiert (vgl. Abbildung 3.22).

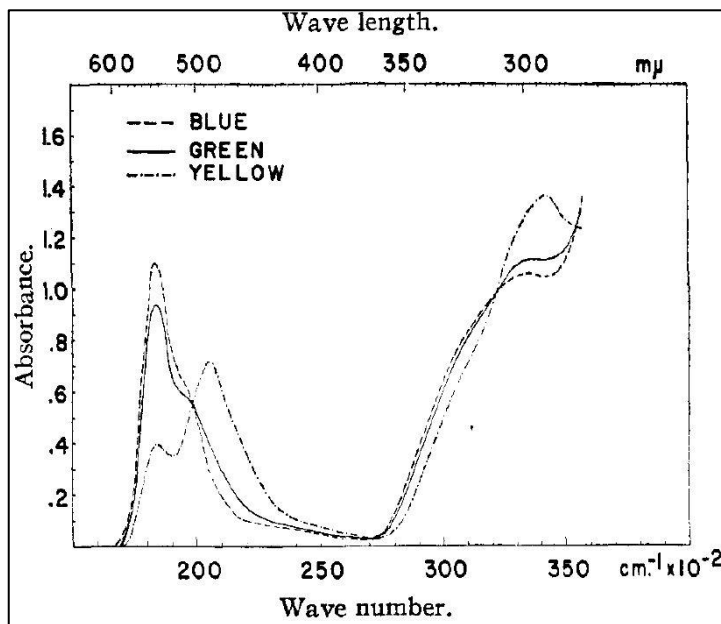


Abbildung 3.22: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Thioindigo in Benzol, bestrahlt mit verschiedenen Lichtfarben blau, grün und gelb [90].

Durch Bestrahlung einer *E*-Thioindigo-Lösung in Benzol mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 520$ nm wird dementsprechend bei Bestrahlung ein photostationärer Zustand erreicht, in dem zu 69 % das *Z*-Isomer und zu 31 % das *E*-Isomer vorliegt [90].

Laut dieser Quelle lassen sich die Isomere dünnschichtchromatographisch trennen und somit nachweisen. Eine andere Quelle behauptet, dass *Z*-Thioindigo sehr instabil und eine Isolierung von festem *Z*-Thioindigo unmöglich sei [91].

Die *E-Z* Isomerisierung von Thioindigo verläuft laut Maeda und Mataga [92] bei Abwesenheit von Sauerstoff über einen angeregten Triplett-Zustand. In Gegenwart von Sauerstoff führt die Anregung in den Singulett-Zustand zumeist zur Bildung von Singulett-Sauerstoff unter Desaktivierung des angeregten Thioindigo-Moleküls [92-94].

3.3.5 *E/Z*-Isomerisierungen in Forschung und Anwendung

3.3.5.1 *E/Z*-Isomerisierungen in Katalysatoren

Bei neuartigen Katalysatoren ist es von großem Vorteil, die katalytische Wirkung exakt kontrollieren zu können [37]. Genau an dieser Stelle greifen photochemisch schaltbare Katalysatoren ein. In der Natur laufen viele Reaktionen photokatalytisch ab, wie beispielsweise die Keimung und das Wachstum von Pflanzen. Hierbei wird das Phytochromobilin lichtinduziert aktiv oder inaktiv geschaltet, das die Keimung und das Wachstum der Pflanze direkt steuert [27]. Dieses wirkt folglich als photoaktivierbarer molekularer Schalter.

Für den Einsatz in der Synthese schlagen Hecht et al. eine reversible sterische Abschirmung des katalytisch reaktiven Zentrums vor, das durch einen photochromen Linker freigelegt bzw. maskiert werden kann [4, 6]. Dieser Linker besteht aus einer Azogruppe $-N=N-$, die photochemisch zwischen ihrem *E*- und *Z*-Isomer geschaltet werden kann. Je nach Konfiguration wird dadurch das reaktive Zentrum des Katalysators sterisch abgeschirmt oder freigelegt [4, 95].

3.3.5.2 *E/Z*-Isomerisierungen in der Nanoskopie

Bei der von S. W. Hell (Nobelpreis für Chemie 2014) entwickelten STED-Nanoskopie¹¹ ist es möglich, lichtmikroskopische Aufnahmen mit hohen Auflösungen von Objekten die kleiner als 200 nm sind, zu machen. Damit wird das so genannte Abbe-Limit umgangen [21, 24, 96]. Bei der STED-Nanoskopie werden Chromophore zur Fluoreszenz angeregt und gleichzeitig teilweise wieder „gelöscht“. Da die meisten eingesetzten Chromophore mittels sehr lichtintensiver STED-Laser gelöscht werden müssen, wurde eine Alternative gesucht, die weniger energiereiche Lichtquellen verwendet. Hauptgrund ist, dass diese Technik in der Medizin auch an lebenden Organismen durchgeführt werden soll [21, 97]. In dem dazu optimierten Verfahren, dem RESOLFT¹², werden *E/Z* Isomerenpaare eingesetzt, da deren Lebensdauer des *ON*-Zustands viel länger ist als der angeregte Zustand von einfachen Fluoreszenz-Chromophoren [24, 98]. Folglich müssen nicht so viele Photonen eingestrahlt werden, um den *On*- bzw. *Off*-Zustand zu erzeugen, sodass die Intensität der Laser von MW auf W drastisch gesenkt werden kann. Dadurch wird das lebende Gewebe bei der mikroskopischen Untersuchung weniger stark belastet [24].

¹¹ STED: Stimulated Emission Depletion = Stimulierte Emissionslöschung.

¹² RESOLFT: reversible saturable/switchable optically linear (fluorescence) transitions = reversible sättigbare/schaltbare optisch lineare (Fluoreszenz-) Übergänge.

3.3.5.3 *E/Z*-Isomerisierungen in binären Speichereinheiten

Die Idee, photochrome Stoffe als Speicher für Computer zu verwenden, wurde bereits im Jahr 1956 von Hirshberg [16] diskutiert. Die Schwierigkeiten (keine schnelle reversible Schaltbarkeit zwischen zwei Zuständen und der Einfluss von Wärme), die damals aufgezeigt wurden, um photochrome Stoffe als Datenspeicher zu verwenden, sind auch heute noch präsent und konnten noch nicht gelöst werden.

Prinzipiell erfüllen photochrome Stoffe wie *E/Z* Isomerenpaare die Anforderungen an einen molekularen Speicher [18]. Sie müssen zwei Zustände aufweisen, zwischen denen Sie geschaltet werden können und jeder Zustand muss auslesbar sein, ohne dass das Molekül zerstört oder umgewandelt wird.

Bereits Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts wurden dreidimensionale Datenspeicher mit sehr hoher Bit-Dichte vorgestellt [99]. Dabei werden photochrome Stoffe auf Basis von Spiropyranen in Polymer-Matrizen fixiert und mithilfe von Licht zwischen zwei Zuständen (Binärcodierung) geschaltet. Nach diesem Schema wurden einige Jahre später Azobenzol-Moleküle als funktionelle Schalteinheit in Polymere eingebettet um die thermische Stabilität beider Isomere und damit die Langzeitspeicherung in solchen optischen Datenspeichern zu verbessern [100]. Dennoch bedarf es weiterer umfangreicher Untersuchungen, um geeignete Stoffe und Systeme zu entwickeln, die sich für den industriellen und kommerziellen Einsatz eignen.

3.3.5.4 *E/Z*-Isomerisierungen in molekularen Motoren

Molekulare Maschinen und Motoren ermöglichen die Ausführung von Aufgaben und Funktionen im nanoskaligen Bereich. Die direkte Konversion von externer Energie in mechanische Arbeit ist essentiell für zukünftige Entwicklungen in der Nanotechnologie [7, 10-11, 13-14, 101-102]. Besonders in biologischen Prozessen sind zahlreiche molekulare mechanische Maschinen aktiv, die bestimmte Reaktionen in und um Zellen steuern. Als Beispiel seien hier protein-basierte molekulare Motoren in der ATP Synthase und Zelltranslokation und -teilung genannt [103-104]. Auch für Totalsynthesen und Synthesewege von komplexen natürlichen Produkten sind molekulare Maschinen von herausragender Bedeutung [13].

Aufgrund ihrer schnellen und zuverlässigen Schaltbarkeit zwischen verschiedenen molekularen Zuständen finden *E/Z* Isomerenpaare Anwendung in solchen Nanomaschinen [7, 14, 28, 105-106]. Durch Variation in der Molekülstruktur der Schaltsysteme kann die Rotationsdauer eines molekularen „Rührers“ zwischen Stunden

und Nanosekunden eingestellt werden [107]. Der Arbeitsgruppe um Prof. Ben L. Feringa (Nobelpreis für Chemie 2016) aus Groningen ist es gelungen, ein Molekül, ein „Nanoauto“, mit vier photoaktiven Gruppen über eine Oberfläche „fahren“ zu lassen [108]. Ebenso ist es dieser Arbeitsgruppe gelungen, mithilfe von Nanomotoren ein mikroskopisch kleines Glasstück auf einer Oberfläche lichtinduziert zu drehen [109]. Somit konnte durch submikroskopische Effekte makroskopisch Arbeit verrichtet werden. Der mögliche Einsatz von molekularen Motoren und Maschinen erstreckt sich über nanomechanische Instrumente wie Sensoren und Transportmolekülen bis hin zu (sub-)mikro Sortier-Maschinen [13].

3.3.5.5 *E/Z*-Isomerisierungen bei self-healing and shape-memory polymers

Funktionelle Polymere, die durch gerichtete Bewegungen mechanischem Stress ausgesetzt sind oder Photodegradation erleiden, können in ihrer Funktionalität eingeschränkt werden oder diese gänzlich verlieren [110]. Dies erfordert die Möglichkeit, dass sich Polymere selbst heilen können. Ansätze bieten dabei *self-healing polymers* und *shape-memory polymers* [111-112]. Mit Azobenzol modifizierte Verbindungen sind in der Lage, durch Licht oder Wärme ihre Eigenschaften so zu ändern, dass sie durch eine Isomerisierung der Azogruppe zwischen Fest- und Gel-Zuständen wechseln und somit Risse oder Defekte reparieren können [113]. Weiterhin verfügen mit Azobenzol modifizierte Flüssigkristall-Polymernetzwerke über einen *shape-memory effect* durch die reversible Konfigurationsänderung der Azobenzolgruppe [37, 111, 114]. Generell werden Azobenzol-Einheiten in Flüssigkristall-Polymeren eingesetzt, um optische in mechanische Energie umzuwandeln [115].

3.3.5.6 *E/Z*-Isomerisierungen in der Medizin

Molekulare Schalter und damit auch *E/Z* Isomerenpaare, sind als schaltbare Wirkstoff-Lieferanten, oder auch generell in der Phototherapie von großem Interesse [116]. Wichtig für medizinische Anwendungen ist, dass auf UV-Strahlung und wenn möglich auch auf Vis-Strahlung verzichtet werden kann [117]. Durand et al schlagen eine zwei-Photonen-Anregung mit Nah-IR-Licht vor, da dieses tiefer ins Gewebe eindringt und weniger Schäden anrichtet [117]. Eingesetzt werden soll dieses Verfahren bei dem Wirkstofftransport in Tumorzellen mit nanoimpellers (Nanolaufräder) [118]. Die eingesetzten Nanolaufräder sind mit Azobenzol-Einheiten modifiziert und können

lichtinduziert Antikrebs-Wirkstoffe physikalisch einschließen und diese durch Photoisomerisierung gezielt freisetzen [117-118]. Damit ist eine in-vitro-Zerstörung der Krebszellen möglich. Ziel ist es, solche Systeme zu verbessern, um diese Verfahren auch in-vivo durchführen zu können. Das Verfahren ist vergleichbar mit der Einlagerung und Freisetzung von Kalium-Ionen in Azophan (vgl. Abbildung 3.5 auf S. 22).

3.3.5.7 $Z \rightarrow E$ Isomerisierungen im Rhodopsin

Da E/Z Isomerisierungen in der Natur in biologischen Funktionseinheiten eine sehr wichtige Rolle spielen, sei an dieser Stelle ein Beispiel angeführt. Bei der Auslösung des Sehprozesses isomerisiert das 11- Z -Retinal, der Chromophor im Rhodopsin, lichtinduziert zum *all-E*-Retinal. Durch diese Konfigurationsänderung des Retinals findet eine Konformationsänderung im gesamten Rhodopsin-Molekül statt. Es folgt eine Kaskade an biochemischen Reaktionen, an dessen Ende das Erregungspotential des Sehnervs steht. Insgesamt findet damit eine Umwandlung von Lichtsignalen in elektrische Signale statt [26]. Das *all-E*-Retinal wird außerhalb des Opsins, dem Protein-Teil des Rhodopsin, in mehreren Reaktionsstufen zurück in das 11- Z -Retinal umgewandelt und kann erneut ins Opsin eingelagert werden [26, 119-120].

Dieser natürliche photochemische $Z \rightarrow E$ Isomerisierungsprozess dient aufgrund seiner hohen Quantenausbeute als Musterbeispiel zur Entwicklung von effizienteren molekularen Schaltern [36, 120].

4 Eigene Ergebnisse

Die fachwissenschaftlichen Ergebnisse dieser Arbeit konzentrieren sich auf Verbindungen, die *E/Z*-Isomerenpaare besitzen. Dazu zählen Thioindigo (Kapitel 4.1), Stilben (Kapitel 4.2), Azobenzol und Azobenzol-Derivate (Kapitel 4.3) und besonders das Azobenzol-Derivat Diazocin (Kapitel 4.4). Zu Diazocin erfolgt neben der Synthese eine umfangreiche Untersuchung der Substanz mit UV/Vis- und NMR-Spektroskopie sowie Röntgendiffraktometrie.

4.1 Indigo-Derivate

Laut Literatur ist die Lebensdauer vieler *Z*-Indigo-Derivate, wie beim *N,N'*-Dimethylindigo, häufig sehr klein [87]. Dadurch ist eine dünnschichtchromatographische Auftrennung der Isomere nicht durchführbar, sodass eine experimentelle Herangehensweise im Schulunterricht nicht möglich ist. Vielversprechend erscheint allerdings Thioindigo als molekularer Schalter. In der Literatur ist die Isomerisierung von Thioindigo ausreichend beschrieben [92-93, 121-122]. Die in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Eigenschaften von Thioindigo sind ungünstig für eine experimentelle Herangehensweise. Dennoch wurde aufgrund der unterschiedlichen Literaturdaten Thioindigo erneut auf seine Eigenschaften hinsichtlich einer photochemischen Isomerisierung untersucht.

Da sowohl Absorptionsspektren als auch andere Untersuchungen zumeist in der Literatur in für die Schule ungeeigneten Lösungsmitteln wie Chloroform oder Benzol durchgeführt wurden, ist zunächst die Suche nach einem geeigneten Lösungs- und Laufmittel erforderlich.

Thioindigo zeigt eine gute Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol und Xylol, eine mittelmäßige Löslichkeit in leicht polaren organischen Lösungsmitteln wie Ethylacetat und eine schlechte Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan und Cyclohexan. Thioindigo fluoresziert bei Tageslicht in einigen Lösungsmitteln (z.B. Toluol, Xylol und Ethylacetat).

Zunächst wurde ein Absorptionsspektrum von Thioindigo (dunkelblaue Linie in Abbildung 4.1) aufgenommen. Die Absorptionsmaxima von Thioindigo in Ethylacetat befinden sich bei $\lambda = 276 \text{ nm}$, $\lambda = 301 \text{ nm}$ und $\lambda = 537 \text{ nm}$. Bei einer Wellenlänge von ca. $\lambda = 510 \text{ nm}$ tritt eine Schulter auf.

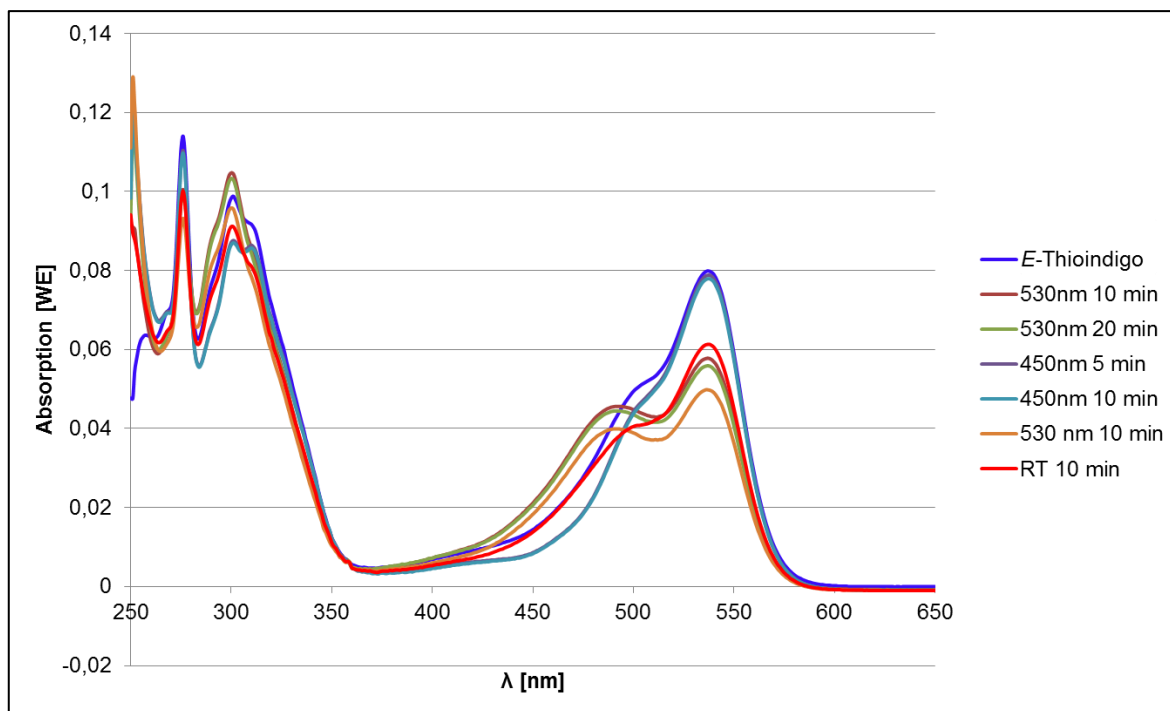


Abbildung 4.1: Absorptionsspektren von Thioindigo in EtAc unbestrahlt und mit verschiedenen Wellenlängen bestrahlt, sowie nach Lagerung einer bestrahlten Lösung bei Raumtemperatur für 10 Minuten. Die Bestrahlung erfolgt nach der Reihenfolge in der Legende rechts.

Durch zehnmünütige Bestrahlung einer Thioindigo-Lösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530$ nm veränderte sich das Absorptionsverhalten hauptsächlich in der Intensität bei den gemessenen Wellenlängen (vgl. Abbildung 4.1). Im UV-Bereich trat bei $\lambda = 301$ nm eine hyperchrome, bei $\lambda = 276$ nm eine hypochrome Änderung auf. Die Schulter bei ca. $\lambda = 500$ nm wurde verstärkt und leicht hypsochrom verschoben, sodass ein zusätzliches Maximum bei $\lambda = 493$ nm entstand. Längere Bestrahlung mit der gleichen Wellenlänge intensivierte die Verschiebungen an den Maxima. Dieser Sachverhalt stimmt überwiegend mit den Literaturangaben zu Absorptionsspektren von den Thioindigo-Isomeren überein (vgl. 3.3.4 und [123]). Abweichungen des Absorptionsverhaltens sind auf die unterschiedlichen verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen.

Eine mögliche Reversibilität der Änderung im Absorptionsverhalten sollte überprüft werden, indem die bereits bestrahlte Lösung mit Licht einer Wellenlänge nahe am neuen Absorptionsmaximum bestrahlt wird. Zugleich könnte dadurch gezeigt werden, dass es sich um eine Isomerisierung handeln muss. Gelänge dies, wäre ein Einsatz von Thioindigo als molekularer Schalter denkbar.

Da keine Lichtquelle mit einer Wellenlänge $\lambda = 493$ nm zur Verfügung stand, wurde eine LED mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm verwendet. Aufgrund der geringeren Absorption von E -Thioindigo bei dieser Wellenlänge sollte eine Bestrahlung überwiegend die neu entstandene Verbindung, Z -Thioindigo, anregen. Eine fünfminütige Bestrahlung führte zu einer Änderung des Absorptionsverhaltens, die wieder sehr stark dem von E -

Thioindigo ähnelt. Während allerdings die Schulter bei ca. $\lambda = 510$ nm hingegen fast vollständig verschwunden ist, wurde das Maximum bei $\lambda = 537$ nm leider nur fast erreicht. Im UV-Bereich bei $\lambda = 301$ nm lag eine deutliche hypochrome Verschiebung gegenüber dem Ausgangsspektrum von *E*-Thioindigo vor, während das Maximum bei $\lambda = 276$ nm nicht ganz erreicht wird. Durch weitere Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 450$ nm werden diese Auswirkungen verstärkt.

Weil in der Literatur *Z*-Thioindigo als sehr instabil beschrieben wird [91], sollte dieser Sachverhalt ebenfalls überprüft werden. Dazu wurde die oben verwendete *E*-Thioindigo-Probe erneut mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530$ nm bestrahlt, um *Z*-Thioindigo zu generieren. Die Lösung wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen und direkt im Anschluss ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Dadurch konnte ferner überprüft werden, ob die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 450$ nm tatsächlich zur photochemischen Rückisomerisierung zu *E*-Thioindigo führt, oder ob dies lediglich thermisch erfolgt. In Abbildung 4.1 ist deutlich zu erkennen, dass die Absorption bei $\lambda = 537$ nm zwar merklich zugenommen hat, aber nicht die Intensität von reinem *E*-Thioindigo erreicht. Damit konnte gezeigt werden, dass durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 450$ nm eine photochemische *Z-E* Isomerisierung initiiert wird.

Der gesamte Prozess ist reproduzierbar.

Die Tatsache, dass die maximale Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 537$ nm nicht mehr erreicht wird, könnte auf eine Photodegradation schließen lassen. Dafür spricht auch, dass die Absorption am Absorptionsmaximum von *Z*-Thioindigo, bei $\lambda = 493$ nm, nach der Bestrahlung geringer ausfällt, als es in der Ausgangsmessung von *E*-Thioindigo der Fall war. Dieser Sachverhalt würde einen Einsatz als reversiblen molekularen Schalter deutlich einschränken.

Nach den spektroskopischen Untersuchungen wurde versucht, auch eine DC-Trennung der Isomere zu verwirklichen.

Dazu wurden verschiedene Laufmittel (Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische) getestet: verschiedene Gemische mit unterschiedlichen Verhältnissen von Toluol, Xylol, Cyclohexan, Petrolether, Ethylacetat, Aceton und Isopropanol.

Zwei Varianten wurden durchgeführt: Zunächst wurde eine *E*-Thioindigo-Probe als „Fleck“ auf die Dünnschichtchromatographie-Folie (DC-Folie) aufgetragen. Anschließend wurde die verwendete Thioindigo-Lösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530$ nm für 10 Minuten bestrahlt und davon eine Probe auf die DC-Folie neben den anderen Fleck aufgetragen.

In der zweiten Variante wurden zwei *E*-Thioindigo-Proben auf die DC-Folie nebeneinander aufgetragen. Eine Probe wurde mit Alu-Folie abgedeckt, die andere bestrahlt. Anschließend erfolgte direkt die Entwicklung in der DC-Kammer.

Leider ist es mit keinem der Lösungsmittelgemische gelungen, die Isomere zu trennen. Nach der DC lag immer nur ein Fleck je aufgetragener Probe vor. Dabei waren die Retentionszeiten des vorliegenden Substanzflecks der bestrahlten und unbestrahlten Proben gleich. Dieser Sachverhalt gilt für beide oben genannten Varianten.

Da sich die Isomere von Thioindigo nur durch ihre Absorptionsspektren, nicht aber durch ihre wahrnehmbare Farbe unterscheiden und sich offensichtlich nicht dünn-schichtchromatographisch trennen lassen, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Thioindigo scheidet als Modellsubstanz für einen molekularen Schalter auf der Basis von *E/Z* Isomerisierungen aus.

4.2 Stilben

Laut Literaturangaben ist die dünnschichtchromatographische Trennung der Stilben-Isomere möglich [124-125].

Problematisch sind die in Kapitel 3.3.2 angesprochenen Nebenreaktionen, die Stilbene bei photochemischer Anregung eingehen. Aus dem angeregten Zustand heraus finden nicht nur bei *Z*-Stilben, sondern auch bei *E*-Stilben Konkurrenzreaktionen statt. Dies schränkt den Einsatz von Stilben, und damit auch einiger Stilben-Derivate, als molekulare Schalter stark ein.

Dennoch wurden die photochemischen Reaktionen von Stilben untersucht, um daraus gegebenenfalls geeignete Schalexperimente im Rahmen der *E/Z* Isomerisierungen zu entwickeln.

Von Vorteil ist, dass im Vergleich zu den alten Literaturangaben heute LED-Lichtquellen deutlich präzisere Lichteinstrahlung ermöglichen.

4.2.1 UV/Vis-Untersuchungen mit Stilben

Zunächst wurden UV/Vis-Spektren in Abhängigkeit der verwendeten Lösungsmittel aufgenommen. Stilben ist zum Beispiel in Ethanol und Benzol löslich [126]. In Abbildung 4.2 sind die UV/Vis Spektren von *E*- und *Z*-Stilben dargestellt.

E-Stilben besitzt ein Maximum bei $\lambda = 203$ nm, ein zweites bei $\lambda = 228$ nm, ein drittes bei $\lambda = 295$ nm und eins bei $\lambda = 308$ nm. Im Bereich um $\lambda = 320$ nm tritt eine Schulter auf. Die Absorptionsmaxima von *Z*-Stilben sind gegenüber dem *E*-Isomer hypsochrom verschoben. Es liegen drei Maxima im gemessenen Bereich bei $\lambda = 208$ nm, $\lambda = 270$ nm und $\lambda = 280$ nm vor.

Durch Bestrahlung von *E*-Stilben bei $\lambda = 265$ nm für 1 h verschob sich das Absorptionsmaximum hypsochrom und verlor an Intensität. Die einzelnen Absorptionsmaxima waren noch minimal zu erkennen. Bei $\lambda = 253$ nm trat eine neue Schulter auf, die auch nach vielen Stunden nicht mehr verschwand.

Die Bestrahlung von *Z*-Stilben bewirkte ebenfalls eine starke Veränderung des Absorptionsverhaltens. Zunächst einmal nahm die totale Absorbanz zu. Das Absorptionsmaximum verschob sich im langwelligen Bereich bathochrom zu $\lambda = 291$ nm. Wie auch beim *E*-Stilben entstand ein neuer Peak bei $\lambda = 252$ nm. Diese Bande lag nach

Bestrahlung bei beiden Lösungen vor, der auch nach langer Wartezeit bei Raumtemperatur nicht mehr verschwand.

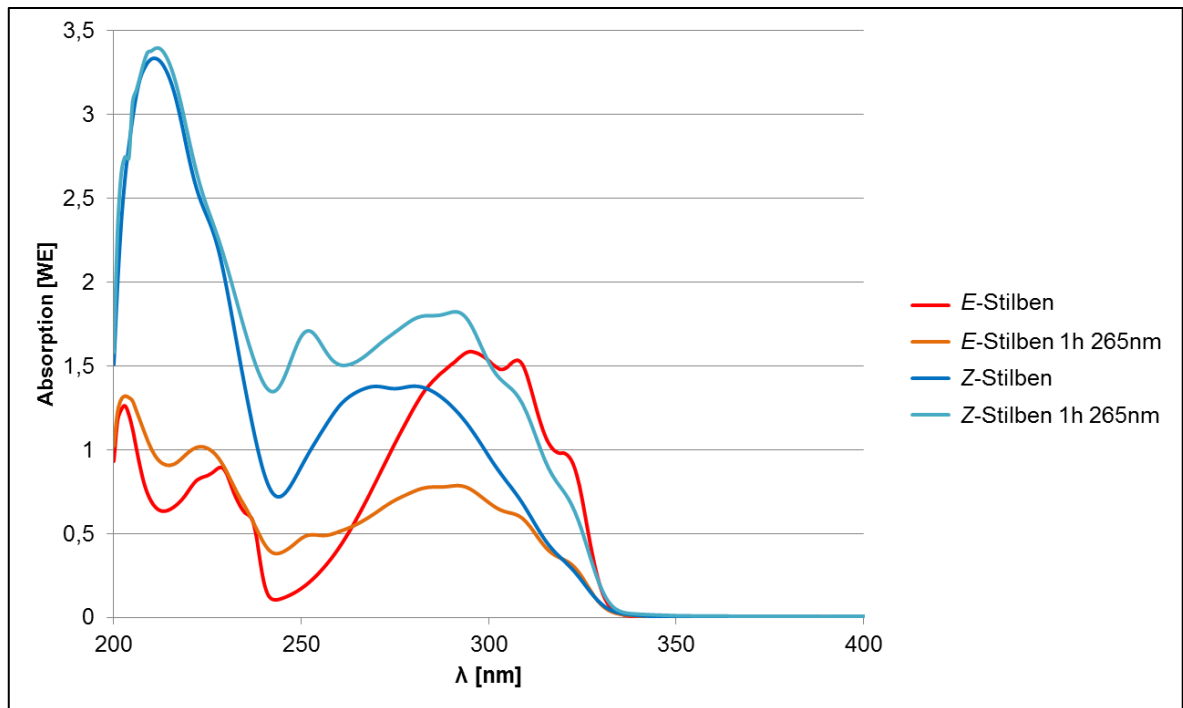


Abbildung 4.2: UV-Absorptionsspektrum von unbestrahltem und bestrahltem *E*- und *Z*-Stilben in Ethanol

Es ist nicht Ziel dieser Arbeit, die Nebenprodukte bei der hier vorliegenden Reaktion zu bestimmen. Dennoch wird das UV/Vis-Spektrum diesbezüglich betrachtet.

Als Nebenprodukt kann bei der photochemischen Umsetzung von *Z*-Stilben Phenanthren entstehen (vgl. Kapitel 3.3.2 auf S. 28). Das Absorptionsmaximum von Phenanthren liegt bei $\lambda = 250$ nm (Spektrum im Anhang auf S. 161). Bei gleicher Bestrahlungsdauer mit der gleichen Wellenlänge wie bei *E*- und *Z*-Stilben veränderte sich das Absorptionsverhalten von Phenanthren nicht. Da die neu entstandenen Peaks bei $\lambda = 253$ nm bzw. $\lambda = 252$ nm der bestrahlten *E*- und *Z*-Stilben-Lösungen fast mit dem Absorptionsmaximum von Phenanthren übereinstimmen, wurden in weiteren Untersuchungen kleinste Mengen von Phenanthren-Lösung in die bestrahlten *E*- und *Z*-Stilben-Lösungen gegeben und anschließend Absorptionsspektren aufgenommen.

Durch Zugabe einer verdünnten Phenanthren-Lösung zu einer bestrahlten *E*-Stilben-Lösung nahm die Intensität der Schulter bei $\lambda = 250$ nm deutlich zu (vgl. Abbildung 4.3). Das restliche Absorptionsverhalten im gemessenen Bereich veränderte sich dahingegen kaum. Somit könnte sich an dieser Stelle Phenanthren gebildet haben. Nach den Literaturangaben wird Phenanthren ausschließlich aus dem angeregten Singulett-Zustand des *Z*-Stilbens gebildet [29, 49, 54, 71]. Somit entsteht durch Bestrahlung ein

photostationärer Zustand, aus dem heraus das photochemisch neu gebildete Z-Stilben zunächst zu 4a,4b-Dihydrophenanthren¹³ reagiert und in Gegenwart von Sauerstoff weiter zu Phenanthren oxidiert.

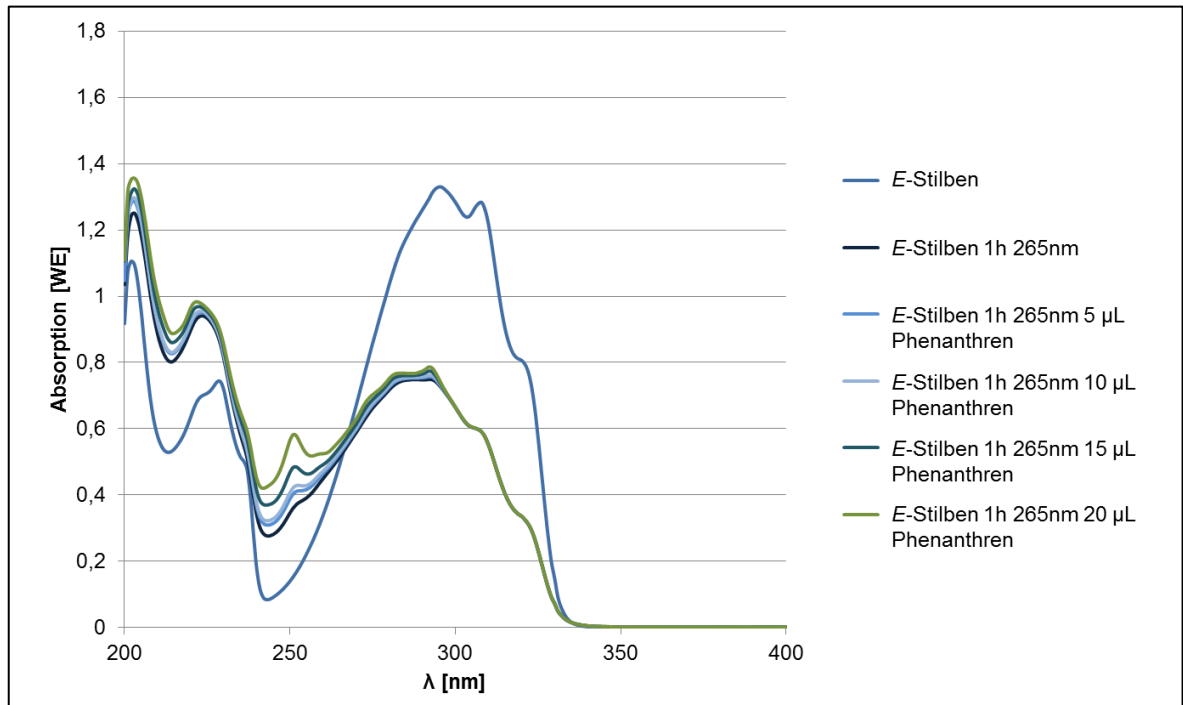


Abbildung 4.3: UV-Absorptionsspektrum einer *E*-Stilben-Lösung, nach Bestrahlung und nach Zugabe einer verdünnten Phenanthren-Lösung.

Wird das gleiche Experiment mit einer *Z*-Stilben-Lösung wiederholt, so können die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Der neue Peak bei $\lambda = 250$ nm, der nach einstündiger Bestrahlung nicht nur als Schulter sondern als Peak auftritt, wird auch hier durch Zugabe einer verdünnten Phenanthren-Lösung verstärkt (vgl. Abbildung 4.4).

¹³ 4a,4b-Dihydrophenanthren kann nicht vorliegen, da dieses bei $\lambda = 400 - 500$ nm absorbiert, in den eigenen Spektren dort aber keine Absorption vorhanden ist [55].

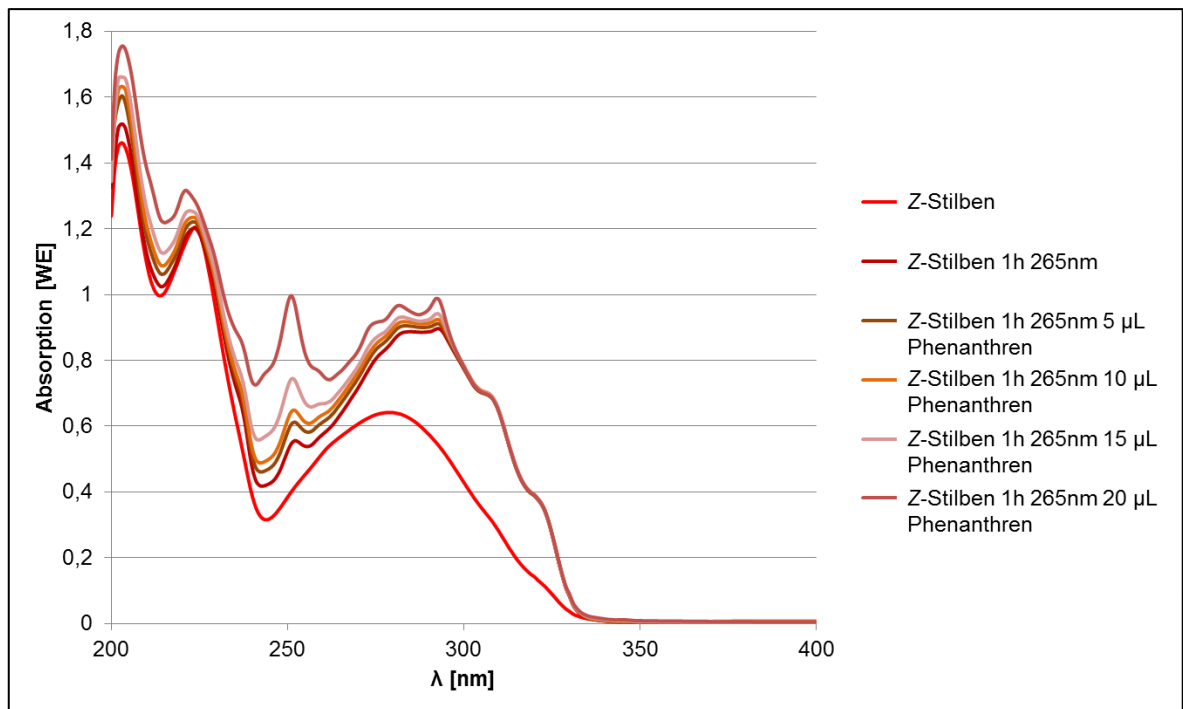


Abbildung 4.4: UV-Absorptionsspektrum einer Z-Stilben-Lösung, nach Bestrahlung und nach Zugabe einer verdünnten Phenanthren-Lösung.

4.2.2 Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit Stilben

Zur dünnschichtchromatographischen Untersuchung von Stilben wurden verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische (aus Cyclohexan, Heptan, Petrolether, Toluol, Ethylacetat, Isopropanol, Diethylether, Ethanol) sowie unterschiedliche Lichtquellen getestet. Petrolether stellte sich als geeignetstes Laufmittel heraus, da alle anderen Lösungsmittel keine Auftrennung erreichten oder dazu führten, dass die Substanzproben auf der DC-Folie keine klaren Flecken, sondern langgezogene Banden aufwiesen.

4.2.2.1 Photochemische Isomerisierung von E-Stilben

Bei den Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass E-Stilben in Ethanol nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 265 \text{ nm}$ für 10 Minuten in zwei Flecken aufgetrennt wurde. Im direkten Vergleich mit nicht bestrahltem E-Stilben wies der neue Fleck einen größeren Retentionswert auf. Laut Literaturangaben besitzt Z-Stilben einen leicht höheren Retentionswert als das E-Isomer [124], sodass hier vermutlich das Z-

Isomer durch Photoisomerisierung entstanden ist. Mithilfe von authentischem *Z*-Stilben, das als Referenz zusätzlich aufgetragen wurde, konnte diese Annahme erhärtet werden (vgl. aber auch Kapitel 4.2.2.2). Weiterhin wurden Laufmittel, Lösungsmittel und auch Bestrahlungsart und -zeit variiert. Die Bestrahlung wurde sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand auf der DC-Folie durchgeführt, liefert aber jedes Mal das gleiche Ergebnis. Als Weiterführung wurde auf einer quadratischen DC-Folie zunächst das Ausgangsexperiment wiederholt, anschließend dann beide aufgetrennten Flecken auf der DC-Folie erneut bestrahlt und in der DC-Kammer entwickelt. Der neu entstandene Fleck aus dem ersten Versuchsteil zeigte hierbei allerdings keine weitere Auftrennung und besaß die gleiche Laufstrecke, sodass aus dieser Substanz photochemisch keine neue Substanz gebildet wird.

4.2.2.2 Photochemische Isomerisierung von *Z*-Stilben

Da der oben entstandene Fleck, der Vermutung nach *Z*-Stilben, nach Bestrahlung keine weitere Auftrennung zeigt, wurde in einem weiteren Experiment überprüft, ob sich authentisches *Z*-Stilben photochemisch zu *E*-Stilben überführen lässt. Dazu wurde *Z*-Stilben in Ethanol gelöst. Nach Bestrahlung bei $\lambda = 265$ nm für 10 Minuten lagen zwei Flecken mit denselben Retentionsfaktoren wie die von bestrahltem *E*-Stilben vor. Dies steht im Widerspruch zu obigem Ergebnis. *Z*-Stilben lässt sich folglich photochemisch verändern.

In Anbetracht der möglichen Nebenreaktionen (vgl. Kapitel 28 auf S. 31) wurde als Referenz neben die bestrahlten *E*- und *Z*-Stilben-Proben Phenanthren¹⁴ auf die DC-Folie aufgetragen. Die Entwicklungen mit verschiedenen Laufmitteln zeigten, dass die Retentionsfaktoren von *Z*-Stilben und Phenanthren nahezu gleich und damit nicht ausreichend unterscheidbar sind. Dementsprechend bildete sich vermutlich aus *Z*-Stilben durch photochemische Anregung in Gegenwart von Sauerstoff überwiegend Phenanthren. Dies könnte erklären, warum der neu entstandene Fleck aus 4.2.2.1 durch Lichteinstrahlung keine neue Substanz bildet. Die aromatische Verbindung lässt sich photochemisch nicht zu Stilben zurückführen.

Stilben eignet sich bei diesen Experimenten folglich nicht als reversibler molekularer Schalter.

Somit wurden keine weiteren Untersuchungen mit Stilben durchgeführt.

¹⁴ 4a,4b-Dihydrophenanthren war nicht verfügbar. Da dieses allerdings in Gegenwart von Sauerstoff zu Phenanthren oxidiert und in keinem Versuch in sauerstofffreier Atmosphäre gearbeitet wurde, würde dieses ohnehin zu Phenanthren oxidieren.

4.3 Azobenzole

Experimentelle Arbeiten zur photochemischen Isomerisierung von Azobenzol sind in der Literatur ausführlich beschrieben [26, 31, 127]. Allerdings wird die Isomerisierung durch eine Halogenlampe beziehungsweise eine Quecksilberhochdrucklampe angetrieben. Die Experimente der photochemischen Isomerisierungen von Azobenzolen¹⁵ wurden überarbeitet und an heutige Lichtquellen angepasst. Diese überarbeiteten Experimente werden als Video für Lehrzwecke zur Verfügung gestellt (vgl. 5.3, S. 110). Darüber hinaus wurden andere Azobenzol-Derivate hinsichtlich der photochemischen *E/Z* Isomerisierung getestet. Die Schwierigkeit liegt dabei vor allem darin, dass die Derivate nicht wasserlöslich sein sollten, da sich eine dünnschichtchromatographische Auftrennung der Isomere dann aufgrund der hohen Polarität als schwierig erweist. Dadurch können viele Derivate, besonders einige bekannte Farbstoffe, von vornherein ausgeschlossen werden.

4.3.1 Azobenzol

Die Absorptionsspektren der Azobenzol-Isomere sind literaturbekannt [57, 70]. In Abbildung 3.16 auf S. 34 sind selbst aufgenommene Spektren von *E*- und *Z*-Azobenzol in Toluol abgebildet. Das starke Absorptionsmaximum einer π - π^* -Anregung von *E*-Azobenzol liegt bei $\lambda \approx 320$ nm. Da LED-Lichtquellen dieser Wellenlänge schwer zugänglich beziehungsweise sehr teuer sind, wird eine LED-Lichtquelle mit $\lambda_{\max} = 365$ nm verwendet. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption von *E*-Azobenzol noch ausreichend, um eine Isomerisierung zu initiieren. Darüber hinaus ist es nicht Ziel dieser Arbeit, eine quantitative Isomerisierung zu erreichen oder die Quantenausbeute zu bestimmen, sondern Experimente zu entwickeln, die schnell und einfach den Effekt zeigen, der einen fachlichen Zugang ermöglicht. Eine Anregung mit $\lambda = 450$ nm, also am Absorptionsmaximum für einen n - π^* -Übergang, liefert signifikant schlechtere Ergebnisse, da die *E*→*Z* Isomerisierung nicht ausreichend abläuft und zu wenig *Z*-Azobenzol generiert. Diese Menge ist auf der DC-Folie nach Entwicklung kaum sichtbar.

Da in diesen Versuchen lediglich eine dünnschichtchromatographische Trennung erfolgt, die keine quantitativen Aussagen über die Isomerisierung ermöglichen, ist die Konzentration der Lösung sekundär. Selbst geringe Konzentrationen sind bereits auf der DC-Folie sichtbar. Da bei den Absorptionsspektren der Extinktionskoeffizient nicht von Interesse ist, ist auch hier die Konzentration nebensächlich.

¹⁵ Nach der Vorschrift zu Versuch V1 aus [31].

4.3.1.1 Photochemische Isomerisierung von *E*-Azobenzol

Die photochemische Isomerisierung von Azobenzol wurde nach der Vorschrift von V1 aus [31] durchgeführt. Als Laufmittel wurde Toluol verwendet.

Verwendet wurden folgende Lichtquellen (vgl. exakte technische Daten auf S. 130):

- 1) High-power UV-LED-Lichtquelle mit $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$
- 2) 300 W Ultravitalux-Lampe

Wie in Abbildung 4.5 links zu sehen wurden zwei Proben *E*-Azobenzol nebeneinander auf eine quadratische DC-Folie aufgetragen, wovon eine mit einer high-power UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 365 \text{ nm}$) für 1 Minute bestrahlt wurde.

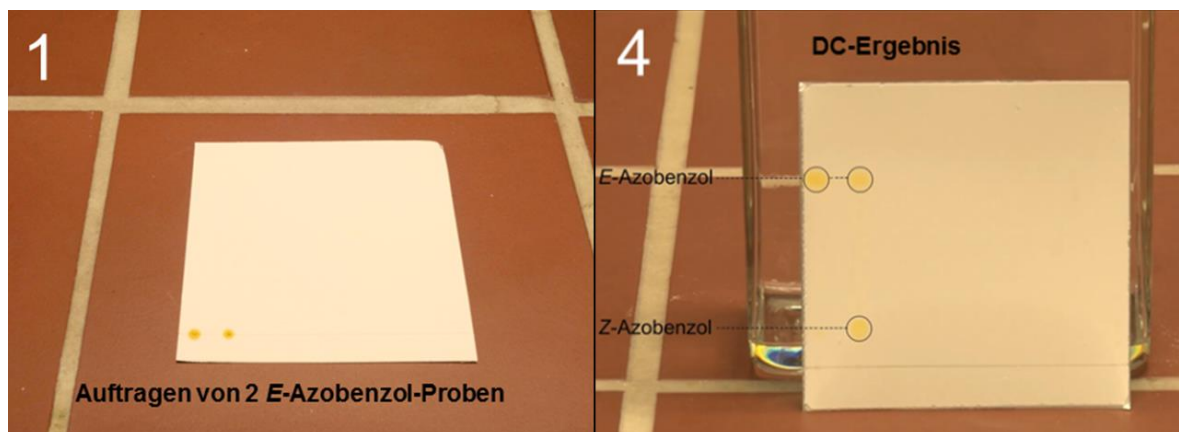


Abbildung 4.5: (1) Vorbereitete DC-Folie für die photochemische Isomerisierung von Azobenzol: linker Fleck unbestrahlt, rechter Fleck bestrahlt. (4) Ergebnis nach DC-Entwicklung [128].

Nach Entwicklung in der DC-Kammer mit Toluol als Laufmittel¹⁶ wurden bei der bestrahlten Probe zwei Flecken mit stark unterschiedlichen Retentionsfaktoren erhalten. Der Fleck mit dem höheren Retentionsfaktor stimmte mit dem von *E*-Azobenzol überein. Die Bestrahlung von *E*-Azobenzol auf der DC-Folie für eine Minute reichte aus, um genügend *Z*-Azobenzol zu generieren, sodass dieses nach der Trennung auf der DC-Folie sichtbar wurde. Angesichts der Polaritäten der *E*- und *Z*-Azobenzol-Moleküle sowie der hohen Stabilität von *Z*-Azobenzol bei Raumtemperatur ist dieses Ergebnis zu erwarten und stimmt mit den Literaturangaben überein [46, 56]. Aufgrund der sich überschneidenden Absorptionsspektren von *E*- und *Z*-Azobenzol (vgl. Abbildung 3.16 auf S. 34) ist es nicht möglich, photochemisch reines *Z*-Azobenzol zu generieren, sondern

¹⁶ In der Literatur wird Petrolether als Lösungs- und Laufmittel verwendet [46]. In den eigenen Untersuchungen erfolgt die Trennung damit nicht so zufriedenstellend wie mit Toluol.

lediglich einen photostationären Zustand in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts, mit konstanten Anteilen an *E*- und *Z*-Azobenzol.

Die Energie eines Lichtquants einer Wellenlänge von $\lambda = 365 \text{ nm}$ reicht folglich aus, um ein *E*-Azobenzol-Molekül über eine $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung in den angeregten Zustand S_1 zu versetzen. Von dort aus kann es nach Diau über Inversion in den Grundzustand S_0 des *Z*-Azobenzol-Moleküls zurückfallen (vgl. auch 3.3.3.1 auf S. 35 und [74]).

In einer weiteren Variation des Experiments [46] wurde eine bestrahlte *E*-Azobenzol-Lösung neben die unbestrahlte Probe auf die Folie aufgetragen. Die Bestrahlung erfolgte mithilfe der gleichen Lichtquelle für mindestens eine Minute. Werden beide Experiment-Varianten durchgeführt, kann gezeigt werden, dass die Isomerisierung von Azobenzol sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand abläuft.

Hinsichtlich der Lichtquellen bieten sich ersatzweise kostengünstige Ultravitalux-Lampen¹⁷ an, mit deren Hilfe das Experiment durchgeführt werden kann. Wegen des breiten Emissionsspektrums und der hohen Intensität bei $\lambda = 450 \text{ nm}$ (Absorptionsmaximum von *Z*-Azobenzol, vgl. UV/Vis-Absorptionsspektrum in Abbildung 3.16 auf S. 34) sowie der hohen Temperatur, die diese Lampe erzeugt, erhöht sich die Bestrahlungsdauer bei der Ultravitalux-Lampe auf wenigstens 5 Minuten bei einem Mindestabstand von 20 cm, um ein vergleichbares Ergebnis zu erhalten. Der Mindestabstand sollte unbedingt eingehalten werden, da die Ultravitalux-Lampe sehr viel Wärme erzeugt, was eine Rückisomerisierung begünstigt.

¹⁷ Eine Ultravitalux-Lampe kostet ca. 30-40 €, die high-power LED 400 € und mehr.

4.3.1.2 Photochemische Isomerisierung von *Z*-Azobenzol

Im zweiten Experiment wurde die photochemische *Z*→*E* Isomerisierung von Azobenzol untersucht. Dazu wurde die fertig entwickelte DC-Folie aus Kapitel 4.3.1.1 verwendet. Die beiden Flecken auf der DC wurden mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ für eine Minute bestrahlt. Nach der Entwicklung zeigten beide Proben jeweils zwei Flecken mit den gleichen Retentionsfaktoren.

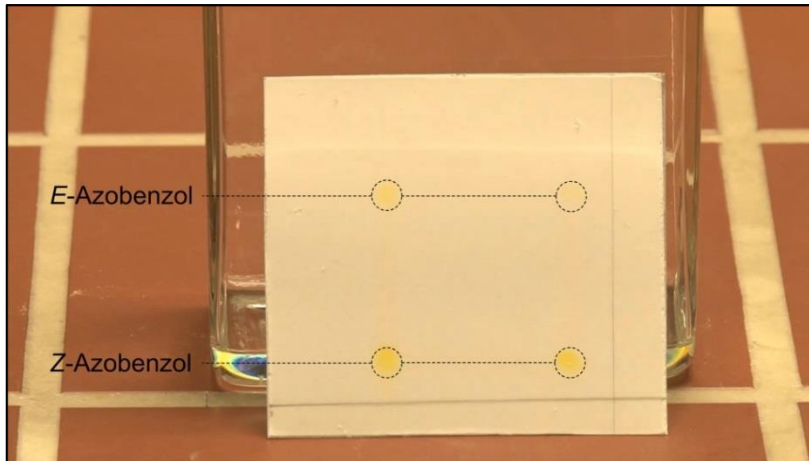


Abbildung 4.6: Ergebnis der DC nach Bestrahlung beider Flecken mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ [128].

Mithilfe dieses Experiments kann leicht gezeigt werden, dass auch *Z*-Azobenzol photochemisch in *E*-Azobenzol überführt werden kann. Dabei ist allerdings zu beachten, dass diese Isomerisierung, wie auch die *E*→*Z* Isomerisierung, nicht quantitativ verläuft, sondern sich bei Bestrahlung nach einer gewissen Zeit ein photostationärer Zustand einstellt. Da mithilfe der DC auf diese Weise keine quantitativen Aussagen zur Isomerisierungsrate gemacht werden können, ist es an dieser Stelle nicht nötig, bis zum photostationären Zustand einzustrahlen. Die einminütige Bestrahlung mit den gleichen Lichtquellen bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ produzierte ausreichende Mengen an beiden Isomeren, um das Ergebnis der Isomerisierung zeigen zu können. Damit war eine schnelle Durchführung mit gutem Ergebnis möglich.

Als Erweiterung wurde dieses Experiment auch mit einer anderen Lichtquelle durchgeführt. Da die Absorption von *Z*-Azobenzol im Bereich von $\lambda = 380 \text{ nm}$ - $\lambda = 530 \text{ nm}$ signifikant stärker ist, als die von *E*-Azobenzol, wurde die *Z*→*E* Isomerisierung auch mit Licht dieser Wellenlängen durchgeführt. Erwartungsgemäß lief die photochemische Isomerisierung auch hier nicht quantitativ ab. *E*-Azobenzol absorbiert, wenn auch deutlich geringer, ebenfalls bei diesen Wellenlängen, sodass gleichzeitig auch *Z*-Azobenzol entstand. Laut Literatur kann in Abhängig von

Lösungsmittel und eingestrahler Wellenlänge durch Bestrahlung maximal 95 % *E*-Azobenzol im photostationären Zustand erzeugt werden [57].

Zur Verdeutlichung wurde mit einer weiteren Variation gezeigt, dass die photochemische Isomerisierung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda > 560$ nm nicht abläuft.

Dazu wurde der Versuch wiederholt, die Flecken allerdings mit Licht einer high-power LED mit $\lambda_{\max} = 627$ nm für 5 Minuten bestrahlt. Dabei war es wichtig, dass für eine kühle Umgebung gesorgt wurde, sodass eine thermische Rückisomerisierung ausgeschlossen werden konnte. Im Kühlschrank vorgekühlte Proben, die mit Rotlicht ($\lambda = 627$ nm) für fünf Minuten bestrahlt und dann im Kühlschrank entwickelt wurden, lieferten ein sehr gutes Ergebnis. Dadurch konnte gezeigt werden, dass für die photochemische Isomerisierung Licht bestimmter Wellenlängen und damit bestimmte Lichtquanten mit bestimmter Energie benötigt werden.

4.3.1.3 Thermische Isomerisierung von *Z*-Azobenzol

Da *E*-Azobenzol das thermodynamisch stabilere Isomer darstellt und die thermische E_a für $Z \rightarrow E$ mit ca. 100 kJ/mol [26] nicht sehr hoch ist, erfolgt die $Z \rightarrow E$ Isomerisierung außerdem durch Wärmezufuhr. Mit diesem Experiment sollte dieser Sachverhalt gezeigt und gleichzeitig dargestellt werden, dass eine thermische $E \rightarrow Z$ Isomerisierung nicht abläuft.

Ausgangspunkt des Experiments waren dünnschichtchromatographisch getrennte *E*- und *Z*-Azobenzol-Proben. Dementsprechend wurde dazu das Experiment aus Kapitel 4.3.1.1 wiederholt. Im Anschluss wurden die Flecken auf der Folie sofort mit Alufolie abgedeckt, um weiteren dauerhaften Lichteinfluss auszuschließen. Danach wurden die Flecken auf der Folie erwärmt. Dazu wurde die Folie auf eine Heizplatte (ca. 70 °C) für 10 Minuten, in einem zweiten Experiment in einen Trockenschrank bei ebenfalls 70 °C für 10 Minuten gelegt.

Anschließend erfolgte die Entwicklung in der DC-Kammer (unter Lichtausschluss). Das Ergebnis bestätigte obige Behauptung und sah wie folgt aus:

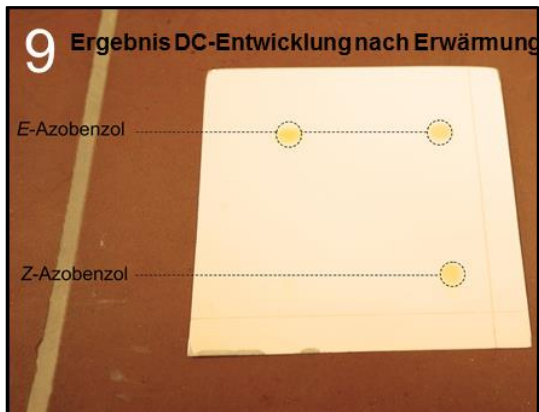


Abbildung 4.7: Ergebnis der DC nach Erwärmen beider Flecken bei 70 °C für 10 Minuten [128].

Für einen perfekten Ablauf des Experiments, in dem die Rückisomerisierung zu *E*-Azobenzol vollständig abgelaufen ist, musste die Erwärmungsdauer auf mindestens 60 Minuten erhöht und jeglicher Lichteinfluss vermieden werden.

Die Aktivierungsenergie für eine *Z*→*E* Isomerisierung ist so gering, dass diese durch Zufuhr von Wärmeenergie leicht überwunden werden kann. Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsenergie für eine *E*→*Z* Isomerisierung zu groß, um durch Wärmezufuhr überwunden werden zu können. Da es sich bei *E/Z* Isomerisierungen in der Regel um photochemische diabatische Reaktionen handelt (vgl. Kapitel 3.3.1 auf S. 26) könnte das Energieprofil der Isomerisierung (sowohl photochemisch *E*→*Z* und *Z*→*E* als auch thermisch *Z*→*E*) von Azobenzol stark vereinfacht wie folgt aussehen:

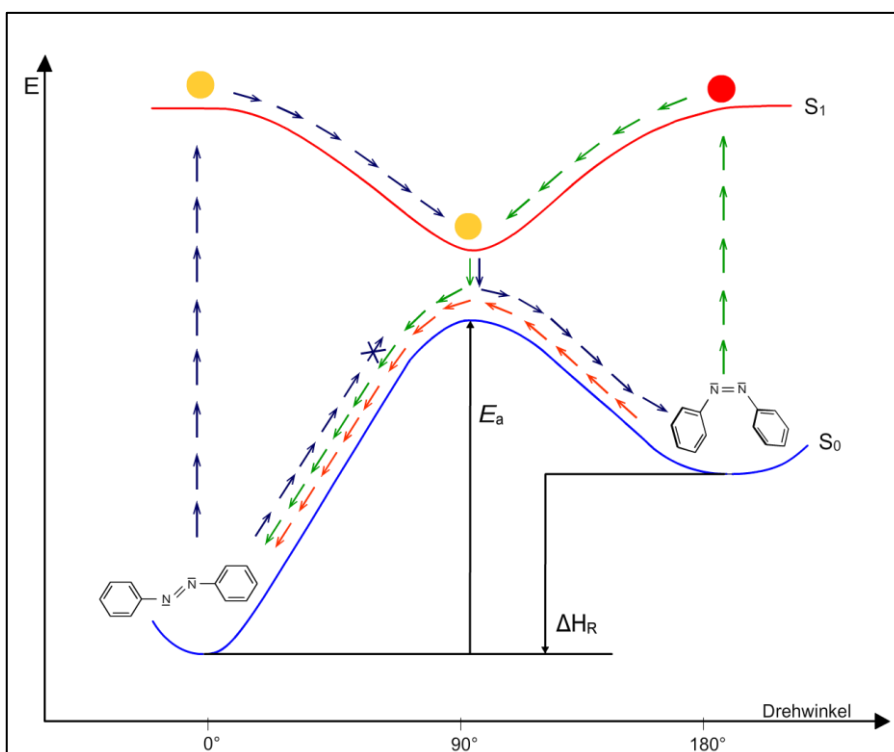


Abbildung 4.8: Vereinfachtes Energieprofil zur Isomerisierung von Azobenzol [129], nach [31, 69].

4.3.1.4 Absorptionsspektrum von *Z*-Azobenzol

Obwohl es photochemisch nicht möglich ist, reines *Z*-Azobenzol zu gewinnen, kann dieses Isomer einfach isoliert werden. In der Literatur wird die Isolierung von *Z*-Azobenzol über Säulenchromatographie beschrieben [46]. Aufgrund der dafür benötigten großen Mengen an Azobenzol und der Tatsache, dass zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren nur sehr geringe Mengen an Substanz benötigt werden, erfolgte die Trennung aus dem photostationären Zustand heraus dünn-schichtchromatographisch. Unter Rotlicht in einem ansonsten abgedunkelten Raum wurde das Experiment aus Kapitel 4.3.1.1 wiederholt und der isolierte Fleck mit *Z*-Azobenzol von der Folie abgekratzt und samt Kieselgel in Toluol gelöst. Das Kieselgel wurde abfiltriert und die *Z*-Azobenzol-Lösung direkt im Photometer gemessen.

Es wurde ein Spektrum von reinem *Z*-Azobenzol erhalten (vgl. Abbildung 4.9)

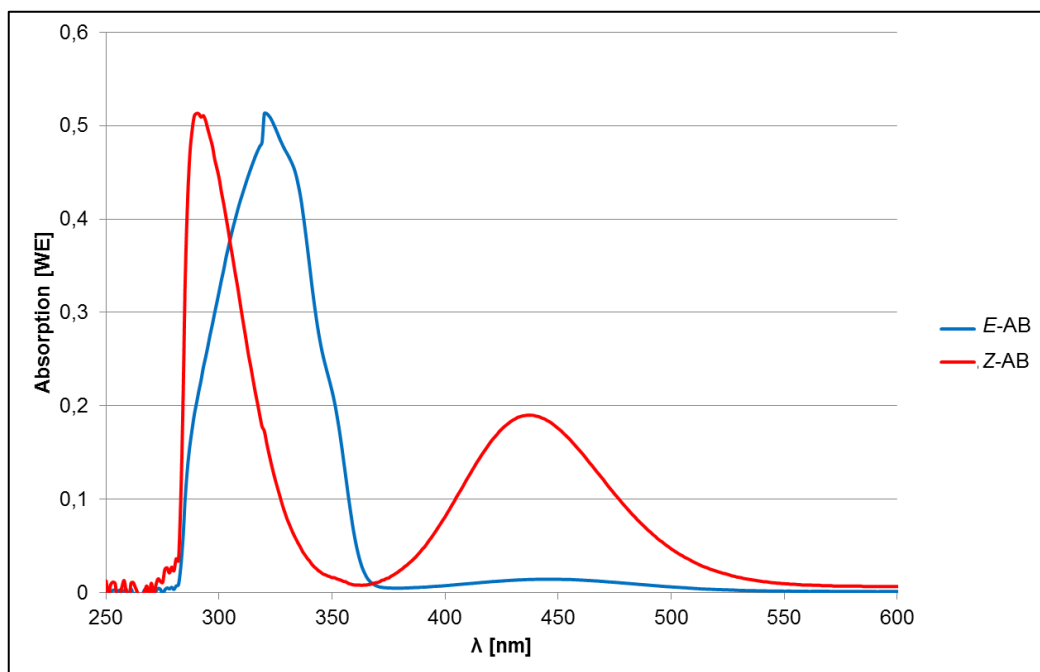


Abbildung 4.9: UV/Vis Absorptionsspektrum von *E*- und *Z*-Azobenzol in Toluol.

4.3.2 Dimethyl-Azobenzol-4,4'-Dicarboxylat (CAS 5320-91-2)

Ein käuflich zu erwerbendes Azobenzol-Derivat, das Dimethyl-Azobenzol-4,4'-Dicarboxylat (fortan als DAD bezeichnet), wurde auf seine photochemischen Eigenschaften hin untersucht. In diesem Zusammenhang wurde geprüft, ob dieses Molekül als molekularer Schalter in Demonstrationsexperimenten Anwendung finden könnte.

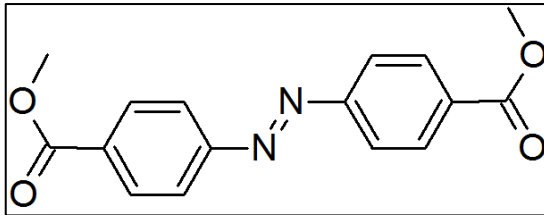


Abbildung 4.10: Molekülstruktur von DAD

Zunächst wurde die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. DAD löst sich gut in Toluol, Perchlorethylen und Aceton, in Cyclohexan und Ethanol deutlich schlechter und in Wasser sehr schlecht.

4.3.2.1 UV/Vis-Untersuchungen mit DAD

Es wurden Absorptionsspektren von DAD in Toluol aufgenommen.

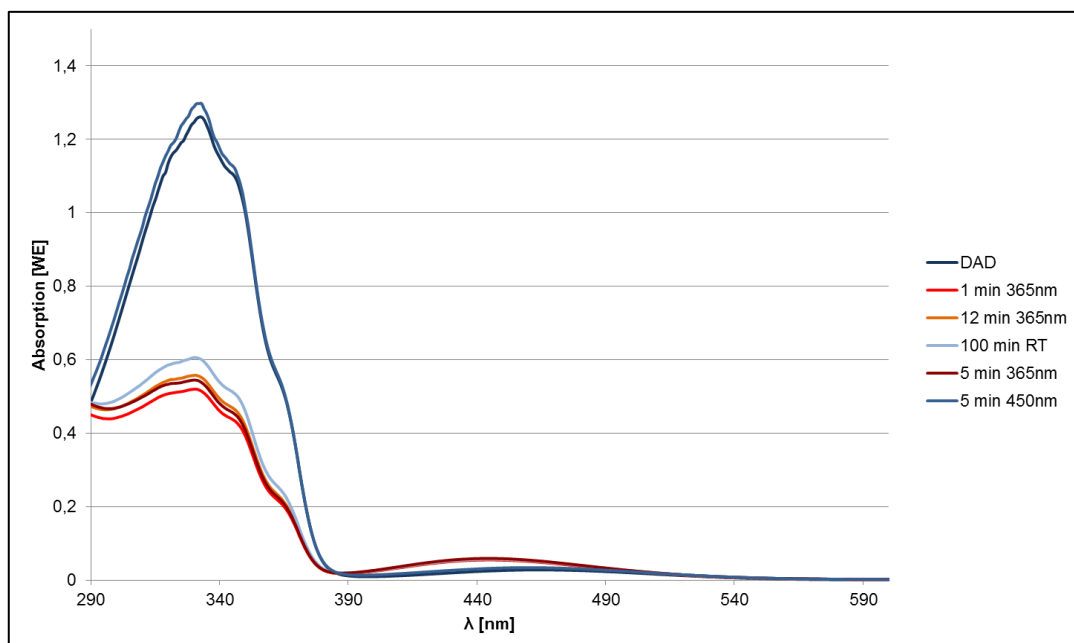


Abbildung 4.11: UV/Vis-Absorptionsspektren von DAD in Toluol unter verschiedenen Einflüssen in angegebener Reihenfolge: 1. DAD; 2. DAD 1 min bestrahlt mit $\lambda = 365$ nm; 3. DAD 12 min bestrahlt mit $\lambda = 365$ nm; 4. 100 min Aufbewahrung im Dunkeln; 5. DAD 5 min bestrahlt mit $\lambda = 365$ nm; 6. DAD aus 5. bestrahlt mit $\lambda = 450$ nm

Das Absorptionsmaximum von DAD liegt bei $\lambda = 332$ nm. Da für diese Wellenlänge keine Lichtquelle zur Verfügung stand, wurde die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm durchgeführt. Nach verschiedenen Bestrahlungszeiten wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Durch die Bestrahlung nahm die Absorption im Bereich von $\lambda = 332$ nm stark ab und im Bereich $\lambda = 445$ nm etwas zu. Wurde die Lösung anschließend 100 Minuten bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert, so nahm die Absorption im Bereich um $\lambda = 332$ nm wieder etwas zu und bei $\lambda = 445$ nm wieder minimal ab. Erneute Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm verstärkte die Absorption bei der höheren Wellenlänge und schwächte die Absorption im UV-Bereich wieder ab. Eine Bestrahlung dieser Lösung am Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich führte wieder zum Ausgangsspektrum von DAD (vgl. dunkelblaue Linie in Abbildung 4.11). Diese Durchführung konnte mehrere Male erfolgreich wiederholt werden. Die Ergebnisse stimmen mit Literaturdaten überein [130]. In derselben Quelle wird darüber hinaus die Photostabilität der Verbindung als hoch angegeben, sodass mehrere Male zwischen den Zuständen geschaltet werden kann, ohne dass eine signifikante Photodegradation vorliegt. Auch diese Beobachtung konnte mithilfe der spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden.

Wird das Ergebnis der Spektren betrachtet, kann DAD reversibel zwischen zwei Zuständen (*E* und *Z*) geschaltet werden. Ausgehend von der Annahme, dass das *E*-Isomer von Azobenzol und auch von den meisten Azobenzol-Derivaten thermodynamisch stabiler ist, kann folgendes vermutet werden: Die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm initiiert die *E*→*Z* Isomerisierung via π - π^* -Übergang. Bei Bestrahlung einer Mischung aus *E*- und *Z*-DAD mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 450$ nm erfolgt überwiegend eine *Z*→*E* Isomerisierung über einen n - π^* -Übergang der freien Elektronen der Stickstoff-Atome aus der Azogruppe. Dies wird ebenfalls in der Literatur beschrieben [130]. Durch die Lagerung im Dunkeln erfolgt eine thermische *Z*→*E* Isomerisierung, sodass nach längerer Zeit ausschließlich *E*-DAD vorliegt. Die exakte Zeit wurde nicht überprüft, das *Z*-Isomer wies allerdings eine Halbwertszeit größer 24 Stunden auf.

Die Absorption der *E*- und *Z*-Isomere von DAD verhält sich ähnlich zu Azobenzol. Beim thermodynamisch weniger stabilen *Z*-Isomer liegt eine deutlich verstärkte Absorption für einen n - π^* -Übergang vor. Während die Absorption bei *Z*-Azobenzol für einen π - π^* -Übergang hypsochrom gegenüber dem von *E*-Azobenzol verschoben ist, liegt bei *Z*-DAD lediglich eine hypochrome Verschiebung gegenüber dem *E*-Isomer vor.

4.3.2.2 Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit DAD

An dieser Stelle wurde nun überprüft, ob sich die Isomere dünnschichtchromatographisch auftrennen lassen. Wegen der spektroskopisch nachgewiesenen hohen Stabilität von Z-DAD bei Raumtemperatur, sollte die dünnschichtchromatographische Auftrennung theoretisch möglich sein. Alle Experimente dazu wurden analog zu Thioindigo (vgl. Kapitel 4.1) durchgeführt. In Abhängigkeit der Löslichkeit wurden verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische als Laufmittel getestet. Leider ist es mit keinem Laufmittel gelungen, die Isomere zu trennen. Es lag nach jeder DC ausschließlich ein Fleck vor.

Der Grund dafür ist nicht bekannt. Die beiden Isomere müssten, wie auch Azobenzol, unterschiedliche Polaritäten aufweisen. Darüber hinaus wies das thermodynamisch instabilere Isomer bei Raumtemperatur in Lösung eine für DC ausreichende Stabilität auf. Eine DC benötigt ca. 10 – 15 Minuten, eine vollständige Rückisomerisierung ist erst nach ca. 100 Minuten in Toluol erreicht (vgl. UV/Vis-Spektrum in Abbildung 4.11).

Angesichts dieser Ergebnisse wurden keine weiteren Experimente mit DAD durchgeführt.

4.3.3 4-Dimethylaminoazobenzol-4'-carbonsäure (CAS 6268-49-1)

Ein weiteres Azobenzol-Derivat, die 4-Dimethylaminoazobenzol-4'-carbonsäure (p-Methylrot = MR), wurde ebenfalls auf seine photochemischen Eigenschaften untersucht. MR (vgl. Abbildung 4.12) löste sich sehr gut in leicht polaren organischen Lösungsmitteln wie Ethylacetat, Aceton oder Isopropanol und schlecht in unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether, PER oder Toluol.

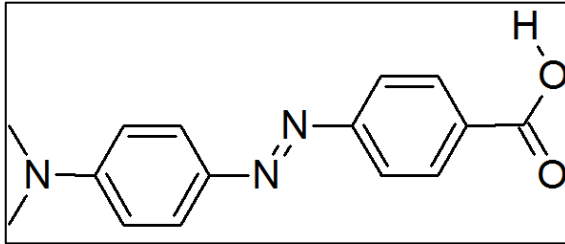


Abbildung 4.12: Molekülstruktur von MR

4.3.3.1 UV/Vis-Untersuchungen mit MR

Das Absorptionsspektrum von MR ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

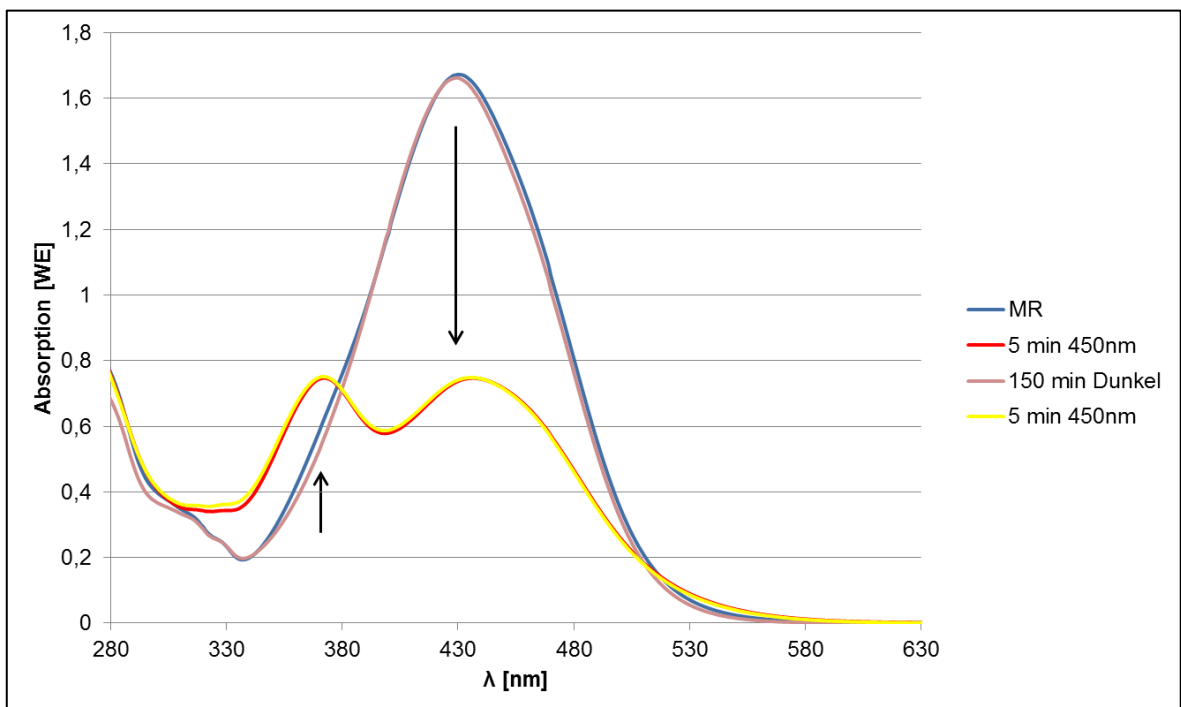


Abbildung 4.13: UV/Vis-Absorptionsspektren von MR in Ethylacetat unter verschiedenen Einflüssen in angegebener Reihenfolge: 1. MR; 2. MR 1 min bestrahlt mit $\lambda = 450 \text{ nm}$; 3. MR 12 min bestrahlt mit $\lambda = 450 \text{ nm}$; 4. 70 min Aufbewahrung im Dunkeln; 5. MR 5 min bestrahlt mit $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Die spektroskopischen Untersuchungen erfolgten analog zu DAD (vgl. Kapitel 4.3.2). Zunächst wurde ein Spektrum von reinem MR in Ethylacetat aufgenommen. Das Absorptionsmaximum für einen $n-\pi^*$ -Übergang liegt bei $\lambda = 430$ nm, für einen $\pi-\pi^*$ -Übergang bei $\lambda = 274$ nm. Die Lösung wurde bei $\lambda = 450$ nm, demgemäß nahe des Absorptionsmaximums für einen $n-\pi^*$ -Übergang, bestrahlt. Dadurch nahm die Absorption bei $\lambda = 430$ nm stark ab und das Absorptionsmaximum verschob sich leicht bathochrom zu $\lambda = 436$ nm. Darüber hinaus entstand eine neue Bande mit $\lambda_{\max} = 372$ nm. Wurde die bestrahlte Lösung nun für 150 Minuten im Dunkeln gelagert, so lag wieder das Ausgangsspektrum von MR vor. 150 Minuten ist die Mindestzeit, die für die vollständige Rückbildung benötigt wurde.

Die nächste Frage war, ob die Rückreaktion ebenfalls photochemisch initiiert werden kann. Dazu wurde eine MR-Lösung in Ethylacetat für fünf Minuten bei $\lambda = 365$ nm, also nahe am Absorptionsmaximum der neu entstandenen Bande, bestrahlt. Das anschließend gemessene Spektrum sah dem von MR ähnlich. Die Intensität des Signals bei $\lambda = 430$ nm ist allerdings etwas schwächer geworden, während das Signal bei $\lambda = 372$ nm wieder komplett verschwunden war (vgl. Abbildung 4.14).

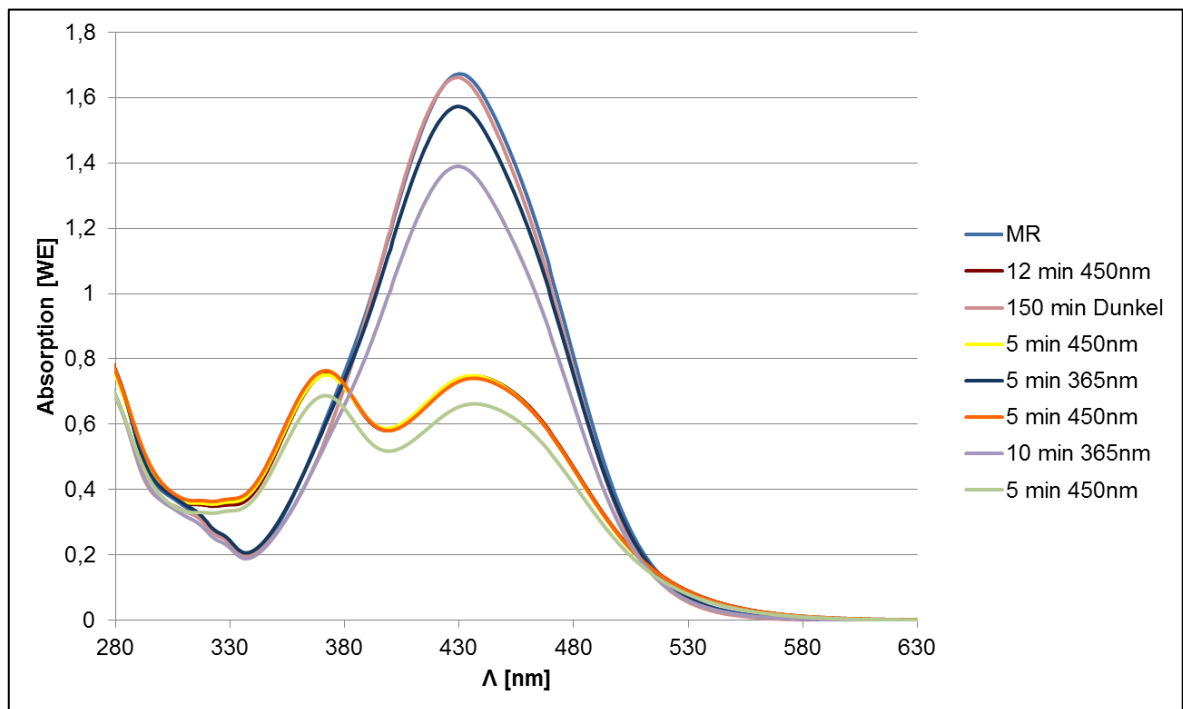


Abbildung 4.14: Stabilität von MR in EtAc nach mehreren Bestrahlungszyklen mit verschiedenen Wellenlängen.

Ein erneuter Zyklus aus Bestrahlen derselben Lösung mit beiden Lichtquellen nacheinander ergab, dass die Intensität der gesamten Banden weiter abnahm. Die Abnahme trat erst auf, wenn die Lösung mit UV-Licht bestrahlt wurde. UV-Licht führte

folglich zu einer Photodegradation der Verbindung. Erfolgte die Rückreaktion thermisch mit der Zeit, war die Abnahme der Absorptionsintensität bei Weitem nicht so stark zu beobachten.

Quantenausbeuten sowie Isomerisierungsraten wurden nicht bestimmt. Allerdings geben die Spektren Auskunft darüber, dass sich bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ ein photostationärer Zustand gebildet hat, in dem immer noch ein großer Anteil an *E*-Isomer vorlag.

In der Literatur wird das *Z*-Isomer als sehr labil beschrieben [131-133]. Durch die push-pull-Substituenten, die Dimethylamino- und Carboxyl-Gruppe, wird die Stabilität von *Z*-MR nach Niino in beispielsweise Chloroform stark herabgesetzt. Andererseits zeigt MR in Ethylacetat laut UV/Vis-Spektren der eigenen Messungen eine größere Stabilität (vgl. oben: 150 Minuten zur vollständigen Rückbildung des Ausgangsspektrum).

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass das thermodynamisch stabilere *E*-MR photochemisch zu *Z*-MR isomerisierte. Die Rückisomerisierung war sowohl photochemisch, wenn auch mit Einbußen hinsichtlich der Photodegradation, als auch thermisch möglich.

4.3.3.2 Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit MR

Aufgrund von Photodegradation sind rein photochemische Isomerisierungen $E \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow E$ in beide Richtungen nur wenige Male möglich. Alternativ kann mehr Zeit investiert werden, indem die Rückisomerisierung thermisch erfolgt.

In einem weiteren Experiment wurde nun versucht, die beiden Isomere von MR dünn-schichtchromatographisch zu trennen. Die Vorgehensweise entsprach der aus den vorangegangenen Kapiteln.

Leider waren auch die Isomere von MR dünn-schichtchromatographisch mit keinem getesteten Laufmittel (Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische) ausreichend voneinander trennbar. Ob im festen Zustand die in der Literatur angesprochene geringe Stabilität des *Z*-Isomers durch die push-pull-Substituenten vorlag, ist unklar. Dieser Sachverhalt wurde allerdings auch nicht weiter verfolgt.

Folglich wurden keine weiteren Untersuchungen mit MR angestellt.

4.4 Diazocin

Die zentrale Bedeutung in dieser Arbeit kommt den beiden Isomeren des Diazocins ((*Z*)- und (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin) zu. Als effizienter molekularer Schalter ist Diazocin nicht nur für die aktuelle Forschung sondern auch für Schulexperimente sehr interessant.

Zunächst wurde ein Diamino-Derivat des Diazocins synthetisiert, da die meisten Vorschriften zur Diazocin-Synthese Blei oder Quecksilber-Salze involvierten oder die Ausbeuten sehr gering ausfielen [134-135]. Im Laufe der Synthesen des Diamino-Diazocins wurde über Kontakt mit der Arbeitsgruppe von R. Herges aus Kiel eine alternative Synthesevorschrift für Diazocin erhalten, die gute Ausbeuten verspricht und auf Blei oder Quecksilber-Salze verzichtet [136]. Aufgrund der besseren Eigenschaften der Stammverbindung hinsichtlich der deutlicheren visuellen Unterscheidbarkeit der Isomere wurde fortan ausschließlich die Stammverbindung Diazocin synthetisiert.

4.4.1 Synthesen

4.4.1.1 (*Z*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (Diazocin)

Die Synthese von Diazocin erfolgte einschrittig nach der Synthesevorschrift von T. Tellkamp [136]. Ausgehend von käuflichem 2,2'-Dinitrodibenzyl war lediglich eine Reduktion der Nitrogruppen unter Bildung einer Azogruppe notwendig. Die Reduktion erfolgte mit Zink und Bariumhydroxid-Octahydrat in wässriger Ethanol-Lösung.

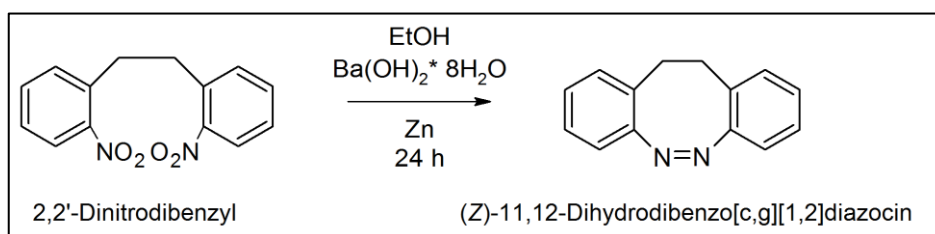


Abbildung 4.15: Einschrittige Synthese von Diazocin.

2,2'-Dinitrodibenzyl in Ethanol bildet gelbe Lösung. Durch Zugabe von $\text{Ba(OH)}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ und Zink-Pulver ändert sich die Farbe nicht. Auch nach 24 h Rühren unter Rückfluss ist keine Farbänderung erkennbar. Allerdings setzt sich das Zink-Pulver fest am Kolbenrand ab und lässt sich nur noch mit starken Säuren ablösen. Diese Beobachtung stimmt mit

den Ergebnissen aus einer anderen Arbeit überein [137]. Die Übersicht über die Synthesen in Tabelle 4.1 zeigt, dass sich die Ausbeuten der einzelnen Synthesen teilweise stark unterscheiden. Mit Verringern der Rührgeschwindigkeit konnte die Ausbeute minimal verbessert werden. Durch die geringere Rührgeschwindigkeit ist weniger Zink am Kolbenrand hängen geblieben und stand der Reaktion weiterhin zur Verfügung.

Nach Filtration der fertigen Reaktionsmischung über Celite und Kieselgel, um Barium- und Zink-Ionen sowie nicht verbrauchtes Zink zu entfernen, erfolgte nach Versuchsvorschrift eine Umkristallisation zur Isolierung des Produkts. Diese ist nicht gelungen, sodass dieser Schritt stattdessen mit Flash-Säulenchromatographie realisiert wurde. Als Laufmittel diente Cyclohexan:Ethylacetat (2:1). *Z*-Diazocin wurde als erste Substanz in den Fraktionen (zu 5 mL) aufgefangen, zeigte aber zum Ende hin deutliche Verunreinigungen mit anderen Substanzen¹⁸. Die Chromatographie konnte beschleunigt und verbessert werden, indem das zu trennende Gemisch im Vorhinein mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ bestrahlt wurde. Das dadurch erzeugte *E*-Diazocin lief aufgrund der geringeren Polarität besser als das *Z*-Isomer mit dem unpolaren Laufmittel mit und wurde daher in früheren Fraktionen aufgefangen. Nach dem Eindampfen der Fraktionen, in denen ausschließlich *Z*-Diazocin enthalten war, sowie die anschließende Umkristallisation der Rückstände in *n*-Pentan wurden gelbe Kristalle erhalten.

Alternativ zur Synthese nach T. Tellkamp [136] wurden andere Reduktionsmittel als Zink verwendet, um die Ausbeute an Diazocin eventuell erhöhen zu können. Dazu wurden im Zuge einer Bachelor-Thesis neben Zink auch Blei und Glucose als Reduktionsmittel vergleichend getestet. Die Synthese mit Blei erfolgte analog zur Synthese mit Zink.

Glucose ist in alkalischer Umgebung fähig, Nitrogruppen unter einhergehender Azobildung zu reduzieren [138]. In der Synthese von Diamino-Diazocin (Kapitel 4.4.1.3) nach H. Sell [42] wurde dies erfolgreich durchgeführt. Die Synthese von Diazocin mit Glucose als Reduktionsmittel wurde analog dazu durchgeführt. Im Unterschied zu Zink und Blei lag das Reduktionsmittel in der gleichen Phase vor, wie der zu reduzierende Stoff. Aus diesem Grund musste die Trennung der Ausgangsstoffe vom Produkt angepasst werden. Anstatt der Filtration über Celite wurden die Produkte und die ebenfalls darin löslichen Nebenprodukte mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die Glucose verblieb in der wässrigen Ethanol-Lösung. Die anschließende Aufreinigung erfolgte über Säulenchromatographie.

¹⁸ Die Überprüfung aller Vorlagen erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie.

Der Mechanismus der Bildung der Azogruppe bei dieser reduktiven Verknüpfung [139] ist nicht bekannt. Als Nebenprodukte fallen nach drei verschiedenen Quellen [79, 134, 137] drei Substanzen an: Eine Dihydro- eine Azoxy- und eine Diamino-Verbindung.

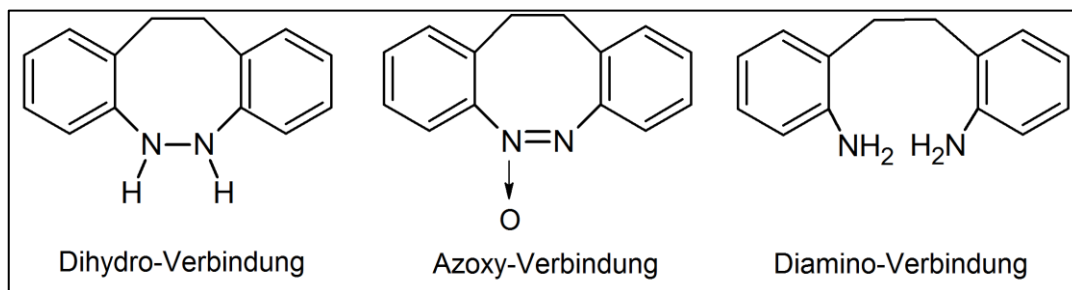


Abbildung 4.16: Mögliche Nebenprodukte bei der Diazocin-Synthese.

In Bezug auf den Reaktionsmechanismus ist unklar, ob generell zunächst die Azogruppe und im weiteren Reduktionsverlauf die Dihydro- oder Diamino-Verbindung gebildet wird, oder ob die Azogruppe und die Nebenprodukte mit unterschiedlichen Mechanismen entstehen.

Nach Paudler und Zeiler führt die Reaktion von 2,2'-Dinitrodibenzyl mit Zink in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ primär zur Dihydro-Verbindung, die anschließend mithilfe von gelbem Quecksilberoxid zu Diazocin oxidiert werden kann [134]. Laut Buchheim-Stehn wird bei der Reaktion neben Diazocin hauptsächlich die Azoxy-Verbindung gebildet, die durch Behandlung in der Kugelmühle mit Blei als Reduktionsmittel zu Diazocin umgesetzt werden kann [137]. In der ersten Versuchsvorschrift zur Synthese von Diazocin durch Duval wird beschrieben, dass neben Diazocin durch vollständige Reduktion der Nitrogruppen hauptsächlich die Diamino-Verbindung entsteht [79].

Der Umgang mit sehr giftigem Quecksilberoxid wurde bewusst vermieden und eine Kugelmühle stand leider nicht zur Verfügung, sodass diese Verbesserungsmöglichkeiten hinsichtlich der Ausbeute an Diazocin nicht realisiert werden konnten.

Gansser entdeckte 1975, dass Rühren der Azoxy-Verbindung an der Luft in Aceton ebenfalls zur Azo-Verbindung führt [137, 140]. Dies konnte in dieser Arbeit bestätigt werden, sodass das Azoxy-Produkt definitiv als Nebenprodukt in der Synthese entstand. Dazu wurden die Reste aus der Säulenchromatographie ohne Diazocin für einige Stunden in Aceton gerührt. Anschließend konnte das Produkt Diazocin nachgewiesen werden. Diese Reaktion wurde allerdings nur qualitativ durchgeführt, sodass keine quantitativen Aussagen zu dieser Reaktion gemacht werden können.

Zu den Ausbeuten ist vorab anzumerken, dass der pH-Wert des verwendeten VE-Wasser je nach Tag zwischen $\text{pH} = 4$ und $\text{pH} = 8$ schwankte. Daher hat sich der gesamte pH-Wert

des Reaktionsgemischs stark unterschieden. Dies ist leider erst nach den Synthesen aufgefallen, könnte aber die großen Unterschiede bei den Ausbeuten erklären, zumal diese Reduktionsreaktion bevorzugt im alkalischen Milieu abläuft [139].

Die Ausbeuten einiger Synthesen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 4.1: Einwaagen, Produktmenge und Ausbeuten der verschiedenen Diazocin-Synthesen. Einige der Ansätze wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit [141] unter Betreuung des Autors durchgeführt.

Synthese	Reduktionsmittel	Einwaage	Menge Produkt	Ausbeute
		4,4'-Dinitrodibenzyl		
1	Zink	250 mg (0,92 mmol)	39 mg (0,19 mmol)	20,6 %
2	Zink	503 mg (1,84 mmol)	21 mg (0,1 mmol)	5,5 %
3	Zink	501 mg (1,84 mmol)	50 mg (0,24 mmol)	13,1 %
4	Zink	481 mg (1,77 mmol)	89 mg (0,43 mmol)	24,2 %
5	Zink	488 mg (1,79 mmol)	85 mg (0,41 mmol)	22,8 %
6	Zink	488 mg (1,79 mmol)	107 mg (0,51 mmol)	28,7 %
7	Blei	503 mg (1,84 mmol)	29 mg (0,14 mmol)	7,5 %
8	Blei	530 mg (1,95 mmol)	46 mg (0,22 mmol)	11,3 %
9	Blei	499 mg (1,83 mmol)	41 mg (0,19 mmol)	10,7 %
10	Glucose	586 mg (2,15 mmol)	59 mg (0,28 mmol)	13,2 %
11	Glucose	522 mg (1,91 mmol)	39 mg (0,18 mmol)	9,8 %
12	Glucose	532 mg (1,95 mmol)	59 mg (0,28 mmol)	15,5 %

Die höchste Ausbeute konnte in der Synthese 6 mit 28,7 % erreicht werden. Im Vergleich zu anderen Arbeiten (Ausbeute: 56 % [136] und 33 % [79]) ist diese allerdings immer noch sehr gering.

Von den getesteten Reduktionsmitteln stellte Zink das geeignetste dar. Die Synthesen mit Blei und Glucose als Reduktionsmittel zeigten signifikant schlechtere Ausbeuten.

4.4.1.2 Darstellung von (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin

Diazocin liegt bei Raumtemperatur in seiner thermodynamisch stabileren *Z*-Konfiguration vor. Das *E*-Isomer wird durch photochemische Isomerisierung generiert. Je nach Wellenlänge kann ein photostationärer Zustand (PSS) mit >90 % *E*-Diazocin erzeugt werden. Eine Synthese zur Darstellung von *E*-Diazocin ist folglich nicht möglich. Da Untersuchungen zum *E*-Isomer durchgeführt werden sollten, musste dieses zunächst als Reinstoff gewonnen werden. Dazu wurde eine konzentrierte Lösung aus reinem *Z*-Diazocin in *n*-Pentan mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bis zum PSS bestrahlt. Im Gefrierschrank erfolgte bei -18°C die Auskristallisation. Es wurden überwiegend dunkelrote Kristalle erhalten. Die roten Kristalle konnten sehr einfach von den wenigen gelben Kristallen getrennt werden. Bei Lagerung im Gefrierschrank ohne Lichteinwirkung waren die *E*-Diazocin-Kristalle über mehrere Wochen stabil.

4.4.1.3 (*Z*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diamin (Diamino-Diazocin)

Vor Diazocin wurde zunächst dessen Diamino-Derivat, das (*Z*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diamin¹⁹, hergestellt. Die zweistufige Synthese wurde nach der Vorschrift von H. Sell [42] aus der Arbeitsgruppe von R. Herges aus Kiel durchgeführt.

Das Produkt wurde, abgesehen von UV/Vis-Spektren, nicht näher untersucht. Zwar verfügt das thermodynamisch weniger stabile *E*-Isomer des Diamino-Diazocins über eine signifikant höhere thermische Halbwertszeit [42]. Die Isomere des Diazocin-Stammsystems (Kap. 4.4.1.1) hingegen besitzen signifikantere Farbunterschiede, die auch bei sehr geringen Konzentrationen sichtbar sind. Darüber hinaus schaltet Diazocin effektiver zwischen den Isomeren als das Diamino-Derivat (vgl. Tabelle 4.2).

Das Diamino-Derivat besitzt ein thermodynamisch stabileres *Z*-Isomer mit einer gelben Farbe ($\lambda_{\text{max}} = 399$ nm in Aceton) und ein *E*-Isomer (breite Absorptionsbande im Bereich von $\lambda = 450 - 600$ nm in Aceton)²⁰ mit einer orangeroten Farbe.

¹⁹ Zur Vereinfachung wird dieses Molekül Diamino-Diazocin genannt.

²⁰ Absorptionsspektrum im Anhang (Abbildung 10.3 auf S. 163).

Tabelle 4.2: Eigenschaften der Isomere von Diazocin und Diamino-Diazocin im Vergleich [42].

	Diazocin		Diamino-Diazocin	
	Z-Isomer	E-Isomer	Z-Isomer	E-Isomer
Farbe	Gelb	Rot	Gelb	Orangerot
PSS (405 nm)	8 %	92 %	66 %	34 %
PSS (520 nm)	> 99 %	< 1 %	> 99 %	< 1 %
$\tau_{1/2}$ (300 K)	-	4,5 h	-	74 h

Erster Schritt: 1,2-Bis(2-nitro-4-aminophenyl)-ethan

Der erste Syntheseschritt war sehr simpel und die Ausbeute an Produkt quantitativ. Problematisch hingegen war die Neutralisation, für die sehr große Mengen an konzentrierter Ammoniak-Lösung benötigt wurden. Folglich war das Gefahrenpotential und der Chemikalienverbrauch bei dieser Reaktion hoch.

Die Zugabe von Schwefelsäure und Natriumnitrat zur Lösung aus Schwefelsäure mit 4,4'-Ethyldianilin führte zu einer Rotfärbung, die sich im Laufe der Reaktion verstärkte. Bei der Neutralisierung nach Reaktionsende mit Ammoniak-Lösung verfärbte sich das Gemisch rotbraun. Für die Neutralisation des vollen Ansatzes (2. Synthese) wurden 500 mL konz. Ammoniak-Lösung benötigt, die sehr vorsichtig und portionsweise hinzugegeben wurden. Die große Wärmeentwicklung hat dazu geführt, dass für diesen Schritt über eine Stunde benötigt wurde. Der pH-Wert wurde mit Universalindikatorpapier überprüft. Anschließend erfolgten eine Filtrierung und eine dreitägige Trocknung im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid. Es wurde ein rotbraunes Pulver erhalten.

Der Mechanismus bei dieser Reaktion entspricht der einer aromatischen Substitutionsreaktion an einem Phenylring. Aus Natriumnitrat und Schwefelsäure wird zunächst ein Nitronium-Ion gebildet. Dieses greift das 4,4'-Ethyldianilin am Phenylring in ortho-Position zur Ethylbrücke an.

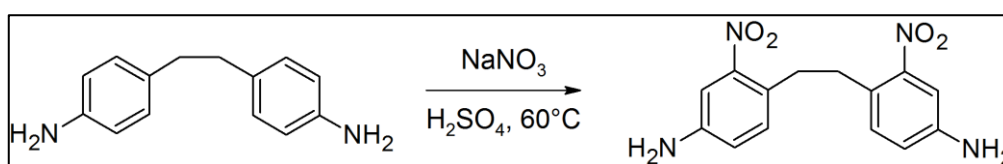


Abbildung 4.17: Erster Schritt der Diamino-Diazocin-Synthese: Nitrierung von 1,2-Bis(4-aminophenyl)-ethan in stark saurem Milieu [42].

Im Zuge der Arbeit wurden drei Ansätze dieses Reaktionsschrittes mit folgenden Ergebnissen durchgeführt:

Tabelle 4.3: Mengenangaben und Ausbeute der Synthesen der Dinitrovorstufe von Diamino-Diazocin. Ein Ansatz wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit [142] unter Betreuung des Autors durchgeführt.

	Einwaage	Menge Produkt	Ausbeute
	4,4'-Ethylendianilin		
1. Synthese	1,25 g (5,9 mmol)	1,7 g (5,59 mmol)	≈ 95 %
2. Synthese	2,5 g (11,8 mmol)	3,5 g (11,5 mmol)	≈ 98 %
3. Synthese	2,496 g (11,78 mmol)	4,558 g (15,1 mmol)	≈ 100 % ²¹

Wie auch in der Versuchsvorschrift wurde das Produkt quantitativ erhalten.

Zweiter Schritt: Diamino-Diazocin

Glucose reduziert die Nitroverbindung 1,2-bis(2-nitro-4-aminophenyl)-ethan in alkalischer Ethanol-Lösung. Bei der Zugabe von Glucose färbte sich die Lösung hellrot, deren Farbe bis Ende der Reaktion gleich geblieben ist. Das Produkt wurde mithilfe von Ethylacetat extrahiert und die vorliegende gelbe Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden gelbliche bis gelborange Kristalle erhalten.

Durch Flash-Säulenchromatographie erfolgte die Isolierung des Produkts, dessen Reinheit mithilfe dünnschichtchromatographischer Untersuchungen bestätigt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Umkristallisation wurden gelbe Kristalle erhalten.

Glukose in alkalischer Umgebung reduziert die Nitrogruppen in ortho-Position zur Ethylbrücke an beiden Phenylringen analog zur Reduktion bei der Diazocin-Synthese (vgl. 4.4.1.1). Der genaue Reaktionsmechanismus ist dementsprechend auch hier nicht bekannt, sodass dieser nicht formuliert werden kann.

²¹ Das Produkt war stark verunreinigt.

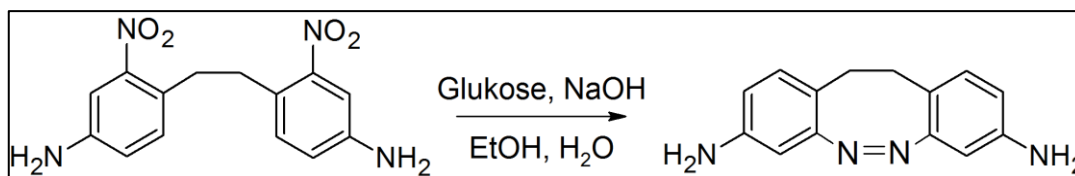


Abbildung 4.18: Zweiter Schritt zur Synthese von Diamino-Diazocin: Reduktion der Nitrogruppen mit Glukose in alkischer Ethanol-Lösung.

Wie bei der Diazocin-Synthese entstanden auch hier neben dem Diamino-Diazocin Nebenprodukte. Diese könnten analog zu den Nebenprodukten aus der Diazocin-Synthese folgende sein (vgl. auch Kapitel 4.4.1.1):

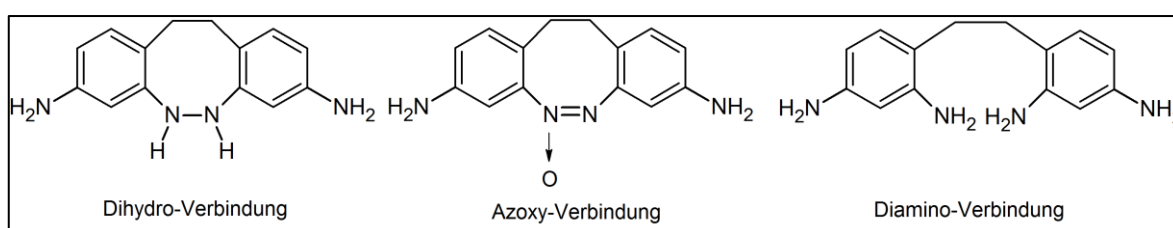


Abbildung 4.19: Mögliche Nebenprodukte bei der Diamino-Diazocin-Synthese.

Bei den durchgeführten Synthesen entstanden überwiegend die Nebenprodukte, da die Ausbeute an gewünschtem Produkt gering ausfällt (Tabelle 4.4). Welche dieser Nebenprodukte tatsächlich entstanden, ist für diese Arbeit nicht von Interesse und wurde daher nicht weiter untersucht.

Tabelle 4.4: Einwaagen, Produktmenge und Ausbeuten bei den Diamino-Diazocin-Synthesen. Ein paar Ansätze wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit [142] unter Betreuung des Autors durchgeführt.

Synthese	Einwaage 1,2-Bis(2-nitro-4-aminophenyl)ethan	Menge Produkt	Ausbeute
1	0,265 mg	0,032 mg	15,3 %
2	1,06 mg	0,093 mg	11,1 %
3	1,056 mg	0,241 mg	28,9 %
4	1,059 mg	0,2 mg	23,9 %
5	1,059 mg	0,154 mg	18,4 %
6	1,059 mg	0,092 mg	11,1 %

Bei Synthese 3 konnte die in der Literatur angegebene Ausbeute nahezu erreicht werden (Literatur: 30 % [42]). Alle anderen Synthesen zeigten geringere Ausbeuten. Dies ist unter anderem der aufwändigen Isolierung des Produkts zuzurechnen.

In organischen Lösungsmitteln veränderte sich die gelbe Farbe einer Diamino-Diazocin-Lösung bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm von hellgelb zu hellrot.

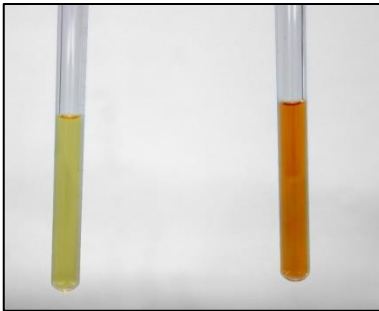


Abbildung 4.20: Diamino-Diazocin in Ethylacetat (Links unbestrahlt, rechts bestrahlt mit $\lambda = 400$ nm).

Vom Produkt (nicht bestrahlt und bestrahlt) wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen und diese mit den Literaturdaten verglichen:

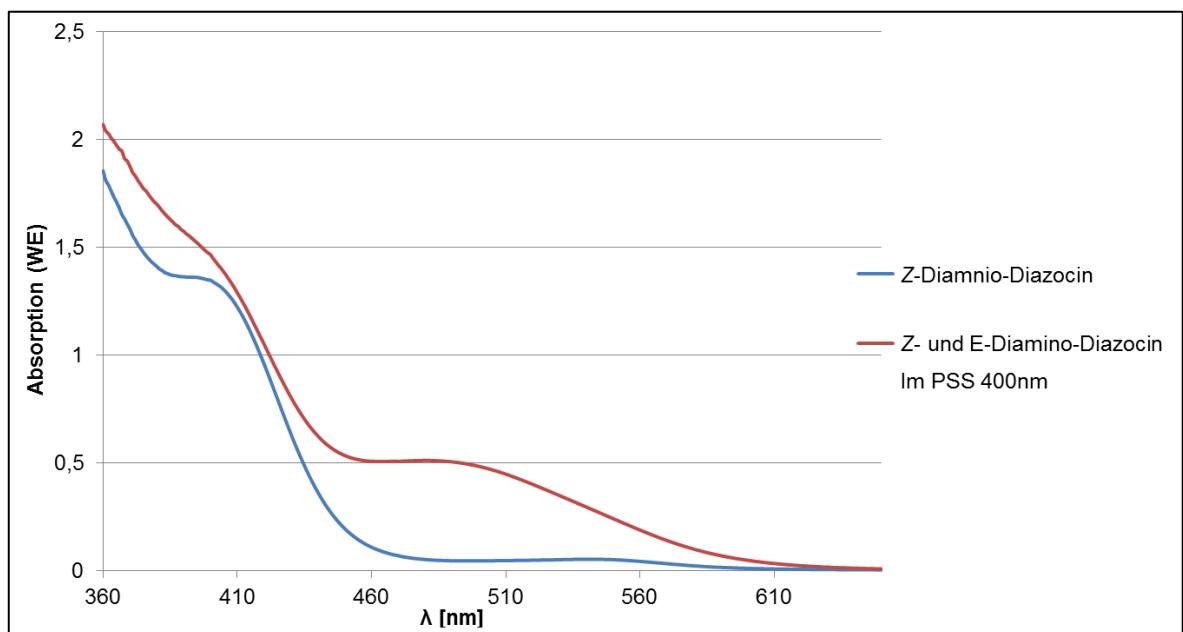


Abbildung 4.21: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Z-Diamino-Diazocin und Z- und E-Diamino-Diazocin im photostationären Zustand bei $\lambda = 400$ nm.

Die Spektren stimmen mit den Literaturangaben [42] überein. Hinsichtlich des PSS ist es problematisch, dass das *E*-Isomer bei allen Wellenlängen des sichtbaren und nahen UV-Lichts besser absorbiert, als das *Z*-Isomer. Dies erklärt auch den geringen Anteil des *E*-Isomers im PSS 400 nm (vgl. Tabelle 4.2 auf S. 71).

4.4.2 UV/Vis-Untersuchungen zu den photochemischen und thermischen Isomerisierungen von *Z*- und *E*-Diazocin

Die UV/Vis-Spektroskopie ist für die Untersuchung photochemischer Isomerisierungen mit Farbänderungen eine geeignete Methode. In diesem Teil wird ausschließlich die Stammverbindung Diazocin betrachtet. Die UV/Vis-Spektren von *Z*-Diazocin und *E*-Diazocin sind in der Literatur zwar ausreichend beschrieben [78, 143]. Dennoch wurden auch mit den selbst synthetisierten Proben UV/Vis-Aufnahmen zur Kontrolle und zum Vergleich mit den Literaturangaben durchgeführt. Abbildung 4.22 zeigt Diazocin in Lösung. Im linken Schraubdeckelgläschen befindet sich gelbes *Z*-Diazocin und rechts eine mit UV-Licht bestrahlte rote Lösung, in der farblich das rote *E*-Diazocin überwiegt.



Abbildung 4.22: Diazocin in Ethylacetat (links *Z*-Diazocin, rechts *Z*-Diazocin nach Bestrahlung bei $\lambda = 365\text{nm}$) [128].

4.4.2.1 Photostationärer Zustand PSS365 bei Bestrahlung mit $\lambda = 365\text{ nm}$

Die Absorptionsspektren von *Z*- und *E*-Diazocin in Ethylacetat sind in Abbildung 3.19 auf S. 37 abgebildet.

Der photostationäre Zustand wurde hier mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365\text{ nm}$ ²² (PSS 365) erzeugt. Die dafür benötigte Bestrahlungszeit wurde gemessen. Dazu wurde eine *Z*-Diazocin-Lösung 1 Minute bestrahlt und anschließend sofort ein UV/Vis-Spektrum (Dauer: 20 Sekunden) aufgenommen. Diese Vorgänge (Bestrahlung und Absorptionsmessung) wurden so oft wiederholt, bis sich ein maximales Absorption bei $\lambda = 489\text{ nm}$ ergab (vgl. Abbildung 4.23). Aus Gründen der Übersicht wurden einige Datensätze im Spektrum nicht berücksichtigt. Ab Minute 11 (rote Linie) wurde das Maximum erreicht:

²² In der Literatur wird der photostationäre Zustand mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 385\text{ nm}$ (PSS 385) hergestellt.

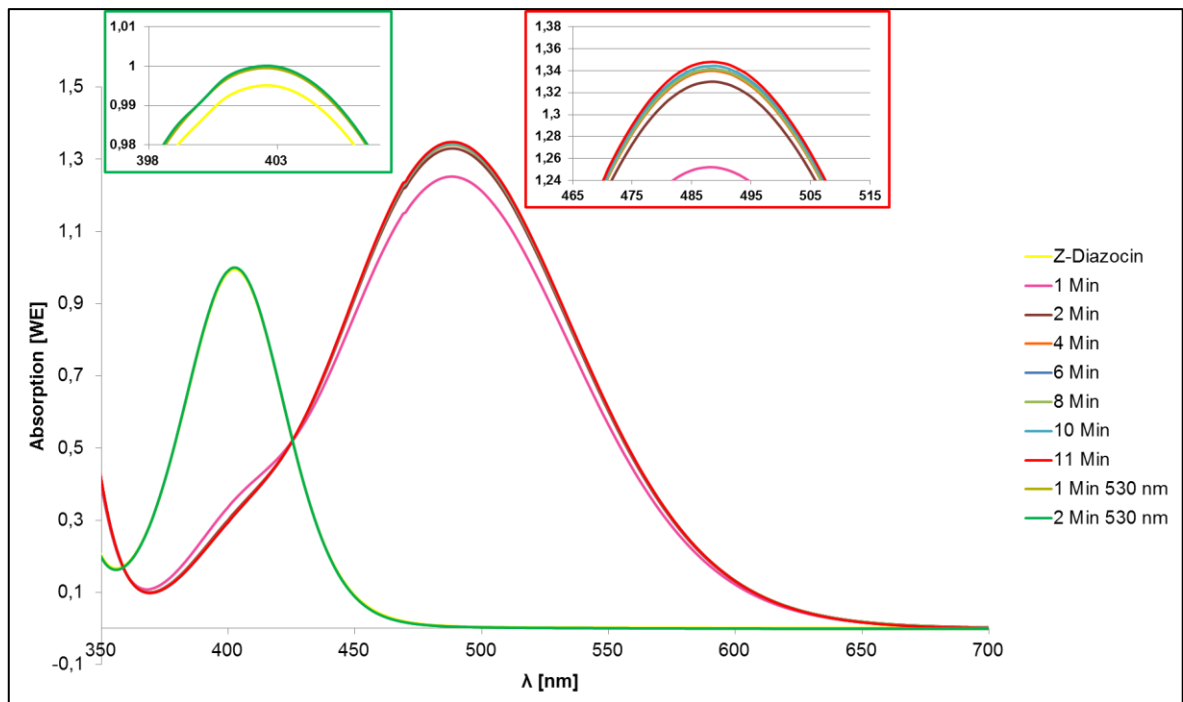


Abbildung 4.23: UV/Vis-Spektrum von *Z*-Diazocin in Ethylacetat und bestrahlter Probe mit Hot-Spots²³

Das Absorptionsmaximum für eine $n\text{-}\pi^*$ -Anregung von *Z*-Diazocin in Ethylacetat liegt bei $\lambda = 403 \text{ nm}$. Bei *E*-Diazocin ist das Absorptionsmaximum für eine $n\text{-}\pi^*$ -Anregung bathochrom nach $\lambda = 489 \text{ nm}$ verschoben. Nach einer Minute Bestrahlung (rosafarbene Kurve) war bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ noch eine Schulter zu sehen, die durch noch zu größeren Anteilen vorliegendes *Z*-Diazocin verursacht wurde. Diese Daten stimmen, mit leichten Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Lösungsmittel, mit den Literaturangaben überein. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von *E*-Diazocin gegenüber *Z*-Diazocin kann auf die Konjugation des π -Elektronensystems zurückgeführt werden. Im *Z*-Diazocin-Molekül ragen die Phenylringe weit aus der Ebene der zentralen $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung heraus (vgl. Abbildung 3.18 auf S. 36), sodass die Konjugation des π -Elektronensystems stark geschwächt wird. Im Vergleich dazu ist das *E*-Diazocin-Molekül stärker planar, sodass die Konjugation weniger gestört wird und somit der Abstand von S_0 und S_1 kleiner ist.

²³ Der Knick in den Absorptionsspektren bei $\lambda = 470 \text{ nm}$ kommt durch einen Filterwechsel im Gerät. Dieser ist leider bei fast allen Absorptionsspektren sichtbar.

4.4.2.2 Reines *E*-Diazocin

Ebenfalls wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum von auskristallisiertem, also reinem, *E*-Diazocin in Ethylacetat aufgenommen (vgl. Abbildung 4.24). Dieses Spektrum ist in der Literatur nur über Berechnungen und nicht als tatsächliche Messung beschrieben. Für diese Messreihe wurde zunächst reines *E*-Diazocin in Ethylacetat gelöst und sofort gemessen. Anschließend wurde die Lösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530$ nm 2 Minuten lang bestrahlt und erneut gemessen. Zum Vergleich wurde dieselbe Lösung in den photostationären Zustand PSS365 überführt und ebenfalls direkt gemessen.

Die Absorption des reinen *E*-Diazocins (rote Linie in Abbildung 4.24) ist am Absorptionsmaximum deutlich stärker als im PSS365 (orange Linie). Im Bereich um 400 nm tritt beim reinen *E*-Diazocin im Gegensatz zum PSS 365 keine Schulter mehr auf. Die Bestrahlung der Lösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530$ nm führte zur Isomerisierung zum *Z*-Diazocin, sodass das Absorptionsmaximum zurück zu $\lambda = 403$ nm verschoben wurde.

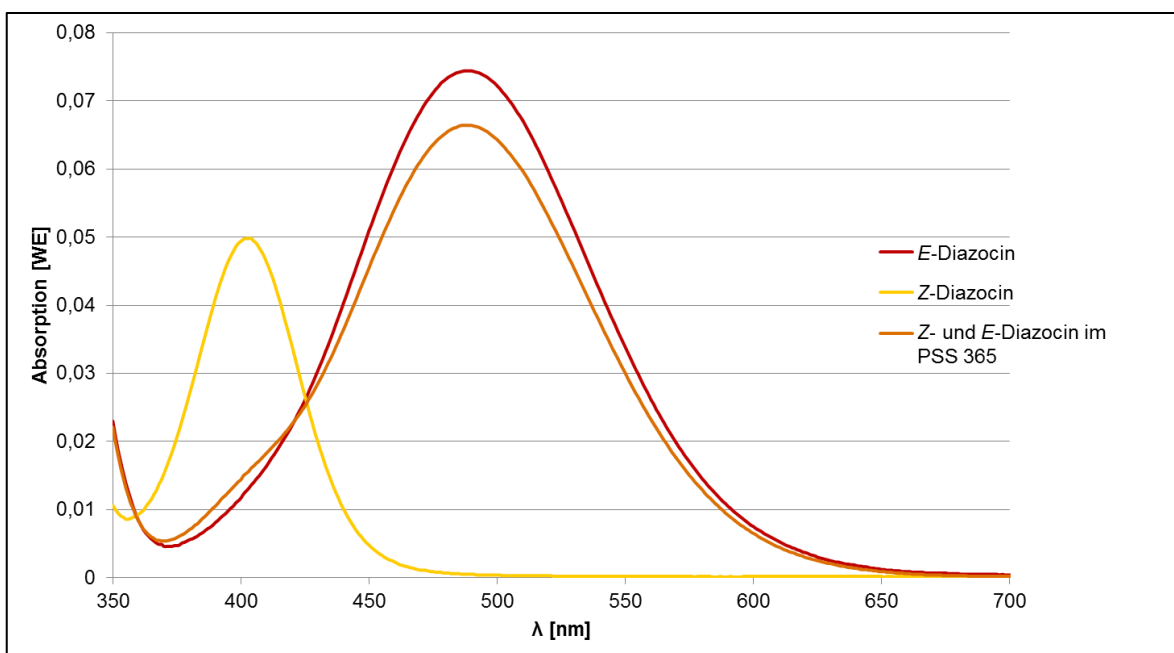


Abbildung 4.24: *E*-Diazocin-Kristall in EtAc, *Z*-Diazocin und *Z*- und *E*-Diazocin im PSS365 (Für die PSS365-Aufnahme wurde die Lösung des *E*-Diazocin-Kristalls verwendet.).

4.4.2.3 Vom photochemischen zum thermischen Gleichgewicht

Die thermische Halbwertszeit von *E*-Diazocin ist in der Literatur bei 28,5 °C mit $\tau_{1/2} = (4,5 \pm 0,1) \text{ h}$ [78] und bei Raumtemperatur mit $\tau_{1/2} = 3 \text{ h}$ [81] beschrieben. Die Werte weichen sehr stark voneinander ab und sind sogar widersprüchlich zueinander. Die Halbwertszeit wird bei einer höheren Temperatur als größer angegeben, sodass mindestens eine Angabe vermutlich fehlerhaft sein muss. Andererseits ist in den beiden Literaturquellen das Lösungsmittel nicht direkt angegeben. Andere Untersuchungen mit der Verbindung wurden bei Siewertsen in *n*-Hexan und bei Tauer in Benzol durchgeführt. Die eigenen Messungen bei 20 °C²⁴ über 19 h in Toluol ist im folgenden Spektrum (Abbildung 4.25) dargestellt. Die thermische Halbwertszeit von *E*-Diazocin lag also bei einer Temperatur von 20 °C nach eigener Messung bei etwa $\tau_{1/2} = 5,75 \text{ h}$.

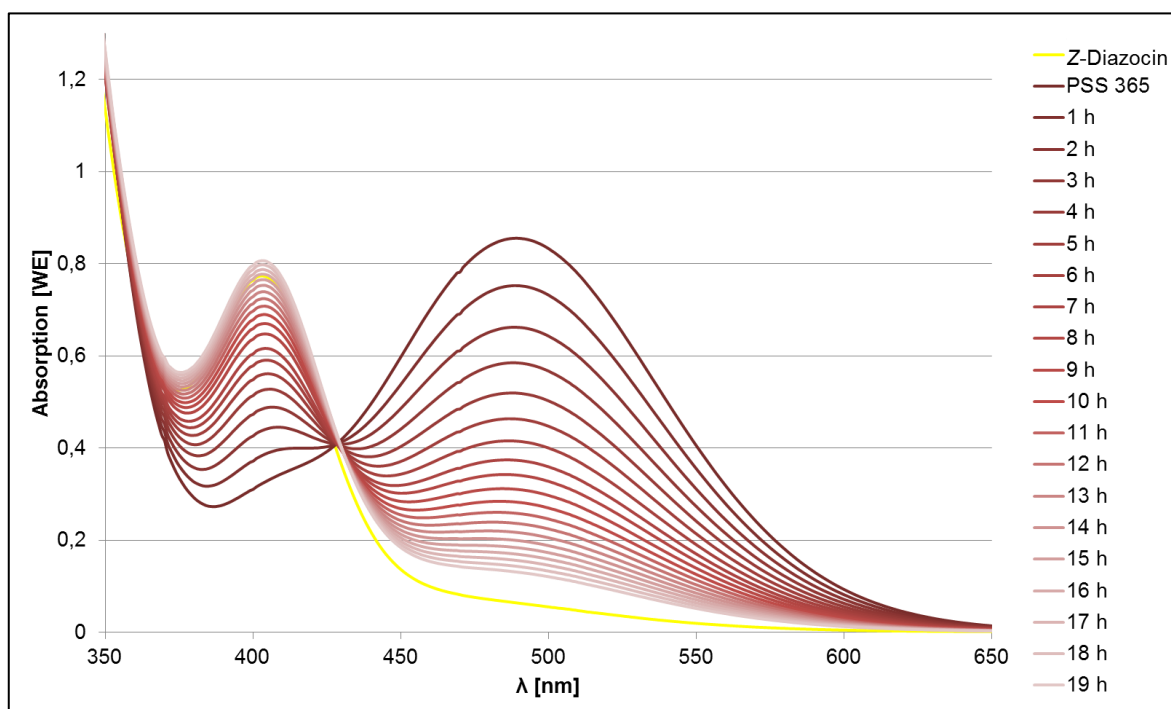


Abbildung 4.25: Absorptionsspektren von *Z*-Diazocin und Diazocin im PSS365 in Toluol. Im Stundenrhythmus auftretende Veränderung des Absorptionsverhaltens zur Messung der thermischen Halbwertszeit.

Besonders auffallend ist, dass in diesem Spektrum ein isosbestischer Punkt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 428 \text{ nm}$ auftritt. Unter einem isosbestischen Punkt versteht man eine bestimmte „Wellenlänge, Wellenzahl oder Frequenz, bei der sich die totale Absorbanz einer Probe durch eine chemische Reaktion oder physikalische Änderung nicht ändert“ [26]. Demnach ist die Absorption bei $\lambda = 428 \text{ nm}$ für das System aus *Z*- und *E*-Diazocin,

²⁴ Die Messung wurde mithilfe eines eingebauten Wasserbads mit Temperaturregler im UV/Vis-Messgerät durchgeführt.

ganz gleich in welchem Verhältnis die Isomere im Gemisch vorliegen, immer gleich und verändert sich bei den untersuchten thermischen und photochemischen Isomerisierungen nicht.

4.4.2.4 Optische und thermische Stabilität von *Z*- und *E*-Diazocin

Für den Einsatz in photoaktiven molekularen Schaltern ist eine hohe Photostabilität gefordert. Laut Literaturangaben besitzt Diazocin eine hohe Photostabilität [78]. Das Molekül sollte folglich häufig zwischen den Isomeren schalten, ohne sich dabei zu zersetzen (vgl. Abbildung 3.20 auf S. 37). Dieses Experiment wurde ebenfalls mit den selbst synthetisierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die Literaturangaben. Abgesehen von minimalen Abweichungen veränderte sich das Absorptionsspektrum nicht (vgl. Abbildung 4.26). Im Anhang (Seite 162) befinden sich die kompletten Absorptionskurven dieser Messungen.

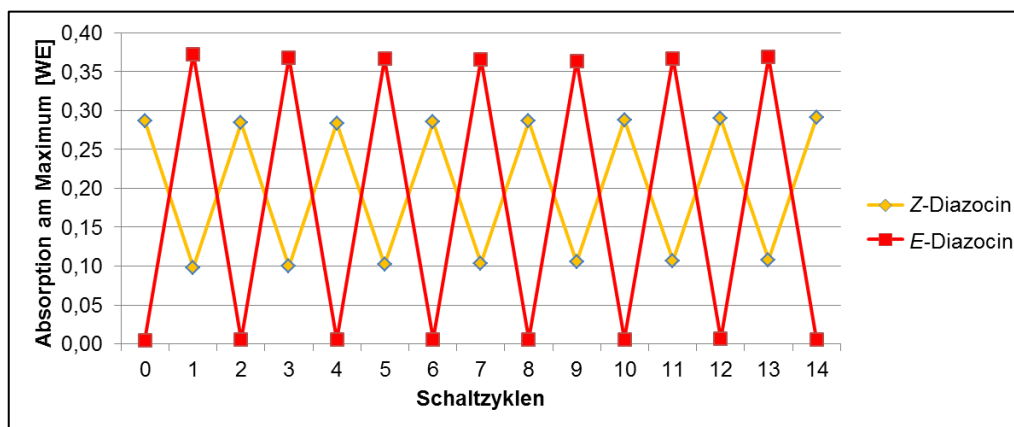


Abbildung 4.26: Schaltzyklen bei abwechselnder Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 365$ nm und $\lambda = 540$ nm in Ethylacetat. Dargestellt ist die jeweilige Absorption am Absorptionsmaximum (Z-Diazocin = 403 nm und E-Diazocin = 489 nm).

4.4.3 DC-Untersuchungen

Alle folgenden Dünnschichtchromatographien in diesem Kapitel wurden mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Dichlormethan (1:2)²⁵ durchgeführt.

Darüber hinaus können alle DC-Experimente auch mithilfe von kostengünstigen Taschenlampen der Firma Ultrafire (UV und Grün)²⁶ durchgeführt werden. Die Bestrahlungszeiten verändern sich dabei nicht!

4.4.3.1 Photochemische Isomerisierung von Z-Diazocin bei $\lambda = 365 \text{ nm}$

Die Experimente zur dünnschichtchromatographischen Trennung der Diazocin-Isomere können analog zu Azobenzol (vgl. 4.3.1.1 auf S. 54) durchgeführt werden.

Demnach wurden zwei verschiedene Varianten des Experiments überprüft:

- Bestrahlung einer Z-Diazocin-Lösung.
- Bestrahlung von festem Z-Diazocin auf der DC-Folie.

Beide Varianten ergaben das gleiche Ergebnis. Nach Bestrahlung veränderte sich die gelbe Farbe der Lösung aus a) und des Flecks aus b) rot (Vgl. Abbildung 4.27 links).



Abbildung 4.27: DC von Diazocin: Links: Z-Diazocin und Diazocin nach Bestrahlung mit $\lambda = 365 \text{ nm}$. Mitte: Ergebnis der DC unter Laborlicht. Rechts: Ergebnis der DC mit Fluoreszenzindikator F_{254} unter $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Die DC-Entwicklung zeigte eine Auftrennung bei der bestrahlten Probe in beiden Fällen. Die unbestrahlte Lösung lieferte nur einen gelben Fleck mit einem Retentionsfaktor von

²⁵ Es wurden auch viele andere Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische als Laufmittel getestet, allerdings zeigte Cyclohexan/Dichlormethan im Verhältnis 1:2 die beste Auftrennung der Isomere.

²⁶ Nähere Spezifikationen: Siehe Kapitel 8.3 auf S. 133.

$R_f = 0,39$ (vgl. Abbildung 4.27 Mitte und rechts). Der neu entstandene rote Fleck bei den bestrahlten Proben wies mit $R_f = 0,64$ einen höheren Retentionsfaktor auf. Bei der bestrahlten Probe lag ebenfalls ein gelber Fleck mit dem gleichen Retentionsfaktor wie von der unbestrahlten *Z*-Diazocin-Probe vor.

Werden die Ergebnisse hinsichtlich der Strukturen und der damit einhergehenden Eigenschaften der Diazocin-Isomere betrachtet, so kann folgendes festgehalten werden: Das *Z*-Diazocin-Molekül weist aufgrund seiner Struktur eine höhere Polarität auf, als das *E*-Isomer. Das liegt daran, dass sich wie beim Azobenzol ein Dipolmoment zwischen der Azogruppe und den Phenylringen bildet, die sich beim *Z*-Isomer auf der gleichen Seite der Doppelbindung befinden (vgl. Abbildung 3.18 auf S. 36). Bei der *E*-Konfiguration hingegen wird dieser Effekt aufgrund des räumlichen Aufbaus stark abgeschwächt. Im Vergleich zu Azobenzol durch die vorliegende Ringspannung des zentralen 8-Rings im *E*-Diazocin-Molekül ist die Abschwächung allerdings nicht so stark. Folglich zeigt das *Z*-Diazocin-Molekül eine stärkere Adsorption an der stationären Phase als das Molekül des *E*-Isomers und wandert somit weniger weit mit dem Laufmittel mit. Dies bestätigt, dass es sich bei der gelben Substanz um das *Z*-Isomer handelt. Das *E*-Isomer besitzt eine geringere Polarität, löst sich somit besser im unpolaren Laufmittel und wandert weiter mit dem Laufmittel mit (roter Fleck). In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur Diazocin als *Z*-Isomer vorliegt und dieses damit das thermodynamisch stabilere Isomer darstellt.

Erwähnenswert ist, dass *E*-Diazocin bereits bei sehr geringen Konzentrationen auf der DC-Folie sichtbar war. Bei stark verdünnten Lösungen war die gelbe Farbe des *Z*-Diazocins auf der DC-Folie häufig nicht erkennbar. Durch Bestrahlung der mit $\lambda = 365$ nm bildete sich ein sichtbarer roter Fleck an der Stelle, wo das gelbe *Z*-Diazocin war. Das schwer erkennbare *Z*-Diazocin konnte somit auf der Folie sichtbar gemacht werden. Alternativ war dies auch unter Betrachtung der Folie unter $\lambda = 254$ nm durch Anregung des Fluoreszenzindikators im Kieselgel möglich.

Mit der entwickelten DC-Folie aus obigem Versuch konnten drei weitere dünnschichtchromatographische Experimente angeschlossen werden, die im Folgenden vorgestellt werden.

4.4.3.2 Photochemische Isomerisierung von *Z*- und *E*-Diazocin bei $\lambda = 365$ nm

E-Diazocin absorbiert ebenfalls Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm. Wird also eine *E*-Diazocin-Probe mit dieser Wellenlänge bestrahlt, kommt es zur Isomerisierung. Es bildet sich wie im vorigen Experiment ein photostationärer Zustand.

Zur Überprüfung dessen wurde die entwickelte Folie aus 4.4.3.1 weiter verwendet. Nur der rote Fleck wurde mit $\lambda = 365$ nm für 1 Minute bestrahlt. Nach Entwicklung mit Cyclohexan/Dichlormethan (1:2) als Laufmittel zeigte sich beim nicht bestrahlten *Z*-Diazocin-Fleck keine weitere Auftrennung. Bei *E*-Diazocin trennte sich der Fleck hingegen in einen roten Flecken mit einem Retentionsfaktor von $R_f = 0,64$ und einen gelben Flecken mit einem Retentionsfaktor von $R_f = 0,39$, der mit dem von *Z*-Diazocin übereinstimmte. Das Ergebnis der bestrahlten Probe kongruierte mit dem der bestrahlten Probe aus dem vorigen Versuch.

In einer weiteren Variation dieses Experiments wurde auf die Abdeckung des gelben Flecks bei Bestrahlung verzichtet. In diesem Fall sah das Ergebnis der beiden Proben nach Entwicklung gleich aus. Es lagen bei beiden Proben jeweils ein gelber und ein roter Fleck mit den oben angegebenen Retentionsfaktoren vor.

4.4.3.3 Photochemische Isomerisierung von *Z*- und *E*-Diazocin bei $\lambda = 530$ nm

In diesem Experiment werden weitere Vorteile von Diazocin gegenüber Azobenzol aufgezeigt. Die Rück-Isomerisierung von Diazocin erfolgt in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts quantitativ [78].

Dazu wurde das Experiment aus Kapitel 4.4.3.2 wiederholt, der rote Fleck aber mit $\lambda = 530$ nm für eine Minute bestrahlt. Der gelbe Fleck wurde währenddessen abgedeckt.

Bereits nach der Bestrahlung war zu sehen, dass der rote Fleck auf der DC-Folie eine gelbe Farbe annahm. Das Ergebnis nach DC-Entwicklung zeigte, dass wie beim unbestrahlten *Z*-Diazocin ausschließlich ein gelber Fleck mit dem gleichen Retentionsfaktor vorlag (vgl. Abbildung 4.28 rechts). Die photochemische $E \rightarrow Z$ Isomerisierung von Diazocin erfolgte damit bei $\lambda = 530$ nm quantitativ.

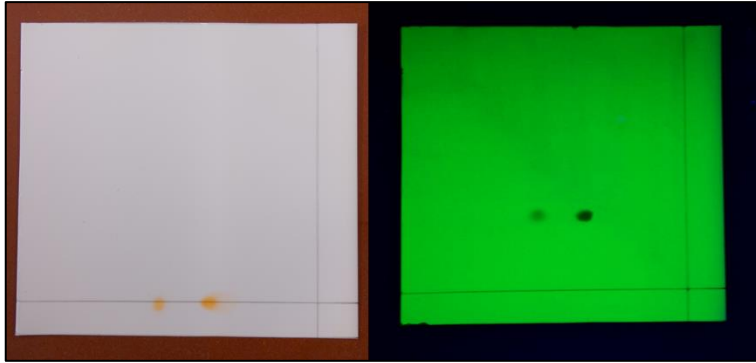


Abbildung 4.28: Links: Präparierte DC-Folie nach Versuch 1 (Kapitel 4.3.1.1). Rechts: Ergebnis der DC mit Fluoreszenzindikator F_{254} nach Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm.

Um auch zu zeigen, dass mit $\lambda = 530$ nm ausschließlich eine $E \rightarrow Z$ Isomerisierung abläuft, wurde in einer weiteren Variation des Experiments auf die Abdeckung des gelben Flecks bei Bestrahlung verzichtet. In diesem Fall sah das Ergebnis der beiden Proben nach DC-Entwicklung ebenfalls gleich aus. Es lag bei beiden Substanzen jeweils nur ein gelber Fleck mit einem Retentionsfaktor von $R_f = 0,39$ vor.

4.4.3.4 Thermische Isomerisierung von Diazocin

Z -Diazocin ist thermodynamisch stabiler als sein E -Isomer. Nach den UV/Vis-Untersuchungen ist eine thermische $E \rightarrow Z$ Isomerisierung möglich und soll mithilfe der DC untermauert werden.

Dazu wurde erneut der Versuch aus Kapitel 4.4.3.1 auf Seite 80 wiederholt. Die beiden aufgetrennten Proben werden allerdings sofort abgedeckt und die DC-Folie erwärmt. Schon nach der Entfernung der Abdeckung war zu sehen, dass der rote Fleck des E -Diazocins dann eine gelbe Farbe aufwies. Die DC-Entwicklung zeigte dementsprechend, dass nur noch gelbes Z -Diazocin vorlag. Die thermische Aktivierungsenergie für eine $Z \rightarrow E$ Isomerisierung ist so hoch, dass diese, selbst bei deutlich höherer Temperatur, nicht erreicht werden kann. Eine $E \rightarrow Z$ Isomerisierung hingegen ist möglich, wie der Versuch zeigt. Bereits bei Raumtemperatur findet diese Isomerisierung langsam statt (vgl. thermische Halbwertszeit in Kapitel 4.4.2.3 auf Seite 78).

In der folgenden Tabelle sind die Experimente noch einmal samt Ergebnissen zusammengefasst:

Tabelle 4.5: Übersicht über die Beobachtungen bei den Experimenten zu den dünnschichtchromatographischen Untersuchungen von Diazocin.

Experiment	Beobachtungen	DC-Ergebnis
Photochemische Isomerisierung von Z-Diazocin bei $\lambda = 365 \text{ nm}$	a) Die Bestrahlung bewirkt ein Rot-Färbung der Lösung b) Die Bestrahlung färbt den gelben Diazocin-Fleck auf der DC-Folie rot.	Die unbestrahlte Probe trennt sich nicht auf. Es liegt bei beiden Ansätzen ein Fleck mit $R_f = 0,39$ vor. Die bestrahlte Probe trennt sich in zwei Substanz-Flecken auf: Einen gelben Flecken mit $R_f = 0,39$ und einem roten Flecken mit $R_f = 0,64$.
Photochemische Isomerisierung von Z- und E-Diazocin bei $\lambda = 365 \text{ nm}$	a) Eine erneute Bestrahlung des roten Flecks zeigt keine weitere Änderung. b) Wird der gelbe Fleck mitbestrahlt, färbt sich dieser ebenfalls rot.	a) Die DC zeigt, dass beim bestrahlten roten Fleck neben dem roten Fleck mit $R_f = 0,64$ auch ein gelber Fleck mit $R_f = 0,39$ vorliegt. Der unbestrahlte gelbe Fleck bleibt unverändert mit $R_f = 0,39$. b) Beide bestrahlten Flecken liefern je einen gelben Flecken mit $R_f = 0,39$ und einen roten Flecken mit $R_f = 0,64$.
Photochemische Isomerisierung von Z- und E-Diazocin bei $\lambda = 530 \text{ nm}$	a) Die Bestrahlung des roten Flecks mit grünem Licht bewirkt eine Gelbfärbung. b) Die zusätzliche Bestrahlung des gelben Flecks bewirkt keine sichtbare Änderung.	a) Beide Substanzflecken zeigen keine Auftrennung, sondern lediglich einen Flecken mit $R_f = 0,39$. b) Hier liegt das gleiche Ergebnis vor, wie bei a).
Thermische Isomerisierung von Diazocin	Der gelbe Fleck zeigt keine Veränderung. Der rote Fleck färbt sich gelb.	Beide Substanzflecken zeigen keine weitere Auftrennung. Es liegen je ein gelber Fleck mit $R_f = 0,39$ vor.

4.4.4 Intelligente Folie mit Diazocin

Um die Einsatzmöglichkeit von Diazocin als molekularer Schalter in einem einfachen Experiment aufzeigen zu können, wurde eine „intelligente Folie“ (nach [18]) hergestellt. Demnach wurde *Z*-Diazocin in eine Polystyrol-Matrix eingebettet und in eine Laminierfolie eingeschweißt. Da nur geringe Mengen Diazocin zur Verfügung standen (ca. 10 mg) wurde eine kleine Folie (Din A5) hergestellt. Aus diesem Grund konnte dieses Experiment auch nur zwei Mal durchgeführt werden. Nach der Laminierung war die Folie transparent und farblos. Die Konzentration war vermutlich zu gering, da auch eine Bestrahlung der Folie mit $\lambda = 400 \text{ nm}$ und $\lambda = 365 \text{ nm}$ keine farbliche Veränderung bewirkte.

4.4.5 NMR-Studien

Mit den hergestellten Proben wurden verschiedene NMR-Spektren aufgenommen, um deren Reinheit zusätzlich zu überprüfen und weitere Erkenntnisse über die photochemischen und thermischen Isomerisierungen von *Z*- und *E*-Diazocin zu gewinnen.

4.4.5.1 *Z*-Diazocin

Aufgrund des symmetrischen Aufbaus des Moleküls sind die Signale der aromatischen H-Atome an den zwei Phenylringen gleich, sodass insgesamt 6 verschiedene Signale erhalten wurden (Abbildung 4.29).

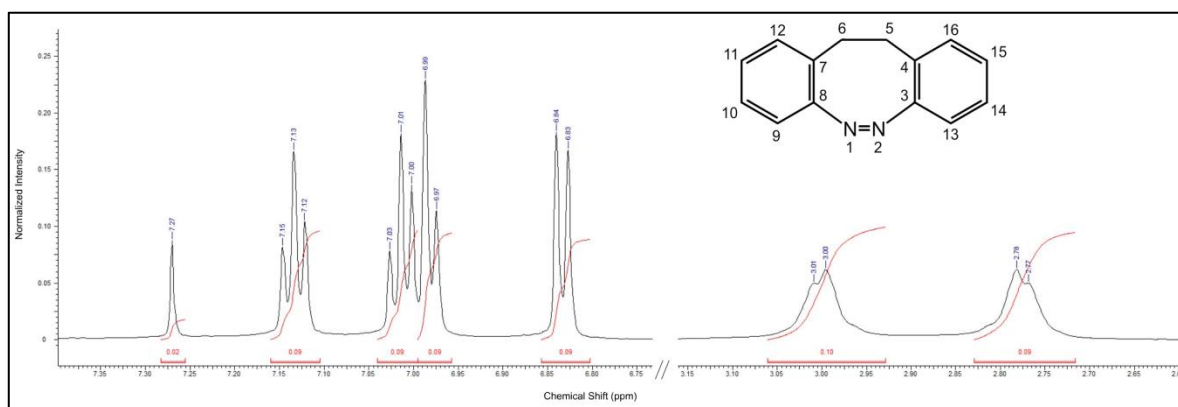


Abbildung 4.29: ¹H-NMR Spektrum von Diazocin in CDCl₃ mit TMS als Referenzsubstanz.

Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 7,27 ppm zeigt das Lösungsmittel CDCl₃ an. Bei allen anderen Signalen ist das Integral gleich groß, die Anzahl der im ¹H-NMR sichtbaren verschiedenen H-Atome ist somit gleich. Bei 7,13 ppm befindet sich ein Triplet. Aufgrund der Tieffeldverschiebung zeigt dieser die Atome H-11 und H-15 an. Das Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von 6,97 - 7,03 ppm zeigt die Atome H-10 und H-14 (Triplet bei 7,01 ppm) und die Atome H-12 und H-16 (Dublett bei 6,99 ppm) an. Das Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 6,84 ppm zeigt die beiden Atome H-9 und H-13. Die starke Abschirmung und die damit einhergehende Hochfeldverschiebung der aromatischen H-Atome (z. B. im Vergleich zu Azobenzol) wird durch gegenseitige Beeinflussung der Magnetfelder der Phenylringe im Raum (vgl. Molekülstruktur von *Z*-Diazocin in Abbildung 3.18 auf S. 36) verursacht [144]. Weiter im Hochfeld, bei einer chemischen Verschiebung von 2,72 - 2,85 ppm und 2,95 - 3,05 ppm, befinden sich Multipletts für die restlichen vier Atome H-5 und H-6 an den sp³-hybridisierten C-Atomen.

Das gemessene Spektrum stimmt mit den Spektren aus der Literatur überein [134-135, 145].

In Abbildung 4.30 ist das ^{13}C -Spektrum von *Z*-Diazocin dargestellt. Die Signale im Spektrum stimmen mit den Literaturdaten überein [135-136, 145].

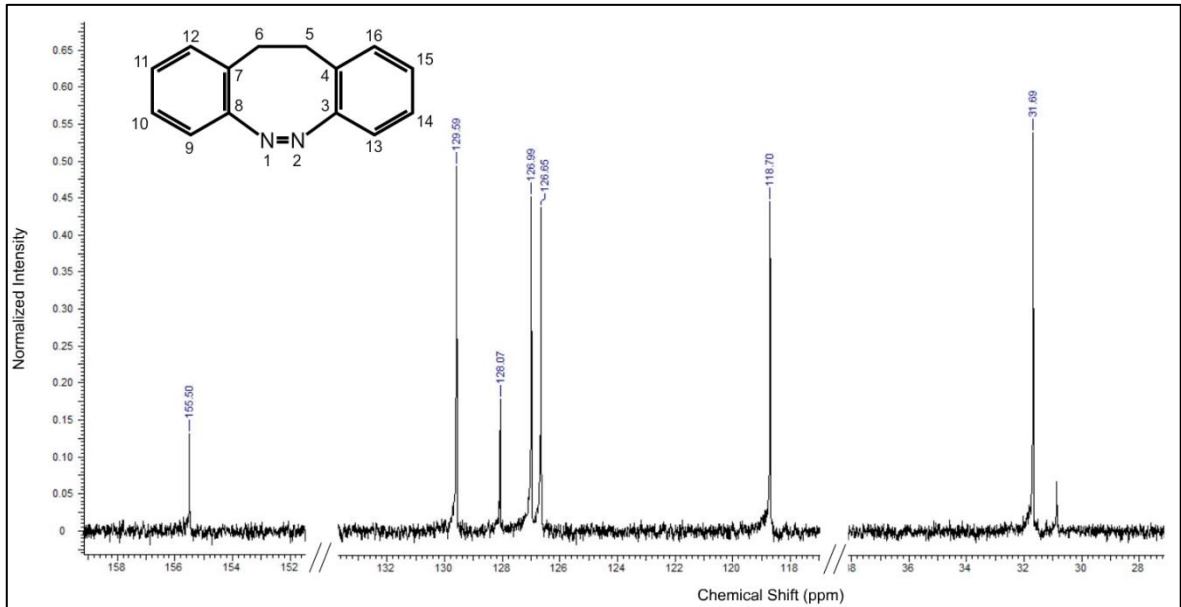


Abbildung 4.30: ^{13}C -NMR-Spektrum von *Z*-Diazocin in CDCl_3 .

Das C-3-Atom (und C-8) weist aufgrund der Abschirmung durch die benachbarte Azogruppe eine chemische Verschiebung von 155,5 ppm auf. Die Signale bei 129,59 ppm (C-12 und C-16), 128,07 ppm (C-4 und C-7), 126,99 ppm (C-11 und C-15), 126,65 ppm (C-10 und C-14) und 118,7 ppm (C-9 und C-13) zeigen die restlichen aromatischen C-Atome an. Bei 31,69 ppm befindet sich das Signal für die aliphatischen C-5- und C-6-Atome.

4.4.5.2 Diazocin nach Bestrahlung mit Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Die in diesem Absatz dargestellten NMR-Ergebnisse sind nicht literaturbekannt. Z-Diazocin in CDCl_3 wurde in einem geschlossenen NMR-Röhrchen mit einer high-power LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$) für 10 Minuten bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgte in einem abgedunkelten Raum. Bei der Überführung des NMR-Röhrchens in das NMR-Messgerät wurde die Lösung dem Umgebungslicht ausgesetzt, sodass in diesem NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 4.31) die Isomerisierungsrate mit den Literaturwerten [42, 78] nicht übereinstimmt. Dies liegt allerdings auch daran, dass mit einer anderen Wellenlänge eingestrahlt und somit ein anderer photostationärer Zustand eingestellt wurde. Ziel ist es, ein ^1H -NMR-Spektrum von reinem *E*-Diazocin zu erhalten.

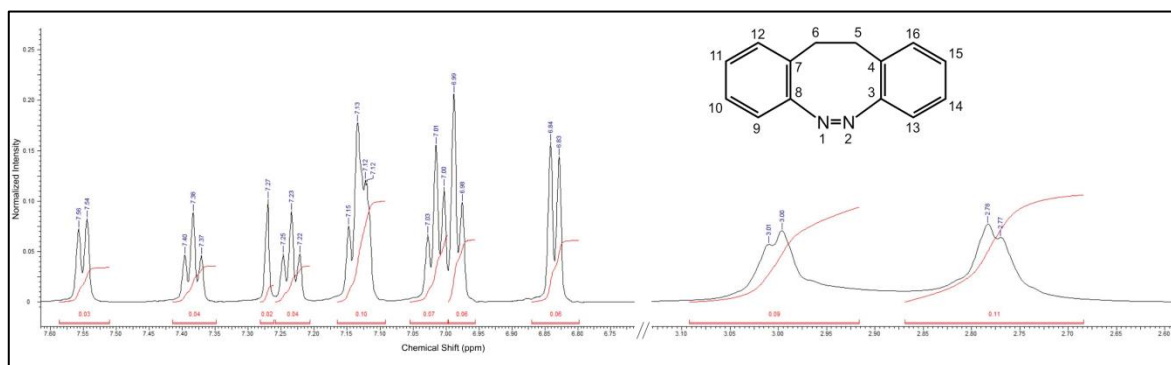


Abbildung 4.31: ^1H -NMR-Spektrum von Diazocin in CDCl_3 mit TMS als Referenzsubstanz nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$.

Im direkten Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum von *Z*-Diazocin treten neue Signale mit einer chemischen Verschiebung ins Tieffeld auf. Die Signale für die H-Atome an den sp^3 -hybridisierten C-Atomen mit einer chemischen Verschiebung von 2,72 - 2,85 ppm und 2,95 - 3,05 ppm sind etwas breiter geworden (2,7 - 2,9 ppm und 2,9 - 3,1 ppm) und das Integral hat sich im Verhältnis zu den anderen Signalen vergrößert ($\sim 0,1$ zu 0,06 und 0,04).

Im Tieffeld treten ein Dublett bei 7,56 ppm, ein Triplet bei 7,83 ppm sowie ein Triplet bei 7,23 ppm auf. Ansonsten finden sich die Signale aus dem Spektrum von *Z*-Diazocin ebenfalls fast komplett wieder: Ein Dublett bei 6,84 ppm, ein Dublett bei 6,99 ppm und ein Triplet bei 7,01 ppm, sowie das Lösungsmittel CDCl_3 bei 7,27 ppm.

Bei einer chemischen Verschiebung von 7,13 ppm befindet sich ein Multiplett. Dieses setzt sich aus dem fehlenden Triplet des *Z*-Diazocin-Spektrums (vgl. Abbildung 4.29) und einem neuen Signal zusammen. Da sich die Anzahl der H-Atome im Diazocin-Molekül durch die Isomerisierung nicht ändert, sondern lediglich der räumliche Aufbau, muss das

neue Signal ein weiteres Dublett sein. Damit wären die vier Signale von den verschiedenen aromatischen H-Atomen vollständig.

In Abbildung 4.32 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aromatischen Bereichs²⁷ von *Z*-Diazocin und der bestrahlten Variante als Differenz-Spektrum abgebildet.

Dazu wurden die Spektren zunächst übereinander gelegt und die normalisierte Intensität des Signals bei einer chemischen Verschiebung von 6,84 ppm bei beiden Spektren nahezu²⁸ gleich eingestellt.

Da sich die Spektren bedingt durch äußere Einflüsse beim Messen minimal in der chemischen Verschiebung unterscheiden, wurde kein perfektes NMR-Spektrum erhalten.

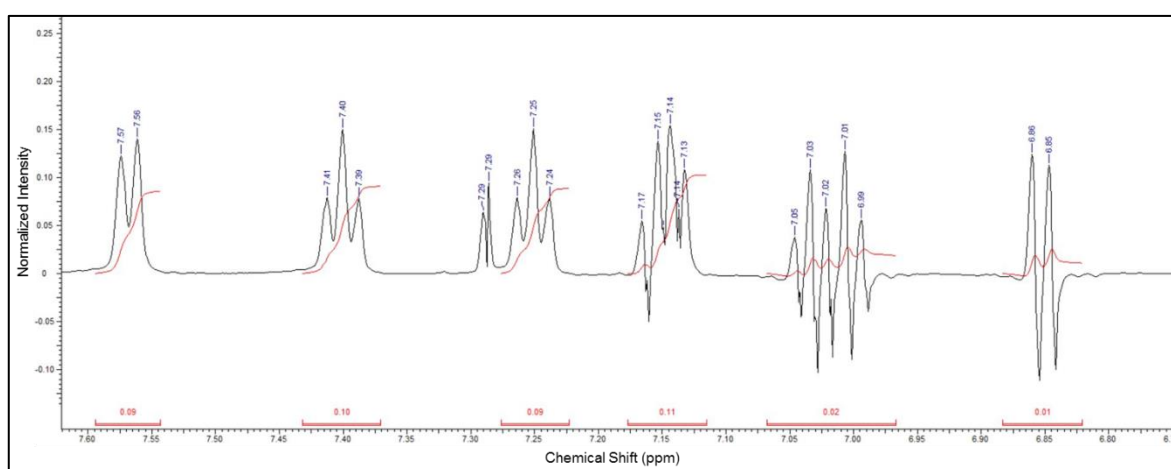


Abbildung 4.32: Differenz-Spektrum der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *Z*-Diazocin und bestrahltem *Z*-Diazocin.

Die oben beschriebenen Signale sind gut zu erkennen. Lediglich das Signal bei 7,15 ppm zeigt kein eindeutiges Ergebnis. Das erwartete Dublett ist nicht sichtbar, da die Überschneidung der Signale an dieser Stelle zu stark ist. Die Differenz der Signale bei 6,85 ppm und 7,02 ppm ist nahezu null, sodass diese ausschließlich beim *Z*-Diazocin auftreten.

Zur Verdeutlichung wurde später *E*-Diazocin aus einer *n*-Pentan-Lösung umkristallisiert und direkt gemessen. Leider wurde auch dabei kein reines Spektrum von *E*-Diazocin erhalten, aber die Signale von *Z*-Diazocin sind im Verhältnis signifikant schwächer. Dadurch ist bei einer chemischen Verschiebung von 7,15 das fehlende Dublett des *E*-Diazocins deutlich besser aufgelöst (vgl. Abbildung 4.33). Grund für das unsaubere

²⁷ Die Signale der H-Atome an den sp^3 -hybridisierten C-Atomen überschneiden sich und lassen sich nicht trennen.

²⁸ Eine Feineinstellung der Intensität war in dem verwendeten Anzeige-Programm zur Auswertung von NMR-Spektren nicht möglich.

Spektrum sind die Messumstände am NMR-Gerät, bei dem Lichtausschluss nicht vollständig möglich ist.

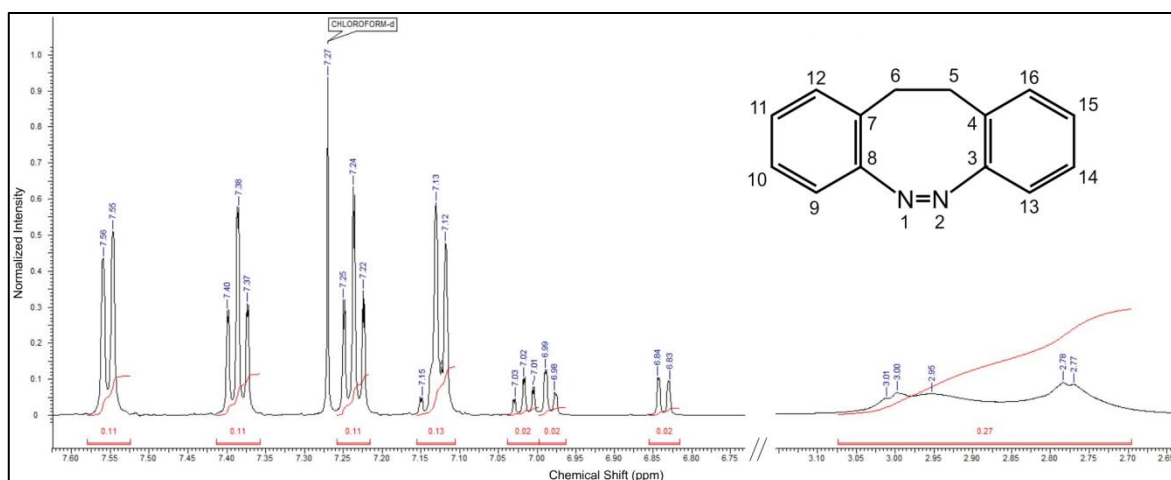


Abbildung 4.33: ^1H -NMR-Spektrum von *E*-Diazocin-Kristallen in CDCl_3 .

In der folgenden Tabelle sind die Signale der einzelnen H-Atome vergleichend aufgeführt:

Tabelle 4.6: Chemische Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum von *E*- und *Z*-Diazocin in CDCl_3 im Vergleich zu Literaturangaben (für *Z*-Diazocin).

	δ (H-5, H-6) [ppm]	δ (H-9) [ppm]	δ (H-12) [ppm]	δ (H-10) [ppm]	δ (H-11) [ppm]
Literatur für Z-Diazocin [145]	2,75 – 2,83	6,85	7,0	7,03	7,15
Z-Diazocin	2,97 – 3,05				
E-Diazocin	2,73 – 2,8	6,84	6,99	7,01	7,13
	2,97 – 3,04				
	2,7 – 2,85	7,55	7,13	7,38	7,24
	2,9 – 3,05				

Die Tieffeldverschiebung der aromatischen ^1H -Signale bei *E*-Diazocin im Vergleich zu *Z*-Diazocin wird dadurch erklärt, dass die gegenseitige Beeinflussung der Magnetfelder der Phenylringe aufgehoben wird. Die Phenylringe sind im Raum nicht mehr aufeinander ausgerichtet, sondern befinden sich im größtmöglichen Abstand zueinander. Dadurch kommt es zu einer leichten Entschirmung der aromatischen H-Atome mit einer einhergehenden Tieffeldverschiebung. Tendenziell nähert sich dadurch die Lage dieser Signale denen von Azobenzol an [146].

4.4.5.3 Geschaltetes Diazocin nach Bestrahlung mit Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$)

Die in 5.4.3.1.2 rot gefärbte Probe wurde direkt nach der Messung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 530 \text{ nm}$ für zehn Minuten in einem abgedunkelten Raum bestrahlt. Dadurch sollte *Z*-Diazocin, wie in der Literatur beschrieben [78], quantitativ zurückgewonnen werden. Abbildung 4.34 zeigt das gemessene Spektrum, welches mit dem Ausgangsspektrum identisch ist (vgl. Abbildung 4.29):

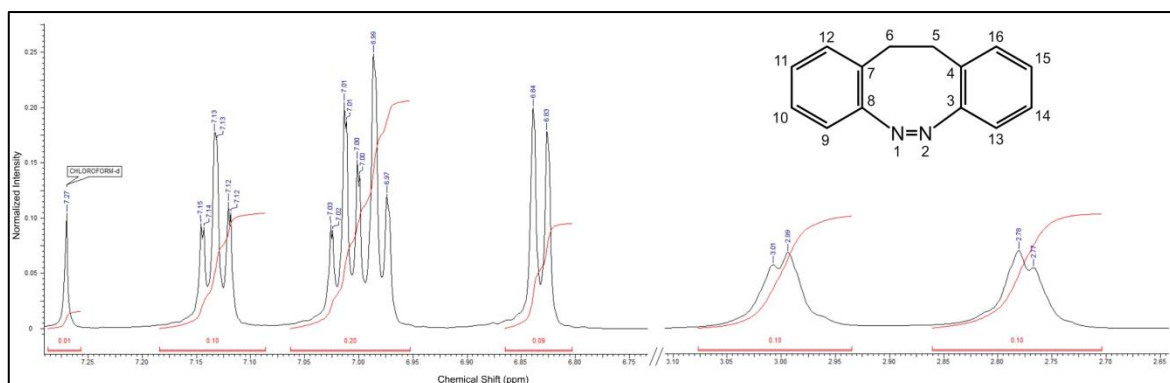


Abbildung 4.34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diazocin nach Bestrahlung des *E/Z* Isomerengemisches mit $\lambda = 530 \text{ nm}$ für 10 Minuten.

Da keine neuen Signale im Spektrum auftauchen (auch nach vielen Schaltzyklen), wird der Befund aus Kapitel 4.4.5.4 erhärtet, wonach Diazocin eine sehr hohe Photostabilität aufweist.

4.4.5.4 Temperatur-Einfluss auf *Z*- und *E*-Diazocin im PSS 365

In der Literatur wird beschrieben, dass *E*-Diazocin nach DFT-Kalkulationen zwei Konformationen (twist und chair) besitzt [42]. Ein experimenteller Beweis ist bislang nicht erbracht. Mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie wurde versucht, die beiden *E*-Konformationen zu identifizieren. Konformere gehen bei Raumtemperatur häufig sehr schnell ineinander über, sodass die Signale der unterschiedlichen Konformere im NMR-Spektrum übereinander liegen.

Analog zu *n*-Alkanen [44] sollte folglich eine Senkung der Temperatur dazu führen, dass die unterschiedlichen Konformere nachweisbar sind.

Dazu wurde zunächst eine *Z*-Diazocin-Lösung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ ²⁹ für zehn Minuten bestrahlt und anschließend direkt bei vorgekühltem Gerät in Zehnerschritten von -30 °C bis $+30 \text{ °C}$ ³⁰ gemessen. Die Messung hat insgesamt ca. 1 h gedauert, da nach jedem gemessenen Spektrum die Temperatur neu eingestellt werden musste und der Shim-Vorgang Zeit in Anspruch genommen hat. Aufgrund der niedrigen Temperatur müsste die Stabilität von Diazocin aber ausreichend hoch gewesen sein, sodass in der Zeit kaum Rückisomerisierungsprozesse abgelaufen sind. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass sich die Signalintensitäten (und Integral-Verhältnisse) kaum verändert haben. Die Spektren sind zusammengefasst in Abbildung 4.35 dargestellt.

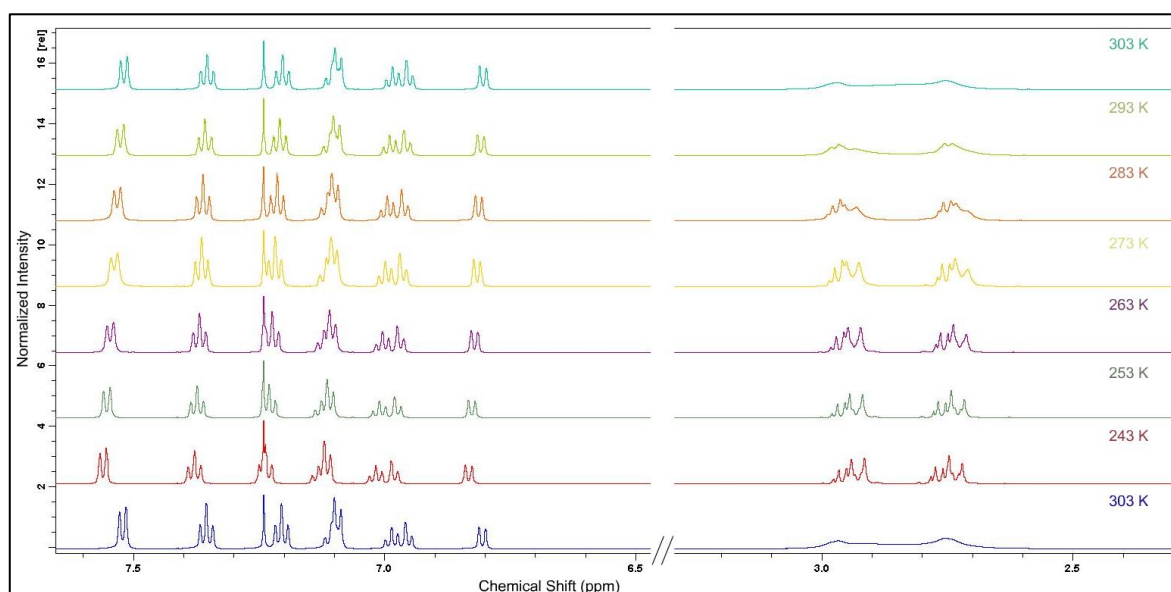


Abbildung 4.35: ^1H -NMR-Spektren von Diazocin in CDCl_3 nach Bestrahlung von *Z*-Diazocin mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Signale werden mit abnehmender Temperatur schärfer, vor allem im Bereich der nichtaromatischen Atome um $2,7 - 3,0 \text{ ppm}$. Allerdings gibt es keinen Anhaltspunkt dafür, dass zwei *E*-Konformere gleichzeitig vorliegen. Es tauchen allerdings keine neuen Signale auf, die einen Hinweis darauf geben, dass mehr als zwei Verbindungen, in diesem Fall *Z*-Diazocin und ein *E*-Diazocin-Konformer, vorliegen. Abweichungen der chemischen Verschiebungen der Signale, vor allem im aromatischen Bereich, werden auf die Temperaturunterschiede zurückgeführt.

Auch eine Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums von *Z*- und *E*-Diazocin im PSS bei höheren Temperaturen (hier 329 K bzw. 56 °C) geben keinen Anhaltspunkt darüber, ob

²⁹ Per definitionem kann natürlich nicht mehr vom PSS gesprochen werden, allerdings ist das Verhältnis aufgrund der schnellen Messung nach der Bestrahlung, sowie der tiefen Temperatur, in der Nähe des PSS.

³⁰ Höhere Temperaturen würden kein brauchbares Ergebnis liefern, da die Rückisomerisierung zu *Z*-Diazocin zu schnell abläuft.

zwei *E*-Diazocin-Konformere existieren. Problematisch ist bei diesen Aufnahmen, dass die Rückisomerisierung zu *Z*-Diazocin bei höheren Temperaturen signifikant schneller abläuft und sehr schnell die Siedetemperatur von CDCl_3 erreicht wird. Aus diesem Grund darf die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden und die Messung muss unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgen. Im nicht-aromatischen Bereich verschmelzen die Signale der H-Atome komplett zu einem breiten Signal:

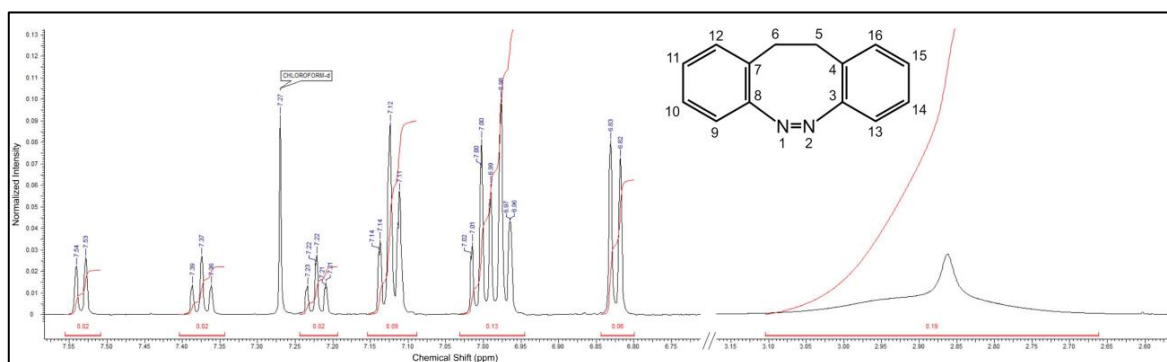


Abbildung 4.36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ bestrahlten Lösung aus *Z*-Diazocin in CDCl_3 bei 329 K bzw. 56 °C.

Im aromatischen Bereich ist kaum eine Änderung sichtbar, abgesehen davon, dass im Verhältnis deutlich weniger *E*-Diazocin vorliegt, was der schnellen Rückisomerisierung aufgrund der höheren Temperatur geschuldet ist. In diesem Fall kann zum Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums selbstverständlich nicht vom PSS gesprochen werden.

Die relativen Energien der zwei möglichen *E*-Diazocin-Konformere wurden in der Literatur auf Basis von Berechnungen angegeben [42]. Die Sessel-*E*-Konformation ist danach instabiler und liegt in Anbetracht der NMR-Ergebnisse nicht vor.

4.4.6 Röntgenstrukturanalyse

4.4.6.1 Röntgendiffraktometrie

Zur weiteren Charakterisierung wurden Röntgenkristallstrukturen des selbst synthetisierten Diazocins durchgeführt. Die Kristallstruktur des *Z*-Diazocins stimmt mit den berechneten und gemessenen Werten aus der Literatur überein [78, 137, 147].

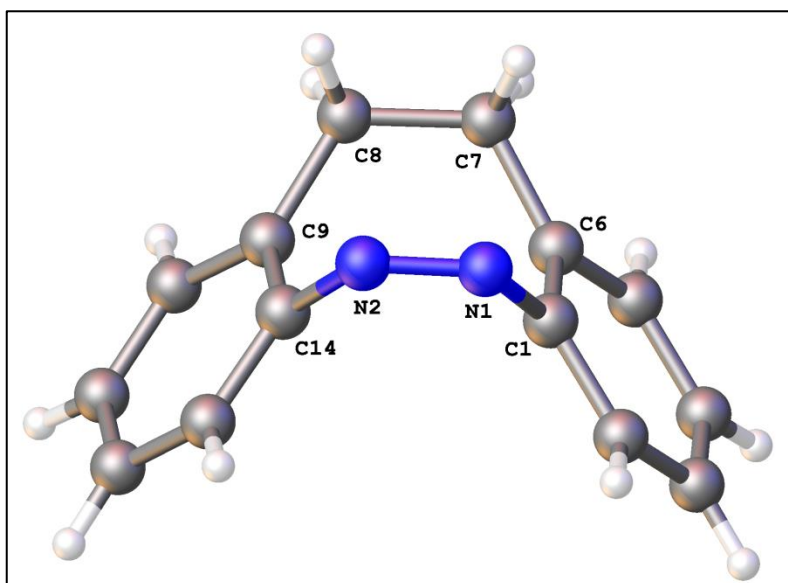


Abbildung 4.37: Molekülstruktur von *Z*-Diazocin aus Einkristall-Diffraktometrie³¹.

Röntgendiffraktometrisch wurde bislang laut Literatur lediglich die Struktur des *Z*-Diazocins bestimmt. Über die Geometrie des *E*-Diazocin-Moleküls liegen ausschließlich Berechnungen vor [78, 147]. Aus diesem Grund wurde versucht, die geometrische Struktur des *E*-Diazocin-Moleküls diffraktometrisch zu bestimmen.

Gelbes *Z*-Diazocin ließ sich auch im festen Zustand durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge rot färben. Demnach muss auch im festen Zustand eine Konfigurationsänderung stattfinden. Die Isomerisierung bewirkt eine räumliche Umstrukturierung des Moleküls, was eine Änderung der Kristallstruktur nach sich ziehen

³¹ Die Messung und Auswertung wurde von Prof. Dr. F. Mohr durchgeführt. Die detaillierten Messdaten befinden sich im Anhang (Seite 148).

sollte. Betrachtungen unter dem Mikroskop³² geben keinen Anhaltspunkt darüber, ob sich der Kristall durch die Isomerisierung verändert.

Ein grundsätzliches Problem stellt die relativ kurze Lebensdauer des *E*-Diazocins dar, zumal die Messzeit im Röntgendiffraktometer mehrere Stunden dauern kann. Durch Kühlung des Kristalls auf 150 K während der Messung kann dieses Problem umgangen werden. Bei 20 °C besitzt *E*-Diazocin nach eigener Messung eine Halbwertszeit von ca. 5,75 h (vgl. Kapitel 4.4.2.3 auf S. 78), die mit sinkender Temperatur deutlich zunimmt.

Eine Röntgenstrukturaufnahme eines bestrahlten *Z*-Diazocin-Kristalls ergab keine strukturellen Änderungen, auch wenn die Farbe des Kristalls sehr deutlich umgeschlagen ist. Möglicherweise fand lediglich an der Oberfläche des Kristalls eine *Z*→*E* Isomerisierung statt. In der Mitte des Kristalls hingegen lag mit einem deutlich größeren Anteil immer noch die *Z*-Konfiguration vor, sodass diese Molekülstruktur gemessen wird.

Daher wurden *E*-Diazocin-Kristalle aus *n*-Pentan bei -18 °C gezüchtet und direkt im Röntgendiffraktometer gemessen.

Die noch nicht veröffentlichte Kristallstruktur des reinen *E*-Diazocin-Kristalls ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Detaillierte Daten zu Bindungswinkeln und –längen sowie die partiellen Atomkoordinaten befinden sich im Anhang.

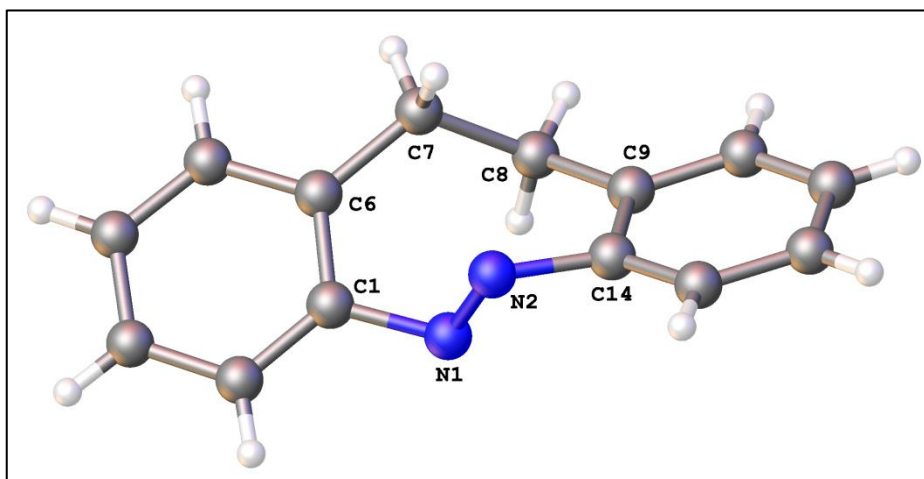


Abbildung 4.38: Molekülstruktur von *E*-Diazocin aus Einkristall-Diffraktometrie³³.

³² Dies stellt sich als besonders schwierig heraus, da sich der rote Kristall durch das starke Licht des Mikroskops so schnell in die gelbe Form umwandelt, dass kaum Beobachtungen angestellt werden können.

³³ Die Messung und Auswertung wurde von Prof. Dr. F. Mohr durchgeführt.

Die gemessenen Daten stimmen mit den berechneten Daten aus der Literatur zu dieser Substanz überein³⁴ [78, 147]. Leichte Abweichungen zu den berechneten Daten sind darauf zurückzuführen, dass die Berechnungen in der Gasphase und die Messungen im Feststoff durchgeführt wurden. In Abbildung 4.39 sind die Molekülstrukturen von *E*- und *Z*-Diazocin aus Messungen und Berechnungen übereinandergelegt. Besonders beim *Z*-Diazocin-Molekül unterscheiden sich die räumlichen Strukturen entlang der C-C-Einfachbindung am zentralen 8-Ring. Im Kristallgitter wird das Molekül aufgrund des geringeren Platzes und der starren Anordnung etwas zusammengedrückt.

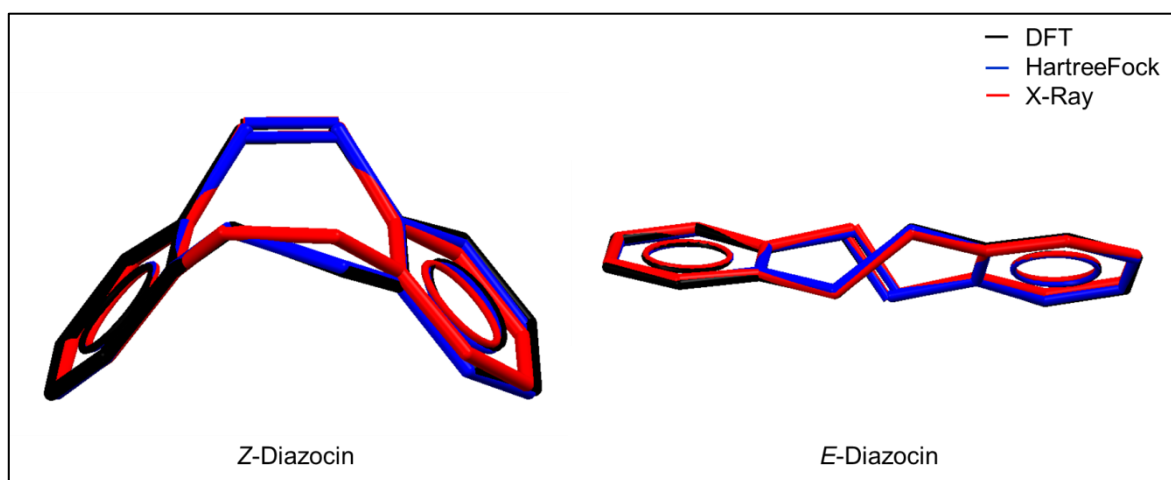


Abbildung 4.39: Molekülstrukturen von *E*- und *Z*-Diazocin aus DFT-Berechnungen, HartreeFock-Berechnungen und aus der Röntgenstrukturanalyse³⁵.

E-Diazocin liegt folglich im festen Zustand in der literaturbeschriebenen energetisch günstigeren *E*-twist-Form [42] vor.

4.4.6.2 Pulverdiffraktometrie³⁶

Durch die Röntgendiffraktometrie konnte die Struktur von *E*-Diazocin aufgeklärt werden. Allerdings konnte nicht bestätigt werden, dass die Bestrahlung von *Z*-Diazocin-Kristallen mit $\lambda = 365$ nm, die eine Rotfärbung verursacht, auch zu einer Konfigurationsänderung im gesamten Kristall führt. Vielmehr blieb die Struktur von *Z*-Diazocin laut

³⁴Vgl. dazu auch die Struktur im Vergleich zu Abbildung 3.18.

³⁵ Berechnungen und Darstellung durch N. Nöthling vom MPI für Kohlenforschung Mühlheim a. d. R., DFT-Kalkulationen mit B3LYP/6-311++G(d,p), HartreeFock (Die Rohdaten befinden sich auf der beiliegenden CD).

³⁶ Alle Messungen und Bearbeitung der Pulverdiffraktogramme wurden am MPI für Kohlenforschung Mühlheim a. d. R. von Nils Nöthling aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Lehmann durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie erhalten. Möglicherweise fungiert die oberste Schicht des Kristalls als eine Art Filter oder „Sonnenschutzmittel“, die nach der Isomerisierung sämtliche weitere Strahlung an der Oberfläche des Kristalls absorbiert. In diesem Fall könnte der größte Teil des Kristalls im Innern nicht mehr isomerisieren.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden Pulverdiffraktogramme von Diazocin aufgenommen. Dazu sollte die Korngröße des Pulvers ausreichend klein sein, damit das beschriebene Problem umgangen wird.

Die räumlichen Strukturen von *Z*- und *E*-Diazocin wurden zunächst aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie theoretisch berechnet. Die Ergebnisse aus den anschließenden Messungen stimmen mit den theoretischen Berechnungen überein (vgl. Abbildung 4.40 und Abbildung 4.41). Die Reflexe von *Z*-Diazocin sind bei berechnetem und gemessenem Diffraktogramm gleich.

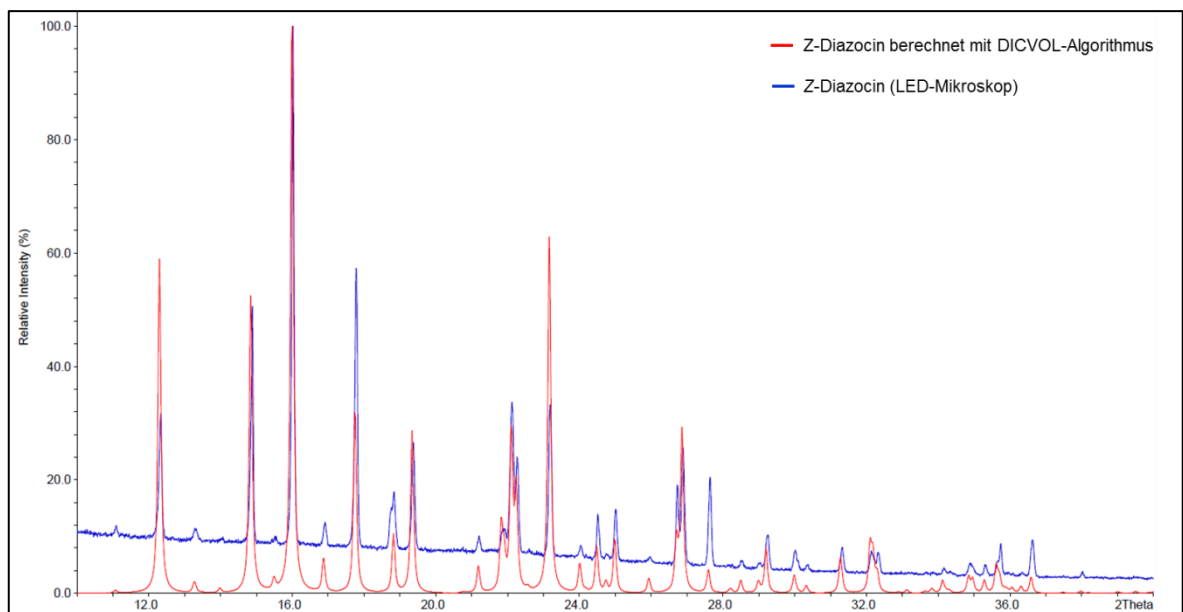


Abbildung 4.40: Pulverdiffraktogramm von berechneten und gemessenen *Z*-Diazocin.

Bei den Messungen von auskristallisiertem *E*-Diazocin konnte festgestellt werden, dass alle berechneten Reflexe von *E*-Diazocin vorhanden waren, allerdings auch wenige Reflexe von *Z*-Diazocin, die mit der Dauer der Messung zugenommen haben (vgl. z. B. bei 22,2 Grad 2Theta in Abbildung 4.41). Bei der Messung wurde darauf geachtet, dass die *E*-Diazocin-Kristalle keinem Licht ausgesetzt werden. Die Reflexe von *Z*-Diazocin in diesem Spektrum werden auf ungewollten Lichteinfluss beim Überführen in das Messgerät zurückgeführt, oder aber *E*-Diazocin kristallisiert nicht als Reinstoff aus, sondern bildet einen Mischkristall mit geringen Anteilen an *Z*-Diazocin.

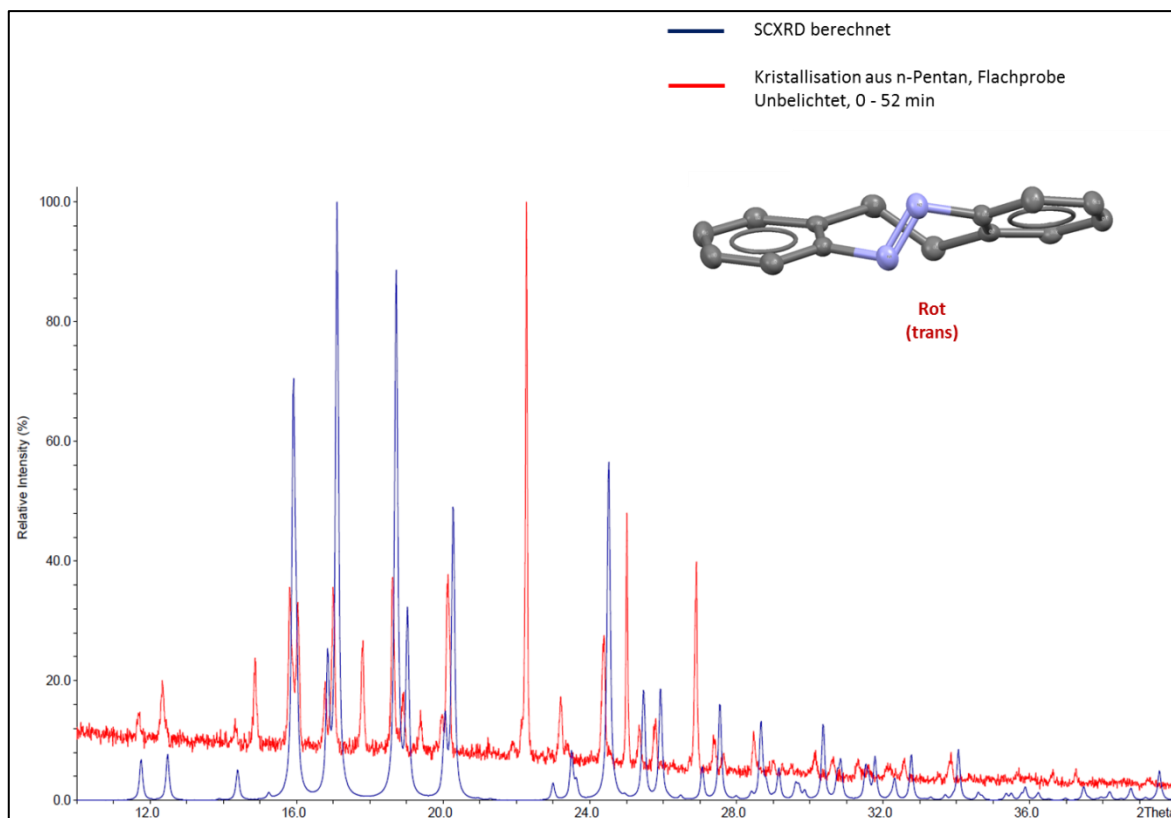


Abbildung 4.41: Pulverdiffraktogramm von *E*-Diazocin.: Blau: SCXRD-Berechnung, Rot: unbelichtetes auskristallisiertes *E*-Diazocin.

Wird rotes *E*-Diazocin-Pulver (auskristallisiertes *E*-Diazocin) für 5 Sekunden mit einer Hochleistungs-kalt-weiß LED³⁷ bestrahlt, verfärbt sich dieses komplett gelb. Eine anschließende Messung zeigt ausschließlich Reflexe von *Z*-Diazocin.

Andererseits verändert sich durch Bestrahlung von festem gelbem *Z*-Diazocin mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ zwar die Farbe zu Rot, allerdings zeigt das Pulverdiffraktogramm ausschließlich die Reflexe von *Z*-Diazocin. Die oben aufgestellte Hypothese ist damit nicht bestätigt, aber es deutet darauf hin, dass die Strahlung komplett an der obersten Schicht (wenige Nanometer) absorbiert wird und der restliche Teil der wenige Mikrometer großen Pulverkristalle nicht mehr isomerisiert. Ein anderer Grund könnte allerdings auch auf die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der Moleküle zurückzuführen sein. Das *E*-Diazocin-Molekül nimmt mehr Platz ein, als das *Z*-Diazocin-Molekül. Folglich wäre es möglich, dass die *E*→*Z* Isomerisierung im kristallinen Zustand der Substanz abläuft, weil die *Z*-Diazocin-Moleküle weniger Platz benötigen als die *E*-Diazocin-Moleküle. Für eine *Z*→*E* Isomerisierung hingegen ist innerhalb des Kristalls nicht genügend Platz, sodass dort keine Konfigurationsänderung ablaufen kann. An der Oberfläche hingegen ist

³⁷ Spezifikationen: ALU-STAR LZ ML, 10 W; 3,1 V; 1500 mA; 260 lm, 5000 K.

genügend Platz für die Isomerisierung vorhanden, sodass sich der Kristall dort rot verfärbt. Weitere Informationen dazu liefern die Elementarzellen von *Z*- und *E*-Diazocin, die in Abbildung 4.42 dargestellt sind.

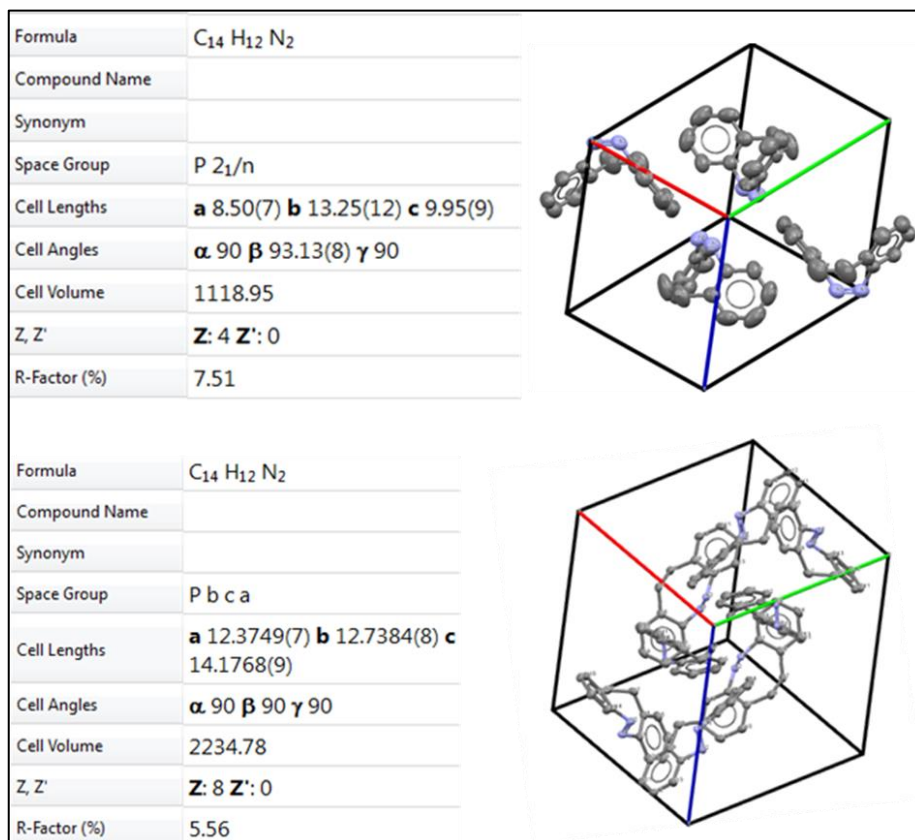


Abbildung 4.42: Elementarzellen von *Z*-Diazocin (oben) und *E*-Diazocin (unten) inklusive der Zellgeometrien (berechnet mit Mercury).

Die Ergebnisse werden derzeit für eine Veröffentlichung vorbereitet.

4.4.7 DFT-Kalkulationen zu *E*- und *Z*-Diazocin

Weiterhin wurden mittels DFT-Kalkulation die relativen Energien der Isomere nach geometrischer Optimierung zueinander berechnet. Für *Z*-Diazocin konnte eine Energie von 408083,5858812 kcal * mol⁻¹ und für *E*-Diazocin 408076,40731566 kcal * mol⁻¹ berechnet werden. Dies ergibt eine Differenz von 7,17856554 kcal * mol⁻¹ (ca. 0,3113 eV) entspricht. Die berechnete Energie von 7,178 kcal * mol⁻¹ ³⁸ weicht etwas von den

³⁸ DFT-Kalkulationen mit B3LYP/6-311++G(d,p) durch N. Nöthling vom MPI für Kohlenforschung Mülheim a. d. R. Die Rohdaten befinden sich auf der beiliegenden CD.

Literaturangaben mit $7,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ \AA}^3$ ³⁹ [42], allerdings wurde auch eine genauere DFT-Methode zur Berechnung verwendet. Weiterhin wurden auch die Dipolmomente der Isomere berechnet, die ebenfalls von den Literaturangaben abweichen:

Z-Diazocin: 3,1487 D (Lit. 2,93 D [42])

E-Diazocin: 1,2303 D (Lit. 1,08 D [42]).

³⁹ DFT-Kalkulationen wurden in der Literaturquelle mit B3LYP/6-31G realisiert. Die Rohdaten befinden sich auf der beiliegenden CD.

5 Didaktische Verwertung der Ergebnisse – Experimente, Konzepte und multimediale Materialien

In diesem Kapitel wird die didaktische Verwertung der in dieser Arbeit entwickelten Experimente und Materialien erläutert. Dabei wird das didaktische Potential der Inhalte für verschiedene Konzepte des Chemieunterrichts bewertet. In diesem Zusammenhang wurden die länderspezifischen Vorgaben in den Lehrplänen (hier NRW [148]) und die Sicherheitsbestimmungen, in Form der Gefahrstoffverordnung [149], berücksichtigt.

Nach einem kurzen Überblick über das didaktische Potential von *E/Z* Isomerisierungen in der schulischen und universitären Lehre (Kapitel 5.1), wird das Thema verschiedenen Basiskonzepten zugeordnet. Anschließend wird die bisherige Beachtung des Themas in fachdidaktischen Zeitschriften sowie Schulbüchern erläutert (Kapitel 5.2). Nachfolgend werden entwickelte Materialien zum Thema vorgestellt und deren didaktisches Potential dargelegt. Dies sind ein Video zur Isomerisierung von Azobenzol (Kapitel 5.3), das im Unterricht eingesetzt werden kann, sowie Schul-Experimente zum Azobenzol-Ersatz Diazocin (Kapitel 5.4). Darüber hinaus wurde zur Unterstützung des Einsatzes des Themas *E/Z* Isomerie in der Lehre eine umfangreiche Flash-Animation (Kapitel 5.5) erstellt, die bereits im Rahmen eines Projektkurses an einer Schule getestet wurde (Kapitel 5.6).

5.1 Didaktisches Potential von *E/Z* Isomerisierungen für die Lehre

Besonders bei molekularen Schaltern spielen *E/Z* Isomerisierungen eine wichtige Rolle. Nanomaschinen mit lichtgetriebenen molekularen Schaltern auf Basis von *E/Z* Isomerisierungen finden Anwendung in innovativen Themengebieten aus Medizin und Synthesechemie [128]. Auch der Sehprozess, ein bedeutender Prozess in lebenden Organismen, wird durch einen molekularen Schalter auf Basis einer *Z*→*E* Isomerisierung initiiert. Der einzigartige Vorteil von *E/Z* Isomerenpaaren liegt darin, dass sie sich mit Licht verschiedener Wellenlänge hin- und herschalten lassen, ohne dass zusätzliche Chemikalien benötigt werden [128].

Um das didaktische Potential von *E/Z* Isomerisierungen für Universität und Schule beurteilen zu können, müssen auch die Vorgaben der Curricula hinzugezogen werden. In dieser Arbeit wird im schulischen Kontext primär der Kernlehrplan des Bundeslandes NRW hinzugezogen [148]. Alle zentralen Inhalte des Kernlehrplans NRW finden sich auch in den Lehrplänen der anderen Bundesländer analog wieder⁴⁰.

E/Z Isomerenpaare ermöglichen es, innovative Inhalte (z.B. molekulare Schalter) mit den Inhaltsfeldern und Basiskonzepten aus den Lehrplänen zu verknüpfen. Drei der „big five“ [151] Basiskonzepte aus den Lehrplänen, Struktur-Eigenschaft, chemisches Gleichgewicht und Energie, werden in besonderem Maße durch *E/Z* Isomerisierungen abgedeckt (vgl. Tabelle 5.1). Basiskonzepte sind im Kernlehrplan NRW wie folgt definiert: „Sie beinhalten zentrale, aufeinander bezogene Begriffe, Modellvorstellungen und Prozesse sowie damit verknüpfte Handlungsmöglichkeiten. Als Konzepte mit übergeordneter Bedeutung und Reichweite eignen sie sich besonders gut zur Vernetzung des Wissens in unterschiedlichen Inhaltsfeldern der Chemie. Sie ermöglichen außerdem, Sachverhalte situationsübergreifend aus bestimmten Perspektiven anzugehen. Somit bilden sie übergeordnete Strukturen im Entstehungsprozess eines vielseitig verknüpften Wissensnetzes.“ [148]

Tabelle 5.1: Einordnung *E/Z* Isomerie in die Inhaltsfelder und Basiskonzepte des KLP NRW [148].

Inhaltsfeld	Basiskonzept	Thema
1. Kohlenstoffverbindungen und Gleichgewichtsreaktionen	Struktur - Eigenschaft	- Stoffklassen und ihre funktionelle Gruppen: Alkene - Homologe Reihe und Isomerie
	Chemisches Gleichgewicht	Beeinflussung von Gleichgewichtsreaktionen
	Energie	Aktivierungsenergie und Reaktionsdiagramm
4. Organische Produkte – Werkstoffe und Farbstoffe	Struktur - Eigenschaft	Molekülstruktur und Farbigkeit
	Chemisches Gleichgewicht	Reaktionssteuerung
	Energie	- Spektrum und Lichtabsorption - Energiestufenmodell zur Lichtabsorption

⁴⁰ KMK-Papier [150].

Curriculare Innovation bedeutet die „Anpassung der Lehrgänge an den Entwicklungsstand wissenschaftlicher Erkenntnisse und gesellschaftlicher Lebensformen in unserer technischen Zivilisation“ [152]. Curriculare Innovationsforschung steht also für die Integration „aktueller und zukunftssträchtiger Inhalte aus Wissenschaft, Technik, Umwelt und Leben“ [153] in den Schulunterricht⁴¹. Dazu müssen die Inhalte aktueller Forschung zunächst gesichtet, auf ihr didaktisches Potential hin bewertet und fachwissenschaftlich gegebenenfalls durch didaktische Reduktion dem Wissensstand der Lernenden angepasst werden. Dabei werden geeignete Experimente entwickelt, um einen phänomenologischen Zugang zum Thema zu ermöglichen. In Übereinstimmung mit den Lehrplänen werden diese in ein didaktisches Konzept eingebunden, das durch Print- und elektronische Medien sowie Modelle unterstützt wird. Abschließend verlangt *curriculare Innovation*, dass die gesamten Materialien und Konzepte durch Lehrkräfte ständig getestet, evaluiert und optimiert werden, um dem Begriff *Innovation* gerecht zu werden und zu bleiben. [153]

Das Curriculum der Sekundarstufe I sieht keinen Themenbereich vor, in den sich *E/Z* Isomerisierungen sinnvoll einbinden lassen, sodass hier ausschließlich die Sekundarstufe II betrachtet wird. Eine Ausnahme ist eine rein phänomenologische Betrachtung von lichtangetriebenen Reaktionen, sofern sich die Isomere farblich unterscheiden.

In folgender Abbildung sind *E/Z* Isomerisierungen mit verschiedenen Fachinhalten verknüpft, durch die sie in den Chemieunterricht der Sekundarstufe II in der Schule, aber auch in die Lehre an der Universität, etabliert werden können.

⁴¹ Dies gilt auch für die Lehre an der Universität.

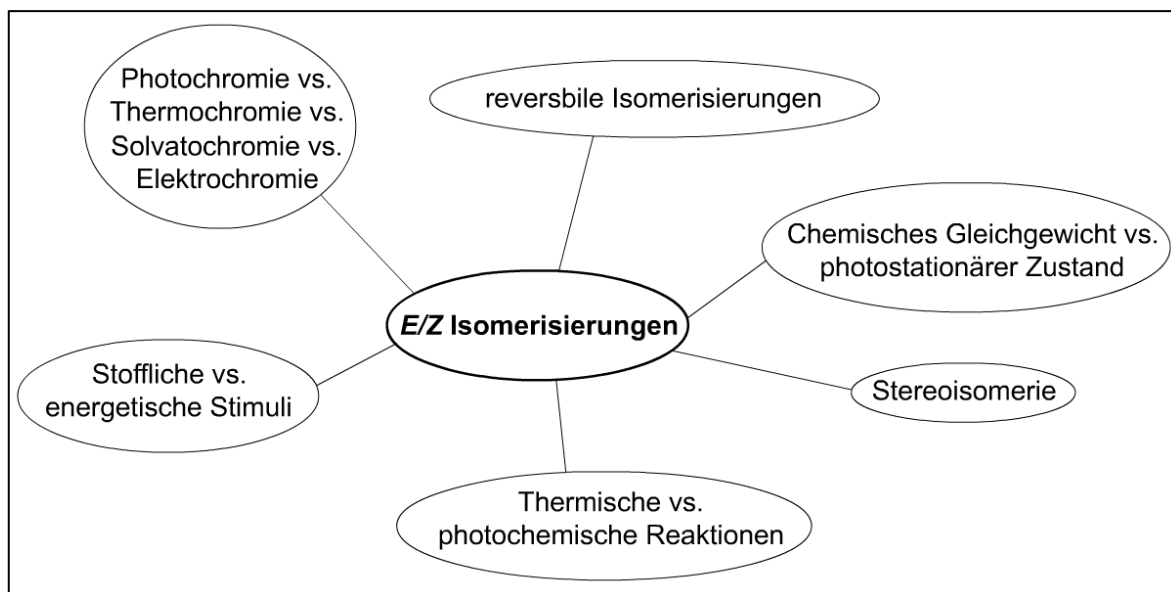


Abbildung 5.1: Fachinhalte zur Integration von *E/Z* Isomerisierungen in den Chemieunterricht.

Sofern experimentelle Zugänge zur Verfügung stehen, lassen sich die oben genannten relevanten Basiskonzepte anhand von Beispielen aus Wissenschaft und Technik forschend-entwickelnd⁴² erschließen und vertiefen [128].

Im Folgenden werden die drei besonders relevanten Basiskonzepte vorgestellt.

Struktur-Eigenschafts-Konzept

In aktuellen Lehrplänen (hier Bsp. Kernlehrplan NRW) wird die Vernetzung von chemischem Wissen über Basiskonzepte gefordert [148]. Die Basiskonzepte bauen innerhalb des schulischen Werdegangs aufeinander auf und werden schrittweise erweitert. So wird das Basiskonzept „Struktur der Materie“ aus der Sekundarstufe I durch das Basiskonzept „Struktur-Eigenschaft“ in der Sekundarstufe II erweitert [148]. Dieses ist mit Blick auf die Relevanz für *E/Z* Isomerie im Inhaltsfeld 1 „Kohlenstoffverbindungen und Gleichgewichtsreaktionen“ und im Inhaltsfeld 4 „Organische Produkte – Werkstoffe und Farbstoffe“ eingebunden.

Im Inhaltsfeld 1 werden unter anderem die homologe Reihe und Isomerie thematisiert, die dem Basiskonzept Struktur-Eigenschaft zugeordnet werden. Die *E/Z* Isomerie stellt eine Form der Stereoisomerie dar und ermöglicht eine anschauliche Unterscheidung von Doppel- und Einfachbindungen. Da das Orbitalmodell nicht mehr Teil des Kernlehrplans ist, muss die Struktur von Molekülen mit Doppelbindung auch hinsichtlich der eingeschränkten Rotationsfähigkeit der Molekülteile um die Doppelbindung (vgl. z.B.

⁴² Nach [154].

Abbildung 3.17), auf eine andere Art erklärt werden. Dazu kann das Elektronenpaarabstoßungsmodell hinzugezogen werden, das eine vereinfachte Betrachtung der Bindungsverhältnisse erlaubt. Bilden nun zwei Elektronenpaare eine Doppelbindung zu einem anderen Kohlenstoffatom, kann anhand des Modells beobachtet werden, dass die anderen Bindungspartner der Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen und einen Winkel von 120° zueinander und zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweisen. Dadurch ist dieser Molekülteil planar. [31]

E/Z Isomerisierungen sind ein gutes Beispiel für die Relation Struktur – Eigenschaft. Besonders bei den Isomeren Fumarsäure und Maleinsäure wird dies deutlich, da sich diese stark in ihren Schmelz- und Siedepunkten, pK_s -Werten und Löslichkeiten in Lösungsmitteln unterscheiden [31].

Energiekonzept - Grundzustand und elektronisch angeregter Zustand

Viele *E/Z* Isomerisierungen werden durch Licht angetrieben. Um die Reaktion und deren Mechanismus verstehen zu können, müssen energetische Betrachtungen hinzugezogen werden. In diesem Zusammenhang greift das Energiekonzept vom Grundzustand und vom elektronisch angeregten Zustand. Nach der Quantenmechanik besagt dieses, dass Festkörperverbände und Moleküle in einem Grundzustand und in energetisch höher liegenden, elektronisch angeregten Zuständen existieren können [155]. Für einfache energetische Betrachtungen von photochemischen Reaktionen steht das Energiestufenmodell zur Verfügung [155]. Darin werden die im Jablonski-Diagramm zusammengefassten Prozesse (vgl. Kapitel 3.1.2 auf S. 14) vereinfacht dargestellt (vgl. Abbildung 5.2).

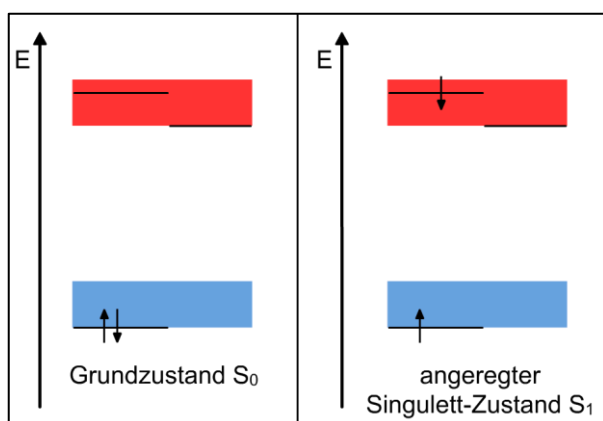


Abbildung 5.2: Vereinfachtes Schema zum Konzept vom Grundzustand und vom angeregten Zustand (nach [155]).

Zur energetischen Betrachtung des Reaktionsmechanismus von *E/Z* Isomerisierungen reicht dieses Schema allerdings nicht aus. Damit kann lediglich beschrieben werden, dass durch Bestrahlung ein Isomer in den angeregten Singulett-Zustand S_1 übergeht und von dort aus in den Grundzustand S_0 des anderen Isomers übergehen kann. Überwiegend werden in dem vereinfachten Schema also Phänomene wie Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder die Konversion von Lichtenergie in elektrische Energie und umgekehrt veranschaulicht. Der Fokus dabei liegt dabei folglich auf der Bildung des elektronisch angeregten Zustands, dem „Herz aller Photoprozesse“ [32], von dem aus nicht nur die zuvor genannten Prozesse ablaufen, sondern alle photochemischen Prozesse. Für energetische Beschreibungen von Reaktionsabläufen und Konfigurationsänderungen ist dieses Schema zu wenig aussagekräftig. Besser geeignet sind Energiediagramme (vgl. Abbildung 3.3 auf S. 16 und Abbildung 5.6 auf S. 116) in Verbindung mit dem Molekülorbital-Modell (MO-Modell). Im Energiediagramm sind sowohl die energetischen Lagen der Grundzustände und elektronisch angeregten Zustände der Moleküle als auch die Energieprofilkurven im Grundzustand und elektronisch angeregten Zustand berücksichtigt. Für das Verständnis des Isomerisierungsprozesses sind Informationen über den Übergangszustand essentiell. Diese sind durch die Energieprofilkurven im Energiediagramm berücksichtigt. *E/Z* Isomerisierungen haben aus didaktischer Sicht den Vorteil, dass neben dem photochemischen Weg über einen angeregten Zustand die Isomerisierung in eine Richtung auch thermisch entlang des Grundzustandes verläuft. Dieser thermische Prozess ist etablierter Teil des Basiskonzepts Energie und lässt sich durch den photochemischen Teil vertiefen und erweitern. Zur Unterstützung ermöglichen vereinfachte Reaktionsgleichungen der Reaktionen eine übersichtliche Darstellung. Diese könnte durch $E \rightarrow E^* \rightarrow Z$ formuliert werden, wobei E^* den elektronisch angeregten Zustand des *E*-Isomers beschreibt.

Mithilfe des Energiekonzepts vom Grundzustand und vom elektronisch angeregten Zustand können verschiedene Themen aus den Inhaltsfeldern der Lehrpläne aufgegriffen werden. Beispielsweise können durch die Inhalte Spektrum und Lichtabsorption Rückschlüsse von der Molekülstruktur auf die Farbigeit gezogen werden⁴³. Somit kann erörtert werden, welche strukturellen Eigenschaften für die Farbgebung von Stoffen verantwortlich sind und warum sich einige *E/Z* Isomerenpaare in ihrer Farbe unterscheiden. In diesem Fall findet eine Vernetzung mit dem Basiskonzept Struktur-Eigenschaft statt.

⁴³ Z. B. bei Azobenzol-Derivaten

Gleichgewichtskonzept – Photostationärer Zustand

Photochemische $E \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow E$ Isomerisierungen laufen in der Regel nicht quantitativ ab. Vielmehr stellt sich bei Bestrahlung ein *photostationäres Gleichgewicht* ein. Auf Schulniveau kann es als „*ein durch Lichteinstrahlung erzeugtes und aufrecht gehaltenes Gleichgewicht*“ beschrieben werden [31]. Eine Gemeinsamkeit von photostationären und thermodynamischen Gleichgewichten ist, dass in einem geschlossenen System die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zeitlich konstant sind [156]. Wesentlicher Unterschied ist allerdings, dass es sich beim photostationären Gleichgewicht auf molekularer Ebene nicht alleine um einen reversiblen Elementarprozess des Typs



handelt, sondern um dessen Überlagerung mit einer irreversiblen lichtangetriebene Reaktion [156]. Das heißt, dass das photostationäre Gleichgewicht nur so lange aufrechterhalten wird, wie dem System Strahlungsenergie zugeführt wird. Da es sich damit um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, greift bei diesem Thema ebenfalls das Gleichgewichtskonzept aus dem Kernlehrplan [148]. Im Inhaltsfeld 1 wird mit dem Basiskonzept chemisches Gleichgewicht die Beeinflussung von Gleichgewichtsreaktionen thematisiert. Einige photochemische E/Z Isomerisierungen lassen sich augenscheinlich wahrnehmbar beeinflussen. Gezielte Einstrahlung von Licht bestimmter Wellenlänge treibt beispielsweise eine $E \rightarrow Z$ Isomerisierung an, wenn das E -Isomer das Licht der eingestrahlten Wellenlänge besser absorbiert. Wird Licht anderer Wellenlänge besser durch das Z -Isomer absorbiert, wird bevorzugt eine $Z \rightarrow E$ Isomerisierung angetrieben. Zeigen die Isomere darüber hinaus unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten, so kann das weniger stabile Isomer durch Wärmezufuhr in das stabilere Isomer überführt werden. An dieser Stelle kann somit auch eine Anknüpfung an das thermodynamische Gleichgewicht stattfinden und aufgezeigt werden, dass neben dem thermodynamischen Gleichgewicht in geschlossenen Systemen auch andere stationäre Zustände existieren können [156].

Für ein thermodynamisch stabileres E -Isomer kann das folgende vereinfachte Reaktionsschema formuliert werden:



Aus diesen Erkenntnissen lassen sich nun vereinfachte Reaktionszyklen beschreiben. Durch Bestrahlung von E mit λ_1 wird folgender Reaktionszyklus durchlaufen: $E \rightarrow E^* \rightarrow Z \rightarrow E$. Dieser hängt allerdings stark von der Lichteinstrahlung und der Temperatur ab, sodass die Gleichgewichtskonstante beim PSS K_{hv} und die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_{Δ} unterschiedliche Werte annehmen [156]:

$$K_{\Delta} = \frac{c(Z)}{c(E)}$$
$$K_{hv} = \frac{c(Z)}{c(E)}$$

Dies ermöglicht Lernenden neben der Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch Konzentrationsänderung, Temperaturänderung und Druckänderung [148] zusätzlich auch die Einflussmöglichkeiten von Licht auf bestimmte chemische Reaktionen und besonders auf Gleichgewichtsreaktionen zu erläutern. Insbesondere der Vergleich des thermodynamischen mit dem photostationären Gleichgewicht erweitert das Verständnis des chemischen Gleichgewichts.

Die vorgestellten Basiskonzepte können auch für die universitäre Lehre adaptiert werden. Dort wird zusätzlich das Molekülorbital-Modell hinzugezogen, mit dem das Rotationsverbot um die C=C-Doppelbindung durch unterschiedliche Symmetrien der σ - und π -Molekülorbitale begründet wird.

5.2 *E/Z* Isomerisierungen in der fachdidaktischen Literatur und in Schulbüchern

Im Gegensatz zur Fachwissenschaft hat die *E/Z* Isomerie in fachdidaktischen Zeitschriften bislang wenig Berücksichtigung gefunden [46, 157-161]. Lediglich als Teil der Isomerie werden Sie im Schulunterricht erwähnt und abgesehen von eigenen Publikationen [128] werden kaum Anwendungsbezüge hergestellt. Erste konkrete fachdidaktische Literatur zur Isomerie in deutscher Sprache erschien 1987 in der Zeitschrift *Praxis der Naturwissenschaften Chemie*, indem mehrere Beispiele zur photochemischen *E/Z*⁴⁴ Isomerisierung vorgestellt wurden [46]. Das ganze Heft 4 der Zeitschrift *Praxis der Naturwissenschaften Chemie* des Jahres 1988 widmete sich der Isomerie, spricht die *E/Z* Isomerie allerdings nur in der *Einteilung der Isomerietypen* kurz an [157].

In Schulbüchern finden *E/Z* Isomere ebenfalls wenig Beachtung. Im Schulbuch *Chemie heute* für die Sekundarstufe II wird die *cis/trans*-Isomerie im Rahmen der Alkene und Alkine vorgestellt [162]. In *SALTERS Chemie – Chemical Ideas* vom Schroedel-Verlag kommt der *E/Z* Isomerie sogar ein eigenes Unterkapitel zu, in dem der Bau sowie die Benennung von *E/Z* Isomeren ausführlich thematisiert und auch einige Beispiele vorgestellt werden [163]. *Elemente Chemie* geht kurz auf die Nomenklatur von *E/Z* Isomeren ein und erklärt die *E/Z* Isomerie kurz im Kapitel zu Komplexen [164]. Hingegen kommt in *Chemie 2000*+ [31] den *E/Z* Isomerisierungen ein ausführlicher Abschnitt zu, in dem nicht nur der Aufbau sowie Unterschiede der Isomere aufgezeigt, sondern auch Experimente vorgestellt werden⁴⁵. Darüber hinaus wird der Reaktionsmechanismus der Isomerisierung eines Alken-Moleküls im Energiediagramm vorgestellt und ein Beispiel aus der Natur, die Isomerisierung im Sehprozess, besprochen [31]. Die umfangreichste Behandlung von *E/Z* Isomerisierungen findet im Schulbuch *Chemie SII: Stoff-Formel-Umwelt* [165] statt. Dort werden Experimente mit dem Isomerenpaar Fumarsäure und Maleinsäure ausführlich behandelt und die *E/Z* Isomerisierung mithilfe des Orbitalmodells besprochen.

⁴⁴ Bei allen älteren Publikationen wurden stets von *cis/trans* Isomerisierungen gesprochen. In dieser Arbeit wird stattdessen die neue korrekte Bezeichnung *E/Z* verwendet.

⁴⁵ Leider handelt es sich um Experimente mit dem in Schulen inzwischen verbotenen Azobenzol.

5.3 Video zur photochemischen Isomerisierung von Azobenzolen

Azobenzol stellt eine Schlüsselsubstanz für das Thema *E/Z* Isomerie und damit auch für molekulare Schalter dar. Es handelt sich um eine Verbindung mit simpler Struktur, deren Isomerisierung leicht nachvollzogen werden kann. Die experimentelle Durchführung der Isomerisierung erfordert nicht viel Experimentiererfahrung und das sehr anschauliche Experiment gelingt immer. Mit verhältnismäßig geringem Aufwand kann damit diese facettenreiche Thematik erarbeitet werden.

Aufgrund des Verwendungsverbots von Azobenzol für Schulen ist ein experimenteller Umgang leider ausgeschlossen. Dementsprechend ist der Einsatz von Azobenzol für Experimente auch in der universitären Lehre im Hinblick auf die Lehrerausbildung nur eingeschränkt sinnvoll. Allerdings war die Suche nach einem Ersatzstoff mit der Ausnahme Diazocin (vgl. Kapitel 5.4) ohne Erfolg. Andere Substanzen auf Basis von C=C oder N=N -Doppelbindungen zeigen schlechtere oder gar keine Schalteigenschaften, womit sie sich für eine experimentelle Erarbeitung des Themas im Kontext der molekularen Schalter nicht eignen. Viele in der Schule noch zugelassene Azo-Verbindungen sind wasserlöslich. Polare Reste im Molekül stabilisieren eines der Isomere so stark, dass eine Isomerisierung nicht abläuft [128]. Dadurch gibt es kaum geeignete und für die Schule zugängliche Alternativen zu Azobenzol. Demnach wäre es bedauerlich, wenn die Verbindung vollständig aus dem Schulunterricht verschwinden würde.

Durch die stetig wachsende Digitalisierung werden Videos, auch Lehrvideos, immer beliebter. Dank Onlineplattformen wie Youtube und Internetauftritten von Wissenssendungen gibt es bereits zahlreiche Lehrvideos zu unterschiedlichen naturwissenschaftlichen Themen. Häufig stehen Schulen Computer mit Internetzugang zur Verfügung, was den Einsatz von Videos in der Lehre erleichtert beziehungsweise überhaupt erst ermöglicht [166].

Folglich bietet das Medium „Video“ eine alternative Möglichkeit, Azobenzol in die Schule zu bringen. Daher wurde ein eigenes Video über das Experiment zur Isomerisierung von Azobenzol erstellt. Dieses zeigt lediglich die Experimente rund um die Isomerisierung und soll durch zusätzliche Materialien (z.B. Flash-Animation, Vgl. Kapitel 5.5, S. 118) unterstützt werden. Mit der Vorstellung des Videos werden ebenfalls die Einsatzmöglichkeiten und die Einbindung in verschiedene vom Lehrplan geforderte Basiskonzepte aufgezeigt.

Für das Video wurden die Experiment-Vorschriften zur Isomerisierung von Azobenzol aus Kapitel 4.3.1 umgesetzt. Das erstellte Video wurde bereits in einem Artikel in einer fachdidaktischen Zeitschrift vorgestellt [128].

Die einzelnen Arbeitsschritte im Video können im experimentellen Teil im Kapitel 8.6 auf S. 137 nachgelesen werden. Hier werden diese kurz zusammengefasst und die Möglichkeiten aufgezeigt, das Video gemäß des Kernlehrplans NRW in den (Schul-) Unterricht zu integrieren.

Das Video beinhaltet nach einer kurzen Einleitung in die Thematik, sowie einer Übersicht über alle benötigten Materialien, drei Experimente. Im ersten geht es um die photochemische Isomerisierung von *E*-Azobenzol. Das zweite Experiment zeigt die photochemische Isomerisierung von *Z*-Azobenzol. Im dritten Experiment wird die thermische Isomerisierung von *Z*-Azobenzol behandelt.

Es ist wichtig, dass die verschiedenen Arbeitsschritte detailliert beschrieben werden, sodass die Lernenden diese leicht nachvollziehen und zu einem späteren Zeitpunkt in einem anderen Experiment anwenden können. Dies gilt in besonderem Maße für die DC.

In Abbildung 5.3 sind die drei Arbeitsschritte des ersten Versuchs dargestellt: Die Präparation der DC-Folie, Bestrahlung der Proben und die Entwicklung in der DC-Kammer. Die Entwicklung erfolgt im Zeitraffer, da der Prozess ca. 10 Minuten benötigt. Im Video ist dieser Teil auf ca. 15 Sekunden zusammengerafft, sodass der Trennprozess direkt und mit großer Zeitersparnis verfolgt werden kann.



Abbildung 5.3: Screenshots aus dem Video "Photoisomerisierung von Azobenzol" – Teil 1 [128].

In Bild 4 in Abbildung 5.4 ist das Ergebnis nach der Entnahme der DC-Folie mit einer Pinzette aus der DC-Kammer zu sehen. Die bestrahlte Probe zeigt nun einen zweiten Fleck mit einer kleineren Retentionszeit auf. Im Video wird das Ergebnis bewusst vorweg genommen und dieser Fleck mit *Z*-Azobenzol beschriftet, da somit die Auswertung vereinfacht wird.

Das zweite Experiment schließt an das erste an. Wie in Bild 6 in Abbildung 5.4 zu sehen werden beide Flecken aus Experiment 1 mit $\lambda = 365$ nm bestrahlt. Aus Zeitgründen wird die anschließende Entwicklung im Video nicht mehr gezeigt, sondern nur angedeutet.

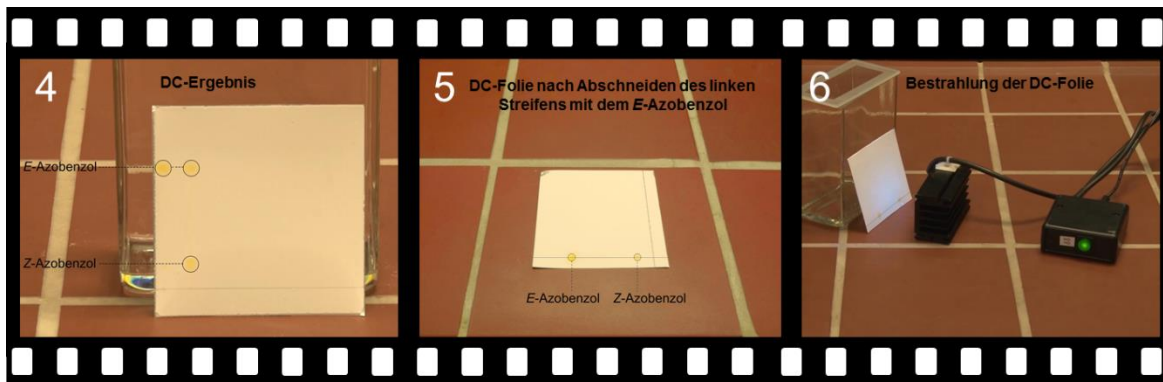


Abbildung 5.4: Screenshots aus dem Video "Photoisomerisierung von Azobenzol" – Teil 2 [128].

Die fertig entwickelte DC-Folie zeigt nun bei beiden Proben jeweils zwei Flecken mit derselben Auftrennung wie in Versuch 1. Durch Bestrahlung beider Proben wird gezeigt, dass beide Flecken eine photochemische Reaktion eingehen und bei beiden nach der Entwicklung die gleichen Substanzen mit den gleichen Retentionsfaktoren vorliegen (vgl. Bild 7 in Abbildung 5.5).

Die thermische Isomerisierung von Azobenzol ist Thema des dritten und letzten Experiments im Video. Dazu wird im Video angegeben, dass Versuch 1 wiederholt werden muss, da dieses Ergebnis, wie auch im Experiment 2, die Ausgangssituation ist. Direkt nach der Entwicklung aus Versuch 1 werden die aufgetrennten Flecken mit Alufolie abgedeckt, um Lichteinfluss auszuschließen, da bereits Tageslicht die Reaktion beeinflusst. Dann wird die DC-Platte auf eine Heizplatte bei 70 °C für 15 Minuten erwärmt (vgl. Bild 8 in Abbildung 5.5). Das Resultat nach der Entwicklung in der DC-Kammer ist in Bild 9 in Abbildung 5.5 dargestellt. Dort ist zu sehen, dass bei *E*-Azobenzol aus Versuch 1 keine weitere Auftrennung stattgefunden hat, während sich bei *Z*-Azobenzol zusätzlich neues *E*-Azobenzol gebildet hat. Eine thermische *Z*→*E* Isomerisierung ist somit möglich, eine *E*→*Z* Isomerisierung hingegen nicht. In diesem Fall ist auch eine vollständige thermische Rückisomerisierung, die bei 70 °C über eine Stunde benötigt (vgl. Kapitel 4.3.1.3 auf Seite 58) nicht notwendig, da die Vergleichsprobe schon zeigt, dass eine thermische *E*→*Z* Isomerisierung nicht abläuft.



Abbildung 5.5: Screenshots aus dem Video "Photoisomerisierung von Azobenzol" – Teil 3 [128].

Zum Abschluss des Videos werden die drei fertig entwickelten DC-Folien zum Vergleich nebeneinander dargestellt, um eine Übersicht zu schaffen.

Zusammenfassend kann damit folgendes festgehalten werden: Wird *E*-Azobenzol mit UV-Licht bestrahlt, findet eine Isomerisierung zu *Z*-Azobenzol statt. Allerdings entsteht dabei nicht reines *Z*-Azobenzol, weil dieses ebenfalls UV-Licht absorbiert. Vielmehr stellt sich bei Bestrahlung ein photostationäres Gleichgewicht ein. In diesem liegen *E*- und *Z*-Azobenzol in bestimmten, konstanten Verhältnissen zueinander vor [128]. Hin- und Rückreaktion laufen im photostationären Gleichgewicht gleich schnell ab, sodass die Anteile an Edukt (*E*-Azobenzol) und Produkt (*Z*-Azobenzol) konstant sind. Aus didaktischer Sicht ist bei dieser Reaktion von Vorteil, dass auch eine thermisch bedingte *Z*→*E* Isomerisierung abläuft. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich mit dem chemischen Gleichgewicht. Folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Abläufe in den Experimenten:



Der photostationäre Zustand dient damit sowohl der Sicherung des Wissens über das Basiskonzept „Chemisches Gleichgewicht“ [148] als auch der Erweiterung desselben.

Gleichgewichtsänderungen beschränken sich nicht nur auf die Einflussfaktoren Konzentration, Temperatur und Druck, sondern lassen sich je nach System auch durch Licht beeinflussen. Die Lernenden können demzufolge ihr Wissen über das chemische Gleichgewicht überprüfen, festigen und ausbauen.

Die deutlich unterschiedliche Polarität der Isomere wird durch die DC offensichtlich. Das Prinzip der Chromatographie wird im Chemieunterricht in der Sekundarstufe I bereits

behandelt. Mithilfe des Ergebnisses und den in der Einführung des Videos angegebenen Molekülstrukturen der Isomere können die Lernenden in Kombination mit ihrem Wissen über Chromatographie Rückschlüsse auf die Polarität der beiden Isomere ziehen. An dieser Stelle kommt das Basiskonzept Struktur-Eigenschaft aus dem Inhaltsfeld 1 zum Tragen. Durch die unterschiedliche Konfiguration (Struktur) der beiden Moleküle ergeben sich verschiedene Polaritäten (Eigenschaften). Somit können die Lernenden die unterschiedliche Löslichkeit in Lösungsmitteln und die dünnschichtchromatographische Trennung insgesamt erklären. Insgesamt kann mit diesem einfachen Experiment ohne den Einsatz teurer Apparaturen gezeigt werden, dass die thermische Isomerisierung von Azobenzol ausschließlich von *Z* nach *E* abläuft.

Ein farblicher Unterschied ist bei Azobenzol nicht oder nur sehr schwer zu beobachten, sodass das Basiskonzept Struktur-Eigenschaft in Inhaltsfeld 4 der gymnasialen Oberstufe nur in Kombination mit der UV/Vis-Spektroskopie greifen kann. Werden folglich die UV/Vis-Absorptionsspektren von *E*- und *Z*-Azobenzol⁴⁶ hinzugezogen, können verschiedene Aspekte des Inhaltsfeldes 4 vernetzt werden: Molekülstruktur und Farbigkeit sowie spektroskopische Analyseverfahren [148]. In diesem Zusammenhang können die Lernenden die Farbigkeit von Stoffen durch Lichtabsorption am Beispiel von Azobenzol erläutern und Absorptionsspektren photometrischer Messungen auswerten und interpretieren [148].

Die abschließende Übersicht der Ergebnisse ersetzt natürlich die Dokumentation seitens der Lernenden während der Betrachtung des Videos nicht. Anderenfalls wäre der Einsatz des Videos überflüssig. Das Video als Experiment-Ersatz erfordert folglich dieselbe Behandlung wie ein selbst durchgeführtes Experiment mit Dokumentation der Durchführung, der Beobachtungen und anschließender Auswertung. Die Einbindung des Videos kann individuell gestaltet werden. Entweder wird das Video im Plenum per Beamer oder Smart-Board betrachtet, oder, sofern genügend Computer zur Verfügung stehen, in kleinen Arbeitsgruppen.

⁴⁶ Zum Beispiel aus der Flash-Animation „Photochemische *E/Z*-Isomerisierungen“ (Vgl. Kapitel 5.5 auf S. 110).

5.4 Diazocin als Ersatzsubstanz für Schulexperimente

In den vorangegangenen Kapiteln wurde aufgezeigt, dass Azobenzol zur Erarbeitung von *E/Z* Isomerisierungen in der Schule prinzipiell gut geeignet ist. Zur Vorstellung der Phänomene eignet sich das in Kapitel 5.3 vorgestellte Video sehr gut. Im Rahmen der curricularen Innovationsforschung ist ein experimenteller Zugang wichtig. Nur so können die Lernenden auch ihre experimentellen Skills sichern und ausbauen. Somit muss eine alternative Schlüsselsubstanz für den experimentellen Einsatz im Chemieunterricht gefunden werden.

Als geeignete Substanz für Experimente zum Thema wurde Diazocin in dieser Arbeit und auch in didaktischen Fachzeitschriften bereits vorgestellt [128, 167]. Diazocin bietet einige Vorteile gegenüber Azobenzol für den Einsatz in der Schule. Für Diazocin liegt kein Verwendungsverbot vor. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente mit Azobenzol sind mit Diazocin ebenfalls durchführbar (vgl. Tabelle 5.2). Die Farben der Isomere unterscheiden sich im Vergleich zu Azobenzol deutlicher, sodass bei der Isomerisierung von Diazocin auch ein visueller Effekt vorliegt. Ferner kann auf UV-Strahlung verzichtet werden, da die *Z*→*E* Isomerisierung mit $\lambda = 400$ nm ebenfalls angetrieben werden kann. Dies hat den Vorteil, dass die Verwendung von gefährlicher UV-Strahlung vermieden wird. Die Isomerisierung kann mit unterschiedlichen Wellenlängen in beide Richtungen gezielt und mit hoher Effizienz (*Z*→*E* > 90 %; *E*→*Z* ~ 100% [78]) angetrieben werden, womit Diazocin einen hervorragenden molekularen Schalter darstellt. Diazocin zeigt eine hohe Photostabilität auf, sodass auch nach vielen Schaltzyklen die Substanz nicht zerstört wird (vgl. Kapitel 4.4.2.4 auf Seite 79). Ebenso wie bei Azobenzol sind beide Isomere bei Raumtemperatur ausreichend stabil, sodass weitere Untersuchungen durchführbar sind. Leider ist Diazocin kommerziell nicht verfügbar, sodass es selbst synthetisiert werden muss. [128]

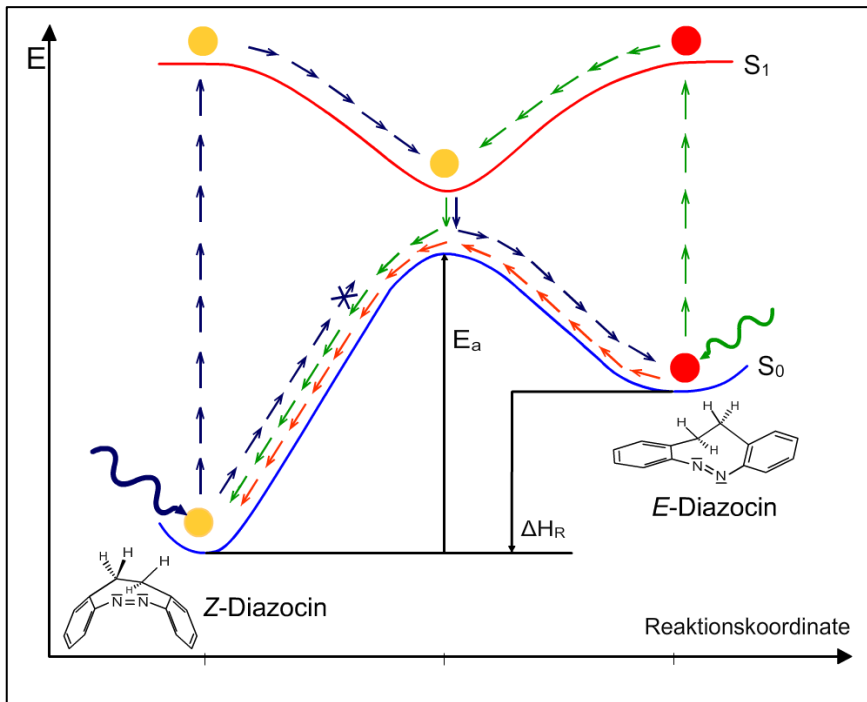


Abbildung 5.6: Energiediagramm zur thermischen und photochemischen Isomerisierung von Diazocin [129].

Ein weiterer Nachteil von Diazocin gegenüber Azobenzol ist, dass die Moleküle der Isomere einen deutlich komplexeren Aufbau aufweisen und somit auch der Reaktionsmechanismus komplizierter ausfällt. Durch vereinfachte Darstellung des Reaktionsverlaufs, der die molekularen Strukturen im elektronisch angeregten Zustand und im thermischen Übergangszustand ausblendet, lässt sich dieser aus Sicht der Lernenden allerdings gut nachvollziehen (vgl. Abbildung 5.6).

In der folgenden Tabelle (Tabelle 5.2) sind die entwickelten Experimente mit Diazocin und deren Einordnung in den Kernlehrplan NRW zusammengefasst dargestellt, die zum Beispiel in kleinen Gruppen von zwei bis vier Lernenden durchgeführt und erarbeitet werden können. Die Dünnschichtchromatographien können parallel unter dem Abzug durchgeführt werden. Im Rahmen einer Unterrichtseinheit lassen sich die Experimente auch direkt nacheinander behandeln. Dabei können die einzelnen Aspekte aufeinander aufbauend erarbeitet werden.

Tabelle 5.2: Experimente zu Diazocin und deren Einordnung in den KLP NRW [148].

Experiment	Inhaltliche Schwerpunkte
1. Photochemische $Z \rightarrow E$ Isomerisierung von Diazocin in Lösung	<ul style="list-style-type: none"> - Molekülstruktur und Farbigkeit - Energiestufenmodell zur Lichtabsorption - Reaktionssteuerung - Aktivierungsenergie und Reaktionsdiagramm
2. $E \rightarrow Z$ Isomerisierung von Diazocin in Lösung	
3. Photochemische $Z \rightarrow E$ Isomerisierung auf der DC-Folie	<ul style="list-style-type: none"> - Stoffklassen und ihre funktionellen Gruppen - Homologe Reihe und Isomerie - Aktivierungsenergie und Reaktionsdiagramm
4. Photochemische $E \rightarrow Z$ Isomerisierung auf der DC-Folie	
5. Thermische $E \rightarrow Z$ Isomerisierung auf der DC-Folie	

Zusätzlich zu den Experimenten aus der Tabelle kann im Rahmen einer Facharbeit an der Schule oder in einem Labor-Praktikum an der Universität Diazocin synthetisiert werden. Dazu können die verschiedenen Vorschriften aus Kapitel 8.7 auf S.139 und [134-136, 145] verwendet werden. Gerade die aufwändige Aufreinigung von Diazocin ermöglicht den Lernenden, wichtige Experimentier-Kompetenzen zu erwerben.

5.4.1 Experimentierkit „Photo-Switch“

Als ersten Schritt, um die Experimente mit Diazocin in den Schulunterricht zu integrieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Experimentierkit erstellt. Dieses beinhaltet alle für die Experimente (vgl. Tabelle 5.2) benötigten Chemikalien und Materialien einschließlich Versuchsanleitungen. Die Arbeitsblätter befinden sich im Anhang auf S. 172 bis 174.

Das Experimentierkit kann in der Sekundarstufe II in den in Kapitel 5.1 auf Seite 101 genannten Inhaltsfeldern eingesetzt werden. Die für Schulexperimente benötigte Gefährdungsbeurteilung existiert noch nicht, wird aber noch erstellt und ebenfalls mit dem Kit zur Verfügung gestellt, sodass die Experimente direkt und ohne großen Aufwand für die Lehrkraft im Schulunterricht eingesetzt werden können.

5.5 Flash-Animation „Photochemische *E/Z*-Isomerisierungen“

Eine im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und programmierte Flash-Animation rund um das Thema photochemische *E/Z*-Isomerisierungen wird für Lehrzwecke an Schulen und Universitäten kostenlos online auf der Webseite der Wuppertaler Chemiedidaktik zur Verfügung gestellt. Bei der Flash-Animation, die mit dem Programm *Adobe Flash Professional*[®] programmiert wurde, handelt es sich um eine interaktive Multimedia-Anwendung mit unterschiedlichen Funktionen und Inhalten. Was unter einer Multimedia-Anwendung im schulischen Kontext verstanden wird, hat C. Bohrmann in ihrer Dissertation treffend formuliert:

„Multimedia-Anwendungen für die Lehre sind auf einer Präsentationsplattform (Monitor, Leinwand) abbildbare Systeme, die sowohl statische (Texte, Bilder, Graphiken) als auch dynamische (animierte Graphiken, Videos) inhaltstragende Elemente enthalten, welche vertont sein können. Sie können sowohl rein demonstrierenden als auch interaktiven Charakter haben.“ [168].

Ein großer Vorteil solcher Multimedia-Anwendungen ist die Möglichkeit, „Begriffe, Modelle und Basiskonzepte der Chemie [...] auf unterschiedlichen Komplexitäts- und Abstraktionsebenen [...] abzubilden (Multiperspektivität)“ [169]. Allerdings sollten solche Anwendungen nur dann in den Schulunterricht integriert werden, wenn sie gegenüber anderen, klassischen Methoden und Medien wirksame Vorteile bieten [169]. Somit ist ein klassisches Experiment einer Multimedia-Anwendung vorzuziehen. Im Falle der *E/Z* Isomerisierungen ist der experimentelle Ansatz hingegen erschwert. Entweder untersagen Verwendungsverbote von Chemikalien (wie z. B. Azobenzol) einen experimentellen Zugang oder aber der Einsatz ist mit großem Aufwand verbunden (vgl. Synthese von Diazocin in Kapitel 4.4.1.1 auf S. 66). Darüber hinaus erweist sich die Darstellung der Vorgänge der Isomerisierung auf submikroskopischer Ebene als schwierig, sodass klassische Methoden und Medien an ihre Grenzen stoßen. In diesem Fall kann die Multimedia-Anwendung unterstützend eingreifen und sowohl das Experiment ersetzen, als auch eine Brücke zwischen makroskopischer mit submikroskopischer Ebene schaffen.

Mithilfe der Flash-Animation soll ein tieferer Einblick in verschiedene Inhalte der Chemie, die beim Thema *E/Z* Isomerisierungen angesprochen werden können, ermöglicht werden. Dazu zählen:

- Isomerie (Zusammenhang von Struktur und Eigenschaft)
- Molekulare Schalter
- Photochemische Reaktionen vs. Thermische Reaktionen

- Grundzustand und elektronisch angeregter Zustand
- Chemisches Gleichgewicht vs. photostationärer Zustand
- Analysemethoden (UV/Vis-Spektroskopie und DC)

Nachfolgend werden die Inhalte der Flash-Animation kurz präsentiert⁴⁷.

Auf der Startseite (vgl. Abbildung 5.7) steht zur Einführung und zur korrekten Verwendung der Flash-Animation ein kurzes Tutorial zur Verfügung. Darüber hinaus kann die gesamte verwendete Literatur unter Literaturverzeichnis eingesehen werden.

Die sehr umfangreiche Flash-Animation umfasst fünf Module, die unabhängig voneinander bearbeitet werden können. Es ist also keine lineare Reihenfolge zwingend. Selbstverständlich gibt es Quervernetzungen zwischen den Modulen, allerdings baut kein Modul auf ein anderes auf. Somit wird ein vielfältiger Einsatz der Flash-Animation ermöglicht, da auch nur einzelne Themenabschnitte betrachtet werden können.

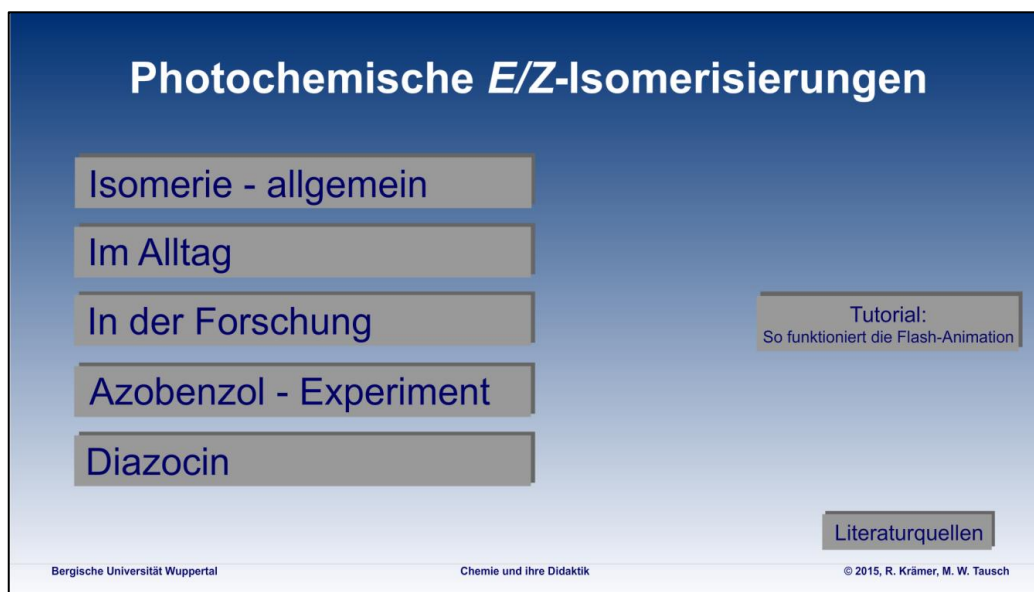


Abbildung 5.7: Startseite der Flash-Animation "Photochemische *E/Z* Isomerisierungen" [129].

⁴⁷ Die vollständige Flash-Animation „Photochemische *E/Z* Isomerisierungen“ steht unter folgendem Link als kostenloser Download oder zur Öffnung direkt im Browser zur Verfügung: <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/flash/index.html> (Zugriff: 19.10.2016).

Lernmodul Isomerie

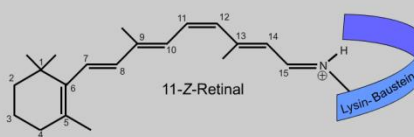
In diesem Modul wird das Thema Isomerie allgemein behandelt. Darin werden die verschiedenen Isomerie-Arten auch anhand von Beispielen vorgestellt. Durch eine übersichtliche Baumstruktur können die verschiedenen Zusammenhänge der Isomerie-Arten leicht nachvollzogen werden.

Lernmodul „Im Alltag“

Um einen Alltagsbezug herzustellen, werden im Modul „Im Alltag“ Beispiele aufgezeigt, wo uns *E/Z* Isomere in der Natur begegnen. Ein Beispiel stellt die Isomerisierung des Retinals als Startreaktion im Sehprozess dar (vgl. Abbildung 5.8). Hierbei werden Aspekte der Biologie miteinbezogen, um den Prozess des Sehvorgangs vorstellen zu können. Weiterhin treten *E/Z* Isomerisierungen beim Kochen und Braten auf. Ungesättigte *Z*-Fettsäuren werden thermisch in ungesättigte *E*-Fettsäuren umgewandelt. Als drittes Beispiel wird das Pflanzenwachstum vorgestellt. Das Phytochromobilin in Samen und Pflanzen stellt einen molekularen Schalter auf Basis der *E/Z* Isomerisierung dar, der das Pflanzenwachstum steuern kann. Hierzu wird ein Experiment aus der Pflanzenphysiologie vorgestellt, in dem die Keimung und das Wachstum durch Licht aktiv beeinflusst werden kann.

Z/E-Isomerisierung von 11-Z-Retinal im Auge

Im Alltag
- Der Sehprozess

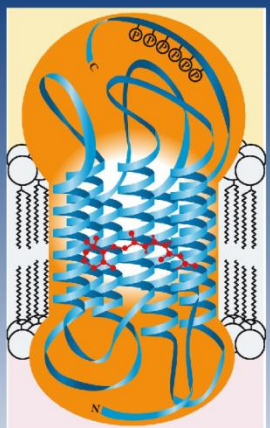


11-Z-Retinal

Das 11-Z-Retinal ist über eine **Immonium-Brücke** an einen Lysin-Baustein des Opsins geknüpft. Die Absorption eines Photons löst an der Doppelbindung zwischen dem 11. und 12. Kohlenstoffatom eine **Z/E-Isomerisierung** aus. Diese Konfigurationsänderung im Retinal löst eine Kaskade von biochemischen Reaktionsschritten aus. Das *all-E*-Retinal wird anschließend außerhalb der Disks regeneriert und wieder eingeführt.

Weitere Infos unter:

- C. Bohrmann-Linde, S. Krees, M.W. Tausch, M. v. Wachtendonk, Chemie 2000+ Qualifikationsphase Sek II NRW, C.C. Buchners Verlag, Bamberg 2014, S. 245
- D. Währle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, Photochemie - Konzepte, Methoden, Experimente, WILEY VCH, Weinheim 1998



Diskmembran mit Rhodopsin

Zurück Weiter Kapitel-übersicht

Bergische Universität WuppertalChemie und ihre Didaktik© 2015, R. Krämer, M. W. Tausch

Abbildung 5.8: Ausschnitt aus dem Modul "E/Z Isomerisierungen im Alltag - Der Sehprozess" [129].

Lernmodul „In der Forschung“

Im Kapitel „In der Forschung“ werden einfach verständlich aktuelle innovative Forschungsthemen aus der Wissenschaft zusammengefasst vorgestellt, in denen *E/Z* Isomerisierungen eine zentrale Rolle spielen. Besonders in molekularen Schaltern sind solche Isomerenpaare für die Entwicklung von *smart materials* von großer Bedeutung. Einen sehr attraktiven Forschungsbereich, der im Zusammenhang mit molekularen Schaltern bereits vorgestellt wurde, stellen Speichersysteme auf Basis der Binärcodierung für Computer dar [18]. In der Flash-Animation werden Vorteile sowie Probleme bei der Verwendung von *E/Z* Isomerenpaaren in binären Speichersystemen aufgezeigt. Weitere vorgestellte Einsatzgebiete, in denen *E/Z* Isomerenpaare Anwendung finden, sind molekulare Motoren [14], Nanoskopie [24] und photochemisch schaltbare Katalysatoren [2].

Lernmodul „Azobenzol-Experiment“

Obwohl die Flash-Animation keine hierarchische Struktur aufweist, übernehmen die beiden umfangreichsten Kapitel „Azobenzol-Experiment“ und „Diazocin“ die Hauptrolle. Das Kapitel „Azobenzol-Experiment“ dient als Unterstützung zur fachlichen Auswertung des Videos aus Kapitel 5.3 auf Seite 110. Dazu ist in der Flash-Animation der Download-Pfad zum Video verlinkt. Die einzelnen Arbeitsschritte sowie die Beobachtungen werden erneut zusammengefasst. Im Anschluss daran erfolgt die ausführliche Auswertung interaktiv mit der Flash-Animation.

Zur Auswertung der photochemischen und energetischen Aspekte bei der Reaktion steht ein Energiediagramm zur Verfügung, das die einzelnen Schritte der Isomerisierung darstellt (vgl. Abbildung 5.9). Dies erweitert die im KLP im Inhaltsfeld 1 geforderte Interpretation eines einfachen Energie-Reaktionsweg-Diagramms [148]. Hierzu wird eine ausführliche (in der Flash-Animation „einfach“ genannt) und eine abstraktere („schwer“) Version angeboten, die je nach Wissensstand oder Leistungsfähigkeit der Lernenden gewählt werden kann. Die einfache Version bietet eine Schritt-für-Schritt-Betrachtung des Isomerisierungsprozesses im Energiediagramm, durch die sich der Lernende klicken kann. Darin sind neben den Lagen der Energien der Grundzustände und der elektronisch angeregten Zustände von *E*- und *Z*-Azobenzol auch die Energieprofil-Kurven im Grundzustand S_0 und elektronisch angeregten Zustand S_1 dargestellt. Mithilfe von Schaltflächen auf der rechten Seite kann die Animation an jeder Stelle pausiert und

wieder gestartet werden. Neben der photochemischen $E \rightarrow Z$ Isomerisierung wird hier ebenfalls der energetische Verlauf der photochemischen und thermischen $Z \rightarrow E$ Isomerisierung aufgeführt. Dabei kann der dreidimensionale Aufbau des Moleküls auch im Übergangszustand verfolgt werden.

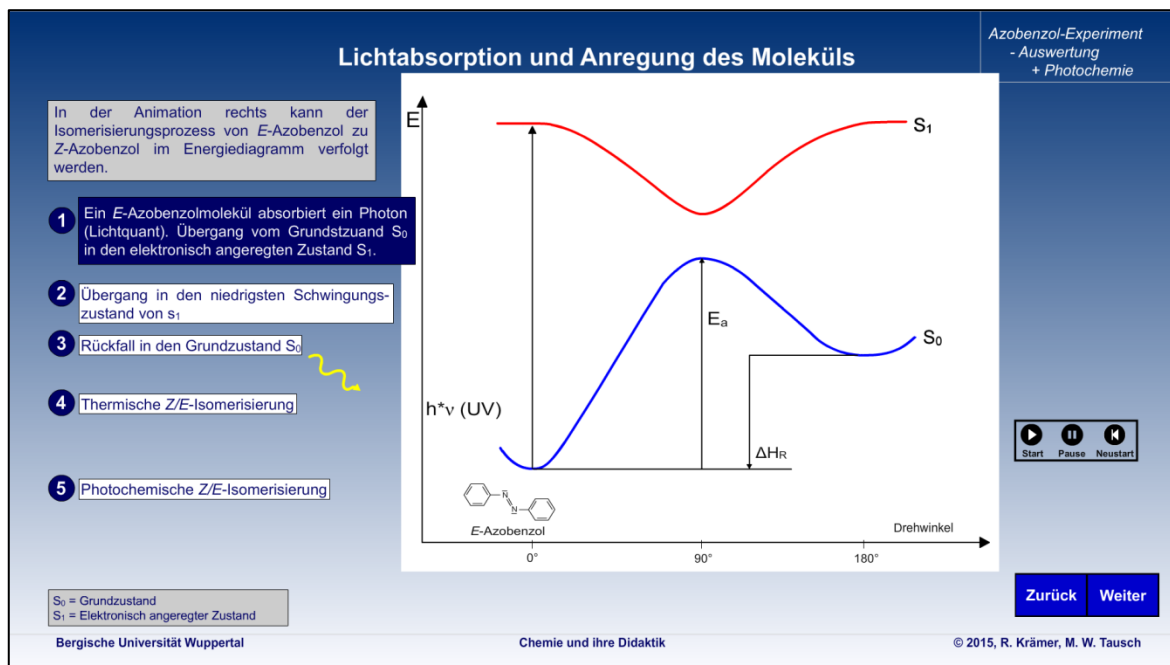


Abbildung 5.9: Ausschnitt aus dem Modul „Azobenzol-Experiment“: Der Isomerisierungsprozess im Energiediagramm [129].

In Kapitel 3.3.3.1 wurde bereits auf die Uneinigkeit über den Isomerisierungsweg der E/Z Isomerisierung von Azobenzol hingewiesen. Zur Vereinfachung wird in der Flash zur Auswertung ausschließlich die Rotation zur Darstellung gewählt, auch weil die Lernenden lernen, dass eine Drehung von Molekülteilen um eine Doppelbindung nicht ohne weiteres möglich ist (vgl. z. B. [31]). Durch Absorption eines Lichtquants wird folglich die π -Bindung der Azogruppe aufgebrochen, sodass das Molekül im angeregten Singulett-Zustand eine Einfachbindung zwischen den Stickstoff-Atomen besitzt, um die sich die Molekülteile nun drehen können.

Im Anschluss an die animierten Energiediagramme erfolgt die Auswertung der chromatographischen Untersuchungen. Dazu werden die Molekülstrukturen der Isomere betrachtet. Gleichzeitig stehen die beiden DC-Entwicklungen aus Versuch 1 und 2 aus dem Video als Animation zur Verfügung. Somit haben die Lernenden das Ergebnis direkt vor Augen und können diese in einem eigenen Transferprozess mit den Informationen zu den Molekülstrukturen in Verbindung bringen. Zum Abschluss dieses Moduls wird der photostationäre Zustand in Verbindung mit den Absorptionsspektren von *E*- und *Z*-Azobenzol behandelt.

Lernmodul „Diazocin“

In diesem Lernmodul wird das Azobenzol-Derivat Diazocin vorgestellt. Hier stehen neben einer ausführlichen Anleitung zur Synthese, etwa zur Herstellung im Rahmen einer Facharbeit, Experimente zur photochemischen Isomerisierung von Diazocin (vgl. Kapitel 5.4 auf S. 115) inklusive ausführlicher Auswertung zur Verfügung. Besonders anschaulich ist das Experiment zur photochemischen Isomerisierung in Lösung, das virtuell mit einer Taschenlampe durchgeführt werden kann (vgl. Abbildung 5.10).

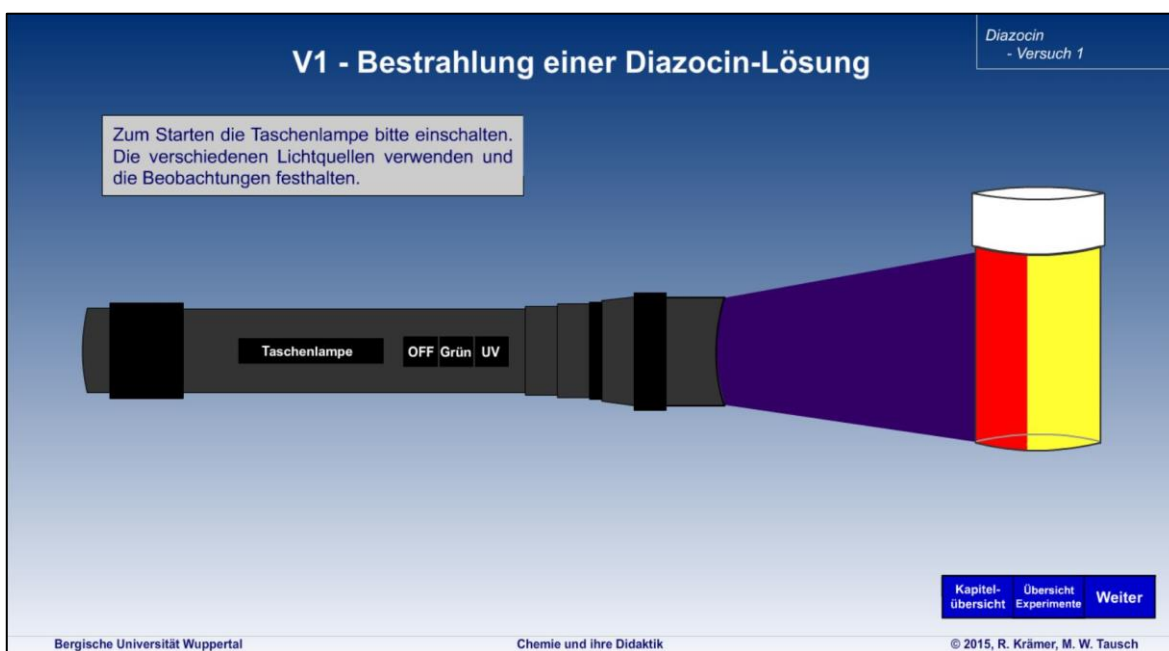


Abbildung 5.10: Ausschnitt aus dem Modul „Diazocin“: Virtuelles Experiment photochemische Isomerisierung von Diazocin [129].

Analog zu Azobenzol werden die Experimente zur dünnschichtchromatographischen Trennung der Isomere behandelt. In diesem Kapitel stehen diese Experimente in einer ausführlichen Animation zur Verfügung, sodass die Lernenden die DC genauestens verfolgen können. Dadurch soll auch die Unabhängigkeit von den anderen Modulen beibehalten werden.

5.6 Projektkurs „Licht und Leben“

Im Verlauf dieser Arbeit wurden einige der entwickelten Experimente und Materialien in einem Projektkurs der St. Anna Schule Wuppertal getestet. Der Projektkurs bestand aus 12 Lernenden.

Leitthema des Kurses war „Licht und Leben“ und sollte durch Licht beeinflusste Umweltphänomene und die Bedeutung von Licht für das Leben allgemein behandeln. Der Kurs bestand aus drei Abschnitten, die nacheinander behandelt und sowohl aus biologischer als auch chemischer Sicht betrachtet wurden:

- Photosynthese und Zellatmung: „Sonnenlicht, der Antrieb für das Leben“
- Auge und Licht: „Das Fenster zum Leben“
- Ozon: „3mm Ozon, der Filter für das Leben“

Zu jedem Abschnitt hörten die Lernenden einführende Fachvorträge, führten Experimente durch und werteten diese mithilfe zusätzlicher Materialien aus.

Im Teil „Auge und Licht: Das Fenster zum Leben“ wurden *E/Z* Isomerisierungen behandelt. Leitfaden war die *Z*→*E* Isomerisierung des Retinals im Rhodopsin beim Sehprozess.

Einführend wurde ein „Pre-Test“ durchgeführt, um den aktuellen Wissensstand der Lernenden zum Thema zu überprüfen. Dazu wurde eine concept map (vgl. Abbildung 10.8 auf Seite 176) erstellt, in der die Verknüpfungen mit vorgegebenen Satzteilen durch die Lernenden in Einzelarbeit innerhalb von 10 Minuten hergestellt werden sollte. Direkt anschließend daran sollten die Lernenden ihren eigenen Kenntnisstand zum Thema nach verschiedenen Kriterien beurteilen (vgl. Abbildung 5.11). Sowohl der „Pre-Test“ als auch die Selbsteinschätzung wurden am Ende der Einheit erneut durchgeführt, um einen möglichen Wissenszuwachs beurteilen zu können.

Abschließend wurde die Flash-Animation „Photochemische *E/Z* Isomerisierungen“ von den Lernenden zunächst in Zweier-Gruppen abschnittsweise erarbeitet und im Plenum die Inhalte präsentiert. In diesem Zusammenhang wurde auch über Probleme beim Umgang mit der Flash-Animation und inhaltliche Unklarheiten diskutiert, sodass die Flash im Anschluss optimiert werden konnte.

Insgesamt konnte bei den Lernenden ein großer Wissenszuwachs festgestellt werden. Die Auswertung der concept map befindet sich im Anhang [Kapitel 10.4 auf S. 176]. Abgesehen von wenigen Ausnahmen war die Anzahl korrekter Zuordnungen der

Bausteine im „Post-Test“ deutlich höher, als im „Pre-Test“. In diesem Zusammenhang muss angemerkt werden, dass im Verlauf des Kurses ein Teilnehmer aus Zeitgründen den Kurs verlassen hat, sodass im „Post-Test“ nur 11 Personen befragt werden konnten. Darüber hinaus war die positive Selbsteinschätzung zum eigenen Kenntnisstand über die verschiedenen Vorgänge beim Sehvorgang im „Post-Test“ signifikant höher (vgl. Abbildung 5.11). Im „Pre-Test“ wurden die eigenen Kenntnisse ausschließlich als mittelmäßig bis schlecht eingeschätzt. Keine Person hat seine Kenntnisse zum Thema als sehr gut bewertet. Nach Beendigung des Kurs-Abschnitts „Auge und Licht – Das Fenster zum Leben“ haben die Lernenden ihre Kenntnisse über die Vorgänge beim Sehprozess überwiegend mittelmäßig bis sehr gut beurteilt.

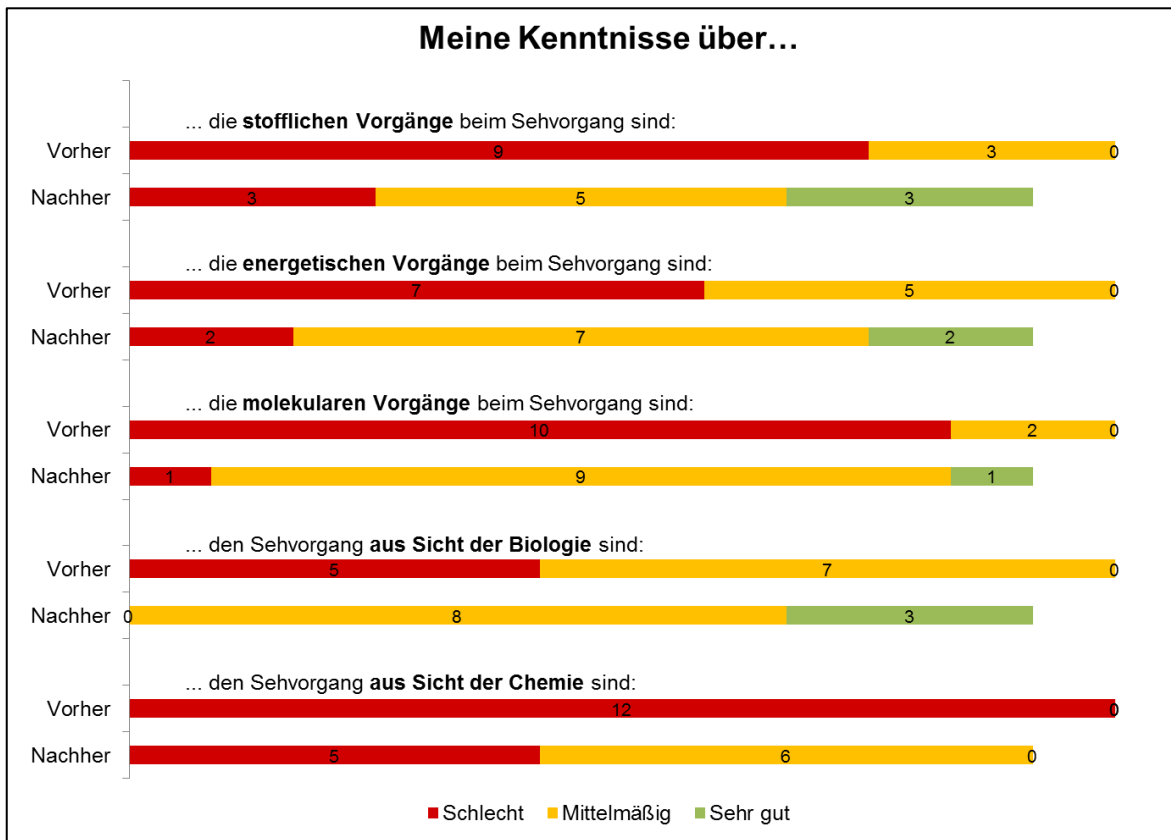


Abbildung 5.11: Selbsteinschätzung der Lernenden vor und nach der Durchführung der Einheit "Auge und Licht – Das Fenster zum Leben" im Projektkurs „Licht und Leben“.

Die Ergebnisse der Studie lassen den Schluss zu, dass die Lernenden einen deutlichen Wissenszuwachs zum Sehvorgang und damit zur *E/Z* Isomerisierung erlangt und diesen laut Selbsteinschätzung auch selbst wahrgenommen haben. Die Tests mit der Concept Map (Pre- und Posttest) belegen, dass die in Abbildung 5.11 dargestellte Selbsteinschätzung der Schülerinnen und Schüler durchaus realistisch ist (vgl. Anhang, S. 176 - 177).

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten geeignete *E/Z* Isomere gefunden werden, mit deren Hilfe experimentelle Zugänge zu grundlegenden Konzepten der Photochemie, insbesondere der photoaktiven molekularen Schalter, ermöglicht werden. Die Ergebnisse der fachwissenschaftlichen Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Die Isomere des Indigo-Derivats Thioindigo zeigen Unterschiede in ihren UV/Vis-Spektren. Nach den Informationen aus den UV/Vis-Spektren lassen sich die Thioindigo-Isomere photochemisch in beide Richtungen ineinander und thermisch von *Z*→*E* überführt werden. Leider war eine physikalische Trennung der Isomere nicht möglich. Damit konnten in den eigenen Untersuchungen die Angaben einer Literaturquelle bestätigt [91], die einer anderen widerlegt werden [90].
2. Bei Stilben konnte eine *E/Z* Isomerisierung nicht direkt nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Untersuchungen ergaben, dass unter den eigenen Bedingungen Phenanthren als Nebenprodukt entsteht (vgl. Abbildung 4.3 auf S. 50 und Abbildung 4.4 auf S. 51) und dadurch, vor allem im Hinblick auf Reversibilität, die *E/Z* Isomerisierung eingeschränkt ist.
3. Aus der Literatur bekannte Experimente mit Azobenzol [31, 46] konnten mit neuen Lichtquellen erfolgreich reproduziert werden. Die beiden Azobenzol-Derivate Dimethyl-Azobenzol-4,4'-Dicarboxylat und Methylrot zeigten durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen eine reversible photochemische Schaltbarkeit zwischen zwei Zuständen (Isomeren). Leider war eine physikalische Trennung der Isomere in beiden Fällen nicht erfolgreich.
4. Diazocin und Diamino-Diazocin konnten erfolgreich nach Vorschrift aus der Literatur [42, 136] synthetisiert werden, auch wenn die Ausbeuten der einzelnen Synthesen nicht den Erwartungen entsprachen. Alle experimentellen Untersuchungen mit Diazocin aus der Literatur konnten reproduziert und bestätigt werden. Weiterhin konnten erfolgreich Experimentierreihen zur dünnschichtchromatographischen Untersuchung von Diazocin durchgeführt werden. Die Herstellung einer intelligenten Folie mit Diazocin in einer Polystyrol-Matrix ist leider nicht gelungen, was vermutlich der zu geringen Konzentration an Diazocin geschuldet ist.
5. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, reines *E*-Diazocin zu gewinnen und davon UV/Vis-Spektren, Röntgenkristallstrukturen und Pulverdiffraktogramme aufzunehmen. Somit konnte die Kristallstruktur von *E*-Diazocin experimentell aufgeklärt werden. Die Messergebnisse decken sich mit den theoretischen

Berechnungen aus der Literatur. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im festen Zustand eine $E \rightarrow Z$ Isomerisierung von Diazocin abläuft, eine $Z \rightarrow E$ Isomerisierung hingegen scheinbar nur an der Oberfläche eines Kristalls. Darüber hinaus wurde die thermische Stabilität in Ethylacetat bei 20 °C bestimmt. Die Existenz zweier E -Konformere, wie in [42] angegeben, konnte NMR-spektroskopisch nicht bestätigt werden. Nach diesen Messungen liegt in Temperaturbereichen von -30°C bis 50°C nur ein Konformer vor. Allerdings war es möglich, ein NMR-Spektrum von E -Diazocin aufzunehmen, das zwar noch Signale von Z -Diazocin enthielt, diese aber von den Signalen des E -Diazocin deutlich unterschieden werden konnten.

Die gewonnenen Ergebnisse aus dem fachwissenschaftlichen Teil bilden die Basis für die didaktischen Materialien, die im Zuge dieser Arbeit entwickelt wurden:

1. Zunächst wurde die Bedeutung der E/Z Isomerisierung für die aktuelle Forschung und Entwicklung und damit auch die Wichtigkeit für den Einsatz in der Schule aufgezeigt. Es wurden verschiedene Basiskonzepte einbezogen, die die Thematisierung von E/Z Isomerisierungen im Chemieunterricht der Sekundarstufe II in verschiedenen Inhaltsfeldern ermöglichen. Wichtige Grundlage ist diesbezüglich das Energiekonzept „*vom Grundzustand und vom elektronisch angeregten Zustand*“ als Ausgangslage für alle photochemischen Reaktionen.
2. Das im Rahmen dieser Arbeit erstellte Video zur photochemischen Isomerisierung von Azobenzol dient der indirekten experimentellen Erarbeitung der E/Z Isomerisierung im Schulunterricht. Der Umgang mit Azobenzol im Schulunterricht ist verboten, sodass das Video einen adäquaten Ersatz bietet, zumal Azobenzol eine strukturell simple Verbindung ist, deren Isomerisierung leicht nachvollzogen werden kann.
3. Diazocin stellt eine geeignete Ersatzsubstanz für Azobenzol im Schulunterricht dar. Gegenwärtig gibt es kein Verwendungsverbot für Diazocin. Alle Experimente, die mit Azobenzol durchgeführt werden können, sind mit Diazocin ebenfalls realisierbar. Darüber hinaus unterscheiden sich die Isomere von Diazocin farblich, sodass eine schnellere Unterscheidung und damit auch rein phänomenologische Betrachtungen mit sehr einfachen Experimenten möglich sind.
4. Das Experimentierkit „Photo-Switch“ wurde entwickelt, um eine experimentelle Herangehensweise an photochemische E/Z Isomerisierung zu ermöglichen und Diazocin als innovative Substanz in den Schulunterricht zu integrieren.
5. Die im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und programmierte Flash-Animation zu E/Z Isomerisierungen stellt ein wichtiges Medium zur Unterstützung der Thematik in der Lehre dar. Dadurch ist es möglich die Prozesse auf Teilchenebene

dynamisch zu betrachten und mit den Lernenden zu erarbeiten. Auch können die Lernenden die Flash-Animation in kleinen Gruppen oder Einzelarbeit erkunden. Der Aufbau der Flash-Animation erlaubt es ebenfalls, dass die Lernenden nur einzelne Aspekte der Animation betrachten, sodass ein vielfältiger Einsatz im Unterricht ermöglicht wird.

Als Service für Lehrende werden die entwickelten Materialien (Video „Photochemische Isomerisierung von Azobenzolen“, die Versuchsanleitungen zum Experimentierkit „Photo-Switch“ sowie die Flash-Animation „Photochemische *E/Z* Isomerisierungen“), die in der Schule bereits mit positivem Ergebnis eingesetzt wurden, zu Lehrzwecken online kostenlos zur Verfügung gestellt. Dadurch und durch Präsentation des Themas in Publikationen und auf Tagungen wird die Verbreitung von *E/Z* Isomerisierungen als schulrelevantes Thema unter den Lehrenden vorangetrieben.

7 Ausblick

Im Anschluss an diese Arbeit ist es sinnvoll, die Synthesevorschrift von Diazocin weiter zu optimieren, um einerseits den Aufwand der Synthese zu minimieren und an die in Schulen verfügbaren Geräte und Chemikalien anzupassen. Dabei sollte besonders die Aufreinigung durch Säulenchromatographie ersetzt werden, da diese einen hohen Verbrauch an Chemikalien verursacht. Die Verbesserung der Ausbeute durch Rühren des Azo-, Azoxy- und Dihydro-Gemischs in Aceton sollte weiter untersucht werden, um auch quantitative Aussagen zu dieser Reaktion machen zu können. Derzeit werden im Rahmen einer Master-Thesis weitere Reduktions- und Oxidationsmittel getestet, die die Nebenprodukte der Synthese zu Diazocin umsetzen könnten.

Neben der klassischen Synthese käme darüber hinaus die elektrochemische Synthese in Frage, nach der ebenfalls Azoverbindungen synthetisiert werden können.

Die intelligente Folie mit Diazocin als Schalteinheit muss weiter untersucht und eine geeignete Konzentration ermittelt werden. Die Azogruppe als Schalteinheit verspricht gute Stabilität in festem Zustand [115] und könnte somit eine gute Alternative zum stark begrenzt haltbaren Spiropyran darstellen.

Des Weiteren können andere *E/Z* Isomerenpaare, z.B. aus der Klasse der Imine (C=N) und Chalkone (CO-C=C), auf ihre Schalteigenschaften hin untersucht und ihre Eignung für den Einsatz im Schulunterricht überprüft werden.

Insgesamt sollten weitere Materialien und besonders Aufgaben zum Thema *E/Z* Isomerisierungen entwickelt werden, die das Thema im Schulunterricht unterstützen und den Einsatz erleichtern.

An die fachwissenschaftlichen Erkenntnisse zur Struktur von *E*-Diazocin kann insofern angeknüpft werden, als dass dieselben Untersuchungen mit dem Diazocin-Derivat Diamino-Diazocin durchgeführt werden. Darüber hinaus ist das *E*-Diazocin-Molekül chiral, sodass dazu weitere Untersuchungen angestellt werden können.

8 Experimenteller Teil

8.1 Analytik

UV/Vis-Spektroskopie: Alle UV/Vis-Spektren wurden mit dem Gerät Specord 200 plus der Firma Analytic Jena im jeweils angegebenen Lösungsmittel gemessen. Es wurden Quartz-Küvetten, $d = 10$ mm, verwendet. Vor jeder Messreihe wurde eine Referenzmessung mit dem jeweiligen Lösungsmittel vorgenommen. Bei $\lambda = 320$ nm findet im Gerät ein Filterwechsel statt, der bei einigen Messungen dazu geführt hat, dass sich die Intensität des Signals durch einen Sprung an dieser Stelle stark verändert hat. Die Darstellung und Auswertung der Spektren wurde mit Microsoft Excel realisiert.

NMR-Spektroskopie: Alle ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf folgendem Gerät der Firma Bruker gemessen:

Bruker Avance III 600 ^1H -NMR: 600,13 MHz ^{13}C -NMR: 150,9 MHz

Für alle Messungen wurde deuteriertes Chloroform der Firma Carl Roth als Lösungsmittel verwendet. Alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden am Signal der Restprotonen des deuterierten Chloroforms ausgerichtet (7,26 ppm). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in „parts per million“ (ppm).

Zur Darstellung und Auswertung der Spektren wurden zwei Programme verwendet:

- Bruker TopSpin Version 3.5
- ACDLABS 12.0 – ChemSketch 1D NMR Processor

Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturaufnahmen wurden von Prof. Dr. Fabian Mohr im Institut Anorganische Chemie an der Bergischen Universität Wuppertal mit einem Rigaku Oxford Diffraction Gemini Ultra durchgeführt und ausgewertet.

Pulverdiffraktometrie:

Alle Pulverdiffraktometrie-Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim im Institut Chemische Kristallographie und Elektronenmikroskopie von Nils Nöthling unter Leitung von Prof. Dr. C. Lehmann durchgeführt und ausgewertet.

Die Aufnahmen wurden an einem Stoe STADI P Diffraktometer mit Primärmonochromator und Cu-K $_{\alpha 1}$ Strahlung durchgeführt.

8.2 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben.

Deuteriochloroform	CDCl ₃ , 99,8 Atom%D, stab. mit Ag	Carl Roth
Azobenzol	96 %	Sigma
Z-Stilben	97 %	Merck
E-Stilben	≥ 97 %	Carl Roth
Thioindigo		TCI
Dimethyl-Azobenzol-4,4'-Dicarboxylat	> 95 %	TCI
4-Dimethylaminoazobenzol-4'-carbonsäure	> 97 %	TCI
2,2'-Dinitrodibenzyl	> 98 %	TCI
4,4'-Ethylendianilin	> 97 %	TCI
Natriumnitrat		Sammlung
Glucose		Sammlung
Zink		Merck
Blei		Merck
Bariumhydroxid-Octahydrat	> 97 %	Carl Roth

8.3 Methoden und allgemeine Arbeitstechniken

Chromatographie:

Für die Dünnschichtchromatographien wurden die DC-Platten Kieselgel 60 F₂₅₄ (20*20 cm) der Firma Merck Millipore und Kieselgel SIL G/UV₂₅₄ (20*20 cm) der Firma Macherey-Nagel verwendet und mit dem jeweils angegebenen Laufmittel durchgeführt. Vor jeder DC wurde zunächst die DC-Kammer mit 10 mL des jeweiligen Laufmittels befüllt und für mindestens 15 Minuten zur Kammersättigung stehen gelassen. Jede DC-Folie wurde mit einer Startlinie 1 cm über dem Boden versehen. Alle DC-Entwicklungen liefen so lange, bis sich die Laufmittelfront 1 cm unter dem oberen Rand befand. Die Proben auf der DC wurden mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm detektiert. Generell werden Proben auf der DC als „Fleck“ bezeichnet.

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten in einer Glassäule mit Kieselgel 60 (Korngröße 0,035 – 0,07) der Firma Carl Roth. Es wurden Fraktionen von 5 mL in Schraub- oder Schnappdeckelgläschen aufgefangen. Diese wurden mittels DC auf Reinheit überprüft.

Lichtquellen:

Für die photochemischen Experimente wurden verschiedene Lichtquellen verwendet.

Die verwendeten high-power LEDs stammen von der Firma *Sahlmann Photochemical Solutions* und besitzen folgende Spezifikationen:

365 nm: 3 x NCSU276A-U365, FWHM = 9,5 nm; optische Leistung: 3x750 mW

405 nm: 3 x NCSU276A-U405, FWHM = 14 nm; optische Leistung: 3x850 mW

450 nm: 3 x NCSU276A-U450, FWHM = 20 nm; optische Leistung: 3x800 mW

530 nm: 3 x NCSU276A-U530, FWHM = 30 nm; optische Leistung: 3x270 mW

627 nm: 3 x NCSU276A-U627, FWHM = 20 nm; optische Leistung: 3x400 mW

Zur Bestrahlung mit UV-Licht $\lambda < 365$ nm wurden LED-Lichtquellen der Firma Omikron mit folgenden Spezifikationen verwendet:

265 nm: LEDMOD265.001.OEM, optische Leistung: 400 μ W

310 nm: LEDMOD310.001.OEM, optische Leistung: 500 μ W

Die Identifikation der Substanzflecken auf den DC-Folien erfolgte mittels einer UV-Handlampe der Firma Hedinger mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (Absorptionsmaximum des Fluoreszenzindikators im Kieselgel):

UV-Lampe UVKL 4U, Leistung: 4 W

Die low-cost Schulexperimente wurden mit Taschenlampen der Firma UltraFire mit folgenden Spezifikationen durchgeführt:

400 nm: Ultrafire WF-501B, FWHM = 40 nm

520 nm: Ultrafire WF-501B, FWHM = nicht angegeben

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1)

Auf eine 8*8 cm große DC-Folie wird ganz links auf die Startlinie ein Substanzfleck aufgetragen. Mit einem Abstand von mindestens 1 cm wird rechts davon ein weiterer Substanzfleck aufgetragen. Der linke Fleck wird mit Alufolie abgedeckt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2)

Der linke Substanzfleck aus der **AAV1** wird nach Entwicklung in der DC-Kammer mit einer geraden Linie abgeschnitten. Über die anderen aufgetrennten Flecken wird mit Bleistift eine neue Startlinie gezeichnet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3)

Proben von 14 Fraktionen der Säulenchromatographie werden auf einer 10 cm breiten DC-Folie nebeneinander auf die Startlinie einer DC-Folie aufgetragen. In der Mitte wird als Referenzsubstanz das reine Produkt mit aufgetragen.

8.4 Thioindigo

Dünnschichtchromatographische Trennung der Thioindigo-Isomere

Zunächst werden 10 mg Thioindigo (0,034 mmol) in 5 mL Toluol gelöst. Anschließend werden nach **AAV1** zwei Proben Thioindigo in Toluol auf eine DC-Folie aufgetragen und der nicht bedeckte Fleck mit $\lambda = 530$ nm für 10 Minuten bestrahlt. Danach wird die DC-Folie in der DC-Kammer entwickelt. Dazu werden in mehreren Durchführungen verschiedene Laufmittel und Laufmittelgemische mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus Toluol, Xylol, Cyclohexan, Petrolether, Ethylacetat, Aceton und Isopropanol getestet.

8.5 Stilben

8.5.1 Photochemische Isomerisierung von *E*-Stilben

Zunächst werden 10 mg Stilben (0,055 mmol) in 5 mL Ethanol gelöst. Nach **AAV1** werden zwei Proben *E*-Stilben in Ethanol auf eine DC-Folie aufgetragen. Die nicht abgedeckte Probe wird mit $\lambda = 265$ nm für 10 Minuten bestrahlt. Es folgt die Entwicklung in der DC-Kammer mit Petrolether als Laufmittel.

8.5.2 Photochemische Isomerisierung von Stilben

Die entwickelte DC-Folie aus 8.5.1 wird nach **AAV2** präpariert. Beide vorliegenden Flecken werden mit $\lambda = 265$ nm für 10 Minuten bestrahlt und die Folie anschließend in der DC-Kammer mit Petrolether als Laufmittel entwickelt.

8.5.3 Thermische Isomerisierung von Stilben

Die entwickelte DC-Folie aus 8.5.1 wird nach **AAV2** präpariert. Die Folie wird danach auf einer Heizplatte oder in einem Trockenschrank bei 70 °C für 1 h erwärmt. Anschließend erfolgt die Entwicklung in der DC-Kammer mit Petrolether als Laufmittel.

8.5.4 Aufnahmen von UV-Spektren von Stilben mit Zugabe von Phenanthren

Zunächst wird ein UV-Spektrum von *E*-Stilben in Ethanol in einer Quartz-Küvette aufgenommen. Dazu werden 10 mg *E*-Stilben (0,055 mmol) in 5 mL Ethanol gelöst und so lange verdünnt, bis ein sauberes UV-Spektrum erhalten wird. Nun wird diese Lösung in der Quartz-Küvette mit $\lambda = 265$ nm für 1 h bestrahlt und erneut ein UV-Spektrum aufgenommen. Anschließend werden mithilfe einer Eppendorf Präzisionspipette 6 μ L einer Lösung aus 10 mg Phenanthren (0,056 mmol) in 5 mL Ethanol hinzugegeben und wieder ein UV-Spektrum aufgenommen. Die Zugabe von 6 μ L Phenanthren wird 3 Mal wiederholt und jedes Mal ein UV-Spektrum aufgenommen.

Das gleiche Experiment kann analog mit kommerziellem *Z*-Stilben durchgeführt werden.

8.6 Azobenzol

8.6.1 Photochemische Isomerisierung von *E*-Azobenzol

Zur photochemischen Isomerisierung von *E*-Azobenzol werden zunächst 20 mg *E*-Azobenzol (0,055 mmol) in 10 mL Toluol gelöst. Die Azobenzol-Lösung wird in einem dunklen Gefäß aufbewahrt, um Lichteinfluss auszuschließen.

Es werden mehrere Varianten des Experiments durchgeführt.

- a) Nach **AAV1** wird *E*-Azobenzol in Toluol auf eine DC-Folie aufgetragen. Der nicht bedeckte Fleck wird mit $\lambda = 365$ nm für 1 Minute bestrahlt. Anschließend erfolgt die Entwicklung in der DC-Kammer mit Toluol als Laufmittel.
- b) Zuerst wird eine Probe *E*-Azobenzol in Toluol nach **AAV1** auf die DC-Folie aufgetragen. Anschließend wird die *E*-Azobenzol-Lösung mit $\lambda = 365$ nm für 1 Minute bestrahlt und diese bestrahlte Lösung als zweite Probe auf die DC-Folie aufgetragen. Die Entwicklung in der DC-Kammer erfolgt mit Toluol als Laufmittel.

8.6.2 Photochemische Isomerisierung von *Z*-Azobenzol

Die fertig entwickelte DC-Folie aus 8.6.1 wird nach **AAV2** präpariert. Nun werden beide Flecken mit $\lambda = 365$ nm für 1 Minute bestrahlt und die DC-Folie anschließend in der DC-Kammer mit Toluol als Laufmittel entwickelt.

In einer weiteren Variation des Experiments, in dem keine Isomerisierung erfolgt, können die Substanzflecken mit $\lambda = 627$ nm für 5 Minuten in einem ansonsten vollständig abgedunkelten Raum bestrahlt werden. Die Entwicklung wird ebenfalls an einem vollständig abgedunkelten Ort durchgeführt.

8.6.3 Thermische Isomerisierung von Z-Azobenzol

Für dieses Experiment wird der Versuch aus Kapitel 8.6.1 wiederholt und die entwickelte DC-Folie nach **AAV2** präpariert. Dabei ist darauf zu achten, dass die Präparation in einem abgedunkelten Raum stattfindet, um Lichteinfluss auszuschließen. Anschließend werden die Substanzflecken auf der DC-Folie lichtgeschützt mit Alu-Folie abgedeckt und die gesamte DC-Folie auf einer Heizplatte oder in einem Trockenschrank bei 70 °C für 1 h erwärmt. Nach kurzer Abkühlzeit wird die Alu-Folie vorsichtig entfernt und die DC-Folie in der DC-Kammer mit Toluol als Laufmittel an einem abgedunkelten Ort entwickelt.

8.6.4 Gewinnung von reinem Z-Azobenzol

Das gesamte Experiment wird in einem abgedunkelten Raum durchgeführt. Eine Lösung aus 10 mg *E*-Azobenzol (0,054 mmol) in Toluol wird mit $\lambda = 365$ nm für 10 Minuten bestrahlt. Diese wird auf die Startlinie einer DC-Folie aufgetragen und mit Toluol als Laufmittel in einer DC-Kammer entwickelt. Der isolierte *Z*-Azobenzol-Fleck wird vorsichtig von der DC-Folie abgekratzt und in Toluol gelöst. Das Kieselgel wird abfiltriert und eine reine Lösung aus *Z*-Azobenzol in Toluol erhalten.

8.7 Diazocin

8.7.1 Synthese

8.7.1.1 Zink als Reduktionsmittel

Es werden 500 mg 2,2'-Dinitrodibenzyl (1,84 mmol) in 200 mL Ethanol gelöst und in einem 500 mL Rundkolben auf Rückfluss erhitzt. Nun wird eine Lösung von 1,16 g Bariumhydroxid-octahydrat (3,7 mmol) in 30 mL heißem Wasser und anschließend 2 g Zink-Pulver (30,6 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluss gerührt.

Die abgekühlte Reaktionsmischung wird über Celite filtriert. Dazu wird ein Büchner-Trichter mit einem Filterpapier bestückt und mindestens zur Hälfte mit Celite gefüllt. Die Lösung wird nun auf das Celite gegeben und mithilfe einer Nutsche abgezogen. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelb-orange Rückstand wird in einer Lösung aus n-Pentan und Dichlormethan (1:1) gelöst und über Kieselgel analog zum vorigen Schritt filtriert. Das Lösungsmittel wird erneut am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelb-orange Rückstand wird anschließend säulenchromatographisch mit Cyclohexan/Ethylacetat (2:1) getrennt. Nach **AAV3** werden die Fraktionen auf Reinheit geprüft. Die Fraktionen mit reinem Produkt werden zusammengegeben und anschließend aus n-Pentan umkristallisiert. Es werden gelbe Kristalle erhalten. (nach [136])

8.7.1.2 Blei als Reduktionsmittel

Die Durchführung erfolgt analog zur Kapitel 8.7.1.1, allerdings wird das dort verwendete Zink als Reduktionsmittel durch äquivalente Mengen Blei-Pulver (30,6 mmol, 6,34 g) ersetzt.

8.7.1.3 Glucose als Reduktionsmittel

Es werden 1 g (3,67 mmol) 2,2'-Dinitrodibenzyl mit 200 mL Ethanol versetzt und eine Lösung aus 9,2 g (9,2 mmol) NaOH in 40 mL Wasser hinzugegeben. Die Mischung wird zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird eine Lösung aus 6,81 g (37,75 mmol) Glucose in 21 mL Wasser hinzugegeben und für 24 h unter Rückfluss gerührt.

Die abgekühlte Lösung wird drei Mal mit 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nun wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Cyclohexan/Ethylacetat (2:1) getrennt. Nach **AAV3** werden die Fraktionen auf Reinheit geprüft. Die Fraktionen mit reinem Produkt werden gesammelt und in n-Pentran umkristallisiert. Es werden gelbe Kristalle erhalten. (nach [42] und [136])

8.7.2 E-Diazocin-Kristalle

Zunächst wird die gewünschte Menge Z-Diazocin in einem Schraubdeckelglaschen oder Becherglas vorgelegt. Nun wird unter Rühren mit einem Magnetrührer Schritt für Schritt wenig n-Pentan hinzugefügt, bis sich das Z-Diazocin gerade komplett gelöst hat. Anschließend wird die Lösung im Gefrierschrank auf -18 °C heruntergekühlt. Diese kalte Lösung wird mit $\lambda = 365$ nm für 11 Minuten bestrahlt. Im Gefrierschrank wird das Gefäß ohne Deckel für drei bis vier Tage stehen gelassen. Zurück bleiben dunkelrote bis schwarze Kristalle. Dazwischen befinden sich auch einige wenige sehr kleine gelbe Kristalle, die einfach mithilfe einer Pinzette oder eines Spatels entfernt werden können. Die roten Kristalle werden vorsichtig mit vorgekühltem n-Pentan gewaschen. Werden die roten Kristalle weiterhin lichtgeschützt im Gefrierschrank aufbewahrt, sind sie über mehrere Wochen haltbar. Die Reinheit der Kristalle wurde durch UV/Vis (vgl. Kapitel 4.4.2.2 auf S. 77) und Röntgendiffraktometrie (vgl. Kapitel 4.4.6 auf S. 94) bestätigt.

8.7.3 Isomerisierung von Diazocin in Lösung

Versuch 1: Photochemische $Z \rightarrow E$ Isomerisierung

Es werden 20 mg Z -Diazocin (0,1 mmol) in 10 mL Ethylacetat gelöst und die gelbe Lösung auf zwei Schraubdeckelgläschen verteilt. Die Schraubdeckelgläschen werden verschlossen. Eine Lösung wird mit einer LED-Taschenlampe mit $\lambda = 400$ nm und die andere Lösung mit einer LED-Taschenlampe $\lambda = 530$ nm für 1 Minute bestrahlt.

Versuch 2: Photochemische $E \rightarrow Z$ Isomerisierung

Beide Lösungen aus dem ersten Versuch werden durch Bestrahlung rot verfärbt. Anschließend wird eine Lösung mit einer LED-Taschenlampe mit $\lambda = 400$ nm und die andere Lösung mit einer LED-Taschenlampe $\lambda = 530$ nm für 1 Minute bestrahlt.

Versuch 3: Thermische Isomerisierung

Eine gelbe und eine rote (photochemisch geschaltete) Lösung aus Diazocin in Ethylacetat in einem fest verschlossenen Schraubdeckelgläschen aus Versuch 1 werden in einem Wasserbad (50 °C) vorsichtig erwärmt.

8.7.4 DC-Untersuchungen von Diazocin

Versuch 1: Photochemische Isomerisierung von Z -Diazocin bei $\lambda = 365$ nm

Nach **AAV1** werden zwei Proben einer Lösung aus Z -Diazocin in Ethylacetat auf eine DC-Folie aufgetragen. Der nicht bedeckte Fleck wird mit $\lambda = 365$ nm für 1 Minute bestrahlt, die Alufolie entfernt und die DC-Folie mit Cyclohexan/Dichlormethan (1:2) als Laufmittel entwickelt.

In einer zweiten Variation des Experiments wird zunächst eine Probe Z-Diazocin in Ethylacetat auf die DC-Folie aufgetragen. Die Z-Diazocin-Lösung wird anschließend mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ für 1 Minute bestrahlt und diese Lösung als zweiten Flecken nach **AAV1** auf die DC-Folie aufgetragen.

Versuch 2: Photochemische Isomerisierung von Z- und E-Diazocin bei $\lambda = 365 \text{ nm}$

Zunächst wird die fertig entwickelte DC-Folie aus Versuch 1 nach **AAV2** präpariert. Anschließend wird der gelbe Fleck mit Alufolie abgedeckt und der rote Fleck mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ für 1 Minute bestrahlt. Die Entwicklung erfolgt in der DC-Kammer mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Dichlormethan (1:2).

In einer Variation des Experiments wird auf die Abdeckung des gelben Flecks verzichtet und beide Flecken mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ für 1 Minute bestrahlt.

Versuch 3: Photochemische Isomerisierung von Z- und E-Diazocin bei $\lambda = 530 \text{ nm}$

Dieses Experiment wird analog zu Versuch 2 durchgeführt, allerdings wird mit $\lambda = 530 \text{ nm}$ für 1 Minute bestrahlt. Auch hier kann die in Versuch 2 genannte zweite Variation durchgeführt werden.

Versuch 3: Thermische Isomerisierung von Diazocin

Das gesamte Experiment wird in einem abgedunkelten Raum unter Rotlicht durchgeführt. Zunächst wird Versuch 1 wiederholt und die fertig entwickelte Folie nach **AAV2** präpariert. Die DC-Folie wird nun auf einer Heizplatte oder in einem Trockenschrank für 1 h bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach einer kurzen Abkühlzeit wird die DC-Folie mit dem Laufmittelgemisch Cyclohexan/Dichlormethan (1:2) entwickelt.

8.7.5 Intelligente Folie mit Diazocin

Dieses Experiment wurde nach Vorschrift von S. Krees durchgeführt. Zunächst werden 10 mg Z-Diazocin in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend werden ca. 2,5 - 3 g Styropor in die Lösung eingerührt, bis sich dieses komplett gelöst hat und eine zähflüssige Masse entstanden ist. Diese wird für einige Minuten stehen gelassen, damit die Luftblasen aus der zähflüssigen Masse austreten. In der Zwischenzeit wird eine DIN A5 Kopierfolie (DIN A4 Folie in zwei Hälften geschnitten) mit Gewebeklebeband an den Kanten auf eine feste Unterlage geklebt. Die zähflüssige Diazocin-Toluol-Styropor-Masse wird vorsichtig längs auf das obere Ende der Folie gegossen. Mit einem Glasstab wird die Masse über die gesamte Folie gezogen. Die Höhe der Schicht wird dabei durch das Gewebeklebeband bestimmt. Anschließend wird diese Folie für 30 Minuten unter dem Abzug gelagert, bis das Lösungsmittel abgedampft ist. Nun kann das Gewebeklebeband vorsichtig entfernt werden. Die Kopierfolie mit der darauf befindlichen Diazocin-Styropor-Schicht wird in eine Laminierfolie eingeschweißt.

8.8 Diaminodiazocin

8.8.1 Synthese Dinitrovorstufe

In einem Dreihals-Rundkolben mit Thermometer und Rückflusskühler wird eine Lösung aus 5 g 1,2-bis(4-Aminophenyl)ethan (24 mmol) in 40 mL konz. H_2SO_4 auf 60 °C über einem Ölbad erwärmt. Nun wird eine Lösung aus 4,4 g fein gemahlenem Natriumnitrat (52 mmol) in 45 mL konz. H_2SO_4 tropfenweise hinzugegeben. Dieses Gemisch wird für 6 h bei 60 °C gerührt und anschließend in 200 mL Eiswasser gegossen. Durch vorsichtige Zugabe einer Ammoniak-Lösung (32 %) in einem großen Gefäß wird die erhaltene Suspension neutralisiert. Der pH-Wert wird in diesem Fall mit pH-Papier getestet. Anschließend wird die rote Ablagerung abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Uhrgläsern im Vakuum über CaCl_2 für zwei bis drei Tage getrocknet. (nach [42])

8.8.2 Synthese Diaminodiazocin

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflusskühler wird eine Suspension aus 1,059 g 1,2-bis(2-Nitro-4-Aminophenyl)ethan (3,503 mmol) in einer Mischung aus 140 mL Ethanol und 35 mL einer wässrigen Lösung aus 8,8 g Natriumhydroxid (220 mmol) auf 70 °C erhitzt. Danach wird eine Lösung aus 6,5 g Glucose (36 mmol) in 20 mL Wasser hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei 70 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 500 mL Wasser hinzugefügt und drei Mal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird mittels Flash-Säulenchromatographie mit Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) aus dem gelb-orangen Rückstand isoliert. Nach **AAV3** werden die Fraktionen auf Reinheit getestet, die Fraktionen mit reinem Produkt zusammengegeben und aus n-Pentan umkristallisiert. (nach [42])

9 Verzeichnisse

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Besetzung der Orbitale eines Modell-Moleküls im Grundzustand und im angeregten Zustand.	12
Abbildung 3.2: Jablonski-Diagramm und Franck-Condon-Prinzip. A = Absorption eines Photons und damit einhergehende Energieaufnahme, SR = Schwingungsrelaxation, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, IC = Internal Conversion, ISC = Intersystem Crossing. (eigene Darstellung, nach [26])	14
Abbildung 3.3: Ablauf photochemischer Reaktionen. E=Energie, Ed=Edukt, P=Produkt, ÜZ=Übergangszustand, M*=angeregtes Minimum, P*=Produkt im angeregten Zustand, ÜZ*=Übergangszustand im angeregten Zustand. (Eigene Darstellung nach [26])	16
Abbildung 3.4: Molekulare Schalter: a) Fulgide, b) Spiropyrane, c) Azobenzole, d) Stilbene	21
Abbildung 3.5: <i>E/Z</i> -Isomerisierung von Azophan mit Einlagern eines Kalium-Ions in der <i>Z</i> -Konfiguration (nach [26]).	22
Abbildung 3.6: Dipolmomente und Siedetemperaturen zweier <i>E/Z</i> Isomere [44]	25
Abbildung 3.7: Verteilung der π -Elektronen in einem π - und π^* -Orbital eines Moleküls vor und nach Anregung mit Lichtenergie (nach [26, 31, 43]).....	26
Abbildung 3.8: Potentialenergieflächen für die <i>E-Z</i> -Isomerisierung an einer C=C-Doppelbindung (nach [31]).	27
Abbildung 3.9: Molekülstrukturen von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Stilben und Aggregatzustand der Stoffe bei Raumtemperatur.....	28
Abbildung 3.10: Molare Extinktion von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Stilben in Hexan [Quelle der Rohdaten: Oregon Medical Laser Center]	29
Abbildung 3.11: Energiehyperflächen für die <i>E-Z</i> und <i>Z-E</i> Isomerisierung von Stilben und die Wahrscheinlichkeiten der Reaktionsabläufe in % (nach [52]).....	30
Abbildung 3.12: Photochemische [2+2]-Cycloadditionsreaktion von <i>E</i> -Stilben.....	31
Abbildung 3.13: Dehydrocyclisierung von Stilben mit anschließender Oxidation an der Luft zu Phenanthren.....	31
Abbildung 3.14: Moleküllänge von <i>E</i> -Azobenzol und <i>Z</i> -Azobenzol (nach [64]).	32
Abbildung 3.15: Dipolmoment von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Azobenzol.....	33
Abbildung 3.16: Normierte Absorptionsspektren von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Azobenzol (AB) in Toluol (Eigene Aufnahmen).	34
Abbildung 3.17: Vorgeschlagene Mechanismen zur Isomerisierung von Azobenzol (nach [74, 77]).....	35

Abbildung 3.18: <i>E</i> - und <i>Z</i> -Diazocin (nach [78]).	36
Abbildung 3.19: Absorptionsspektren von <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin in Ethylacetat. Generierung von <i>E</i> -Diazocin erfolgte durch Bestrahlung der <i>Z</i> -Diazocin-Lösung mit einer LED-Lichtquelle mit $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ (Eigene Aufnahmen).	37
Abbildung 3.20: Gemessene Absorption einer Diazocin-Lösung bei $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$ und $\lambda_2 = 490 \text{ nm}$ bei abwechselnder Bestrahlung mit $\lambda = 385 \text{ nm}$ und $\lambda = 520 \text{ nm}$ [78] (vgl. auch eigene Ergebnisse auf S. 79).	37
Abbildung 3.21: Molekülstrukturen der Isomerenpaare von <i>N,N'</i> -Dimethylindigo und Thioindigo.	38
Abbildung 3.22: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Thioindigo in Benzol, bestrahlt mit verschiedenen Lichtfarben blau, grün und gelb [90].	39
Abbildung 4.1: Absorptionsspektren von Thioindigo in EtAc unbestrahlt und mit verschiedenen Wellenlängen bestrahlt, sowie nach Lagerung einer bestrahlten Lösung bei Raumtemperatur für 10 Minuten. Die Bestrahlung erfolgt nach der Reihenfolge in der Legende rechts.	45
Abbildung 4.2: UV-Absorptionsspektrum von unbestrahltem und bestrahltem <i>E</i> - und <i>Z</i> -Stilben in Ethanol	49
Abbildung 4.3: UV-Absorptionsspektrum einer <i>E</i> -Stilben-Lösung, nach Bestrahlung und nach Zugabe einer verdünnten Phenanthren-Lösung.	50
Abbildung 4.4: UV-Absorptionsspektrum einer <i>Z</i> -Stilben-Lösung, nach Bestrahlung und nach Zugabe einer verdünnten Phenanthren-Lösung.	51
Abbildung 4.5: (1) Vorbereitete DC-Folie für die photochemische Isomerisierung von Azobenzol: linker Fleck unbestrahlt, rechter Fleck bestrahlt.	54
Abbildung 4.6: Ergebnis der DC nach Bestrahlung beider Flecken mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ [128].	56
Abbildung 4.7: Ergebnis der DC nach Erwärmen beider Flecken bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 Minuten [128].	58
Abbildung 4.8: Vereinfachtes Energieprofil zur Isomerisierung von Azobenzol [129], nach [31, 69].	58
Abbildung 4.9: UV/Vis Absorptionsspektrum von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Azobenzol in Toluol.	59
Abbildung 4.10: Molekülstruktur von DAD	60
Abbildung 4.11: UV/Vis-Absorptionsspektren von DAD in Toluol unter verschiedenen Einflüssen in angegebener Reihenfolge: 1. DAD; 2. DAD 1 min bestrahlt mit $\lambda = 365 \text{ nm}$; 3. DAD 12 min bestrahlt mit $\lambda = 365 \text{ nm}$; 4. 100 min Aufbewahrung im Dunkeln; 5. DAD 5 min bestrahlt mit $\lambda = 365 \text{ nm}$; 6. DAD aus 5. bestrahlt mit $\lambda = 450 \text{ nm}$.	60
Abbildung 4.12: Molekülstruktur von MR	63
Abbildung 4.13: UV/Vis-Absorptionsspektren von MR in Ethylacetat unter verschiedenen Einflüssen in angegebener Reihenfolge: 1. MR; 2. MR 1 min bestrahlt mit $\lambda = 450 \text{ nm}$; 3.	

MR 12 min bestrahlt mit $\lambda = 450$ nm; 4. 70 min Aufbewahrung im Dunkeln; 5. MR 5 min bestrahlt mit $\lambda = 450$ nm.	63
Abbildung 4.14: Stabilität von MR in EtAc nach mehreren Bestrahlungszyklen mit verschiedenen Wellenlängen.	64
Abbildung 4.15: Einschrittige Synthese von Diazocin.	66
Abbildung 4.16: Mögliche Nebenprodukte bei der Diazocin-Synthese.	68
Abbildung 4.17: Erster Schritt der Diamino-Diazocin-Synthese: Nitrierung von 1,2-Bis(4-aminophenyl)-ethan in stark saurem Milieu [42].	71
Abbildung 4.18: Zweiter Schritt zur Synthese von Diamino-Diazocin: Reduktion der Nitrogruppen mit Glukose in alkischer Ethanol-Lösung.	73
Abbildung 4.19: Mögliche Nebenprodukte bei der Diamino-Diazocin-Synthese.	73
Abbildung 4.20: Diamino-Diazocin in Ethylacetat (Links unbestrahlt, rechts bestrahlt mit $\lambda = 400$ nm).	74
Abbildung 4.21: UV/Vis-Absorptionsspektrum von <i>Z</i> -Diamino-Diazocin und <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diamino-Diazocin im photostationären Zustand bei $\lambda = 400$ nm.	74
Abbildung 4.22: Diazocin in Ethylacetat (links <i>Z</i> -Diazocin, rechts <i>Z</i> -Diazocin nach Bestrahlung bei $\lambda = 365$ nm) [128].	75
Abbildung 4.23: UV/Vis-Spektrum von <i>Z</i> -Diazocin in Ethylacetat und bestrahlter Probe mit Hot-Spots.	76
Abbildung 4.24: <i>E</i> -Diazocin-Kristall in EtAc, <i>Z</i> -Diazocin und <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin im PSS365 (Für die PSS365-Aufnahme wurde die Lösung des <i>E</i> -Diazocin-Kristalls verwendet.).	77
Abbildung 4.25: Absorptionsspektren von <i>Z</i> -Diazocin und Diazocin im PSS365 in Ethylacetat. Im Stundenrhythmus auftretende Veränderung des Absorptionsverhaltens zur Messung der thermischen Halbwertszeit.	78
Abbildung 4.26: Schaltzyklen bei abwechselnder Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 365$ nm und $\lambda = 540$ nm. Dargestellt ist die jeweilige Absorption am Absorptionsmaximum (<i>Z</i> -Diazocin = 403 nm und <i>E</i> -Diazocin = 489 nm).	79
Abbildung 4.27: DC von Diazocin: Links: <i>Z</i> -Diazocin und Diazocin nach Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm. Mitte: Ergebnis der DC unter Laborlicht. Rechts: Ergebnis der DC mit Fluoreszenzindikator F_{254} unter $\lambda = 254$ nm.	80
Abbildung 4.28: Links: Präparierte DC-Folie nach Versuch 1 (Kapitel 4.3.1.1). Rechts: Ergebnis der DC mit Fluoreszenzindikator F_{254} nach Bestrahlung mit $\lambda = 530$ nm.	83
Abbildung 4.29: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Diazocin in CDCl_3 mit TMS als Referenzsubstanz.	86
Abbildung 4.30: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von <i>Z</i> -Diazocin in CDCl_3	87
Abbildung 4.31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diazocin in CDCl_3 mit TMS als Referenzsubstanz nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm.	88

Abbildung 4.32: Differenz-Spektrum der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von <i>Z</i> -Diazocin und bestrahltem <i>Z</i> -Diazocin.	89
Abbildung 4.33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von <i>E</i> -Diazocin-Kristallen in CDCl_3	90
Abbildung 4.34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Diazocin nach Bestrahlung des <i>E/Z</i> Isomerengemisches mit $\lambda = 530$ nm für 10 Minuten.	91
Abbildung 4.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Diazocin in CDCl_3 nach Bestrahlung von <i>Z</i> -Diazocin mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bei unterschiedlichen Temperaturen.	92
Abbildung 4.36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bestrahlten Lösung aus <i>Z</i> -Diazocin in CDCl_3 bei 329 K bzw. 56 °C.....	93
Abbildung 4.37: Molekülstruktur von <i>Z</i> -Diazocin aus Einkristall-Diffraktometrie.	94
Abbildung 4.38: Molekülstruktur von <i>E</i> -Diazocin aus Einkristall-Diffraktometrie.....	95
Abbildung 4.39: Molekülstrukturen von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Diazocin aus DFT-Berechnungen, HartreeFock-Berechnungen und aus der Röntgenstrukturanalyse.	96
Abbildung 4.40: Pulverdiffraktogramm von berechneten und gemessenen <i>Z</i> -Diazocin....	97
Abbildung 4.41: Pulverdiffraktogramm von <i>E</i> -Diazocin.: Blau: SCXRD-Berechnung, Rot: unbelichtetes auskristallisiertes <i>E</i> -Diazocin.	98
Abbildung 4.42: Elementarzellen von <i>Z</i> -Diazocin (oben) und <i>E</i> -Diazocin (unten) inklusive der Zellgeometrien (berechnet mit Mercury).	99
Abbildung 5.1: Fachinhalte zur Integration von <i>E/Z</i> Isomerisierungen in den Chemieunterricht.	104
Abbildung 5.2: Vereinfachtes Schema zum Konzept vom Grundzustand und vom angeregten Zustand (nach [155]).	105
Abbildung 5.3: Screenshots aus dem Video "Photoisomerisierung von Azobenzol" – Teil 1 [128].	111
Abbildung 5.4: Screenshots aus dem Video "Photoisomerisierung von Azobenzol" – Teil 2 [128].	112
Abbildung 5.5: Screenshots aus dem Video "Photoisomerisierung von Azobenzol" – Teil 3 [128].	113
Abbildung 5.6: Energiediagramm zur thermischen und photochemischen Isomerisierung von Diazocin [129].	116
Abbildung 5.7: Startseite der Flash-Animation "Photochemische <i>E/Z</i> Isomerisierungen" [129].	119
Abbildung 5.8: Ausschnitt aus dem Modul " <i>E/Z</i> Isomerisierungen im Alltag - Der Sehprozess" [129].	120
Abbildung 5.9: Ausschnitt aus dem Modul „Azobenzol-Experiment“: Der Isomerisierungsprozess im Energiediagramm [129].	122

Abbildung 5.10: Ausschnitt aus dem Modul „Diazocin“: Virtuelles Experiment photochemische Isomerisierung von Diazocin [129].	123
Abbildung 5.11: Selbsteinschätzung der Lernenden vor und nach der Durchführung der Einheit "Auge und Licht – Das Fenster zum Leben" im Projektkurs „Licht und Leben“.	125
Abbildung 10.1: UV-Spektrum von Phenanthren in Ethanol.	161
Abbildung 10.2: UV/Vis-Absorptionsspektrum von <i>Z</i> -Diazocin und <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diazocin im PSS365 in Ethylacetat. (Ergänzung zu Abb. Abbildung 4.26 auf S. 79).	162
Abbildung 10.3: UV/Vis-Absorptionsspektren von <i>Z</i> -Diamino-Diazocin und <i>Z</i> - und <i>E</i> -Diamino-Diazocin im PSS400.	163
Abbildung 10.4: Übersicht über die im Kit enthaltenen Materialien für eine Gruppe.	172
Abbildung 10.5: Arbeitsblatt für Versuch 1.	173
Abbildung 10.6: Arbeitsblatt für Versuch 2.	174
Abbildung 10.7: Arbeitsblatt für Versuch 3.	175
Abbildung 10.8: Concept map zum Sehvorgang aus dem Projektkurs „Licht und Leben“	176
Abbildung 10.9: Auswertung der Ergebnisse der ausgefüllten concept map aus pre- und post-Test im Vergleich (Teil 1).	177
Abbildung 10.10: Auswertung der Ergebnisse der ausgefüllten concept map aus pre- und post-Test im Vergleich (Teil 2).	177

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Unterschiedliche Eigenschaften von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Azobenzol.	33
Tabelle 4.1: Einwaagen, Produktmenge und Ausbeuten der verschiedenen Diazocin-Synthesen. Einige der Ansätze wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit [141] unter Betreuung des Autors durchgeführt.	69
Tabelle 4.2: Eigenschaften der Isomere von Diazocin und Diamino-Diazocin im Vergleich [42].	71
Tabelle 4.3: Mengenangaben und Ausbeute der Synthesen der Dinitrovorstufe von Diamino-Diazocin. Ein Ansatz wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit [142] unter Betreuung des Autors durchgeführt.	72
Tabelle 4.4: Einwaagen, Produktmenge und Ausbeuten bei den Diamino-Diazocin-Synthesen. Ein paar Ansätze wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit [142] unter Betreuung des Autors durchgeführt.	73
Tabelle 4.5: Übersicht über die Beobachtungen bei den Experimenten zu den dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen von Diazocin.	84
Tabelle 4.6: Chemische Verschiebung im ¹ H-NMR-Spektrum von <i>E</i> - und <i>Z</i> -Diazocin in CDCl ₃ im Vergleich zu Literaturangaben (für <i>Z</i> -Diazocin).	90
Tabelle 5.1: Einordnung <i>E/Z</i> Isomerie in die Inhaltsfelder und Basiskonzepte des KLP NRW [148].	102
Tabelle 5.2: Experimente zu Diazocin und deren Einordnung in den KLP NRW [148]. ...	117
Tabelle 10.1: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>Z</i> -Diazocin. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.	165
Tabelle 10.2: Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>Z</i> -Diazocin. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+...]$	165
Tabelle 10.3: Bond Lengths for <i>Z</i> -Diazocin.	166
Tabelle 10.4: Bond Angles for <i>Z</i> -Diazocin.	166
Tabelle 10.5: Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>Z</i> -Diazocin	166
Tabelle 10.6: Torsion Angles for <i>Z</i> -Diazocin.	167
Tabelle 10.7: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>E</i> -Diazocin. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.	169

Tabelle 10.8: Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>E</i> -Diazocin. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$	169
Tabelle 10.9: Bond Lengths for <i>E</i> -Diazocin.	170
Tabelle 10.10: Bond Angles for <i>E</i> -Diazocin.	170
Tabelle 10.11: Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for <i>E</i> -Diazocin.	170
Tabelle 10.12: Torsion Angles for <i>E</i> -Diazocin.....	171
Tabelle 10.13: Lösung concept map.....	176

9.3 Literaturverzeichnis

- [1] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 5176–5200.
- [2] P. Viehmann, S. Hecht, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, *8*, 1825–1830.
- [3] D. Bléger, S. Hecht, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 11494–11506.
- [4] M. V. Peters, R. S. Stoll, A. Kühn, S. Hecht, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 5968–5972.
- [5] J. Zhou, X. Guo, H. E. Katz, A. E. Bragg, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 150817121202004.
- [6] R. S. Stoll, M. V. Peters, A. Kuhn, S. Heiles, R. Goddard, M. Bühl, C. M. Thiele, S. Hecht, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 357–367.
- [7] B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 681–684.
- [8] A. M. Schoevaars, W. Kruizinga, R. W. J. Zijlstra, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 4943–4948.
- [9] B. L. Feringa, N. Koumura, R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, *Applied Physics A* **2002**, *75*, 301–308.
- [10] B. L. Feringa, N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [11] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1789–1816.
- [12] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174–179.
- [13] B. L. Feringa, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 6635–6652.
- [14] J. Chen, J. C. M. Kistemaker, J. Robertus, B. L. Feringa, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 14924–14932.
- [15] L. Greb, J.-M. Lehn, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13114–13117.
- [16] Y. Hirshberg, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 2304–2312.
- [17] S. Kawata, Y. Kawata, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1777–1788.
- [18] S. Krees, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2013**, *62* (8), 35.
- [19] C. L. Ward, C. G. Elles, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 10011–10019.
- [20] K. I. Willig, A. C. Stiel, T. Brakemann, S. Jakobs, S. W. Hell, *Nano Letters* **2011**, *11*, 3970–3973.
- [21] C. Eggeling, K. I. Willig, F. J. Barrantes, *Journal of Neurochemistry* **2013**, *126*, 203–212.

- [22] P. Dedecker, J.-i. Hotta, C. Flors, M. Sliwa, H. Uji-i, M. B. J. Roeflaers, R. Ando, H. Mizuno, A. Miyawaki, J. Hofkens, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 16132–16141.
- [23] T. Grotjohann, I. Testa, M. Reuss, T. Brakemann, C. Eggeling, S. W. Hell, S. Jakobs, *eLife* **2012**, *1*, L97.
- [24] S. W. Hell, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 8054–8066.
- [25] A. S. Lubbe, N. Ruangsupapichat, G. Caroli, B. L. Feringa, *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 8599–8610.
- [26] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [27] L. Taiz, E. Zeiger, *Plant physiology: Das Original mit Übersetzungshilfen*, 4. ed ed., Spektrum Akad. Verl, Heidelberg, **2007**.
- [28] T. Hugel, *Science* **2002**, *296*, 1103–1106.
- [29] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: From concepts to practice*, Wiley, Chichester, U.K, **2009**.
- [30] I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions*, Student ed ed., Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, **2009**.
- [31] M. W. Tausch, M. Wachtendonk, *Chemie 2000+: Sekundarstufe II, Gesamtband*, C. C. Buchner, Bamberg, **2007**.
- [32] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, Univ. Science Books, Sausalito, Calif., **1991**.
- [33] S. E. Braslavsky, *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*.
- [34] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*.
- [35] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Rev. ed. ed., Elsevier, Amsterdam, **2006**, p. 119.
- [36] C. García-Iriepa, M. Marazzi, L. M. Frutos, D. Sampedro, *RSC Advances* **2013**, *3*, 6241.
- [37] B. L. Feringa, *Molecular switches*, Wiley-VCH, Weinheim; Chichester, **2001**.
- [38] P. K. Kundu, R. Klajn, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11913–11916.
- [39] Z. Ma, M. Teng, Z. Wang, S. Yang, X. Jia, *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 12494–12498.
- [40] W. Geng, C. Zheng, S. Cui, G. Liu, S. Pu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2014**, *282*, 47–52.
- [41] J. M. Tour, R. Wu, *Polymeric Materials Science and Engineering* **1991**, *64*, 178.
- [42] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2013**, *9*, 1–7.
- [43] S. Warren, J. Clayden, *Organic chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [44] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, 6. Aufl ed., Thieme, Stuttgart, **2009**.

- [45] P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 4068–4083.
- [46] M. Tausch, *MNU* **1987**, *40*, 92–103.
- [47] R. Stoermer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, *42*, 4865–4871.
- [48] G. N. Lewis, T. T. Magel, D. Lipkin, *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 2973–2980.
- [49] H. Petek, K. Yoshihara, Y. Fujiwara, Z. Lin, J. H. Penn, J. H. Frederick, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 7539–7543.
- [50] S. Prah, trans-Stilbene **2012**
(<http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/110.html>, zuletzt geprüft am 13.09.2016).
- [51] S. Prah, cis-Stilbene **2012** (<http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/163.html>, zuletzt geprüft am 13.09.2016).
- [52] S. T. Repinec, R. J. Sension, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 10380–10385.
- [53] A. G. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti, *CRC handbook of organic photochemistry and photobiology*, 3rd ed ed., Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2012**.
- [54] H. Stegemeyer, *The Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 2555–2560.
- [55] K. A. Muszkat, in *Organic Chemistry Syntheses and Reactivity, Vol. 88* (Ed.: F. L. Boschke), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1980**, pp. 89–143.
- [56] G. S. HARTLEY, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [57] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4422.
- [58] K.-Y. Chen, S. J. Wezenberg, G. T. Carroll, G. London, J. C. M. Kistemaker, T. C. Pijper, B. L. Feringa, *The Journal of Organic Chemistry* **2014**, *79*, 7032–7040.
- [59] T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 201–205.
- [60] O. Sadovski, A. A. Beharry, F. Zhang, G. A. Woolley, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 1484–1486.
- [61] T. Weber, V. Chandrasekaran, I. Stamer, M. B. Thygesen, A. Terfort, T. K. Lindhorst, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 14812–14815.
- [62] J. Cao, L.-H. Liu, W.-H. Fang, Z.-Z. Xie, Y. Zhang, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 134306.
- [63] S. Samanta, A. A. Beharry, O. Sadovski, T. M. McCormick, A. Babalhavaeji, V. Tropepe, G. A. Woolley, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 9777–9784.

- [64] G. C. Hampson, J. M. Robertson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1941**, 409–413.
- [65] T. Tsuji, H. Takeuchi, T. Egawa, S. Konaka, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6381–6387.
- [66] A. Mostad, C. Rømming, S. Hammarström, R. J. J. C. Lousberg, U. Weiss, *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 3561–3568.
- [67] A. H. Cook, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1938**, 876.
- [68] H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig, R. Ahlrichs, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9821–9827.
- [69] T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, *Chemical Physics Letters* **1997**, *272*, 489–495.
- [70] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 3528–3531.
- [71] W. M. Horspool, CRC Press, Boca Raton, Fla., **1995**, p. 1636.
- [72] A. R. Dias, M. E. Minas Da Piedade, J. A. Martinho Simões, J. A. Simoni, C. Teixeira, H. P. Diogo, Y. Meng-Yan, G. Pilcher, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1992**, *24*, 439–447.
- [73] D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20597–20600.
- [74] E. Wei-Guang Diao, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 950–956.
- [75] H. Rau, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1973**, *12*, 224–235.
- [76] P. Cattaneo, M. Persico, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4739–4743.
- [77] J. F. Rabek, CRC Press, Boca Raton, Fla., **1990**, p. 200.
- [78] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15594–15595.
- [79] H. Duval, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, *7*, 727.
- [80] C.-W. Jiang, R.-H. Xie, F.-L. Li, R. E. Allen, *Chemical Physics Letters* **2012**, *521*, 107–112.
- [81] E. Tauer, R. Machinek, *Liebigs Annalen* **1996**, *1996*, 1213–1216.
- [82] T. Posner, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, *59*, 1799–1827.
- [83] W. R. Brode, E. G. Pearson, G. M. Wyman, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 1034–1036.
- [84] S. Itoh, S. Ohno, N. Hasegawa, H. Takahashi, *Journal of Raman Spectroscopy* **1989**, *20*, 423–430.

- [85] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie: Mit 24 Tabellen*, 24., überarb. Aufl. ed., Hirzel, Stuttgart, **2004**.
- [86] A. Schönberg, *Präparative Organische Photochemie*, Softcover reprint of the original 1st ed. 1958 ed., Springer Berlin, Berlin, **2014**.
- [87] J. Weinstein, G. M. Wyman, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 4007–4010.
- [88] R. Pummerer, G. Marondel, *Chemische Berichte* **1960**, *93*, 2834–2839.
- [89] C. R. Giuliano, L. D. Hess, J. D. Margerum, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 587–594.
- [90] G. M. Wyman, W. R. Brode, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 1487–1493.
- [91] A. V. El'tsov, *Organic Photochromes*, Springer US, Boston, MA, **1990**.
- [92] Y. Maeda, T. Okada, N. Mataga, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 1117–1119.
- [93] S. A. Krysanov, M. V. Alfimov, *Laser Chemistry* **1984**, *4*, 121–128.
- [94] A. D. Kirsch, G. M. Wyman, *The Journal of Physical Chemistry* **1977**, *81*, 413–420.
- [95] J. He, F. W. Kimani, J. C. Jewett, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 9764–9767.
- [96] S. W. Hell, *Nature Biotechnology* **2003**, *21*, 1347–1355.
- [97] M. Hofmann, C. Eggeling, S. Jakobs, S. W. Hell, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102*, 17565–17569.
- [98] A. C. Stiel, S. Trowitzsch, G. Weber, M. Andresen, C. Eggeling, S. W. Hell, S. Jakobs, M. C. Wahl, *Biochemical Journal* **2007**, *402*, 35–42.
- [99] D. A. PARTHENOPOULOS, P. M. RENTZEPIS, *Science* **1989**, *245*, 843–845.
- [100] M. Ishikawa, Y. Kawata, C. Egami, O. Sugihara, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe, *Optics Letters* **1998**, *23*, 1781.
- [101] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 72–191.
- [102] J. Plain, G. P. Wiederrecht, S. K. Gray, P. Royer, R. Bachelot, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2124–2132.
- [103] R. Neutze, E. Pebay-Peyroula, K. Edman, A. Royant, J. Navarro, E. M. Landau, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **2002**, *1565*, 144–167.
- [104] C. Poloni, W. Szymanski, L. Hou, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 946–951.
- [105] T. Ikegami, Y. Kageyama, K. Obara, S. Takeda, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 8379–8383.
- [106] H. Yu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3047–3054.

- [107] M. Klok, N. Boyle, M. T. Pryce, A. Meetsma, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10484–10485.
- [108] T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208–211.
- [109] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163.
- [110] P. Christogianni, M. Moniruzzaman, G. Kister, *Polymer* **2015**, *77*, 272–277.
- [111] D. Habault, H. Zhang, Y. Zhao, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7244.
- [112] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 5424–5430.
- [113] Y. Kawata, T. Yamamoto, H. Kihara, K. Ohno, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 4185–4191.
- [114] K. Ōtsuka, C. M. Wayman, *Shape memory materials*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, **1998**.
- [115] S. Iamsaard, E. Anger, S. J. Aßhoff, A. Depauw, S. P. Fletcher, N. Katsonis, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 10062–10066.
- [116] J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7746–7768.
- [117] J. Croissant, M. Maynadier, A. Gallud, H. Peindy N'Dongo, J. L. Nyalosaso, G. Derrien, C. Charnay, J.-O. Durand, L. Raehm, F. Serein-Spirau, N. Cheminet, T. Jarrosson, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, M. Gary-Bobo, M. Garcia, J. Lu, F. Tamanoi, D. Tarn, T. M. Guardado-Alvarez, J. I. Zink, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13813–13817.
- [118] J. Lu, E. Choi, F. Tamanoi, J. I. Zink, *Small* **2008**, *4*, 421–426.
- [119] J. K. McBee, K. Palczewski, W. Baehr, D. R. Pepperberg, *Progress in Retinal and Eye Research* **2001**, *20*, 469–529.
- [120] M. W. Tausch, A. Grolmuss, M. Woock, *Praxis der Naturwissenschaften - Physik* **1998**, *47*, 26–30.
- [121] A. Corval, H. P. Trommsdorff, *Le Journal de Physique Colloques* **1985**, *46*, C7-447-C447-451.
- [122] S. A. Krysanov, M. V. Alfimov, *Chemical Physics Letters* **1980**, *76*, 221–224.
- [123] G. M. Wyman, B. M. Zarnegar, *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, 831–837.
- [124] S. G. Levine, K. D. Barhoriak, H. S. Cho, *Journal of Chemical Education* **1988**, *65*, 79.
- [125] L. Zechmeister, W. H. McNeely, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 1919–1921.

- [126] R. M. Stephenson, S. Malanowski, D. Ambrose, *Handbook of the thermodynamics of organic compounds*, Elsevier, New York, **1987**.
- [127] V. Wiskamp, *Praxis der Naturwissenschaften Chemie* **1994**, *43*, 26.
- [128] R. Krämer, M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2016**, *65* (1), 18.
- [129] R. Krämer, M. W. Tausch, *Flash-Animation "Photochemische E/Z Isomerisierungen"*, <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/flash/index.html>, **2015**, (Zugriff: 12.10.2016).
- [130] L.-h. He, G.-m. Wang, Q. Tang, X.-k. Fu, C.-b. Gong, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8162–8169.
- [131] H. Niino, A. Yabe, A. Ouchi, M. Tanaka, Y. Kawabata, S. Tamura, T. Miyasaka, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda, *Chemistry Letters* **1988**, 1227–1230.
- [132] A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Matsumoto, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films* **1988**, *160*, 33–41.
- [133] L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 3742–3749.
- [134] W. W. Paudler, A. G. Zeiler, *The Journal of Organic Chemistry* **1969**, *34*, 3237–3239.
- [135] H. Sell, Dissertation thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Kiel), **2013**.
- [136] T. Tellkamp, Dissertation thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Kiel), **2014**.
- [137] B. Buchheim-Stehn, Dissertation thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Kiel), **2008**.
- [138] E. Müller, O. Bayer, J. Bracht, *Reduktion*, 4., völlig neu gest. Aufl. ed., Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [139] E. Müller, O. Bayer, J. Bracht, Thieme, Stuttgart, **1971**.
- [140] C. Gansser, *Eur. J. of Med. Chem.* **1975**, *10*, 273.
- [141] R. Kremer, Bachelor-Thesis thesis, Bergische Universität (Wuppertal), **2016**.
- [142] M. Welterlich, Bachelor-Thesis thesis, Bergische Universität (Wuppertal), **2015**.
- [143] R. Siewertsen, J. B. Schonborn, B. Hartke, F. Renth, F. Temps, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 1054–1063.
- [144] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarb. Aufl ed., Thieme, Stuttgart; New York, **2005**.
- [145] D. K. Joshi, M. J. Mitchell, D. Bruce, A. J. Lough, H. Yan, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8670–8676.
- [146] S. Farhadi, P. Zaringhadama, R. Z. Sahamieh, *Acta Chimica Slovenica* **2007**, *54*, 647–653.

- [147] A.-H. Gao, B. Li, P.-Y. Zhang, K.-L. Han, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 137, 204305.
- [148] M. f. S. u. W. d. L. Nordrhein-Westfalen, 1 ed., Düsseldorf, **2014**.
- [149] S. d. Kultusministerkonferenz, *Richtlinien zur Sicherheit im Unterricht an allgemeinbildenden Schulen in Nordrhein-Westfalen (RISU-NRW): Biologie, Chemie, Physik, Technik/Arbeitslehre, Hauswirtschaft, Textilgestaltung, Kunst*, 1. Aufl ed., Ritterbach, Frechen, **2007**.
- [150] S. d. Kultusministerkonferenz, *Bildungsstandards im Fach Chemie für den Mittleren Schulabschluss: Beschluss vom 16.12.2004*, Luchterhand, München, **2005**.
- [151] M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2017**, 66 (1) (zur Veröffentlichung eingereicht).
- [152] M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2004**, 53 (8), 18–21.
- [153] M. W. Tausch, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37, 210–211.
- [154] H. Schmidkunz, H. Lindemann, *Das forschend-entwickelnde Unterrichtsverfahren: Problemlösen im naturwissenschaftlichen Unterricht*, 6., unveränd. Aufl., Nachdr. der 3. Aufl. von 1992 ed., Westarp-Wiss., Hohenwarsleben, **2003**.
- [155] S. K. C. Bohrmann-Linde, M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, *Chemie 2000+ NRW Sek II*, C.C. Buchner, Bamberg, **2014**.
- [156] M. W. Tausch, *Chemkon* **1996**, 3, 123–127.
- [157] H. O. Hammer, *Praxis der Naturwissenschaften Chemie* **1988**, 37 (4), 11–18.
- [158] G. G. G. Manzardo, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2004**, 53 (1), 37.
- [159] G. G. G. Manzardo, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2004**, 53 (7), 38.
- [160] P. Rademacher, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39 (3), 176–180.
- [161] W. Wagner, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2009**, 58 (1), 42–43.
- [162] W. Asselborn, M. Jäckel, K. T. Risch, B. F. Sieve, *Chemie heute SII*, 1. ed., Schroedel, Braunschweig, **2009**.
- [163] W. Altmayer, *Salter's Chemie - chemical ideas: [Schülerband ; theoretische Grundlagen]*, Dt. Ausg ed., Schroedel, Braunschweig, **2012**.
- [164] P. Gietz, P. Nelle, Penz, C., Schierle, W., Sternberg, M., *Elemente Chemie Oberstufe Gesamtband Nordrhein-Westfalen: Schülerbuch (mit Periodensystem auf CD-ROM)*, Klett, Stuttgart, **2015**.

- [165] M. W. v. W. M. Tausch, *Chemie SII Stoff-Formel-Umwelt*, C. C. Buchner, Bamberg, **2008**.
- [166] H.-D. Barke, G. Harsch, A. Marohn, S. Krees, *Chemiedidaktik kompakt: Lernprozesse in Theorie und Praxis*, 2. Aufl. ed., Springer Spektrum, Berlin, **2015**.
- [167] M. Heffen, R. Krämer, N. Meuter, M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2015**, 64, 45.
- [168] C. Bohrmann, Dissertation thesis, Universität Duisburg-Essen (Duisburg), **2003**.
- [169] I. Eilks, B. Krilla, B. Ralle, R.-P. Schmitz, M. W. Tausch, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2001**, 50 (7), 2.

10 Anhang

10.1 UV/Vis-Spektren

UV-Spektrum von Phenanthren in Ethanol.

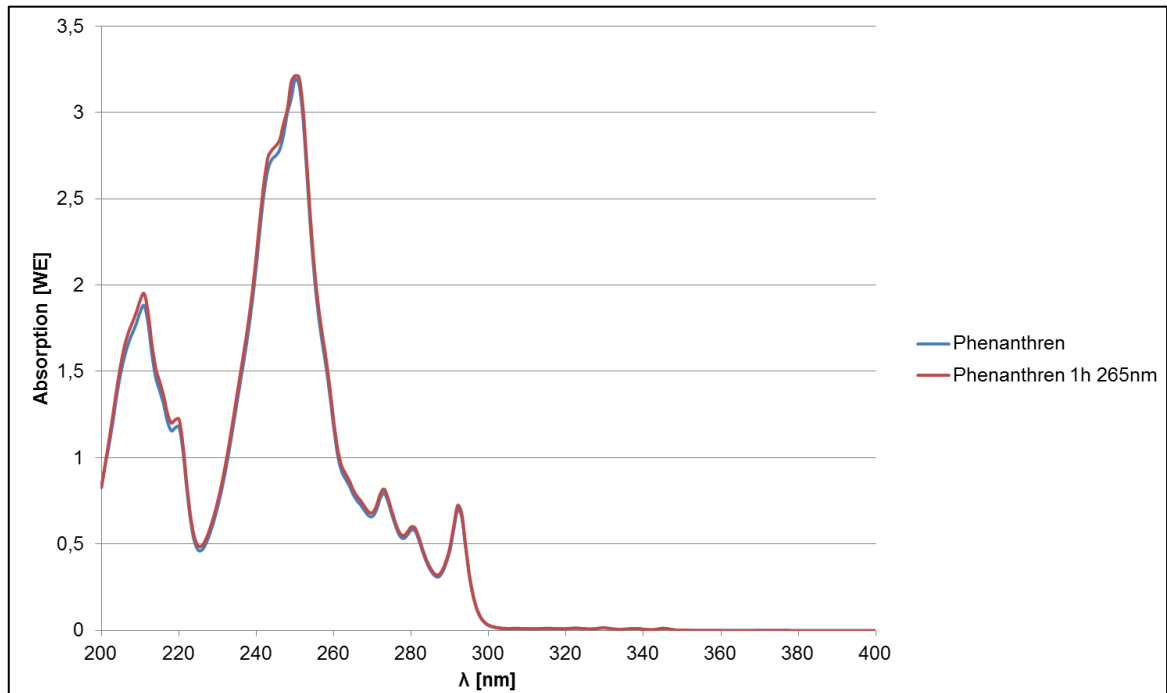


Abbildung 10.1: UV-Spektrum von Phenanthren in Ethanol.

UV/Vis-Absorptionsspektrum von Z-Diazocin und Z- und E-Diazocin im PSS365, gelöst in Ethylacetat.

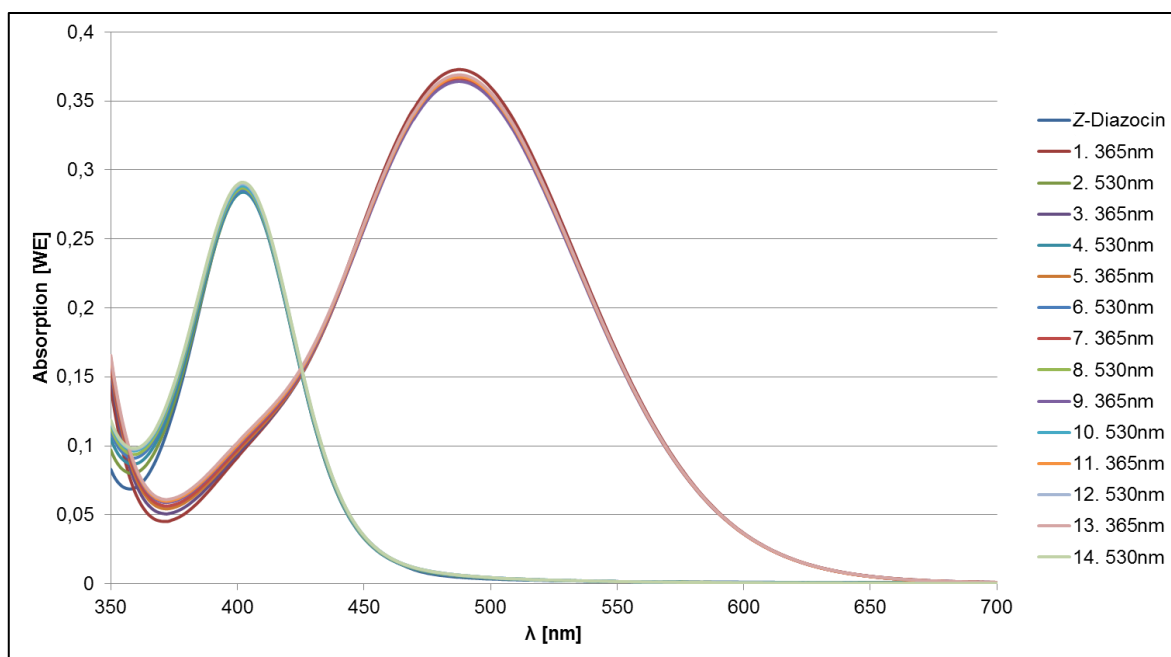


Abbildung 10.2: UV/Vis-Absorptionsspektrum von Z-Diazocin und Z- und E-Diazocin im PSS365 in Ethylacetat. (Ergänzung zu Abb. Abbildung 4.26 auf S. 79)

UV/Vis Absorptionsspektrum von (*Z*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diamin und vom photostationären Zustand des *Z*- und *E*-Isomers nach Bestrahlung mit $\lambda = 400$ nm

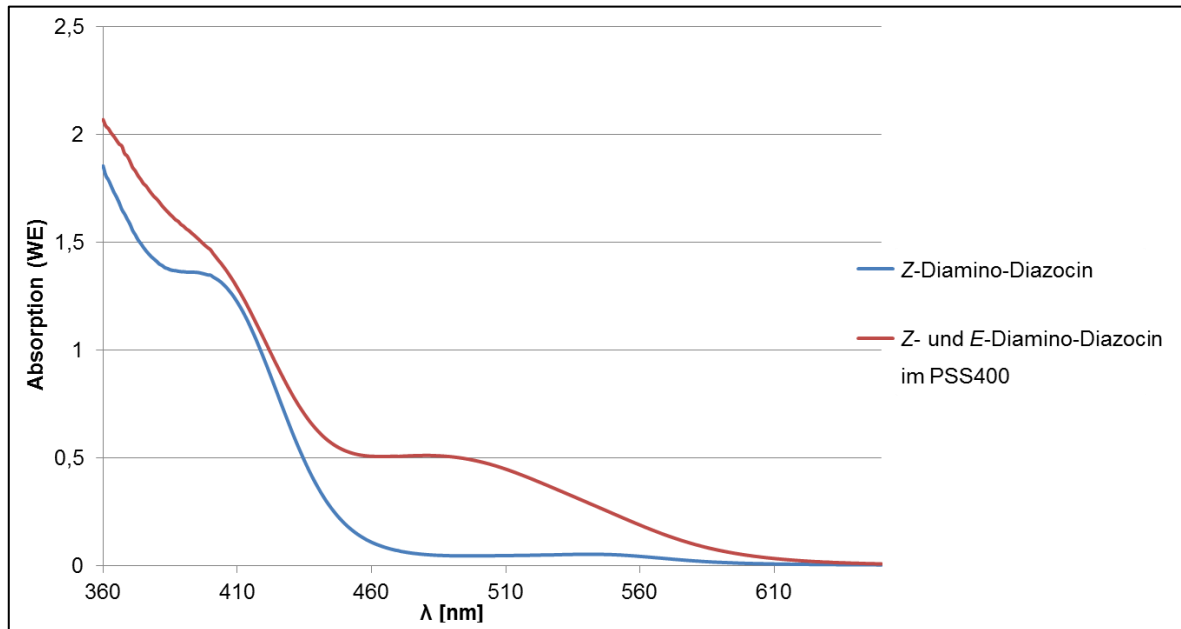


Abbildung 10.3: UV/Vis-Absorptionsspektren von *Z*-Diamino-Diazocin und *Z*- und *E*-Diamino-Diazocin im PSS400.

10.2 Kristallstruktur-Daten

Z-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (Z-Diazocin)

Crystal data and structure refinement for Z-Diazocin.

Identification code	Z-Diazocin
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ N ₂
Formula weight	208.26
Temperature/K	293
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	8.50(7)
b/Å	13.25(12)
c/Å	9.95(9)
α/°	90
β/°	93.13(8)
γ/°	90
Volume/Å ³	1118(17)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.237
μ/mm ⁻¹	0.074
F(000)	440.0
Crystal size/mm ³	0.2 × 0.2 × 0.2
Radiation	MoKα (λ = 0.71075)
2θ range for data collection/°	5.126 to 55.184
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 5, -17 ≤ k ≤ 15, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	3939
Independent reflections	2228 [R _{int} = 0.0680, R _{sigma} = 0.1374]
Data/restraints/parameters	2228/0/145
Goodness-of-fit on F ²	0.996
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0751, wR ₂ = 0.1722
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.2024, wR ₂ = 0.2358
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.17/-0.17

Tabelle 10.1: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Z-Diazocin. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
C14	1823(4)	8557(3)	8475(4)	55.3(10)
N2	566(4)	8642(2)	9386(3)	66.2(10)
N1	-733(4)	8977(3)	8992(3)	72(1)
C13	3085(5)	9176(3)	8724(4)	74.8(12)
C6	-1238(4)	8542(3)	6622(4)	67.2(11)
C9	1859(5)	7787(3)	7538(4)	64.1(11)
C1	-1041(4)	9259(3)	7609(4)	59.6(10)
C2	-1322(5)	10265(3)	7358(4)	74.7(13)
C3	-1781(5)	10583(4)	6100(5)	90.7(15)
C10	3218(7)	7686(4)	6847(4)	89.7(15)
C4	-1984(5)	9876(5)	5090(5)	92.0(15)
C5	-1716(5)	8886(4)	5340(5)	84.2(14)
C12	4411(6)	9082(5)	8021(6)	102.1(18)
C8	513(6)	7067(4)	7284(5)	107.6(17)
C11	4451(6)	8312(5)	7086(6)	110(2)
C7	-1034(6)	7454(4)	6883(5)	117(2)

Tabelle 10.2: Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Z-Diazocin. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C14	59(2)	57(2)	50(2)	6.4(19)	-4.3(18)	-1(2)
N2	80(2)	67(2)	52(2)	4.9(15)	2.0(18)	3.4(19)
N1	78(2)	80(3)	59(2)	11.7(18)	14.9(17)	4(2)
C13	71(3)	78(3)	73(3)	8(2)	-17(2)	-11(2)
C6	53(2)	73(3)	74(3)	6(2)	-6(2)	-19(2)
C9	81(3)	50(3)	61(3)	8.6(19)	2(2)	11(2)
C1	46(2)	76(3)	56(3)	10(2)	7.8(16)	0(2)
C2	79(3)	82(3)	64(3)	0(2)	14(2)	24(2)
C3	96(4)	93(4)	84(4)	18(3)	15(3)	35(3)
C10	97(4)	92(4)	81(4)	-5(3)	12(3)	38(3)
C4	78(3)	118(5)	79(4)	19(3)	-3(2)	16(3)
C5	73(3)	101(4)	76(4)	-8(3)	-17(2)	-10(3)
C12	62(3)	99(5)	143(5)	37(4)	-13(3)	-7(3)
C8	127(5)	57(3)	135(4)	-11(3)	-20(4)	-12(3)
C11	68(4)	135(6)	128(5)	48(4)	25(3)	32(4)
C7	121(5)	75(4)	151(5)	14(3)	-47(4)	-38(3)

Tabelle 10.3: Bond Lengths for Z-Diazocin.

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
C14	N2	1.443(10)		C9	C10	1.382(10)
C14	C13	1.362(10)		C9	C8	1.500(11)
C14	C9	1.384(10)		C1	C2	1.374(13)
N2	N1	1.233(9)		C2	C3	1.358(12)
N1	C1	1.436(13)		C3	C4	1.377(11)
C13	C12	1.364(11)		C10	C11	1.347(11)
C6	C1	1.370(10)		C4	C5	1.352(13)
C6	C5	1.394(12)		C12	C11	1.382(12)
C6	C7	1.472(14)		C8	C7	1.447(11)

Tabelle 10.4: Bond Angles for Z-Diazocin.

Atom	Atom	Atom	Angle/°
C13	C14	N2	116.2(6)
C13	C14	C9	121.4(5)
C9	C14	N2	121.7(5)
N1	N2	C14	120.7(6)
N2	N1	C1	120.7(3)
C14	C13	C12	121.1(6)
C1	C6	C5	116.5(7)
C1	C6	C7	123.0(6)
C5	C6	C7	120.4(5)
C14	C9	C8	122.5(5)
C10	C9	C14	117.1(5)
C10	C9	C8	120.3(6)

Atom	Atom	Atom	Angle/°
C6	C1	N1	120.9(7)
C6	C1	C2	122.0(6)
C2	C1	N1	116.6(4)
C3	C2	C1	120.4(4)
C2	C3	C4	118.6(8)
C11	C10	C9	121.0(6)
C5	C4	C3	120.9(7)
C4	C5	C6	121.5(5)
C13	C12	C11	117.6(6)
C7	C8	C9	119.6(7)
C10	C11	C12	121.7(6)
C8	C7	C6	119.5(4)

Tabelle 10.5: Hydrogen Atom Coordinates ($\text{Å} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for Z-Diazocin

Atom	x	y	z	U(eq)
H13	3042	9671	9384	90
H2	-1197	10731	8056	90
H3	-1955	11264	5923	109
H10	3283	7177	6208	108
H4	-2309	10082	4225	110
H5	-1854	8423	4640	101
H12	5258	9520	8165	123
H8A	810	6599	6592	129
H8B	412	6677	8099	129
H11	5352	8224	6609	132
H7A	-1737	7270	7579	141
H7B	-1397	7099	6072	141

Tabelle 10.6: Torsion Angles for Z-Diazocin.

A	B	C	D	Angle/°
C14	N2	N1	C1	1.9(6)
C14	C13	C12	C11	-2.4(7)
C14	C9	C10	C11	0.1(6)
C14	C9	C8	C7	57.5(8)
N2	C14	C13	C12	172.7(4)
N2	C14	C9	C10	- 171.0(4)
N2	C14	C9	C8	7.6(6)
N2	N1	C1	C6	73.3(5)
N2	N1	C1	C2	- 114.7(4)
N1	C1	C2	C3	- 173.3(4)
C13	C14	N2	N1	112.7(7)
C13	C14	C9	C10	-1.2(6)
C13	C14	C9	C8	177.4(4)
C13	C12	C11	C10	1.4(8)
C6	C1	C2	C3	-1.3(6)
C9	C14	N2	N1	-76.9(7)

A	B	C	D	Angle/°
C9	C14	C13	C12	2.4(6)
C9	C10	C11	C12	-0.3(8)
C9	C8	C7	C6	5.0(8)
C1	C6	C5	C4	-0.6(6)
C1	C6	C7	C8	-66.4(7)
C1	C2	C3	C4	1.1(6)
C2	C3	C4	C5	-0.7(7)
C3	C4	C5	C6	0.5(7)
C10	C9	C8	C7	-124.0(7)
C5	C6	C1	N1	172.6(3)
C5	C6	C1	C2	1.0(6)
C5	C6	C7	C8	116.4(5)
C8	C9	C10	C11	-178.5(4)
C7	C6	C1	N1	-4.7(6)
C7	C6	C1	C2	-176.3(4)
C7	C6	C5	C4	176.8(4)

***E*-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (*E*-Diazocin)**Crystal data and structure refinement for *E*-Diazocin.

Identification code	<i>E</i> -Diazocin
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ N ₂
Formula weight	208.26
Temperature/K	150.00(14)
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
<i>a</i> /Å	12.3749(7)
<i>b</i> /Å	12.7384(8)
<i>c</i> /Å	14.1768(9)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volume/Å ³	2234.8(2)
<i>Z</i>	8
ρ_{calc} /g/cm ³	1.238
μ /mm ⁻¹	0.074
F(000)	880.0
Crystal size/mm ³	0.08 × 0.07 × 0.05
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ range for data collection/°	5.414 to 58.572
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Reflections collected	6138
Independent reflections	2613 [<i>R</i> _{int} = 0.0410, <i>R</i> _{sigma} = 0.0709]
Data/restraints/parameters	2613/0/145
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.026
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0556, <i>wR</i> ₂ = 0.1006
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.1025, <i>wR</i> ₂ = 0.1184
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.25/-0.22

Tabelle 10.7: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *E*-Diazocin. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	5853.7(12)	4362.9(11)	4066.3(10)	25.2(4)
N2	5488.1(11)	4296.2(11)	3233.7(11)	25.3(4)
C14	6028.7(14)	5032.9(13)	2630.2(12)	22.3(4)
C9	7125.3(14)	4793.1(13)	2503.7(12)	21.9(4)
C1	5811.9(14)	3357.8(13)	4519.1(12)	22.4(4)
C6	6525.0(14)	2632.7(14)	4106.6(12)	22.8(4)
C10	7664.0(14)	5370.5(14)	1816.1(13)	25.9(4)
C12	6077.7(15)	6373.8(14)	1459.7(13)	28.6(5)
C2	5249.8(15)	3160.0(15)	5340.0(13)	27.7(5)
C7	7159.6(15)	2852.9(13)	3206.3(13)	26.8(4)
C13	5499.6(15)	5791.8(14)	2110.5(13)	28.0(5)
C11	7153.3(15)	6158.4(15)	1310.3(13)	28.8(5)
C8	7712.9(14)	3934.0(14)	3055.9(13)	26.6(4)
C5	6626.8(16)	1671.9(15)	4570.6(13)	30.6(5)
C4	6043.4(17)	1447.1(15)	5381.6(14)	34.2(5)
C3	5356.6(16)	2187.3(15)	5767.0(13)	32.0(5)

Tabelle 10.8: Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *E*-Diazocin. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	27.0(8)	24.8(9)	23.7(9)	0.7(7)	4.0(7)	6.3(7)
N2	21.8(8)	27.6(9)	26.4(9)	4.1(7)	1.8(7)	4.6(7)
C14	23.8(9)	22.9(9)	20.3(10)	0.1(7)	1.4(8)	0.2(8)
C9	23.5(9)	21.7(9)	20.6(10)	-3.3(7)	-2.6(8)	-1.9(8)
C1	25.4(10)	20.5(9)	21.3(10)	0.3(7)	-3.1(8)	-2.1(8)
C6	26.9(10)	21.1(10)	20.5(10)	-1.9(7)	-7.4(8)	-2.2(8)
C10	18.7(9)	31.6(11)	27.4(11)	-2.7(8)	0.1(8)	-4.0(8)
C12	29.8(11)	28.2(11)	27.7(11)	7.0(8)	-5.6(9)	1.1(9)
C2	29(1)	30.1(11)	23.9(11)	-0.4(8)	-1.8(8)	-1.5(9)
C7	29.6(10)	23.9(10)	26.9(11)	-3.7(8)	-1.5(9)	7.5(8)
C13	22.9(10)	29.9(11)	31.2(11)	4.9(9)	1.1(9)	3.3(8)
C11	29.9(11)	32.8(11)	23.6(11)	4.0(8)	1.0(9)	-8.3(9)
C8	21.3(9)	28.6(11)	30.0(11)	0.4(8)	0.8(9)	3.1(8)
C5	36.0(11)	23.8(10)	32.0(12)	-0.8(8)	-6.4(10)	2.9(9)
C4	41.9(12)	27.6(11)	33.2(12)	11.1(9)	-9.9(10)	-4.4(10)
C3	34.8(11)	37.3(12)	23.9(11)	5.9(9)	-1.7(9)	-6.9(10)

Tabelle 10.9: Bond Lengths for *E*-Diazocin.

Atom	Atom	Length/Å		Atom	Atom	Length/Å
N1	N2	1.2669(19)		C6	C7	1.525(3)
N1	C1	1.433(2)		C6	C5	1.395(2)
N2	C14	1.435(2)		C10	C11	1.386(2)
C14	C9	1.402(2)		C12	C13	1.383(2)
C14	C13	1.381(2)		C12	C11	1.375(3)
C9	C10	1.391(2)		C2	C3	1.385(2)
C9	C8	1.529(2)		C7	C8	1.553(2)
C1	C6	1.405(2)		C5	C4	1.388(3)
C1	C2	1.379(2)		C4	C3	1.382(3)

Tabelle 10.10: Bond Angles for *E*-Diazocin.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N2	N1	C1	110.14(14)	C5	C6	C1	115.92(17)
N1	N2	C14	110.18(14)	C5	C6	C7	120.63(16)
C9	C14	N2	112.63(15)	C11	C10	C9	121.79(17)
C13	C14	N2	123.70(16)	C11	C12	C13	119.76(17)
C13	C14	C9	122.90(17)	C1	C2	C3	118.96(18)
C14	C9	C8	123.40(16)	C6	C7	C8	120.35(15)
C10	C9	C14	115.98(16)	C14	C13	C12	119.08(18)
C10	C9	C8	120.60(16)	C12	C11	C10	120.40(17)
C6	C1	N1	112.22(15)	C9	C8	C7	119.69(15)
C2	C1	N1	124.01(16)	C4	C5	C6	121.65(18)
C2	C1	C6	123.23(17)	C3	C4	C5	120.45(18)
C1	C6	C7	123.44(15)	C4	C3	C2	119.74(18)

Tabelle 10.11: Hydrogen Atom Coordinates (Å×10⁴) and Isotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for *E*-Diazocin.

Atom	x	y	z	U(eq)
H10	8386	5224	1693	31
H12	5740	6909	1124	34
H2	4806	3671	5603	33
H7A	6671	2744	2680	32
H7B	7718	2321	3159	32
H13	4765	5910	2197	34
H11	7540	6544	867	35
H8A	7881	4216	3674	32
H8B	8396	3806	2741	32
H5	7097	1170	4330	37
H4	6115	794	5668	41
H3	4968	2033	6311	38

Tabelle 10.12: Torsion Angles for *E*-Diazocin.

A	B	C	D	Angle/°		A	B	C	D	Angle/°
N1	N2	C14	C9	66.57(18)		C1	C6	C5	C4	0.9(3)
N1	N2	C14	C13	-123.24(18)		C1	C2	C3	C4	1.9(3)
N1	C1	C6	C7	-7.3(2)		C6	C1	C2	C3	-2.4(3)
N1	C1	C6	C5	172.94(14)		C6	C7	C8	C9	-95.0(2)
N1	C1	C2	C3	-173.40(17)		C6	C5	C4	C3	-1.5(3)
N2	N1	C1	C6	67.12(18)		C10	C9	C8	C7	-134.52(18)
N2	N1	C1	C2	-121.04(18)		C2	C1	C6	C7	-179.16(16)
N2	C14	C9	C10	170.38(15)		C2	C1	C6	C5	1.0(3)
N2	C14	C9	C8	-8.0(2)		C7	C6	C5	C4	-178.87(17)
N2	C14	C13	C12	-171.75(16)		C13	C14	C9	C10	0.1(3)
C14	C9	C10	C11	2.1(3)		C13	C14	C9	C8	-178.28(17)
C14	C9	C8	C7	43.8(2)		C13	C12	C11	C10	-0.8(3)
C9	C14	C13	C12	-2.6(3)		C11	C12	C13	C14	2.9(3)
C9	C10	C11	C12	-1.8(3)		C8	C9	C10	C11	-179.51(16)
C1	N1	N2	C14	-148.22(14)		C5	C6	C7	C8	-137.28(17)
C1	C6	C7	C8	42.9(3)		C5	C4	C3	C2	0.0(3)

10.3 Arbeitsblätter zum Experimentierkit Photo-Switch

PHOTO - SWITCH

1

Experimentierkit Photo-Switch - Übersicht

<p>Materialien (im Koffer enthalten) Mikroliterpipetten, DC-Folien-Zuschnitte (mit Fluoreszenzindikator F254), 8 Pinzetten, 8 Lineale, 8 LED Taschenlampen (violett), 8 LED-Taschenlampen (grün), 32 Schraubdeckelgläschen, 8 Pipetten</p> <p>Benötigte Materialien (nicht im Koffer enthalten) 16 DC-Kammern oder Einmachgläser 16 Bleistifte Becherglas</p>	<p>Chemikalien (im Koffer enthalten) 96 mL Lösung Diazocin in Ethylacetat (2x3 mL pro Gruppe)</p> <p>Benötigte Chemikalien (nicht im Koffer enthalten) 160 mL Ethylacetat:Cyclohexan-Gemisch (1:1,5) (10 mL pro Gruppe)</p>
---	---



B1 Im Koffer enthaltene Materialien und Chemikalien

Abbildung 10.4: Übersicht über die im Kit enthaltenen Materialien für eine Gruppe.

PHOTO – SWITCH

2

v1 Photoschalter Diazocin

Benötigte Geräte (im Koffer enthalten)
Schraubdeckelgläschen (mit Schraubdeckel),
Pipette, LED Taschenlampen (violett, grün),
Becherglas mit warmem Wasser

Benötigte Chemikalien (pro Gruppe)
2 mL Ethylacetat
5 mg Diazocin

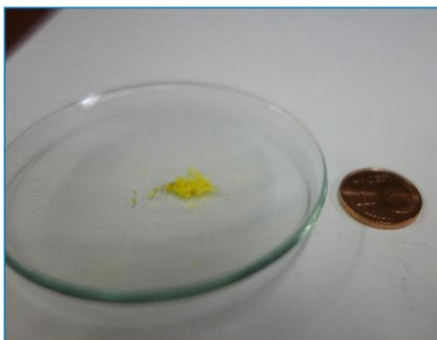
Hinweise

Jede Gruppe bestehend aus zwei Personen erhält zwei Schraubdeckelgläschen mit Diazocin-Lösung. Je nach Gesamtzahl der Schülerinnen und Schüler müssen die Taschenlampen zwischen den Gruppen aufgeteilt werden. Zwei benachbarte Gruppen teilen sich eine grüne und eine violette Taschenlampe und tauschen diese aus. Bei sonnigem Wetter kann die Sonne als Lichtquelle zusätzlich verwendet werden.

Diazocin ist als Gefahrstoff nicht untersucht. Daher ist beim Umgang mit Diazocin Vorsicht geboten. Die Schraubdeckelgläschen mit Diazocin-Lösung müssen verschlossen bleiben. Diese Lösungen können im Dunkeln über sehr lange Zeiträume aufbewahrt werden.

Rechts in der Abbildung ist die Menge Diazocin abgebildet, die für ein Schraubdeckelgläschen ausreicht. Diese Menge wird in 2 mL Ethylacetat gelöst und in das Schraubdeckelgläschen überführt.

a) Eine gelbe Diazocin-Lösung wird mit der grünen Taschenlampe, die andere mit der violetten Taschenlampe bestrahlt. Die bestrahlten Lösungen werden anschließend mit der jeweils andersfarbigen Taschenlampe bestrahlt. Die Beobachtungen werden notiert.



B2 Verwendete Menge Diazocin pro Schraubdeckelgläschen



B3 Bestrahlung der Lösungen

b) Ein Schraubdeckelgläschen wird in einem Becherglas mit warmem Wasser (max. 50°C) erwärmt. Anschließend werden beide Schraubdeckelgläschen mit der Taschenlampe bestrahlt, die eine Änderung der Lösung bewirkt. Vergleichen Sie die Lösungen auf Stabilität.

c) Zunächst wird eine Lösung nach a) bestrahlt, sodass eine Änderung eintritt. Nun werden beide Schraubdeckelgläschen in die Sonne gestellt.

Abbildung 10.5: Arbeitsblatt für Versuch 1.

PHOTO – SWITCH

3

v2 Dünnschichtchromatographische Untersuchung von Diazocin

Benötigte Geräte (im Koffer enthalten)

Mikroliterpipette, DC-Folie (mit Fluoreszenzindikator F254), DC-Kammer (oder Einmachglas), Pinzette, LED Taschenlampen (violett)

Benötigte Chemikalien (pro Gruppe)

10 mL Ethylacetat:Cyclohexan (1:1,5)
Diazocin-Lösung

Hinweise

Jede Gruppe bestehend aus zwei Personen führt eine Dünnschichtchromatographie durch. Sind keine DC-Kammern verfügbar, können alternativ auch Einmachgläser oder Marmeladengläser verwendet werden. Sind die Flecken auf der Folie nicht gut erkennbar, kann der Fluoreszenzindikator benutzt werden, um die Flecken sichtbar zu machen. Dazu wird die Folie im Dunkeln mit einer Lichtquelle mit der Wellenlänge 254 nm bestrahlt.

In eine DC-Kammer werden 10 mL des Lösungsmittelgemischs aus Cyclohexan und Ethylacetat (1,5 : 1) gefüllt und die DC-Kammer mit einem Deckel geschlossen. Auf eine DC-Folie wird mithilfe eines Bleistifts und eines Lineals eine Startlinie mit einem Abstand von 1 cm vom unteren Rand gezeichnet (Vgl. Abb. B3) Nun werden mithilfe einer Mikroliterpipette zwei Proben Diazocin-Lösung auf die Startlinie aufgetragen. Ist der Fleck nicht oder nur schwer zu sehen, kann erneut etwas Diazocin-Lösung auf die gleiche Stelle aufgetragen werden. Dabei ist zu beachten, dass zuvor alles Lösungsmittel von der DC-Folie verdampft sein muss.



B3 Vorbereitete DC-Folie



B5 Bestrahlung von Z-Diazocin auf der DC-Folie

Anschließend wird ein Diazocin-Fleck mit Alufolie abgedeckt und der andere 30 Sekunden mit violettem Licht bestrahlt. Die Alufolie wird entfernt und die DC-Folie in die DC-Kammer zur Entwicklung gestellt. Die Entwicklung ist beendet, wenn sich die Lösungsmittelfront 1 cm unter dem oberen Rand befindet. Dann wird die DC-Folie mit einer Pinzette herausgenommen. Die Lösungsmittelreste sollen an der Luft abdampfen. Die vorliegenden Flecken werden mithilfe des Bleistifts umkringelt.

Abbildung 10.6: Arbeitsblatt für Versuch 2.

PHOTO – SWITCH

4

v3 2. Dünnschichtchromatographische Untersuchung von Diazocin

Benötigte Geräte (im Koffer enthalten)

Mikroliterpipette, DC-Folie (mit Fluoreszenzindikator F254), DC-Kammer (oder Einmachglas), Pinzette, LED Taschenlampen (violett und grün)

Benötigte Chemikalien (pro Gruppe)

10 mL Ethylacetat:Cyclohexan (1:1,5)
Diazocin-Lösung

Hinweise

Es wird wie in V2 verfahren. Zwei benachbarte Gruppen teilen sich eine grüne und eine violette Taschenlampe und tauschen diese aus. Es kann die DC-Kammer aus V2 mit dem gleichen Laufmittel weiter verwendet werden.

Zunächst wird auf eine DC-Folie mit Lineal und Bleistift eine Startlinie 1 cm vom unteren Rand eingezeichnet. Mit einer Mikroliterpipette werden nun zwei Punkte wie in V2 auf die DC-Folie aufgetragen. Der linke Fleck wird mit Alu-Folie abgedeckt, der andere dann mit der violetten Taschenlampe 30 Sekunden lang bestrahlt. Anschließend wird dieser Fleck mit grünem Licht für 1 Minute bestrahlt. Es folgt die Entwicklung in der DC-Kammer.

Wenn die Konzentration der aufgetragenen Proben zu gering ist und daher nicht sichtbar, sollte die DC-Folie anschließend unter UV-Licht (254 nm) betrachtet werden.



B6 Bestrahlung von Z-Diazocin auf der DC-Folie mit der violetten und anschließend mit der grünen Taschenlampe

Abbildung 10.7: Arbeitsblatt für Versuch 3.

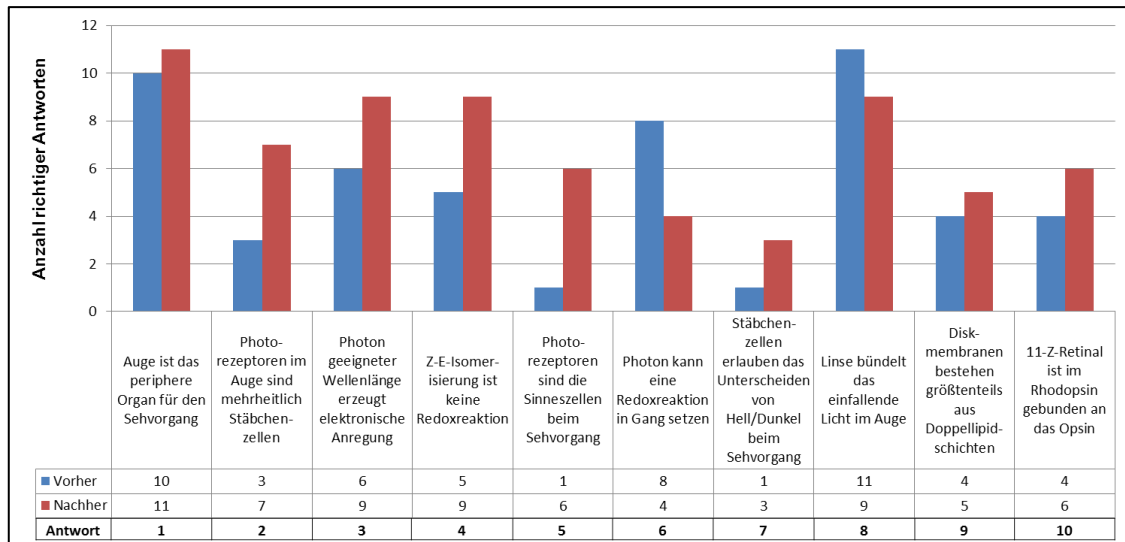


Abbildung 10.9: Auswertung der Ergebnisse der ausgefüllten concept map aus pre- und post-Test im Vergleich (Teil 1).

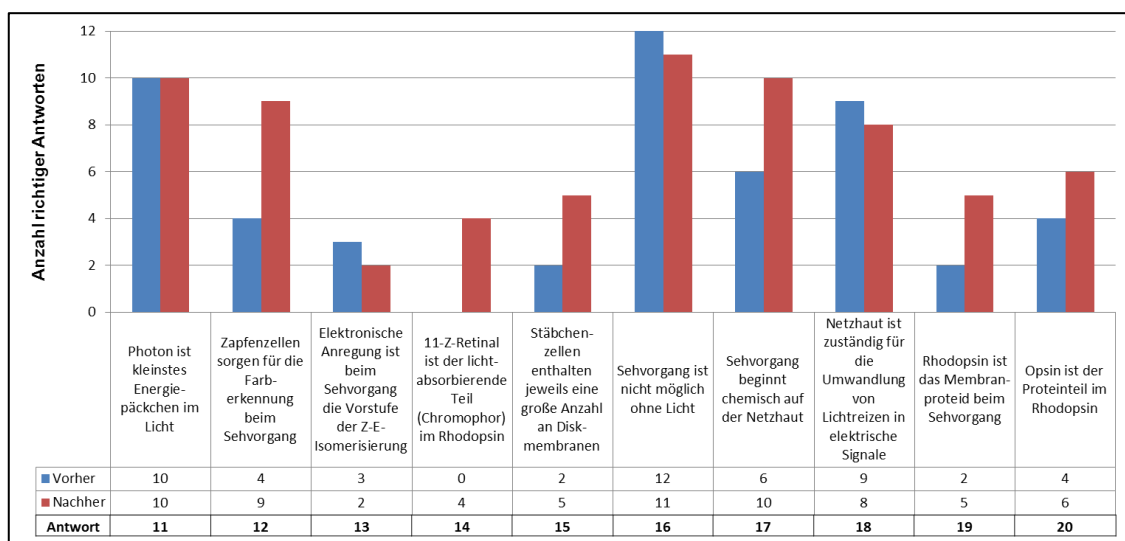


Abbildung 10.10: Auswertung der Ergebnisse der ausgefüllten concept map aus pre- und post-Test im Vergleich (Teil 2).