



**Molekulare Logik mit
farbabsorbierenden und -
emittierenden Molekülen auf Basis
von Spiropyran**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Bergischen Universität Wuppertal

von

Sebastian Spinnen

geb. in Mönchengladbach

Wuppertal 2018

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20190221-103039-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20190221-103039-6>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2015 bis Dezember 2018 im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn **Prof. Dr. Michael W. Tausch** und im Arbeitskreis Organische Photochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn **PD Dr. Klaus Schaper**.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael W. Tausch
2. Gutachter: PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2019

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

Wuppertal, den 20.12.2018

(Sebastian Spinnen)

„In der Mitte von Schwierigkeiten liegen die Möglichkeiten.“

(Albert Einstein)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater **Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch** für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die Themenstellung und sein stetiges Interesse an meinen Fortschritten und die kompetente Betreuung während meiner Promotion.

Herrn PD Dr. Klaus Schaper danke ich ganz besonders für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe weitere Erfahrungen sammeln und neue Arbeitsumfelder kennenlernen zu können, sowie für die Übernahme meines Zweitgutachtens.

Herrn Nico Meuter danke ich sehr für die vielen Tipps und Tricks bei der Nutzung von Inkscape, GIMP 2 und darktable, den konstruktiven fachlichen Austausch und die gute Zusammenarbeit bei der Erstellung des RESOLFT-Modellexperiments.

Ich bedanke mich besonders herzlich bei **Frau Ingrid Reisewitz-Swertz** für ihre tolle Unterstützung meinerseits, die konstruktive Kritik, ihr offenes Ohr für Fragen oder Probleme jeglicher Art und die gute Büroatmosphäre.

In diesem Sinne möchte ich mich auch bei der **Arbeitsgruppe Chemie und ihre Didaktik (Chemiedidaktik)** und der **Arbeitsgruppe Organische Photochemie** für die schöne Zeit, die gute Unterstützung und vielen unterhaltsamen Gespräche bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner **Mutter**, meinem **Bruder** und meiner Freundin **Yael** bedanken, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Deren konstruktive Kritik und deren Lob mich immer wieder angetrieben und motiviert haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Fachliche Grundlagen	3
2.1. Photochemische Grundlagen	3
2.1.1. ABSORPTION: Der elektronische Grundzustand und der elektronisch angeregte Zustand	4
2.1.2. DESAKTIVIERUNG: Fluoreszenz und Phosphoreszenz als strahlende Desaktivierungsprozesse	8
2.1.2.1. Fluoreszenz	9
2.1.2.2. Phosphoreszenz	10
2.1.2.3. Verzögerte Fluoreszenz	12
2.1.3. Strahlungslose Desaktivierungsprozesse	13
2.1.3.1. Solvatochromie	16
2.1.3.1.1. Positive Solvatochromie	18
2.1.3.1.2. Negative Solvatochromie	19
2.1.3.1.3. Solvatochrome Emission	20
2.1.4. RIE- und AIE- Einflussfaktoren von Lumineszenz-Vorgängen	21
2.1.5. Energie- und Elektronentransferprozesse	24
2.1.5.1. Förster-Energietransfer	25
2.1.5.2. Dexter-Energietransfer	27
2.1.5.3. Photoinduzierter Elektronentransfer - PET	28
2.2. Grundlagen molekularer Schalter	29
2.2.1. Isomerie als Schlüssel zur reversiblen Schaltbarkeit	29
2.2.1.1. Photochromie und Photoisomerisierung	29
2.2.1.2. E-Z-Isomerisierung	32
2.2.1.3. Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen	33
2.2.1.4. Tautomerisierungen	35
2.2.2. Molekulare Maschinen	36
2.2.3. Moderne Fluoreszenzmikroskopie-Verfahren mit schaltbaren Zuständen .	37
2.2.3.1. STED-Mikroskopie	38
2.2.3.2. RESOLFT-Mikroskopie	39
2.3. Grundlagen molekularer Logik	41
2.3.1. Einführung in die „Logik“	41
2.3.2. Einführung in die molekulare Logik	41

2.3.3.1.	YES- und NOT-GATE.....	42
2.3.3.2.	AND-GATE.....	43
2.3.3.3.	OR-GATE.....	43
2.3.3.4.	XOR-GATE.....	44
2.3.3.5.	NOR-GATE.....	44
2.3.3.6.	NAND-GATE.....	45
2.3.3.7.	INHIBIT-GATE.....	45
2.3.4.	Komplexe Schaltungen.....	46
2.3.4.1.	Half adder.....	46
2.3.4.2.	Full adder.....	47
2.4.	Die Modellsubstanz Spiropyran als molekularer Schalter.....	48
2.4.1.	Charakterisierung.....	48
3.	Eigene Untersuchungen und Ergebnisse.....	51
3.1.	Generierung und Verhalten der Spezies SP, ME und MEH⁺ in verschiedenen Lösemitteln.....	51
3.1.1.	Untersuchungen von Spiropyran in Tetrahydrofuran.....	55
3.1.1.1.	UV/VIS-Messungen in Tetrahydrofuran.....	55
3.1.1.2.	Emissions-Messungen in Tetrahydrofuran.....	59
3.1.1.3.	Bestimmung der Halbwertszeiten der ME- und MEH ⁺ -Spezies in Tetrahydrofuran.....	62
3.1.2.	Untersuchung von Spiropyran u.a. in den Lösemitteln Chloroform, Aceton und Ethanol.....	66
3.1.2.1.	UV/VIS-Messungen in Chloroform.....	66
3.1.2.2.	Emissions-Messungen in Chloroform.....	68
3.1.2.3.	UV/VIS-Messungen in Aceton und Ethanol.....	69
3.1.2.4.	Emissions-Messungen in Aceton und Ethanol.....	73
3.1.3.	Untersuchung von Spiropyran in Ethylenglykol und Toluol.....	75
3.1.3.1.	UV/VIS-Messungen in Toluol.....	75
3.1.3.2.	Emissions-Messungen in Toluol.....	76
3.1.3.3.	UV/VIS-Messungen in Ethylenglykol.....	77
3.1.3.4.	Emissions-Messungen in Ethylenglykol.....	80
3.1.4.	Photometrische Untersuchung von Spiropyran-Ethylenglykol-Ethanol-Gemischen.....	82
3.1.5.	Ergebnisse und Diskussion der spektroskopischen Untersuchungen.....	85
3.1.5.1.	Diskussion des solvatochromen Verhaltens von Merocyanin (ME/MEH ⁺).....	90

3.1.5.2.	Diskussion des photochromen und thermischen Verhaltens von Merocyanin in den Lösungen	94
3.1.5.3.	Diskussion des photochromen und thermischen Verhaltens von Merocyanin in Ethylenglykol	100
3.1.5.4.	Diskussion des Emissionsverhaltens von Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln.....	111
3.2.	Molekulare Logik	114
3.2.1.	Molekulare Schaltungen in Lösung	114
3.2.1.1.	Die AND-Verknüpfung	114
3.2.1.2.	Die OR-Verknüpfung.....	116
3.2.1.4.	Die NOR-Verknüpfung	118
3.2.1.5.	Die NAND-Verknüpfung.....	120
3.2.1.6.	Die INHIBIT-Verknüpfung.....	120
3.2.1.7.	Darstellung einer XOR-Verknüpfung in Ethanol zur Umsetzung eines Halbaddierers	123
3.2.1.8.	Umsetzung eines Halbaddierers durch Kombination einer XOR- und AND-Verknüpfung	128
3.2.2.1.	Untersuchung des Absorptions- und Emissionsverhaltens von SP-FLU-Gemischen	131
3.2.2.2.	Ergebnisse zur Untersuchung von SP-FLU-Gemischen in Tetrahydrofuran und Ethanol	134
3.2.2.3.	Diskussion der Ergebnisse zur Untersuchung von Spiropyran-Fluorescein-Gemischen	135
3.2.2.4.	Die NAND-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin und Fluorescein.....	136
3.2.2.5.	Zusammenfassung aller Gatter mit Spiropyran/Merocyanin	138
3.2.3.	Untersuchung zur Aggregation von Spiropyran/Merocyanin in Cyclohexan	140
3.2.3.1.	Ergebnisse zur Untersuchung der Aggregation von Merocyanin in Cyclohexan.....	144
3.2.3.2.	Diskussion der Ergebnisse zur Untersuchung der Aggregation von Merocyanin in Cyclohexan.....	145
3.2.4.	Untersuchung des photochromen Verhaltens von Spiropyran in Feststoffmatrices.....	147
3.2.4.1.	Photometrische Untersuchungen von Spiropyran in Polystyrol-Feststoffmatrices	147
3.2.4.2.	Photometrische Untersuchungen von Spiropyran in PMMA-Feststoffmatrices	150

3.2.4.3.	Ergebnisse der photometrischen Untersuchung von Spiropyran in Feststoffmatrices.....	153
3.2.4.4.	Diskussion der Ergebnisse der photometrischen Untersuchung in Feststoffmatrices.....	154
3.2.5.	Das „Hell“-Experiment – STED- und RESOLFT- im Modellexperiment	160
3.2.5.1.	Das RESOLFT-Modellexperiment in Lösung (1. Version).....	160
3.2.5.2.	Das RESOLFT-Modellexperiment in Lösung (2. Version).....	161
3.2.5.3.	Das RESOLFT-Modellexperiment in Filmen	163
3.2.5.4.	Das RESOLFT-Modellexperiment in Filmen (2. Version)	164
3.2.5.5.	Das RESOLFT-Modellexperiment in Filmen und Lösung (3. Version)	165
3.2.5.6.	Untersuchung des Emissionsverhaltens der verschiedenen Proben analog zum INHIBIT-Prinzip.....	167
3.2.5.7.	Ergebnisse zum RESOLFT-Modellexperiment	169
3.2.5.8.	Diskussion der Ergebnisse zum RESOLFT-Modellexperiment	170
4.	scheLM – Spezielle chemische eLearning Module.....	175
4.1.	Molekulare Logik am Beispiel von Spiropyran implementiert in die eLearning Plattform scheLM	175
4.1.1.	Aufbau und Gliederung der eLearning Plattform scheLM.....	175
4.1.2.	Aufbau und Gliederung des eLearning Moduls <i>Molekulare Logik</i>	179
4.2.	Weitere scheLM-Module	182
4.2.1.	Das VSEPR-Modell: Grundlagen am Beispiel der 2. Periode	182
4.2.1.1.	Das VSEPR-Modell: Einfach- und Doppelbindungssysteme im Vergleich.....	183
4.2.1.2.	Das VSEPR-Modell: Herleitung der Reaktivität auf Grundlage des VSEPR-Modells	185
4.2.1.2.1.	Das VSEPR-Modell: Pyrrol und Pyridin im Vergleich	185
4.2.1.2.2.	Das VSEPR-Modell: Benzyl- und Phenylradikal im Vergleich	186
4.2.2.	Vermittlung der Molekülorbital-Theorie am Beispiel von Ethin	187
4.2.3.	Animation der Konformationen zyklischer Kohlenwasserstoffe am Beispiel von Cyclohexan.....	189
5.	Didaktische Verwertung.....	192
5.1.	Experimentelle Zugänge zur molekularen Logik für Unterricht und Studium.....	192
5.2.	scheLM - digitale Assistenz zur molekularen Logik für Unterricht und Studium.....	194

6.	Experimenteller Teil	195
6.1.	Geräte	195
6.2.	Chemikalien	196
6.3.	Experimente	199
6.3.1.	Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von SP, ME und MEH ⁺ in verschiedenen Lösemitteln	199
6.3.1.1.	Herstellung einer Spiropyran-Mutterlösung in verschiedenen Lösemitteln	199
6.3.1.2.	Herstellung einer Trichloressigsäure-Mutterlösung in verschiedenen Lösemitteln	199
6.3.1.4.	Photometrische Untersuchung von SP, ME in verschiedenen Lösemitteln	199
6.3.1.5.	Photometrische Untersuchung von ME, MEH ⁺ in verschiedenen Lösemitteln	200
6.3.1.6.	Photometrische Untersuchung von ME, MEH ⁺ nach Basenzugabe in Tetrahydrofuran	200
6.3.1.7.	Fluorometrische Untersuchung von ME in verschiedenen Lösemitteln	200
6.3.1.8.	Fluorometrische Bestimmung von ME/MEH ⁺ in verschiedenen Lösemitteln	200
6.3.1.9.	Fluorometrische Bestimmung von ME/MEH ⁺ nach Basenzugabe in Tetrahydrofuran	201
6.3.1.10.	Untersuchung des photochromen Verhaltens von MEH ⁺ nach Erzeugung aus Merocyanin	201
6.3.1.11.	Untersuchung des Emissionsverhaltens von MEH ⁺ nach Erzeugung aus Merocyanin	202
6.3.2.	Untersuchung der Lebensdauer von Merocyanin (ME/MEH ⁺) in Tetrahydrofuran	202
6.3.2.1.	Bestimmung der Halbwertszeit von Merocyanin (ME) in Tetrahydrofuran bei 25 °C	202
6.3.2.2.	Bestimmung der Halbwertszeit von Merocyanin MEH ⁺ in Tetrahydrofuran bei 25 °C	202
6.3.2.3.	Bestimmung der Halbwertszeit von Merocyanin ME/MEH ⁺ in Tetrahydrofuran bei 25 °C	203
6.3.3.	Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von SP, ME und MEH ⁺ in Ethylenglykol	203
6.3.3.1.	Herstellung einer Spiropyran-Mutterlösung in Ethylenglykol	203
6.3.3.2.	Herstellung einer Trichloressigsäure-Mutterlösung in Ethylenglykol	203

6.3.3.3.	Herstellung einer Triethanolamin-Mutterlösung in Ethylenglykol	203
6.3.3.4.	Photometrische Untersuchung von SP, ME in Ethylenglykol	203
6.3.3.5.	Photometrische Untersuchung von ME, MEH ⁺ in Ethylenglykol	204
6.3.3.6.	Photometrische Untersuchung von ME, MEH ⁺ nach Basenzugabe in Ethylenglykol	204
6.3.3.7.	Photometrische Untersuchung von ME nach Basenzugabe in Ethylenglykol	204
6.3.3.8.	Fluorometrische Untersuchung von ME in Ethylenglykol	205
6.3.3.9.	Fluorometrische Untersuchung von MEH ⁺ in Ethylenglykol	205
6.3.3.10.	Fluorometrische Bestimmung von ME/MEH ⁺ nach Basenzugabe in Ethylenglykol	205
6.3.3.11.	Photometrische Untersuchung von ME nach Basenzugabe in Ethylenglykol	206
6.3.3.12.	Kontrollexperiment zur Einflussnahme von Singulett-Sauerstoff auf das photochrome Verhalten von SP in EG	206
6.3.3.13.	Kontrollexperiment zur Einflussnahme der Konzentration auf das photochrome Verhalten von SP in EG	206
6.3.3.14.	Kontrollexperiment zum Einfluss von Aminen auf das photochrome Verhalten von SP in EG	207
6.3.3.15.	Kontrollexperiment zur Einflussnahme von Natriumhydroxid auf das photochrome Verhalten von SP in EG	207
6.3.4.	Untersuchung des photo- und solvatochromen Verhaltens von SP/ME/MEH ⁺ in Matrices	208
6.3.4.1.	Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran in Polystyrol	208
6.3.4.2.	Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran, Trichloressigsäure in Polystyrol	208
6.3.4.3.	Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran in PMMA	208
6.3.4.4.	Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran, Trichloressigsäure in PMMA	209
6.3.4.5.	Herstellung eines Films aus Spiropyran, Trichloressigsäure und PMMA	209
6.3.4.6.	Spincoating von Filmen aus Spiropyran, Trichloressigsäure und PMMA	209
6.3.4.7.	Photometrische Untersuchung von Spiropyran-Feststoffmatrices aus Polystyrol und PMMA	209

6.3.4.8. Fluorometrische Untersuchung von Spiropyran-Feststoffmatrices aus Polystyrol und PMMA.....	209
6.3.5. Darstellung molekularer Logikgatter mit Spiropyran/Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln	210
6.3.5.1. Umsetzung eines AND-Gates in Tetrahydrofuran	210
6.3.5.2. Umsetzung eines AND-Gates in Ethylenglykol	210
6.3.5.3. Umsetzung eines OR-Gate in Ethylenglykol	211
6.3.5.4. Umsetzung eines NOR-Gate in Ethylenglykol.....	211
6.3.5.5. Umsetzung eines NOR-Gate in Toluol	211
6.3.5.6. Umsetzung eines INHIBIT-Gate in Tetrahydrofuran	212
6.3.5.7. Umsetzung eines INHIBIT-Gate in Ethylenglykol	212
6.3.5.8. Umsetzung eines INHIBIT-Gate in Ethanol	213
6.3.5.9. Umsetzung eines XOR-Gate in Ethanol.....	213
6.3.5.10. Kontrollexperimente zur Umsetzung eines XOR-Gate in Ethanol.....	214
6.3.6. Darstellung molekularer Logikgatter mit Spiropyran/Merocyanin in Feststoffmatrices.....	216
6.3.6.1. RESOLFT-Modellexperiment V.1.1.....	216
6.3.6.2. RESOLFT-Modellexperiment V.2.1.....	216
6.3.6.3. RESOLFT-Modellexperiment V.2.2.....	217
6.3.6.4. RESOLFT-Modellexperiment V.2.3.....	218
6.3.6.5. RESOLFT-Modellexperiment V.3.1.....	218
6.3.6.6. RESOLFT-Modellexperiment V.3.2.....	219
6.3.6.7. Untersuchung zum Emissionsverhalten einer angesäuerten Merocyanin-Lösung in Tetrahydrofuran unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips.....	219
6.3.6.8. Untersuchung zum Emissionsverhalten unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips in Ethylenglykol	220
6.3.6.9. Untersuchung zum Emissionsverhalten unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips in Ethylenglykol	220
6.3.6.10. Untersuchung zum Emissionsverhalten einer Merocyanin-PMMA-Matrix unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips	220
6.3.6.11. Untersuchung zum Emissionsverhalten einer angesäuerten Merocyanin-PMMA-Matrix unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips	220
6.3.6.12. Untersuchung von Merocyanin-PMMA-Matrices unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips	221

6.3.7. Untersuchung von Lösungen aus SP, ME und Fluorescein in Tetrahydrofuran und Ethanol.....	221
6.3.7.1. Herstellung einer Spiropyran-Fluorescein-Mutterlösung	221
6.3.7.2. Photometrische Untersuchung eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches	221
6.3.7.3. Fluorometrische Untersuchung eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches	222
6.3.7.4. Fluorometrische Untersuchung von Spiropyran, Fluorescein in angesäuerter Lösung	222
6.3.7.5. Umsetzung eines NAND-Gates in Tetrahydrofuran	222
6.3.8. Untersuchung der Aggregation von SP und ME in Cyclohexan	223
6.3.8.1. Herstellung einer Spiropyran-Mutterlösung in Cyclohexan.....	223
6.3.8.2. Extraktion von Nano-Partikeln aus einer Spiropyran-Lösung in Cyclohexan	223
6.3.8.3. Photometrische Untersuchung der Nano-Partikel in verschiedenen Lösemitteln.....	223
6.3.8.4. Photochromes Verhalten der Nano-Partikel nach Lösen in Ethanol	223
6.3.8.5. Lösen der Nano-Partikel in Wasser mit Zugabe von Trichloressigsäure.....	224
6.3.8.6. Lösen der Nano-Partikel in Wasser mit Zugabe von Triethanolamin	224
7. Gesamtreflexion	225
8. Ausblick	228
9. Verzeichnisse	229
9.1. Abkürzungen.....	229
9.2. Abbildungen	231
9.3. Diagramme	237
9.4. Tabellen	240
10. Literatur	241
11. Anhang	252

1. Einleitung und Zielsetzung

„Die Natur verarbeitet Information durch chemische Reaktionen. Die Verbindung von chemischen Sensoren und Logik als Universalkonzept eröffnet Perspektiven für molekulare Informationsverarbeitung – auch weitab von biochemisch komplexen Systemen.“¹

Informations- und Kommunikationsfähigkeit bilden das Fundament unserer modernen Technologie-Gesellschaft. Dabei ist es wichtig, trotz kultureller und sprachlicher Barrieren auf eine universelle Struktur des Denkens und Handelns zurückgreifen zu können, die Logik.

Strukturen logischen Denkens und Handelns wurden bereits in der Antike zu Zeiten Aristoteles erdacht und diskutiert. Heute bildet die moderne Logik, wie sie u.a. von *Ludwig Wittgenstein* [1], *Gottlob Frege* [3], *Bertrand Russell* [4], *Alfred North Whitehead* [4] und im besonderen Maße von *George Boole* [5] sowie *Ernst Schröder* [6] begründet wurde, das Fundament der Computertechnik und Informatik [7].

Logik beruht darauf, dass Argumente und Aussagen unabhängig von ihrem Inhalt nach festgelegten Modalitäten eingeordnet und bewertet werden können. Die Boolesche Algebra geht sogar so weit, dass Argumente bzw. Aussagen nur durch die Parameter „wahr“ oder „falsch“ unterschieden werden [6]. Die Verknüpfung von logischen Aussagen durch sogenannte Operatoren, die im weitesten Sinne als Bedingungen verstanden werden können, ergibt komplexe Argumentationsstrukturen mit denen auch komplizierte Gedankengänge wiedergegeben werden können. Zur Darstellung hat sich der binäre Schreibcode, bestehend aus „0“ und „1“, durchgesetzt. Eine „0“ entspricht dem Status „falsch“ und eine „1“ dem Status „wahr“. Alle digitalen Rechensysteme und Geräte der heutigen Zeit kommunizieren und arbeiten auf Basis der Booleschen Logik [7,8]. Der binäre Schreibcode stellt somit die Universellste aller verarbeiteten Sprachen dar, wobei sich in der Informationstechnik die Synonyme „An/Aus“ bzw. „ON/OFF“ für die Begriffe „wahr/falsch“ eingebürgert haben.

Die molekulare Logik dagegen, umfasst ein sehr junges Forschungsgebiet der Naturwissenschaften, welches in den letzten Jahren stark in den Fokus der

¹ U. Pischel, A. Schiller, *Nachrichten aus der Chemie* **2014**, 62, 31-36 [1]

Wissenschaft gerückt ist [1,8,9]. Molekulare Logik ist definiert als die Verbindung „[...] chemischer Prozesse und deren Signale mit elementaren Begriffen der Booleschen Logik.“². Sie beschreibt also den Versuch, mithilfe molekularer Systeme, in Lösung oder in Festphase, logische Verknüpfungen zu imitieren. Daraus folgt, dass molekulare Logik sehr eng an die Entwicklung und vor allem an die Anwendung von molekularen Schaltern und Maschinen geknüpft ist [2,10-12].

Eine viel beforschte Substanzklasse der molekularen Schalter sind die Spiropyrane. Dazu gehört u.a. die Verbindung *1',3',3'-Trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]*. Sie zeichnet sich aufgrund einfacher Synthesemöglichkeit bzw. käuflicher Verfügbarkeit, guter Löslichkeit in einer Vielzahl organischer Lösemittel, hoher chemischer Stabilität und vor allem dank ihren photochemischen Eigenschaften als Modellsubstanz für die universitäre Lehre und den Schulunterricht aus [13-16].

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung didaktisch prägnanter und wissenschaftlich konsistenter Experimente mit Spiropyran, zur Erschließung des Konzepts der molekularen Logik für die schulische und universitäre Lehre. Für die Erschließung sollen Versuchs- und Arbeitsmaterialien in Print- und Digitalformaten erstellt werden.

Digitale Informations- und Arbeitsmaterialien sind in Zeiten des raschen technologischen Wandels immer wichtiger [17-19]. Mit steigender Themenkomplexität nehmen Verständnisschwierigkeiten zu, meist reichen Informationstexte, Bilder und Formeln nicht mehr aus um ein Phänomen vollständig begreifen zu können. Hier helfen interaktive Modelle, wie sie im Chemieunterricht beispielsweise in Form von Molekülbaukästen häufig Anwendung finden [20,21]. Digital lassen sich auf gleiche Weise 3D-Moleküleditoren verwenden, welche jedoch aufgrund von Nutzungsgebühren oft nur einem kleinen Teil von Lernenden zur Verfügung gestellt werden können.

Das auf JavaScript basierende open-source-Programm *JSmol* bietet dazu eine Alternative. JSmol lässt sich beispielsweise in HTML-Seiten integrieren und kann über einfache Befehle angesteuert werden. Dies macht den Aufbau einer HTML-basierten eLearning-Plattform mit JSmol möglich [22,23].

² U. Pischel, A. Schiller, *Nachrichten aus der Chemie* **2014**, 62, 31-36 [1]

Daher ist das sekundäre Ziel dieser Arbeit die Entwicklung neuer interaktiver eLearning Module zur Veranschaulichung von strukturellen und mechanistischen Grundlagen in Molekülen bzw. bei Reaktionen, insbesondere beim molekularen Schalter Spiropyran/Merocyanin. Die Module sollen in die eLearning-Plattform **scheLM** (spezielle chemische eLearning Module) [24] der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf eingebunden werden.

2. Fachliche Grundlagen

2.1. Photochemische Grundlagen

Die Anregung eines Elektrons durch Absorption eines Photons aus elektromagnetischer Strahlung ist die Grundlage aller photochemischen Prozesse. Die Basis zur Erklärung solcher Photoprozesse bildet das Konzept des *elektronischen Grundzustands* und des *elektronisch angeregten Zustands* [25-27]. Basierend auf diesem Konzept werden im Folgenden grundlegende Photoprozesse dargestellt und mittels des Jablonski-Diagramms näher erläutert (Abb. 1).

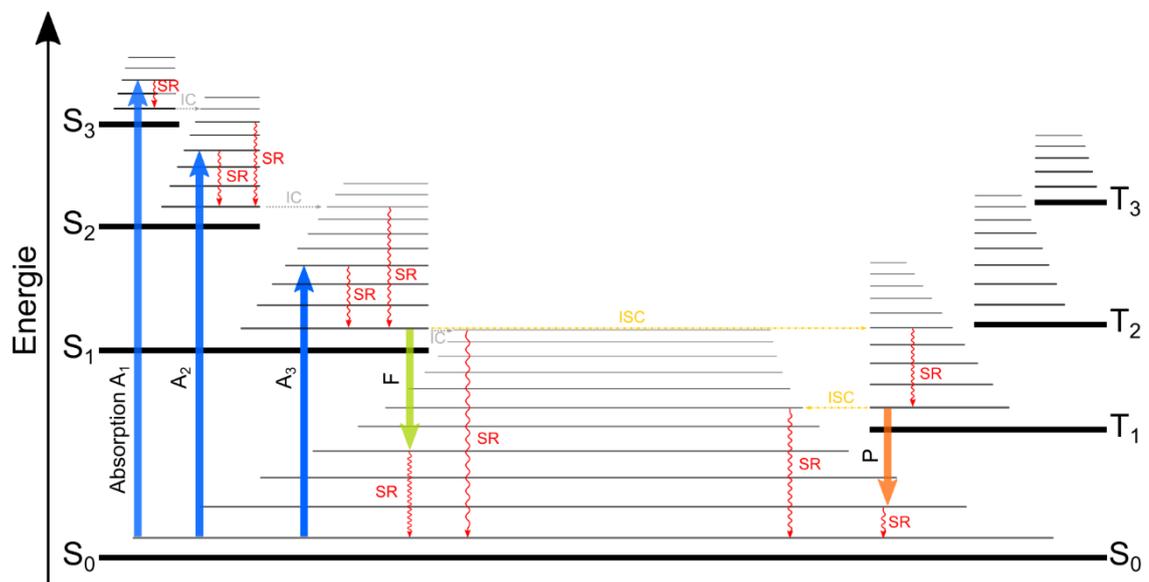


Abb. 1: Darstellung des Jablonski-Diagramms mit relevanten elektronischen Übergängen zwischen elektronisch angeregten Singulett-Zuständen (S₁, S₂, S₃), Triplett-Zuständen (T₁, T₂, T₃) und dem elektronischen Grundzustand S₀ in Form strahlungsgekoppelter Übergänge: Absorption (A₁, A₂, A₃), Fluoreszenz (F) und Phosphoreszenz (P); strahlungslose Übergänge gleicher Multiplizität: Schwingungsrelaxation (SR) und Innere Umwandlung (IC); strahlungslose Übergänge unter Spinumkehr Interkombination (ISC). Alle Vorgänge starten und enden im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands S₀ [27]

2.1.1. ABSORPTION: Der elektronische Grundzustand und der elektronisch angeregte Zustand

Die energieärmste Elektronenkonfiguration eines Moleküls A wird als der *elektronische Grundzustand* bezeichnet, bei jedem Zustand höherer Energie spricht man vom *elektronisch angeregten Zustand A**. Der elektronisch angeregte Zustand A* ist relativ kurzlebig und auf unterschiedliche Art und Weise erzeugbar, meist durch Absorption von Photonen spezifischer Energie und Wellenlänge [27,28].

Diese spezifische Energie resultiert in erster Näherung aus dem energetischen Abstand zwischen dem *höchsten besetzten Molekülorbital*³ (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) und dem *niedrigsten unbesetzten Molekülorbital*⁴ (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des Moleküls A. Der Zusammenhang zwischen der Energie eines Lichtquants und seiner Wellenlänge wird durch folgende Beziehung ausgedrückt:

$$E = h * \nu = \frac{h * c}{\lambda} \quad (2-1)$$

$$E \propto \frac{1}{\lambda} \quad (2-2)$$

h : Planck'sches Wirkungsquantum $\approx 6,626 * 10^{-34} \text{ J*s}$

c : Lichtgeschwindigkeit = 299.792.458 m/s

ν : Frequenz [Hz]

λ : Wellenlänge [m]

Die jeweilige Wellenlänge eines Lichtquants verhält sich umgekehrt proportional zu dessen Energiegehalt. Je kleiner die Wellenlänge, desto energiereicher ist die elektromagnetische Strahlung (Abb. 2 mit Formel 2-2). Zur Erzeugung elektronisch angeregter Zustände durch Anregung von Valenzelektronen eignen sich Photonen des ultravioletten- und sichtbaren Wellenlängenbereichs typischerweise zwischen 254 nm und 750 nm (Abb. 2) [13,28].

³ Als Synonym zum höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) wird in dieser Arbeit häufig der Begriff der höchsten besetzten Energiestufe (HBE) verwendet.

⁴ Als Synonym zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) wird in dieser Arbeit häufig der Begriff der niedrigsten unbesetzten Energiestufe (NUE) verwendet.

Anregung der	Inneren Elektronen	Valenzelektronen in Atomen und Molekülen	Molekülschwingungen	Molekülrotationen	Kernspinzuständen
	Gammastrahlen				Radiowellen
	Röntgenstrahlen	Ultraviolett-Strahlen	VIS	Infrarot-Strahlen	Mikrowellen
Wellenlänge λ [m]	10^{-12} 10^{-10}	10^{-8}	10^{-6} 10^{-4}	10^{-2}	10^0 10^2
Energie E [J]	$2 \cdot 10^{-13}$ $2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-19}$ $2 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-23}$	$2 \cdot 10^{-25}$ $2 \cdot 10^{-27}$

Abb. 2: Spektrum elektromagnetischer Strahlung und seine Wechselwirkung mit Materie; Der blau unterlegte Bereich kennzeichnet den ultravioletten und sichtbaren Bereich elektromagnetischer Strahlung.

Bei Absorption eines Lichtquants wird ein Elektron unter Spinerhalt aus dem elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 innerhalb von 10^{-15} Sekunden mit unterschiedlich hoher Wahrscheinlichkeit in einen angeregten Singulett-Zustand (S_1, S_2, S_3) angehoben (Abb. 1 und Abb. 3).

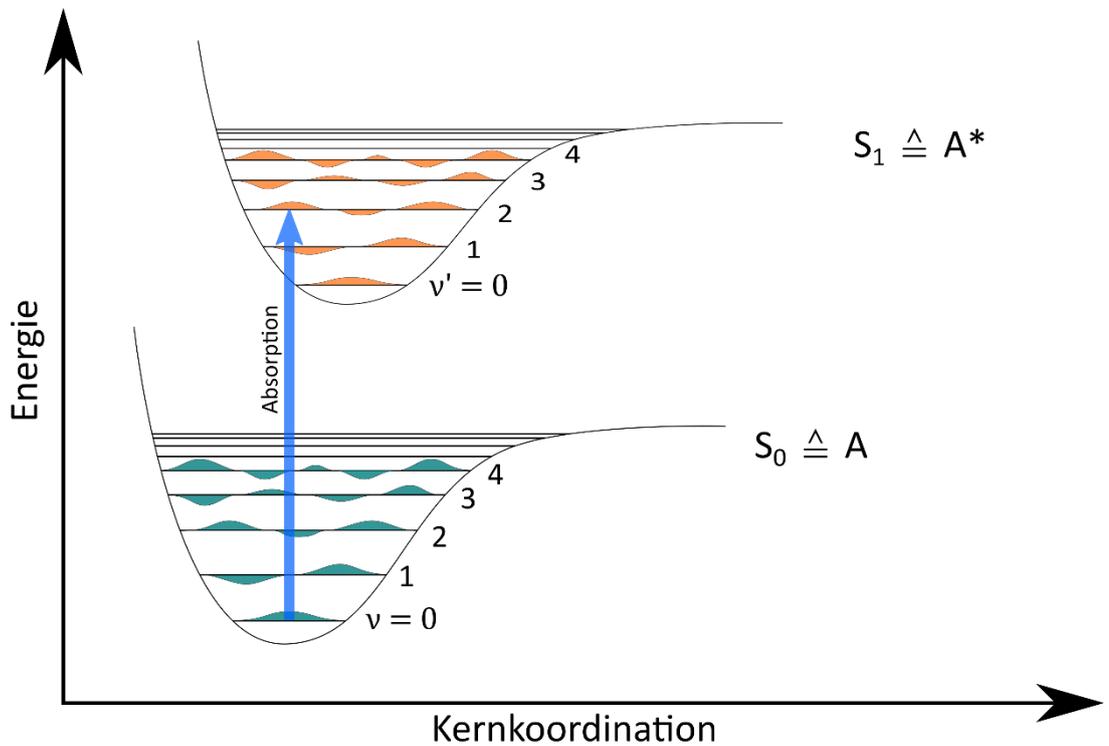


Abb. 3: Elektronischer Übergang aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 durch Absorption eines Photons, die Potentialtöpfe stellen die beiden elektronischen Zustände mit ihren zugehörigen Schwingungszuständen (v) dar.

Spinmultiplizität

Die Bezeichnung Singulett (S) resultiert aus der Spinmultiplizität $M = 1$. Die Orientierungsmöglichkeiten des Spindrehimpulses ergeben sich aus der folgenden

Formel, wobei S die totale Spinquantenzahl darstellt. Sie setzt sich zusammen aus den einzelnen Spinquantenzahlen⁵. Es gilt:

$$M = 2S + 1 \quad (2-3)$$

Ein Singulett-Zustand (S) ergibt sich wenn $S = 0$ ist, d.h. das betreffende Molekül verfügt nur über gepaarte Elektronen⁶. Bei einer Gesamtspinquantenzahl $S = 1$, nimmt M den Wert $M = 3$ an, es handelt sich um einen sogenannten Triplett-Zustand (T)⁷. Die Spinauswahlregel sagt aus, dass ein elektronischer Übergang unter Änderung der Spinmultiplizität, also auch des Gesamtspins verboten ist. Verboten heißt in diesem Zusammenhang, dass ein solcher Übergang um einen Faktor von ca. 10^6 unwahrscheinlicher ist, als ein vergleichbarer erlaubter Übergang.

Jedes Molekül besitzt verschiedene Schwingungszustände (v) unterschiedlicher Energie innerhalb eines Energiezustands (Abb. 3). Die Anregung erfolgt dabei in der Regel aus dem Schwingungsgrundzustand ($v = 0$) der jeweiligen Energiestufe in einen schwingungsangeregten Zustand der nächsten Energiestufe. Vor dem Hintergrund, dass nach der *Born-Oppenheimer-Approximation*, die relativ langsamen Atomkernbewegungen (eine Molekülschwingung dauert durchschnittlich 10^{-12} s im Vergleich zum „Elektronensprung“ (10^{-15} s) vernachlässigt werden können, kommt es während der Elektronenanregung zu keiner Änderung der Kernkoordination [29]. Die Anregung und die strahlungsgekoppelte Desaktivierung (vgl. Kapitel 2) verlaufen vertikal und führen immer zu mehr oder weniger schwingungsangeregten Zuständen. Dieses Phänomen wird durch das *Franck-Condon-Prinzip* beschrieben (Abb. 4).

Franck-Condon-Prinzip

Abbildung 4 zeigt das Energieprofil des elektronischen Grundzustands (S_0) und elektronisch angeregten Zustands (S_1) eines hypothetischen Moleküls A, bestehend aus den Atomkernen X und Y, bei Änderung des Kernabstands d in einer Streckschwingung. Das Molekül kann innerhalb der abgebildeten Fläche nur bestimmte Schwingungszustände (v) besetzen, sie sind als waagerechte Linien eingezeichnet. Die unterste

⁵ Die Spinquantenzahlen können den Wert $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ annehmen.

⁶ Gepaarte Elektronen heben sich gegenseitig auf, die totale Spinquantenzahl beträgt 0.

⁷ Es treten zwei ungepaarte Elektronen gleichen Spins nach der Anregung auf ($S = 1$).

Linie ($v = 0$) entspricht dem *Schwingungsgrundzustand* des elektronischen Grundzustands S_0 .

Die Potenzialtöpfe des elektronischen Grundzustands S_0 und des elektronisch angeregten Zustands S_1 unterscheiden sich in ihrer Form und Lage, da sich der mittlere Abstand der Atomkerne im Grundzustand und im angeregten Zustand unterscheidet. In Kombination mit dem vertikal verlaufenden Übergang kann das Molekül A aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands nur in einen schwingungsangeregten Zustand des elektronisch angeregten Zustands übergehen (blaue Pfeile) [27,30]. Gemäß der *Regel von Kasha*, auch als „photochemisches Dogma“ bekannt, erfolgen alle anschließenden Prozesse aus dem Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands.

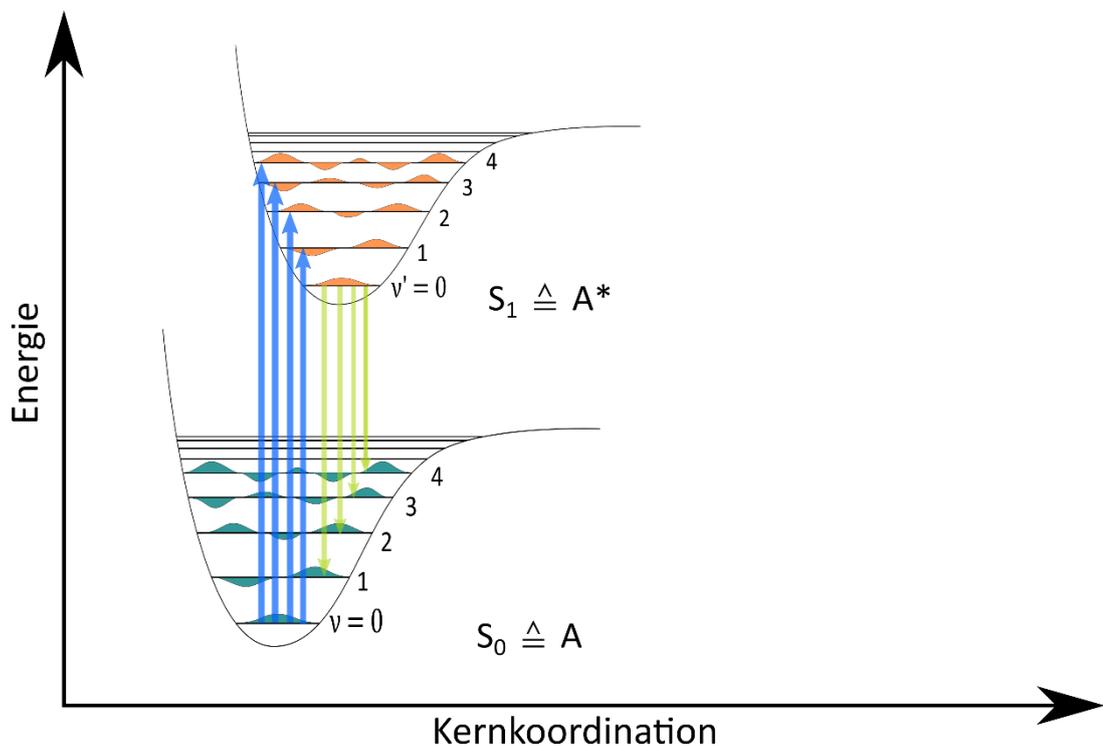


Abb. 4: Darstellung des Franck-Condon-Prinzips; aufgrund der unterschiedlichen Lage und Form der Potenzialtöpfe des elektronischen Grundzustands und des elektronisch angeregten Zustands können bei vertikaler Anregung immer nur schwingungsangeregte Zustände des elektronisch angeregten Zustands A^* besetzt werden (blaue Pfeile). Nach Schwingungsrelaxation erfolgt die Desaktivierung immer von der Nullpunktschwingung des ersten angeregten Zustands in ein schwingungsangeregtes Grundniveau (grüne Pfeile).

Regel von Kasha

Ein elektronisch angeregter Singulett-Zustand S_n existiert durchschnittlich 10^{-9} Sekunden bevor sich weitere Folgeprozesse anschließen. Die thermische Äquibrierung durch Schwingungsrelaxation (SR) findet dagegen derart schnell

statt (10^{-12} s), so dass alle schwingungsangeregten Zustände bis zur Nullpunktschwingung des jeweiligen elektronischen Zustands relaxieren. Höher angeregte elektronische Zustände (S_2, S_3, S_n) gehen so lange isoenergetisch in den nächsttiefer liegenden Zustand über (Innere Umwandlung) bis sie im Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 enden. Kein anderer Vorgang kann mit der Geschwindigkeit der thermischen Äquibrierung durch SR konkurrieren, so dass alle weiteren Prozesse aus der Nullpunktschwingung des S_1 -Zustandes stattfinden [27,30].

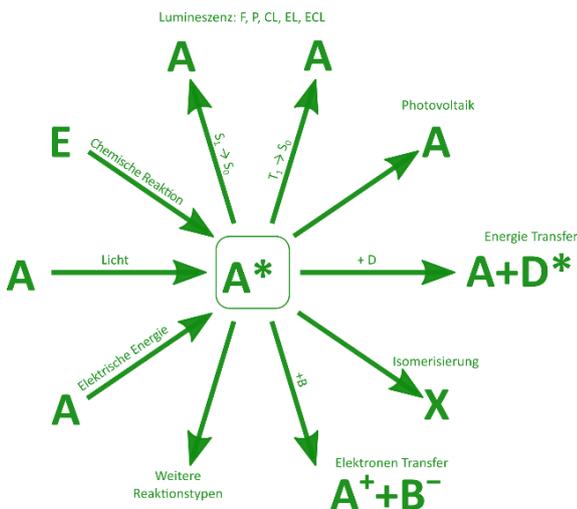


Abb. 5: Übersicht verschiedenerer Übergänge eines Moleküls A in den elektronisch angeregten Zustand A^* und der Rückkehr in den elektronischen Grundzustand.

Nach N. J. Turro kann der elektronisch angeregte Zustand A^* als ein „elektronisches Isomer“ des elektronischen Grundzustandes betrachtet werden: „[...] It is now clear that electronically excited states of molecules are the heart of all photo-processes. The excited state is in fact an electronic isomer of the ground state.“⁸

Aus dem elektronisch angeregten Zustand A^* kann das hypothetische Molekül A auf unterschiedliche Art und Weise in den elektronischen Grundzustand desaktivieren. Der elektronisch angeregte Zustand A^* bildet den Ausgangspunkt zu einer Vielzahl möglicher Reaktionswege (Abb. 5). Für die vorliegende Arbeit sind die folgenden Übergänge von Bedeutung:

Der elektronisch angeregte Zustand A^* bildet den Ausgangspunkt zu einer Vielzahl möglicher Reaktionswege (Abb. 5). Für die vorliegende Arbeit sind die folgenden Übergänge von Bedeutung:

2.1.2. DESAKTIVIERUNG: Fluoreszenz und Phosphoreszenz als strahlende Desaktivierungsprozesse

Das Phänomen, bei welchem die Rückkehr aus dem elektronisch angeregten Zustand in den elektronischen Grundzustand unter Emission elektromagnetischer Strahlung verläuft, wird allgemein als *Lumineszenz* bezeichnet. Abhängig von inter- und intramolekularen Gegebenheiten erfolgt die strahlende Desaktivierung auf zwei unterscheidbaren Wegen, als *Fluoreszenz* oder *Phosphoreszenz*. Die beiden Prozesse unterscheiden sich hinsichtlich der Aufenthaltszeit des Moleküls im elektronisch angeregten Zustand und der emittierten Wellenlänge.

⁸ N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, Calif., 1991 [25]

2.1.2.1. Fluoreszenz

Fluoreszenz bezeichnet den strahlenden Übergang eines elektronisch angeregten Moleküls unter Spinerhalt ($S_1 \rightarrow S_0$ oder $T_2 \rightarrow T_1$) in den elektronischen Grundzustand (Abb. 6). Ausgehend von der Nullpunktschwingung des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 , desaktiviert das Molekül innerhalb der Dauer eines Elektronensprungs (10^{-15} s) in einen schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grundzustands S_0 . Im Verlauf von 10^{-12} s relaxiert das Molekül thermisch (Schwingungsrelaxation) in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands. Die Gesamtdauer eines Fluoreszenzvorgangs wird durch die Verweildauer des Moleküls im elektronisch angeregten Zustand bestimmt (10^{-9} s) und ist somit unmittelbar nach Ende der Anregung abgeschlossen. Dem Franck-Condon-Prinzip und der Kasha-Regel folgend, ist der Energiegehalt der emittierten elektromagnetischen Strahlung im Vergleich zur absorbierten Strahlung geringer und die Strahlung ist langwelliger. Die Differenz der Wellenlänge zwischen emittierter und absorbierten Strahlung wird als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet. In diesem Zusammenhang spricht man auch von der „Abwärtskonvertierung der Photonen“ [16].

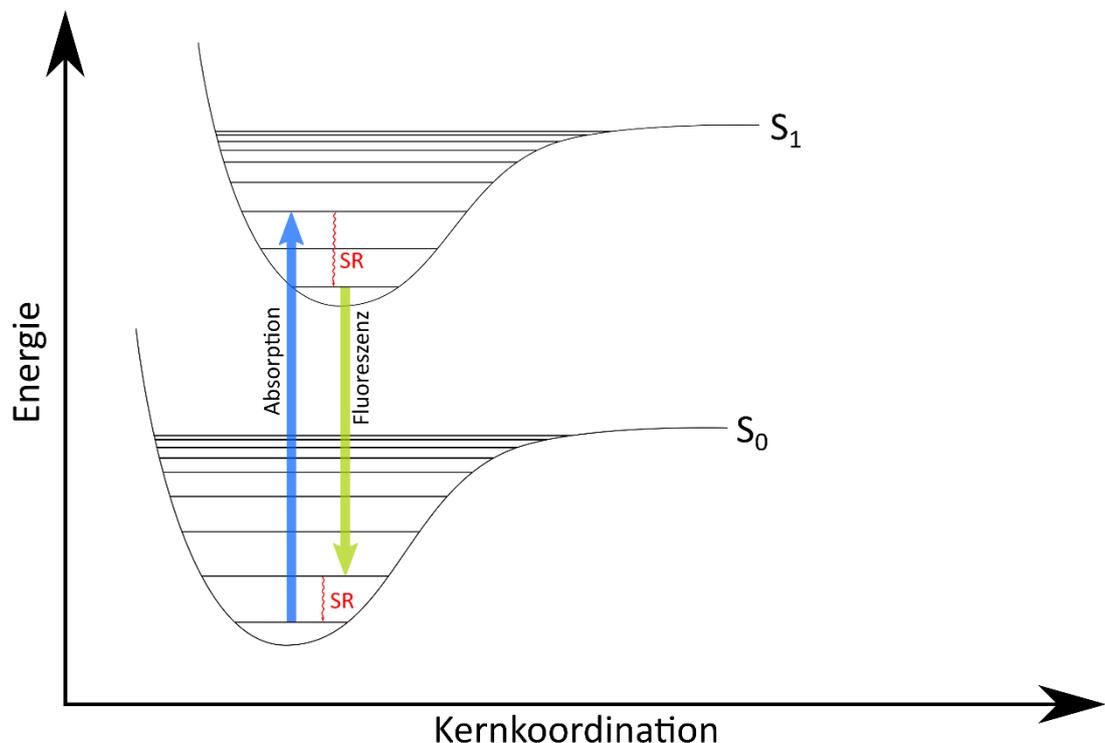


Abb. 6: Schema eines Fluoreszenzvorgangs bestehend aus Absorption (blauer Pfeil), thermischer Äquilibration (SR) in den Schwingungsgrundzustand von S_1 und Desaktivierung nach S_0 und Rückkehr zur Nullpunktschwingung von S_0 durch Schwingungsrelaxation (SR).

Einer der bekanntesten Vertreter der Fluorophore ist die Verbindung Fluorescein (*6-Hydroxy-9-(2-carboxyphenyl)-(3H)-xanthen-3-on*). Die Substanz Fluorescein gehört zur Farbstoffklasse der Xanthere. Das Fluorescein-Anion zeigt in basischer Lösung (pH 9) ein Absorptionsmaximum bei etwa 485 nm. Die Emission ist dagegen bathochrom verschoben mit einem Maximum bei etwa 515 nm (Abb. 7) [31].

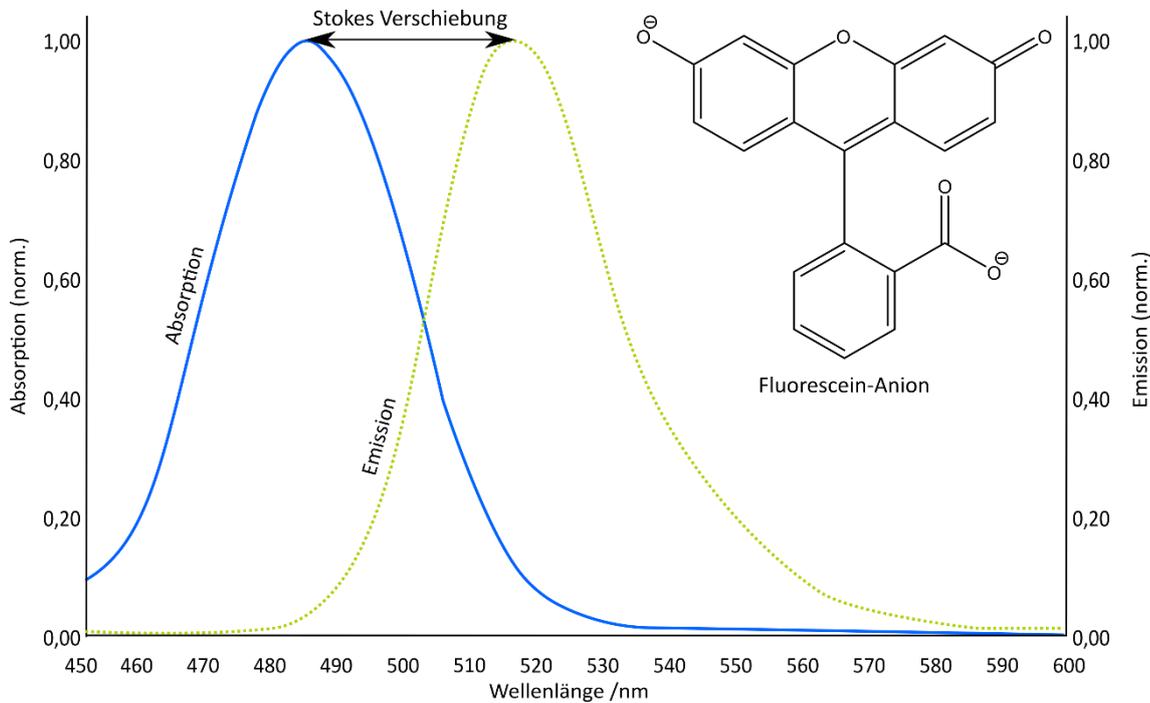


Abb. 7: Molekülstruktur von Fluorescein (Dianion) und Darstellung des Absorptions- (blau) und Emissionsmaximums (grün) des Fluorescein-Dianions in basischer Lösung. Die bathochrome Verschiebung der Maxima ist durch einen schwarzen Pfeil (Stokes-Verschiebung) verdeutlicht.

2.1.2.2. Phosphoreszenz

Phosphoreszenz findet statt, wenn es im elektronisch angeregten Zustand zu einer strahlungslosen reversiblen Spinumkehr innerhalb derselben Energiestufe kommt, kurz gesagt Phosphoreszenz beschreibt den emissiven Übergang zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. Der Desaktivierungsprozess findet aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand T_1 statt ($T_1 \rightarrow S_0$).

Nach Absorption eines Photons und der sich anschließenden thermischen Äquilibration erfolgt ausgehend von der Nullpunktschwingung des S_1 -Niveaus eine isoenergetische Umwandlung unter Spinumkehr in ein schwingungsangeregtes T_1 -Niveau. Dieser Vorgang wird als *Interkombination* oder *Intersystem Crossing (ISC)* bezeichnet (Abb. 8). Als Konsequenz der Änderung der Multiplizität ist die Rückkehr aus dem angeregten Triplett-Zustand in den elektronischen Singulett-Grundzustand mit einer erneuten Spinumkehr verbunden und laut den Spinauswahlregeln ein

verbotener Übergang [27]. Daraus folgt eine wesentlich längere Lebensdauer des Triplett-Zustands im Bereich von 10^{-4} bis 10^3 s. Die Desaktivierung erfolgt analog zur Fluoreszenz innerhalb von 10^{-15} s in einen schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grundzustands und von dort thermisch bis zur Nullpunktschwingung von S_0 . Aufgrund der langen Lebensdauer des Triplett-Zustands, dauert ein Phosphoreszenz-Vorgang nach Ende der Anregung noch an, es kommt zu einem „Nachleuchten“.

Das Triplett-Niveau liegt energetisch tiefer als das jeweilige Singulett-Niveau, so dass die bei einem Phosphoreszenz-Vorgang emittierte elektromagnetische Strahlung langwelliger ist als die eines Fluoreszenz-Vorgangs [13,27].

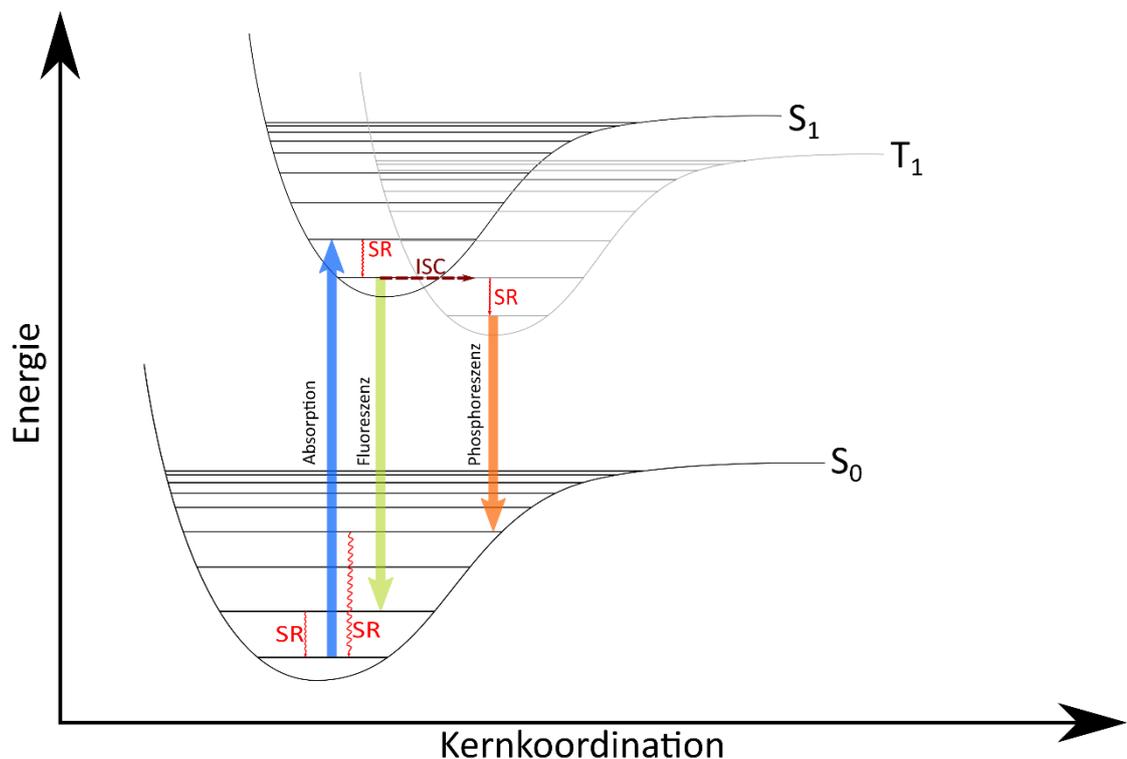


Abb. 8: Schema eines Phosphoreszenz-Vorgangs bestehend aus: Absorption (blauer Pfeil), thermischer Äquilibration (SR) in den Schwingungsgrundzustand von S_1 , Interkombination (ISC) unter Spinumkehr in den angeregten Triplett-Zustand T_1 , thermischer Äquilibration (SR) in den Schwingungsgrundzustand von T_1 und Desaktivierung nach S_0 unter Spinumkehr (oranger Pfeil) mit Rückkehr zur Nullpunktschwingung von S_0 durch Schwingungsrelaxation (SR). Die Desaktivierung in Form von Fluoreszenz kann in Konkurrenz zum Phosphoreszenz-Vorgang auftreten und ist deshalb ebenfalls vermerkt.

Dass es im elektronisch angeregten Zustand zu einer Spinumkehr kommt, hängt mit dem sogenannten *Schweratom-Effekt* zusammen. Darunter versteht man das Phänomen, dass mit zunehmender Ordnungszahl eines Atoms die Wahrscheinlichkeit der Spinbahnkopplungen ansteigt und die Gültigkeit der Spinauswahlregel mehr und mehr an Bedeutung verliert. Daraus resultiert, dass durch den bewussten Einbau

schwerer Atome in das Molekülgerüst des jeweiligen Moleküls oder benachbarter Moleküle (Lösemittel- oder Matrix-Moleküle) das Spinverbot gelockert werden kann, der elektronische Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität wird erhöht [27,38].

2.1.2.3. Verzögerte Fluoreszenz

Wenn die Energiedifferenz zwischen S_1 - und T_1 -Niveau gering ist, ist der Übergang zwischen Singulett- und Triplett-Zustand reversibel. Aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand kann das angeregte Molekül thermisch durch Interkombination in den ersten angeregten Singulett-Zustand zurückkehren und analog zur Fluoreszenz unter Erhalt der Multiplizität in den elektronischen Grundzustand desaktivieren. ($T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$). Man spricht von *verzögerter Fluoreszenz* (*Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF; Abb. 9*) [32]. Dieser Prozess ist von einem herkömmlichen Fluoreszenz-Vorgang nur durch die längere Lebensdauer des angeregten Zustands zu unterscheiden, die emittierte Wellenlänge entspricht der der Fluoreszenz.

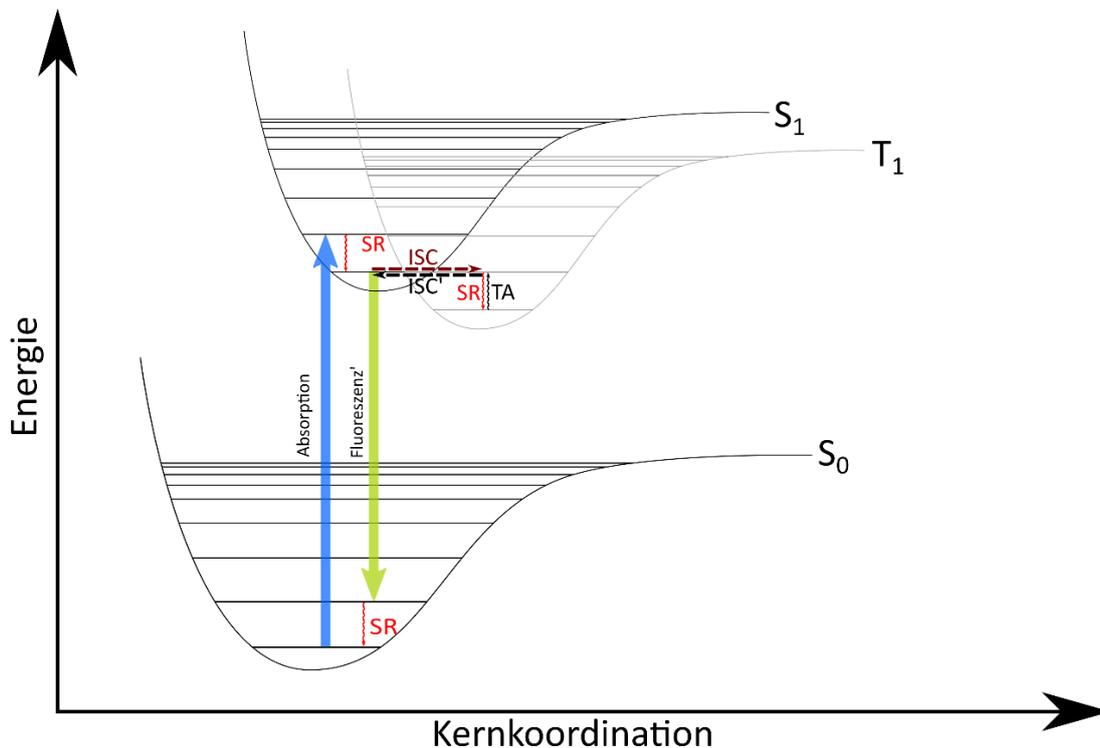


Abb. 9: Schema der verzögerten Fluoreszenz: Absorption (blauer Pfeil), thermische Relaxation (SR) in den Schwingungsgrundzustand von S_1 , Interkombination (ISC) unter Spinumkehr in den angeregten Triplett-Zustand T_1 , thermische Äquilibration (SR) in den Schwingungsgrundzustand von T_1 und thermische Aktivierung (TA) in den schwingungsangeregten Zustand T_1 . Nach der reversiblen Interkombination (ISC) in den angeregten Singulett-Zustand S_1 , folgt die Desaktivierung nach S_0 (grüner Pfeil) mit Rückkehr zur Nullpunktschwingung von S_0 durch Schwingungsrelaxation (SR). Die Wellenlänge eines verzögerten Fluoreszenz-Prozesses ist identisch mit der eines regulären Fluoreszenz-Vorgangs.

2.1.3. Strahlungslose Desaktivierungsprozesse

Strahlungslose Desaktivierungsprozesse finden konkurrierend zu strahlenden Desaktivierungsprozessen immer statt. Ein elektronisch angeregtes Molekül A^* desaktiviert immer dann vorwiegend strahlungslos, wenn der energetische Abstand zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand sehr gering ist oder, wenn die hoch angeregten Schwingungszustände von S_0 sogar bis in die Bereiche von S_1 und T_1 hineinreichen (Abb. 10). Dies ist der Fall, wenn ein Molekül über genügend Freiheitsgrade verfügt [27].

Der Schwingungsgrundzustand aus S_1 geht dann isoenergetisch in einen hochangeregten Schwingungs-Zustand des elektronischen Grundzustands S_0 über (IC), analog wird der erste angeregte Triplet-Zustand mittels Interkombinationsprozess in eine hochangeregte Schwingungs-Stufe von S_0 umgewandelt. Anschließend erfolgt in beiden Fällen die Schwingungsrelaxation zur Nullpunktschwingung des elektronischen Grundzustands. Die strahlungslose Desaktivierung erfolgt vollständig unter Umwandlung der absorbierten Strahlung in thermische Energie.

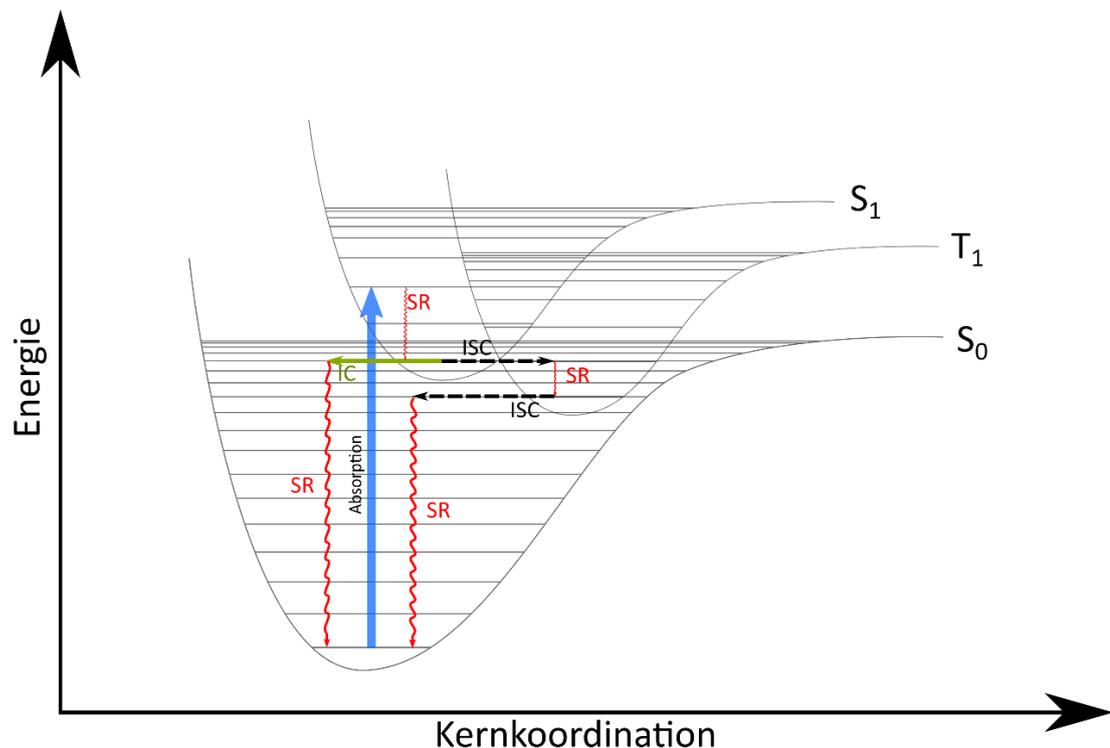


Abb. 10: Schema der strahlungslosen Desaktivierung, wegen der Überschneidung der Potenziellöpfe des elektronisch angeregten Singulett- und Triplet-Zustands mit hochangeregten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands, kann das Molekül nach Absorption (blauer Pfeil) und Äquilibration in den jeweiligen Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands durch Schwingungsrelaxation (SR), isoenergetisch (IC) in einen hochangeregten Schwingungs-zustand von S_0 übergehen und strahlungsfrei zur Nullpunktschwingung relaxieren (SR). Der Übergang aus dem Triplet-Zustand T_1 erfolgt via Interkombination ebenfalls in einen hochangeregten Schwingungszustand von S_0 und endet ebenso thermisch im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands (SR).

Strahlende und strahlungslose Desaktivierungsprozesse stehen im weitesten Sinne in Konkurrenz zueinander. Ob ein Molekül nach Übergang in den elektronisch angeregten Zustand unter Emission elektromagnetischer Strahlung oder auf thermischen Weg in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt, hängt in erster Linie von seiner Molekülstruktur ab. Je mehr Moleküleigenbewegungen (Schwingungen und Rotationen) bzw. innere Freiheitsgrade ein Molekül besitzt, desto wahrscheinlicher verläuft die Desaktivierung auf thermischen Weg. Dieser Umstand lässt sich am Beispiel der Verbindungen Chlorophyll und β -Carotin anschaulich erläutern (Abb. 11) [33].

Bei Bestrahlung mit UV-Licht emittiert Chlorophyll rotes Licht, β -Carotin fluoresziert nicht. Das Grundgerüst des Chlorophyll-Moleküls besteht aus einem Porphyrin-Ring, es besitzt aufgrund der starren Struktur nur sehr wenige Freiheitsgrade, die Desaktivierung durch Schwingungsrelaxation ist stark eingeschränkt.

Das β -Carotin-Grundgerüst ist dagegen aus Isopren-Einheiten aufgebaut. Sie machen die Molekülstruktur sehr flexibel, das Molekül kann zahlreiche Eigenbewegungen ausführen und eine Vielzahl hochangeregter Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand besetzen. Die Desaktivierung erfolgt ausschließlich unter Umwandlung aufgenommener Strahlung in thermische Energie.

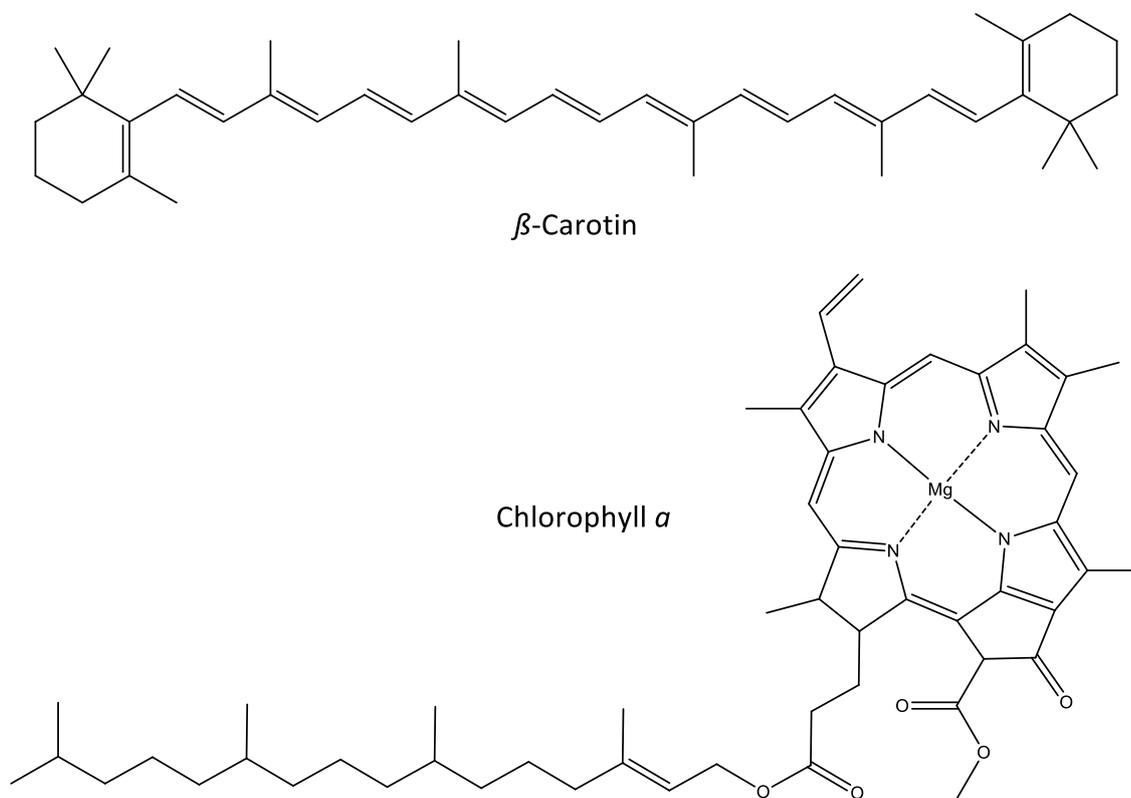


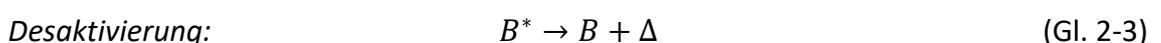
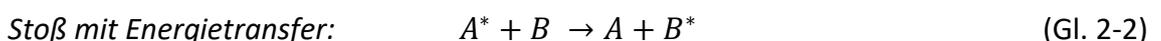
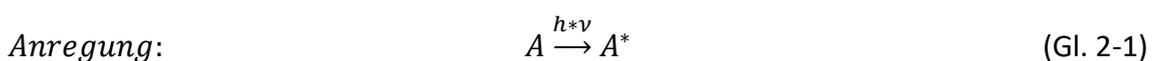
Abb. 11: Molekülstruktur der Verbindungen β -Carotin (oben) und Chlorophyll *a* (unten), Chlorophyll *a* steht stellvertretend für die Klasse der Chlorophylle.

Neben den intramolekularen Voraussetzungen sind intermolekulare Wechselwirkungen bedeutend für die Art der Desaktivierung aus dem elektronisch angeregten Zustand.

Verbindungen, die gewöhnlich strahlungslos desaktivieren, können bei sehr niedrigen Temperaturen oder in geeigneter Nano-Umgebung⁹ mit ausreichend großer Quantenausbeute fluoreszieren bzw. phosphoreszieren [27,34,35]. In beiden Fällen werden die möglichen Moleküleigenbewegungen so sehr beeinträchtigt, dass keine hochangeregten Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand mehr besetzt werden können. Die Desaktivierung aus dem S₁- oder dem T₁-Zustand erfolgt dann vorwiegend in Form von elektromagnetischer Strahlung. Dieses Phänomen wird in Kapitel 2.1.4 genauer beschrieben.

Ebenso ist es möglich, dass aufgrund der Nano-Umgebung eine Substanz, die normalerweise in hohen Quantenausbeuten elektromagnetische Strahlung emittiert, ihre Fluoreszenzeigenschaften teilweise bzw. vollständig einbüßt. Zeigt ein Fluorophor ohne Zerstörung seiner Molekülstruktur bei elektronischer Anregung keine Fluoreszenz, spricht man von *Fluoreszenzlöschung* (Quenching) [27,34,35,38].

Die häufigste Art der Fluoreszenzlöschung ist die sogenannte *Stoß-Löschung*, auch *dynamisches Quenching* genannt. Dabei desaktiviert ein elektronisch angeregtes Molekül A*, indem es die aufgenommene Energie innerhalb der Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands auf ein weiteres Molekül B (Stoßpartner oder Quencher-Molekül) überträgt. Das auf diese Weise angeregte Molekül B* kehrt anschließend thermisch in den elektronischen Grundzustand zurück. Dynamisches Quenching tritt häufig auf, wenn die Teilchenkonzentration eines molekular gelösten Fluorophors eine kritische Grenze überschreitet. Als Folge treten stoßinduzierte Desaktivierungsprozesse mit zunehmender Wahrscheinlichkeit in Konkurrenz zu strahlenden Desaktivierungsprozessen.



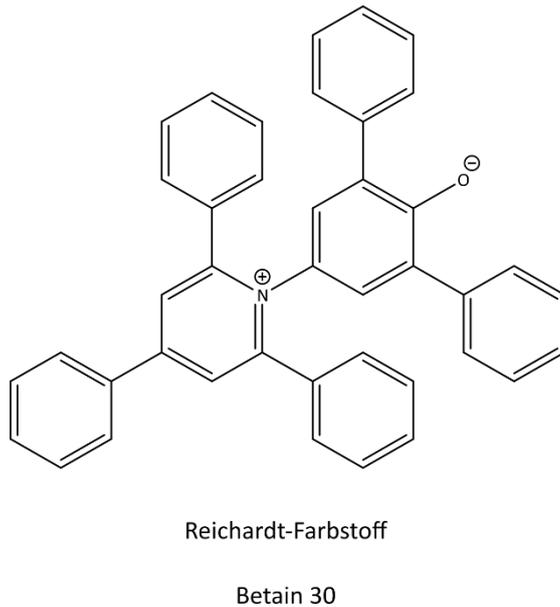
⁹ Der Begriff Nano-Umgebung umfasst in diesem Fall die unmittelbare molekulare Umgebung der Farbstoffmoleküle und die Wechselwirkungen mit dieser. Dazu gehören die Interaktion mit Lösemittelmolekülen, Polymermolekülen einer Matrix sowie Molekülen der gleichen bzw. einer anderen Spezies.

Quenching-Prozesse bzw. Fluoreszenzlöschung können auch konzentrationsunabhängig auftreten. Dies ist u.a. der Fall, wenn sich Fluorophor-Moleküle aufgrund des umgebenden Lösemittels zu stark annähern. Das bereits in Kapitel 2.1.2.1. erwähnte Fluorescein-Dianion zeigt in wässriger Lösung eine sehr starke Fluoreszenz, in Aceton gelöst kann jedoch keine Fluoreszenz beobachtet werden. Bereits bei Mischungen von Aceton und Wasser nimmt die Fluoreszenzintensität ab. Je größer der Anteil an Aceton ist, desto geringer ist die zu beobachtende Fluoreszenzintensität. Die Fluoreszenzlöschung ist eine Folge der Aggregation von Fluorescein-Molekülen in Aceton. Die dabei auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen führen zu einem vollständigen Ausbleiben der Fluoreszenz ab einem Mischungsverhältnis von 60 Vol.-% Aceton. Man bezeichnet diese Art der Fluoreszenzlöschung als *ACQ (Aggregation Caused Quenching)* [34].

Neben aggregations- und stoßinduzierten Quenching-Prozessen spielen Energietransfer-Vorgänge, bei welchen das angeregte Molekül A^* seine Energie strahlungslos auf geeignete Akzeptor-Moleküle überträgt, eine wesentliche Rolle bei der Fluoreszenzlöschung. Diese Art der Energieübertragung wird in Kapitel 2.1.5 näher erläutert.

2.1.3.1. Solvatochromie

Das Phänomen, dass ein gelöster Farbstoff in verschiedenen Lösemitteln eine unterschiedliche Färbung zeigt, wird als *Solvatochromie* bezeichnet [36]. Das Phänomen basiert auf ionischen und elektrostatischen Wechselwirkungen sowie van-der-Vaals-Kräften zwischen Molekülen des Lösemittels (Solvens) und Farbstoffmolekülen. Die Änderung der beobachteten Farbe resultiert aus der Änderung des Absorptionsmaximums zu längeren (bathochrome Verschiebung) oder kürzeren Wellenlängen (hypsochrome Verschiebung). Einer der bekanntesten Vertreter der solvatochromen Farbstoffe ist der sogenannte *Reichardt-Farbstoff (Betain 30; Abb. 12)* [36].



Lösemittel	$E_T(30)$ kcal/mol	E_T^N
Wasser	63,1	1,000
1,2-Ethandiol	56,3	0,790
Methanol	55,4	0,762
Diethylenglycol	53,8	0,713
Ethanol	51,9	0,654
Acetonitril	45,6	0,460
Dimethylsulfoxid	45,1	0,444
Aceton	42,2	0,355
Butanon (Methylethylketon)	41,3	0,327
Chloroform	39,1	0,259
Tetrahydrofuran	37,4	0,207
Toluol	33,9	0,099
Cyclohexan	30,9	0,006
Tetramethylsilan	30,7	0,000

Abb. 12: Molekülstruktur des Reichardt-Farbstoffs Betain 30 (links) und Ausschnitt der $E_T(30)$ - und E_T^N -Werte [37]

Vereinfacht betrachtet basieren solvatochrome Effekte im besonderen Maße auf der Polarität des jeweiligen Lösemittels. Bei der Lösemittelpolarität handelt es sich jedoch um keine direkt messbare Größe. Zur Beurteilung der Polarität werden daher verschiedene Stoffkonstanten beispielsweise die Permittivität (Dielektrizitätskonstante ϵ), das Dipolmoment \vec{p} oder der Brechungsindex n benutzt. Die sogenannte $E_T(30)$ - oder E_T^N -Skala¹⁰ basiert dagegen auf empirisch erhobenen Messdaten der Absorption des Reichardt-Farbstoffs in verschiedenen Lösemitteln. Aufgrund des beträchtlichen Umfangs der $E_T(30)$ -Skala wird der $E_T(30)$ -Wert eines Lösemittels häufig als Referenz für die Lösemittelpolarität herangezogen [37].

Solvatochrome Effekte lassen sich besonders bei Verbindungen beobachten, deren Molekülstruktur durch mindestens zwei mesomere Grenzstrukturen, die sich in ihrer Polarität bzw. Ladung stark unterscheiden, wiedergegeben werden kann. Das Maß, in welchem die jeweilige Grenzstruktur zur Beschreibung der wahren Molekülstruktur im elektronischen Grundzustand S_0 beiträgt, entscheidet ob der Farbstoff *positive* oder *negative Solvatochromie* zeigt [13,36,37]. Man spricht von positiver Solvatochromie, wenn das Absorptionsmaximum eines Farbstoffs bei Zunahme der Lösemittelpolarität bathochrom verschoben ist. Verhält sich ein Farbstoff negativ solvatochrom, führt die Zunahme der Lösemittelpolarität zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums.

¹⁰ Die E_T^N -Skala ist die auf Tetramethylsilan (0) und Wasser (1) normierte Version der $E_T(30)$ -Skala.

2.1.3.1.1. Positive Solvatochromie

Bildet die unpolare mesomere Grenzformel die energetisch günstigere Grenzstruktur ab, lässt sich das jeweilige Farbstoffmolekül im elektronischen Grundzustand vorwiegend durch diese beschreiben. Mit Zunahme der Lösemittelpolarität nimmt der Beitrag der ionischen Grenzstruktur zur wahren Molekülstruktur aufgrund der auftretenden polaren Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen) zu. Als Resultat nimmt der Energiegehalt des HOMO im elektronischen Grundzustand zu. Der Einfluss des Lösemittels auf die energetische Lage des LUMOs im elektronischen Grundzustand ist vernachlässigbar klein [36], so dass mit Zunahme der Lösemittelpolarität die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen abnimmt, die benötigte Anregungsenergie ΔE wird kleiner (Abb. 13). Aus (2-1) und (2-2) folgt, dass langwelligeres Licht absorbiert wird, das Absorptionsmaximum ist bathochrom verschoben [13,36,37].

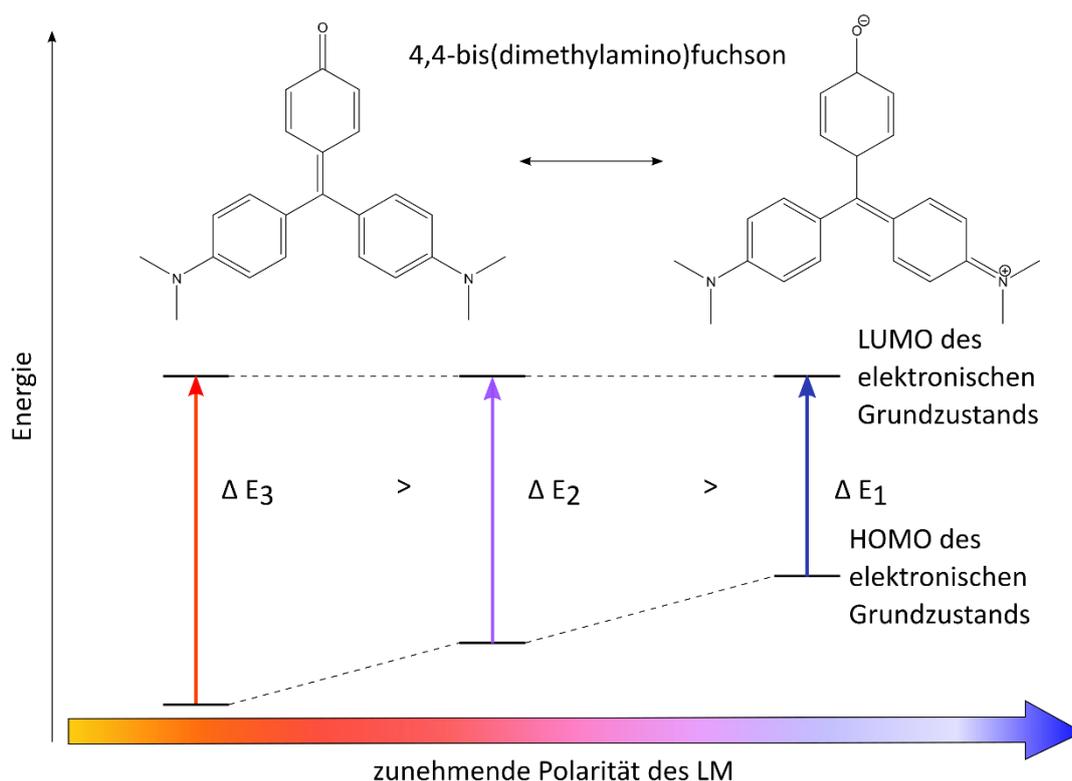


Abb. 13: Energiediagramm zur Darstellung der positiven Solvatochromie am Beispiel der Verbindung 4,4-Bis(dimethylamino)fuchson; mit zunehmender Lösemittelpolarität nimmt der Energiegehalt des elektronischen Zustands zu. Da sich der Energiegehalt des elektronisch angeregten Zustands nur marginal ändert, nimmt die benötigte Anregungsenergie stetig ab ($\Delta E_3 > \Delta E_2 > \Delta E_1$) [39]

Ein bekanntes Beispiel eines solvatochromen Farbstoffs mit positiver Solvatochromie ist die Verbindung 4,4-bis(dimethylamin)fuchson (Abb. 13). Die Molekülstruktur lässt sich sowohl durch eine unpolare, wie auch eine zwitterionische Grenzstruktur

darstellen, wobei der elektronische Grundzustand vorwiegend durch die unpolare Struktur beschrieben wird. In polaren Lösemitteln ist der Energiegehalt des HOMOs im elektronischen Grundzustand größer als in unpolaren Lösemitteln. Die energetische Lage des LUMOs wird vom Lösemittel nicht beeinflusst. Die Substanz zeigt in unpolaren Lösemitteln, wie z.B. Isooctan eine gelbe Farbe, in Benzol ist die Farbe orange, rötlich und in Methanol fast bläulich (vgl. Abb. 13) [39].

2.1.3.1.2. Negative Solvatochromie

Im Gegensatz zur positiven Solvatochromie, leistet bei der negativen Solvatochromie die polare bzw. ionische Grenzformel einen größeren Beitrag zur Abbildung des elektronischen Grundzustands des Farbstoffmoleküls. Mit Zunahme der Lösemittelpolarität wird die Grenzstruktur besser stabilisiert, das HOMO des elektronischen Grundzustands wird energetisch abgesenkt, die Änderung der Energie des LUMOs im elektronischen Grundzustand kann dabei vernachlässigt werden [36,37]. Als Folge wächst die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, ΔE wird größer. Die steigenden Anregungsenergien ΔE führen zu einer hypsochromen Wellenlängenverschiebung des Absorptionsmaximums des jeweiligen Farbstoffs [13,36,37].

Das populärste Beispiel eines negativ solvatochromen Farbstoffs ist der bereits erwähnte Reichardt Farbstoff *Betain 30* (Abb. 12). Das Farbstoffmolekül lässt sich sowohl durch eine zwitterionische Grenzstruktur als auch durch ein Diradikal¹¹ beschreiben (Abb. 14). Im elektronischen Grundzustand ist das Zwitterion die vorherrschende Spezies zur Beschreibung der wahren Molekülstruktur. Aufgrund seiner Ladung ist das Zwitterion in unpolaren Lösemitteln wie z.B. Toluol sehr schlecht stabilisiert. Die Zunahme der Lösemittelpolarität sorgt für eine bessere Stabilisierung der Ladungen, wodurch die Energie des elektronischen Grundzustands deutlich abnimmt. Der Energiegehalt des LUMOs ändert sich durch die Zunahme der Lösemittelpolarität in erster Näherung kaum [36]. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO im elektronischem Grundzustand wird zunehmend größer (Abb. 14). In Chloroform gelöst, zeigt *Betain 30* eine grüne Farbe, in Methanol ist der Farbstoff violett bis rötlich gefärbt [37].

¹¹ im elektronisch angeregten Zustand

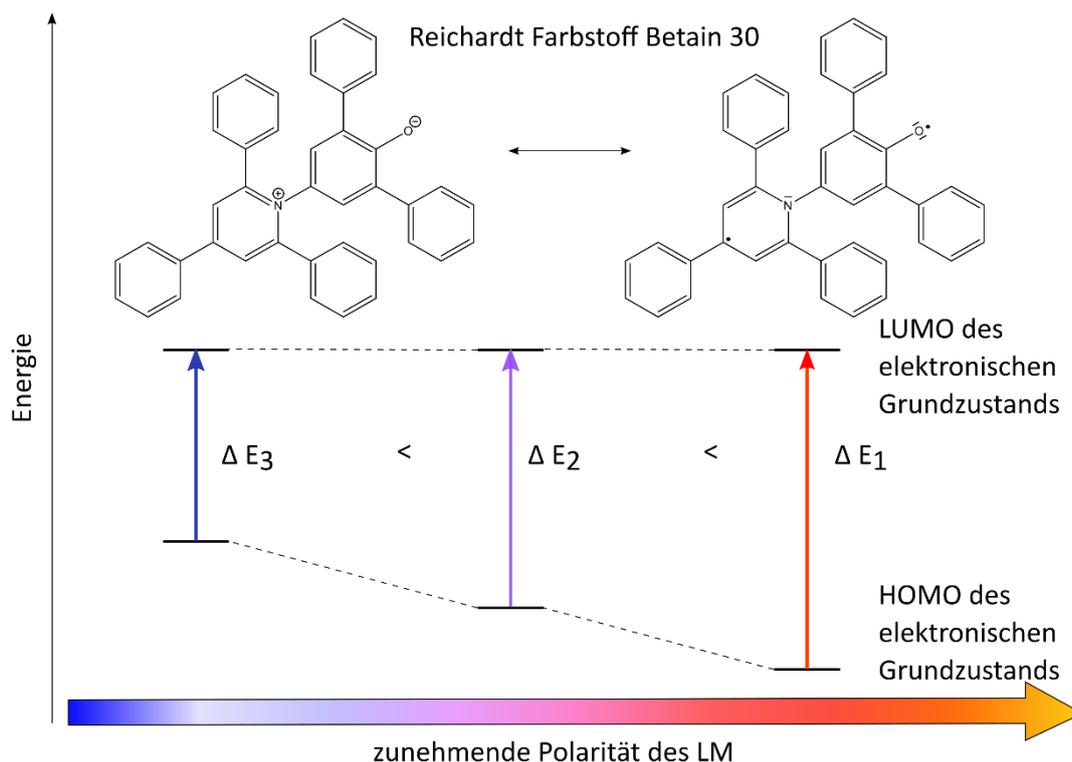


Abb. 14: Energiediagramm zur Darstellung der negativen Solvatochromie am Beispiel der Verbindung Betain 30; mit zunehmender Lösemittelpolarität nimmt der Energiegehalt des elektronischen Grundzustands ab. Da sich der Energiegehalt des angeregten Zustands nur marginal ändert, nimmt die benötigte Anregungsenergie stetig zu ($\Delta E_3 < \Delta E_2 < \Delta E_1$).

2.1.3.1.3. Solvatochrome Emission

Der Einfluss solvatochromer Effekte beschränkt sich nicht nur auf die Farbe einer Verbindung, die ausschließlich auf Lichtabsorption basiert. Auch die Wellenlänge emittierter Strahlung kann durch Lösemittelleffekte beeinflusst werden. In diesem Fall ist das Emissionsmaximum mit steigender Lösemittelpolarität zunehmend bathochrom bzw. hypsochrom verschoben, ohne dass das Absorptionsmaximum der jeweiligen Verbindung beeinflusst wird [40, 41].

Ein Vertreter für Fluorophore, die ein positiv solvatochromes Fluoreszenzverhalten zeigen, ist die Verbindung *Di(thienopyrrolo)benzothiadiazol* (DTPBT; Abb. 15) [40]. Das längstwellige Absorptionsmaximum von DTPBT liegt bei etwa 550 nm, je nach Lösemittel emittiert DTPBT Licht im Wellenlängenbereich zwischen 600 bis 700 nm (Abb. 15). Grund für dieses Phänomen ist die starke Stabilisierung des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 durch Lösemittelleffekte. Für die Verbindung DTPBT gilt, dass das Molekül im elektronisch angeregten Zustand über ein deutlich größeres Dipolmoment verfügt als im elektronischen Grundzustand. Aufgrund der relativ langen Lebensdauer des S_1 -Zustands (10^{-9} s), im Vergleich zur

Lösemittelmolekülbewegung (10^{-11} bis 10^{-12} s) wird der S_1 -Zustand durch Lösemittelleffekte energetisch abgesenkt, bevor es zur Desaktivierung kommt. Je polarer das jeweilige Lösemittel, desto weiter ist der elektronisch angeregte Zustand abgesenkt, desto langwelliger ist die emittierte Strahlung. Ebenso gilt, je größer die Änderung des Dipolmoments, desto weiter ist das Emissionsmaximum bathochrom verschoben [40,41].

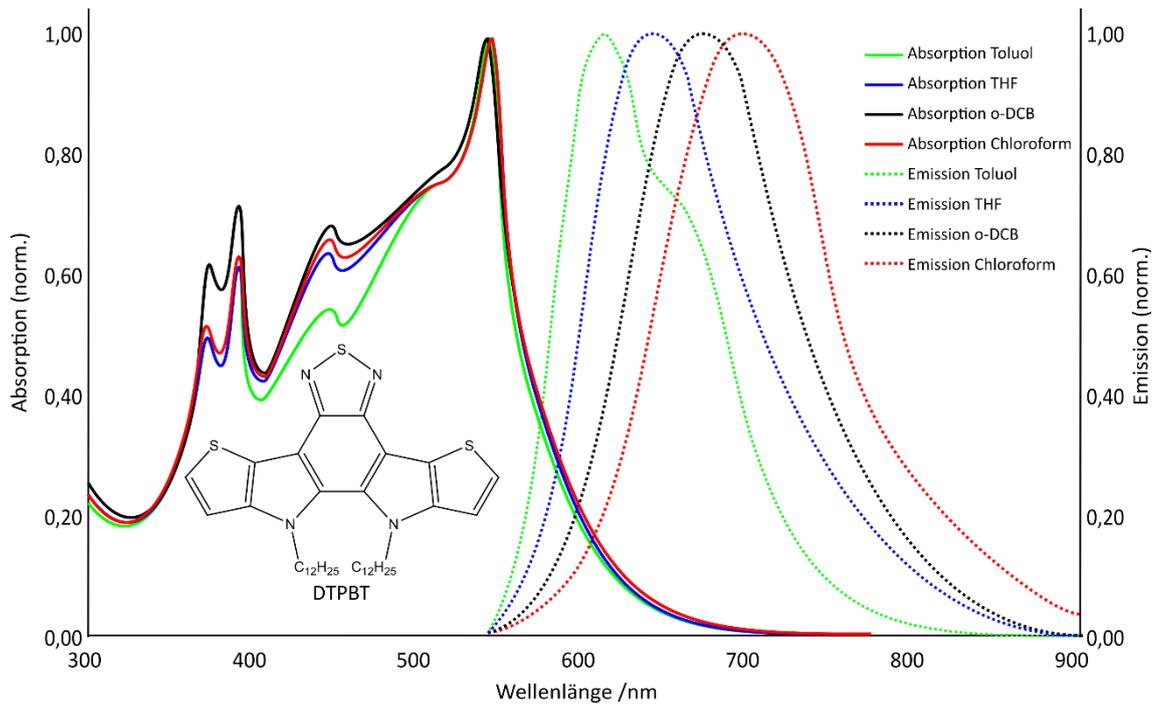


Abb. 15: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung DTPBT in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität. Die Lage des Absorptionsmaximums ändert sich nicht (durchgezogene Linien), das Emissionsmaximum ist mit steigender Lösemittelpolarität bathochrom verschoben (gestrichelte Linien) [nach 40].

Neben den Wechselwirkungen zwischen Lösemittel- und Farbstoffmolekülen, nimmt das Lösemittel ebenso Einfluss auf inter- und intramolekulare Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle. Die dabei auftretenden Phänomene werden in den Kapiteln 2.1.4. und 2.1.5. genauer erläutert.

2.1.4. RIE- und AIE- Einflussfaktoren von Lumineszenz-Vorgängen

Wie in Kapitel 2.1.3. schon angesprochen, kann die Quantenausbeute bei der Lumineszenz, also das Verhältnis zwischen emittierten und absorbierten Photonen durch Restriktion der Moleküleigenbewegungen eines Fluorophors gesteigert werden. Dies lässt sich u.a. durch Senkung der Temperatur oder die Erhöhung der Lösemittelviskosität erreichen. Eine sehr effektive Methode zur Steigerung der Quantenausbeute ist die Immobilisierung des Fluorophors in Wirt-Gast-Komplexen

oder Polymer- und Feststoff-Matrices (Abb. 16) [14-16,38,87,90]. Ist die Mobilität der eingeschlossenen Moleküle so sehr eingeschränkt, dass selbst Verbindungen, die molekular gelöst keine Emission elektromagnetischer Strahlung zeigen, mit hoher Quantenausbeute fluoreszieren, spricht man vom Phänomen der *Rigidification Induced Emission (RIE)* [38]. Die Immobilisierung in Matrices führt darüber hinaus zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Interkombination (ISC) elektronisch angeregter Singulett-Zustände, die Fixierung wirkt analog zum Schweratomeffekt. Als Folge treten bei Anregung immobilisierter Fluorophore häufig neben Fluoreszenzprozessen, auch verzögerte Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Emissionen auf [38].

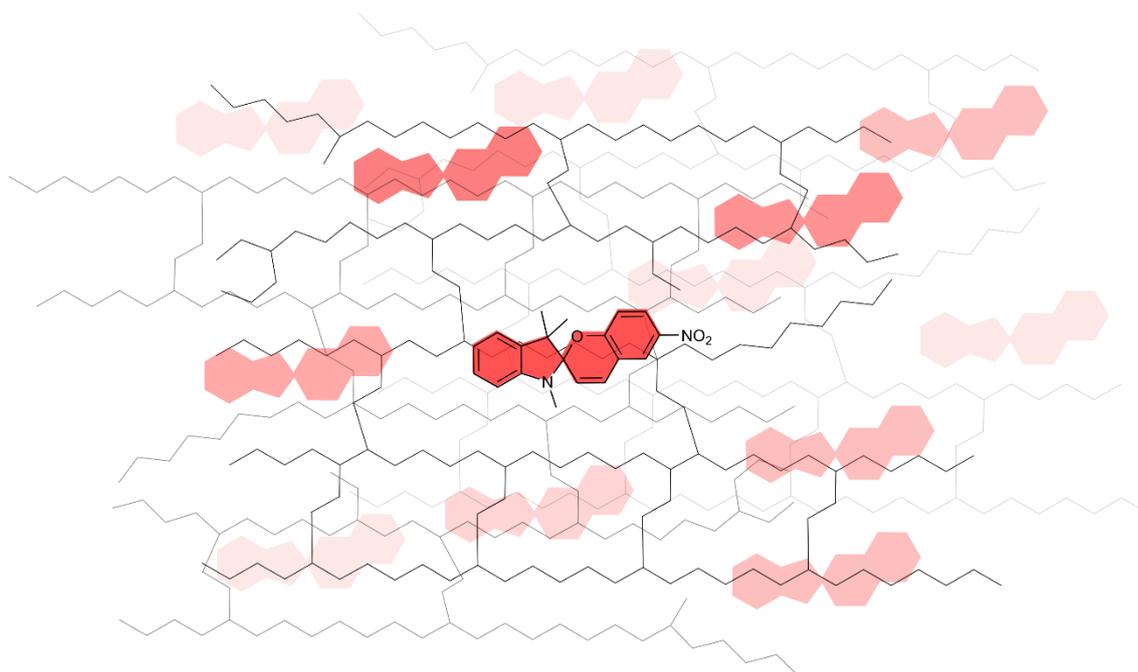


Abb. 16: Vereinfachte Darstellung der Immobilisierung von Spiropyran-Molekülen in einer Polymer-Matrix. Aufgrund der starken Einschränkung der Molekülbewegungen und dem hohen Molekulargewicht der mit den Fluorophor-Molekülen in Wechselwirkung tretenden Polymer-Molekülen bzw. Gitterstrukturen, kann u.a. in Polystyrol-Feststoffmatrices mit Spiropyran bereits bei Raumtemperatur Fluoreszenz beobachtet werden [14,16].

Aggregationsinduzierte Quenching-Prozesse wurden bereits in Kapitel 2.1.3. beschrieben. Demgegenüber steht die sogenannte *Aggregationsinduzierte Emission AIE (Aggregation Induced Emission)* [34]. Das Phänomen tritt bei Stoffen auf, die erst durch Bildung von Aggregationen oder Agglomeraten elektromagnetische Strahlung emittieren. Eine besonders gut untersuchte Verbindung mit AIE ist das Tetraphenylethylen (TPE; Abb. 17). Molekular gelöst können TPE-Moleküle durch Rotation der Phenylreste thermisch desaktivieren. Bei Aggregation der Farbstoffmoleküle, nähern sich die einzelnen Moleküle schichtweise so sehr an, dass die Rotationsbewegungen unterbunden werden. Die Bewegungsrestriktion bewirkt, dass

die elektronisch angeregten TPE-Moleküle vorwiegend durch Emission elektromagnetischer Strahlung desaktivieren. Im Falle des Tetraphenylethylen, spricht man vom *RIR-Effekt (Restriction of Intramolecular Rotation)* gesprochen.

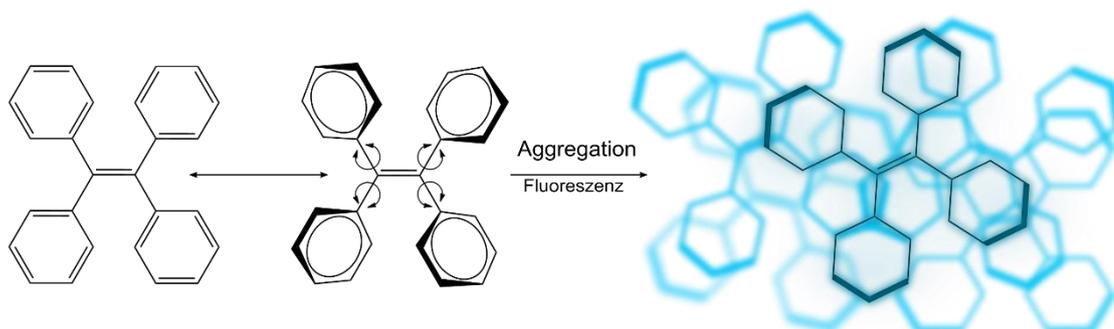


Abb. 17: Schematische Darstellung des RIR-Effektes am Beispiel der Verbindung Tetraphenylethylen (links). Durch Aggregation wird die Rotationsmöglichkeit der Phenylreste (Mitte) unterbunden, so dass eine bläuliche Fluoreszenz zu beobachten ist (rechts) [nach 34].

Allgemein werden Mechanismen, die auf der Einschränkung bestimmter Moleküleigenbewegungen, wie Rotation (RIR) oder Vibration (RIV, *Restriction of Intramolecular Vibration*) beruhen, als *RIM-Prozesse (Restriction of Intramolecular Motion)* bezeichnet [34]. Allgemein dienen diese Mechanismen vor allem der Beschreibung des Verhaltens von Farbstoffen bei Aggregation in Lösung oder bei Immobilisierung in den bereits angesprochenen Feststoffphasen. Die in Kapitel 2.3.1. mehrfach angesprochene Lösemittelpolarität spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle, sie ist jedoch von entscheidender Bedeutung für das Auftreten sogenannter *TICT-Prozesse (Twisted Intramolecular Charge Transfer)* [34].

TICT-Prozesse sind nur möglich, wenn die Molekülstruktur beteiligter Fluorophor-Moleküle sogenannte *Elektronendonator-Akzeptor-Strukturen (EDA; D-A structure)* enthält. Die Elektronendonator-Akzeptor-Struktur ist mit steigender Lösemittelpolarität so zueinander orientiert, dass eine Ladungsseparierung auftreten kann, es kommt zur Entstehung intramolekularer Charge-Transfer-Komplexe (Abb. 18). Diese quasi ionischen Spezies sind umso besser stabilisiert, je polarer die umgebenden Lösemittelmoleküle sind. Als Folge kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbanden. Da Charge-Transfer-Komplexe jedoch sehr anfällig für Energie-transfer- und Quenching-Prozesse sind, gehen TICT-Vorgänge gewöhnlich mit einer Abnahme der Fluoreszenzintensität bis hin zur völligen Fluoreszenzlöschung einher (Abb. 18).

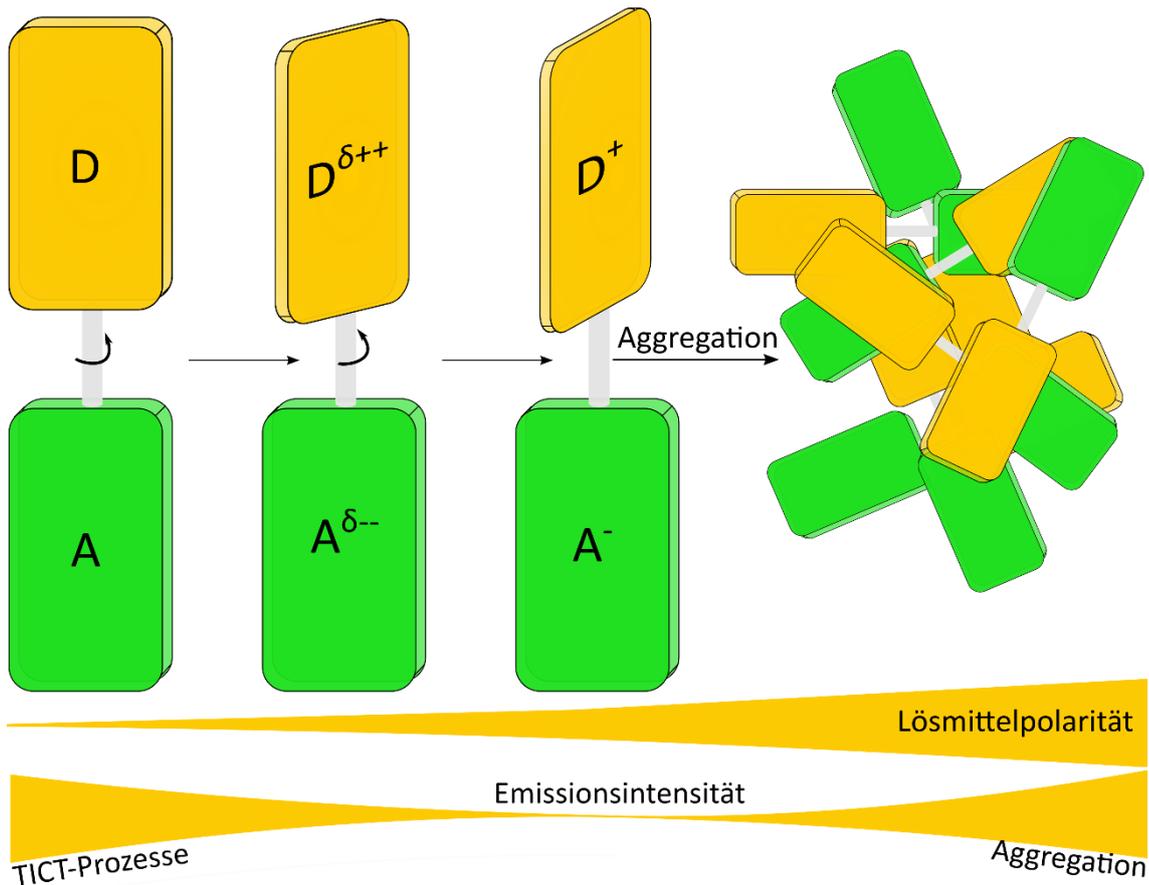


Abb. 18: Schematische Darstellung zur Entstehung von TICT-Komplexen mit steigender Lösemittelpolarität [nach 34]. Je polarer das Lösemittel, desto mehr TICT-Prozesse finden statt, desto geringer ist die Fluoreszenzintensität. Erreicht die Lösemittelpolarität einen Grenzwert, kommt es zur Aggregation der Fluorophor-Moleküle und die Fluoreszenzintensität nimmt wieder zu [34].

Erst die Überschreitung der Lösemittelpolarität über einen spezifischen Grenzwert, lässt erwähnte AIE-Vorgänge in Konkurrenz zu TICT-Prozessen treten. Als Folge steigt die Fluoreszenzintensität wieder an (Abb. 18) [34].

2.1.5. Energie- und Elektronentransferprozesse

Neben den in Kapitel 2.1.3. erwähnten stoß- und aggregationsinduzierten Quenching-Vorgängen kann Fluoreszenzlöschung auch aus Energietransfer-Prozessen resultieren. Man unterscheidet im Wesentlichen zwei Arten des strahlungslosen Energietransfers, den Förster- (Förster-Resonanz-Energie-Transfer, FRET) und den Dexter-Energietransfer [27]. Anders als bei der stoßinduzierten Fluoreszenzlöschung müssen sich die beiden Moleküle beim FRET nicht berühren.

2.1.5.1. Förster-Energietransfer

Der Förster-Energietransfer beruht auf Dipol-Dipol- bzw. Übergangsdipolmoment-Wechselwirkungen zwischen zwei Chromophoren. Vereinfachend wird bei Beschreibung dieses physikalischen Phänomens von Chromophoren unterschiedlicher Moleküle ausgegangen. FRET-Prozesse können jedoch auch intramolekular in großen Molekülen mit unabhängigen Chromophoren auftreten [9,27]. Ein angeregtes Molekül A* (Donor) überträgt die aufgenommene Energie über Resonanzeffekte strahlungslos auf ein weiteres Molekül B (Akzeptor) und kehrt auf diese Weise thermisch in den elektronischen Grundzustand zurück (Abb. 19 links). Das Molekül B* gibt die aufgenommene Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung oder Wärme ab (Abb. 19 rechts). FRET-Prozesse können dabei nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität auftreten, d.h. es finden in der Regel Singulett-Singulett-Übergänge statt:

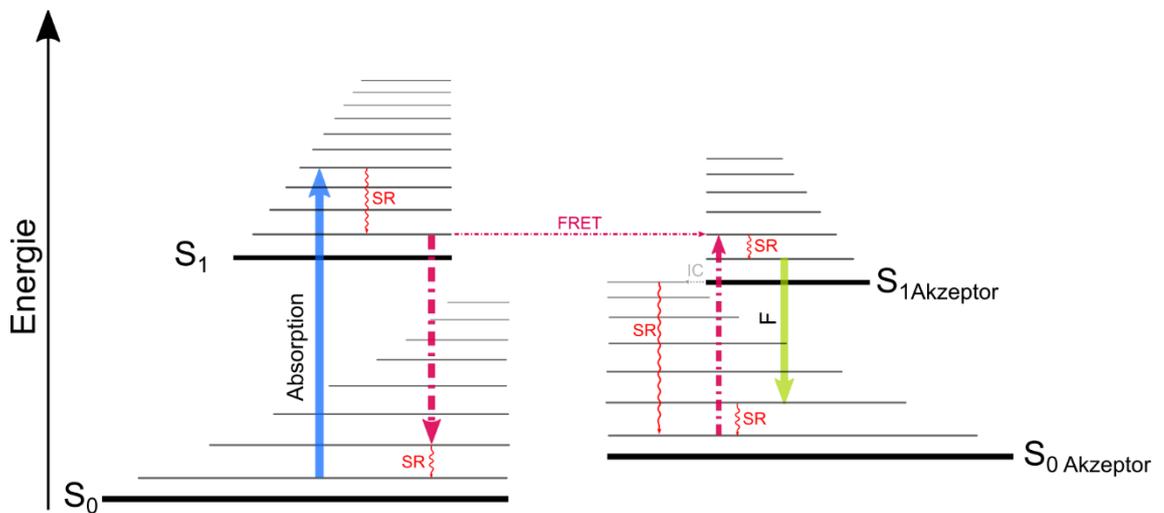


Abb. 19: Schematische Darstellung eines Förster-Resonanz-Energie-Transfers. Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wird die absorbierte Energie auf ein Akzeptor-Molekül übertragen (magentafarbener Pfeil). Das angeregte Akzeptor-Molekül deaktiviert entweder durch Emission von elektromagnetischer Strahlung (grüner Pfeil) oder auf thermischen Weg.

Damit es zu FRET-Prozessen kommt, müssen drei wichtige Voraussetzungen erfüllt sein [27]:

- (i) Donor- und Akzeptor-Chromophor müssen sich in unmittelbarer Nähe zu einander befinden. Der optimale Abstand beträgt je nach Größe der Chromophore bzw. Moleküle 50 Å – 100 Å.

- (ii) Das Absorptionsspektrum des Akzeptors muss mit dem Emissionsspektrum des Donors überlappen.
- (iii) Die wechselwirkenden Chromophore müssen räumlich korrekt angeordnet sein.

Die Effizienz E , mit der der Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor stattfindet, kann näherungsweise durch folgende Gleichung bestimmt werden.

$$E = \frac{R_0^6}{R^6 + R_0^6} \quad (2-4)$$

Der Abstand zwischen den beiden Chromophoren bei denen die Energietransfer-effizienz genau den Wert 0,5 hat wird als Förster-Radius R_0 bezeichnet. Der Wert von R_0 wird in Ångström (Å) angegeben, er ist für jedes Donor-Akzeptor-Paar spezifisch und muss experimentell ermittelt werden [27].

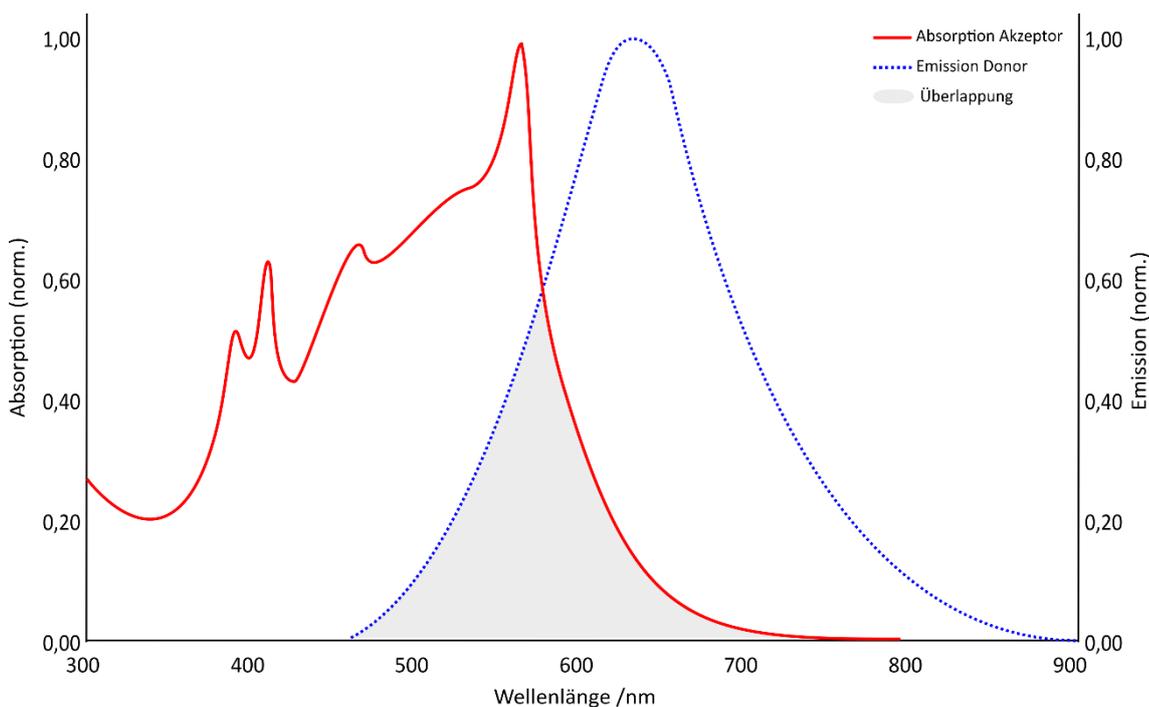


Abb. 20: Absorptionsspektrum eines Akzeptor-Moleküls B (rot) und Emissionsspektrum eines Donor-Moleküls A (blau). Die gefärbte Fläche zeigt die Überlappung der beiden Spektren an.

Je größer die Überschneidung zwischen Donor-Emission und Akzeptor-Absorption, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers (Abb. 20).

FRET-Prozesse spielen eine wichtige Rolle für die Umsetzung molekularer Schaltungen bzw. die bewusste Steuerung molekularer Schalter. Beispielsweise intramolekulare Wechselwirkungen zwischen orthogonalen Chromophoren können dazu genutzt

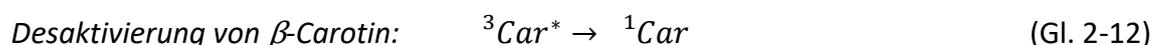
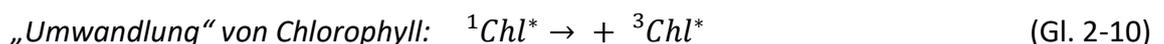
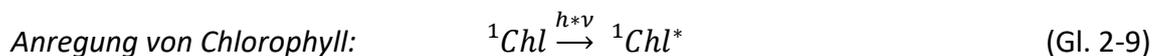
werden, Fluoreszenzemission durch einen äußeren Impuls zu generieren oder zu löschen [9]. Anwendungsbeispiele werden in Kapitel 2.2. und 2.3 erläutert.

2.1.5.2. Dexter-Energietransfer

Der Energietransfer-Mechanismus nach Dexter beschreibt einen „Energietransfer als Ergebnis eines Elektronenaustauschmechanismus“¹². Der wesentliche Unterschied zwischen dem *Dexter-Energietransfer* und dem *Förster-Resonanz-Energie-Transfer* ist die Tatsache, dass sich im Falle des Mechanismus nach Dexter die beteiligten Moleküle berühren müssen [9,27]. Während FRET-Prozesse grundsätzlich zwischen Zuständen gleicher Multiplizität stattfinden, also in der Regel nur Singulett-Singulett-Übertragungen beschreiben, ist bei Energietransfer-Prozessen nach Dexter der Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität erlaubt.



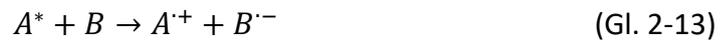
Der Energietransfer-Mechanismus nach Dexter findet in der Praxis u.a. Anwendung zur Erzeugung von Triplett-Zuständen in Molekülen, die nicht mittels elektromagnetischer Strahlung in einen Triplett-Zustand angeregt werden können (Photosensibilisierung) bzw. im Gegenteil zur Vernichtung unerwünscht auftretender Triplett-Zustände (Triplett-„Löcher“). Mit Hilfe des Dexter-Energietransfers lässt sich beispielsweise die Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin beschreiben (vgl. Abb. 11). Dabei fungieren β -Carotin-Moleküle als Akzeptor-Moleküle und im Triplett-Zustand angeregte Chlorophyll-Moleküle als Donor-Moleküle [13].



¹² D. Wöhrle, W.-D. Stohrer, M. W. Tausch, *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2010 [27]

2.1.5.3. Photoinduzierter Elektronentransfer - PET

In den vorherigen Kapiteln wurde beschrieben, dass sich der elektronisch angeregte Zustand A^* in seiner Energie, seiner räumlichen Struktur und seinem Dipolmoment vom elektronischen Grundzustand des Moleküls A teilweise deutlich unterscheidet. Daraus folgt auch die Änderung des jeweiligen Redoxpotenzials und die Möglichkeit chemische Reaktionen einzugehen, die im Grundzustand nicht ablaufen, beispielsweise lichtinduzierte Elektronenübertragungsreaktionen (*photoinduzierter Elektronentransfer, PET*) [27].



PET-Prozesse finden breite Anwendung in der Photochemie, beispielsweise bei der Umsetzung photogalvanischer und photovoltaischer Zellen [13,42-46] oder photokatalytische Reaktionen [13,47].

2.2. Grundlagen molekularer Schalter

Im Jahre 2016 wurde der Nobelpreis für Chemie für „das Design und die Synthese molekularer Maschinen“ an die Wissenschaftler *Jean-Pierre Sauvage*, *Fraser Stoddart* und *Ben Feringa* vergeben [48]. Molekulare Schalter bilden das Herzstück, solcher „intelligenten“ Nanostrukturen in Chemie, Biologie und Technik. Der Begriff des *molekularen Schalters* beschreibt Verbindungen, welche durch einen äußeren Impuls zwischen mindestens zwei distinkten Zuständen reversibel verschoben werden können [10,49,50,66]. Zu den äußeren Impulsen zählen u.a. Temperatur, pH-Wert, Lichteinstrahlung, elektrischer Strom, mechanische Einwirkung oder die bereits erwähnte Nano-Umgebung. Die Umwandlung kann über verschiedene Mechanismen ablaufen, welche in den folgenden Kapiteln anhand wissenschaftlich relevanter Beispiele diskutiert werden.

2.2.1. Isomerie als Schlüssel zur reversiblen Schaltbarkeit

Je nach Art der Isomerie lassen sich Isomerenpaare mehr oder weniger gut ineinander überführen. Reversibel ablaufende Isomerisierungen, die sich durch Kontrolle äußerer Impulse, beispielsweise Licht, steuern lassen, bilden den „Schlüssel“ zur Konzeption (Design) molekularer Schalter. Besonders geeignet sind Isomerenpaare, die mittels Photoisomerisierung ineinander überführbar sind bzw. die sich photochrom verhalten. Daher spielen u.a. *E-Z-Isomerisierungen* (Kapitel 2.2.1.2.), *intramolekulare perizyklische Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen* (Kapitel 2.2.1.3.) und *Tautomerisierungen* (Kapitel 2.2.1.4.) eine große Rolle bei der Entwicklung molekularer Schalter [9,10,27,49,50,66].

2.2.1.1. Photochromie und Photoisomerisierung

Die Begriffe *Photochromie* und *Photoisomerisierung* beschreiben im weitesten Sinne dasselbe Phänomen, wobei die Photoisomerisierung enger gefasst ist und hier noch näher erläutert werden soll.

Der Terminus Photochromie umfasst die photochemische Umwandlung einer Spezies A durch Absorption von Lichtquanten der Energie $h \cdot \nu_1$ in eine Spezies B. Die Spezies B muss reversibel durch Absorption von Lichtquanten der Energie $h \cdot \nu_2$ oder Zufuhr von

Wärme in A zurückgeführt werden können (Gl. 2-15). Es handelt sich meist um eine unimolekulare Reaktion [27].



Die beiden Spezies unterscheiden sich folglich in ihrem Absorptionsverhalten, speziell ihren Absorptionsmaxima λ_1 und λ_2 (Abb. 21). Üblicherweise absorbiert eine Spezies ultraviolettes Licht, die andere Spezies, absorbiert im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichts. Im Falle einer thermisch reversiblen Reaktion spricht man bei Systemen, in denen die thermodynamisch instabilere Form farbig ist, von *positiver Photochromie* und bei Systemen, in denen die thermodynamisch stabilere Spezies farbig ist von *negativer oder inverser Photochromie* [27,50].

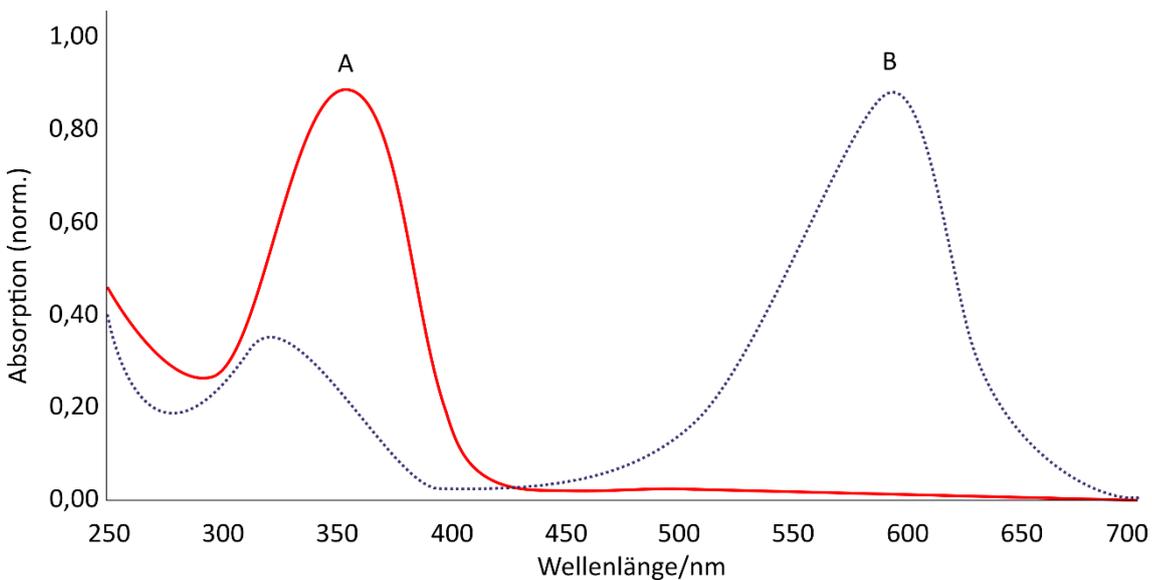


Abb. 21: Absorptionsspektren der beiden fiktiven Spezies A (rot) und B (blau).

Der Begriff Photoisomerisierung beschreibt die Umwandlung einer Spezies A in seine isomere Form B mithilfe von Licht der Wellenlänge λ_1 [27]. Folglich handelt es sich immer um eine unimolekulare Reaktion, die nicht zwangsläufig reversibel ablaufen muss, es normalerweise jedoch macht. Für Photoisomerisierungen gilt, dass sie zumindest in eine Reaktionsrichtung nur über den elektronisch angeregten Zustand des vorliegenden Isomers und Bildung eines nicht isolierbaren Übergangszustands (*Transition State, TS*) ablaufen (Abb. 22 rote Potenzialkurve), die Rückisomerisierung kann durch Absorption von Licht der Wellenlänge λ_2 oder auch thermisch erfolgen (Gl. 2-15, Abb. 22).

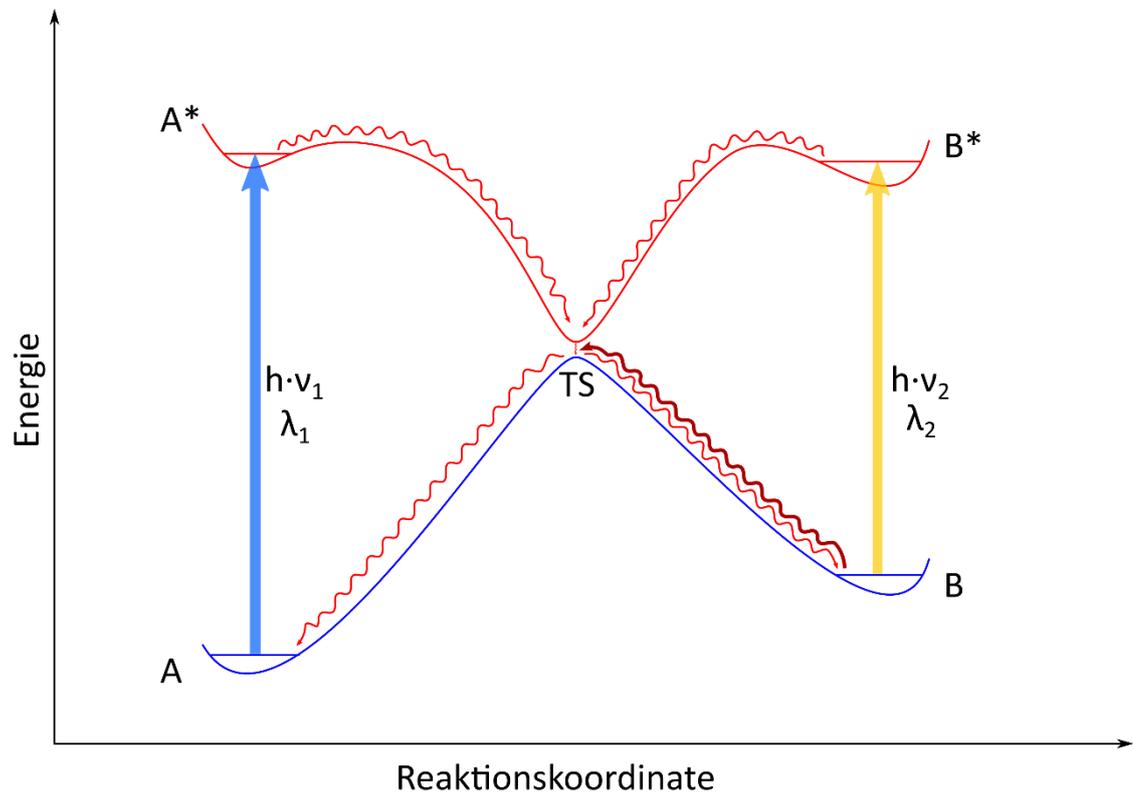


Abb. 22: Schematische Darstellung zur Photoisomerisierung des Isomerenpaares A und B, durch Absorption von Photonen der Energie $h \cdot \nu_1$ (blauer Pfeil) kann das Isomer A in den elektronisch angeregten Zustand A^* übergehen. Im elektronisch angeregten Zustand (rote Potenzialkurve) kehrt es via Änderung der Bindungsverhältnisse durch den „photochemischen Trichter“ (TS) in den elektronischen Grundzustand zurück. Aus diesem „Übergangszustand“ kann es entweder in Isomer A oder B übergehen. Das Isomer B kann entweder durch Absorption von Photonen der Energie $h \cdot \nu_2$ (gelber Pfeil) oder thermisch (dunkelrote geschlängelte Linie) in das Isomer A übergehen.

Sobald die Rückisomerisierung auch thermisch möglich ist, kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen lichtinduzierter Hin- und thermischer Rückreaktion, dabei wird in diesem Fall vereinfachend davon ausgegangen, dass die gebildete Spezies B thermodynamisch weniger stabil ist als ihr Isomer A. Bei Bestrahlung mit Photonen der Energie $h \cdot \nu_1$ wird fortwährend mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit die Spezies B gebildet. Da Sie jedoch thermodynamisch weniger stabil als das „Edukt A“ ist, findet gleichzeitig die thermische Rückisomerisierung statt (Abb. 22 dunkelroter Pfeil). Nach einer bestimmten Zeit liegen beide Isomere in zeitlich konstanten Konzentrationen vor, man spricht vom *photostationären Zustand* (*photo-steady state*; Gl.2-15) [10,27,50,91]. Die Lage des Gleichgewichts im photostationären Zustand unterscheidet sich dabei vom thermischen Gleichgewicht bei Abwesenheit der Strahlung.

Photostationäre Zustände spielen eine wichtige Rolle in natürlichen und künstlichen Systemen, beispielsweise bei der Bildung und dem Abbau von Ozon in der Stratosphäre [13] bzw. bei den weiter zu diskutierenden molekularen Schaltern [9,10,27,49-54].

2.2.1.2. E-Z-Isomerisierung

E-Z-Isomere, früher auch *cis-trans*-Isomere genannt, sind aufgrund ihrer einfachen Zugänglichkeit und der effektiven Isomerisierungsrate für die Umsetzung molekularer Schaltsysteme von großer Bedeutung [10,27,50]. Dabei stehen insbesondere photochrome E-Z-Isomere, im Fokus [50]. Der Einfachheit halber beschränken sich die folgenden Erläuterungen auf Beispiele der Substanzklasse der *Azobenzole*.

Der Übergang zwischen der E- und Z-Konfiguration ist nur durch einen Bindungsbruch der zentralen N=N-Doppelbindung möglich. Dieser kann photochemisch durch Absorption von Licht oder thermisch erfolgen (Abb. 23). Normalerweise handelt es sich bei der Z-Konfiguration aufgrund sterischer Behinderungen um die energiereichere und thermisch instabilere Konfiguration.

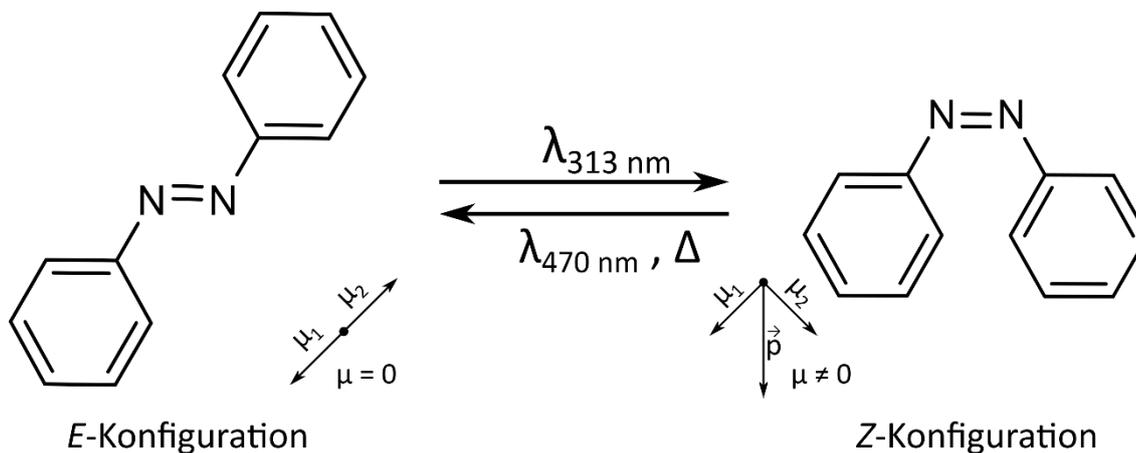


Abb. 23: E-Z-Isomerisierung am Beispiel der Verbindung Azobenzol mit dem in Z-Konfiguration auftretenden Dipolmoment \vec{p} (schwarzer Pfeil)[10,27,49,52]

E- und Z-Konfiguration unterscheiden sich in der Regel in ihrem Dipolmoment und daraus resultierend in ihrem Absorptionsverhalten. In der E-konfigurierten Molekülstruktur des Azobenzols, hebt sich das Dipolmoment der Verbindung aufgrund der entgegengesetzten Phenylreste auf, in der Z-Konfiguration summiert sich dagegen das Dipolmoment (Abb. 23). Die beiden Isomere können daher chromatographisch getrennt werden [52]. Die Absorptionsmaxima sind in Lage und Intensität verschieden. Die Photoisomerisierung vom thermisch stabileren E-Isomer zum Z-Isomer verläuft nicht vollständig, im photostationären Zustand liegen 40 % - 80 % der Moleküle in der Z-Konfiguration vor. Das Z-Isomer wandelt sich bereits bei Raumtemperatur langsam in das E-Isomer um [27,52].

Die Gruppe der Diazocine nach *Herges et al.* (Abb. 24) stellt eines der in der aktuellen Forschung relevanten Azobenzol-Derivate dar [50-52]. Diazocine sind vor allem aufgrund der Anregungsfähigkeit beider Isomere mit sichtbarem Licht ($\lambda(E/Z) = 550 \text{ nm} / 400 \text{ nm}$), einer hohen Isomerisierungsrate ($> 90 \%$) von großem Interesse. Die *E*-Konfiguration ist aufgrund einer erhöhten Spannung der Ethylbrücke thermisch weniger stabil als das *Z*-Isomer ($t_{1/2} \approx 5 \text{ h}$). Die Einführung weiterer Substituenten in der freien *Ortho*-Position zu den Stickstoffatomen führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden und einer Stabilisierung der *E*-Konfiguration [51,52].

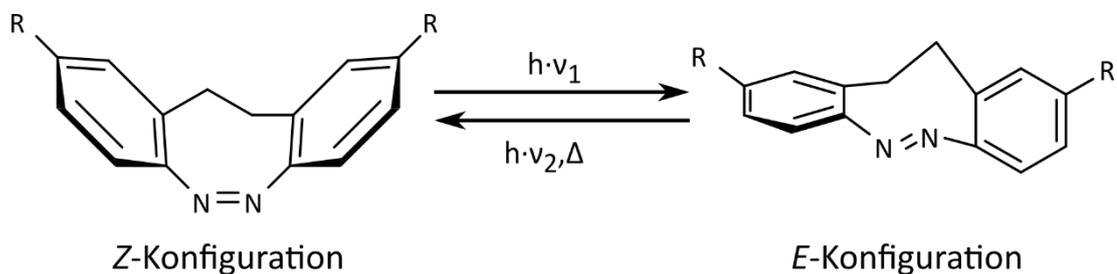


Abb. 24: *E-Z*-Isomerisierung der Verbindung Diazocin, die Bestrahlung erfolgt mit sichtbarem Licht ($\lambda(E/Z) = 550 \text{ nm} / 400 \text{ nm}$), die Halbwertszeit der *E*-Konfiguration beträgt durchschnittlich 5 Stunden [51,52].

Eine lichtinduzierte *E-Z*-Isomerisierung findet auch beim Sehprozess im Auge statt. Durch Absorption von Licht wird dabei das 11-*cis*-Retinal in sein Isomer das *all-trans*-Retinal umgewandelt (Abb. 25) und löst so eine Reaktionskaskade aus, welche zum eigentlichen Sehprozess führt.

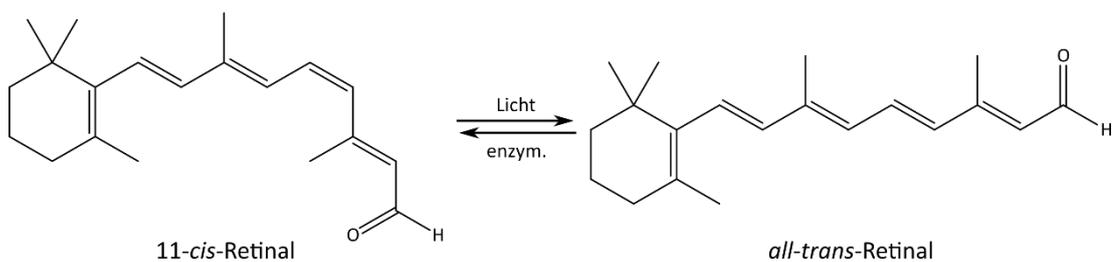


Abb. 25: *E-Z*-Isomerisierung von 11-*cis*-Retinal und *all-trans*-Retinal

Anders als bei der Verbindung Azobenzol verläuft die Isomerisierung nicht reversibel. Das 11-*cis*-Retinal muss durch Oxidation aus 11-*cis*-Retinol enzymatisch regeneriert werden [55,56]. Es handelt sich folglich nicht um einen molekularen Schalter.

2.2.1.3. Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen

Auch Isomerisierungen unter Ringschluss oder Ringöffnung spielen eine große Rolle bei der Entwicklung molekularer Schalter. Zu den bekanntesten Stoffklassen gehören die

Diarylethene und Spiropyrane. In Kapitel 2.4. wird auf die Stoffklasse der Spiropyrane genauer eingegangen.

Durch Bestrahlung mit Licht können Diarylethene von einer offenkettigen Modifikation in eine geschlossene Modifikation umgewandelt werden (Abb. 26). Die offenkettige Form absorbiert üblicherweise elektromagnetische Strahlung im nahen UV-Bereich, während die Verbindung in geschlossener Form sichtbares Licht absorbiert, je nach Wahl der Substituenten können die jeweiligen Absorptionsbanden bathochrom verschoben sein [10,27,50,53,54].

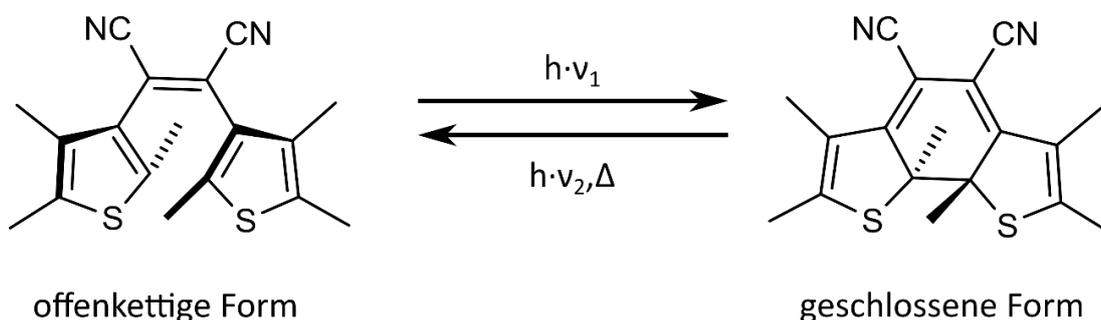


Abb. 26: Allgemeine Darstellung eines Diarylethens.

Diarylethene zeichnen sich durch teils quantitative Isomerisierungsraten, bistabile Konfigurationen und geringem Ermüdungsverhalten¹³ aus. Ihre Verwendbarkeit zur Herstellung intelligenter Nano-Strukturen in Biologie, Chemie und Technik wird intensiv erforscht. Dabei spielen besonders substituierte Diarylcyclopenten-Derivate eine große Rolle (Abb. 27) [10,50].

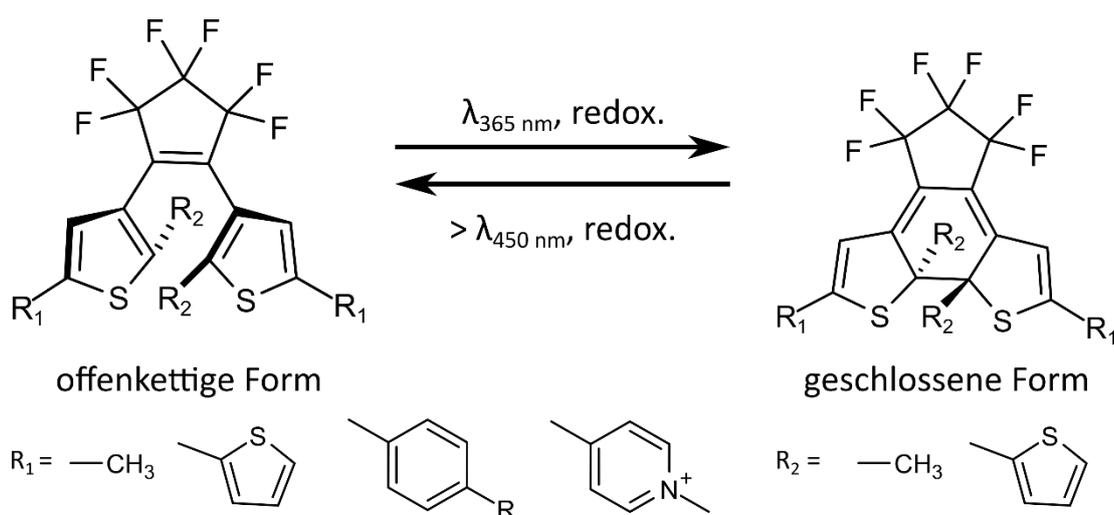


Abb. 27: Photochromes und elektrochromes Verhalten eines perfluorierten Diarylcyclopenten-Derivats mit einer Auswahl an Beispielsubstituenten an den Positionen R_1 und R_2 . Je nach Wahl der Substituenten, kann das System reversibel photochemisch und elektrochemisch gesteuert werden [10].

¹³ Der Begriff Ermüdungsverhalten beschreibt in diesem Zusammenhang die Anzahl an Isomerisierungszyklen, die ein Molekül durchlaufen kann, ohne dass es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt.

Die offenkettige und geschlossene Form unterscheiden sich nicht nur in ihren optischen, sondern auch in ihren elektronischen Eigenschaften. Die Isomerisierung kann folglich sowohl auf photochemischen, als auch auf elektrochemischen Weg erfolgen. Neben den dargestellten Substituenten können auch größere Chromophore eingeführt werden, aufgrund der Thiophen-Einheiten ist es sogar möglich das Molekülgerüst mit Polymerketten zu verknüpfen [57]. Daraus resultieren die unterschiedlichsten Anwendungsmöglichkeiten für Diarylcyclopentene in der Forschung und Technik. Diarylcyclopentene werden beispielsweise als Triplettensensibilatoren [50], als Photokatalysatoren [53], zur Mehrphotonenabsorption [50] oder sogar zur Photonenaufwärtskonvertierung [50] genutzt.

2.2.1.4. Tautomerisierungen

Photochrome Tautomere, wie beispielsweise die Verbindungsklasse des Salicylidenanilins, können auch als molekulare Schalter eingesetzt werden. Salicylidenanilin-Moleküle können durch Bestrahlung mit UV-Licht aus der *Enol*-Imin-Form in die *Keto*-Form transformiert werden (Abb. 28). Die Reisoomerisierung unter Protonentransfer läuft thermisch oder mithilfe von Licht der Wellenlänge $\lambda = 550 \text{ nm}$ ab. Die Isomerisierung verläuft nicht vollständig, sondern die beiden Konfigurationen stehen in einem Gleichgewicht [27].

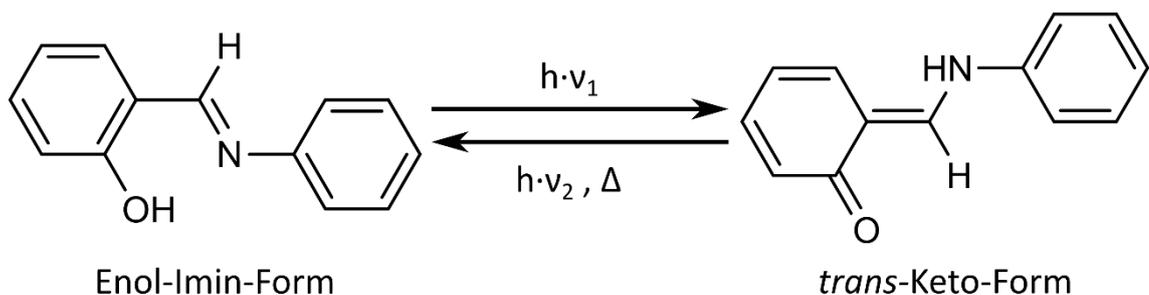


Abb. 28: Darstellung einer phototropen Tautomerie am Beispiel des Salicylidenanilins. Die bei der Tautomerisierung auftretende *cis*-Keto-Form wurde aus Darstellungsgründen weggelassen.

In der Forschung sind photochrome Tautomere im Vergleich zu den vorher genannten Azobenzolen, Diarylethenen und Spiropyranen für die Darstellung molekularer Schaltsysteme von geringerer Relevanz.

2.2.2. Molekulare Maschinen

Molekulare Maschinen sind komplexe molekulare Strukturen, die in der Lage sind durch Energiezufuhr bestimmte Funktionen oder Bewegungen auszuführen. Im Kern handelt sich dabei um komplexe molekulare Schalter bzw. Gebilde aus mehreren molekularen Schaltern [10,58].

Eine wichtige Gruppe der molekularen Maschinen sind die *molekularen Motoren*, dabei handelt es sich um Moleküle, die in der Lage sind eine gerichtete Drehbewegung auszuführen. Der Wissenschaftler und Nobelpreisträger Ben Feringa gehört zu den Vorreitern bei der Entwicklung molekularer Motoren. Bereits Anfang der 2000er Jahre wurde in seiner Gruppe eine Verbindung vorgestellt, die durch Zufuhr von Licht und Wärme in der Lage ist, 360 °-Drehungen auszuführen [58]. Die Verbindung ist so aufgebaut, dass zwei, über eine C=C-Doppelbindung verknüpfte, Dihydrophenanthren-Einheiten ein chirales Helicen mit zwei Stereozentren bilden (Abb. 29). Bei Bestrahlung mit Licht kommt es zu einer *E-Z*-Isomerisierung (Abb. 29 waagerechte Pfeile), auf welche unmittelbar eine Konfigurationsänderung in das jeweils stabilere Stereoisomer folgt (Abb. 29 senkrechte Pfeile). Die thermische Umformung der instabilen Stereoisomere in das jeweils stabilere Stereoisomer verläuft dabei deutlich langsamer, als die Photoisomerisierung.

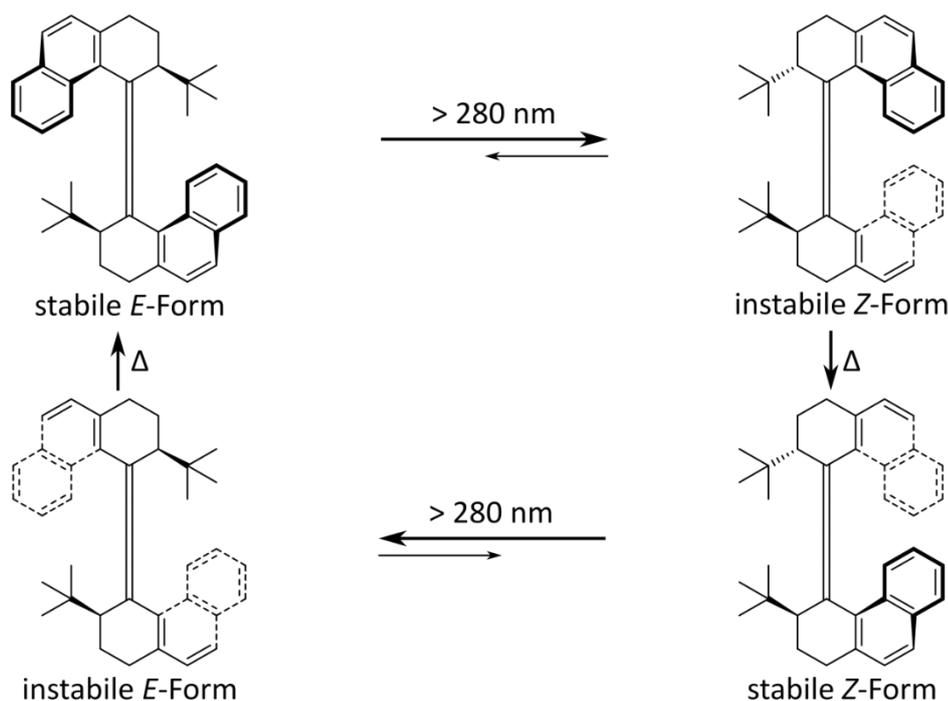


Abb. 29: Rotationsbewegung eines molekularen Drehmotors der ersten Generation von Feringa et al., zur besseren Darstellung ist die C=C-Verbindungsachse stark verlängert dargestellt [10,58].

Molekulare Motoren dieser Art wurden seitdem in unterschiedlichen Applikationen eingesetzt, wie z.B. beim vierradangetriebenen Nano-Auto aus dem Jahre 2011 (Abb. 30) [58].

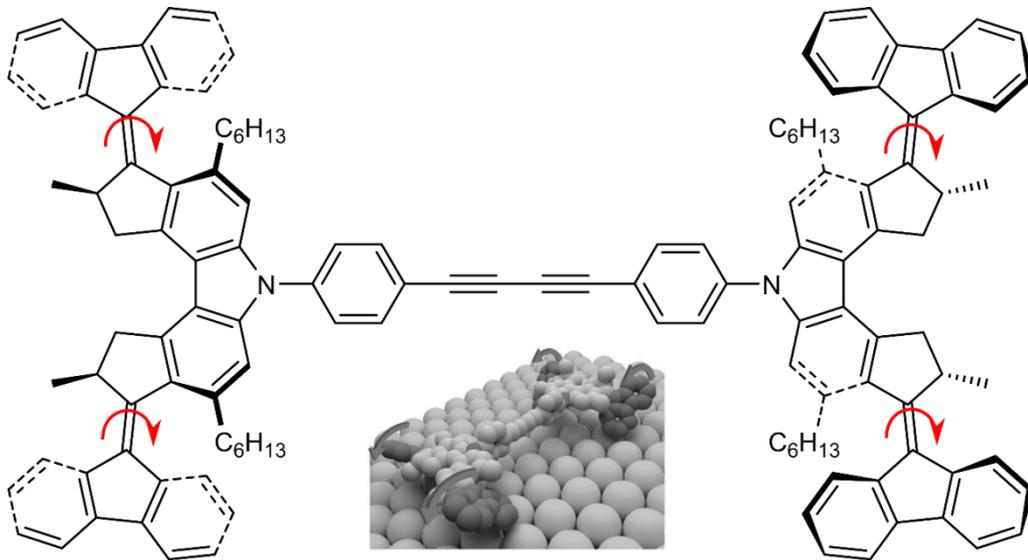


Abb. 30: Molekülgerüst und Modelldarstellung des molekularen Autos nach Feringa et al. aus dem Jahre 2011.[58]

2.2.3. Moderne Fluoreszenzmikroskopie-Verfahren mit schaltbaren Zuständen

Eine Forschungsmethode, welche in den letzten Jahren stark von der Entwicklung schaltbarer Moleküle profitiert hat, ist die Fluoreszenzmikroskopie. Bereits im 19. Jahrhundert hat der Physiker Ernst Abbe die nach ihm benannte Beugungsgrenze für Lichtmikroskope formuliert, welche auf die Wellennatur des Lichts zurückzuführen ist [59]. Danach können nur Objekte, die nicht näher als ca. 200 nm zusammenliegen hoch aufgelöst werden. Das schließt Zellstrukturen, wie z.B. Proteine in den meisten Fällen aus.

Im Jahr 2014 erhielten die Wissenschaftler Eric Betzing, William Moerner und Stefan Hell den Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung neuer suprauflösender Fluoreszenzmikroskopie-Verfahren, wie der *STED*-Mikroskopie oder der *RESOLFT*-Mikroskopie [60,61]. Mit diesen Verfahren ist es möglich, selbst Strukturen mit einer Größe von wenigen Nanometern scharf darzustellen. Das Grundprinzip der beiden erwähnten Verfahren basiert auf der gezielten Zustandsänderung von angeregten Fluoreszenzmarker-Molekülen in einem räumlich begrenzten Strukturbereich mit elektromagnetischer Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge.

2.2.3.1. STED-Mikroskopie

Das Wort STED ist eine Abkürzung für *Stimulated Emission Depletion* (stimulierte Emissions-Abregung) und beschreibt ein Mikroskopie-Verfahren, welches auf der bewussten Desaktivierung fluoreszierender Moleküle basiert, dem „Leerräumen“ (*des angeregten Zustands*) durch *stimulierte Emission*¹⁴ [61-63].

Die simultane Bestrahlung eines Fluorophors mit Photonen der Energie $h \cdot \nu_1$ und der Energie $h \cdot \nu_2$ kann zu einer unmittelbaren Desaktivierung des angeregten Moleküls führen. Die Energie $h \cdot \nu_2$ muss exakt der Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands und dem höchsten schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grundzustands des Fluorophors entsprechen. Man bezeichnet diese Form der Strahlung als *stimulierte Emission* (Abb. 31 links) [61-63].

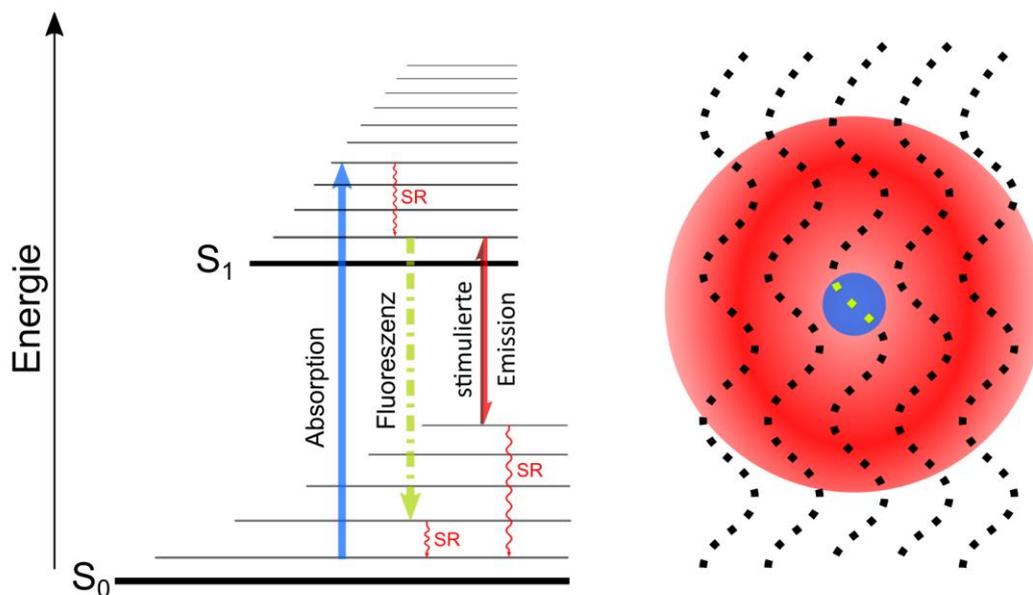


Abb. 31: Links: Zustandsübergänge im Molekül bei stimulierter Emission (roter Pfeil), die Fluoreszenzemission (gelber Pfeil) bleibt aus; rechts: Modelldarstellung des STED bei Bestrahlung einer Fadenstruktur, die Teilchen im Kreisinneren (blau) werden zur Fluoreszenz angeregt (gelb), im weiteren Umfeld kommt es aufgrund stimulierter Emission zur Fluoreszenzlöschung (rot) [nach 61].

Die STED-Mikroskopie nutzt dieses Phänomen, um in einer Probe gezielt fluoreszierende Moleküle zu desaktivieren (Abb. 31 rechts). Damit eine effektive Desaktivierung innerhalb von Picosekunden sichergestellt ist, muss die Intensität der STED-Strahlung $h \cdot \nu_2$ um ein vielfaches höher sein als die Intensität der Anregungsstrahlung $h \cdot \nu_1$. Die STED-Strahlung wird über Filter auf eine kreisförmige Fläche („Ring

¹⁴ S. W. Hell, *Angew. Chem.* (Angewandte Chemie) 2015, 127, 8167. [61]

oder „Doughnut“ [61]) verteilt, die nur einen wenige Moleküle großen Bereich in der Kreismitte unberührt lässt (Abb. 31 rechts). Aufgrund der im Vergleich zur stimulierten Emission (10^{-12} s) langen Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands (10^{-9} s) dieser Moleküle bzw. des Moleküls, kann Nanosekunden nach der Abregung ein spezifisches Fluoreszenzsignal ausgelesen werden. Dadurch ist es möglich, die Position der Moleküle bzw. des Moleküls so exakt zu bestimmen, dass selbst Strukturen im Bereich von 10 nm, mittels Raster-Scan-Methode aufgelöst werden können [61,62]. Das STED-Verfahren ist auf den Einsatz leistungsstarker schnellpulsierender Laser angewiesen. Außerdem ist die Scangeschwindigkeit begrenzt. Aus diesem Grund wurden alternative kostengünstigere Messverfahren, wie z.B. das RESOLFT-Verfahren entwickelt [61,63-65].

2.2.3.2. RESOLFT-Mikroskopie

„Ich nannte diesen Ansatz RESOLFT, für ‚reversible saturable/switchable optically linear (fluorescence) transitions‘ (reversibel sättigbare/schaltbare optisch lineare (Fluoreszenz-)Übergänge) ganz einfach deshalb, weil ich es nicht mehr ‚STED‘ nennen konnte. Es findet ja keine stimulierte Emission statt, [...]“¹⁵

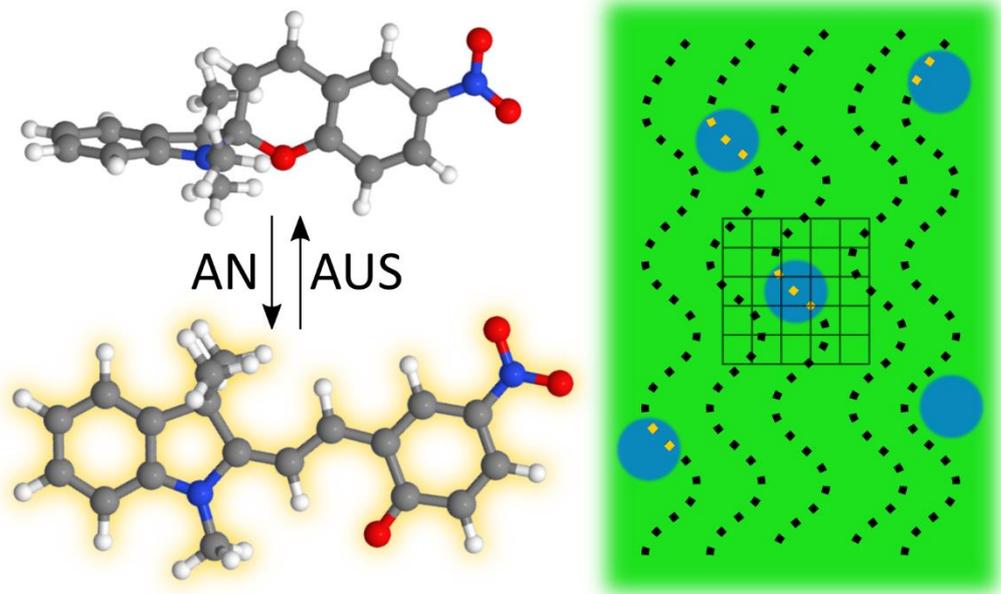


Abb. 32: Links: Zustandsänderung zwischen einem „AN“-Zustand und einem „AUS“-Zustand am Beispiel Spiropyran/Merocyanin; rechts: Modelldarstellung des RESOLFT-Scanverfahrens bei Bestrahlung einer Fadenstruktur, ein Großteil der Moleküle verbleibt durch Bestrahlung mit grünem Licht im „AUS“-Zustand, die Teilchen im Kreisinneren (blau) werden in den „AN“-Zustand geschaltet und zur Fluoreszenz angeregt (gelb). Aufgrund der geringen Intensität des einfallenden Lichts, können mehrere Stellen der Struktur gleichzeitig bestrahlt werden, das Raster stellt die Beugungsgrenze dar [61].

¹⁵ S. W. Hell, *Angew. Chem.* (Angewandte Chemie) 2015, 127, 8167. [61]

Die RESOLFT-Mikroskopie (*Reversible Saturable Optical Linear Fluorescence Transitions*, reversibel sättigbare/schaltbare optisch lineare (Fluoreszenz)-Übergänge) basiert auf der bewussten Zustandsänderung schaltbarer Fluoreszenz-Marker durch elektromagnetische Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge [61,65].

Das RESOLFT-Verfahren beruht im Gegensatz zum STED-Verfahren nicht auf der gezielten Desaktivierung elektronisch angeregter Zustände. Vielmehr werden photochrome bistabile molekulare Schalter genutzt, die zwischen einer fluoreszenten Form („AN“-Zustand) und einer nichtfluoreszenten Form („AUS“-Zustand) geschaltet werden können (Abb. 32). Durch die Verwendung photochromer molekularer Schalter verlängert sich die mittlere Lebensdauer der unterscheidbaren Zustände „AN“ und „AUS“ von Nanosekunden (10^{-9} s) zu Mikro- (10^{-6} s) und Millisekunden (10^{-3} s) [61]. Die benötigte Strahlungsintensität, welche sich invers zur Lebensdauer der beteiligten Zustände verhält, wird dadurch erheblich verringert und macht das parallele Auslesen mehrerer Strukturabschnitte (Abstand > 200 nm) möglich. Die Detektion funktioniert so, dass ein markierter Strukturabschnitt mit Photonen der Energie $h \cdot \nu_2$ in einen „AUS“-Zustand überführt wird (Abb. 32 rechts, grüne Fläche) und in molekülgroßen Bereichen durch Photonen der Energie $h \cdot \nu_1$ in den „AN“-Zustand. Da sich die Wellenlängen des eingestrahnten und des emittierten Lichts unterscheiden, kann das Fluoreszenzsignal simultan zur Bestrahlung ausgelesen werden. Das RESOLFT-Verfahren lässt sich zwar apparativ deutlich günstiger und schneller durchführen als das STED-Verfahren, der Einsatz molekularer Schalter mit brauchbaren Eigenschaften setzen dem Verfahren dennoch Grenzen [65,66].

2.3. Grundlagen molekularer Logik

2.3.1. Einführung in die „Logik“

Im ersten Kapitel wurde bereits einleitend über die Herkunft der molekularen Logik aus der mathematischen Logik berichtet. Ihren Ursprung hat die mathematische Logik oder auch symbolische Logik im 19. Jahrhundert. Wissenschaftler wie *Gottlob Frege* mit seinem Werk *Begriffsschrift* [3], *Bertrand Russel* und *Alfred North Whitehead* mit ihrem Werk *Principia Mathematica* [4] und *George Boole* mit seinem Regelsystem der *Booleschen Algebra* [6] gelten als Begründer und Wegbereiter der mathematischen Logik. Die Konstruktion sogenannter Wahrheitswerttafeln und daraus resultierende Operationalisierbarkeit logischer Denkschemata geht auf *Ludwig Wittgenstein* zurück [1,67]. Diese wissenschaftlichen Beiträge bildeten das Fundament der heutigen Datenverarbeitungsverfahren in Computersystemen:

Die kleinste Speichereinheit eines Computers ist das *Bit (Binary digit)*. Bits können zwei Zustände einnehmen, entweder 1 (wahr) oder 0 (falsch) [7]. Aus der Kombination mehrerer Bits ergibt sich ein spezifischer Zeichensatz, wie z.B. der Amerikanische Standardcode für den Informationsaustausch (*American Standard Code for Information Interchange, ASCII*) [68]. Je mehr Bits die Codierung eines Signals enthält, desto komplexer ist die übermittelte Datenmenge. Üblicherweise werden die Speicher- und Arbeitskapazität eines Computers in der Einheit Byte angegeben, wobei ein Byte aus acht Bits besteht. Heutige Festplatten und Arbeitsspeicher umfassen Datenvolumen von 10^6 (Mega-) bis 10^{12} (Tera-)Bytes [7]. Die Imitation computergestützter Datenverarbeitung mithilfe schaltbarer Moleküle bildet das Kernziel der molekularen Logik [1,2,8-10,69,70,94].

2.3.2. Einführung in die molekulare Logik

In der molekularen Logik überträgt man die binäre Codierung aus 0 und 1 mithilfe molekularer Schalter auf die Molekülebene. Der Status „0“ oder „1“ wird dabei durch die einzelnen Zustände des molekularen Schalters dargestellt [1,2,8-10,94]. Ein zustandsverändernder Impuls (vgl. Kapitel 2.2.) wird als Eingangssignal (*Input*) und die wahrnehmbare Zustandsänderung als Ausgangssignal (*Output*) bezeichnet [1]. In der Praxis spielen besonders Zustandsänderungen, die durch zwei Impulse herbeigeführt

werden die größte Rolle [1,8-10]. Ob die Kombination der Eingangssignale zu einer Zustandsänderung führt, hängt von der zugrundeliegenden logischen Funktion ab. Diese Funktionen sind zur besseren Handhabung operationalisiert, man spricht von sogenannten Gattern (*Gates*) [1,10,69,94]. Sie bilden wichtige Bausteine der digitalen Datenverarbeitung. Jedes Gatter kann durch ein spezifisches Schaltbild und eine spezifische Wahrheitstabelle dargestellt werden. Durch Kombination eines Gatters mit weiteren Gattern lassen sich neue Gatter anderer Funktion erzeugen. Synonym zu dem Begriff Gatter werden in dieser Arbeit die Begriffe Schaltung und Verknüpfung gebraucht. Außerdem werden die Begriffe „an/aus“, „on/off“, „wahr/falsch“ und „aktiv/inaktiv“ in gleicher Wortbedeutung mit (0) und (1) verwendet.

2.3.3. Einfache Schaltungen

In diesem Kapitel werden zur Vereinfachung nur binäre Gatter mithilfe von Schaltbildern und Wahrheitstabellen beschrieben. Es wird sich auf die gängigsten Varianten beschränkt [1,7-12,69,70]. An dieser Stelle und im weiteren Verlauf der Arbeit wird zur Benennung der jeweiligen Schaltung der englische Begriff Gate verwendet. Die in den Wahrheitstabellen beschriebenen aktiv/inaktiv-Kombinationen aus I_1 und I_2 werden wie folgt abgekürzt: (0/0), (1/0), (0/1) und (1/1). Im Ergebnisteil (Kapitel 3.2.) werden die Kombinationen durch den Wert des Outputs ergänzt, beispielsweise in folgender Form: (1/1|0), (1/0|0), (0/1|1) und (1/1|1).

2.3.3.1. YES- und NOT-GATE

Das YES- und NOT-Gate (*Ja-Gatter* bzw. *Nicht-Gatter*) sind die einfachsten möglichen Schaltungen. Sie bilden einen Gegensatz, bestehend aus jeweils einem Eingangs- und Ausgangssignal. Eine YES-Verknüpfung gibt nur dann ein Ausgangssignal wieder, wenn das Eingangssignal vorhanden ist (Abb. 33 links). Im Gegensatz dazu lässt sich bei einer NOT-Verknüpfung das Ausgangssignal nur im Falle eines inaktiven Eingangssignals (0) auslesen (Abb. 33 rechts). Eine NOT-Schaltung liefert demnach die Negation des Eingangssignals.

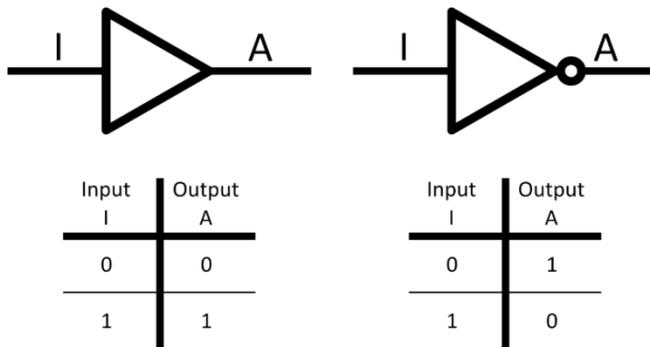


Abb. 33: Schaltbild und Wahrheitstafel eines YES-Gates (links) und eines NOT-Gates (rechts)

2.3.3.2. AND-GATE

Das AND-Gate (*Und-Gatter*) repräsentiert eine logische Schaltung bei dem das Ausgangssignal nur dann wahrnehmbar (1) ist, wenn alle Eingangssignale aktiv sind (1/1). Die Verknüpfung entspricht dem Logischen UND. Entsprechend der abgebildeten Wahrheitstabelle (Abb. 34) kann nur eine einzige Signalkombination zu einer "wahren" Antwort führen. UND-Verschaltungen sind demnach eindeutig. Die Reihenfolge der Eingangssignale ist beliebig tauschbar, der Wert des Ausgangssignals wird davon nicht beeinflusst.

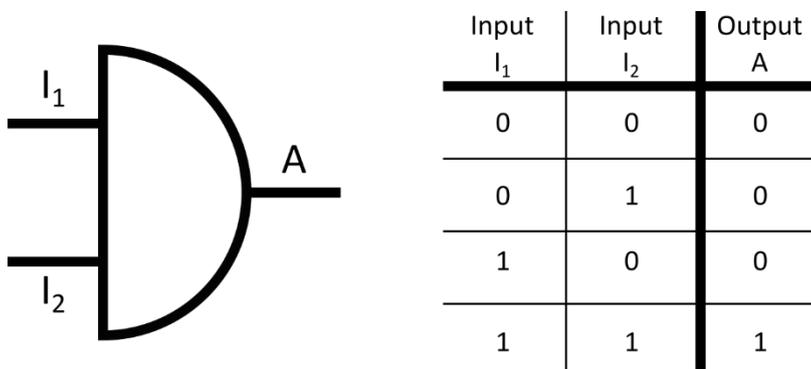


Abb. 34: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines AND-Gates

2.3.3.3. OR-GATE

Ein OR-Gate (*Oder-Gatter*) ist ein Gatter, bei dem der Ausgang genau dann eine 1 liefert, wenn zumindest ein Eingangssignal aktiv ist (1/0, 0/1, 1/1). Die Verknüpfung entspricht dem Logischen ODER. Im Vergleich zum UND-Gatter wird nur für den Fall, dass kein Eingangssignal aktiv ist (0/0), auch kein Ausgangssignal wahrgenommen. Bei dieser Funktion ist nur die Variante „keine Antwort“ (0/0) eindeutig (Abb. 35). Die Eingangssignale lassen sich auch bei dieser Schaltung beliebig tauschen.

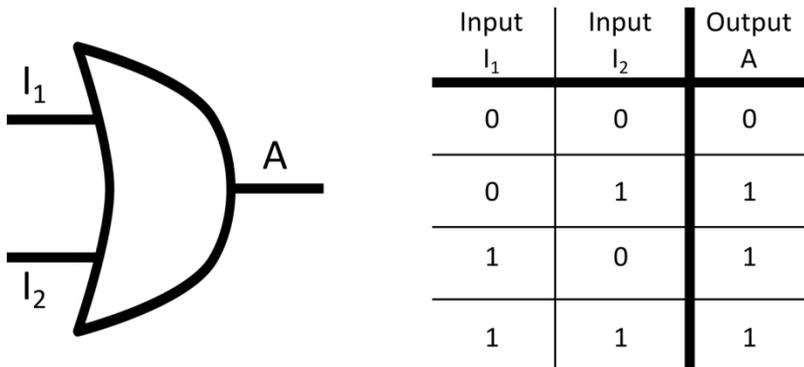


Abb. 35: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines OR-Gates

2.3.3.4. XOR-GATE

Das XOR-Gate (*XOR-Gatter - entweder oder*) führt immer zu einem wahrnehmbaren Ausgangssignal, solange nicht alle Eingangssignale aktiv sind. Allgemein muss eine ungerade Anzahl aktiver Eingangssignale vorhanden sein, damit ein Ausgangssignal beobachtet werden kann (1/0, 0/1). Die XOR-Verknüpfung wird auch als Anti- oder Kontravalenz bezeichnet. Im Gegensatz zur OR- und AND-Verknüpfung führt die Kombination aller Eingangssignale (1/1) zu keiner positiven Antwort (Abb. 36). Es ergeben mehrere Kombinationen ein ausbleibendes Ausgangssignal (0) bzw. ein wahrnehmbares Ausgangssignal (1).

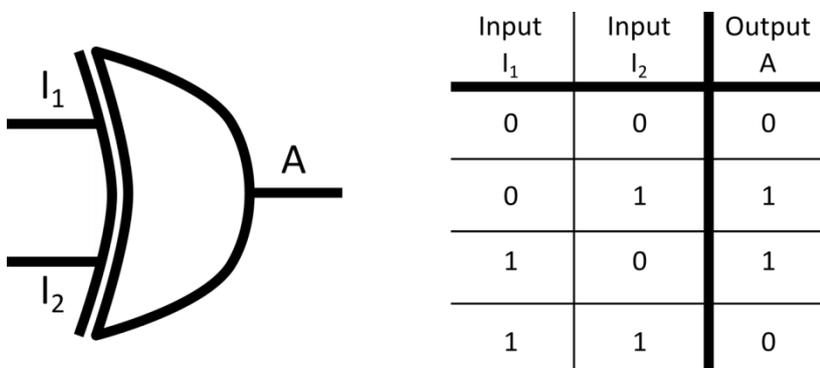


Abb. 36: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines XOR-Gates

2.3.3.5. NOR-GATE

Ein NOR-Gatter (*not or - nicht oder*) entspricht der logische Verknüpfung NICHT ODER. Entsprechend gibt ein NOR-Gatter nur ein Ausgangssignal (1) aus, wenn alle Eingangssignale inaktiv sind (0/0). In allen anderen Fällen, d.h. falls ein Eingangssignal aktiv ist (1/0, 0/1), wird kein Ausgangssignal (0) weitergegeben (Abb. 37).

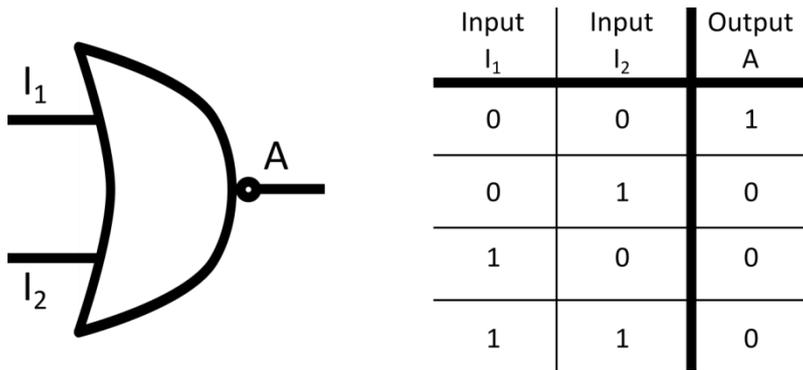


Abb. 37: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines NOR-Gates

2.3.3.6. NAND-GATE

Ein NAND-Gatter (not and - *nicht und*) ist eine logische Funktion, die der logischen NICHT UND-Verknüpfung entspricht (Abb. 38). Das NAND-Gatter führt nur für den Fall, dass alle Eingangssignale aktiv sind (1/1) zu einer negativen Antwort (0). In allen anderen Fällen, d.h. wenn mindestens ein Eingangssignal inaktiv ist (1/0, 0/1), wird ein positives Antwortsignal ausgegeben (1). Das NAND-Gatter zeichnet sich dadurch aus, dass man durch Kombination mehrerer NAND-Gatter alle anderen logischen Verknüpfungen darstellen kann. Deshalb gehören NAND-Gatter zu den wichtigsten Bausteinen für größere Funktionen.

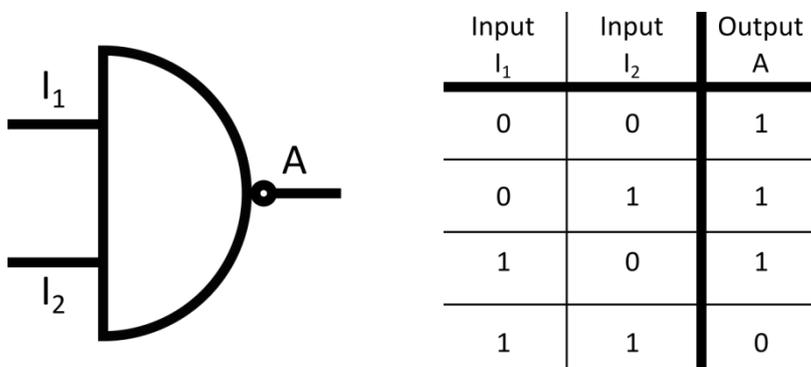


Abb. 38: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines NAND-Gates

2.3.3.7. INHIBIT-GATE

Ein INHIBIT-Gatter bzw. INH-Gatter (*INHIBITION* - *wenn nicht*) besteht aus mindestens zwei Eingangssignalen mit unterschiedlichen Funktionen. Eines der beiden Eingangssignale ist ein invertiertes Signal, ein sogenannter "Inhibitor" (in Abb. 39 handelt sich bei Input I_1 um den Inhibitor). So lange dieses Signal aktiv ist (1), kann kein Ausgangssignal ausgelesen werden (0), selbst wenn ein weiteres Eingangssignal vorhanden ist (1/1). Im Gegensatz zu vielen anderen logischen Verknüpfungen können die Eingangssignale eines INHIBIT-Gatters nicht getauscht werden. Falls das zweite

Eingangssignal den Wert „1“ annimmt, ohne dass das erste Eingangssignal aktiv ist (0/1), kann ein Ausgangssignal wahrgenommen werden (1). Demnach kann nur bei einem inaktivem „Hemm“-Signal (0) und einem aktiven Eingangssignal (1) eine Antwort (1) ausgelesen werden (Abb. 39). Eine Inhibit-Verknüpfung wird oft als AND-Verknüpfung mit invertiertem Eingang bezeichnet.

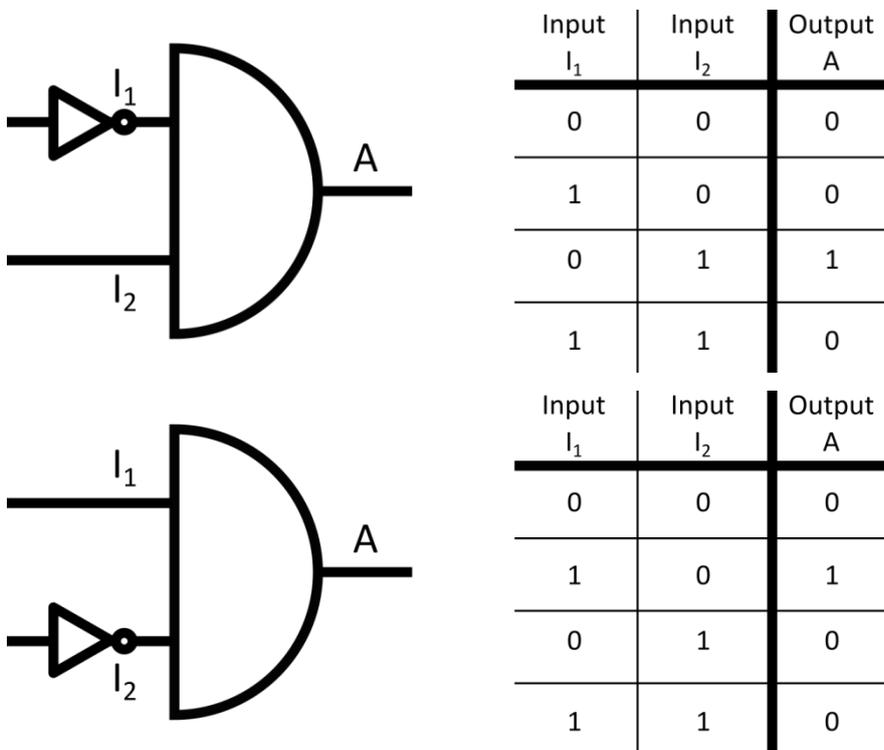


Abb. 39: Oben: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines INH-Gate mit I_1 als Inhibitor, Unten: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines INH-Gate mit I_2 als Inhibitor.

2.3.4. Komplexe Schaltungen

Verknüpfungen, die durch Kombination einfacher Gatter ein neues Gatter bilden, können als komplexe Schaltungen verstanden werden. Besonders wichtig sind solche Verknüpfungen, die in der Lage sind mehrere Bits (Datensignale oder Zeichen) zu addieren bzw. zu subtrahieren, beispielsweise Halbaddierer (*Half adder*) oder Volladdierer (*Full adder*).

2.3.4.1. Half adder

Ein Halbaddierer stellt eine Schaltung dar, die in der Lage ist zwei Bits zu addieren (0/0, 0/1, 1/0, 1/1). Sie besteht aus zwei Eingangssignalen und zwei Ausgangssignalen (Abb. 40). In der Praxis werden Halbaddierer u.a. durch die Kombination eines XOR-Gatters und eines UND-Gatters gebildet. Das erste Ausgangssignal stellt die

sogenannte Summe (*sum*, *s*) dar, das zweite Ausgangssignal wird als Übertrag (*carry*, *c*) bezeichnet.

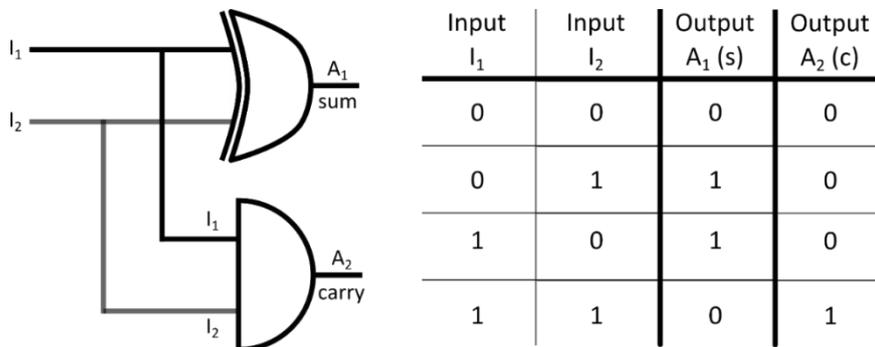


Abb. 40: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines Halbaddierers (Half adder)

Die Verknüpfung ist so kombiniert, dass ein aktives Eingangssignal (1/0, 0/1) zu einem Signal am ersten Ausgang (Summe) führt (1/0). Bei zwei aktiven Eingangssignalen (1/1) wird dagegen nur ein aktives Übertragungssignal weitergegeben (0/1) (Abb. 40).

2.3.4.2. Full adder

Ein Volladdierer ist ein Zusammenschluss aus zwei Halbaddierer-Verknüpfungen sowie einer OR-Verknüpfung, er dient der Addition von drei Bits. Die Schaltung besteht aus drei Eingangssignalen und zwei Ausgangssignalen (Abb. 41). Die Eingangssignale teilen sich in zwei Eingänge (I_1 und I_2) und ein Übertragungssignal (*carry in*, c_{in}) auf. Das erste Ausgangssignal gibt eine Summe (*sum*, *s*) wieder, das zweite Ausgangssignal wird als Übertrag (Ausgang) (*carry out*, c_{out}) bezeichnet.

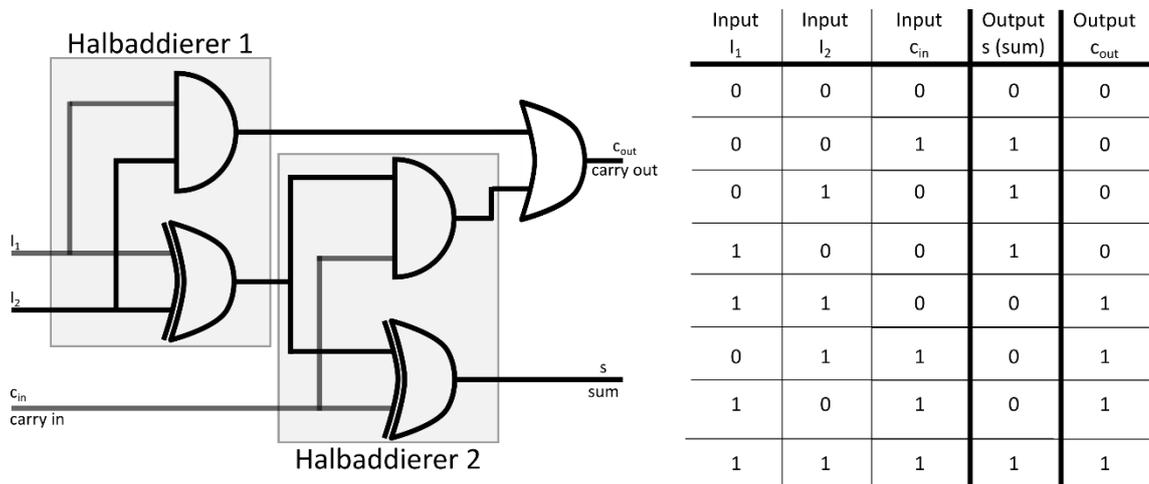


Abb. 41: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines Volladdierers (Full adder), die beiden Halbaddierer-Einheiten sind grau unterlegt.

Ein Volladdierer ist so aufgebaut, dass bei einem Eingangssignal immer ein Ausgangssignal für die Summe weitergegeben wird, bei zwei Eingangssignalen wird ein Übertragungssignal wiedergegeben. Sind alle Eingangssignale aktiv (1/1/1), werden an beiden Ausgängen Signale (1/1) weitergegeben. Das Konzept des Volladdierers ist an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt, eine konkrete Umsetzung ist nicht geplant.

2.4. Die Modellsubstanz Spiropyran als molekularer Schalter

2.4.1. Charakterisierung

Bei der Stoffklasse der Spiropyrane handelt es sich um heterozyklische Verbindungen, deren Molekülhälften durch ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom, dem sogenannten Spirozentrum, miteinander verbunden sind [27,70-82]. Aufgrund der Unterbrechung des delokalisierten π -Elektronensystems durch das Spirozentrum absorbieren Spiropyrane kein sichtbares Licht. Die Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge führt unter Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung am Spirozentrum zur Bildung eines offenkettigen zwitterionischen Isomers, dem Merocyanin [27,70-82]. Die elektrocyclische Ringöffnungsreaktion führt im ersten Reaktionsschritt zur Bildung des *Z*-Merocyanins welches sich anschließend in das *E*-Merocyanin umlagert (Gl. 2-16) [81].

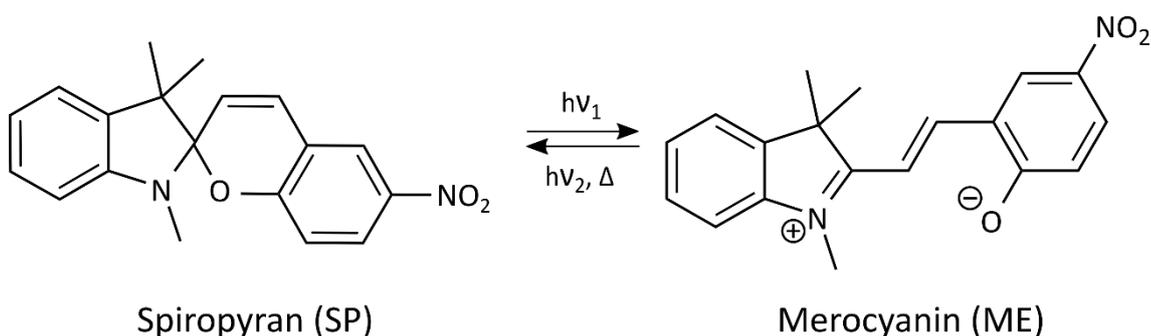
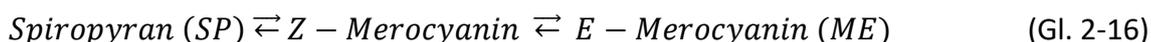


Abb. 42: Isomerisierung von Spiropyran und Merocyanin am Beispiel der Substanz 6-Nitro-1,3,3-trimethylindolino-spiro-benzopyran

Merocyanine absorbieren Licht im sichtbaren Bereich zwischen $\lambda = 500 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$. Spiropyran und Merocyanin können durch Bestrahlung mit geeignetem Licht in das jeweils andere Isomer umgewandelt werden, sie verhalten sich photochrom (Abb. 42). Spiropyrane stellen im Allgemeinen die thermodynamisch stabilere Spezies dar, so

dass die Umwandlung von Merocyanin zu Spiropyran spontan unter Abwesenheit von Licht ablaufen kann. Bei fortwährender Bestrahlung stellt sich ein photostationärer Zustand zwischen beiden Spezies ein (vgl. Kap. 2.2.1.1.).

Als Grundverbindung und als ein Vertreter der Spiropyrane wird in dieser Arbeit die Verbindung *1',3',3'-Trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]* verwendet [83-93]. Sie wird im weiteren Verlauf der Arbeit vereinfacht als Spiropyran (SP) und das zugehörige Isomer als Merocyanin (ME) bezeichnet (vgl. Abb. 42).

Das verwendete Spiropyran besitzt die Summenformel $C_{19}H_{18}N_2O_3$ ($322,36 \frac{g}{mol}$). Die Verbindung setzt sich aus einem mono-substituierten Benzopyran-Ring und einem dreifach methylierten Indolin-Ringsystem zusammen, deren Ebenen aufgrund des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms senkrecht zueinanderstehen. In Abbildung 43 sind die Gerüstformeln der beiden Isomere dargestellt. Zur Untersuchung wurde sowohl nach Kapitel 6.2.1. in der Arbeitsgruppe synthetisiertes, als auch im Handel erhältliches Spiropyran (Kap. 6.1.) verwendet.

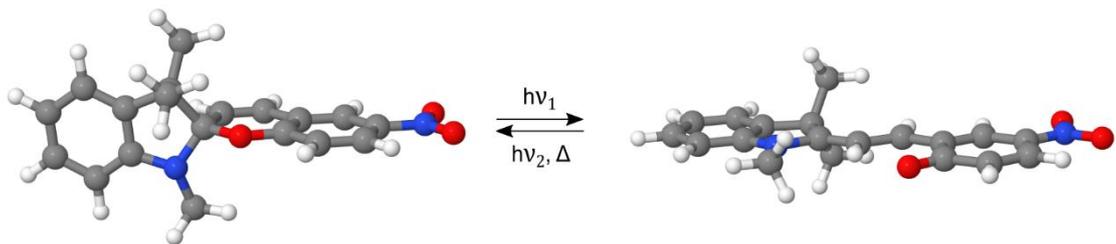


Abb. 43: Raumstruktur von Spiropyran (links) und Merocyanin (rechts)

Das Absorptionsmaximum von Spiropyran liegt im Bereich zwischen $\lambda = 300 - 400$ nm, so dass die Verbindung in Lösung farblos erscheint. Im Gegensatz dazu ist das π -Elektronensystem der Mero-Form über das gesamte Molekül ausgedehnt (vgl. Abb. 44), die Verbindung absorbiert Licht im sichtbaren Bereich (Abb. 45). Je nach Lösemittel liegt das Absorptionsmaximum zwischen $\lambda = 530$ nm – 610 nm [76,84].

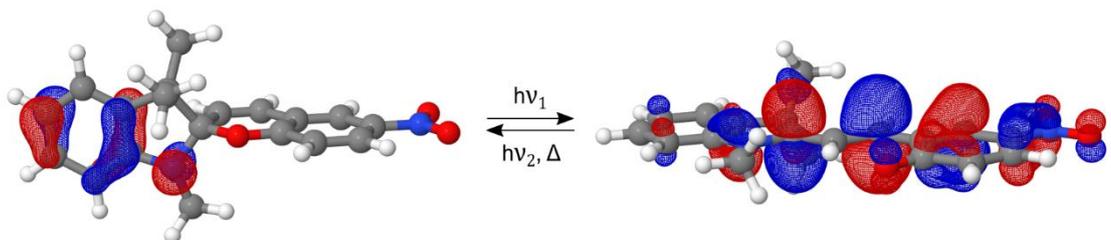


Abb. 44: Darstellung des $HOMO^{16}$ im Spiropyran-Molekül (links) und im Merocyanin-Molekül (rechts)

¹⁶ Darstellung basierend auf Hochrechnungen mit der Rechensoftware Gaussian 09 [164]

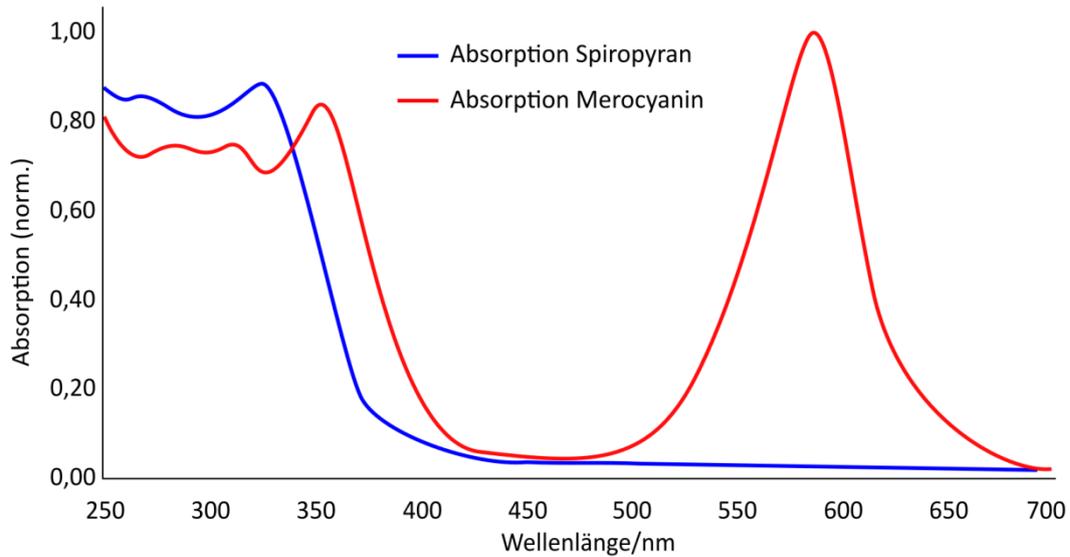


Abb. 45: Absorptionsspektren der Isomere Spiropyran (blau) und Merocyanin (rot) in Toluol [nach 84]

Merocyanin zeigt in Lösung ein ausgeprägtes solvatochromes Verhalten. In verschiedenen Arbeiten wurde gezeigt, dass sich die Farbe einer Merocyanin-Lösung mit steigender Polarität des Lösemittels ins Rötliche verändert [76,83,84], das Absorptionsmaximum wird dabei hypsochrom verschoben. Merocyanin zeigt beispielsweise in Toluol gelöst eine blaue Färbung, in Aceton erscheint es violett und in Ethanol ist es rötlich gefärbt (Abb. 46) [76,83,84].



Abb. 46: Farbe von Merocyanin-Lösungen in verschiedenen Lösemitteln (v.l.n.r.: Toluol, Tetrahydrofuran, Chloroform, Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Ethanol, Methanol und Ethylenglykol; Merocyanin wurde (außer in Ethylenglykol) erhalten durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s).

3. Eigene Untersuchungen und Ergebnisse

3.1. Generierung und Verhalten der Spezies SP, ME und MEH^+ in verschiedenen Lösemitteln

Die Konzeption molekularer Logikschaltungen setzt voraus, dass ein molekulares System mindestens zwei unterscheidbare Zustände einnehmen kann. Im Falle der Verbindung Spiropyran ist dies der Fall. Wie in Kapitel 2.4. bereits angesprochen, kann die farblose Spiropyran-Spezies (SP) durch Bestrahlung mit violettem Licht oder UV-Licht in die farbige Merocyanin-Form (ME) umgewandelt werden. Das Absorptionsmaximum der ME-Spezies liegt je nach Lösemittel zwischen $\lambda = 500$ und 610 nm [75,82,83]. Die Verbindung kann somit die beiden Zustände farblos (0) und farbig (1) einnehmen (Abb. 47). Auf diese Weise lässt sich bereits ein YES-Gate (Kap. 2.3.3.1.) umsetzen.

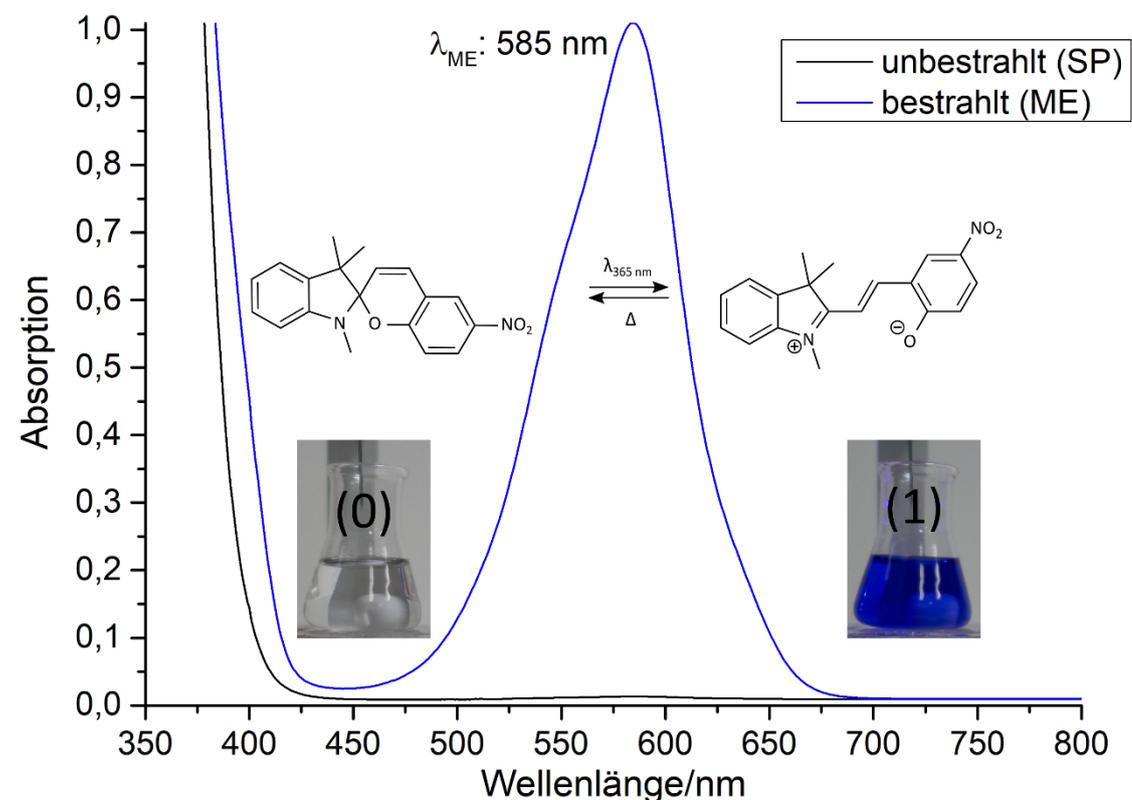


Abb. 47: Absorptionsspektren und Abbildung der beiden distinkten Zustände SP (0) und ME (1) der Verbindung Spiropyran ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in Tetrahydrofuran (THF)

YES-Gate

Die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) stellt das Eingangssignal (Input) dar, als Ausgangssignal dient die Absorption von Licht im Bereich des ME-Absorptionsmaximums (Output, $\lambda = 584 \text{ nm}$, Abb. 48). Ein aktives Ausgangssignal kann demnach nur in Anwesenheit von UV-Licht wahrgenommen werden.

Yes-Gate	
Input ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Output (Abs _{584 nm})
0	0
1	1

Abb. 48: Wahrheitstabelle eines YES-Gates mit Spiropyran/Merocyanin in Tetrahydrofuran (THF)

Die für die meisten Lösemittel geltende, geringe thermische Stabilität der ME-Spezies spielt für die erfolgreiche Umsetzung dieses Gatters keine Rolle. Es ist im Gegenteil von Vorteil, dass das System innerhalb von kurzer Zeit nach Ende der Bestrahlung in den Ausgangszustand zurückkehrt. Ein zusätzliches Reset-Signal ist somit überflüssig.

Das YES-Gate stellt die rudimentärste Variante einer logischen Verknüpfung dar. Für die Umsetzung logischer Schaltungen mit zwei oder mehr Eingangssignalen reichen die beiden Zustände SP und ME nicht mehr aus. In verschiedenen Arbeiten u.a. von *Raymo et al.* [94,95] und *Wojtyk et al.* [96] wurde jedoch gezeigt, dass in Anwesenheit von Protonen eine weitere am Sauerstoffatom protonierte Mero-Form (MEH⁺) gebildet werden kann. Die MEH⁺-Spezies zeigt ein anderes Absorptionsverhalten als die ME-Spezies. Die Verbindung Spiropyran kann demnach drei spektroskopisch unterscheidbare Zustände einnehmen (Abb. 49).

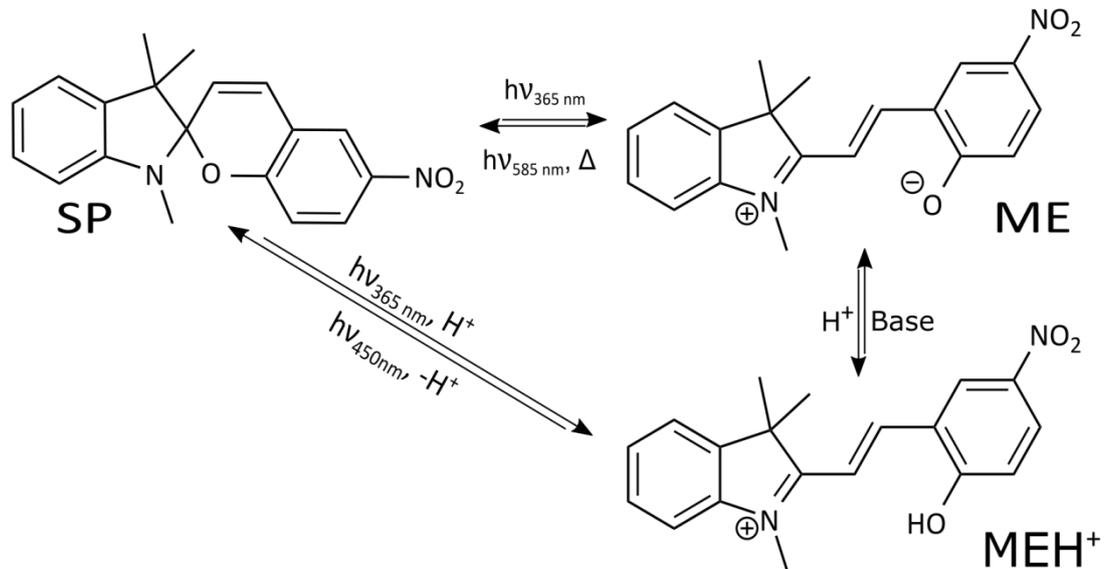


Abb. 49: Übergänge zwischen den Spezies SP, ME, MEH⁺ der Verbindung Spiropyran in THF

Das in Kap. 1 beschriebene primäre Ziel der Arbeit sieht die Entwicklung und Konzeption unterschiedlicher logischer Verknüpfungen mit Spiropyran für den Unterricht und die Lehre vor. Um möglichst didaktisch prägnante und wissenschaftlich konsistente Experimente zu gewährleisten, sollten folgende Bedingungen bei der Umsetzung der Verknüpfungen berücksichtigt werden:

- Die Änderung des Ausgangssignals (Output) ist klar erkennbar und spektroskopisch möglichst eindeutig nachweisbar.
- Alle gebildeten Zustände (Formen/Spezies) sind (möglichst) „zeitlich konstant“ bzw. thermisch stabil oder zumindest metastabil.
- Licht sollte ein wichtiger Bestandteil der einzelnen Schaltungen sein, sei es als Eingangs- oder Ausgangssignal.
- Die Umsetzung der Verknüpfungen steht in Einklang mit den Sicherheitsrichtlinien der RiSU-NRW [93].

Zu diesem Zweck wurde das thermische und photometrische Verhalten der drei Formen bzw. Spezies (SP, ME, MEH⁺) in unterschiedlichen Lösemitteln näher untersucht. Dazu wurde die Änderung des Absorptions- und Emissionsverhalten bei Zugabe unterschiedlicher Mengen an Säure, bei Zugabe unterschiedlicher Mengen an Base und bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ untersucht.

Bei der Auswahl der untersuchten Lösemittel wurden die Löslichkeit der Verbindung und die thermische Stabilität der generierten ME-Spezies, sowie die Verwendbarkeit des Lösemittels im Schulunterricht und der universitären Lehre berücksichtigt [93]. Es wurde sich dabei auf zehn gängige protische und aprotische Lösemittel unterschiedlicher Polarität beschränkt (Abb. 50).

Lösemittel	$E_T(30)$ kcal/mol
Ethylenglycol (EG)	56,3
Methanol (MeOH)	55,4
Ethanol (EtOH)	51,9
Acetonitril (MeCN)	45,6
Dimethylsulfoxid (DMSO)	45,1
Aceton	42,2
Chloroform (TCM)	39,1
Tetrahydrofuran (THF)	37,4
Toluol	33,9
Cyclohexan	30,9

Abb. 50: Liste untersuchter Lösemittel (mit Abkürzung) geordnet nach absteigender Lösemittelpolarität. Die Lösemittelpolarität wurde mithilfe literaturbekannter $E_T(30)$ -Werte nach C. Reichardt [36] beurteilt.

Als Säure wurde statt der forschungsrelevanten *Trifluoressigsäure (TFA)* [1,2,94-96] die Verbindung *Trichloressigsäure (TCA)* gewählt, weil es sich dabei ebenfalls um eine starke Säure handelt, TCA in den ausgewählten Lösemitteln gut bis sehr gut löslich ist und in der Schule erlaubt ist. Als Base wurde die Verbindung *Triethanolamin (TEA)* verwendet. Trotz der schwächeren Basizität eignet sie sich aufgrund ihrer Löslichkeit in den untersuchten Lösemitteln und der gesundheitlichen Unbedenklichkeit besser als die in der Forschung oft verwendeten Basen *Triethylamin* und *Pyridin*.

Die Bestimmung der Absorptionsmaxima der Spezies SP, ME und MEH⁺ wurde wie in Kap. 6 beschrieben durchgeführt. Zur Erzeugung der ME-Spezies wurden die jeweiligen Proben unmittelbar vor der Messung 30 - 60 s lang mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bestrahlt (vgl. Abb. 51).

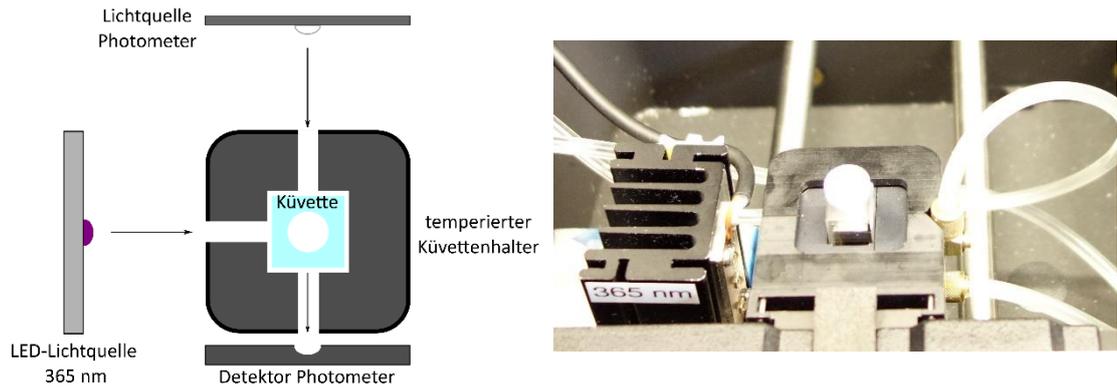


Abb. 51: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens der Proben in verschiedenen Lösemitteln.

Zur Erzeugung der MEH^+ -Spezies wurden die Proben vor Bestrahlung mit einer festgelegten Menge TCA-Lösung versetzt. Die Absorption aller Proben wurde im Wellenlängenbereich zwischen 300 – 750 nm¹⁷ in einer auf 25 °C temperierten Küvette gemessen. Parallel zu allen photometrischen Untersuchungen wurde das Aussehen der Proben fotografisch dokumentiert. Die ersten Untersuchungen wurden in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt.

3.1.1. Untersuchungen von Spiropyran in Tetrahydrofuran

3.1.1.1. UV/VIS-Messungen in Tetrahydrofuran

In Tetrahydrofuran gelöst ist Spiropyran farblos. Bei Bestrahlung mit UV-Licht färbt sich die Lösung bläulich (Abb. 52). Nach Abbruch der Bestrahlung entfärbt sich die Probe innerhalb weniger Minuten wieder vollständig. Die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung ist temperaturabhängig.

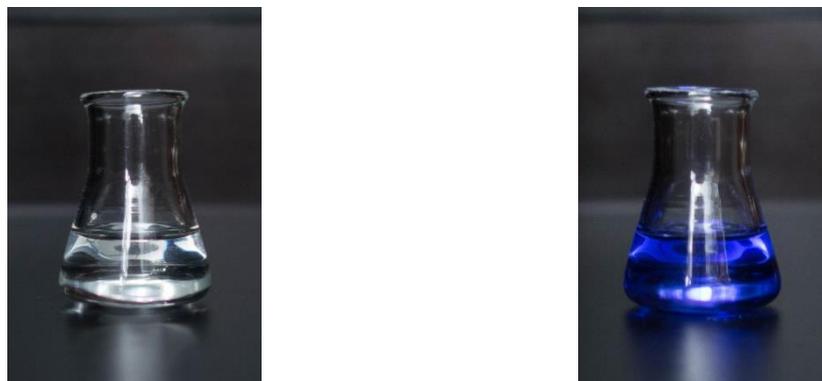


Abb. 52: Links: farblose unbestrahlte Spiropyran-Lösung (SP) in THF ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L); Rechts: Merocyanin-Lösung (ME) in THF ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) erhalten nach Bestrahlung der Spiropyran-Lösung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s)

¹⁷Die Proben in Aceton wurden, aufgrund der starken Absorption des Lösemittels zwischen $\lambda = 300 - 340$ nm, nur im Bereich zwischen $\lambda = 340 - 750$ nm gemessen.

Die photometrischen Messungen von Spiropyran in Tetrahydrofuran ergaben die folgenden Absorptionskurven für die Spezies Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME) (Diagramm 1).

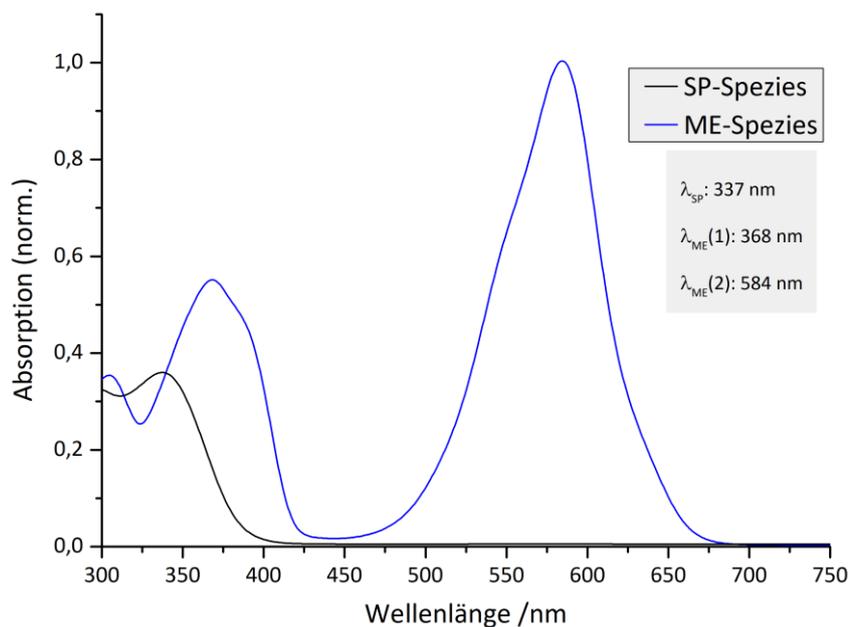


Diagramm 1: Absorptionsspektren einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) vor Bestrahlung (schwarze Linie) und nach Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s, blaue Linie) in THF.

Das Isomer Spiropyran absorbiert ausschließlich im UV-Bereich ($\lambda_{\text{SP}} = 337 \text{ nm}$). Dieses Absorptionsmaximum wurde in allen weiteren Messungen zur Identifizierung der SP-Spezies herangezogen. Das Isomer Merocyanin absorbiert dagegen sowohl im UV-Bereich, als auch im VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums ($\lambda_1 = 368 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 584 \text{ nm}$). Wie aus früheren Arbeiten bereits bekannt ist, isomerisiert nur ein Teil der SP-Moleküle zu ME-Molekülen [71-76,85-89]. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 368 \text{ nm}$ sowohl auf die Absorption der SP-Form, wie auch der ME-Form zurückzuführen ist. Folglich spielt nur das Absorptionsmaximum im sichtbaren Wellenlängenbereich bei $\lambda = 584 \text{ nm}$ zur Identifizierung der ME-Form in allen folgenden Untersuchungen eine Rolle.

Die Untersuchung angesäuerter Spiropyran-Lösungen in Tetrahydrofuran zeigte, dass die Zugabe von Trichloressigsäure vor der Bestrahlung zu einer Abnahme der Absorption bei $\lambda = 584 \text{ nm}$ führte, gleichzeitig konnte eine Zunahme der Absorption bei etwa $\lambda = 440 \text{ nm}$ beobachtet werden (Diagramm 2). Die Farbe der Probe änderte sich von tiefblau zu dunkelgelb (Abb. 53).



Abb. 53: Links: Merocyanin-Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in THF nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s); Rechts: angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH^+ -Spezies) in THF erhalten nach Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s)

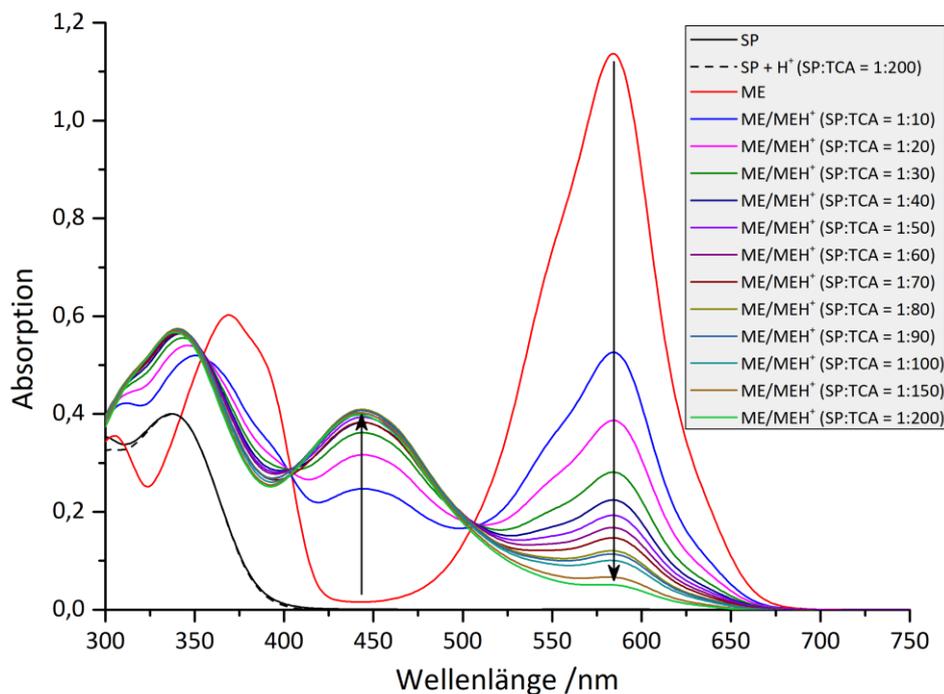


Diagramm 2: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s) in THF.

Selbst bei Zugabe eines 150- bis 200-fachen Überschusses TCA war immer eine teilweise Überlagerung des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 440 \text{ nm}$ mit der Absorptionsbande bei $\lambda = 584 \text{ nm}$ zu beobachten (Diagramm 2). Dies spricht dafür, dass bei den untersuchten Konzentrationsverhältnissen nur ein Teil des generierten Merocyanins (ME) protoniert vorlag. Für die genaue Bestimmung des Absorptionsmaximums im Bereich $\lambda = 440 \text{ nm}$ wurde daher das Konzentrationsverhältnis zwischen Spiropyran ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) und Trichloressigsäure ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) so gewählt, dass die Säure im 1000-fachen Überschuss vorlag. Das auf diese Weise gemessene Absorptionsmaximum der MEH^+ -Spezies lag bei $\lambda = 434 \text{ nm}$ (Diagramm 3). Das Konzentrationsverhältnis ($\text{SP:TCA} \approx 1:1000$) wurde als Richtwert zur Bestimmung der Absorptionsmaxima in allen weiteren Lösemitteln verwendet.

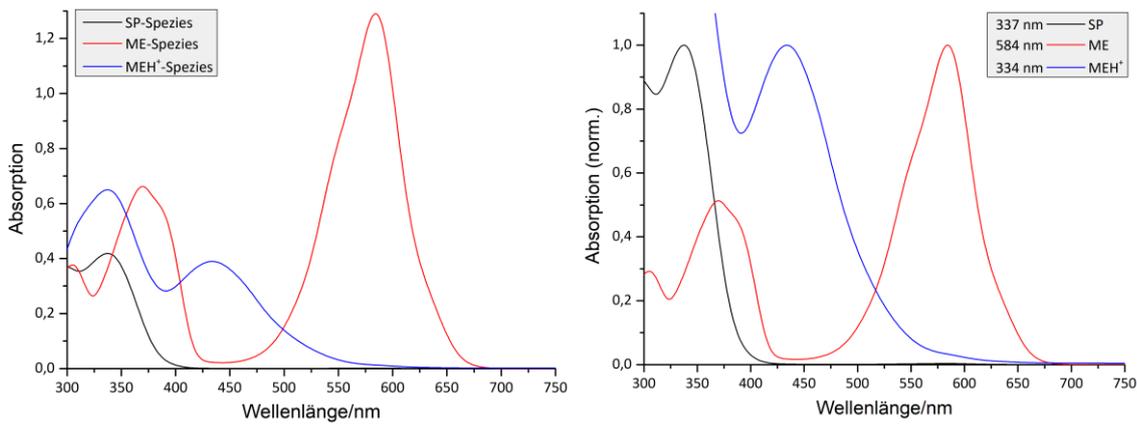


Diagramm 3: Links: Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH⁺ in THF, die Merocyanin-Formen ME bzw. MEH⁺ wurden erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bzw. einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) in THF, Rechts: normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH⁺ in THF

Zur Überprüfung, ob die Protonierung von Merocyanin reversibel ist, wurden angesäuerte Proben der Konzentration ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) mit TEA-Lösung unterschiedlicher Konzentration versetzt und analog zu den vorherigen Messungen unmittelbar vor der Messung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) bestrahlt. Das Ergebnis war, dass durch Zugabe der Base die MEH⁺-Absorptionsbande bei $\lambda = 440 \text{ nm}$ im gleichen Maße abnimmt, wie das Absorptionsmaximum der ME-Form ($\lambda = 584 \text{ nm}$) wieder zunimmt (Diagramm 4). Die Farbe der Probe wechselt von gelb nach blau.

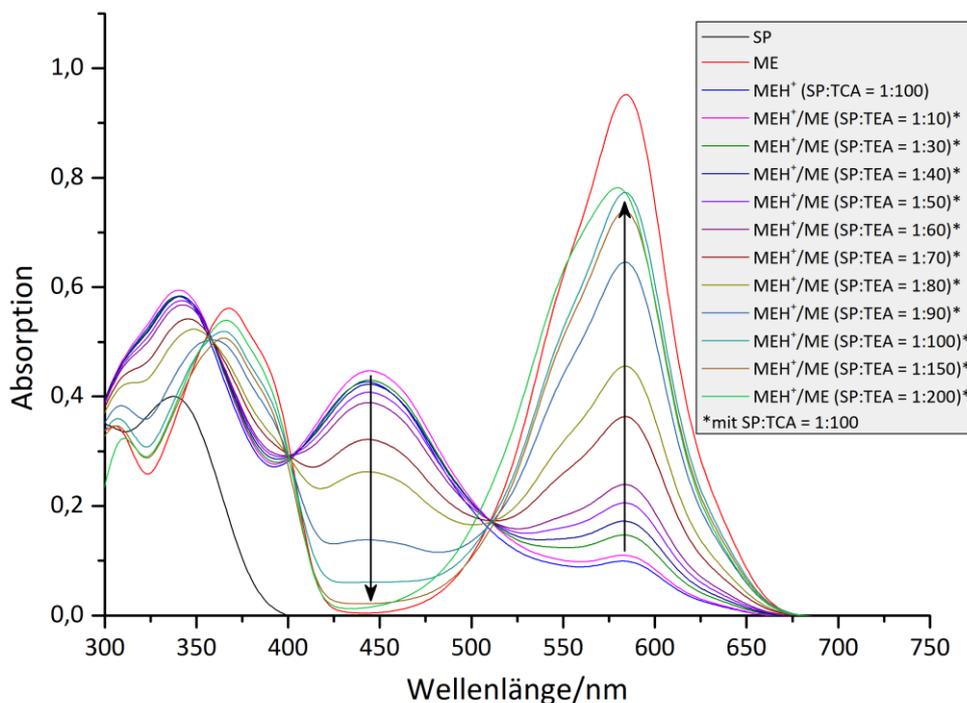


Diagramm 4: Absorptionsspektren einer zunehmend neutralisierten sauren Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) nach Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s) in THF.

Die Merocyanin-Ausgangskonzentration konnte durch Zugabe der Base scheinbar nicht vollständig wiederhergestellt werden (Diagramm 4 und 5). Vielmehr konnte beobachtet werden, dass ein Überschuss an Base zur Ausbildung einer Schulter im Absorptionspeak bei $\lambda = 584 \text{ nm}$ führte (Diagramm 5, gestrichelte Linie).

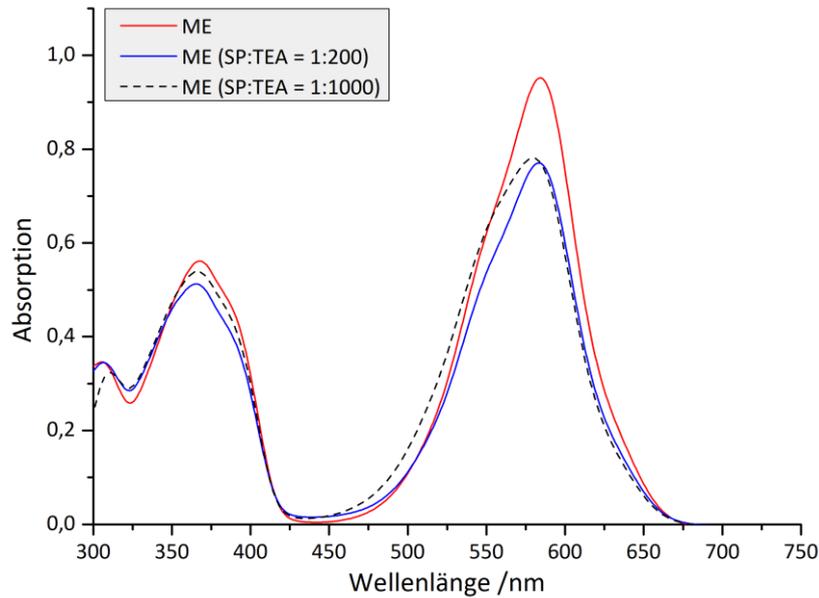


Diagramm 5: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$), einer angesäuerten Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) nach Zugabe von Triethanolamin ($c(\text{TEA}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) und einer angesäuerten Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) nach Zugabe eines Überschusses Triethanolamin ($c(\text{TEA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s) in THF.

3.1.1.2. Emissions-Messungen in Tetrahydrofuran

Bei den photometrischen Untersuchungen der Spiropyran-Proben in Tetrahydrofuran konnte eine mäßige rötliche Fluoreszenz beobachtet werden. Die Zugabe von Trichloressigsäure führte dazu, dass die Proben intensiver und orange-rötlich fluoreszierten (Abb. 54).

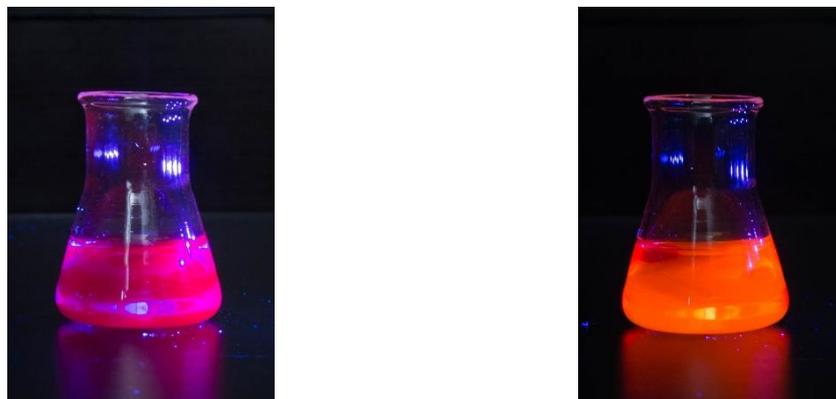


Abb. 54: Links: Fluoreszenzemission einer Merocyanin-Lösung (ME) in THF ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), Rechts: Fluoreszenzemission einer sauren Merocyanin-Lösung (MEH^+) in THF ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)

Zur Untersuchung der Fluoreszenzemission wurden die Spiropyran-Proben unmittelbar vor der Messung 30 s lang mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt. Anschließend wurde das Emissionsverhalten der Proben im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 500 - 700 \text{ nm}$ bestimmt, als Anregungswellenlänge wurde ebenfalls Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ verwendet. Alle aufgenommenen Spektren wurden im Anschluss mithilfe des Kurvenausgleichsalgorithmus des Fluorimeters geglättet.

Die Fluoreszenzmessung der Proben ergab ein Emissionsmaximum zwischen $\lambda = 610 \text{ nm}$ und $\lambda = 640 \text{ nm}$. Die Zugabe von Trichloressigsäure in verschiedenen Konzentrationen führte zu einer deutlichen Verstärkung des Emissionssignals (Diagramm 6).

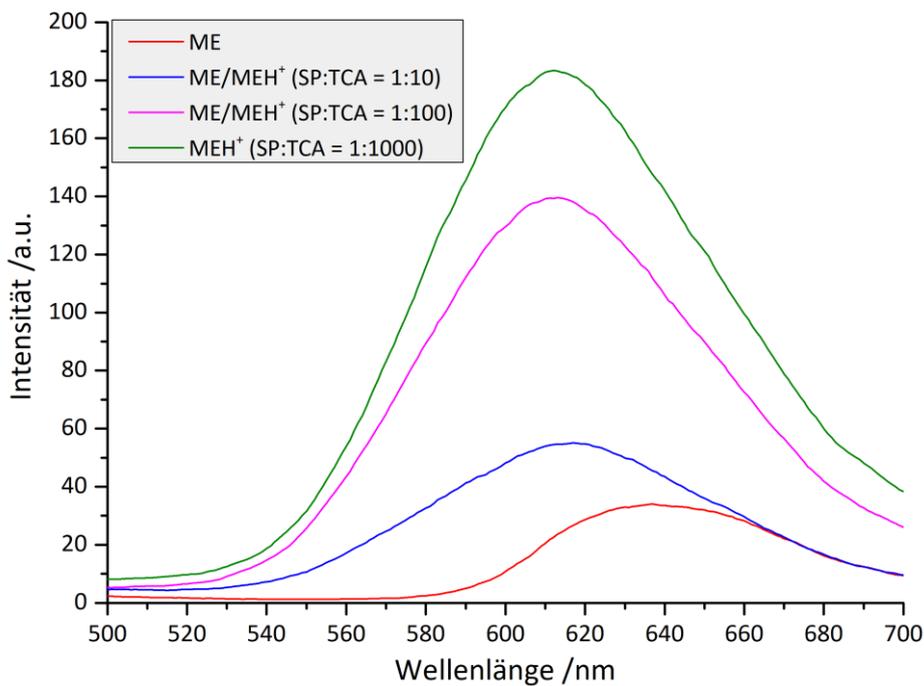


Diagramm 6: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung (ME/MEH⁺) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in THF erhalten durch Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$.

Neben der starken Intensitätszunahme, konnte mit steigender Säurekonzentration auch eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima festgestellt werden. So liegt das Emissionsmaximum der ME-Spezies bei $\lambda = 639 \text{ nm}$, das Emissionsmaximum der MEH⁺-Spezies ist dagegen hypsochrom auf $\lambda = 615 \text{ nm}$ verschoben (Diagramm 7). Während der Messungen wurde festgestellt, dass die Lage des Emissionsmaximums der ME-Spezies in Korrelation mit der Messdauer stark schwankte. Je länger die Messzeit war, desto weiter wurde das Maximum hypsochrom verschoben. Das Maximum schwankte bei den Untersuchungen zwischen $\lambda = 630 \text{ nm} - 640 \text{ nm}$.

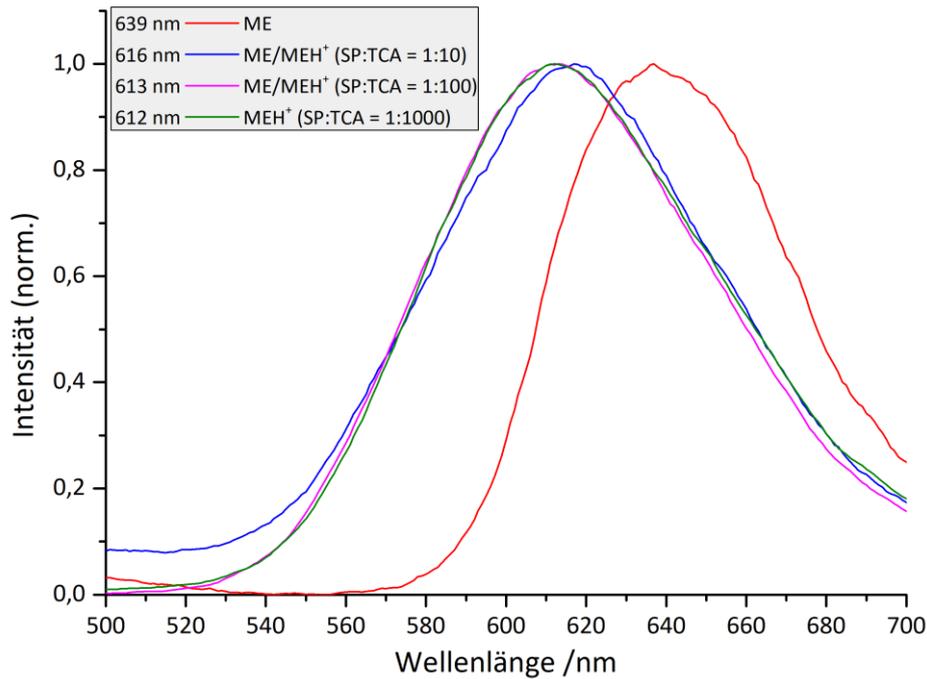


Diagramm 7: Normierte Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in THF nach Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$

Bei Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen der Base (TEA) konnte eine Verringerung der Emissionsintensität beobachtet werden. Die Lage des Emissionsmaximums veränderte sich dabei nur geringfügig, obwohl die Emissionsfarbe zunehmend rötlicher erschien (Diagramm 8).

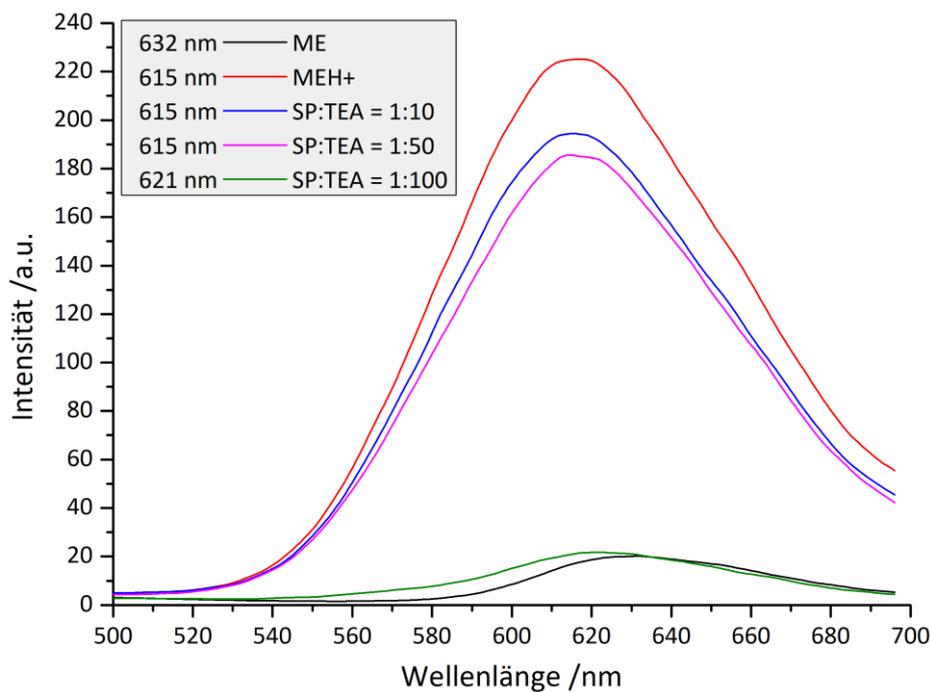


Diagramm 8: Emissionsspektren einer zunehmend neutralisierten sauren Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in THF nach Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$.

3.1.1.3. Bestimmung der Halbwertszeiten der ME- und MEH⁺-Spezies in Tetrahydrofuran

Zu Beginn des Kapitels 3.1. wurden mehrere Bedingungen genannt, die für die didaktisch prägnante und wissenschaftlich konsistente Umsetzung der logischen Verknüpfungen wichtig sind. Dazu zählt u.a. die „zeitliche Stabilität“ der generierten Zustände. Zu diesem Zweck wurden die Halbwertszeiten der Spezies ME und MEH⁺ bei Raumtemperatur (25 °C) in Tetrahydrofuran photometrisch bestimmt. Zur Erzeugung der ME-Spezies wurden die Proben nach dem schon beschriebenen Verfahren (vgl. Abb. 51) 30 s lang mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm bestrahlt und anschließend wurde die Absorption ($\lambda = 584$ nm) über die Zeit t gemessen, bis keine Absorptionsänderung mehr wahrgenommen werden konnte.

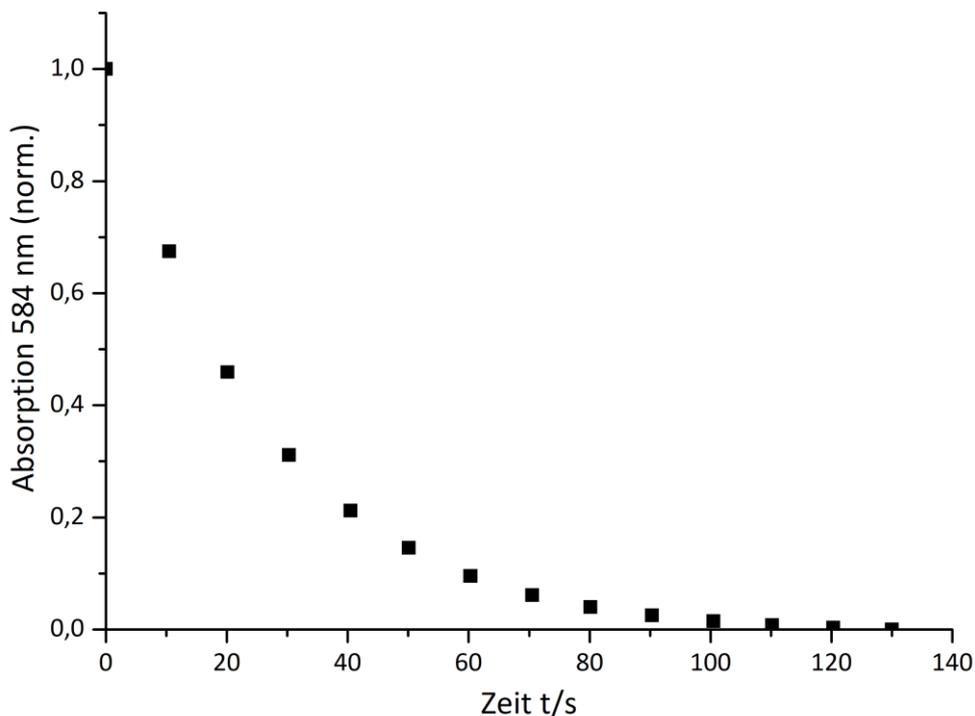


Diagramm 9: Absorptionsabnahme einer Merocyanin-Lösung ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in Tetrahydrofuran bei 584 nm.

Das Ergebnis der Untersuchung war, dass bereits nach $t = 130$ s keine signifikante Absorptionsänderung mehr detektiert werden konnte. Die gemessene Absorption zum Zeitpunkt t ist proportional zu der Konzentration des Merocyanins $[ME]$ zum Zeitpunkt t , wobei davon ausgegangen wird, dass es sich bei der Konzentration zur der Zeit $t = 0$ s um die Merocyanin-Anfangskonzentration $[ME]_0$ handelt. Die erhaltenen Messdaten wurden auf die Absorption zum Zeitpunkt $t = 0$ s normiert. Die Auftragung

der normierten Messwerte gegen die Zeit ist eine exponentielle Abnahme von $[ME]$ im Zeitraum $t = 0 \text{ s}$ bis $t = 130 \text{ s}$ (Diagramm 10). Der Verlauf der Konzentrationsabnahme im untersuchten Zeitraum legt nahe, dass es sich bei der Reiserisierung der ME-Spezies um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten [75,76,82]. Das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion lautet demnach wie folgt:

$$\frac{d[ME]}{dt} = -k[ME] \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Die Integration von Gl.3-1 ergibt den folgenden Ausdruck:

$$\ln\left(\frac{[ME]}{[ME]_0}\right) = -kt \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Durch die graphische Auftragung von $\ln\left(\frac{[ME]}{[ME]_0}\right)$ gegen t erhält man eine Gerade mit der Steigung¹⁸ $-k$ (Diagramm 10).

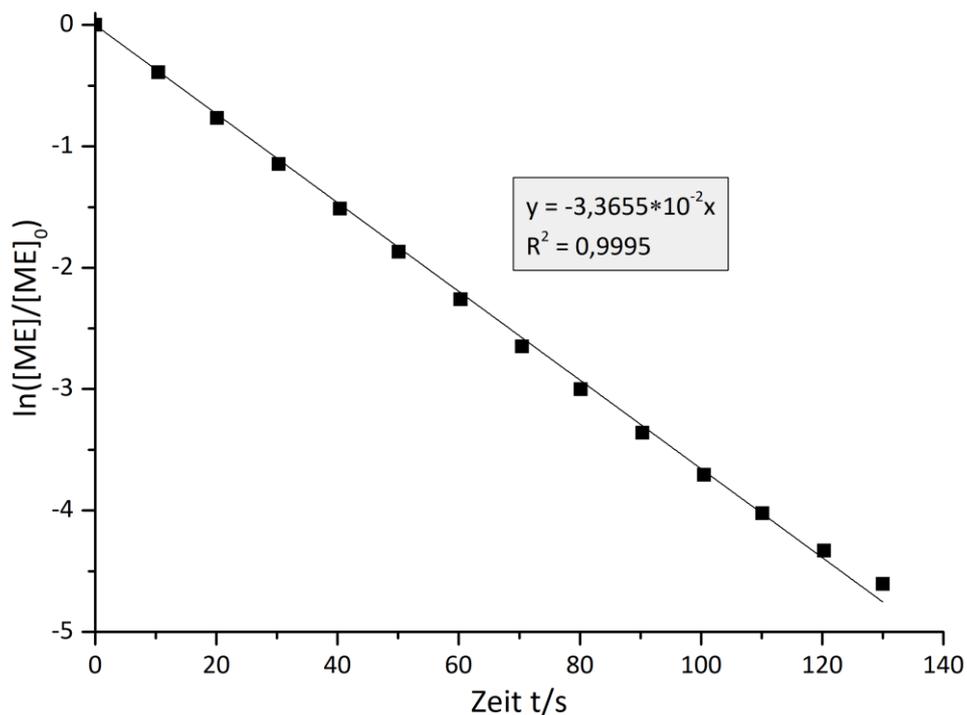


Diagramm 10: Lineare Auftragung von $\ln\left(\frac{[ME]}{[ME]_0}\right)$ gegen die Zeit t mit der Steigung $-k$. Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten beträgt $R^2 = 0,9995$.

¹⁸ Die lineare Auftragung von $\ln\left(\frac{[ME]}{[ME]_0}\right)$ gegen t führt zu einer systematischen Ungenauigkeit. Aus diesem Grund werden alle Ergebnisse auf zwei Stellen nach dem Komma gerundet.

Die Auftragung von $\ln\left(\frac{[ME]}{[ME]_0}\right)$ gegen t ergibt eine Gerade mit der Funktion $y = -3,37 \cdot 10^{-2}x$ (Diagramm 10). Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt demnach $3,65 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Mit Hilfe von k lässt sich die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Merocyanin-Spezies bestimmen. Es gilt:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{Gl.3-3})$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{0,0365 \text{ s}^{-1}} = 19,0 \text{ s} \quad (\text{Gl.3-4})$$

Durch Einsetzen der erhaltenen Geschwindigkeitskonstante k in Gleichung Gl.3-3 ergibt sich ein Wert von $t_{1/2} = 19,0 \text{ s}$ für die Halbwertszeit von Merocyanin in Tetrahydrofuran bei 25 °C (Gl.3-4).

Die Halbwertszeit der MEH⁺-Spezies wurde analog bestimmt, indem die Absorption einer angesäuerten und bestrahlten ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) Spiropyran-Probe ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) bei $\lambda = 434 \text{ nm}$ über die Zeit t beobachtet wurde. Da bereits bei der Bestimmung der Absorptionskurven festgestellt wurde, dass die protonierte Mero-Form in Tetrahydrofuran thermisch deutlich beständiger zu sein scheint als die unprotonierte Mero-Form, wurden die Proben jeweils über einen Zeitraum von mehreren Stunden gemessen.

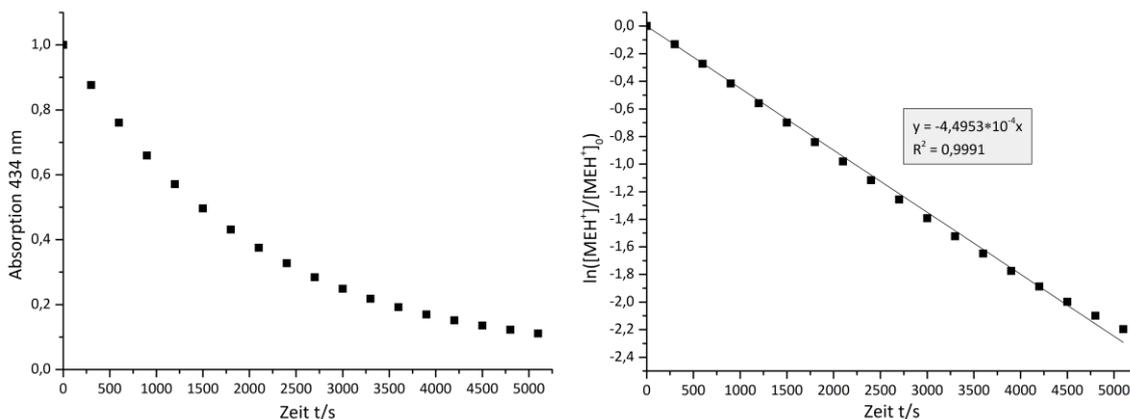


Diagramm 11: Links: Absorptionsabnahme einer angesäuerten Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in THF bei 434 nm, Rechts: Lineare Auftragung von $\ln\left(\frac{[MEH^+]}{[MEH^+]_0}\right)$ gegen die Zeit t mit der Steigung $-k$. Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten beträgt $R^2 = 0,9991$.

Aus der Auftragung der Messwerte gegen die Zeit t ergab sich eine exponentielle Abnahme der Absorption bei $\lambda = 434 \text{ nm}$, bzw. eine exponentielle Abnahme von $[MEH^+]$ (Diagramm 11 links). Die Integration der Messwerte nach Gl.3-2 führt zu einer

linearen Funktion der Form $y = -4,50 \cdot 10^{-4}x$ (Diagramm 11 rechts). Aus der Geschwindigkeitskonstante $k = 4,50 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich mit Gleichung Gl.3-3 eine Halbwertszeit von $t_{\frac{1}{2}} = 1542 \text{ s}$ bzw. ca. $t_{\frac{1}{2}} = 25,5 \text{ min}$.

Die Untersuchung der Halbwertszeiten zeigt, dass die protonierte Merocyanin-Form MEH⁺ unter gleichen äußeren Bedingungen fast 100-mal langlebiger ist als die unprotonierte Merocyanin-Spezies. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von Protonen zu einer Steigerung der Halbwertszeit führt, sowohl bei unprotoniertem Merocyanin (ME), wie bei der protoniertem Merocyanin-Form MEH⁺ zunehmen. (Diagramm 12).

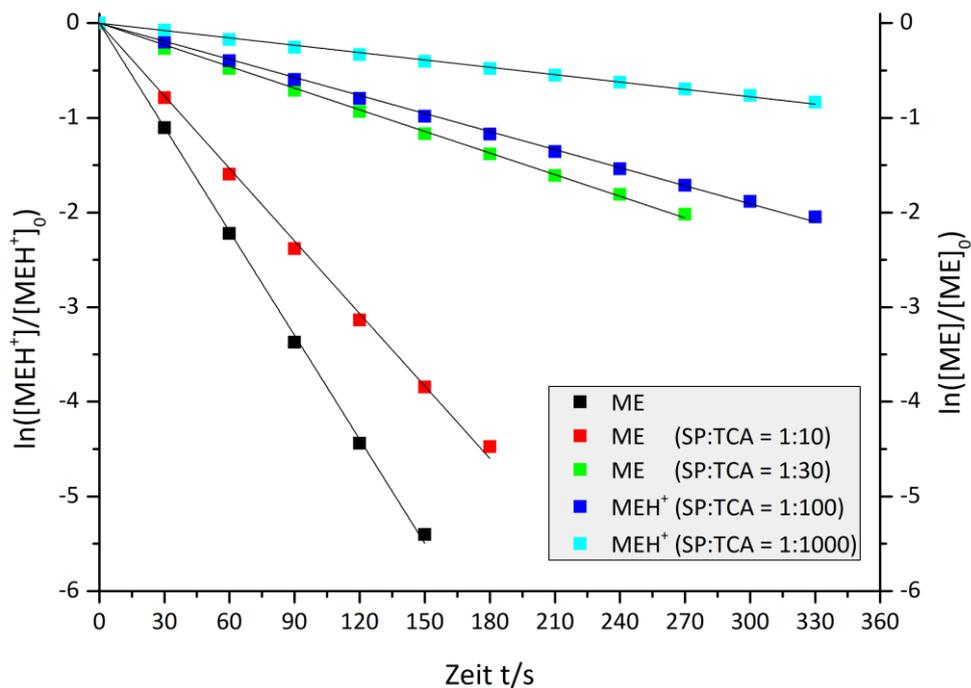


Diagramm 12: Lineare Auftragung von $\ln\left(\frac{[ME]}{[ME]_0}\right)$ und $\ln\left(\frac{[MEH^+]}{[MEH^+]_0}\right)$ gegen die Zeit t mit der Steigung $-k$.

3.1.2. Untersuchung von Spiropyran u.a. in den Lösemitteln Chloroform, Aceton und Ethanol

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen in Tetrahydrofuran wurden bei den weiteren Untersuchungen von Spiropyran in den Lösemitteln Chloroform, Aceton, Dimethylsulfoxid (DMSO), Acetonitril, Ethanol und Methanol berücksichtigt. Zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens wurden reine Spiropyran-Proben und Proben mit unterschiedlichen Verhältnissen von Spiropyran und Trichloressigsäure (SP:TCA \equiv 1:10, 1:100, 1:200, 1:500 und 1:1000) hergestellt und gemessen.

3.1.2.1. UV/VIS-Messungen in Chloroform

Die Untersuchungen in Chloroform (Tetrachlormethan TCM) ergaben ähnliche Ergebnisse wie die Messungen in Tetrahydrofuran. Bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s) verfärbte sich die farblose Spiropyran-Lösung bläulich (Abb. 55 Mitte). Die Zugabe von Trichloressigsäure (TCA) und anschließende Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s) führt zu einer Gelbfärbung der Lösung (Abb. 55 rechts).



Abb. 55: Links: farblose unbestrahlte Spiropyran-Lösung (SP) in TCM ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L); Mitte: Merocyanin-Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in TCM nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s); Rechts: angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH⁺-Spezies) in TCM erhalten nach Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s)

Das Absorptionsmaximum von Spiropyran lag bei $\lambda = 345$ nm und das von Merocyanin bei $\lambda = 579$ nm (Diagramm 13 rechts). Die Zugabe von Trichloressigsäure führte, unter Ausbildung eines Absorptionsmaximums bei $\lambda = 442$ nm, zu einem Rückgang des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 579$ nm (Diagramm 13). Dabei wurde u.a. festgestellt, dass sich die Zugabe von Trichloressigsäure in großem Überschuss (SP:TCA $>$ 1:200) negativ auf die Absorption der MEH⁺-Spezies auszuwirken scheint (Diagramm 13, gestrichelte Linie). Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Spezies

ME und MEH^+ ist im Vergleich zu Proben in Tetrahydrofuran ($\approx 150 \text{ nm}$) etwas geringer ($\approx 137 \text{ nm}$) (Diagramm 14).

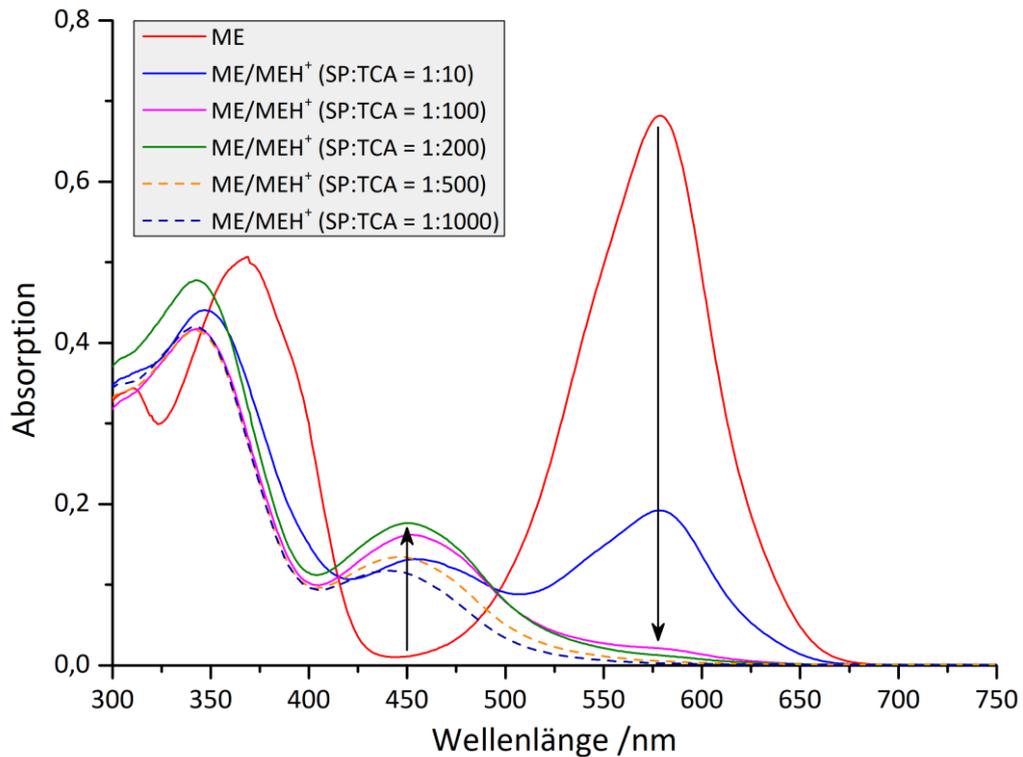


Diagramm 13: Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in TCM, die Spezies ME bzw. MEH^+ wurden erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bzw. einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) in TCM

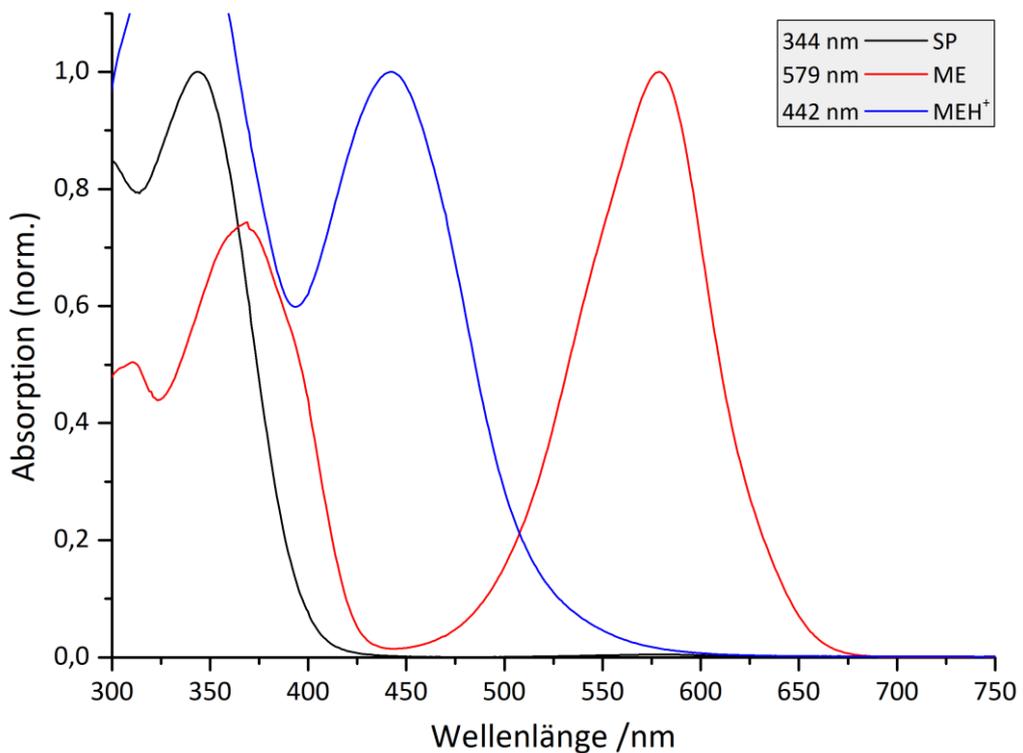


Diagramm 14: Normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in TCM, die Spezies ME bzw. MEH^+ wurden erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bzw. einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) in TCM

3.1.2.2. Emissions-Messungen in Chloroform

Während der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) konnte in neutraler Merocyanin-Lösung eine rote Fluoreszenz beobachtet werden (Abb. 56 links), in angesäuerter Merocyanin-Lösung war das emittierte Licht orangefarben (Abb. 56 rechts). Die Zugabe von Trichloressigsäure führte außerdem zu einer sichtbaren Intensitätszunahme.



Abb. 56: Links: Fluoreszenzemission einer Merocyanin-Lösung (ME) in TCM ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), Rechts: Fluoreszenzemission einer sauren Merocyanin-Lösung (MEH^+) in TCM ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)

Die beobachtete Intensitätszunahme konnte durch die Emissions-Messungen bestätigt werden. Wie bereits bei der Absorptionsmessung festgestellt (Diagramm 13), führte die Zugabe sehr vieler Äquivalente Trichloressigsäure ($\text{SP:TCA} > 1:200$) zu schlechteren Messergebnissen, als die Zugabe weniger Äquivalente ($\text{SP:TCA} \leq 1:200$) (Diagramm 15, gestrichelte Linie).

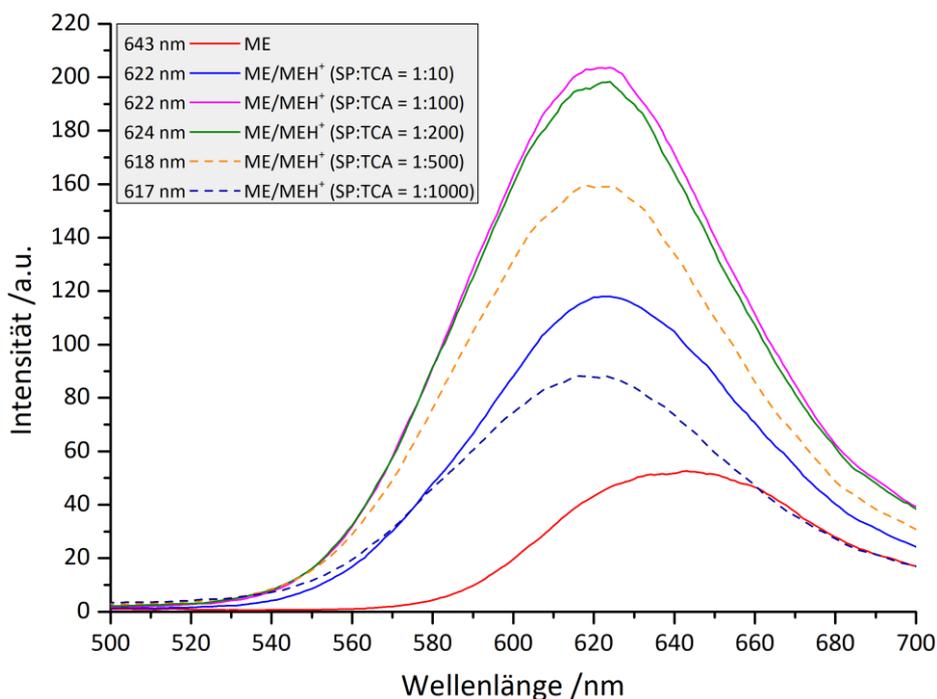


Diagramm 15: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung (ME/MEH^+) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in TCM, erhalten durch Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$.

3.1.2.3. UV/VIS-Messungen in Aceton und Ethanol

Das erste Ergebnis der Untersuchungen in Aceton, Dimethylsulfoxid (DMSO), Acetonitril, Ethanol und Methanol war, dass die Bestrahlung einer ungefärbten angesäuerten Spiropyran-Probe mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) zu keiner oder kaum einer nennenswerten Färbung führte (Abb. 57 am Beispiel von Proben in Aceton). Die Auswertung der Absorptionsspektren zeigte, dass anders als in Tetrahydrofuran bereits die Zugabe von Trichloressigsäure (TCA) im 10- bis 100-fachen Überschuss zu einem vollständigen Verschwinden der Merocyanin-Absorptionsmaxima führte. Gleichzeitig konnte bei keinem der untersuchten Spiropyran-Trichloressigsäure-Verhältnisse ein eindeutiger Absorptionspeak für die protonierte Merocyanin-Form (MEH^+) bestimmt werden (Diagramm 16 linke Spalte am Beispiel von Aceton, Diagramm 17 linke Spalte am Beispiel von Ethanol).



Abb. 57: **Aceton**, Links: farblose unbestrahlte Spiropyran-Lösung (SP) ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$); Mitte: Merocyanin-Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s); Rechts: angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH^+ -Spezies) nach Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s)

Da die Ergebnisse in den Lösemitteln Aceton und Ethanol den Ergebnissen in Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Methanol sehr ähnlich sind, werden im weiteren Verlauf nur die Resultate in den erstgenannten Lösemitteln näher betrachtet (vgl. Anhang). Die Messungen in Aceton zeigten, dass die Zugabe von Trichloressigsäure ($\text{SP:TCA} > 1:10$) und anschließender UV-Bestrahlung zu einer sehr geringen Absorptionsänderung im Wellenlängenbereich $\lambda = 400 - 450 \text{ nm}$ führte (Diagramm 16 und Diagramm 17 linke Spalte). Die Absorption der MEH^+ -Spezies änderte sich auch bei Zugabe von Trichloressigsäure im großen Überschuss ($\text{SP:TCA} > 1:100$) nicht.

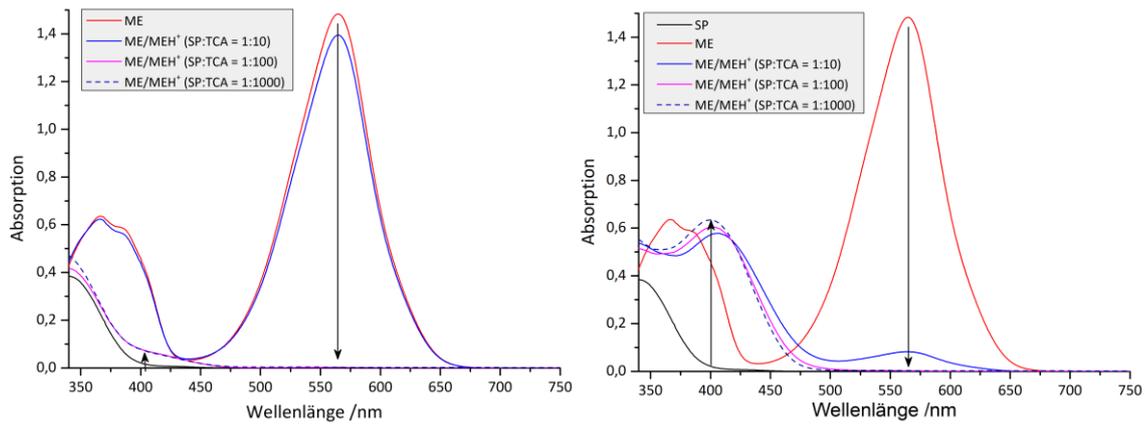


Diagramm 16: In **Aceton**, Links: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure nach Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s); Rechts: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure; die Spezies ME wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), die MEH^+ -Spezies wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und anschließender Zugabe von Trichloressigsäure

In Ethanol führte bereits die Zugabe von Trichloressigsäure im Verhältnis SP:TCA = 1:10 bei anschließender UV-Bestrahlung zu einem völligen Verschwinden des Absorptionsmaximums von Merocyanin. Mit zunehmendem Spiropyran-Trichloressigsäure-Verhältnis in der Probe konnte die Bildung einer Schulter im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 400 \text{ nm}$ und $\lambda = 450 \text{ nm}$ beobachtet werden (Diagramm 17 links). Dies reichte jedoch nicht aus, um ein Absorptionsmaximum zu bestimmen.

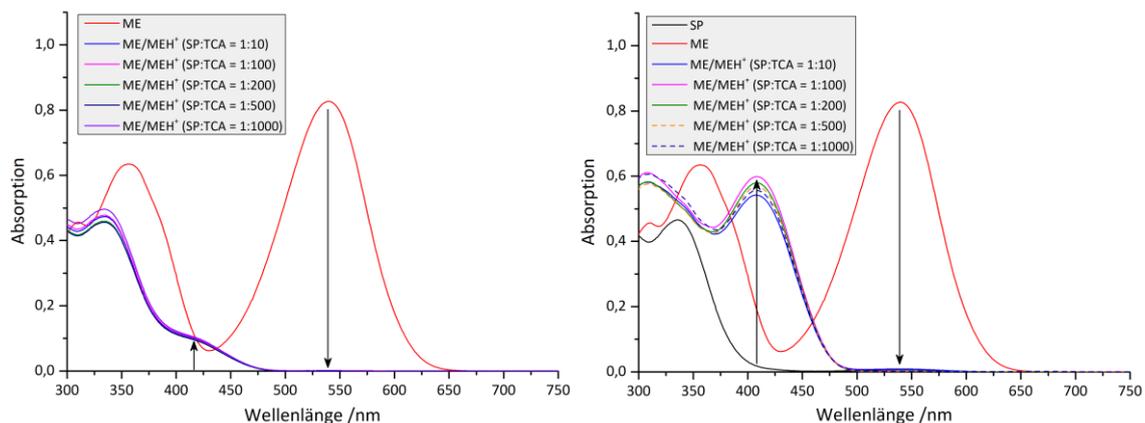


Diagramm 17: In **Ethanol**, Links: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure nach Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s); Rechts: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure; die Spezies ME wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), die MEH^+ -Spezies wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und anschließender Zugabe von Trichloressigsäure

Zur Bestimmung des Absorptionsmaximums der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) in den unterschiedlichen Lösemitteln wurde daraufhin so vorgegangen, dass die jeweiligen neutralen Spiropyran-Proben mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 30 s lang

bestrahlt und erst im Anschluss angesäuert wurden. Auf diese Weise zeigten alle angesäuerten Proben eine gelbe Färbung und es ließen sich sehr hohe Absorptionen für die MEH^+ -Form messen (Diagramm 16 und Diagramm 17 rechte Spalte). Dabei konnte die Beobachtung, dass eine hohe Trichloressigsäure-Konzentration ($c(\text{TCA}) > 0,01 \text{ mol/L}$) stellenweise zu deutlich geringeren Absorptionswerten führte, als eine niedrige Konzentration ($c(\text{TCA}) \leq 0,01 \text{ mol/L}$), bestätigt werden (Diagramm 16, 17, 19 und 20 jeweils die gestrichelten Linien).



Abb. 58: In **Aceton**, Links: angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH^+ -Spezies), erhalten nach Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s); Rechts: angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH^+ -Spezies), erhalten nach Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und anschließendem Ansäuern mit TCA ($c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)

Die Absorptionsmaxima der MEH^+ -Spezies wurden jeweils aus dem Spektrum mit der größten Absorptionsänderung im Bereich des Maximums bestimmt und normiert (Diagramm 18).

In Aceton liegt das Absorptionsmaximum von Merocyanin (ME) bei $\lambda = 565 \text{ nm}$, die Lösung erscheint violett (vgl. Abb. 57). Die Zugabe von Trichloressigsäure führt zu einer schwach gelben Lösung, das Absorptionsmaximum der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) liegt bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ (Abb. 58 rechtes Bild, Diagramm 18 links).

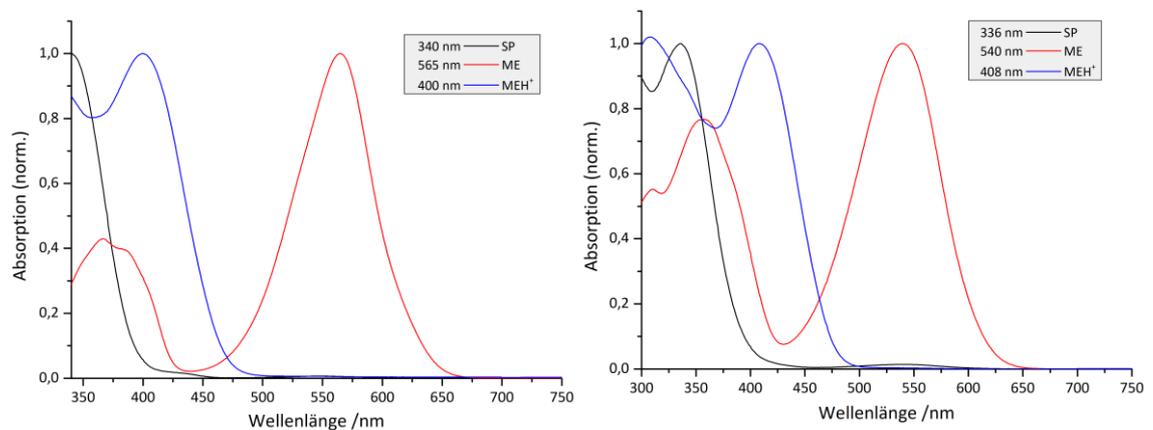


Diagramm 18: Normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ , Links: in **Aceton**, Rechts: in **Ethanol**, die Spezies ME wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), die MEH^+ -Spezies wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und anschließender Zugabe von Trichloressigsäure

Das Absorptionsmaximum in Ethanol liegt trotz des größeren $E_T(30)$ -Wertes von Ethanol (vgl. Kap. 2.1.3.1) mit $\lambda(\text{EtOH}) = 408 \text{ nm}$ im Bereich des Absorptionsmaximums in Aceton ($\lambda = 400 \text{ nm}$). Auch die anderen gemessenen Absorptionsmaxima (DMSO, Acetonitril und Methanol) liegen im Bereich $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ (vgl. Anhang).

Aufgrund der Erkenntnisse aus den Untersuchungen in Aceton, DMSO, Acetonitril, Ethanol und Methanol wurden die Proben in Tetrahydrofuran und Chloroform auf dieselbe Art und Weise noch einmal untersucht.

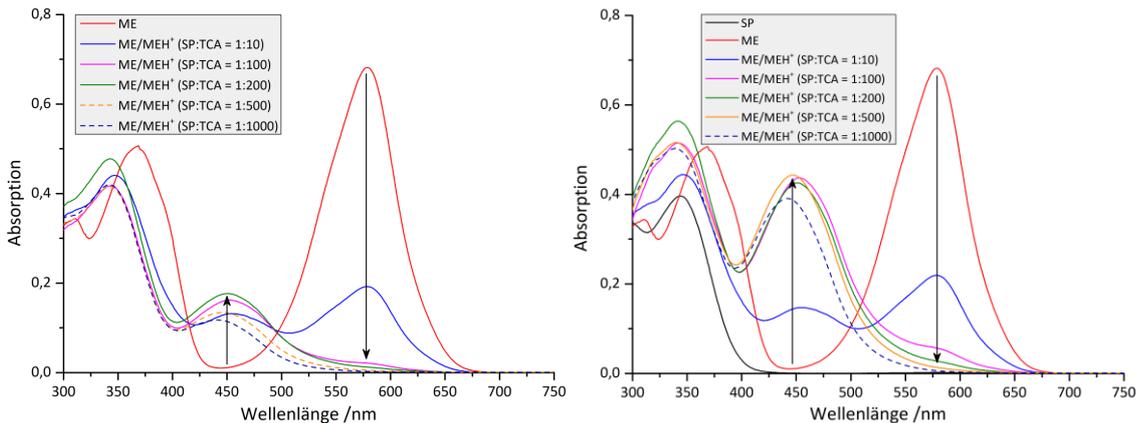


Diagramm 19: In **Chloroform**: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen Trichloressigsäure, Links: die Spezies MEH^+ wurde erhalten durch Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), Rechts: die MEH^+ -Spezies wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und anschließender Zugabe von Trichloressigsäure

Das Ergebnis war, dass sich im Vergleich zur vorherigen Messung, bei gleichen Konzentrationen und gleichen äußeren Bedingungen, nahezu doppelt so hohe Absorptionswerte (MEH^+ -Form) in Chloroform messen ließen (Diagramm 19). In Tetrahydrofuran änderte sich das Absorptionsverhalten der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) dagegen nur wenig (Diagramm 20).

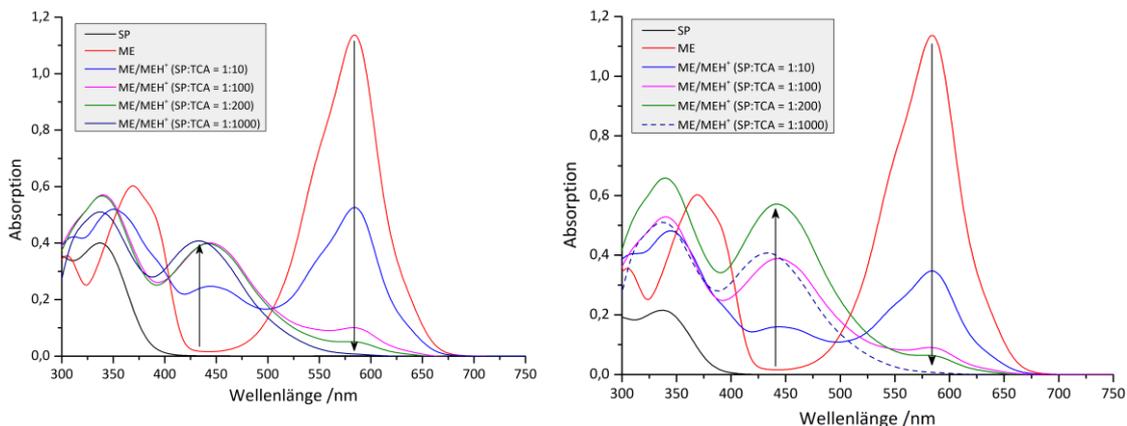


Diagramm 20: In **Tetrahydrofuran**: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen Trichloressigsäure, Links: die Spezies MEH^+ wurde erhalten durch Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), Rechts: die MEH^+ -Spezies wurde erhalten durch Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und anschließender Zugabe von Trichloressigsäure

3.1.2.4. Emissions-Messungen in Aceton und Ethanol

Im Zuge der Untersuchungen konnte in allen Merocyanin-Proben (ME) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) eine rötliche Fluoreszenz beobachtet werden (Diagramm 21). Nach Zugabe von Säure war jeweils nur noch eine sehr schwache bzw. keine Fluoreszenz mehr zu beobachten (Abb. 59 am Beispiel von Aceton).

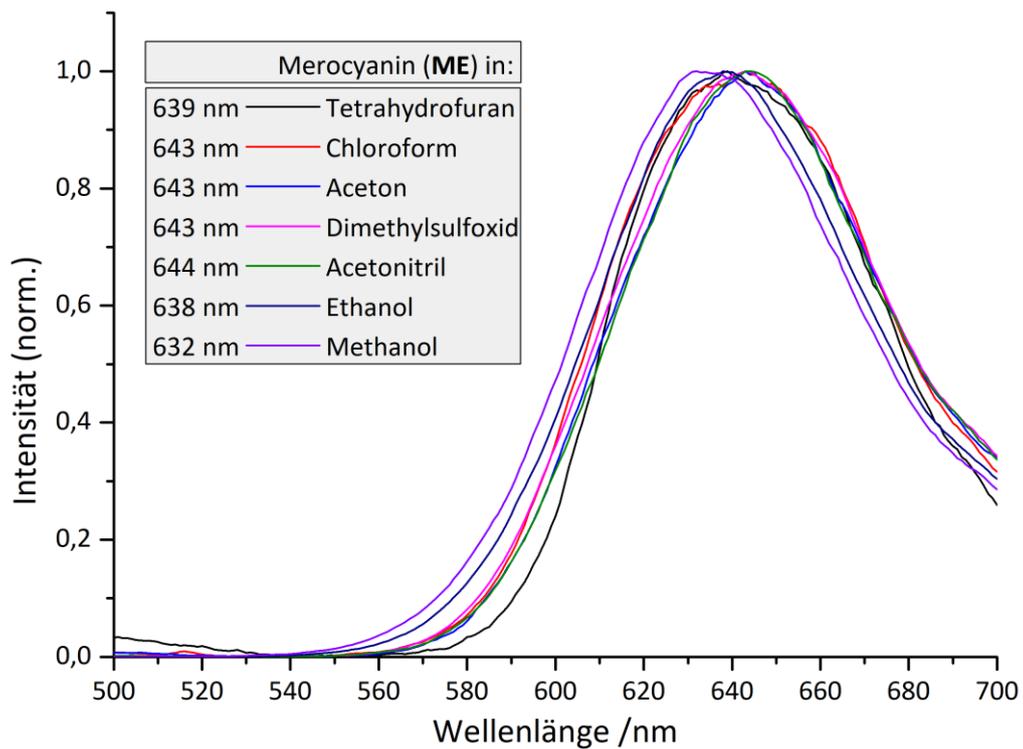


Diagramm 21: Normierte Emissionsspektren der Spezies ME in verschiedenen Lösemitteln, die Spezies ME wurde erhalten durch Bestrahlung der jeweiligen Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Zur Bestimmung eines möglichen Emissionsverhaltens der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) in den unterschiedlichen Lösemitteln wurden jeweils zuvor bestrahlte Merocyanin-Proben ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) mit Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration versetzt. Anschließend wurde die Emission im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 \text{ nm}$ und $\lambda = 700 \text{ nm}$ gemessen¹⁹. In einer weiteren Messung wurden die angesäuerten Merocyanin-Proben jeweils 30 s lang mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt und die Emission wurde erneut gemessen (gestrichelte Linien).

¹⁹ In DMSO wurden aufgrund der im Zuge der Untersuchungen beobachteten säurekatalysierten Zersetzung des Lösemittels [97] keine weiteren angesäuerten Proben mehr untersucht.



Abb. 59: In **Aceton**, links: Fluoreszenzemission einer Merocyanin-Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), rechts: Fluoreszenzemission einer sauren Merocyanin-Lösung (MEH^+) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)

Dabei konnte lösemittelunabhängig festgestellt werden, dass die Bestrahlung einer angesäuerten Merocyanin-Lösung (MEH^+) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) vor der Messung zu einem fast vollständigen Rückgang der Fluoreszenz führte (Diagramm 24, gestrichelte Linie). Alle Proben, in denen protoniertes Merocyanin (MEH^+) durch Zugabe von Säure zu einer neutralen ME-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) erhalten wurde, zeigten dagegen ein messbares Emissionsverhalten, dass sich teilweise deutlich von dem des Merocyanins (ME) unterscheidet (Diagramm 22 am Beispiel von Aceton (links) und Ethanol (rechts)).

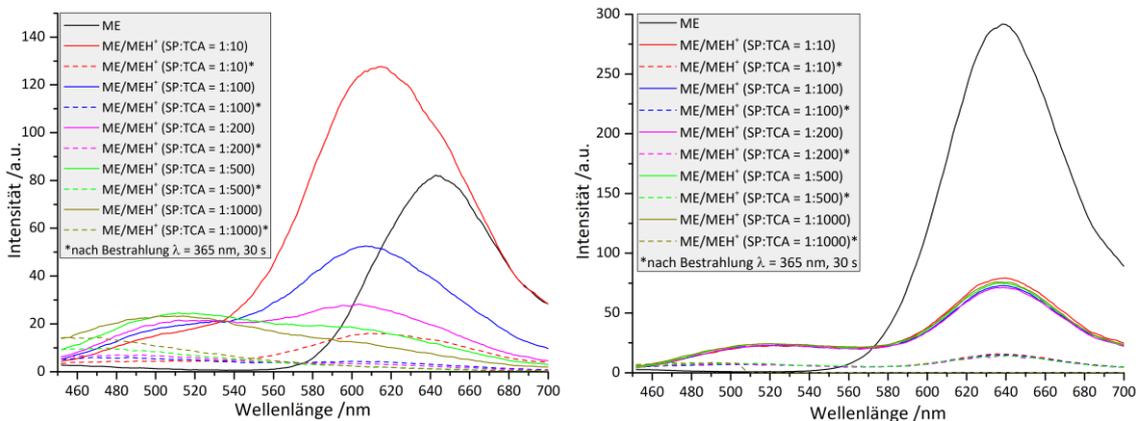


Diagramm 22: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung (ME/MEH^+) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) Links: in **Aceton**, Rechts: in **Ethanol**, erhalten durch Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s) und anschließender Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration

Unter anderem konnte nach Zugabe von Trichloressigsäure eine starke hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums (in Aceton) bzw. die Bildung einer Schulter (in Ethanol) bei $\lambda \approx 510 \text{ nm}$ beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungsergebnissen in Tetrahydrofuran und Chloroform ist die gemessene Emissionsintensität der protonierten MEH^+ -Form in (fast) allen Fällen deutlich geringer als die Emissionsintensität der entsprechenden unprotonierten ME-Form.

3.1.3. Untersuchung von Spiropyran in Ethylenglykol und Toluol

Zur weiteren Untersuchung wurden die beiden Lösemittel Ethylenglykol und Toluol herangezogen. Toluol findet bereits Anwendung als Lösemittel in schulrelevanten Experimenten mit Spiropyran [83-91] und kann von Schulen käuflich erworben werden [98]. Das Lösemittel Ethylenglykol ist aufgrund seiner gesundheitlich besseren Eignung im Vergleich zu anderen Lösemitteln ähnlicher Polarität (z.B. Methanol), sowie der hohen thermischen Stabilität und dem Emissionsvermögen von Merocyanin, sehr gut für die Entwicklung von Experimenten für den Schulunterricht und die universitäre Lehre geeignet [15,16,84,91].

3.1.3.1. UV/VIS-Messungen in Toluol

In Toluol gelöst ergibt Spiropyran eine farblose Lösung (Abb. 60 links), durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) färbt sich die Lösung blau (Abb. 60 Mitte), bei Zugabe von Trichloressigsäure ändert die Lösung ihre Farbe von blau zu gelb (Abb. 60 rechts). Die farbige Merocyanin-Spezies ist in ihrer unprotonierten Form thermisch instabil und die gefärbte Lösung verliert mit der Zeit ihre Farbe.



Abb. 60: In **Toluol**, Links: farblose unbestrahlte Spiropyran-Lösung (SP) ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$); Mitte: Merocyanin-Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s); Rechts: angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH^+ -Spezies) nach Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und Zugabe von Trichloressigsäure ($c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)

Die photometrischen Untersuchungen von Spiropyran/Merocyanin in Toluol zeigten ähnliche Resultate, wie die Untersuchungen in Tetrahydrofuran und Chloroform. Auch in Toluol sind beide Merocyanin-Formen (ME/MEH^+) durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und Protonierung bzw. Deprotonierung zugänglich. Die Reihenfolge der Bestrahlung und Säurezugabe spielt eine untergeordnete Rolle, beide Vorgehensweisen führten zu einer ausreichend gut sichtbaren Gelbfärbung. Die Bestrahlung der

Merocyanin-Lösung vor Zugabe von Trichloressigsäure ergab jedoch die besseren Messergebnisse (Diagramm 23 links).

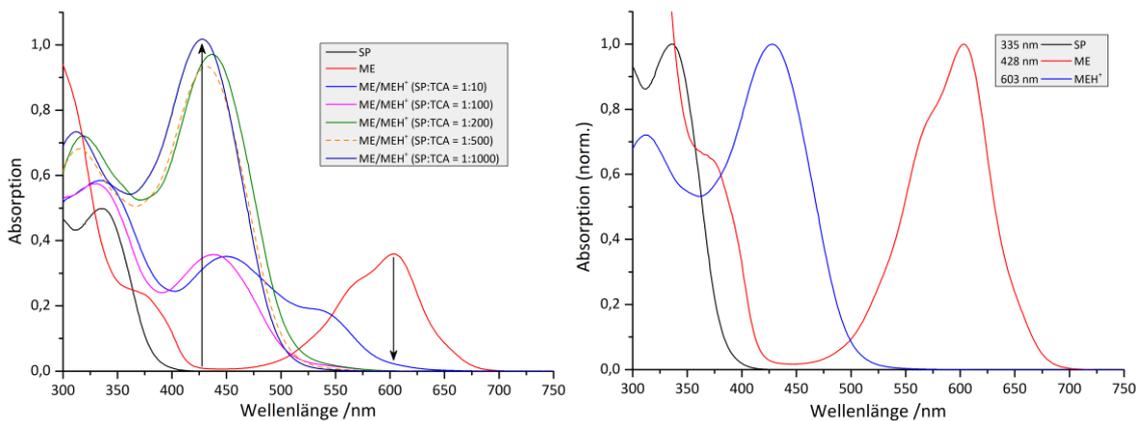


Diagramm 23: Links: Absorptionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung (ME/MEH⁺) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Toluol, erhalten durch Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration nach Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$, 30s; Rechts: normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH⁺ in Toluol, die Spezies ME wurde erhalten durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), die Spezies MEH⁺ wurde erhalten durch Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s)

Die normierten Absorptionsspektren der drei Spezies SP, ME und MEH⁺ sind in Diagramm 23 rechts dargestellt. Demnach liegt das Absorptionsmaximum der protonierten Merocyanin-Form (MEH⁺) bei $\lambda = 428 \text{ nm}$ (blaue Linie), das Absorptionsmaximum von Spiropyran (SP) liegt bei $\lambda = 335 \text{ nm}$ (schwarze Linie) und das Absorptionsmaximum von Merocyanin (ME) liegt bei $\lambda = 603 \text{ nm}$ (rote Linie).

3.1.3.2. Emissions-Messungen in Toluol

Obwohl das Merocyanin (ME) in Toluol keine signifikant mess- und sichtbare Fluoreszenz zeigt (Diagramm 24), konnte nach Zugabe von Säure eine relativ starke orangefarbene Fluoreszenz beobachtet werden (Abb. 61). Bei der Zugabe von Trichloressigsäure in einem großen Überschuss war ein Rückgang der Fluoreszenzintensität zu beobachten.



Abb. 61: Toluol, links: Merocyanin- Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), rechts: Fluoreszenzemission einer sauren Merocyanin-Lösung (MEH⁺) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$)

Die Messungen zeigten, dass die Zugabe von Trichloressigsäure in einem Verhältnis von SP:TCA = 1:10 – 1:100 zu einem starken Anstieg der Fluoreszenzintensität ($\lambda = 610 \text{ nm}$) führt. Bei einem höheren Anteil an Trichloressigsäure in der Probe war, übereinstimmend mit den Beobachtungen, die gemessene Fluoreszenzintensität dagegen deutlich niedriger (Diagramm 24).

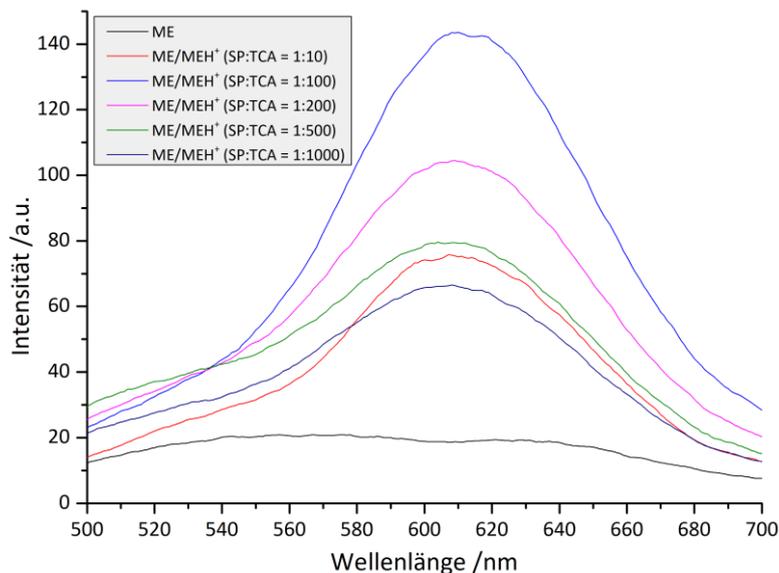


Diagramm 24: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung (ME/MEH⁺) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Toluol

3.1.3.3. UV/VIS-Messungen in Ethylenglykol

Zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens von Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol wurde eine 10mal höhere Konzentration ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) als in den vorangegangenen Untersuchungen gewählt. Grund dafür waren die verhältnismäßig geringen Absorptionswerte der Merocyanin-Form (ME) im sichtbaren Spektralbereich zwischen $\lambda = 500 - 600 \text{ nm}$ bei Verwendung der Konzentration $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Die Verwendung einer höheren Konzentration als $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ kam aufgrund der hohen UV-Absorption der Proben nicht in Frage.

Eine frisch hergestellte Spiropyran/Merocyanin-Lösung färbt sich bereits bei Raumtemperatur und bei Dunkelheit rötlich (Abb. 62 links). Durch Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$) entfärbt sich die Lösung vollständig (Abb. 62 Mitte). Die Zugabe von Trichloressigsäure zu einer gefärbten Merocyanin-Lösung führt zu einem spontanen Farbwechsel der Probe von rot nach gelb (Abb. 62 rechts).



Abb. 62: In **Ethylenglykol**, Links: unbestrahlte Merocyanin-Lösung (ME) ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L); Mitte: Spiropyran-Lösung (SP) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) nach Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 530$ nm, 30 s); Rechts: angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH^+) nach Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s)

Das offenkundigste Ergebnis der photometrischen Untersuchung von Spiropyran in Ethylenglykol war, dass die Isomerisierung von Spiropyran (SP) zu Merocyanin (ME) in erster Linie thermisch verläuft und auf photochemischen Weg mittels UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) kaum bzw. gar nicht stattzufinden scheint. So ergab die Bestrahlung der farblosen Spiropyran-Lösung mit Photonen der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm nicht die erwartete gefärbte Merocyanin-Lösung. Es konnte im Gegenteil sogar festgestellt werden, dass sich eine Merocyanin-Lösung in Anwesenheit von UV-Strahlung fast vollständig entfärbt. Allerdings ließ sich durch Zugabe geringer Mengen Säuren eine photochemische „Schaltbarkeit“ zwischen einem farbigen (MEH^+) und einem farblosen Zustand (SP) erzeugen.

Die photometrischen Untersuchungen der unprotonierten und protonierten Merocyanin-Form bestätigten diese Beobachtung. Schon die Zugabe von Trichloressigsäure in einem äquimolaren Verhältnis führte zum vollständigen Verschwinden des ME-Absorptionspeaks bei $\lambda > 500$ nm (Diagramm 25 links, absteigender Pfeil). Mit steigendem Spiropyran-Trichloressigsäure-Verhältnis konnte die Bildung einer Schulter bei $\lambda = 400$ nm, unter gleichzeitiger kontinuierlicher Zunahme der Absorption im UV-Bereich, beobachtet werden. Aus diesem Grund konnte selbst bei einem Überschuss an Trichloressigsäure (SP:TCA = 1:150) kein Absorptionsmaximum der protonierten Merocyanin-Form MEH^+ bei $\lambda = 400$ nm bestimmt werden (Diagramm 25 links, aufsteigender Pfeil). Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Lösemitteln führte die Bestrahlung der angesäuerten Proben in Ethylenglykol zu einem Absorptionsszuwachs im Bereich $\lambda = 400$ nm.

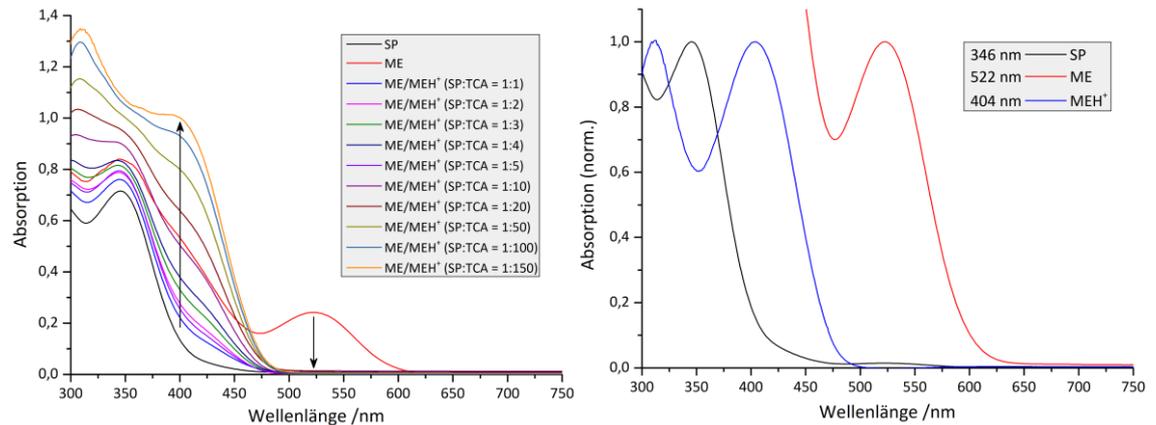


Diagramm 25: Links: Absorptionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung (ME/MEH⁺) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol, erhalten durch Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$, 30s; Rechts: normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH⁺ in Ethylenglykol, die Spezies SP wurde erhalten durch Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), die Spezies MEH⁺ wurde erhalten durch Bestrahlung einer sauren Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s)

Das MEH⁺-Absorptionsmaximum wurde bestimmt, indem eine stark angesäuerte Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) gegen eine Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) als Referenz gemessen wurde. Die normierten Absorptionsspektren der drei Spezies SP, ME und MEH⁺ sind in Diagramm 25 rechts dargestellt. Demnach liegt das Absorptionsmaximum der protonierten Merocyanin-Form (MEH⁺) bei $\lambda = 404 \text{ nm}$ (blaue Linie), das Absorptionsmaximum von Spiropyran (SP) liegt bei $\lambda = 346 \text{ nm}$ (schwarze Linie) und das Absorptionsmaximum von Merocyanin (ME) liegt bei $\lambda = 522 \text{ nm}$ (rote Linie).

Zur Untersuchung der reversiblen Protonierbarkeit wurde anschließend eine angesäuerte Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) mit Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration versetzt und 30 s lang mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt. Die Untersuchung zeigte, dass die Protonierung vollständig reversibel ist (Diagramm 26 links). Darüber hinaus wurde festgestellt, dass ein Überschuss an Triethanolamin zu einer starken Absorptionzunahme bei $\lambda = 522 \text{ nm}$ und einer Farbänderung der Probe von rot zu lila führte (Abb. 63 rechts). In einer basischen Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TEA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) war die gemessene Absorption von Merocyanin (ME) bei $\lambda = 522 \text{ nm}$ fast viermal so hoch wie in einer neutralen Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) (Diagramm 26 rechts gestrichelter Pfeil).

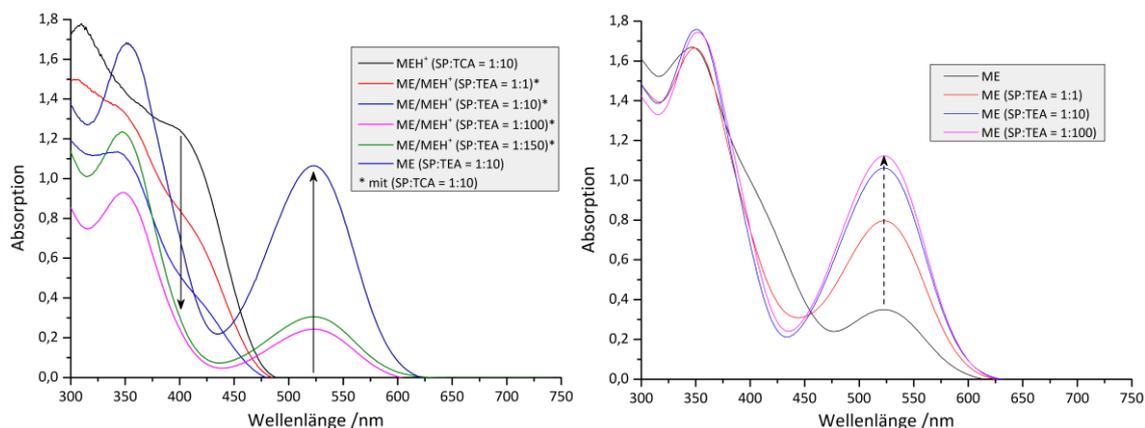


Diagramm 26: Links: Absorptionsspektren einer zunehmend neutralisierten sauren Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) nach Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s) in Ethylenglykol; Rechts: Absorptionsspektren einer zunehmend basischen Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) nach Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s) in Ethylenglykol



Abb. 63: Links: neutrale Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$), Rechts: basische Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TEA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s)

So wie die Zugabe von Säure dazu führte, dass Proben in Ethylenglykol mithilfe von blauem ($\lambda = 400 \text{ nm}$) und ultraviolettem Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) entfärbt bzw. gefärbt werden konnten, ermöglichte die Zugabe geringer Mengen Base die photochemische Isomerisierung zwischen Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME) mithilfe von ultraviolettem ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bzw. grünem Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$).

3.1.3.4. Emissions-Messungen in Ethylenglykol

Die Fähigkeit von Merocyanin in Ethylenglykol zu fluoreszieren, wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht [84]. Dabei wurde u.a. festgestellt, dass die Fluoreszenzintensität im Vergleich zu anderen Lösemitteln sehr hoch ist und auch mithilfe von UV-Lichtquellen geringer Leistung (z.B. UV-LED-Taschenlampen) beobachtet werden kann [14-16,84]. Das bei Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ emittierte Licht ist rötlich (Abb. 64 links).



Abb. 64: In **Ethylenglykol**, Links: Fluoreszenzemission einer Merocyanin-Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm), Mitte: Fluoreszenzemission einer sauren Merocyanin-Lösung (MEH^+) ($c(\text{SP}) = 3,33 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L), Rechts: Fluoreszenzemission einer basischen Merocyanin-Lösung (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $c(\text{TEA}) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L)

Die Versetzung der Merocyanin-Proben mit Trichloressigsäure führte zu einer Änderung der Fluoreszenzfarbe von Rot nach Orange (Abb. 64 Mitte). Durch Zugabe von Base, konnte die rötliche Fluoreszenzfarbe der reinen Merocyanin-Probe wiederhergestellt werden (Abb. 64 rechts). Die Auswertung der Messungen in Ethylenglykol am Fluoreszenz-Spektrometer zeigte, dass die Zugabe von Trichloressigsäure in äquimolaren Mengen zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität, im Bereich des Merocyanin-Emissionsmaximums ($\lambda = 632$ nm), führte (Diagramm 27 links, gestrichelter Pfeil). Gleichzeitig konnte die Bildung einer breiten Schulter im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 480 - 550$ nm beobachtet werden (Diagramm 27 links, aufsteigender Pfeil). Die Fluoreszenzintensität ist umso höher, je höher die Konzentration an zugesetzter Trichloressigsäure ist. Die Ausgangsintensität der reinen Merocyanin-Form (ME) konnte jedoch auch mit einem starken Überschuss an Trichloressigsäure (SP:TCA = 1:150) nicht mehr erreicht werden.

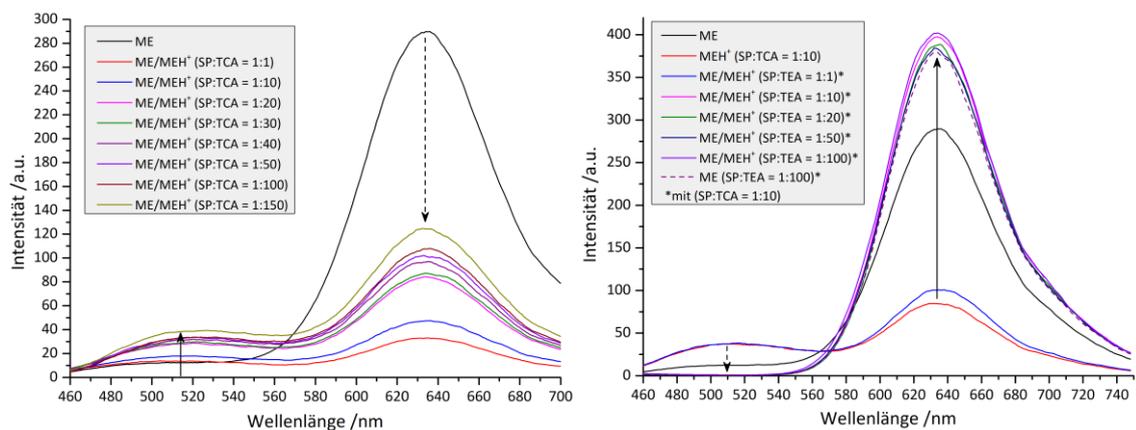


Diagramm 27: Links: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung (ME/MEH^+) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) in Ethylenglykol, erhalten durch Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365$ nm, Rechts: Emissionsspektren einer zunehmend neutralisierten angesäuerten Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L), erhalten durch Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration und Bestrahlung bei $\lambda = 365$ nm

Die Zugabe von Triethanolamin zu einer angesäuerten Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) führte zu einer starken Zunahme der Fluoreszenzintensität bei $\lambda \approx 632 \text{ nm}$ und einem Rückgang der Schulter im Bereich $\lambda = 480 - 550 \text{ nm}$ (Diagramm 27 rechts, gestrichelter Pfeil). Die Zugabe von Base im Überschuss ergab sogar eine Fluoreszenzintensität, die die Intensität der reinen Merocyanin-Probe überstieg (Abb. 63 rechts, Diagramm 27 rechts, aufsteigender Pfeil). Die erhöhte Fluoreszenzintensität bei Zugabe von Triethanolamin steht im Einklang mit dem Ergebnis der photometrischen Untersuchung, dass die Zugabe von Base zu einer Merocyanin-Lösung zu einem Zuwachs der Absorption bei $\lambda = 522 \text{ nm}$ führt.

3.1.4. Photometrische Untersuchung von Spiropyran-Ethylenglykol-Ethanol-Gemischen

Die Untersuchungen in Ethylenglykol zeigen, dass auf der einen Seite der Wechsel zwischen Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME) mithilfe von Licht nur eingeschränkt möglich ist. Auf der anderen Seite kann die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ in Ethylenglykol besser durch Bestrahlung mit UV-Licht erzeugt werden, als in den meisten anderen untersuchten Lösemitteln. Merocyanin zeigt in Ethylenglykol sowohl in protonierter, wie auch in unprotonierter Form eine starke Fluoreszenz und ist zeitlich stabil bzw. metastabil.

Dagegen kann beispielsweise in Ethanol Merocyanin (ME) photochemisch erzeugt werden, die protonierte Variante MEH^+ jedoch nicht oder nur in sehr geringen Mengen. In Ethanol fluoresziert zwar Merocyanin ähnlich stark wie in Ethylenglykol, nach Protonierung und Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) ist die Fluoreszenz aber kaum mehr zu beobachten.

Aus diesem Grund wurden Proben aus Ethylenglykol-Ethanol-Gemischen mit unterschiedlichem Volumen-Verhältnis (50:50, 60:40, 65:35 und 70:30) hergestellt. Ziel war es ein Mischverhältnis zu finden, bei welchem sich das photochrome Verhalten der ME-Form in Ethanol mit dem Verhalten der MEH^+ -Form in Ethylenglykol kombinieren ließ. Die „photochemische Schaltbarkeit“ wurde bestimmt, indem Absorptionsspektren der Proben vor der Bestrahlung aufgenommen wurden und nachdem die Proben erst mit grünem ($\lambda = 530 \text{ nm}$) bzw. blauem Licht ($\lambda = 400 \text{ nm}$) und

anschließend UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) jeweils 30 s lang bestrahlt wurden. Die Konzentration der neutralen Proben betrug $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, die Konzentration der angesäuerten Proben betrug $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ mit $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Diagramm 28 dargestellt.

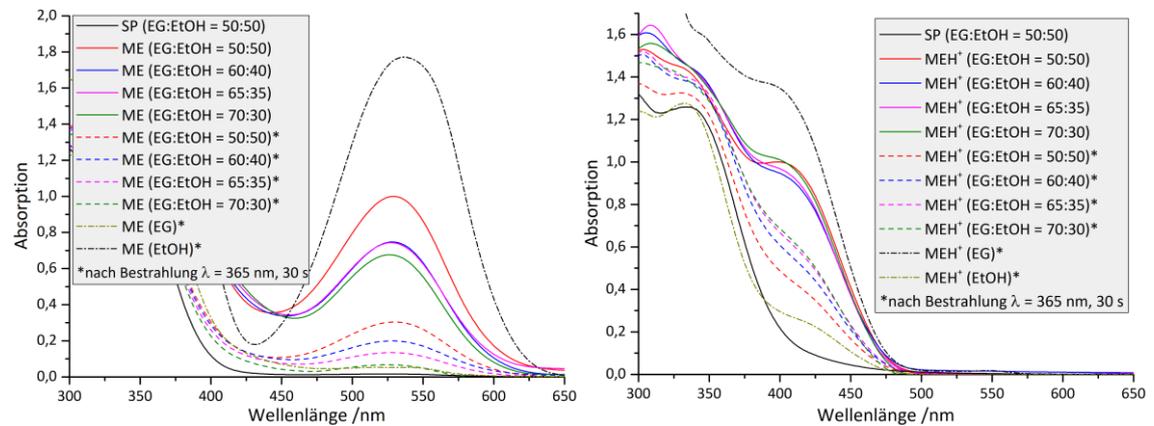


Diagramm 28: Links: Absorptionsspektren von Merocyanin (ME) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in unterschiedlichen Gemischen aus Ethylenglykol und Ethanol vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), Rechts: Absorptionsspektren der protonierten Merocyanin-Form (MEH⁺) ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) in unterschiedlichen Gemischen aus Ethylenglykol und Ethanol

Die Messungen zeigten, dass die Absorption von Merocyanin (ME) nach der Bestrahlung stark mit dem Anteil an Ethanol in den Proben korrelierte. Je größer der Anteil an Ethanol, desto höher die Absorption bei $\lambda \approx 522 \text{ nm}$. Ebenso konnte ein Zusammenhang zwischen dem Anteil an Ethylenglykol und der Absorption von MEH⁺ nach der Bestrahlung nachgewiesen werden. Je größer der Anteil an Ethylenglykol, desto höher die Absorption bei $\lambda = 400 \text{ nm}$. Im Vergleich zu den Ergebnissen in den reinen Lösemitteln werden durch die Mischung der Lösemittel unter gleichen Versuchsbedingungen deutlich bessere Absorptionswerte für unprotoniertes und protoniertes Merocyanin (ME/MEH⁺) erhalten, bei einem Ethylenglykol-Ethanol-Verhältnis von 60:40 konnten die besten Ergebnisse für beide Spezies erzielt werden.

Wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, sind die einzelnen Gemische anhand der Farbe und dem Aussehen weder bei Tageslicht, noch bei Dunkelheit gut voneinander zu unterscheiden. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass die Fluoreszenzemission von Merocyanin in den Ethylenglykol-Ethanol-Gemischen deutlich stärker zu sein scheint, als in einer reinen Ethylenglykol-Lösung (vgl. Abb. 63 links). Die Fluoreszenzintensität der protonierten Merocyanin-Form war vergleichbar mit der einer reinen Ethylenglykol-Lösung (vgl. Abb. 63 Mitte).

	50:50	60:40	65:35	70:30
Merocyanin (ME) Absorption				
Merocyanin (ME) Emission				
prot. Merocyanin (MEH⁺) Absorption				
prot. Merocyanin (MEH⁺) Emission				

Tabelle 1: Absorption und Emission von Merocyanin (ME/MEH⁺) in verschiedenen Ethylenglykol-Ethanol-Gemischen

3.1.5. Ergebnisse und Diskussion der spektroskopischen Untersuchungen

Insgesamt lassen sich die folgenden Ergebnisse der Untersuchungen von Spiropyran in den Lösemitteln Toluol, Tetrahydrofuran, Chloroform, Aceton, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Ethanol, Methanol und Ethylenglykol festhalten:

Photo- und solvatochromes Verhalten von **Merocyanin (ME)** in neutraler Lösung:

- Das durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) zugängliche Isomer Merocyanin (ME) zeigt in Lösung negative Solvatochromie. Die Farbe der bestrahlten Lösung ändert sich mit steigender Lösemittelpolarität von blau nach rot.
- Die gemessenen Absorptionsmaxima von Merocyanin (ME) liegen im Bereich zwischen $\lambda = 522 - 603 \text{ nm}$ (vgl. Tabelle 2, S. 89; Diagramm 29, S. 90).
- Die Merocyanin-Form fluoresziert in allen Lösemitteln mit Ausnahme von Toluol rötlich ($\lambda = 632 - 644 \text{ nm}$). Die gemessene Emissionsintensität nimmt mit steigender Lösemittelpolarität zu, in Ethanol und Ethylenglykol ist sie am größten.
- Merocyanin ist im Vergleich zu Spiropyran insbesondere in unpolaren Lösemitteln (Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform) thermisch nicht stabil. In Tetrahydrofuran beträgt die Halbwertszeit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_{1/2} = 19 \text{ s}$.
- Die thermische Stabilität nimmt mit steigender Lösemittelpolarität zu. Während sich eine Merocyanin-Lösung in Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform mit der Zeit vollständig entfärbt, bleibt die Farbe der Lösung in Aceton, DMSO, Acetonitril, Ethanol und Methanol teilweise bzw. fast vollständig erhalten. In Ethylenglykol färbt sich die Lösung spontan bei Raumtemperatur.
- Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht z.B. Licht einer grünen LED ($\lambda = 530 \text{ nm} \pm 34 \text{ nm}$) lassen sich alle Merocyanin-Lösungen entfärben.
- Das System Spiropyran/Merocyanin zeigt in allen Lösemitteln mit Ausnahme von Ethylenglykol *positive Photochromie*, d.h. die farbige Form Merocyanin wird durch Lichteinstrahlung erzeugt. In Ethylenglykol verhält sich das System umgekehrt, d.h. die Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) führt zur Bildung von Spiropyran.

Photochromes und solvatochromes Verhalten von protoniertem **Merocyanin (MEH⁺)** nach Säurezugabe:

- Durch Zugabe von Trichloressigsäure (TCA) zu einer Merocyanin-Lösung lässt sich eine protonierte Merocyanin-Spezies (MEH⁺) bilden, das Absorptionsmaximum der MEH⁺-Form ist gegenüber ME-Form hypsochrom verschoben ($\lambda = 400 - 440 \text{ nm}$). Ein Zusammenhang zwischen der Lösemittelpolarität und der Lage des Absorptionsmaximums scheint nicht zu bestehen (vgl. Tabelle 2, S. 89; Diagramm 30, S. 90).
- Die durch Zugabe von Säure (TCA) zu einer Merocyanin-Lösung erzeugte protonierte Merocyanin-Form MEH⁺ zeigt in allen Lösemitteln eine mehr oder weniger deutliche gelbe Färbung.
- Ist das Verhältnis von Spiropyran zu Trichloressigsäure sehr klein, dann kommt es u.a. in Tetrahydrofuran, Chloroform und Aceton zur Bildung beider Merocyanin-Formen (ME und MEH⁺). Das zur „vollständigen“ Protonierung benötigte Spiropyran-Trichloressigsäure-Verhältnis schwankt je nach Lösemittel zwischen 1:10 und 1:1000.
- Bei einem Verhältnis von SP:TCA $\leq 1:200$ lassen sich die höchsten Absorptionen für die MEH⁺-Form bestimmen, die Zugabe größerer Mengen Trichloressigsäure führt (fast ausschließlich) zu geringeren Absorptionswerten.
- In Aceton, DMSO, Acetonitril, Ethanol und Methanol ist die Reihenfolge, in der bestrahlt und angesäuert wird entscheidend für das Absorptionsverhalten der Proben. Sogar die augenscheinlich wahrnehmbaren Farben der Proben sind unterschiedlich (vgl. Abb. 58, S. 71).
- In Aceton, DMSO, Acetonitril, Ethanol und Methanol führt das Bestrahlen einer sauren Merocyanin-Probe zu einer fast vollständigen Entfärbung der Lösung und einer so starken Absorptionsabnahme im Bereich um $\lambda \approx 400 \text{ nm}$, dass kein Absorptionsmaximum von der MEH⁺-Form mehr detektiert werden kann (vgl. Diagramm 16 und 17, S. 70).
- In Toluol und Chloroform führt das Bestrahlen einer sauren Merocyanin-Probe ebenfalls zu einer Absorptionsabnahme um $\lambda \approx 430 - 450 \text{ nm}$. Es kann jedoch weiterhin ein deutliches Absorptionsmaximum bestimmt werden (vgl. Diagramm 19, S. 72).

- In Ethylenglykol führt das Bestrahlen einer sauren Merocyanin-Probe zu einer Absorptionzunahme um $\lambda = 400$ nm. Die Absorptionzunahme ist umso größer je höher der Anteil an Trichloressigsäure ist.
- In Tetrahydrofuran macht es keinen nennenswerten Unterschied, ob die untersuchte Spiropyran-Probe vor bzw. nach der Bestrahlung angesäuert wird.
- In Tetrahydrofuran, Toluol, Chloroform und Ethylenglykol fluoresziert die MEH^+ -Form orangefarben. Die Emissionsintensität ist in Tetrahydrofuran zehnfach und in Chloroform fünffach so hoch, wie die Emissionsintensität der ME-Form. In Toluol fluoresziert nur die protonierte Merocyanin-Form. Das Emissionsmaximum ist in Tetrahydrofuran und Chloroform hypsochrom verschoben (Verschiebung ≈ 25 nm).
- In Aceton, Acetonitril, Ethanol und Methanol führt das intensive Bestrahlen einer angesäuerten Merocyanin-Lösung (MEH^+) zu einem fast vollständigen Verschwinden der Fluoreszenz (vgl. Diagramm 22, S. 74).
- Die Emissionsspektren der MEH^+ -Form zeigen in Aceton, Acetonitril, Ethanol Methanol und Ethylenglykol die Bildung einer Schulter im Wellenlängenbereich um $\lambda \approx 510$ nm bzw. eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums (Aceton). Die Emissionsintensität der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) ist geringer, als die Emissionsintensität der unprotonierten Form (ME).
- In Ethylenglykol ist Fluoreszenzintensität der fluoreszierenden MEH^+ -Probe vergleichbar mit dem der ME-Probe.
- Die protonierte Merocyanin-Form (MEH^+) ist bei Raumtemperatur (25°C) thermisch deutlich stabiler, als die unprotonierte Merocyanin-Form (ME). In einer sauren Spiropyran-Lösung mit der Konzentration ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) in Tetrahydrofuran beträgt die Halbwertszeit der MEH^+ -Form $t_{1/2} \approx 25$ min.
- Die Zugabe von Säure erhöht auch in einer leicht angesäuerten Spiropyran-Lösung mit der Konzentration ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) in Tetrahydrofuran die Halbwertszeit der unprotonierten Merocyanin-Form (ME) (vgl. Diagramm 12, S. 65).
- Durch Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 400 - 450$ nm) lassen sich alle angesäuerten Merocyanin-Lösungen vollständig entfärben.

Photochromes und solvatochromes Verhalten von **Merocyanin (ME/MEH⁺)** nach Basenzugabe (TEA):

- Die Protonierung ist reversibel, durch Zugabe von Triethanolamin (TEA) zu einer sauren Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) lässt sich die unprotonierte Merocyanin-Form fast vollständig zurückbilden.
- In Ethylenglykol führt die Zugabe von Triethanolamin im Überschuss zu einem starken Anstieg der Absorption im Bereich des Merocyanin-Absorptionsmaximums ($\lambda = 522 \text{ nm}$) bzw. zu einem starken Anstieg der Emissionsintensität bei $\lambda \approx 635 \text{ nm}$. Die Farbe der Lösung ändert sich von rot nach pink, die Farbe des emittierten Lichts ändert sich von orange nach rot (vgl. Abb. 63, S. 80).
- In einer basischen Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TEA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol lässt sich Merocyanin durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) erzeugen (vgl. Diagramm 26, S. 80).
- Um eine basische Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol zu neutralisieren bzw. anzusäuern wird deutlich mehr Trichloressigsäure gebraucht, als nach Vergleich der pK_s -Werte nötig sein sollte.

Photochromes und solvatochromes Verhalten von **Merocyanin (ME/MEH⁺)** in Ethylenglykol-Ethanol-Gemischen:

- Durch Mischung der Lösemittel Ethylenglykol und Ethanol kann in einer neutralen Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) Merocyanin (ME) mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) erzeugt werden. Der Prozess funktioniert umso besser, je höher der Anteil an Ethanol ist (vgl. Diagramm 28, S.83).
- In einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) aus einem Gemisch von Ethylenglykol und Ethanol kann Merocyanin in protonierter Form (MEH⁺) mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) erzeugt werden. Der Prozess funktioniert umso besser, je höher der Anteil an Ethylenglykol ist (vgl. Diagramm 28, S.83).
- In Aussehen und Farbe unterscheiden sich die unterschiedlichen Ethylenglykol-Ethanol-Gemische kaum voneinander (vgl. Tabelle 1, S. 84)

Eine Übersicht aller gemessenen Absorptions- und Emissionsmaxima der Spezies SP, ME und MEH⁺ ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Lösemittel	Absorptionsmaxima in nm			Emissionsmaxima ²⁰ in nm	
	SP	ME	MEH ⁺	ME	MEH ⁺
Ethylenglykol (EG)	346	522	404	636	526 + 633
Methanol (MeOH)	338	526	403	632	510 + 632*
Ethanol (EtOH)	336	540	408	638	520 + 638*
Acetonitril (MeCN)	342	558	394	644	518*
Dimethylsulfoxid (DMSO)	348	558	-	643	-
Aceton	340	565	400	643	511*
Chloroform (TCM)	344	579	442	643	622
Tetrahydrofuran (THF)	337	584	434	639	615
Toluol	335	603	428	-	610

*Experimentell lässt sich jeweils ein Emissionsspektrum der MEH⁺-Form bestimmen. Die Fluoreszenz ist jedoch mit dem Auge so schwer zu erkennen, dass eine experimentelle Nutzung kaum aussagekräftig ist.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Formen Spiropyran (SP), Merocyanin (ME) und protoniertes Merocyanin (MEH⁺) in verschiedenen Lösemitteln, aufgrund der Schwierigkeit die Fluoreszenz in Lösungen mit Aceton, Acetonitril, Ethanol und Methanol zu beobachten, wurden die experimentell bestimmten Emissionsmaxima ausgelassen.

²⁰ Die Emissionsmaxima weichen teilweise von der Literatur [111 – 115] ab, da alle Messungen ohne einen Korrekturfaktor vorgenommen wurden.

3.1.5.1. Diskussion des solvatochromen Verhaltens von Merocyanin (ME/MEH⁺)

Das solvatochrome Verhalten von Merocyanin wurde bereits in früheren Arbeiten genauer untersucht [76,83,84], mit dem Ergebnis, dass Merocyanin negative Solvatochromie zeigt (vgl. Abbildung 12, Kap. 2.1.3.1). Dies konnte auch in den vorliegenden Untersuchungen deutlich gezeigt werden (Diagramm 29). Die wahrgenommene Farbe änderte sich von blau nach rot.

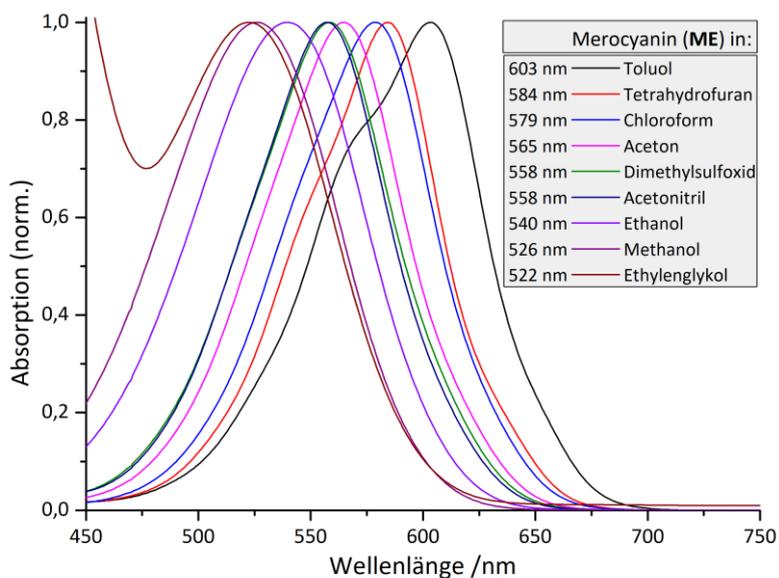


Diagramm 29: Normierte Absorptionsspektren der Spezies ME in verschiedenen Lösemitteln

Alle angesäuerten Merocyanin-Proben zeigen dagegen eine mehr oder weniger deutliche Gelbfärbung. Ein näherer Zusammenhang zwischen der Lage der MEH⁺-Absorptionsmaxima und der Lösemittelpolarität konnte, wie im Falle der ME-Spezies, nicht festgestellt werden (Diagramm 30).

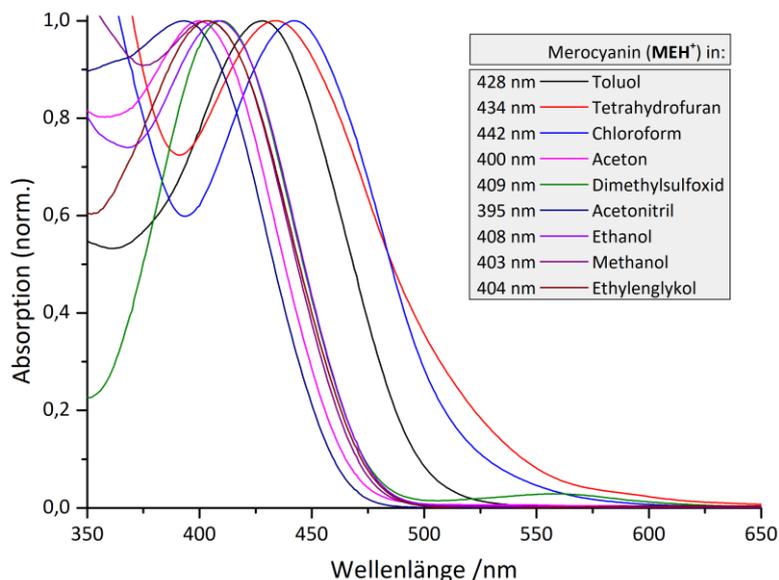


Diagramm 30: Normierte Absorptionsspektren der Spezies MEH⁺ in verschiedenen Lösemitteln

Wie in Kapitel 2.1.3.1.2 beschrieben, geht das solvatochrome Verhalten auf die Bildung einer geladenen und einer ungeladenen mesomeren Grenzstruktur zur Beschreibung des elektronischen Grundzustands zurück. Die polare zwitterionische Molekülstruktur leistet im Falle von Merocyanin den größten Beitrag dazu (Abb. 65 links).

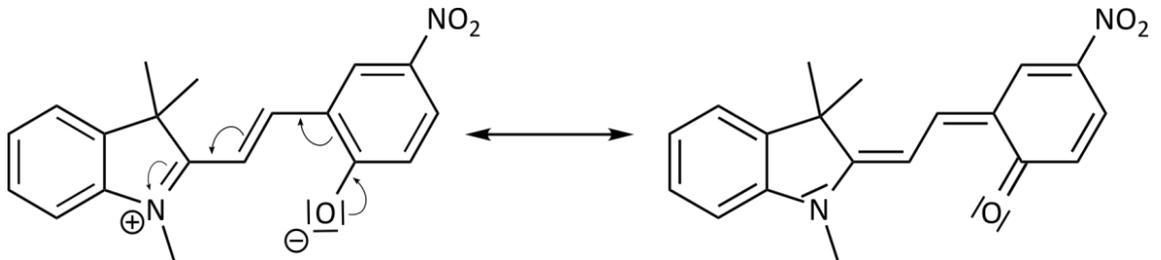


Abb. 65: Geladene und ungeladene mesomere Grenzstruktur des Merocyanin-Moleküls (ME)

Die bessere Stabilisierung der geladenen Grenzstruktur durch die zunehmende Lösemittelpolarität und die damit einhergehende Vergrößerung der Anregungsenergie ΔE führt zur Absorption kleinerer Wellenlängen (Abb. 66).

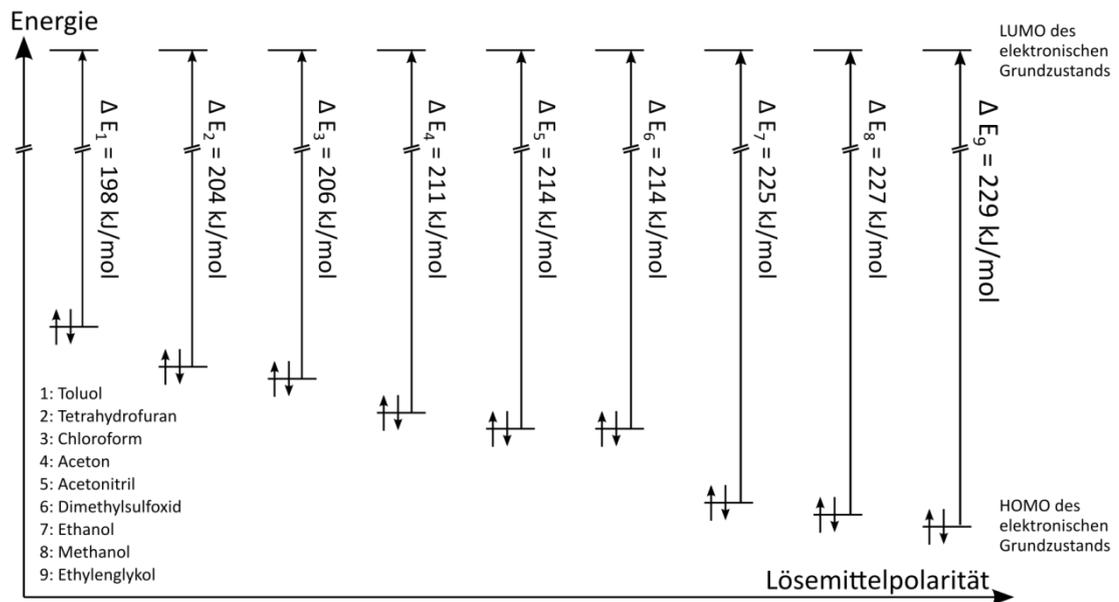


Abb. 66: Energieschema zur Absenkung des HOMOs von Merocyanin (ME) mit zunehmender Lösemittelpolarität

Aus den gemessenen Absorptionsmaxima der unprotonierten Merocyanin-Form ergeben sich unter Zuhilfenahme der Gleichung (2-1) (vgl. Kapitel 2.1.1.) Anregungsenergien zwischen 198 – 229 kJ/mol bzw. 2,06 – 2,38 eV abhängig vom gewählten Lösemittel (Tabelle 3).

Merocyanin (ME)				
Lösemittel	Absorptionsmaximum λ $\frac{\text{nm}}$	ΔE		
		$\frac{\Delta E}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta E}{\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta E}{\text{eV}}$
Ethylenglykol	522	229,16	54,73	2,38
Methanol	526	227,42	54,32	2,36
Ethanol	540	221,52	52,91	2,30
Acetonitril	558	214,38	51,20	2,22
Dimethylsulfoxid	558	214,38	51,20	2,22
Aceton	565	211,72	50,57	2,19
Chloroform	579	206,60	49,35	2,14
Tetrahydrofuran	584	204,83	48,92	2,12
Toluol	603	198,38	47,38	2,06

Tabelle 3: Durchschnittliche Anregungsenergie und –wellenlänge von Merocyanin (ME) in verschiedenen Lösemitteln auf Basis der Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungen der protonierten Merocyanin-Form MEH⁺ zeigen, dass sich diese nicht solvatochrom verhält. Die Bindung des Protons an eines der drei freien Elektronenpaare des geladenen Sauerstoffatoms sorgt offensichtlich dafür, dass die Bildung einer ungeladenen mesomeren Grenzstruktur verhindert wird (Abb. 67). Folglich nimmt die Lösemittelpolarität nur einen verschwindend geringen Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums (vgl. Diagramm 30). Dies ist ein zu den bisher bekannten Literaturergebnissen neuer Befund.

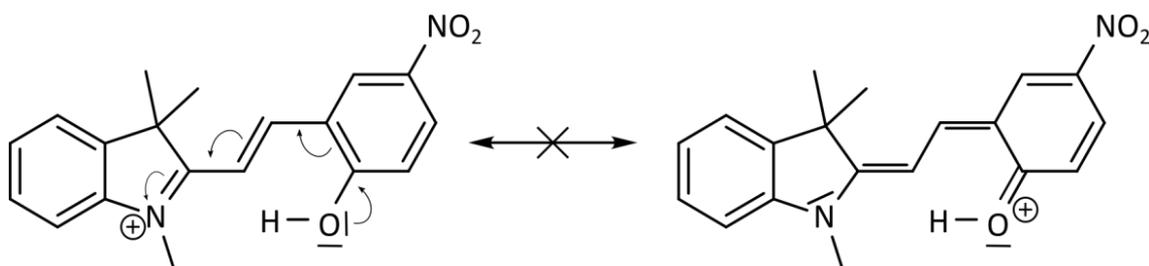


Abb. 67: Mesomere Grenzstrukturen des Merocyanin-Moleküls in protonierter Form (MEH⁺)

Die bei Säurezugabe auftretende hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums steht im direkten Zusammenhang mit der Protonierung der –O⁻-Gruppe. Denn im Gegensatz zur –O⁻-Gruppe kann die, bei der Protonierung erzeugte, Hydroxy-Gruppe seine freien Elektronenpaare nur unter Bildung einer positiven Ladung am Sauerstoffatom in den aromatischen Ring verschieben (Abb. 67). Das ist unwahrscheinlich, denn der +M-Effekt ist deutlich niedriger als im Falle der –O⁻-Gruppe. Die Hydroxy-Gruppe leistet dementsprechend einen geringeren Beitrag zum

chromophoren System des Merocyanin-Moleküls. Der Chromophor der protonierten Merocyanin-Form (MEH⁺) ist demnach weniger stark ausgedehnt, als der Chromophor der unprotonierten ME-Form. Daraus resultiert die hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und die deutlich höhere Energie der absorbierten Photonen (vgl. u.a. Diagramm 29 und 30, Tabelle 4).

Merocyanin (MEH ⁺)				
Lösemittel	Absorptionsmaximum	ΔE		
		$\frac{\lambda}{nm}$	$\frac{\Delta E}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta E}{kcal \cdot mol^{-1}}$
Ethylenglykol	404	296,10	70,72	3,07
Methanol	403	296,83	70,90	3,08
Ethanol	408	293,19	70,03	3,04
Acetonitril	394	303,61	72,52	3,15
Dimethylsulfoxid	-	-	-	-
Aceton	400	299,06	71,43	3,10
Chloroform	442	270,64	64,64	2,81
Tetrahydrofuran	434	275,63	65,83	2,86
Toluol	428	279,49	66,76	2,90

Tabelle 4: Durchschnittliche Anregungsenergie und –wellenlänge der protonierten Merocyanin-Form (MEH⁺) in verschiedenen Lösemitteln auf Basis der Untersuchungsergebnisse

3.1.5.2. Diskussion des photochromen und thermischen Verhaltens von Merocyanin in den Lösungen

Eine der wichtigsten Erkenntnisse der Untersuchung in Tetrahydrofuran war die Tatsache, dass die protonierte Merocyanin-Form (MEH^+) über eine deutlich längere Lebensdauer verfügt als die freie Merocyanin-Form (ME). Die MEH^+ -Halbwertszeit steigt dabei mit der Protonenkonzentration. Auch die durchschnittliche Lebensdauer der unprotonierten Merocyanin-Form (ME) ist in einer leicht sauren Tetrahydrofuran-Lösung größer als in neutraler Tetrahydrofuran-Lösung. Unabhängig davon erhöht sich die Halbwertszeit der ME-Spezies mit steigender Lösemittelpolarität. Es scheint demnach ein Zusammenhang zwischen der thermischen Rückreaktion von Merocyanin und der Anwesenheit von Protonen auf der einen Seite, sowie der Lösemittelpolarität auf der anderen Seite zu bestehen. Diese Erkenntnisse lassen sich u.a. mithilfe des Mechanismus der Isomerisierung von Spiropyran/Merocyanin nach X. Song *et al.* [82] erklären (Abb. 68).

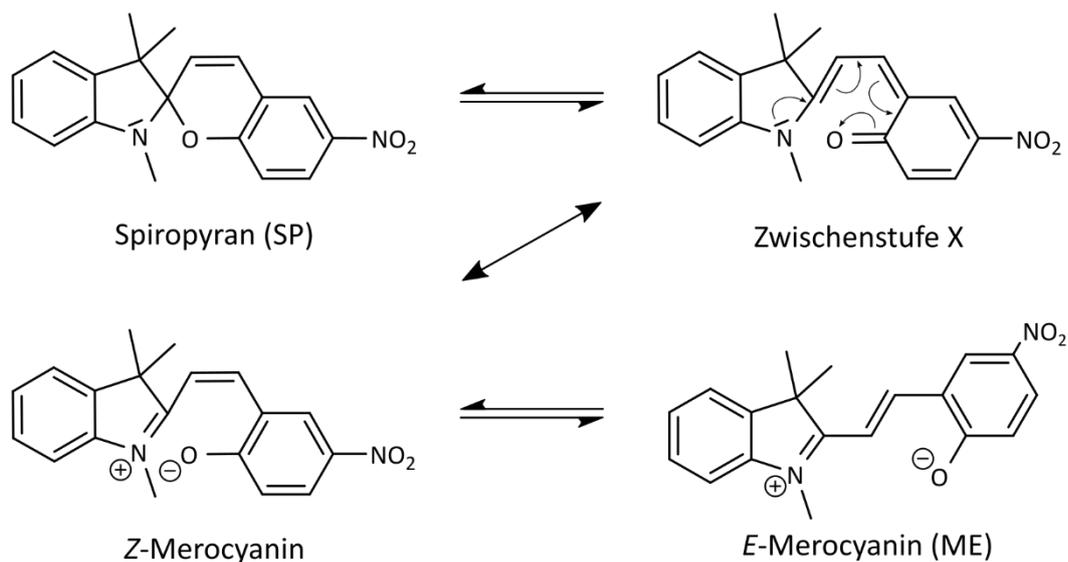


Abb. 68: Mechanismus zur Isomerisierung zwischen Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME) nach [82]

Wie bereits in den Kapiteln 2.2.1.3 und 2.4.1 angesprochen, handelt es sich bei der Umwandlung von Spiropyran in Merocyanin um eine electrocyclische Ringöffnungsreaktion. Im ersten Schritt wird die *Spiro*-Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung gebrochen und das ungeladene Intermediat X (Abb. 68) gebildet. Dabei handelt es sich

um eine mesomere Grenzstruktur²¹ der Verbindung Z-Merocyanin. Nach der Bildung von Z-Merocyanin erfolgt die Umlagerung in E-Merocyanin. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierung ist die elektrocyclische Ringöffnung. Das Lösemittel nimmt keinen Einfluss auf die beobachtete Geschwindigkeit der Umwandlung von Spiropyran in Merocyanin. Bei der thermischen Rückreaktion spielen dagegen die Geschwindigkeit der E-Z-Umlagerung und sowie die Geschwindigkeit der molekulinternen Rotationsbewegung die größere Rolle. Beide Reaktionsschritte werden sehr stark durch die Lösemittelpolarität beeinflusst: „*The trans-cis isomerization and internal rotation are considered to be sensitive to the solvent polarity and are the rate-determining steps of the overall reaction.*“²² Die, im Zuge der zunehmenden Lösemittelpolarität auftretende Stabilisierung der zwitterionischen Merocyanin-Form (ME) (vgl. Kap. 3.1.5.1.), führt letztendlich zu einer Erhöhung der „Aktivierungsbarriere“ E_A der Rückreaktion (Abb. 69). Die Lebensdauer von Merocyanin (ME) verlängert sich mit zunehmender Lösemittelpolarität.

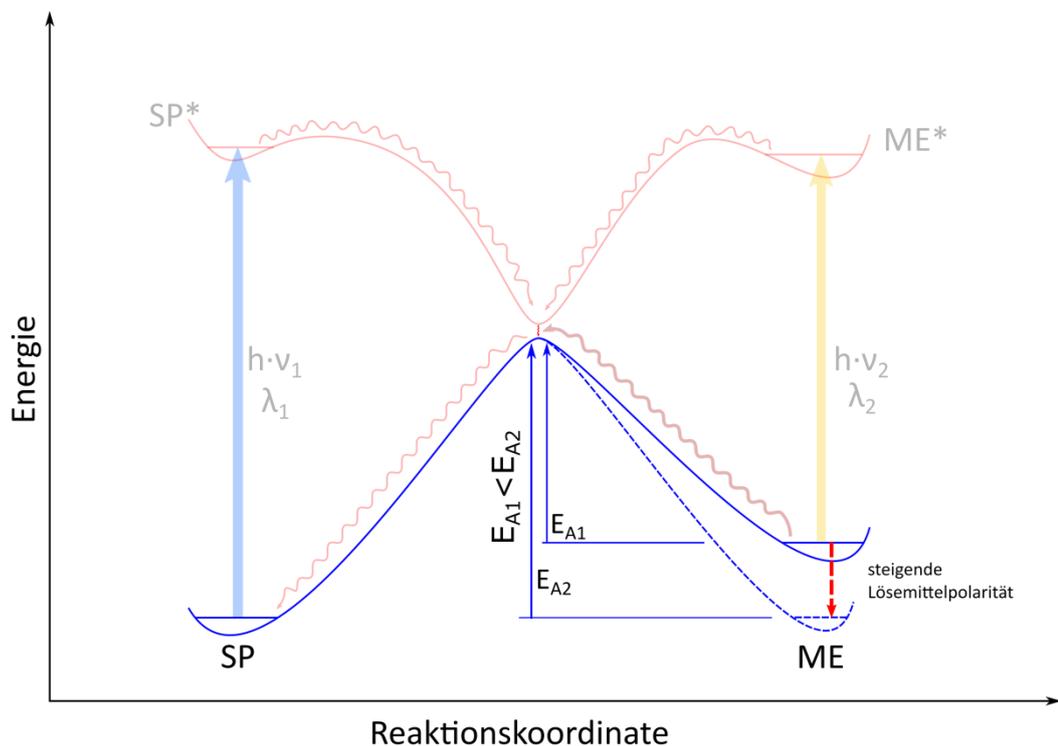


Abb. 69: Schematische Darstellung der thermischen Isomerisierung von Merocyanin (ME) in Spiropyran (SP), durch die steigende Lösemittelpolarität wird der elektronische Grundzustand von Merocyanin abgesenkt, E_A steigt.

²¹ Neben der Verschiebung von Elektronen/Ladungen kommt es auch zur Rotation um die olefinische Doppelbindung, so dass sich die orthogonal ausgerichteten Molekülhälften in eine Ebene bewegen.

²² X. Song, J. Zhou, Y. Li, Y. Tang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *92*, 99 [82]

Es ist davon auszugehen, dass der Zusammenhang zwischen der Protonierung von Merocyanin und der verlängerten Lebensdauer ebenfalls auf die erschwerte Bildung der Zwischenstufe X zurückzuführen ist. Während die E-Z-Isomerisierung kaum behindert werden sollte, kann die Umwandlung in die Zwischenstufe X nicht stattfinden, solange ein Proton gebunden ist. Die Verschiebung der Elektronendichte am Sauerstoffatom würde in diesem Fall zu einer positiven Ladung führen (vgl. Abb. 67). Die Ringschlussreaktion kann also erst stattfinden, wenn das Proton abgespalten wurde. In unpolaren Lösemitteln wie z.B. Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform ist die Protonenfreisetzung möglicherweise besonders gehemmt, weil freie Ladungsträger, wie ein H^+ -Ion sehr schlecht stabilisiert werden können. Geht man unabhängig von der Stabilisierung der Ladungsträger davon aus, dass H^+ -Ionen und ME-Moleküle mit MEH^+ -Molekülen im Gleichgewicht stehen (Gl. 3-5), dann wird das Gleichgewicht durch die weitere Zugabe von Säure, auf die Seite der protonierten Merocyanin-Form verschoben.



Je höher die Anzahl der H^+ -Ionen in der Lösung ist, desto unwahrscheinlicher ist die Deprotonierung der Merocyanin-Moleküle, desto länger ist die Lebensdauer von Merocyanin (MEH^+). Diese These wird durch die Ergebnisse der Arbeiten von *Wojtyk et al.* untermauert (Abb. 70) [96].

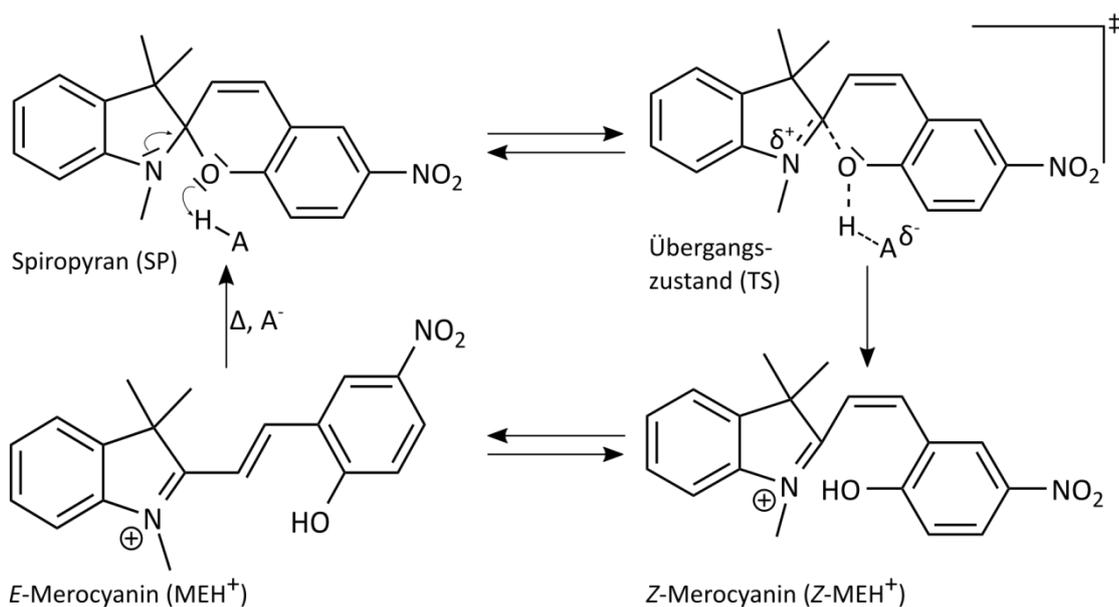


Abb. 70: Mechanismus zur säurekatalysierten Umwandlung von Spiropyran (SP) zu Merocyanin (MEH^+) nach [96]

Aus diesen Arbeiten geht u.a. hervor, dass die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ in Aceton sogar ohne Beteiligung von Licht erzeugt werden kann [96]. Säure (HA) katalysiert dabei die Ringöffnung, indem das Benzopyran-Sauerstoffatom protoniert wird. Über einen Übergangszustand (TS) wird die *Z*-Konfiguration von MEH^+ (*Z*- MEH^+) gebildet, welche sich sehr schnell in die protonierte *E*-Merocyanin-Form (MEH^+) umlagert. Die MEH^+ -Form kann nach diesem Schema nur durch Zugabe von Base (A^-) thermisch in Spiropyran überführt werden.

Trotz der proportionalen Zunahme der Lebensdauer mit der Protonenkonzentration, konnte in den meisten Lösemitteln beobachtet werden, dass Trichloressigsäurekonzentrationen über $c(\text{TCA}) = 0,01 \text{ mol/L}$ zu einer messbaren Absorptions- bzw. Emissionsabnahme führten. Mit anderen Worten, in sehr saurer Lösung ist die MEH^+ -Spezies zwar langlebiger, liegt aber in geringeren Konzentrationen vor. *Wojtyk et al.* kommen zu ähnlichen Ergebnissen [96].

Zur Erklärung dieser Ergebnisse muss der Ringöffnungs-Mechanismus ergänzt werden (Abb. 72). Bei näherer Betrachtung des Spiropyran-Moleküls wird klar, dass ein Proton an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms gebunden werden kann (Abb. 71). Es bildet sich eine positiv geladene Spiropyran-Form (SPH^+) [74, 96].

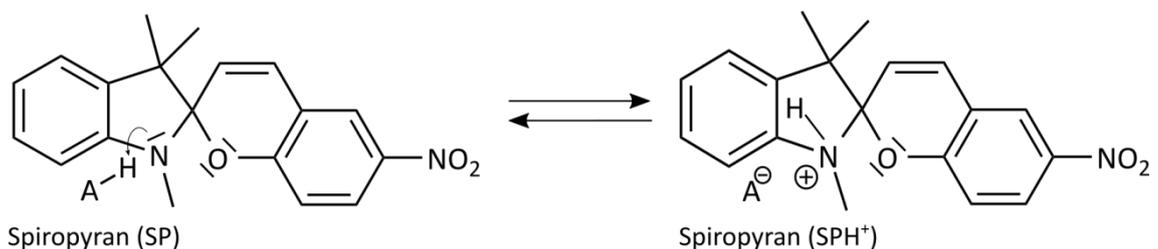


Abb. 71: Protonierung von Spiropyran am Indolin-Stickstoffatom und Bildung von SPH^+

Aufgrund des fehlenden freien Elektronenpaares, steht protoniertes Spiropyran (SPH^+) weder für die photochemische (vgl. Abb. 68), noch für die säurekatalysierte Ringöffnungsreaktion (vgl. Abb. 70) zu Merocyanin (ME/MEH^+) zur Verfügung. Die Spezies SPH^+ stellt daher eine „Reaktionssenke“ dar („[...] acts as an unreactive “sink” since the nitrogen no longer has available a lone electron pair to drive the ring-opening process.”)²³. Die Wahrscheinlichkeit der Protonierung von Spiropyran steigt mit der H^+ -Ionenkonzentration, so dass in einer stark sauren Lösung vornehmlich die Bildung

²³ J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, N.-N. Xiao, P. M. Kazmaier, S. Hoz, C. Yu, R. P. Lemieux, E. Buncel, *The journal of physical chemistry. A* **2007**, *111*, 2511 [96]

von SPH^+ erfolgt. Trotz einer größeren Konzentration an Protonen kann dadurch entsprechend weniger Merocyanin (MEH^+) erzeugt werden. Die gemessene Absorption bzw. Emission ist niedriger als in weniger sauren Lösungen. Die Konzentration $c(\text{TCA}) = 0,01 \text{ mol/L}$ scheint dabei ein lösemittelunabhängiger Richtwert zu sein.

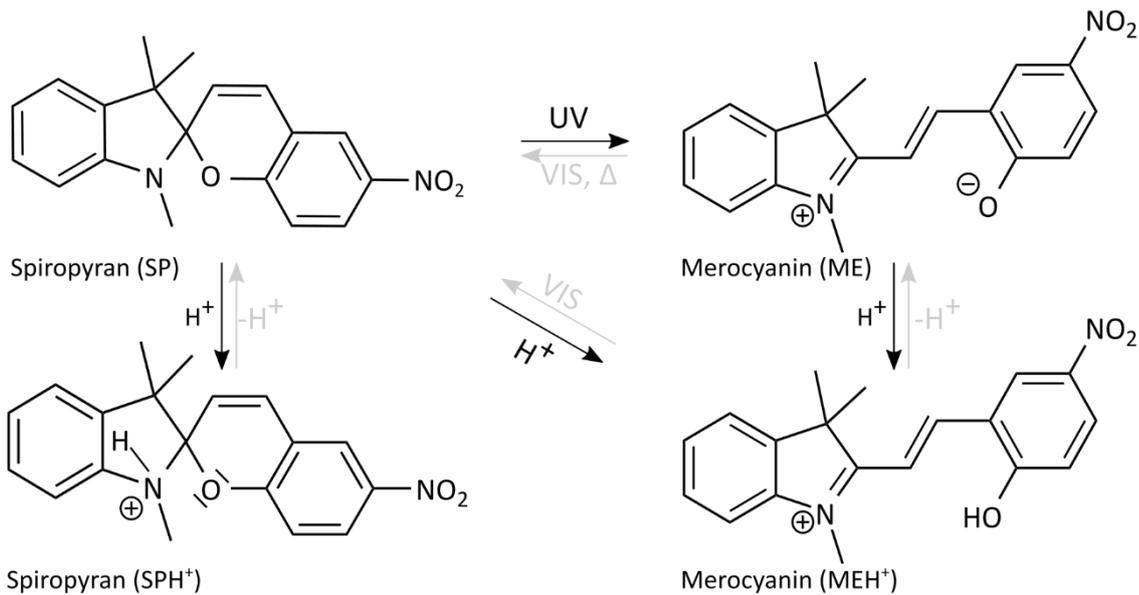


Abb. 72: Übergänge zwischen den Spezies SP, SPH^+ , ME, MEH^+ der Verbindung Spiropyran

Es ist außerdem vorstellbar, dass die Bildung und Lebensdauer von SPH^+ durch die Lösemittelpolarität beeinflusst werden. Beispielsweise könnte die bessere Stabilisierung der positiven Ladung am Stickstoffatom durch polare Lösemittel zu einer begünstigten Erzeugung und verlängerten Lebensdauer dieser Spiropyran-Form (SPH^+) führen. Das würde bedeuten, dass der Absorptions- und Emissionsabnahme-Effekt in polaren Lösemitteln wie z.B. Aceton und Ethanol deutlich größer sein sollte, als in unpolaren Lösemitteln wie z.B. Toluol und Tetrahydrofuran. Tatsächlich zeigen die eigenen Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.1.2.3.), dass sich protoniertes Merocyanin (MEH^+) in polaren Lösemitteln, wie z.B. Aceton und Ethanol nur nachweisen lässt, wenn erst Merocyanin (ME) erzeugt und anschließend protoniert wird. Es ist daher gut möglich, dass in diesen Lösemitteln die Bildung von SPH^+ kinetisch und/oder thermodynamisch gegenüber der Umlagerung zu Merocyanin (MEH^+) begünstigt ist oder zumindest in starke Konkurrenz zur Erzeugung von MEH^+ tritt. Für die Anwesenheit bzw. Bildung einer mit Merocyanin (ME/MEH^+) konkurrierenden Spezies spricht auch, dass sich saure Merocyanin-Lösungen (MEH^+) u.a. in Aceton und Ethanol durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) fast vollständig entfärben.

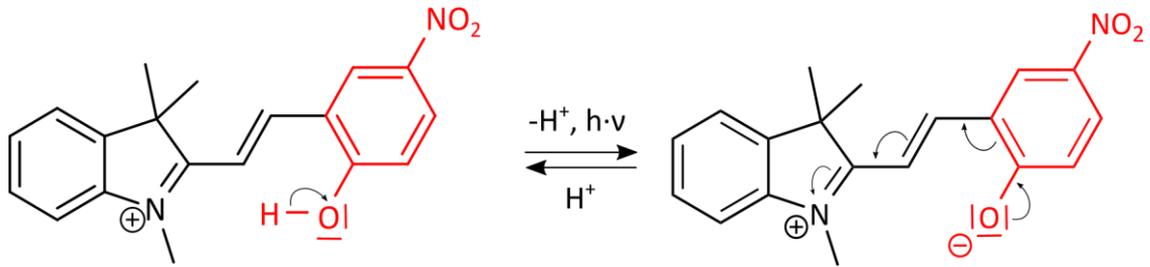
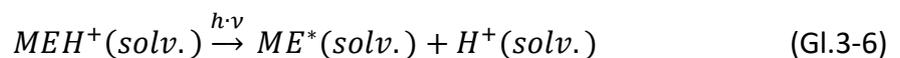


Abb. 73: Protonierung/Deprotonierung von Merocyanin (ME/MEH⁺), der dem *p*-Nitrophenol(at) ähnliche Molekülteil ist rot hervorgehoben.

Ursache für dieses Phänomen könnte eine lichtinduzierte Protonenabgabe sein. In Abbildung 73 sind die beiden Merocyanin-Formen ME/MEH⁺ so dargestellt, dass der rechte Molekülteil farblich hervorgehoben ist. Es ist gut zu erkennen, dass der farblich markierte Strukturabschnitt der Struktur von *p*-Nitrophenol gleicht. *p*-Nitrophenole sind dafür bekannt, als Photosäuren reagieren zu können [99]. Eine Photosäure ändert ihre Acidität bei Anregung mit geeigneten Photonen um mehrere Potenzen, Grund dafür ist beispielsweise die Vergrößerung des delokalisierten π -Elektronensystems bei der Bildung der konjugierten Base, z.B. der Bildung eines Phenolat-Ions (Abb. 73 rechts) [99]. Für die Annahme, dass sich Merocyanin-Moleküle identisch verhalten, sprechen u.a. die Arbeiten zu verschiedenen Spiropyran-Derivaten in Wasser und Polymerfilmen [100-103]. Die Stimulation in den elektronisch angeregten Zustand führt dementsprechend mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Protonenabspaltung (Gl.3-6). Elektronisch angeregte Merocyanin-Moleküle können entweder in den Grundzustand desaktivieren (Gl.3-7) oder über den in Abbildung 68 dargestellten Mechanismus zu Spiropyran-Molekülen isomerisieren (Gl.3-8).



Der photoazide Charakter von Merocyanin (MEH⁺) sollte aufgrund stabilisierender Lösemittelleffekte mit steigender Lösemittelpolarität zunehmen, d.h. die lichtinduzierte Deprotonierung an Bedeutung gewinnen.

Unter der Annahme, dass SPH⁺ kein photoazides Verhalten zeigt, sollte in polaren sauren Spiropyran/Merocyanin-Lösungen die Erzeugung der MEH⁺-Form auf thermischen Weg erschwert sein und die Erzeugung auf photochemischen Weg nahezu

nicht stattfinden. Das Gleichgewicht ist zugunsten der Spiropyran-Spezies SP/SPH⁺ verschoben (Abb. 74). Folglich lassen sich unter normalen Umständen nur sehr geringe Mengen der MEH⁺-Spezies u.a. in Aceton und Ethanol photometrisch nachweisen. In den Lösemitteln Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform, scheinen die genannten Effekte eine geringere Rolle zu spielen, so dass MEH⁺-Moleküle in ausreichend großer Zahl in Lösung vorhanden ist.

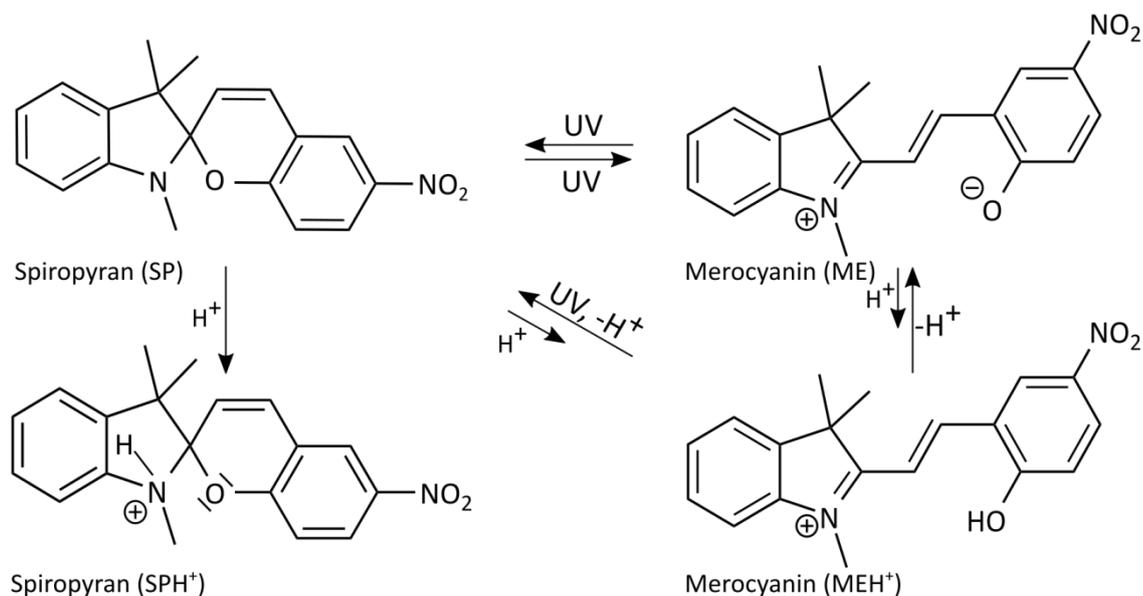


Abb. 74: Übergänge zwischen den Spezies SP, SPH⁺, ME und MEH⁺ der Verbindung Spiropyran bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

3.1.5.3. Diskussion des photochromen und thermischen Verhaltens von Merocyanin in Ethylenglykol

Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Lösemitteln zeigt Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol inverses photochromes Verhalten (vgl. Kapitel 2.2.1.1.). So ist die photochemische Erzeugung von Merocyanin (ME) in reiner Ethylenglykol-Lösung nicht möglich, thermisch isomerisiert Spiropyran bereits bei Raumtemperatur zu Merocyanin. In einer angesäuerten Ethylenglykol-Lösung kann dagegen die protonierte Merocyanin-Form wieder durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) generiert werden. Ebenso führt die Anwesenheit geringer Mengen von Triethanolamin in einer reinen Ethylenglykol-Lösung dazu, dass auch Merocyanin photochemisch erzeugt werden kann. In einer unbestrahlten Lösung steigt die Merocyanin-Konzentration (Zunahme der Absorption bei $\lambda = 522 \text{ nm}$, vgl. Kap. 3.1.3.3.) nach Zugabe von Triethanolamin sogar.

Die Beobachtung, dass sich Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol invers photochrom verhält, findet bereits in früheren Arbeiten mit ähnlichen Spiropyran-Derivaten Erwähnung, ohne dass nähere Erläuterungen zu diesem Phänomen gegeben werden (*„In such a situation, the MC form is bleached upon irradiation with 365 nm light and is more stable than the SP form in the dark [...]”*²⁴) [106-109]. Das inverse Verhalten ist in Anbetracht der nur unwesentlich größeren Polarität von Ethylenglykol im Vergleich zu Ethanol und Methanol verwunderlich. Lediglich die Viskosität von Ethylenglykol unterscheidet sich beträchtlich von Methanol und Ethanol, wobei Spiropyran selbst in Kristallform [87] oder eingeschlossen in Feststoffmatrices [83-92] in der Lage ist photochemisch zu isomerisieren. Es ist daher anzunehmen, dass weniger die Polarität an sich, als die Tatsache, dass Ethylenglykol ähnlich wie Wasser starke bidirektionale Wechselwirkungen (z.B. in Form von Wasserstoffbrückenbindungen) eingehen kann, entscheidend ist. Die in Lösung vorwiegend auftretende zwitterionische Grenzform von Merocyanin, ist sehr polar, aber in Summe ungeladen. Es sind daher zumindest zwei Szenarien denkbar, wie Merocyanin-Teilchen in Ethylenglykol-Lösung vorliegen. Sie könnten entweder komplexartige Wechselwirkungen mit Ethylenglykol-Molekülen (Abb. 75) eingehen oder zu größeren Einheiten aggregieren (Abb. 76, *„In polar solvents the preferred formation of a dimeric species and/or a monomer-solvent complex is observed over a wide range of concentration [...]”*²⁵). Laut Flannery et al. treten die genannten Effekte bereits in einer Vielzahl anderer polarer Lösemittel auf [110]. Möglicherweise sind sie jedoch, aufgrund der bidirektionalen Wasserstoffbrückenbindungen, erst in Ethylenglykol für das photochrome Verhalten von Spiropyran/Merocyanin relevant.

Ethylenglykol-Moleküle könnten an einzelne Merocyanin-Moleküle via Wasserstoffbrücken binden. Dieser Verbund dürfte aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung und der starken Ion-Dipol-Wechselwirkung relativ stabil und somit schwer zu trennen sein [111].

Aggregation könnte u.a. stattfinden, indem sich je zwei Merocyanin-Moleküle, ähnlich wie die Pole zweier

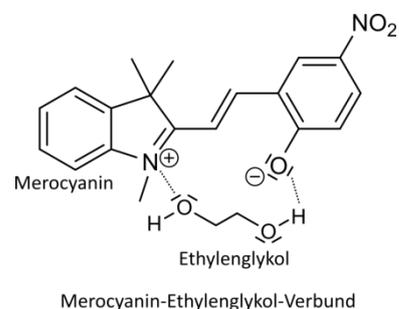


Abb. 75: Schematische Darstellung der Bindung eines Merocyanin-Zwitterions an ein Ethylenglykol-Molekül [nach 84,111]

²⁴ M. Ueda, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1007 [107]

²⁵ J. B. Flannery, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 5660 [110]

Magnete, aneinanderlagern. Die „Dimere“ werden, einer Hydrathülle bzw. einem Käfig gleich, von Ethylenglykol-Molekülen ummantelt (Abb. 76) [vgl. 16,84,86].

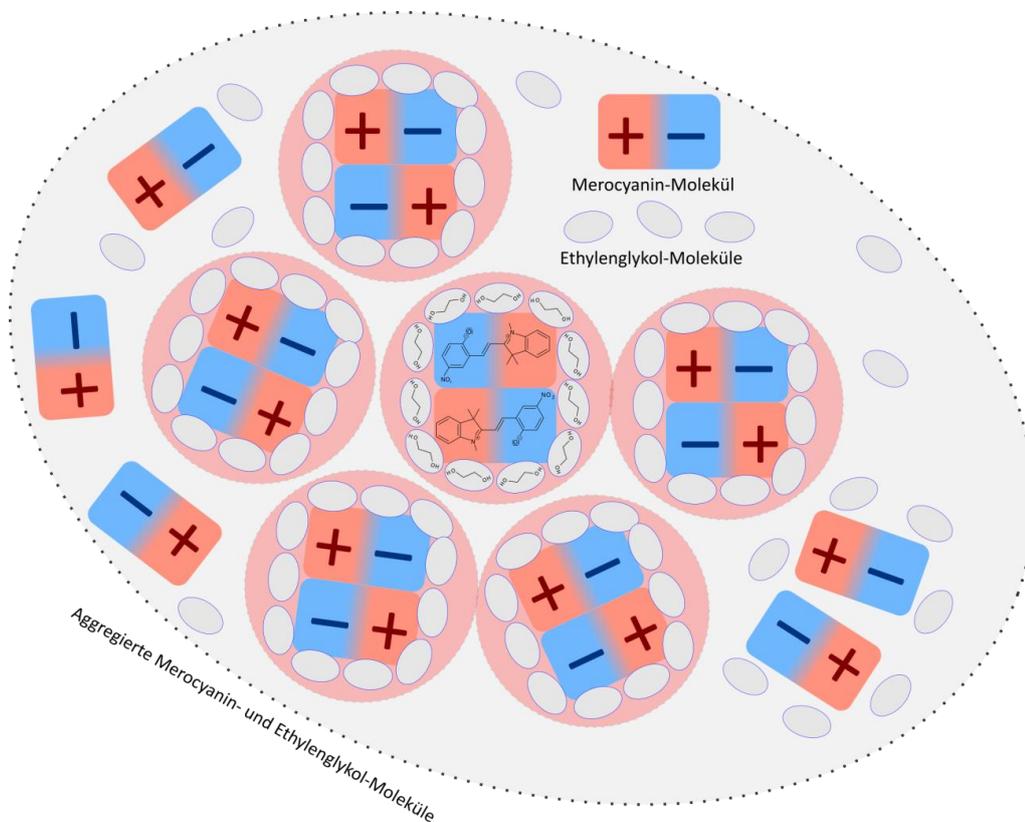


Abb. 76: Schematische Darstellung der Aggregation von Merocyanin-Molekülen in Ethylenglykol, Ethylenglykol-Moleküle bilden eine käfigartige Ummantelung um Merocyanin-„Dimere“ [nach 16,84,86, 124]

Aus den starken intermolekularen Wechselwirkungen der Aggregation bzw. der „Komplexierung“ resultiert eine so gute Stabilisierung, dass bei Raumtemperatur und im Dunklen die thermische Isomerisierung von Spiropyran zu Merocyanin bevorzugt abläuft („[...] the zwitterionic structure with a highly polar character forms a complex with the polar solvent molecules; this complex formation stabilizes the coloured form“²⁶) [107, 110]. Sowohl Aggregation, als auch Komplexierung führen zu einer Einschränkung der Moleküleigenbewegung der Merocyanin-Moleküle und sind Gründe für das relativ hohe Emissionsvermögen von Merocyanin in Ethylenglykol und anderen polaren Lösemitteln [84,86].

Die Gruppe um die Wissenschaftler *J. Whelan, J.-M. Nunzi, S. Hoz* und *E. Buncel* hat den Einfluss der Lösemittelviskosität auf das photochrome Verhalten von Spiropyran und Merocyanin, u.a. in Ethylenglykol-Methanol-Gemischen näher untersucht [111].

²⁶ M. Ueda, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1007 [107]

Das Ergebnis dieser Arbeiten ist, dass sich das photochemische und thermische Gleichgewicht zwischen Spiropyran und Merocyanin nicht nur unterscheidet, sondern völlig unabhängig voneinander ist: „*There is a clear dichotomy between the effect of viscosity on the photochemical ring opening (SP - MC) and thermal equilibration processes (SP-MC).*“²⁷ Whelan et al. erklären dieses Phänomen dadurch, dass die photochemische Umwandlung im Gegensatz zur thermischen Isomerisierung viskositätsabhängig ist. Als Grund nennen sie die zeitliche Verzögerung zwischen dem Übergang eines Moleküls in den elektronisch angeregten Zustand (10^{-15} s) und der Reorganisation der umgebenden Lösemittelmoleküle (10^{-10} – 10^{-12} s). Demzufolge ist die Neu-Orientierung (Reorganisation) der Lösemittelmoleküle die Voraussetzung für die Stabilisierung des Übergangszustandes und steht in direkter Beziehung zur Beweglichkeit der Lösemittelmoleküle, also der Lösemittelviskosität. Eine hohe Lösemittelviskosität würde demnach die, für eine räumliche Umlagerung benötigte, Stabilisierung des Übergangszustandes verlangsamen bzw. behindern („*However, since photochemical excitation occurs so much faster than dielectric relaxation if a major geometrical change is needed for the SP* to be converted into MC, viscosity is likely to hamper this process.*“²⁸). Im Falle der thermischen Isomerisierung wird dagegen davon ausgegangen, dass die Lösemittelmoleküle bereits vor der Reaktion die richtige Orientierung eingenommen haben. Die thermische Isomerisierung läuft demnach unabhängig von der Lösemittelviskosität ab [111]. Die Erkenntnisse von Whelan et al. decken sich weitestgehend mit den eigenen Beobachtungen und Ergebnissen zur Untersuchung des photochromen Verhaltens von Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol und in Ethylenglykol-Ethanol-Gemischen. Mithilfe dieser Hypothese, kann u.a. das Phänomen, dass Merocyanin in einer Ethylenglykol-Lösung nicht mit UV-Licht erzeugt werden kann, plausibel erklärt werden. Das Phänomen, dass sich eine Merocyanin-Lösung bei UV-Belichtung entfärbt, kann damit aber nicht hinreichend erklärt werden.

Andréasson et al. haben das photochrome Verhalten verschiedener Spiropyrane im wässrigen Medium untersucht [74]. Sie kamen u.a. zu dem Ergebnis, dass das Merocyanin-Molekül in wässriger Phase hydrolysiert werden kann [74]. Der zugehörige

²⁷ J. Whelan, E. Buncel, *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2012**, *14*, 13684 [111]

²⁸ J. Whelan, E. Buncel, *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2012**, *14*, 13684 [111]

Mechanismus ist in Abbildung 77 dargestellt. Das Edukt und die Produkte sind eingerahmt und das beteiligte Wassermolekül der Übersichtlichkeit farbig markiert.

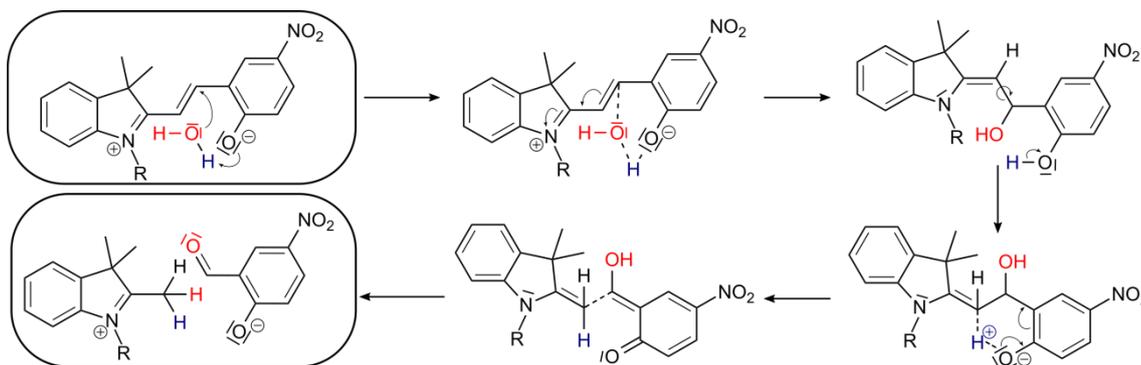
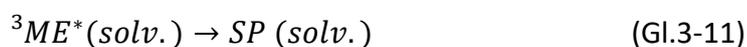
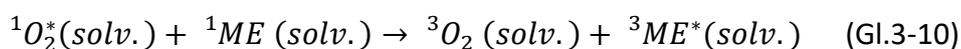
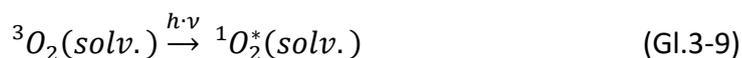


Abb. 77: Hydrolyse-Mechanismus von Merocyanin in Wasser, nach Andréasson et al. [nach 74]

Der Wasseranteil des verwendeten Ethylenglykols, lag bei etwa 1 Vol.-%. Möglicherweise hat bereits dieser relativ geringe Wasseranteil einen inhibierenden Einfluss auf die Photochromie von Spiropyran/Merocyanin.

Auch die Anwesenheit von Singulett-Sauerstoff (1O_2) könnte eine Rolle spielen. Wie in früheren Arbeiten bereits gezeigt wurde, kann die Reisolierung von Merocyanin zu Spiropyran auch aus dem angeregten Triplett-Zustand erfolgen [104]. Singulett-Sauerstoff (1O_2) würde in diesem Fall als Triplett-Sensibilisator wirken (vgl. Kapitel 2.1.5.). Aufgrund der hohen Viskosität von Ethylenglykol kann davon ausgegangen werden, dass gelöster Sauerstoff nur sehr langsam entweichen kann [112]. Der Sauerstoffanteil einer ethylenglykolischen Lösung wird demnach größer sein, als der einer vergleichbaren ethanolischen Lösung. Die Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) führt zu einer vermehrten Bildung von Singulett-Sauerstoff (Gl.3-9), welcher durch Energietransfer-Prozesse zur Bildung von angeregtem Triplett-Merocyanin ($^3ME^*$) beiträgt (Gl.3-10). Angeregtes Triplett-Merocyanin ($^3ME^*$) könnte zu Spiropyran (SP) isomerisieren (Gl.3-11) oder sogar photochemisch abgebaut werden (Gl.3-12) [104]. Die Folge wäre in beiden Fällen eine Entfärbung der bestrahlten Lösung.



Für diese Hypothese sprechen u.a. die eigenen Untersuchungsergebnisse. Sie zeigen, dass Merocyanin auf thermischen Weg in einer ethylenglykolischen Lösung erzeugt werden kann und über mehrere Tage bis Wochen stabil ist. Bei Anwesenheit von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) entfärbt sich die Lösung dagegen innerhalb weniger Sekunden bis Minuten und die Farbe kehrt im Dunklen nur langsam zurück, wobei der Vorgang durch Erwärmen beschleunigt werden kann (vgl. Kapitel 3.1.3.).

Aliphatische Amine, wie das eingesetzte Triethanolamin gelten als effiziente Singulett-Sauerstoff-Quencher [105]. Somit spricht die Tatsache, dass die Zugabe von Triethanolamin zu einer Verbesserung der Schaltbarkeit von Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol führt, ebenfalls für die Singulett-Sauerstoff-Hypothese. Leider konnte in einem Kontrollexperiment, in welchem eine mit Stickstoff gespülte Merocyanin-Lösung mit einer herkömmlichen Merocyanin-Probe verglichen wurde, diese Hypothese nicht verifiziert werden. Beide Lösungen zeigten im gleichen Maße das bereits geschilderte Entfärbungsphänomen (Abb. 78).



Abb. 78: Experiment zur Überprüfung der Singulett-Sauerstoff-Hypothese, Links: Merocyanin in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) vor der Bestrahlung mit UV-Licht, Rechts: nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s)

Welche Ursache für das lediglich in Ethylenglykol auftretende Phänomen verantwortlich ist, konnte schlussendlich nicht vollständig aufgeklärt werden. Die Ergänzung der Hypothesen von *Whelan et al.* [111] durch die folgende eigene Hypothese stellt die plausibelste Erklärung dar: Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Merocyanin- und Ethylenglykol-Molekülen (vgl. Abb. 75 und Abb. 76) sind so stark, dass sie, trotz der hohen Lösemittelviskosität, die Bildung stabilisierter Übergangszustände ermöglichen oder gar begünstigen, die zu einer photochemischen Umwandlung von Merocyanin in Spiropyran führen.

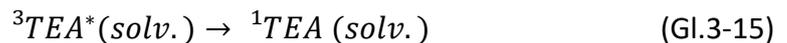
3.1.5.3.1. Photochromes Verhalten von Merocyanin (MEH⁺) nach Zugabe von Trichloressigsäure:

Die Hypothese aus Kapitel 3.1.5.3. (S. 105) wird durch die Tatsache gestützt, dass sich das photochrome Verhalten der protonierten Merocyanin-Spezies (MEH⁺) vom Verhalten der unprotonierten Merocyanin-Form (ME) in Ethylenglykol unterscheidet. Unter der Voraussetzung, dass die erwähnten intermolekularen Kräfte durch eine Protonierung des Sauerstoffatoms stark herabgesetzt bzw. aufgehoben werden, sollte die Bildung entsprechender Übergangszustände erschwert bzw. verhindert werden. Dafür spricht u.a., dass laut den Untersuchungen von Andréasson et al. die Bildung der protonierten Merocyanin-Form eine Hydrolyse nach dem in Abbildung 77 dargestellten Mechanismus [74] in Wasser verhindert. Eine inhibierende Einwirkung anwesender Wassermoleküle sollte demnach mit steigender Protonenkonzentration nachlassen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass auch die Bildung von Merocyanin-Ethylenglykol-Komplexen (vgl. Abb. 75) mit steigender Protonenkonzentration erschwert wird. Je größer die Menge der zugegebenen Säure, desto besser sollte MEH⁺ photochemisch erzeugt werden können. Diese Annahme wird durch die Untersuchungsergebnisse gestützt (vgl. Kapitel 3.1.3 und Kapitel 3.1.4).

Das abweichende photochrome Verhalten von MEH⁺ in Aceton und Ethanol im Vergleich zum Verhalten in Ethylenglykol, könnte dabei auf die schlechte Stabilisierung von Spiropyran zurückzuführen sein. Anders als in Aceton und in Ethanol ist Spiropyran (SP) in Ethylenglykol thermisch instabil. Aus diesem Grund kommt es womöglich gar nicht oder nur in geringem Maße zur Bildung der protonierten Spiropyran-Spezies (SPH⁺). Außerdem dürfte die Lebensdauer von SPH⁺ in Ethylenglykol deutlich geringer sein, als in anderen polaren Lösemitteln. Als Folge sollte der Einfluss von SPH⁺ auf die Lage des photostationären und thermischen Gleichgewichts so gering ausfallen, dass sich MEH⁺ durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) in Ethylenglykol erzeugen lässt. Unter Berücksichtigung dieser Hypothese, sollte Stabilität und Lebensdauer der SPH⁺-Spezies bei zunehmenden Ethanol-Anteil in einem Ethylenglykol-Ethanol-Gemisch steigen. Die photochemische „Schaltbarkeit“ von SP/MEH⁺ sollte sinken. Auch diese Vermutung wird durch die Untersuchungsergebnisse gestützt (Kapitel 3.1.4.).

3.1.5.3.2. Photochromes Verhalten von Merocyanin (ME) nach Zugabe von Triethanolamin:

Neben der Zugabe von Säure führte auch die Zugabe von Triethanolamin zur Änderung des photochromen Verhaltens von Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol (vgl. Kapitel 3.1.3.3.). Obwohl die Singulett-Sauerstoff-Hypothese nicht verifiziert werden konnte, könnte Triethanolamin als (Triplett-)Quencher das photochemische Verhalten von Spiropyran/Merocyanin beeinflussen [104,113]. Ähnlich wie β -Carotin (vgl. Kapitel 2.1.5.2.) könnte Triethanolamin angeregtes Merocyanin ($^1ME^*/^3ME^*$) stoßinduziert quenchen (Gl.3-13 und Gl.3-14), indem es die Energie aufnimmt und anschließend durch Schwingungsrelaxation desaktiviert (Gl.3-15).



Als Folge der stoßinduzierten Desaktivierung, würde die photochemische Isomerisierung von Merocyanin zu Spiropyran verhindert. Gegen diese Hypothese spricht jedoch zum einen, dass die Zugabe von Triethanolamin auch ohne UV-Bestrahlung zu einer spontanen Farbvertiefung bzw. einem Absorptionsanstieg am Maximum ($\lambda = 522 \text{ nm}$) führt. Zum anderen nimmt die Emissionsintensität bei Zugabe von Triethanolamin zu, statt zu sinken.

Die Beobachtung, dass zur „Neutralisierung“ einer mit Triethanolamin versetzten Merocyanin-Lösung mehr als eine äquimolare Menge Trichloressigsäure gebraucht wird, spricht eher für die Bildung eines Komplexes. In Arbeiten von *Yoa et al.* wurden bereits Komplexe von Merocyaninen mit Aminen, insbesondere der Aminosäure Histidin untersucht [114]. Die Aminosäure Histidin ist dabei über die protonierte Amino-Gruppe ($-\text{NH}_3^+$) auf der einen Seite und die Carboxy-Gruppe ($-\text{COO}^-$) auf der anderen Seite an das Merocyanin-Zwitterion gebunden. Das Triethanolamin-Molekül kann, da es in Lösung unprotoniert vorliegt, nicht auf die gleiche Weise an das Merocyanin-Zwitterion binden. Es besteht die Möglichkeit, dass es entweder an das positiv geladene Stickstoffatom des Zwitterions bindet, oder über Hydroxy-Gruppen mit dem Merocyanin-Molekül in Wechselwirkung tritt, ähnlich einem Ethylenglykol-

Molekül. Zur Verifizierung der Hypothese, dass die Bildung von Merocyanin-Triethanolamin-Komplexen Ursache für die Änderung des photochromen Verhaltens ist, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt. Das Ziel war herauszufinden, ob das Phänomen bei der Zugabe anderer Amine (Triethylamin, Pyridin und Pyrrol) ebenso beobachtet werden kann. Durch die Zugabe von Triethylamin sollte festgestellt werden, inwieweit die Art des Restes am Stickstoffatom (Et- vs. EtOH-) Einfluss nimmt. Die Zugabe von Pyridin diente der Überprüfung, ob aliphatische oder aromatische Amine analog reagieren. Pyrrol wurde ausgewählt, um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Basenstärke und der auftretenden Färbung zu überprüfen.

Der Versuch zeigte, dass die Zugabe der unterschiedlichen Amine zum selben Ergebnis führte (Tabelle 5, rechte Spalte). Nach der Zugabe konnte immer eine deutlich verbesserte photochemische Schaltbarkeit von Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol beobachtet werden, wobei das Phänomen bei Zugabe der schwachen Base Pyrrol deutlich weniger stark ausgeprägt war, als bei der Zugabe der übrigen Amine.

Zugabe von	vor der Bestrahlung	nach der Bestrahlung	nach Zugabe von Amin und Bestrahlung
Triethanolamin $pK_B = 6,26$			
Triethylamin $pK_B = 3,25$			
Pyridin $pK_B = 8,77$			
Pyrrol $pK_B = 13,6$			

Tabelle 5: Absorption von Spiropyran/Merocyanin ($c(SP) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol (v.l.n.r.): vor der Bestrahlung ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 120 s), nach der Bestrahlung und nach der Amin-Zugabe und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s)

Die Ergebnisse lassen die folgenden Schlüsse zu: (i) Da alle Amine, dasselbe Phänomen hervorrufen, erfolgt eine Wechselwirkung offensichtlich über die Amino-Gruppe und nicht über die jeweiligen Reste. (ii) Der Effekt war bei der Zugabe äquimolarer Mengen bei Pyridin am stärksten und bei Pyrrol am schwächsten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Basizität des Amins (vgl. Tabelle 5) [115] und dem Ausmaß des Effekts zu bestehen scheint.

In Abbildung 79 ist schematisch dargestellt, wie eine solche Annäherung bzw. Bindung an das Merocyanin-Molekül aussehen könnte.

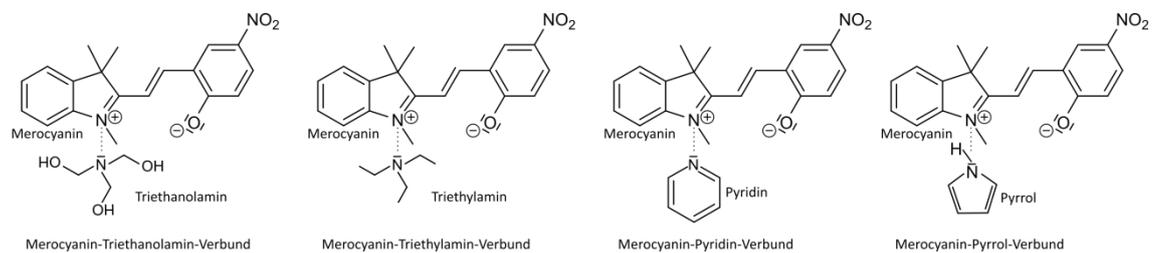


Abb. 79: Schematische Darstellung der „Bindung“ eines Amins (v.l.n.r.: Triethanolamin, Triethylamin, Pyridin und Pyrrol) an das Merocyanin-Zwitterion

Als Folge der Koordination von Triethanolamin an Merocyanin, wird die Ringschlussreaktion von der offenkettigen Merocyanin-Form zur geschlossenen Spiropyran-Form gehemmt (Abb. 80). Die Ringöffnungsreaktion kann dagegen ungehemmt ablaufen, demnach wird Merocyanin erzeugt aber nicht abgebaut. Es kommt zu einer Farbvertiefung bzw. Färbung der Ethylenglykol-Lösung.

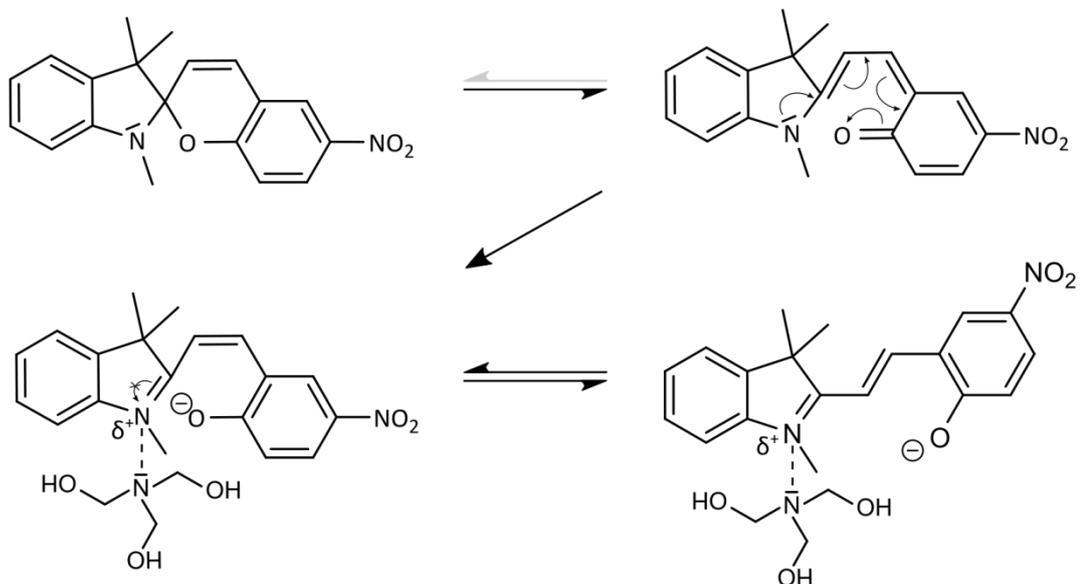


Abb. 80: Geänderter Mechanismus zur Isomerisierung von Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME) nach [82] in Anwesenheit von Triethanolamin

Zusätzlich zu den unterschiedlichen Aminen wurde auch das photochrome Verhalten von Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol bei Zugabe von Hydroxid-Ionen untersucht. Das Ergebnis war dasselbe (Abb. 81).

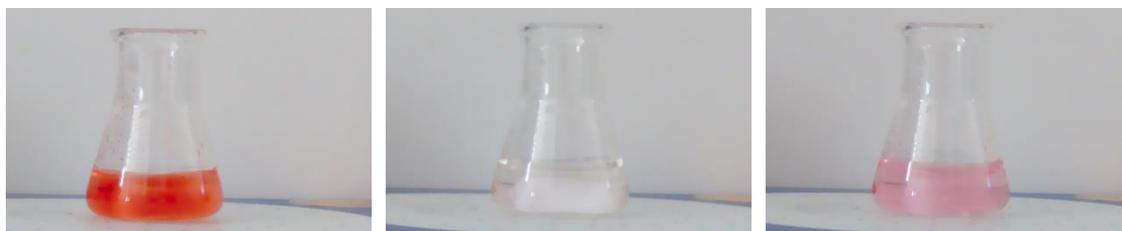


Abb. 81: Absorption von Spiropyran/Merocyanin ($c(SP) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol, links: vor der Bestrahlung, Mitte: nach der Bestrahlung ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 120 s), rechts: nach der Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung und Bestrahlung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ (30 s)

Aus den Ergebnissen lässt sich daher schließen, dass die Zugabe eines Nukleophils oder einer Base zu einer Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol zu einer Verschiebung des thermischen und photostationären Gleichgewichts zugunsten von Merocyanin führt. Die Untersuchungen der Gruppe *Dagiliene' et al.* zur Detektion von Cyanid-Ionen mit Merocyanin [116] oder die Untersuchung von *Boyd et al.* zum photochemischen Verhalten von Merocyanin in ionischen Lösungen [117], unterstützen die eigene Hypothese, dass es zu einer relativ starken Bindung zwischen Amin (Nukleophil) und Merocyanin kommt. *Görner et al.* kommen sogar zu dem Ergebnis, dass in Anwesenheit von Triethylamin die Photoreduktion von Merocyanin zu einer Dihydomerocyanin-Spezies in Acetonitril beobachtet werden kann [118]. Aufgrund der schlechten Erzeugbarkeit der MEH^+ -Spezies, wurde die Basenzugabe in anderen polaren Lösemitteln, wie Aceton, Acetonitril und Ethanol, jedoch nicht untersucht. Es ist daher nicht ganz auszuschließen, dass ähnliche Effekte auch in diesen Lösemitteln auftreten könnten. In Tetrahydrofuran wurde das Phänomen nicht beobachtet. Die in den Arbeiten von *Dagiliene' et al.* und *Boyd et al.* beschriebene kovalente Bindung von Nukleophilen an Merocyanin, wird im Falle der untersuchten Amine in Ethylenglykol voraussichtlich ebenso wenig eine Rolle spielen, wie die durch *Görner et al.* beschriebene Photoreduktion von Merocyanin [116-118]. In diesen Arbeiten wurde jeweils eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima gemessen. Eine solche Verschiebung konnte jedoch bei der Zugabe von Triethanolamin nicht beobachtet werden (vgl. Diagramm 26, S. 80). Die Tatsache, dass eine mit Triethanolamin versetzte Merocyanin-Lösung durch Zugabe eines Trichloressigsäure-Überschusses, die Farbe von Rot nach Gelb wechselt, spricht ebenfalls gegen eine kovalente Bindung desamins an Merocyanin.

3.1.5.4. Diskussion des Emissionsverhaltens von Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln

Die Fähigkeit des molekularen Schalters Spiropyran/Merocyanin Licht zu emittieren wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht [72,119-124]. Das Ergebnis dieser Arbeiten war u.a., dass lediglich die Merocyanin-Form in polaren organischen Lösemitteln wie z.B. Aceton und Ethanol, sowie Nanopartikeln und Feststoffmatrices mit ausreichend großer Quantenausbeute fluoresziert [104-124]. Die eigenen Ergebnisse aus Kapitel 3.1. zeigen deutlich, dass Merocyanin in allen untersuchten Lösemitteln abgesehen von Toluol in einem sicht- und messbaren Maß fluoresziert. Es konnte dabei eine positive Korrelation zwischen Emissionsintensität und Lösemittelpolarität festgestellt werden. Dieser Zusammenhang lässt sich mithilfe der Lösemittleffekte erklären. In polaren Lösemitteln wie Aceton und Ethanol treten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Aceton) bzw. Wasserstoff-Brückenbindungen (Ethanol) auf. Sie tragen einerseits zu einer verbesserten Stabilisierung des Merocyanin-Zwitterions bei (vgl. Kap. 3.1.5.2.), andererseits führen sie zu einer Herabsetzung der Moleküleigenbeweglichkeit bis hin zur völligen Immobilisierung (RIM-Prozesse, vgl. Kap. 2.1.4). Die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Desaktivierung angeregter Merocyanin-Moleküle steigt demnach mit zunehmender Lösemittelpolarität. Auch die in Kapitel 3.1.5.3. erwähnte Aggregation von Merocyanin in polarerer Lösemitteln [110], begünstigt die Desaktivierung unter Lichtemission.

Die protonierte Form von Merocyanin (MEH^+) zeigt in unpolaren Lösemitteln wie z.B. Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform ein besseres Emissionsvermögen als freies Merocyanin (ME). In polarerer Lösemitteln, beispielsweise in Aceton, Ethanol oder Ethylenglykol, ist das Emissionsvermögen höchstens vergleichbar mit dem von Merocyanin in unprotonierter Form (ME). Emissionsvermögen und Lösemittelpolarität korrelieren eher negativ miteinander. In Anlehnung an die in den vorherigen Kapiteln (3.1.5.1. – 3.1.5.3.) diskutierten Hypothesen zur Existenz einer protonierten Spiropyran-Spezies (SPH^+) und des photoaziden Verhaltens von MEH^+ in polaren Lösemitteln, kann das relativ geringere Emissionsvermögen angesäuerter Merocyanin-Lösungen auf die geringere Anzahl fluoreszenzfähiger Teilchen zurückzuführen sein.

Wie bereits in Kapitel 3.1.5.3. diskutiert, ist davon auszugehen, dass das Merocyanin-Zwitterion stärkere Wechselwirkungen mit benachbarten Teilchen (Merocyanin- und Lösemittel-Moleküle) eingehen kann, als das protonierte Merocyanin-Molekül. Unter der Annahme, dass die Aggregation bzw. Komplexierung von Merocyanin-Teilchen und das Emissionsverhalten von Merocyanin-Teilchen eng zusammenhängen, würde die Destabilisierung dieser Aggregate bzw. Komplexe, beispielsweise durch Protonierung, zu einer Abnahme der Emissionsintensität führen.

Protonierte Merocyanin-Moleküle verfügen möglicherweise über deutlich mehr Freiheitsgrade als unprotonierte Merocyanin-Moleküle. Das bedeutet, die Desaktivierung durch Emission von Licht ist unwahrscheinlicher und die gemessene Fluoreszenzintensität der Proben ist bei vergleichbarer Teilchenkonzentration geringer.

Die starke Zunahme der Emissionsintensität in angesäuerten unpolaren Lösungen (in Toluol, Tetrahydrofuran und Chloroform), kann auf die größere mittlere Lebensdauer der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) zurückgeführt werden. In Toluol scheint der besondere Fall aufzutreten, dass Merocyanin in unprotonierter Form nicht fluoresziert, in protonierter Form dagegen vergleichsweise stark fluoresziert, solange die Lösung nicht zu sauer ist. Dieses Phänomen hängt mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der besseren Stabilisierung des protonierten Merocyanin-Moleküls gegenüber dem unprotonierten Merocyanin-Zwitterion zusammen. Lösemittel-Teilchen können auf der einen Seite mit dem unpolareren MEH^+ -Molekül stärker wechselwirken, auf der anderen Seite steigt mit der größeren Lebensdauer auch die Wahrscheinlichkeit einer Desaktivierung unter Emission von Licht.

Neben dem Rückgang der Emissionsintensität, war vor allem die Bildung einer Schulter im Emissionsspektrum bei $\lambda \approx 510$ nm in den Lösemitteln Aceton, Ethanol und Ethylenglykol auffällig. In Verbindung mit der Hypothese, dass sich protoniertes Merocyanin (MEH^+) wie eine Photosäure verhält, kann die Schulter als Emissionssignal der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) interpretiert werden. Das würde bedeuten, dass zwar der Großteil der MEH^+ -Moleküle sein Proton bei Anregung mit UV-Licht abgibt, ein kleiner Anteil jedoch als MEH^+ unter Emission von Licht desaktiviert. Dies würde auf der einen Seite den Rückgang der Emissionsintensität im Bereich des Emissionsmaximums von Merocyanin (ME) und auf der anderen Seite die Bildung einer

hypsochromen Schulter erklären. Aufgrund der Hypothese, dass der photoazide Effekt mit sinkender Lösemittelpolarität abnimmt, ist in unpolaren Lösemitteln wie z.B. Tetrahydrofuran und Chloroform das gesamte Emissionsspektrum hypsochrom verschoben.

Das Phänomen, dass die Emissionsintensität von Merocyanin in Ethylenglykol nach Zugabe von Triethanolamin deutlich zunimmt, kann mithilfe der in Kapitel 3.1.5.3. formulierten Hypothese zur Bildung von Merocyanin-Amin-Komplexen erklärt werden. Da die intermolekular wirkenden Kräfte zwischen Merocyanin- und Triethanolamin-Teilchen offensichtlich deutlich stärker sind, als die Wechselwirkungen zwischen Merocyanin-Molekülen und umgebenden Lösemittel-Teilchen, nimmt die Moleküleigenbeweglichkeit der Merocyanin-Teilchen ab. Die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung unter Emission von Licht steigt.

3.2. Molekulare Logik

Das Ziel der photometrischen Untersuchungen war herauszufinden, in welchen Lösemitteln die verschiedenen Formen von Spiropyran/Merocyanin erstens möglichst deutlich voneinander zu unterscheiden sind, zweitens thermisch möglichst stabil sind und drittens einfach zu erzeugen sind z.B. durch Einsatz von Licht unterschiedlicher Wellenlänge, Säure oder Base. Das vermutliche Auftreten der SPH⁺-Form schränkte die Einsatzmöglichkeiten von Spiropyran als molekularen Schalter für molekulare Logik in den Lösemitteln Aceton und Ethanol zwar einerseits ein, bot andererseits gerade dadurch weitere alternative Umsetzungsmöglichkeiten. Der Fokus wurde demnach auf Anwendungen in den Lösemitteln Tetrahydrofuran²⁹, Ethanol und Ethylenglykol gelegt.

3.2.1. Molekulare Schaltungen in Lösung

Zu Beginn des Kapitels wurde bereits die einfachste Verknüpfung, das *YES-Gate*, erwähnt. Diese Schaltung besteht aus nur einem Input-Signal. Im Folgenden sollen Verknüpfung mit (mindestens) zwei Eingangssignalen angesprochen werden.

3.2.1.1. Die AND-Verknüpfung

Als erstes Eingangssignal (Input 1) des AND-Gates fungiert UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und als zweites Signal die Zugabe von Trichloressigsäure ($c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) zu einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Tetrahydrofuran. Als Ausgangssignal (Output) dient das Absorptionsmaximum der protonierten Merocyanin-Form (MEH⁺) bei $\lambda \approx 440 \text{ nm}$. Um ein aktives Ausgangssignal auslesen zu können, müssen beide Signale aktiv

AND-Gate		
Input 1 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Input 2 (H ⁺)	Output (Abs _{440 nm})
0	0	0
1	0	0
0	1	0
1	1	1

Abb. 82: Wahrheitstabelle eines AND-Gatters mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in THF

sein (Abb. 82) (1/1|1). Das heißt es müssen sowohl Merocyanin-Moleküle erzeugt werden, als auch H⁺-Ionen zur Protonierung vorhanden sein. Sollte nur das erste Signal aktiv sein, so entsteht zwar Merocyanin, aber es kann keine Absorption bei $\lambda \approx 440 \text{ nm}$ gemessen werden (1/0|0). Die alleinige Zugabe von Säure führt zu keiner farbigen Merocyanin-Form, d.h. keiner Farbänderung (0/1|0). Die beiden Eingangssignale können miteinander getauscht werden, ohne das Ergebnis zu beeinflussen. Nachdem

²⁹ Alle in THF angesprochenen Verknüpfungen lassen sich auch in Toluol oder Chloroform nachstellen

die Schaltung ausgelöst wurde, kann sie durch die Zugabe von Triethanolamin³⁰ ($c(\text{TEA}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) und blauem Licht der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ wieder zurückgesetzt werden.

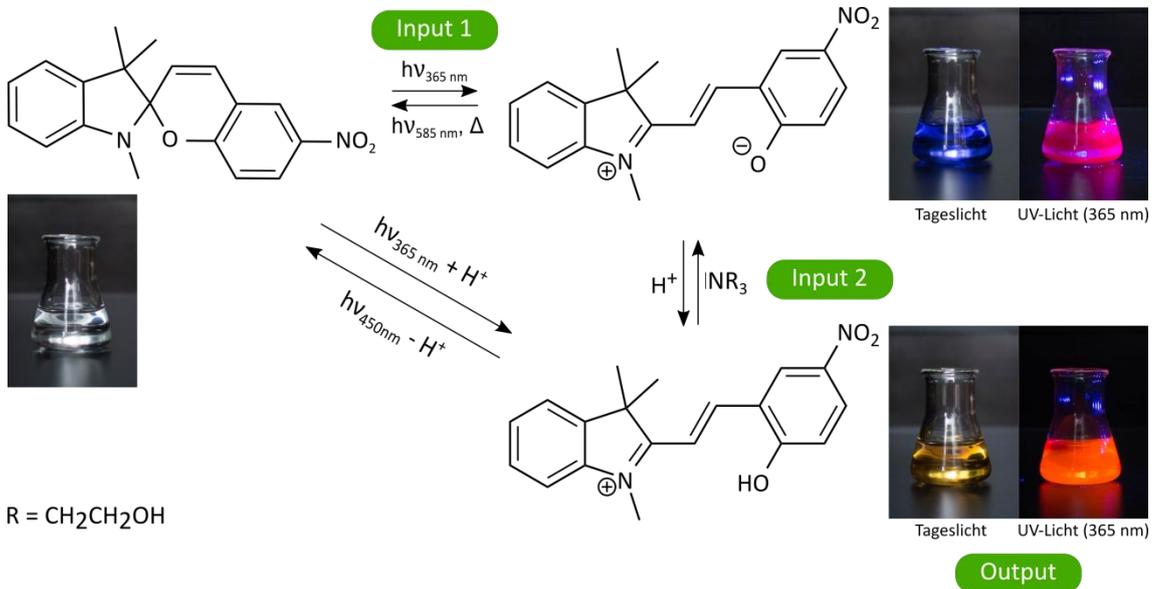


Abb. 83: Inputs und Output des AND-Gatters mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Tetrahydrofuran.

Statt die Funktion der Verknüpfung photometrisch mithilfe eines UV-Vis-Spektrometers zu verfolgen, kann der Farbwechsel von farblos zu gelb auch mit dem Auge beobachtet werden (Abb. 83). Auch die Emission könnte als Ausgangssignal genutzt werden, die Farbänderung ist mit dem Auge gut zu erkennen. Aus didaktischer Sicht kann auch die Verwendung von Toluol als Lösemittel Sinn machen, weil in Toluol nur die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ sichtbar fluoresziert (vgl. Anhang).

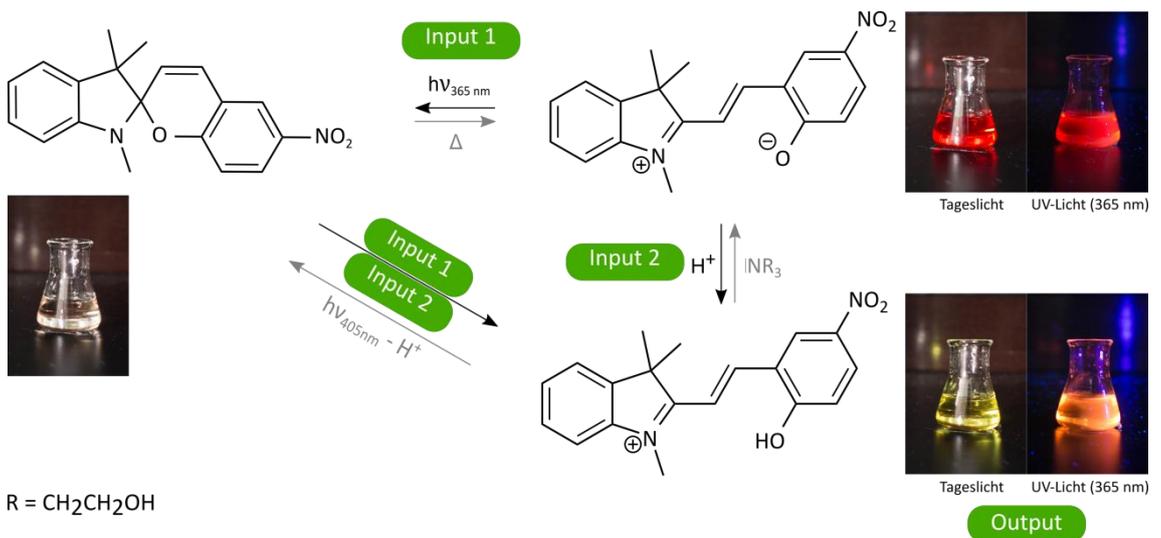


Abb. 84. Inputs und Output der AND-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol.

³⁰ Triethanolamin wird in allen folgenden Abbildungen als |N-R dargestellt mit R = CH₂CH₂OH.

Das AND-Gate ist auch in Ethylenglykol umsetzbar. Zur besseren Sichtbarkeit ist es sinnvoll, die Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) vor Beginn der Umsetzung mit grünem Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$) zu bestrahlen, um die Merocyanin-Form aus der Lösung zu entfernen. Als aktiver Output wird die Absorption von Licht bei $\lambda = 405 \text{ nm}$ bzw. der Farbwechsel von farblos zu gelb definiert (Abb. 84). Die schlechtere „Schaltbarkeit“ der freien Merocyanin-Form (ME) spielt für die Umsetzung der AND-Verknüpfung keine Rolle, da die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ photochemisch erzeugt werden kann. Als Alternative bietet sich die Verwendung der in Kap. 3.1.4. angesprochenen Ethylenglykol-Ethanol-Gemische an, wobei auf einen relativ hohen Anteil an Ethylenglykol (z.B. EG:EtOH = 70:30) geachtet werden sollte.

3.2.1.2. Die OR-Verknüpfung

Das OR-Gatter ist in Tetrahydrofuran und vergleichbaren Lösemitteln mit Spiropyran/Merocyanin nur schwer umzusetzen. Die freie Merocyanin-Form besitzt eine sehr kurze Lebensdauer und liegt im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur quasi nicht vor. Zur Erzeugung von Merocyanin wird zwangsläufig UV-Licht benötigt. Die Bestrahlung mit UV-Licht stellt also für jede Verknüpfung in Tetrahydrofuran ein zwingend aktives Eingangssignal dar. Dies steht jedoch im Widerspruch zum Prinzip einer OR-Schaltung. Die Umsetzung einer Verknüpfung nach dem „OR“-Prinzip mit Spiropyran/Merocyanin bietet sich demnach eher in Lösemitteln wie z.B. Ethanol und Ethylenglykol an, da Merocyanin in diesen Lösemitteln über eine ausreichend lange Lebensdauer verfügt. Das Lösemittel Ethylenglykol ist aufgrund des besonderen photochromen Verhaltens der unterschiedlichen Merocyanin-Formen (ME/MEH⁺) besonders gut geeignet.

Zur Erstellung der Verknüpfung wird eine Spiropyran-Lösung der Konzentration $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ in Ethylenglykol verwendet. Eingangssignale sind die Zugabe von Trichloressigsäure (H^+ , $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) und die Zugabe von Triethanolamin (NR_3 , $c(\text{TEA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$). Als Ausgangssignal wird die Fluoreszenzemission (E_m) bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ gemessen bzw. mit dem Auge verfolgt (Abb. 85). Dazu wird die

OR-Gate		
Input 1 (H^+)	Input 2 (NR_3)	Output ($E_{m633 \text{ nm}}$)
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	1

Abb. 85: Wahrheitstabelle eines OR-Gatters mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol

entsprechende Probe mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ angeregt. Den Untersuchungsergebnissen aus Kapitel 3.1.3.3. zufolge, ist die gewählte Spiropyran-Konzentration so gering, dass die Probe bereits zu Beginn kaum Merocyanin enthält. Außerdem führt die starke Anregung mit Licht dieser Wellenlänge zu einer schnellen Entfärbung der neutralen Probe, so dass im Ausgangszustand keine Fluoreszenz zu sehen bzw. zu messen sein sollte (0/0|1) (Abb. 86 links). Durch die Zugabe von Säure kann die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ gebildet werden. In protonierter Form ist Merocyanin (MEH^+) in der Lage auch bei längerer Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) zu fluoreszieren (1/0|1) (Abb. 86 oben). Die Zugabe von Triethanolamin führt zu einer rötlichen Fluoreszenzemission (vgl. Kapitel 3.1.3.4. und Abb. 86) (0/1|1). Die Konzentration von Trichloressigsäure und Triethanolamin sind so gewählt, dass bei Aktivierung beider Inputs (äquimolare Zugabe) ebenfalls eine rötliche Fluoreszenzemission beobachtet werden kann (1/1|1) (Abb. 86 unten).

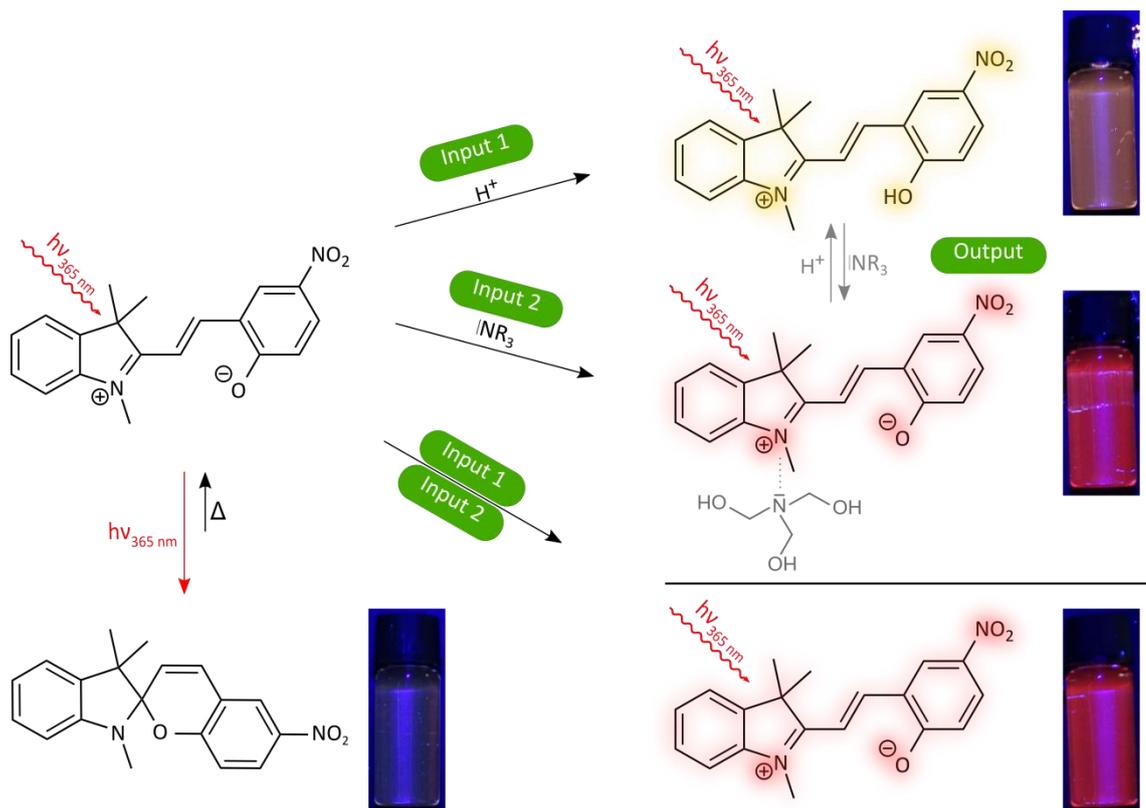


Abb. 86: Inputs und Output der OR-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol

Das Zurücksetzen der Schaltung hat sich als problematisch erwiesen. Die Deprotonierung durch Base funktioniert zwar sehr gut, aber es ist schwierig den nichtfluoreszenten Ausgangszustand wiederherzustellen, da die alleinige Anwesenheit von Triethanolamin-Molekülen die emissive Desaktivierung stark begünstigt (vgl. Kapitel 3.1.5.2.).

3.2.1.3. Die XOR-Verknüpfung

Die Entwicklung einer unimolekularen aussagekräftigen XOR-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin war schwierig. Den theoretischen Überlegungen zufolge hätte die Umsetzung der oben beschriebenen OR-Verknüpfung in Ethylenglykol, mit sich vollständig neutralisierenden TCA- und TEA-Konzentrationen, einer Verknüpfung nach dem XOR-Prinzip entsprechen können. Leider ließ sich eine solche Schaltung nicht praktisch darstellen, da bereits die Anwesenheit der Base Triethanolamin in der Lösung für eine fluoreszente Merocyanin-Form sorgt. Ein weiteres Konzept einer XOR-Verknüpfung wurde erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Darstellung eines Halbaddierers umgesetzt. Da dazu weitere Vorversuche nötig waren, wird die genaue Konzeption des XOR-Gates in einem späteren Kapitel näher erläutert (Kapitel 3.2.1.7).

3.2.1.4. Die NOR-Verknüpfung

Die NOR-Verknüpfung, d.h. eine Schaltung, bei der nur im Ausgangszustand ein aktives Ausgangssignal erkannt werden kann, lässt sich mit Spiropyran/Merocyanin auf unterschiedliche Art und Weise bei Tagelicht oder in Dunkelheit umsetzen.

Für die Umsetzung bei Tageslicht kann u.a. eine neutrale Merocyanin-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) verwendet werden. Als Eingangssignale werden UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ (Input 1) und grünes Licht der Wellenlänge $\lambda = 530 \text{ nm}$ (Input 2) genutzt. Alternativ kann auch blaues Licht ($\lambda = 400 \text{ nm}$) als Eingangssignal statt eines der beiden anderen verwendet werden. Als aktives Ausgangssignal

NOR-Gate		
Input 1 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Input 2 ($\lambda_{530 \text{ nm}}$)	Output ($\text{Abs}_{522 \text{ nm}}$)
0	0	1
1	0	0
0	1	0
1	1	0

Abb. 87: Wahrheitstabelle eines NOR-Gatters mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol

dient die Absorption der Merocyanin-Form ME bei $\lambda = 522 \text{ nm}$ (Output, Abb. 87). Bei Raumtemperatur ist im thermischen Gleichgewicht so viel Merocyanin in der Ethylenglykol-Lösung enthalten (0/0|1), dass die Lösung rötlich erscheint (Abb. 88 links). Bei Bestrahlung mit UV-Licht (1/0|0) und/oder grünem Licht (0/1|0) kommt es zur photochemischen Isomerisierung in die farblose Spiropyran-Form (Abb. 88 rechts). Die Lösung entfärbt sich. Durch leichtes Erwärmen lässt sich die Verknüpfung anschließend in den Ausgangszustand zurückversetzen (0/0|1).

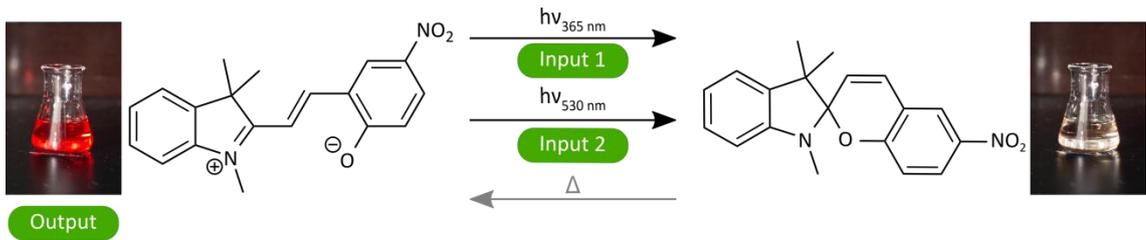


Abb. 88: Inputs und Output der NOR-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(SP) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol

NOR-Gate		
Input 1 ($\lambda_{450 \text{ nm}}$)	Input 2 (NR_3)	Output ($EM_{610 \text{ nm}}$)
0	0	1
1	0	0
0	1	0
1	1	0

Abb. 89: Wahrheitstabelle eines NOR-Gatters mit Spiropyran/Merocyanin ($c(SP) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(TCA) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) in Toluol

Mit einer sauren Merocyanin-Lösung ($c(SP) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(TCA) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) in Toluol kann eine weitere Schaltung nach dem XOR-Prinzip dargestellt werden (Abb. 89). Als Input werden zum einen blaues Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$, Input 1) und zum anderen Triethanolamin (NR_3 , $c(TEA) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, Input 2) genutzt. Als Output fungiert die bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) auftretende Fluoreszenzemission der Merocyanin-Form

MEH^+ bei $\lambda = 610 \text{ nm}$ (Abb. 90 links). Die Zugabe von Triethanolamin zur Probe führt zur vollständigen Deprotonierung von Merocyanin (0/1|0). Die freie Merocyanin-Form (ME) zeigt im Gegensatz zur protonierten Form (MEH^+) quasi keine Fluoreszenz in Toluol (Abb. 90 Mitte). Die Bestrahlung der Probe löst die Isomerisierung der Merocyanin-Form in die nicht fluoreszente Spiropyran-Form aus (1/0|0). Die simultane „Aktivierung“ beider Inputs führt zum gleichen Ergebnis (1/1|0).

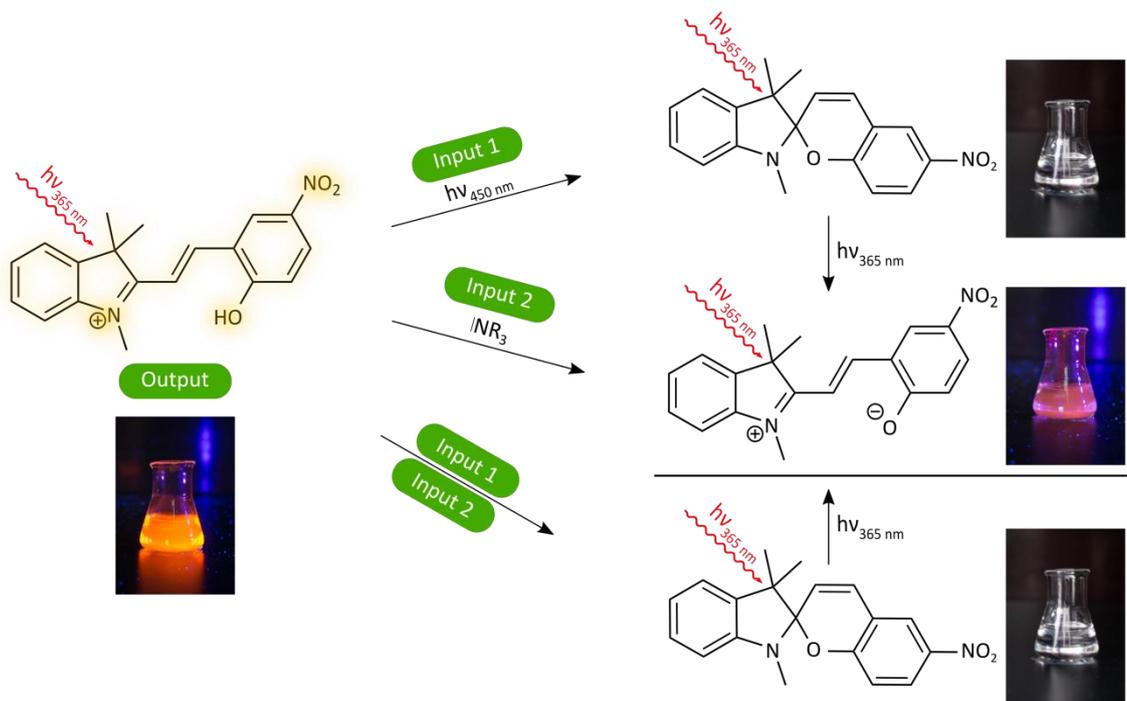


Abb. 90: Inputs und Output der NOR-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(SP) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Toluol

Weitere Umsetzungsvarianten wären u.a. die Absorption bzw. Farbänderung (Output) einer sauren Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Aceton oder Ethanol ($\lambda_{\text{MEH}^+} \approx 400 \text{ nm}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, Input 1) und blauem Licht ($\lambda = 400 \text{ nm}$, Input 2) nachzuverfolgen. Aufgrund der schwierigen Generierung der protonierten Merocyanin-Form MEH^+ wird hier jedoch auf eine genauere Erläuterung einer solchen Schaltvariante verzichtet.

3.2.1.5. Die NAND-Verknüpfung

Die Umsetzung einer aussagekräftigen NAND-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin war in keinem der untersuchten Lösemittel erfolgreich. Leider ließ sich eine solche Schaltung unimolekular nicht praktisch darstellen. In Kapitel 3.2.3. wird eine bimolekulare NAND-Variante mit Spiropyran/Merocyanin und Fluorescein vorgestellt.

3.2.1.6. Die INHIBIT-Verknüpfung

Für die Umsetzung eines INHIBIT-Gate mit Spiropyran/Merocyanin gibt es verschiedene Möglichkeiten. An dieser Stelle soll sich auf die aussagekräftigsten Varianten bei Tageslicht und in Dunkelheit beschränkt werden.

Die Umsetzung eines INHIBIT-Gatters mit Spiropyran/Merocyanin in Tetrahydrofuran gelingt beispielsweise, indem das Fluoreszenzverhalten bzw. die Fluoreszenz-emission ($\lambda \approx 615 \text{ nm}$, Output) einer angesäuerten Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, Input 1) und/oder blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$, Input 2) verfolgt wird (Abb. 91). Durch die Bestrahlung der Probe mit UV-

INHIBIT-Gate		
Input 1 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Input 2 ($\lambda_{450 \text{ nm}}$)	Output ($\text{EM}_{615 \text{ nm}}$)
0	0	0
1	0	1
0	1	0
1	1	0

Abb. 91: Wahrheitstabelle eines INHIBIT-Gatters mit Spiropyran und Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in THF

Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) wird Merocyanin in protonierter Form (MEH^+) erzeugt. Die Probe fluoresziert orangefarben, solange das erste Eingangssignal aktiv ist (1/0|1). Bei Aktivierung des zweiten Eingangssignals kommt es zur Reisoomerisierung von Merocyanin (MEH^+) zu Spiropyran, die Probe fluoresziert nicht (0/1|0). Die simultane Bestrahlung der Probe mit UV- und blauem Licht führt zu einem photostationären Gleichgewicht, das aufgrund der stärkeren Leistung der blauen

Lichtquelle (Input 2) fast vollständig auf der Seite von Spiropyran liegt. Es kann keine Fluoreszenzemission wahrgenommen werden (1/1|0) (Abb. 92).

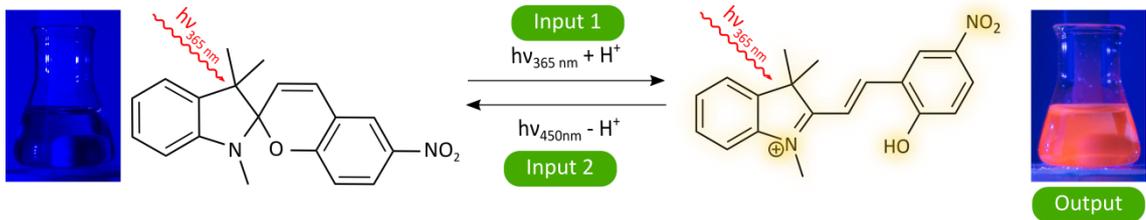


Abb. 92: Inputs und Output der INHIBIT-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in THF

Die Umsetzung dieses INHIBIT-Gates gelingt auch in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, Abb. 93). Statt einer blauen Lichtquelle mit der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$, kann alternativ auch eine blaue LED mit der Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$ verwendet werden (Abb. 94). Der Effekt ist derselbe.

INHIBIT-Gate		
Input 1 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Input 2 ($\lambda_{400 \text{ nm}}$)	Output (EM _{632 nm})
0	0	0
1	0	1
0	1	0
1	1	0

Die beschriebenen INHIBIT-Varianten funktionieren, ebenso wie die bereits beschriebene erste NOR-Verknüpfung (vgl. S. 118 f., Abb. 88), ausschließlich über

Abb. 93: Wahrheitstabelle eines INHIBIT-Gatters mit Spiropyran und Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol

optische Signale. Es handelt sich um *All-optical logic gates*. Solche Gatter haben grundsätzliche Vorteile: (i) das Probenvolumen bleibt konstant, (ii) es werden keine „Fremdstoffe“ in die Probe eingebracht, (iii) die Umsetzungsgeschwindigkeit ist sehr hoch und (iv) ein „Reset“ der Verknüpfung entfällt häufig. Das Konzept des *all-optical logic gate* hat daher insbesondere in der biochemischen, medizinischen und pharmazeutischen Forschung großes Umsetzungspotenzial [61-66]. Eine entsprechende Anwendungsmöglichkeit wird in Kapitel 3.2.5., dem „Hell“-Modell-experiment, näher vorgestellt.

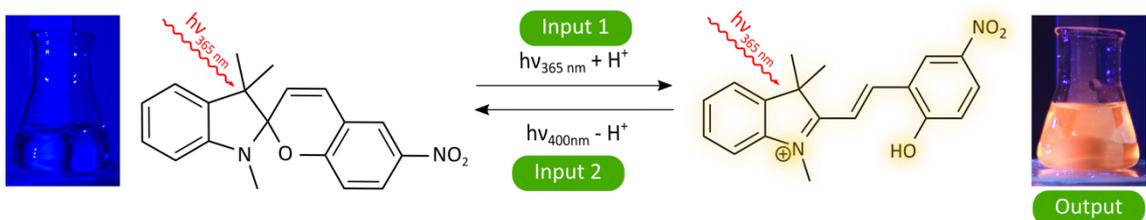


Abb. 94: Inputs und Output der INHIBIT-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Ethylenglykol

Eine weitere Schaltung nach dem INHIBIT-Prinzip, die zwar nicht volloptisch ist, aber bei Tagelicht funktioniert, lässt sich mithilfe einer Merocyanin-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol umsetzen (Abb. 95). Als aktivierendes Eingangssignal (Input 1) wird UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), als inhibierendes Signal (Input 2) die Zugabe bzw. Anwesenheit von Trichloressigsäure (Protonen) ($c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)

INHIBIT-Gate		
Input 1 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Input 2 (H^+)	Output ($\text{Abs}_{540 \text{ nm}}$)
0	0	0
1	0	1
0	1	0
1	1	0

Abb. 95: Wahrheitstabelle eines INHIBIT-Gatters mit Spiropyran und ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol

genutzt. Als Ausgangssignal (Output) dient das Absorptionsmaximum von Merocyanin (ME) bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ (Abb. 96 rechts). Ist Input 1 aktiv, wird im photostationären Zustand vermehrt Merocyanin erzeugt, d.h. die Absorption bei der gesuchten Wellenlänge nimmt zu (1/0|1). Sobald sich Protonen in der Lösung befinden, bildet sich die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ und/oder die Spiropyran-Spezies SPH^+ . Es kommt zu einer Farbänderung (Abb. 96 unten), wenn nur Protonen zugegeben werden (0/1|0). Sind beide Inputs aktiv (1/1|0), entfärbt sich die Lösung (Abb. 96 links). In beiden Fällen verschwindet die Absorption bei $\lambda = 540 \text{ nm}$.

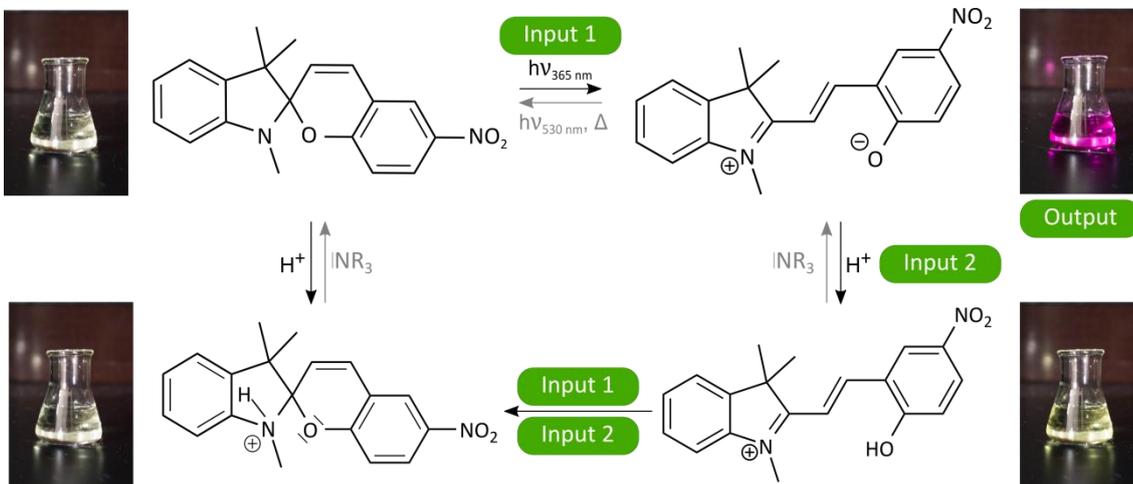


Abb. 96: Inputs und Output der INHIBIT-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Ethanol

3.2.1.7. Darstellung einer XOR-Verknüpfung in Ethanol zur Umsetzung eines Halbaddierers

Die Umsetzung eines aussagekräftigen XOR-Gatters, auf Basis der eigenen Untersuchungsergebnisse (vgl. Kapitel 3.1.), war zunächst nicht erfolgreich. Aufgrund der Relevanz der XOR-Verknüpfung für die Umsetzung eines Halbaddierers wurden weitere Umsetzungsmöglichkeiten in Betracht gezogen. Die Ergebnisse der Arbeiten von *Wojtyk et al.* wurden bereits in Kapitel 3.1.5.2., einerseits in Verbindung mit dem Auftreten einer protonierten Spiropyran-Spezies (vgl. Abb. 71 ff.), andererseits im Zusammenhang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus zur säurekatalysierten Ringöffnung von Spiropyran (vgl. Abb. 70), näher diskutiert [96]. Die Verknüpfung letzterer Thesen mit den eigenen Ergebnissen zum photochromen Verhalten der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) in den Lösemitteln Aceton und Ethanol (Kap. 3.1.2.3.) hatte, unter der Bedingung, dass durch die säurekatalysierte Ringöffnungsreaktion genügend Merocyanin (MEH^+) erzeugt würde, das Potenzial eine Schaltung nach dem XOR-Prinzip zu ergeben.

Der Gedanke war entweder mittels Zugabe von Trichloressigsäure oder der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) eine Merocyanin-Form zu erzeugen. Da sowohl die unprotonierte, wie auch die protonierte Merocyanin-Spezies fluoreszieren und ein gemeinsames Emissionsmaximum bei $\lambda \approx 638 \text{ nm}$ besitzen, könnten beide Spezies gut beobachtet werden.

Aus den eigenen Untersuchungen (Kapitel 3.1.2.4) geht hervor, dass bei Bestrahlung angesäuerter Merocyanin-Proben mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) die Fluoreszenzfähigkeit nahezu verloren geht (vgl. Diagramm 22). Folglich sollte bei gleichzeitiger Säurezugabe und Bestrahlung der Probe keine Fluoreszenz mehr beobachtet werden können.

Da die protoneninduzierte Ringöffnungsreaktion im Vergleich zur photochemischen Ringöffnungsreaktion sehr langsam verläuft, muss eine gewisse Zeitspanne zwischen Einlesen der Inputs und Auslesen des Signals (Output) vergehen.

Zur Bestimmung der zur Bildung ausreichender Mengen MEH^+ benötigten Zeit, wurde die Absorptionsänderung einer angesäuerten unbestrahlten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in Ethanol im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 500 \text{ nm}$ über die Zeit ($t = 60 \text{ Min.}$) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass

bei Raumtemperatur ($T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$) innerhalb von 60 Minuten weniger Merocyanin (MEH^+) entsteht, als im photostationären Zustand bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vorliegt. Durch Erhöhung der Temperatur konnte die Geschwindigkeit der Reaktion stark beschleunigt werden (Diagramm 31).

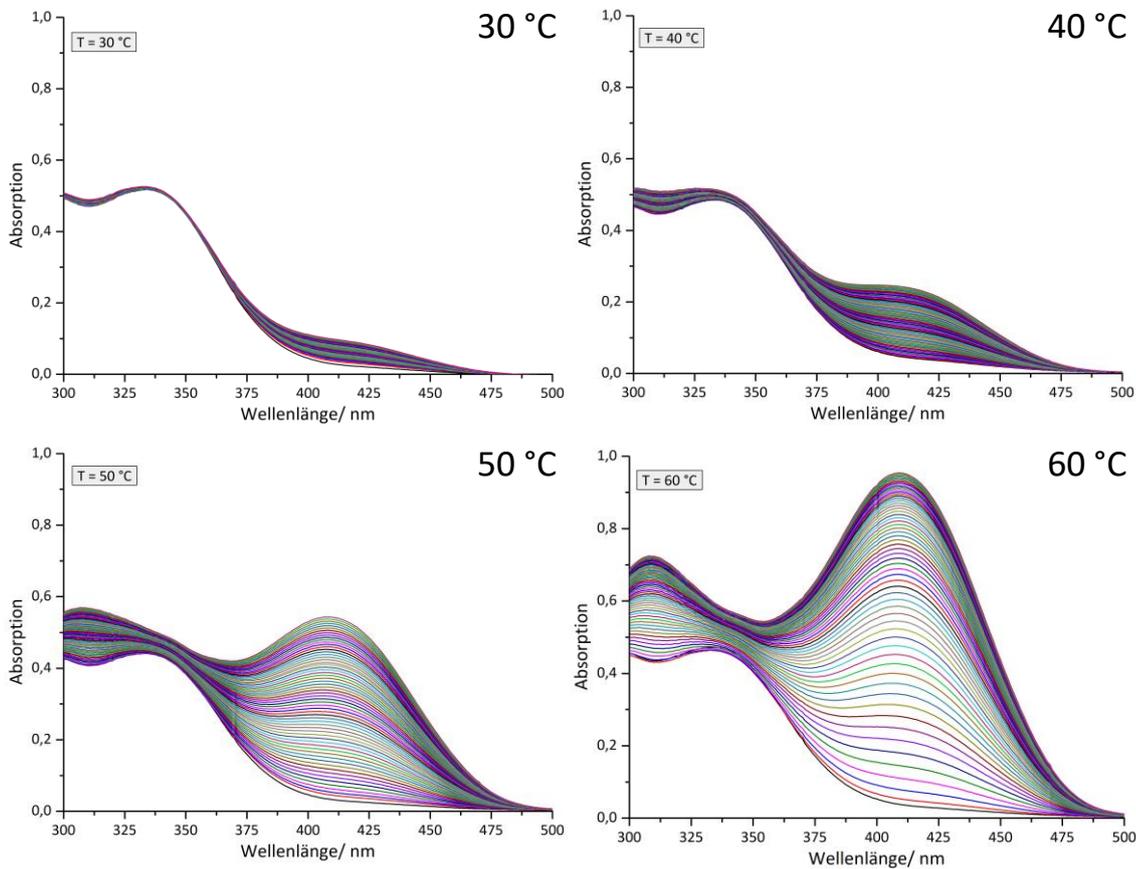


Diagramm 31: Untersuchung der Absorptionsänderung einer angesäuerten und unbestrahlten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen (v.l.n.r.: $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei Erwärmung der Probe auf $T \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$, konnte bereits nach 15 Min. ein signifikanter Intensitätsunterschied zwischen einer unbestrahlten Probe und einer mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) bestrahlten Probe erkannt werden (Diagramm 32). Nach 30 Min., war die Merocyanin-Konzentration so hoch, dass der Intensitätsunterschied mit dem Auge wahrgenommen werden konnte (vgl. Abb. 98).

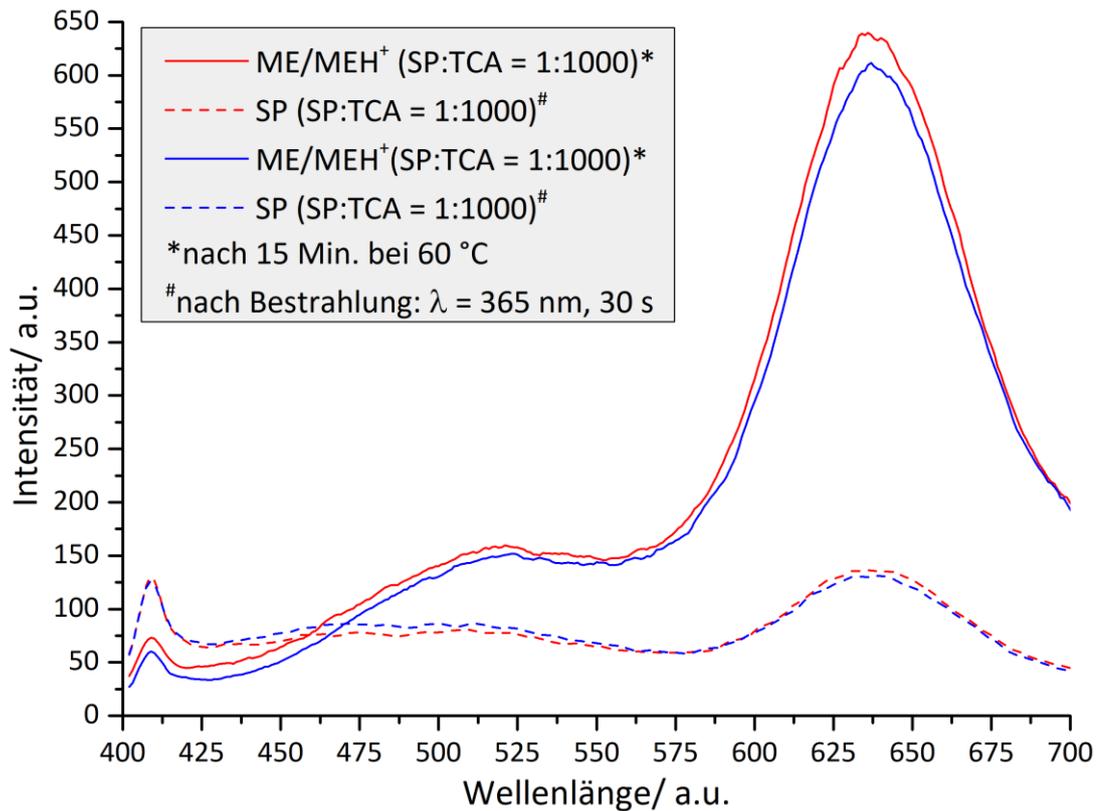


Diagramm 32: Emissionsspektren einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in Ethanol jeweils vor der Bestrahlung (nach 15 Min. bei 60 °C im Wasserbad) und nach der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s)

Die Untersuchung zeigte deutlich, dass es möglich ist mithilfe einer Säure (Trichloressigsäure) die protonierte Merocyanin-Form (MEH⁺) in einer ausreichend großen Menge thermisch zu erzeugen. Zur Kontrolle wurde im Anschluss das thermische Verhalten der unprotonierten Merocyanin-Form bei verschiedenen Temperaturen ($T = 30 \text{ °C}$, 40 °C , 50 °C und 60 °C) im Wellenlängenbereich $\lambda = 250 - 750 \text{ nm}$ untersucht (Diagramm 33).

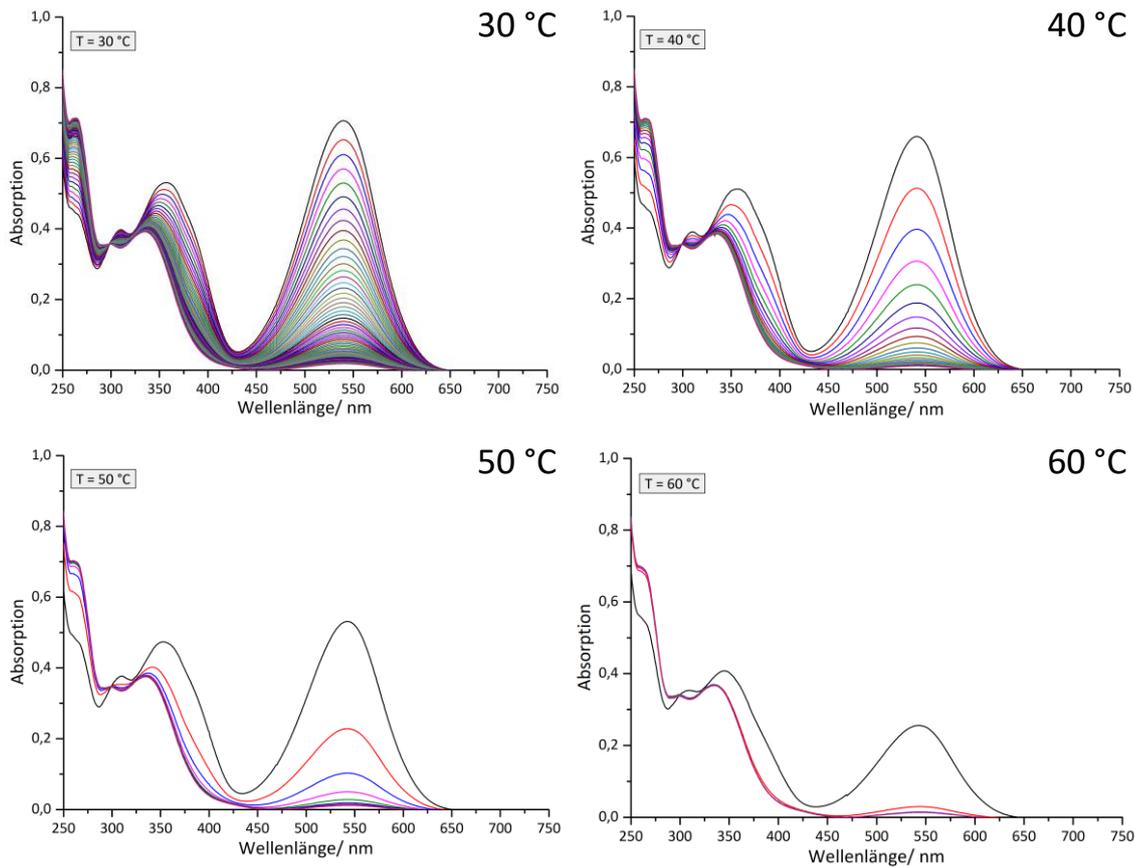


Diagramm 33: Untersuchung der Absorptionsänderung einer bestrahlten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) in Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen (v.l.n.r.: $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $60 \text{ }^\circ\text{C}$)

Mithilfe der Untersuchung konnte bestätigt werden, dass die Halbwertszeit von Merocyanin (ME) in Ethanol mit steigender Temperatur sinkt. Bei einer Proben-temperatur von $T \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die Halbwertszeit von Merocyanin demnach weniger als eine Minute (vgl. Diagramm 33). In korrespondierenden Emissionsmessungen konnte jedoch gezeigt werden, dass die Konzentration an Merocyanin ausreicht um ein Emissionssignal bei $\lambda \approx 638 \text{ nm}$ detektieren zu können, solange die Bestrahlung unmittelbar vor der Messung erfolgt. Auf Basis dieser Versuchsergebnisse wurde die folgende XOR-Verknüpfung umgesetzt:

XOR-Gate		
Input 1 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Input 2 (H^+)	Output ($\text{EM}_{638 \text{ nm}}$)
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	0

Abb. 97: Wahrheitstabelle eines XOR-Gatters mit Spiropyran und ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol

Als Stammlösung wird eine Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Als Eingangssignal dient einerseits UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, Input 1), andererseits die Zugabe von Protonen in Form von Trichloressigsäure ($c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, Input 2). Das gesuchte Ausgangssignal entspricht dem Emissionsmaximum der

beiden Merocyanin-Formen ME/MEH⁺ bei etwa $\lambda = 638 \text{ nm}$ (Output)³¹ (Abb. 97). Die Verknüpfung ist so aufgebaut, dass eine unbestrahlte Probe keine Fluoreszenz zeigt (0/0|0). Durch die Bestrahlung der Probe mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) wird photochemisch Merocyanin (ME) erzeugt, welches in Ethanol sichtbar fluoresziert (1/0|1). Bei Zugabe von Trichloressigsäure kommt es zur protoneninduzierten Ringöffnungsreaktion von Spiropyran zu Merocyanin (MEH⁺). Die protonierte Merocyanin-Form (MEH⁺) emittiert ebenfalls Strahlung im beobachteten Wellenlängenbereich (0/1|1). Bei der Aktivierung beider Inputs sinkt das Emissionsvermögen so rapide, dass keine Fluoreszenz mehr zu beobachten ist (1/1|0). Folglich würde lediglich bei Bestrahlung der neutralen Lösung (1/0|1) oder bei Zugabe von Trichloressigsäure (0/1|1) eine ausreichend stark fluoreszierende Probe entstehen (Abb. 98).

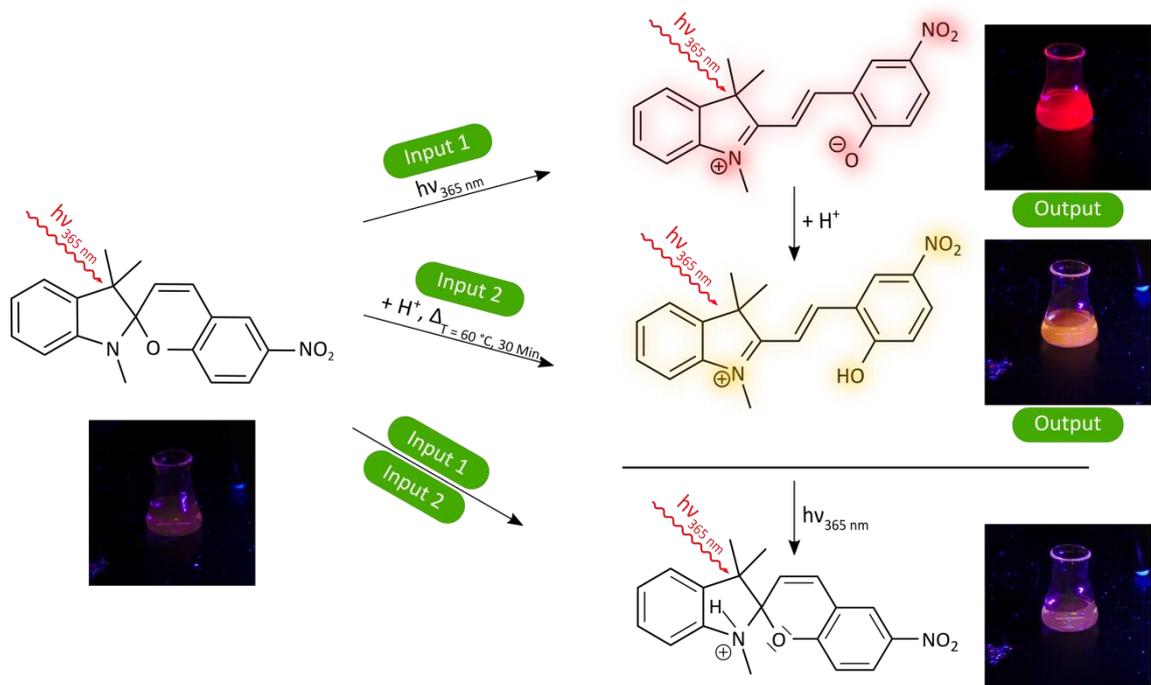


Abb. 98: Inputs und Outputs der XOR-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol

³¹ Um das Ausgangssignal in ausreichender Intensität messen zu können, werden die Proben nach Säurezugabe für ca. 15 Min. bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ inkubiert.

3.2.1.8. Umsetzung eines Halbaddierers durch Kombination einer XOR- und AND-Verknüpfung

Mithilfe der im vorigen Kapitel beschriebenen XOR-Verknüpfung war es möglich in Kombination mit einem AND-Gatter ein Schaltgebilde nach dem Prinzip eines Halbaddierers (vgl. Kapitel 2.3.4.1.) aufzubauen. Die AND-Verknüpfung muss entsprechend die beiden Inputs UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und H^+ -Ionen (Trichloressigsäure) beinhalten und optimaler Weise sollte das Ausgangssignal auch als Emission detektiert werden können. Demnach eignet sich Toluol als Lösemittel für die Umsetzung der AND-Verknüpfung am besten, da nur die protonierte Merocyanin-Form (MEH^+) in Toluol im ausreichenden Maße fluoresziert. Auf diese Weise können sowohl das Ausgangssignal des XOR-Gatters, als auch der Output des AND-Gatters im selben Wellenlängenbereich ($\lambda \approx 620 \text{ nm}$) beobachtet werden. Andere Lösemittel wie z.B. Tetrahydrofuran, Chloroform oder Ethylenglykol sind für die Umsetzung der AND-Schaltung ungeeignet, da in diesen Lösemitteln auch die Merocyanin-Form ME bei $\lambda \approx 620 \text{ nm}$ Strahlung emittiert.

Halbaddierer/Half adder			
Input 1 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Input 2 (H^+)	Output ($\text{EM}_{\approx 620 \text{ nm}}$) (sum) (carry)	
0	0	0	0
1	0	1	0
0	1	1	0
1	1	0	1

Abb. 99: Inputs und Outputs des Half adder mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol und Toluol.

Eine Verknüpfung nach dem Halbaddierer-Prinzip wird so umgesetzt, dass jeweils eine Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol und in Toluol vorgelegt wird (Abb. 100). Die Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) entspricht dem ersten Eingangssignal (Input 1), als zweites Eingangssignal fungiert die Zugabe von Säure ($c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$, Input 2). Das aktive Ausgangssignal entspricht der Emission der Proben im Wellenlängenbereich $\lambda \approx 620 \text{ nm}$ (Output) (Abb. 99). Bei Bestrahlung der Proben mit UV-Licht ($\lambda = 365, 30 \text{ s}$) wird in beiden Lösungen Merocyanin ME erzeugt. Merocyanin erzeugt jedoch nur in Ethanol eine Fluoreszenz, in Toluol ist quasi keine Fluoreszenz zu erkennen (1/0|1/0). Beim Ansäuern der Proben wird in Ethanol protoniertes Merocyanin MEH^+ thermisch gebildet, auf die Spiropyran-Lösung in Toluol hat die Zugabe von Säure unter den gewählten Umständen keinen messbaren Einfluss auf die Probe (0/1|1/0). Bei simultaner Aktivierung beider Inputs wird in Toluol die protonierte fluoreszente Merocyanin-Form MEH^+ erzeugt, während es dagegen in Ethanol zu einer Fluoreszenzlöschung kommt (1/1|0/1).

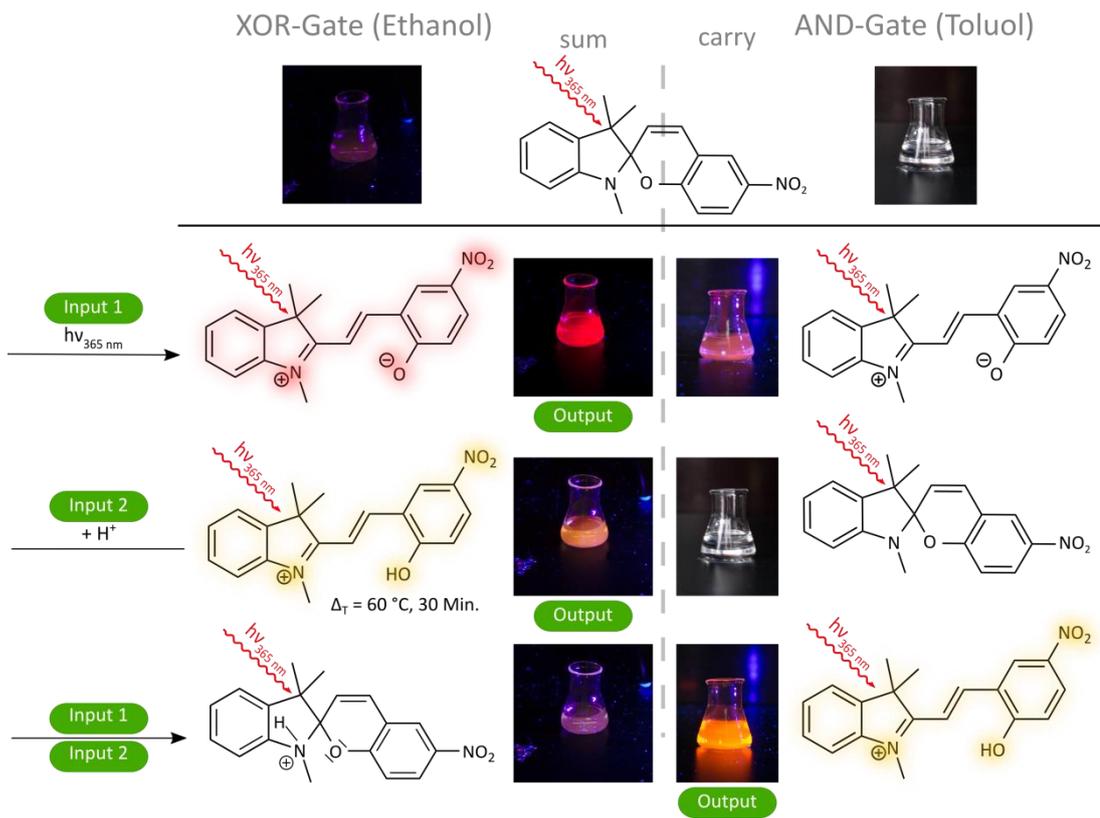


Abb. 100: Inputs und Outputs des Halbaddierers mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol und Toluol

3.2.2. Bimolekulare Schaltungen mit Spiropyran-Fluorescein-Gemischen

Die Ergebnisse der photometrischen Untersuchung der drei Spezies SP, ME und MEH⁺ in den unterschiedlichen Lösemitteln zeigte, dass die Umsetzung einer NAND-Verknüpfung und daraus resultierend die Entwicklung komplexer Gatter (Halb- und Volladdierer) allein mit Spiropyran nicht möglich war. Aus diesem Grunde wurden auch bimolekulare Verknüpfungen mit Spiropyran ins Auge gefasst. Beispiele in denen das Spiropyran-Molekül durch die Einführung weiterer Substituenten und Seitenketten, soweit funktionalisiert wurde, dass auch die Umsetzung komplexer logischer Verknüpfungen möglich ist, sind reichlich bekannt [139-150].

Es handelt sich dabei jedoch fast ausschließlich um Anwendungen, die weder für eine Umsetzung in der schulischen, noch in der universitären Lehre geeignet sind. Es gibt jedoch auch Beispiele, deren Umsetzung in der Lehre prinzipiell möglich wäre [140,143,148,152]. Von besonderem Interesse waren u.a. die Arbeiten von *Jiang & Song et al.* [140] sowie die Untersuchungen von *Lee & Chi et al.* [152] zur Umsetzung von Schaltungen mit Spiropyran und Fluorescein (FLU). *Jiang & Song et al.* nutzten die starke Überschneidung zwischen dem Absorptionsspektrum von Merocyanin und dem Emissionsspektrum von Fluorescein (vgl. Abb. 7 (S. 10), Abb. 20 (S. 26) und Abb. 45 (S. 50)) für die Synthese eines mit Spiropyran-Einheiten substituierten Fluorescein-Derivates, mit welchem sie in der Lage waren komplexe logische Operationen durchzuführen [140]. *Lee & Chi et al.* zeigten in ihren Untersuchungen, dass zwischen Fluorescein und Merocyanin Protonentransfer möglich ist (Abb. 101) [152]. Die kombinierte Verwendung von Spiropyran und Fluorescein schien sich daher für die Entwicklung logischer Verknüpfungen zu eignen.

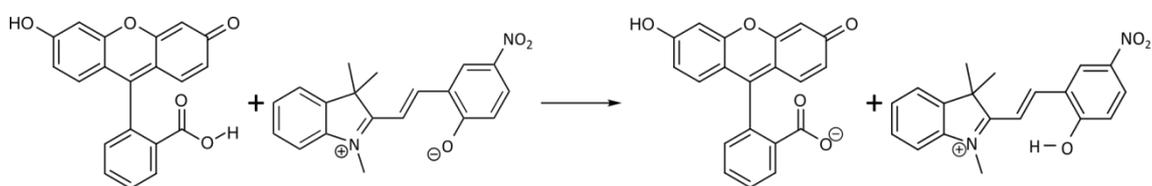


Abb. 101: Reaktionsschema des Protonentransfers von Fluorescein (FLU) auf Merocyanin (ME/MEH⁺) [nach 152]

Da die Synthese eines funktionalisierten Fluorescein- oder Spiropyran-Derivates [140] nicht in Frage kam, wurden stattdessen äquimolare Mischungen aus Fluorescein und Spiropyran verwendet. Zur Durchführung wurde eine Lösung aus Spiropyran ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) und Fluorescein ($c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Tetrahydrofuran

hergestellt. Es wurde Tetrahydrofuran statt Chloroform [152] verwendet, da die eigenen Untersuchungsergebnisse (vgl. Kapitel 3.1.) in beiden Lösemitteln sehr ähnlich waren. Tetrahydrofuran ist jedoch aufgrund der geringeren Giftigkeit für den Einsatz in der Lehre besser geeignet.

3.2.2.1. Untersuchung des Absorptions- und Emissionsverhaltens von SP-FLU-Gemischen

Die Untersuchungen zeigten sehr schnell, dass der in den Arbeiten von *Lee & Chi et al.* postulierte Protonentransfer zwischen Merocyanin und Fluorescein nicht photometrisch nachgewiesen werden konnte (Diagramm 34).

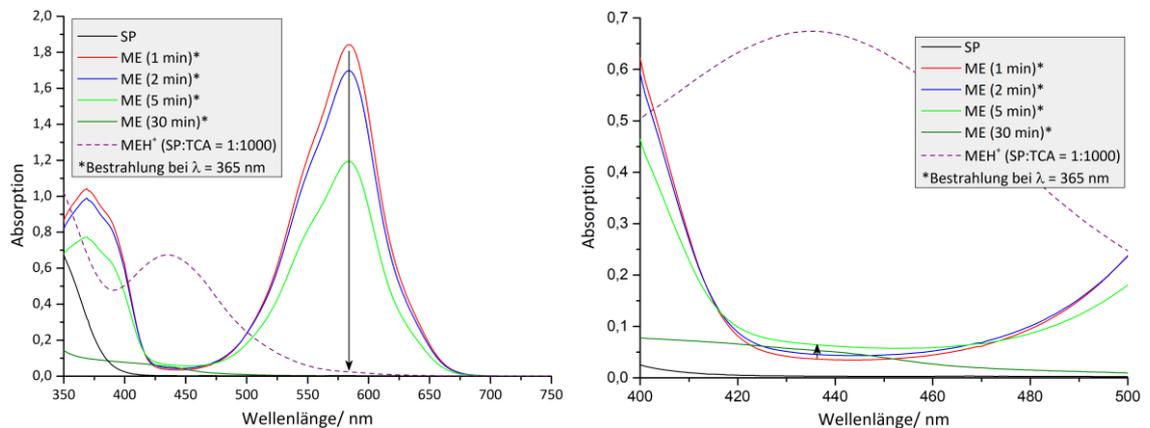


Diagramm 34: Links: Absorptionsspektren eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches in THF ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), Rechts: Ausschnitt der Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich $\lambda = 400 - 500 \text{ nm}$

Zwar konnte ein sehr geringer Anstieg der Absorption im Bereich $\lambda = 450 \text{ nm}$ beobachtet werden, dieser war jedoch nicht aussagekräftig (Diagramm 34 rechts). Außerdem konnte in einer Langzeitbestrahlung für 30 Min. festgestellt werden, dass der Rückgang der Absorption bei $\lambda = 584 \text{ nm}$ mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den photochemischen Abbau von Merocyanin zurückzuführen ist (Diagramm 34, grüne Kurve).

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens wurden sowohl neutrale, als auch angesäuerte äquimolare Spiropyran-Fluorescein-Lösungen verwendet. Das Verhältnis der zugegebenen Trichloressigsäure betrug SP:TCA = 1:1000. Die Untersuchung zeigte, dass die Spiropyran-Form das Fluoreszenzverhalten von Fluorescein, weder in neutraler, noch in angesäuerter Lösung beeinflusst (Diagramm 35 links). Die Erzeugung von Merocyanin mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) führte dagegen zu einem starken

Rückgang der Fluoreszenzemission im Wellenlängenbereich $\lambda \approx 500$ nm und einem Anstieg bei $\lambda \approx 620$ nm. Umgekehrt stieg die Emission bei $\lambda = 500$ nm wieder stark an, wenn Merocyanin in Spiropyran umgewandelt wurde. Diese Prozedur ließ sich mehrfach wiederholen.

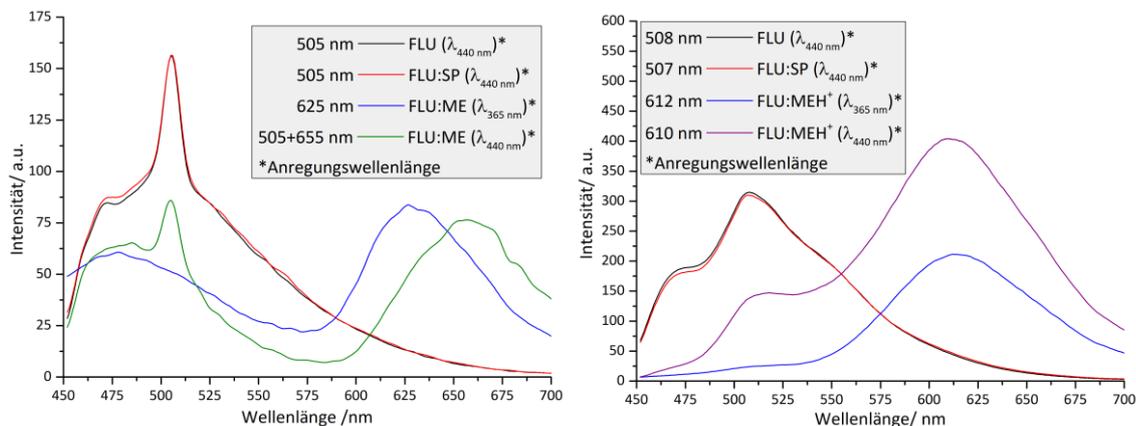


Diagramm 35: Links: Emissionsspektren von Fluorescein und Merocyanin in einem Spiropyran-Fluorescein-Gemisch ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in THF, Rechts: Emissionsspektren von Fluorescein und Merocyanin in einem angesäuerten Spiropyran-Fluorescein-Gemisch ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) in THF

Auch in einem angesäuerten Spiropyran-Fluorescein-Gemisch konnte ein starker Rückgang der Emissionsbande um $\lambda = 500$ nm in Anwesenheit der protonierten Merocyanin-Form MEH^+ beobachtet werden (Diagramm 35 rechts). Je nach Anregungswellenlänge ($\lambda = 365$ nm bzw. $\lambda = 440$ nm) konnte keine oder eine verhältnismäßig schwache Emission im Bereich $\lambda = 500$ nm gemessen werden.

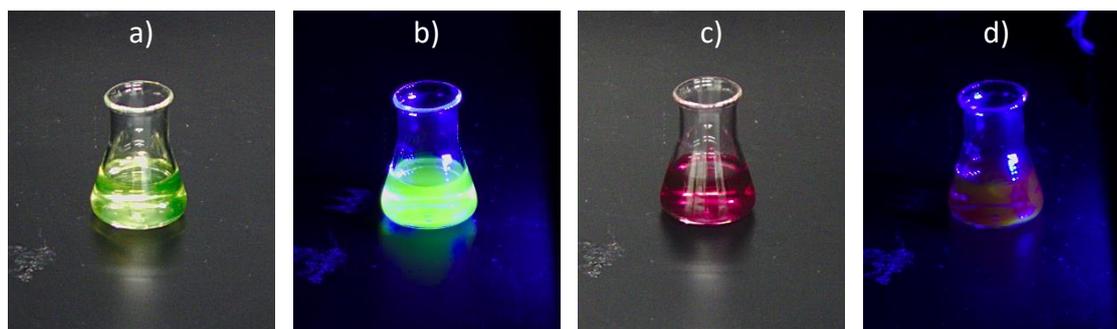


Abb. 102: Aussehen von Spiropyran-Fluorescein-Gemischen (SP:FLU = 50:1) in Ethanol: a) Absorption vor UV-Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm) bei Tageslicht, b) Emission vor UV-Bestrahlung (Anregung: $\lambda = 450$ nm), c) Absorption nach UV-Bestrahlung bei Tageslicht, d) Emission nach UV-Bestrahlung (Anregung: $\lambda = 450$ nm)

Die Untersuchung des photochromen Verhaltens von Spiropyran/Merocyanin und Fluorescein wurde daraufhin in Ethanol als Lösemittel wiederholt (Abb. 102). Ethanol wurde aufgrund seiner Polarität und der damit zusammenhängenden größeren thermischen Stabilität und dem voraussichtlich größeren Emissionsvermögen der Merocyanin-Form ausgewählt. Darüber hinaus ist es im Gegensatz zu Methanol [152] als Lösemittel für den Schulgebrauch zugelassen.

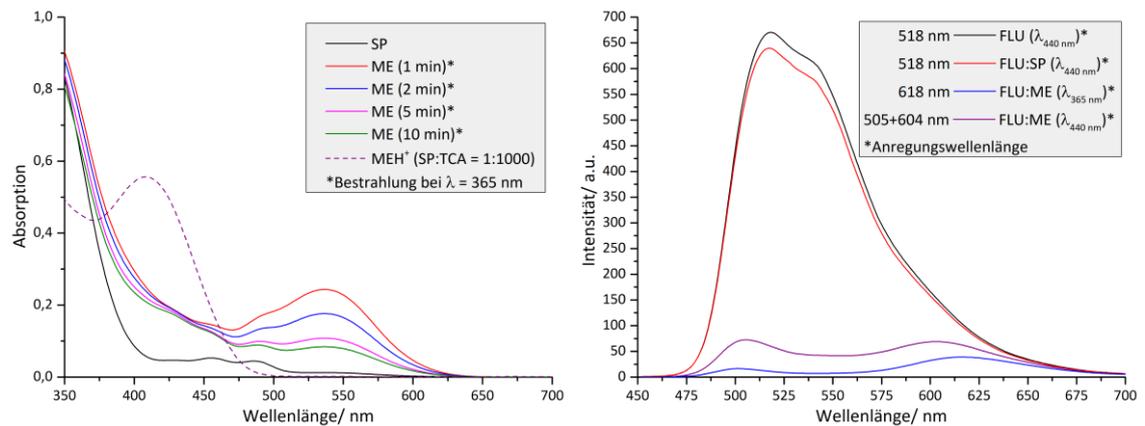


Diagramm 36: Links: Absorptionsspektren eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches in Ethanol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), Rechts: Emissionsspektren von Fluorescein und Merocyanin in einem Spiropyran-Fluorescein-Gemisch ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Ethanol

Auch die Untersuchungsergebnisse in Ethanol gaben keinen Hinweis darauf, dass es zu einem Protonentransfer zwischen Merocyanin und Fluorescein kommt (Diagramm 36 links). Es war kein Absorptionsanstieg im Bereich des Absorptionsmaximums der MEH⁺-Form ($\lambda = 400 \text{ nm}$; Diagramm 36 gestrichelte Linie) festzustellen. Die Untersuchung des Emissionsverhaltens zeigte zwar, dass das Emissionsverhalten von Fluorescein stark von Merocyanin beeinflusst wird, das Emissionsverhalten von Merocyanin schien jedoch ebenfalls stark beeinträchtigt zu sein (Diagramm 36 rechts). Die Emissionsintensitäten der Merocyanin-Form waren deutlich niedriger als in einer vergleichbaren reinen Spiropyran-Lösung in Ethanol (vgl. Diagramm 22 (S. 75) Auf die Untersuchung angesäuertem Spiropyran-Fluorescein-Gemische in Ethanol wurde aufgrund der Erkenntnisse aus Kapitel 3.1.2.4. und Kapitel 3.1.5.2. verzichtet.

Es wurde außerdem untersucht, ob die Zugabe von Spiropyran im Überschuss zu einem Spiropyran-Fluorescein-Gemisch (SP:FLU = 2:1, SP:FLU = 5:1 und SP:FLU = 50:1) einen Einfluss auf das Emissionsverhalten des Gemisches nimmt. Es konnte jedoch erst ab einem Verhältnis von SP:FLU > 10:1 ein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Die Zugabe von Triethanolamin zu einem Spiropyran-Fluorescein-Gemisch in Tetrahydrofuran und Ethanol wurde ebenfalls untersucht. Das Verhalten dieser Proben war dem Verhalten neutraler Proben jedoch so ähnlich, dass auf die Untersuchungsergebnisse dieser Proben nicht näher eingegangen wird. Die Hoffnung, durch Zugabe von Triethanolamin das Fluorescein-Molekül in das sehr fluoreszente Anion zu überführen, wurde bei den gewählten Konzentrationen nicht erfüllt.

3.2.2.2. Ergebnisse zur Untersuchung von SP-FLU-Gemischen in Tetrahydrofuran und Ethanol

Aus den photometrischen Untersuchungen von äquimolaren Spiropyran-Fluorescein-Gemischen in Tetrahydrofuran und Ethanol konnten die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

- Der nach *Lee & Chi et al.* postulierte Protonentransfer zwischen Fluorescein und photochemisch erzeugtem Merocyanin konnte in den Lösemitteln Tetrahydrofuran und Ethanol photometrisch nicht nachgewiesen werden (vgl. Diagramm 34, S.129).
- Die Anwesenheit einer äquimolaren Menge Fluorescein-Moleküle scheint keinen nennenswerten Einfluss auf das Absorptionsverhalten von Spiropyran- und Merocyanin-Molekülen zu haben.
- Die Anwesenheit der Spiropyran-Form (SP) hat keinen Einfluss auf das Emissionsverhalten von Fluorescein. In Anwesenheit von photochemisch erzeugtem Merocyanin (ME), nimmt die Emission von Fluorescein stark ab bzw. verschwindet fast vollständig (vgl. Abb. 102, S. 132).
- In Anwesenheit der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) ist die Fluoreszenzemission von Fluorescein ebenfalls sehr schwach.
- Durch photochemische Umwandlung der Merocyanin-Formen (ME/ MEH^+) in die Spiropyran-Form (SP) kann die Emission von Fluorescein wieder hergestellt werden. Der Prozess ist reversibel.
- Die Zugabe von Triethanolamin zu einem Spiropyran-Fluorescein-Gemisch hat keinen nennenswerten Einfluss auf das Absorptions- oder Emissionsverhalten der Probe.
- Die Zugabe von Spiropyran im Überschuss zeigt erst bei einem Verhältnis von SP:FLU > 10:1 einen signifikanten Unterschied im Einfluss auf das Emissionsverhalten eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches.

3.2.2.3. Diskussion der Ergebnisse zur Untersuchung von Spiropyran-Fluorescein-Gemischen

Die Untersuchungen (Diagramm 34 und 36) zeigten sehr gut, dass keine signifikante Änderung des Absorptionsverhalten von Merocyanin-Molekülen durch die Anwesenheit von Fluorescein-Molekülen zu beobachten ist. Daraus folgt, dass bei der Umsetzung einer logischen Schaltung, die auf der Änderung des Absorptionsverhaltens beruht, die zusätzliche Zugabe von Fluorescein überflüssig ist. Im Gegensatz dazu bestätigen die Ergebnisse der fluorimetrischen Untersuchungen, dass Merocyanin-Moleküle in der Lage sind Fluorescein-Moleküle zu quenchen (vgl. Kapitel 2.1.5.1.). Die eigenen Messresultate bestätigen diese literaturbekannte Eigenschaft der Merocyanin-Form [139–150]. Aufgrund der starken Überlappung zwischen dem Merocyanin-Absorptionsspektrum (Diagramm 37 schwarze Kurve) und dem Fluorescein-Emissionsspektrum (Diagramm 37 rote Kurve) wird davon ausgegangen, dass der Quench-Vorgang auf FRET-Prozessen beruht [140,143].

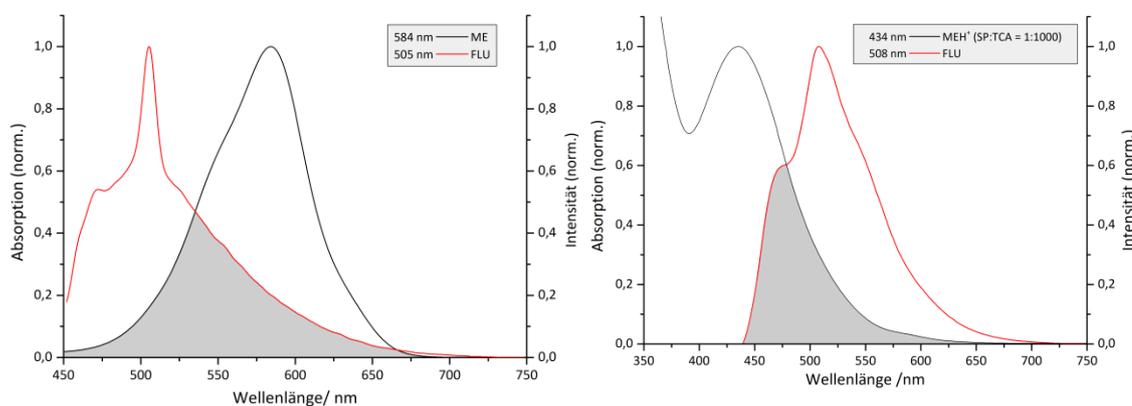


Diagramm 37: Links: Absorptionsspektren von Merocyanin (schwarze Kurve) und Emissionsspektrum von Fluorescein (rote Kurve) in Tetrahydrofuran, Rechts: Absorptionsspektren von protoniertem Merocyanin (schwarze Kurve) und Emissionsspektrum von Fluorescein (rote Kurve) in angesäuertem Tetrahydrofuran-Lösung, die Überlappung der Spektren ist farblich hervorgehoben³².

Die Variation des Spiropyran-Fluorescein-Verhältnisses zeigte, dass bei einem Verhältnis von SP:FLU = 50:1 die Fluoreszenzemission von Fluorescein fast vollständig unterdrückt wird. Darüber hinaus konnte anhand der eigenen Messergebnisse gezeigt werden, dass auch die protonierte Merocyanin-Spezies in der Lage ist Fluorescein-Moleküle zu quenchen (Diagramm 37 rechts).

³² Aufgrund der Anregungswellenlänge $\lambda = 440$ nm, kann an dieser Stelle nur abgeschätzt werden, in wie weit sich das Emissionsspektrum von Fluorescein und das Absorptionsspektrum von protoniertem Merocyanin im Wellenlängenbereich $\lambda < 450$ nm überschneidet.

Das Phänomen kann genutzt werden, um logische Gatter mithilfe von Spiropyran und Fluorescein umzusetzen. Unter der Annahme, dass die Zugabe von Spiropyran als ein Eingangssignal (Input) betrachtet werden kann, lässt sich sogar eine NAND-Verknüpfung realisieren.

3.2.2.4. Die NAND-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin und Fluorescein

Zur Umsetzung eines NAND-Gatters (Abb. 103) wird eine Fluorescein-Lösung ($c(\text{FLU}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) als Stammlösung verwendet. Die Zugabe von Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) stellt das erste Eingangssignal dar (Input 1). Als zweites Eingangssignal wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ (Input 2) verwendet. Bei dem zu beobachtenden Ausgangssignal handelt es sich um die Fluoreszenzemission von Fluorescein im Wellenlängenbereich $\lambda = 505 \text{ nm}$ (Output). Zur Fluoreszenzanregung wird Licht der Wellenlänge $\lambda \approx 440 \text{ nm}$ verwendet.

NAND-Gate		
Input 1 (SP)	Input 2 ($\lambda_{365 \text{ nm}}$)	Output (EM _{505 nm})
0	0	1
1	0	1
0	1	1
1	1	0

Abb. 103: Wahrheitstabelle eines NAND-Gatters mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) und Fluorescein ($c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in THF oder Ethanol

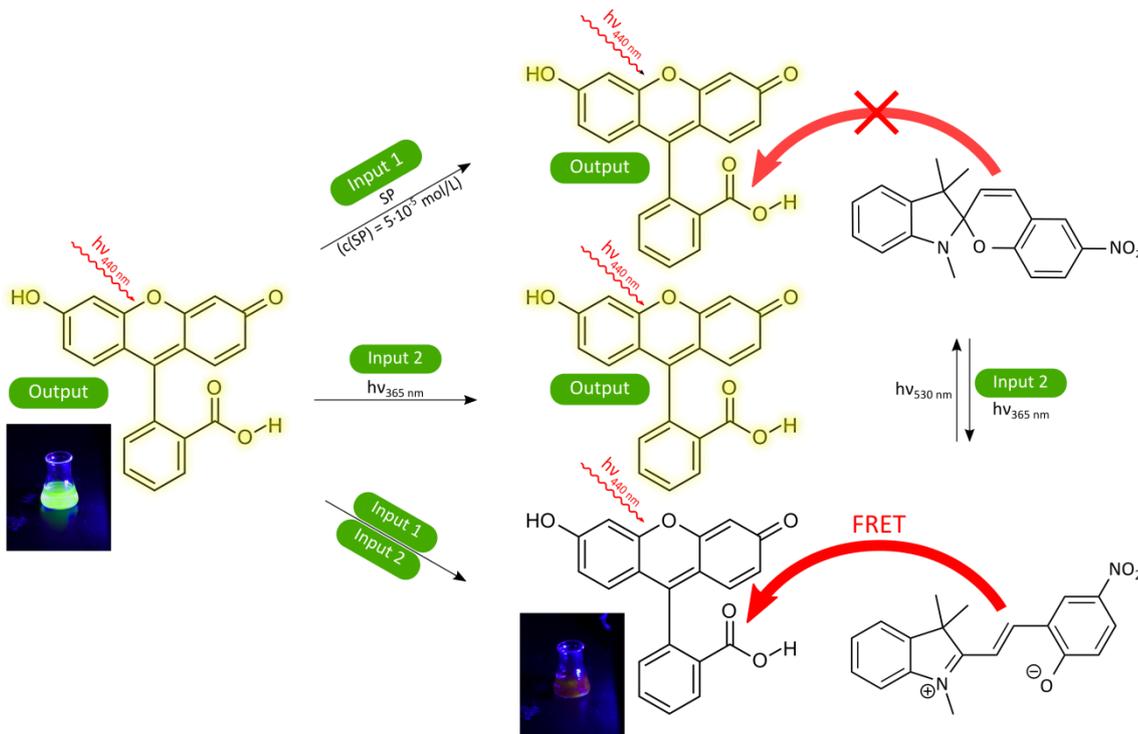


Abb. 104: Inputs und Output der NAND-Verknüpfung mit Fluorescein ($c(\text{FLU}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) und Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Tetrahydrofuran bzw. Ethanol

Die Lösung fluoresziert bereits, ohne dass ein Input aktiv ist (0/0|1). Weder die alleinige Zugabe von Spiropyran (1/0|1), noch die alleinige Bestrahlung mit UV-Licht

(0/1|1) können das Emissionsverhalten von Fluorescein beeinträchtigen (Abb. 102 und 104). Wenn jedoch beide Eingangssignale aktiv sind, kommt es zur Isomerisierung von Spiropyran zu Merocyanin (Abb. 104 unten rechts). Die Merocyanin-Form ist in der Lage Fluorescein an der Desaktivierung unter Emission von Strahlung zu hindern (FRET), so dass kein Emissionssignal mehr detektiert werden kann (1/1|0). Zur Umsetzung der Verknüpfung eignet sich sowohl Tetrahydrofuran als auch Ethanol als Lösemittel. Die Verknüpfung lässt sich jedoch nur sehr schwer in den Ausgangszustand zurücksetzen, da Spiropyran kaum aus der Lösung zu entfernen ist.

Als Variation können angesäuerte Lösungen in Tetrahydrofuran verwendet werden. Dies hätte u.a. den Vorteil, dass die erzeugte Merocyanin-Form (MEH^+) thermisch länger stabil ist. Dabei gilt es zu beachten, dass auch Merocyanin (MEH^+) durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 440 \text{ nm}$ zur Emission angeregt wird.

3.2.2.5. Zusammenfassung aller Gatter mit Spiropyran/Merocyanin

Abschließend lässt sich festhalten, dass nahezu alle in Kapitel 2.3. diskutierten Gatter unter Beteiligung von Spiropyran/Merocyanin umgesetzt werden konnten (Abb. 105).

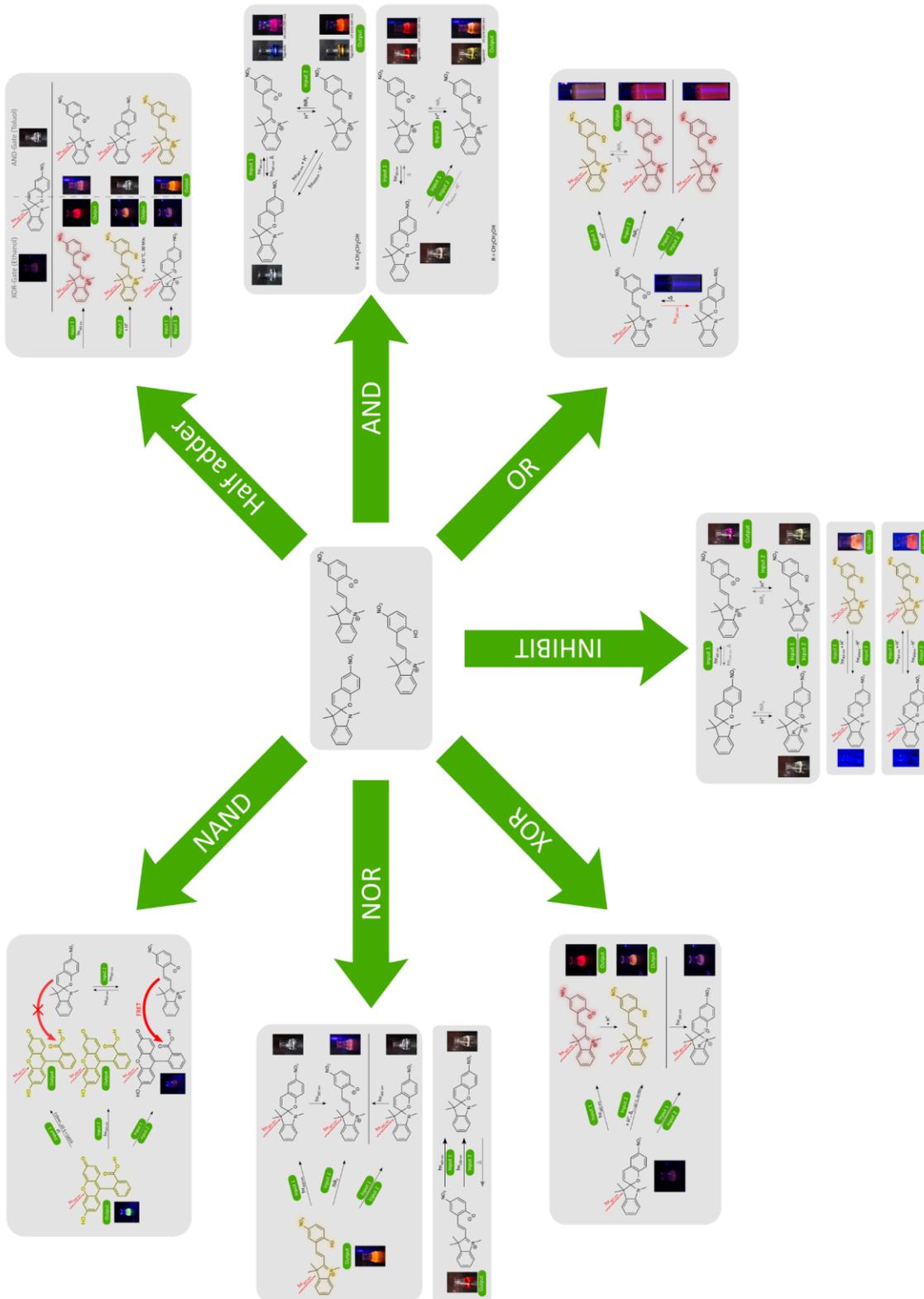


Abb. 105: Übersichtsschema der unter Beteiligung von Spiropyran/Merocyanin umgesetzten Verknüpfungen in verschiedenen Lösemitteln.

In Tabelle 6 wurden alle relevanten Informationen zu den entstandenen Gattern zusammengefasst. Auf die Umsetzung eines Full adders/Volladdierers wurde verzichtet, da es sich auch um eine Verknüpfung mit mehr als zwei Eingangssignalen handelt. Theoretisch ließe sich mithilfe des Konzepts des vorgestellten Halbaddierers (Kapitel 3.2.1.8) ein Volladdierer erstellen.

Gatter		Input 1	Input 2	Output	Lösung
AND	01	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	H^+	$\text{Abs}_{540 \text{ nm}}$	Tetrahydrofuran: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
	02	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	H^+	$\text{Abs}_{400 \text{ nm}}$	Ethylenglykol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
	03	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	H^+	$\text{EM}_{610 \text{ nm}}$	Toluol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
OR	01	H^+	INR_3	$\text{EM}_{633 \text{ nm}}$	Ethylenglykol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
	02	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	$\lambda_{530 \text{ nm}}$	$\text{Abs}_{522 \text{ nm}}$	Ethylenglykol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
NOR	01	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	INR_3	$\text{EM}_{610 \text{ nm}}$	Toluol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$
	02	$\lambda_{450 \text{ nm}}$	$\lambda_{450 \text{ nm}}$	$\text{EM}_{610 \text{ nm}}$	Tetrahydrofuran: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$
	03	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	$\lambda_{400 \text{ nm}}$	$\text{EM}_{632 \text{ nm}}$	Ethylenglykol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$
XOR³³	01	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	H^+	$\text{Abs}_{540 \text{ nm}}$	Ethanol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
	02	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	H^+	$\text{EM}_{638 \text{ nm}}$	Ethanol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
	03	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	H^+	$\text{Abs}_{540 \text{ nm}}$	Ethanol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
NAND	01	SP	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	$\text{EM}_{505 \text{ nm}}$	Tetrahydrofuran oder Ethanol: $c(\text{FLU}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
HALF³⁴ ADDER	02	$\lambda_{365 \text{ nm}}$	H^+	$\text{EM}_{620 \text{ nm}}$	1) Ethanol u. 2) Toluol: $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Tabelle 6: Tabellarische Zusammenfassung aller relevanten Informationen zu den mit Spiropyran/Merocyanin umgesetzten Gattern. (SP: Spiropyran, TCA: Trichloressigsäure, Abs_x: Absorption bei Wellenlänge X nm, EM_x: Emission bei Wellenlänge X nm, H⁺: Säurezugabe mit $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$, λ_x : Bestrahlung mit Wellenlänge X nm)

³³ Die Umsetzung erfolgt mit einer auf $T = 60 \text{ °C}$ erwärmten Probe, zwischen Säurezugabe und Auslesen sollten ca. 15 - 30 Min. Zeit vergehen

³⁴ Bestehend aus AND 03 und XOR 01, vgl. Bedingungen für die Umsetzung der XOR-Verknüpfung

3.2.3. Untersuchung zur Aggregation von Spiropyran/Merocyanin in Cyclohexan

Ein Randphänomen, welches bei der photometrischen Untersuchung von Spiropyran in Cyclohexan beobachtet wurde, war die Aggregation und Ausfällung von Merocyanin aus einer Spiropyran-Lösung in Cyclohexan. Dabei führte die Bestrahlung der Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bereits nach wenigen Sekunden zu einer starken Trübung der Lösung, es konnte die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachtet werden (Abb. 106).

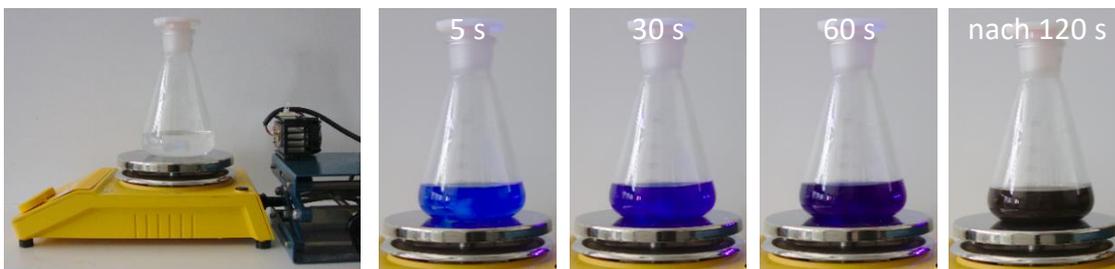


Abb. 106: Links: Aufbau zur Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) in Cyclohexan; Rechts: Aussehen der Lösung nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) zu verschiedenen Zeitpunkten

Die nähere Untersuchung des abgetrennten Feststoffs unter dem Mikroskop (800 – 1000-fache Vergrößerung) zeigte, dass es sich um zumindest mikro-skalige Partikel handelt (Abb. 107 (a) – (d)).

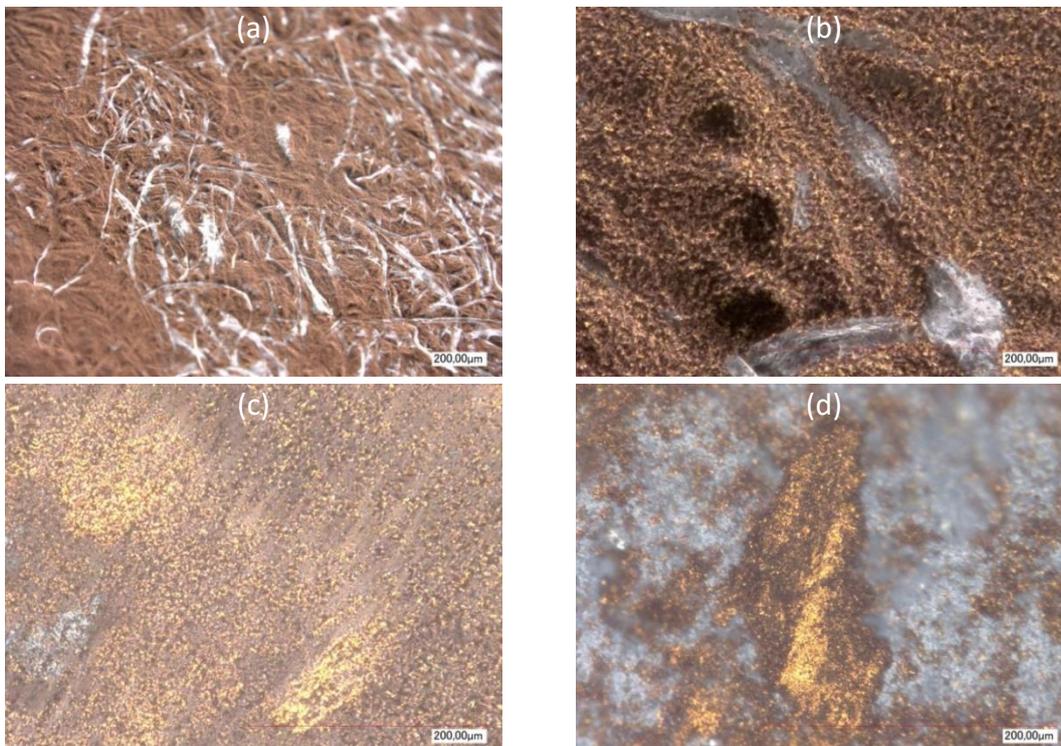


Abb. 107: (a) Partikelrückstand auf Filterpapier (800-fache Vergrößerung), (b) Partikel auf Filterpapier (1000-fache Vergrößerung), (c) Partikelrückstand auf einem Rührfisch (800-fache Vergrößerung), (d) Partikelrückstand auf einem Rührfisch (1000-fache Vergrößerung)

Da die Trübung bzw. Partikelbildung ausschließlich während der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) auftrat, wurde davon ausgegangen, dass es sich bei dem Niederschlag um ausgefallenes Merocyanin handelt. Zur Verifizierung dieser Hypothese wurden mehrere Cyclohexan-Proben mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) für 30 Min. bestrahlt. Anschließend wurde der Niederschlag mithilfe einer Zentrifuge abgetrennt und in verschiedenen Lösemitteln (Toluol, Tetrahydrofuran, Aceton, Ethanol und Ethylenglykol) wieder gelöst (Abb. 108). Das Ergebnis dieser Untersuchung war, dass die Farben der Proben, denen einer mit UV-Licht erzeugten Merocyanin-Lösung in dem jeweiligen Lösemittel glichen.

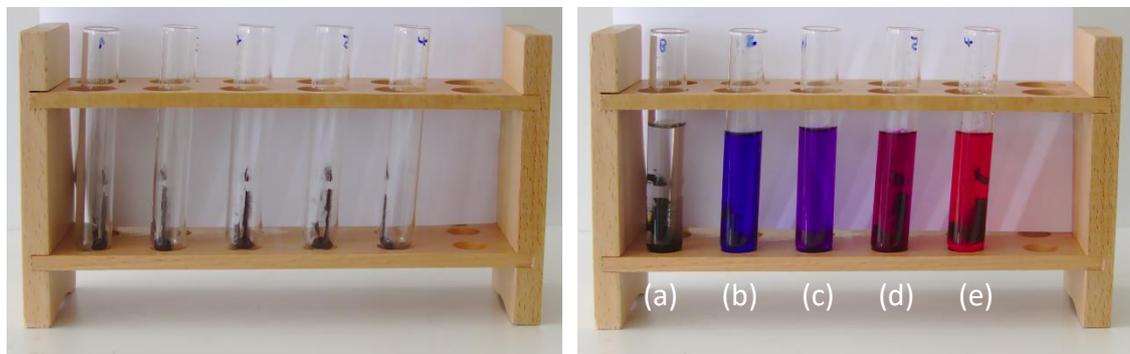


Abb. 108: Links: zentrifugierte Proben vor der Zugabe unterschiedlicher Lösemittel, Rechts: Aussehen der Proben nach Zugabe verschiedener Lösemittel: (a) Toluol, (b) Tetrahydrofuran, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Ethylenglykol.

Die Färbung war teilweise deutlich intensiver, als die vergleichbarer Merocyanin-Lösungen in dem jeweiligen Lösemittel, sie verblasste jedoch in den Lösemitteln Tetrahydrofuran und Aceton sehr schnell. In Toluol konnte der Feststoff nicht gelöst werden. Folglich wurde davon ausgegangen, dass es sich bei den Partikeln um reine Merocyanin-Partikel handelt. Einmal gelöst, isomerisiert Merocyanin thermisch zu Spiropyran bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die deutlich intensivere Farbe wurde auf die daraus resultierende sehr hohe Konzentration von Merocyanin zu Beginn des Lösevorgangs zurückgeführt. Zur genaueren Überprüfung, wurde jeweils ein Absorptionsspektrum aller Proben im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 350 - 750 \text{ nm}$ aufgenommen und mit einer Referenzprobe verglichen. Das Ergebnis der Untersuchung bestätigte die Vermutung, dass es sich bei dem Niederschlag um Merocyanin-Partikel handelt. Die gemessenen Absorptionsspektren waren identisch zu den entsprechenden Referenzspektren (Diagramm 38).

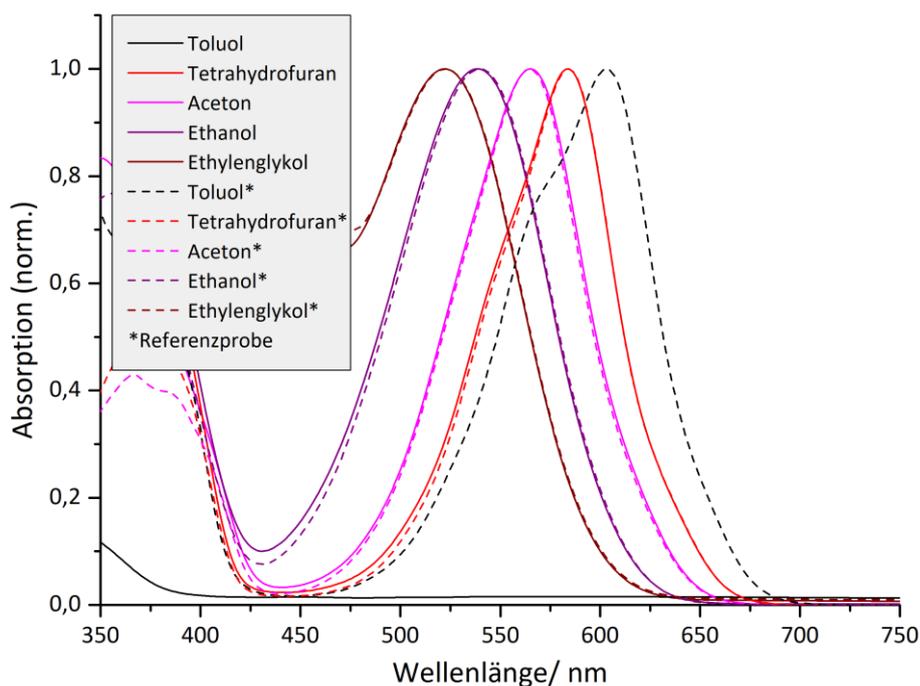


Diagramm 38: Norm. Absorptionsspektren der gelösten Merocyanin-Partikel in verschiedenen Lösemitteln im Vergleich zu entsprechenden Referenzproben (gestrichelte Linien). In Toluol konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Partikel keine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich gemessen werden.

Für die Tatsache, dass es sich bei den Partikeln ausschließlich um die Merocyanin-Form handelt, sprach einerseits die vollkommene Unlöslichkeit in Toluol (vgl. Diagramm 38 schwarze Kurve), andererseits die hohe Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich. Aus dieser Vermutung resultierte der Versuch die Partikeln in Wasser zu lösen. Dies war aus verschiedenen Gründen interessant: (i) Spiropyran lässt sich als Feststoff nicht in Wasser lösen, (ii) der Versuch Merocyanin aus einem Zweiphasen-Gemisch in Wasser zu extrahieren brachten keine aussagekräftigen Messergebnisse [84], (iii) das photochrome Verhalten dieser Verbindung in Wasser ist in der Literatur wenig untersucht worden. Der Versuch zeigte, dass der Feststoff in Wasser nicht gelöst werden konnte (Abb. 109 (a)). Das gleiche Verhalten gilt jedoch auch für andere zwitterionische Verbindungen, beispielsweise zeigen Aminosäuren am isoelektrischen Punkt ihre geringste Wasserlöslichkeit. In Verbindung mit den in Kapitel 3.1.5.3. und 3.1.5.4. diskutierten Hypothesen zur Aggregation bzw. Protonierung von Merocyanin wurde daraufhin versucht die Proben anzusäuern bzw. basisch zu stellen. Der Feststoff ließ sich auf diese Weise sehr gut lösen, die Probe färbte sich bei Säurezugabe gelb, bei Basenzugabe wurde die Lösung rötlich (Abb. 109). Als Referenz wurde gleichzeitig versucht Spiropyran in wässriger Trichloressigsäure-Lösung zu lösen.

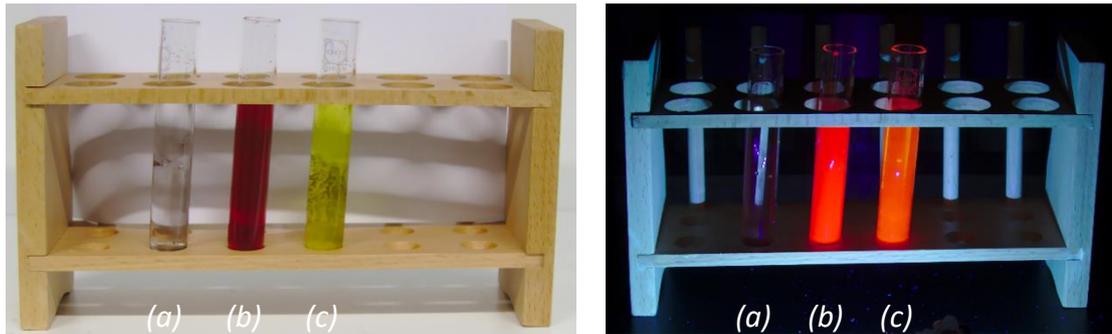


Abb. 109: Links: Farbe einer Lösung aus (a) Wasser, (b) Wasser mit Triethanolamin, (c) Wasser mit Trichloressigsäure bei Tageslicht, Rechts: Emission der Proben bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Die Untersuchung des Absorptions- und Emissionsverhaltens ergaben Absorptionsmaxima bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ (MEH^+ , Diagramm 39 rote Kurve) bzw. bei $\lambda = 502 \text{ nm}$ (ME, Diagramm 39 schwarze Kurve) und Emissionsmaxima bei $\lambda = 619 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 620 \text{ nm}$.

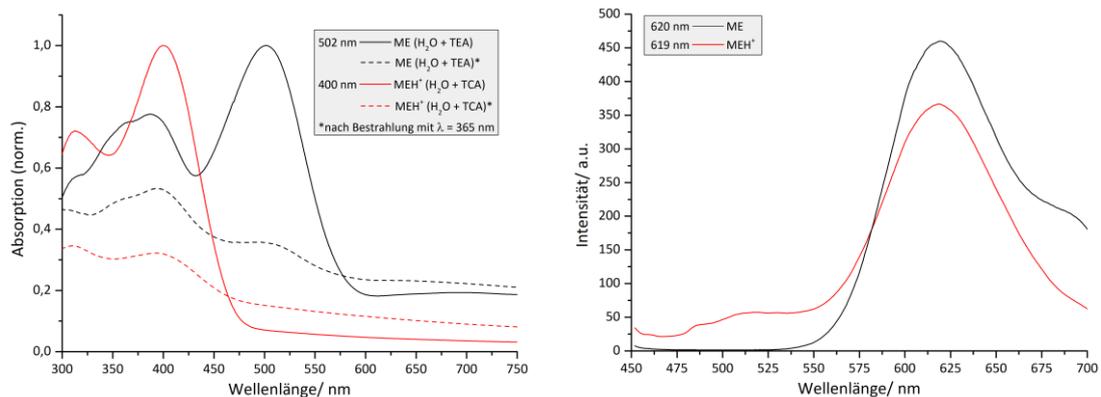


Diagramm 39: Links: Absorptionsspektren von Merocyanin (ME/MEH⁺) in wässriger Lösung vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), Rechts: Emissionsspektren von Merocyanin (ME/MEH⁺) in wässriger Lösung bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Die gemessenen Absorptions- und Emissionsbanden lagen somit im erwarteten Wellenlängenbereich. Sowohl die Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), als auch die Belichtung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) führten zu einer Entfärbung und Trübung der Lösung (vgl. Diagramm 39 gestrichelte Kurven). Im Anschluss an die erste Bestrahlung, konnte die Probe nicht mehr mittels Licht gefärbt werden. Alle wässrigen Proben, die unprotoniertes Merocyanin enthielten verloren auch im Dunklen sehr schnell ihre Farbe. Dabei kam es im Gegensatz zu der Entfärbung mithilfe von Licht nicht zu einer Trübung der Probe. Interessanterweise ließ sich der Feststoff in wässriger Natronlauge nicht lösen. Darüber hinaus konnte in einem weiteren Versuch gezeigt werden, dass sich Spiropyran in saurer wässriger Lösung bei gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) in geringen Mengen ebenfalls lösen ließ, die Löslichkeit war aber deutlich schlechter, als die der aus Cyclohexan extrahierten Partikel.

3.2.3.1. Ergebnisse zur Untersuchung der Aggregation von Merocyanin in Cyclohexan

Aus den Untersuchungen von Spiropyran in Cyclohexan und den Folgeexperimenten lassen sich die folgenden Erkenntnisse gewinnen:

- Bei Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung in Cyclohexan mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) kommt es zu einer starken Trübung der Lösung (Abb. 106, S. 137).
- Die gebildeten Partikel lassen sich abtrennen, sie sind rötlich schwarz gefärbt.
- Die Partikelgröße liegt im Mikrometerbereich.
- Die Partikel lassen sich in einer Vielzahl von Lösemitteln lösen. Die Lösungen zeigen die jeweilige für Merocyanin typische Färbung und das photochrome Verhalten einer typischen Merocyanin-Lösung (Abb. 108, S. 138).
- Die Partikel sind sowohl in Wasser, als auch in Toluol unlöslich.
- Die Partikel lassen sich durch Ansäuern mit Trichloressigsäure in Wasser lösen. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 400 \text{ nm}$.
- Die Partikel können in einer wässrigen Triethanolamin-Lösung ebenfalls gelöst werden. Es entsteht eine tiefrote Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 502 \text{ nm}$. Die Färbung der Lösung ist nicht beständig, sie verschwindet nach wenigen Minuten vollständig und kehrt nicht mehr zurück.
- Alle Proben in wässriger Lösung lassen sich durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und sichtbarem Licht entfärben, dabei kommt es zu einer Trübung der Lösung. Die Entfärbung ist irreversibel.
- Bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) im Dunklen fluoreszieren beide Proben rötlich orange. Das Emissionsmaximum liegt jeweils bei etwa $\lambda = 620 \text{ nm}$. Die angesäuerte Probe zeigt im Vergleich zur basischen Probe eine leichte Emission im Bereich um $\lambda = 500 \text{ nm}$.
- In wässriger Natronlauge konnte der Feststoff nicht gelöst werden.
- Festes Spiropyran kann im Vergleich zu den Partikeln in Wasser nur gelöst werden, wenn die Lösung sauer ist und gleichzeitig mit UV-Licht bestrahlt wird. Dieser Lösevorgang funktioniert nur sehr langsam und vergleichsweise schlecht.

3.2.3.2. Diskussion der Ergebnisse zur Untersuchung der Aggregation von Merocyanin in Cyclohexan

Mithilfe der Untersuchungsergebnisse konnte die bei der Beobachtung des Phänomens aufgestellte Hypothese, dass es sich bei dem Feststoff wahrscheinlich um mikroskalige Merocyanin-Partikel handelt, bestätigt werden. Die Vermutung, dass die Partikel zu einem erheblichen Anteil aus der Merocyanin-Form bestehen, wird gestützt durch die Tatsache, dass die gemessene Merocyanin-Absorption nach dem Lösen signifikant größer war als nach dem Einstellen des photostationären Zustands ($\lambda = 365 \text{ nm}$). *Tian et al.* postulieren in ihren Arbeiten ebenfalls das Auftreten von Merocyanin-Dimeren nach der in Kap. 3.1.5.3. diskutierten Darstellung (vgl. Abb. 75) [124]. Andere Arbeiten u.a. von *Kongrauz et al.* [153], *Kalisky und Williams et al.* [154] oder *Zhou et al.* [155] kommen dagegen zu dem Schluss, dass Spiropyran-Merocyanin-Dimere bzw. Charge-Transferkomplexe gebildet werden. Diese Assoziationen können letztendlich bipolare Mikrokristalle („Quasi-Crystals“ [153]) bilden. Diese Ergebnisse sprechen zwar gegen die eigene Hypothese reiner Merocyanin-Aggregate, lassen sich aber ebenfalls mit der schlechten Löslichkeit in Toluol und neutralem Wasser vereinbaren. Unabhängig vom genauen Aufbau der Nano-Partikel zeigt die gute Löslichkeit in einer sauren wässrigen Lösung, dass in Anwesenheit von Protonen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Merocyanin-Molekülen (und Spiropyran-Molekülen) gehemmt werden. Dies steht im Einklang zu den in Kapitel 3.1.5.4. formulierten eigenen Hypothesen zum Einfluss der Protonen auf das photochrome Verhalten von Merocyanin in Ethylenglykol. Das photochrome Verhalten der MEH^+ -Form bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) spricht auch für die Vermutung, dass protoniertes Merocyanin als Photosäure wirken kann (vgl. Kap. 3.1.5.2.). Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch *Braslavsky et al.* bei ihrer Untersuchung von Merocyanin in wässriger Lösung [156].

Demnach führt die elektronische Anregung zur Deprotonierung des Merocyanin-Moleküls, anschließend folgt die Umwandlung in die Spiropyran-Form (vgl. Gl.3-6 bis Gl.3-8). Die völlig unpolare Spiropyran-Form ist in Wasser nicht löslich, so dass es zu einer Trübung der Lösung kommt. Den Beobachtungen nach, scheint es nicht mehr möglich zu sein, ausgefallenes Spiropyran durch Bestrahlung wieder in Merocyanin zu

überführen. Eine entfärbte Lösung bleibt entfärbt. Dies könnte u.a. auch mit der Bildung der SPH⁺-Spezies in Wasser zusammenhängen (vgl. Abb. 72 und 74). Aufgrund der starken Absorption der protonierten Merocyanin-Form (Diagramm 39) im Bereich des Absorptionsmaximums³⁵ von SPH⁺ ($\lambda \approx 310$ nm), konnte diese Vermutung nicht überprüft werden.

Die gute Löslichkeit der Partikel in einer wässrigen Triethanolamin-Lösung lassen den Schluss zu, dass es ebenso wie in Ethylenglykol zur Bildung eines Merocyanin-Triethanolamin-Komplexes kommt (vgl. Abb. 79). Gegen die Bildung dieses Komplexes spricht, dass die Nano-Partikel in einer wässrigen Natronlauge-Lösung völlig unlöslich sind (vgl. Kapitel 3.1.5.3.2.). Ein weiteres Argument gegen die Komplexierung ist die über die Zeit auftretende irreversible Entfärbung der Lösung. Diese Entfärbung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die bereits angesprochene Hydrolyse von Merocyanin in Wasser zurück zu führen (vgl. Abb. 77) [74]. Im Falle der Komplexierung mit Triethanolamin, sollte die Hydrolyse jedoch sterisch gehindert sein, d.h. nur sehr langsam bzw. fast gar nicht ablaufen können. Aufgrund ihrer Molekülstruktur könnten Triethanolamin-Moleküle jedoch auch als Tenside wirken und so die Löslichkeit der Partikel verbessern. Eine nähere Überprüfung dieser Hypothese durch Zugabe anderer Tenside, wie z.B. die Zugabe von Natriumlaurylsulfat steht noch aus.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass mittels der Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung in Cyclohexan, Merocyanin-Partikel gewonnen werden können, die im festen Zustand über einen langen Zeitraum stabil sind. Diese Partikel können sogar in saurer wässriger Lösung als protonierte Merocyanin-Form (MEH⁺) oder in einer wässrigen Triethanolamin-Lösung als unprotonierte Merocyanin-Form (ME) gelöst und photometrisch untersucht werden. Aufgrund des irreversiblen photochromen Verhaltens von Merocyanin, lassen sich jedoch keine logischen Schaltungen in Wasser darstellen.

³⁵ Entnommen aus [74]

3.2.4. Untersuchung des photochromen Verhaltens von Spiropyran in Feststoffmatrices

Eines der wichtigsten Ziele der Entwicklung molekularer Schalter ist deren Einsetzbarkeit in alltäglichen Applikationen, beispielsweise in Form von optischen Speichermedien oder optischen Sensoren [125,126]. Es ist daher von entscheidender Bedeutung das Verhalten molekularer Schalter in rigiden Medien zu untersuchen und zu erforschen [127-134]. Aus diesem Grund wurden, über die Untersuchungen von Spiropyran/Merocyanin in Lösung hinaus, Feststoffmatrices aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA), mit und ohne Zugabe von Trichloressigsäure (TCA), angefertigt und das photochrome, thermische und emissive Verhalten untersucht.

3.2.4.1. Photometrische Untersuchungen von Spiropyran in Polystyrol-Feststoffmatrices

Das photochrome Verhalten von Spiropyran in Filmen und Feststoffmatrices aus Polystyrol ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden [127-135]. Darüber hinaus wurden bereits Experimente [86-89] und Arbeitsmaterialien [86] für den Einsatz solcher Feststoffmatrices in der Schule und in der universitären Lehre entwickelt und in umfangreicher Form aufbereitet [92]. Diese Erkenntnisse, insbesondere aus den Arbeiten der eigenen Gruppe [83-92], wurden bei der Untersuchung der Spiropyran-Polymermatrices berücksichtigt. Daher lag das vordergründige Interesse in der Untersuchung des photochromen Verhaltens angesäuerter Spiropyran-Polystyrol-Feststoffmatrices (SP-TCA-PS-Matrix) im Vergleich zu nicht angesäuerten Spiropyran-Polystyrol-Feststoffmatrices (SP-PS-Matrix).

Die Untersuchungen zeigten, dass das photochrome Verhalten von Merocyanin in den unterschiedlichen Polystyrol-Matrices mit dem Verhalten von Merocyanin (ME/MEH⁺) in Toluol vergleichbar war. Die SP-PS-Matrices, zeigten bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) tiefblaue Färbung. Nach Ende der Belichtung entfärbten sich die Folien langsam wieder vollständig (Abb. 110 (a), (b)). Die Dauer der Entfärbung war temperaturabhängig. Die SP-TCA-PS-Matrices waren dagegen grundsätzlich gelb bis orange gefärbt (Abb. 110 (c)). Die Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) führte zu einer Farbvertiefung (Abb. 110 (d)), bei längerer Lagerung im Dunklen blieb die

Färbung fast vollständig erhalten. Mit Hilfe von blauem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$) konnten die Folien ein wenig entfärbt werden. Selbst bei längerer Bestrahlung konnte keine vollständige Entfärbung der Matrices erreicht werden.

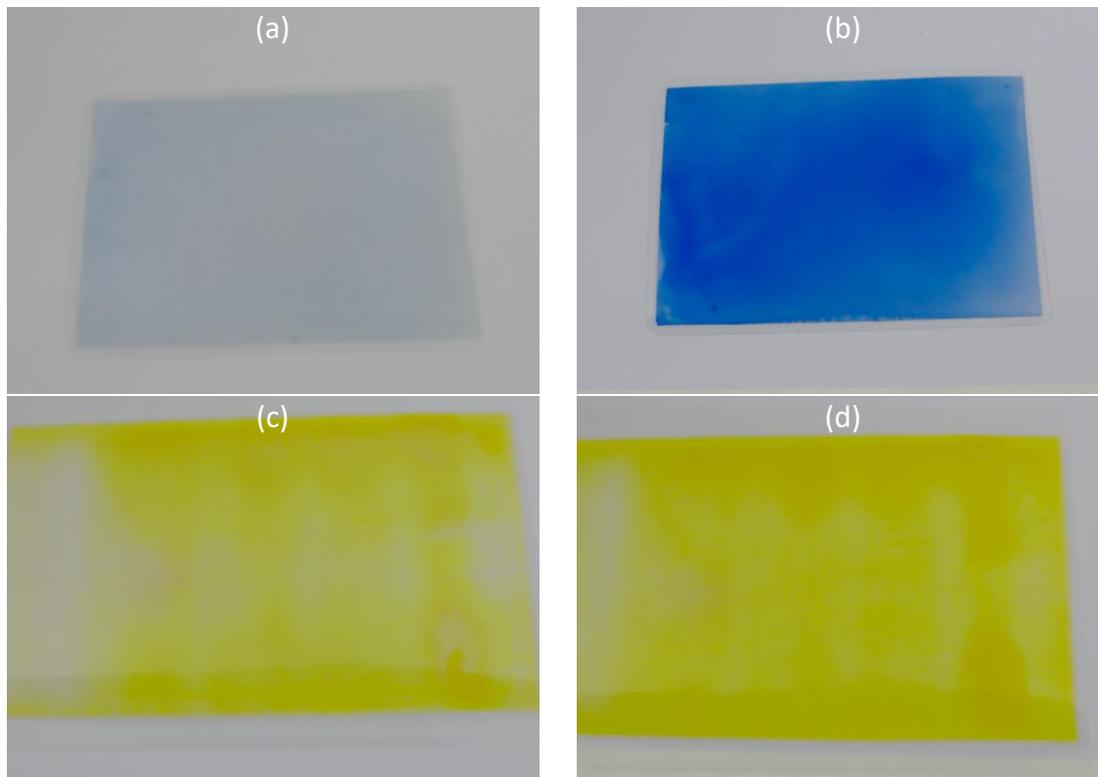


Abb. 110: (a) Aussehen einer unbestrahlten und (b) einer mit UV-Licht bestrahlten ($\lambda = 365 \text{ nm}$) SP-PS-Matrix, im Vergleich zum Aussehen (c) einer mit blauem Licht bestrahlten ($\lambda = 405 \text{ nm}$) und (d) einer mit UV-Licht bestrahlten ($\lambda = 365 \text{ nm}$) angesäuerten SP-TCA-PS-Matrix

Die photometrischen Untersuchungen bestätigten diese Beobachtungen. Die mit Trichloressigsäure versetzten Matrices zeigten zwar bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) einen starken Absorptionsanstieg bei $\lambda = 408 \text{ nm}$, die anschließende Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$) führte jedoch nur zu einem geringen Rückgang der Absorption in diesem Wellenlängenbereich (Diagramm 40 rechts).

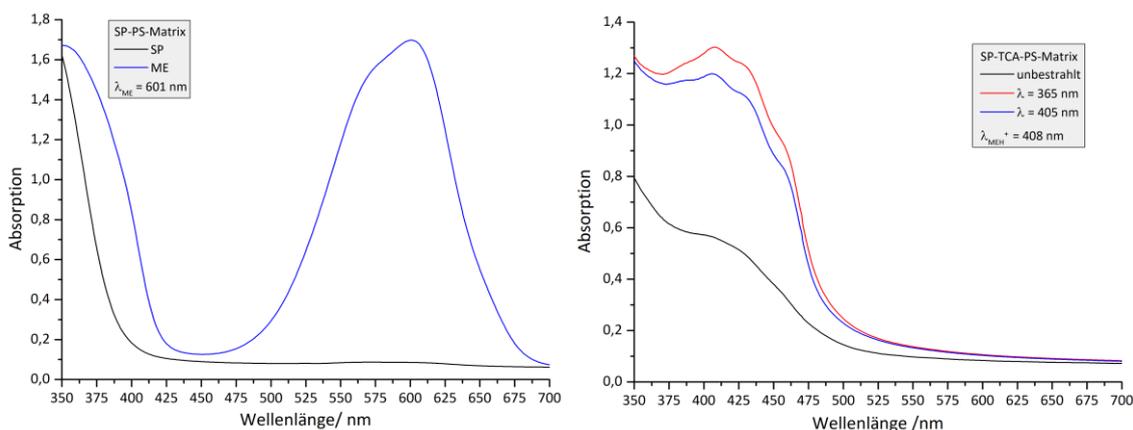


Diagramm 40: Links: Absorptionsspektren der Spezies SP und ME in Polystyrol, Rechts: Absorptionsspektren von Merocyanin (MEH^+) in Polystyrol vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und blauem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$)

Das photochrome Verhalten einer PS-SP-Folie entsprach dem in der Literatur beschriebenen Verhalten, das Absorptionsmaximum der Merocyanin-Form lag bei $\lambda = 601 \text{ nm}$, das Absorptionsmaximum von Spiropyran im UV-Bereich ($\lambda < 350 \text{ nm}$) (Diagramm 40 links).

Merocyanin zeigte in beiden Sorten von Polystyrol-Matrices darüber hinaus eine gut sichtbare Fluoreszenz. In Matrices aus Spiropyran und Polystyrol emittierte es rötlich violett mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda = 671 \text{ nm}$ (Abb. 111 links, Diagramm 41 links).

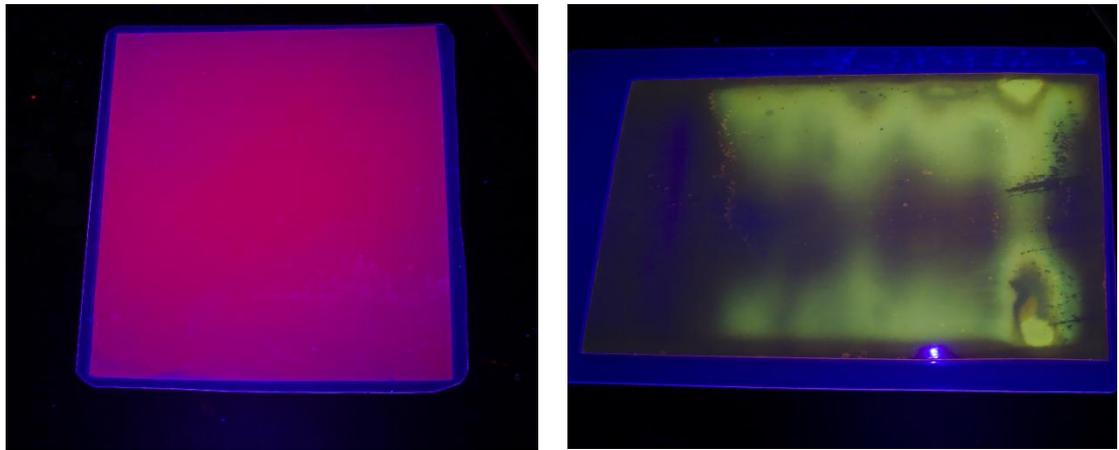


Abb. 111: Links: Emission von Merocyanin (ME) in einer SP-PS-Matrix unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), Rechts: Emission von protoniertem Merocyanin (MEH⁺) in einer SP-TCA-PS-Matrix unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

In Matrices, die zusätzlich auch Trichloressigsäure enthielten, zeigte Merocyanin eine helle gelbe bis orangefarbene Fluoreszenzemission mit einem Maximum bei $\lambda \approx 546 \text{ nm}$ (Abb. 111 rechts, Diagramm 41 rechts).

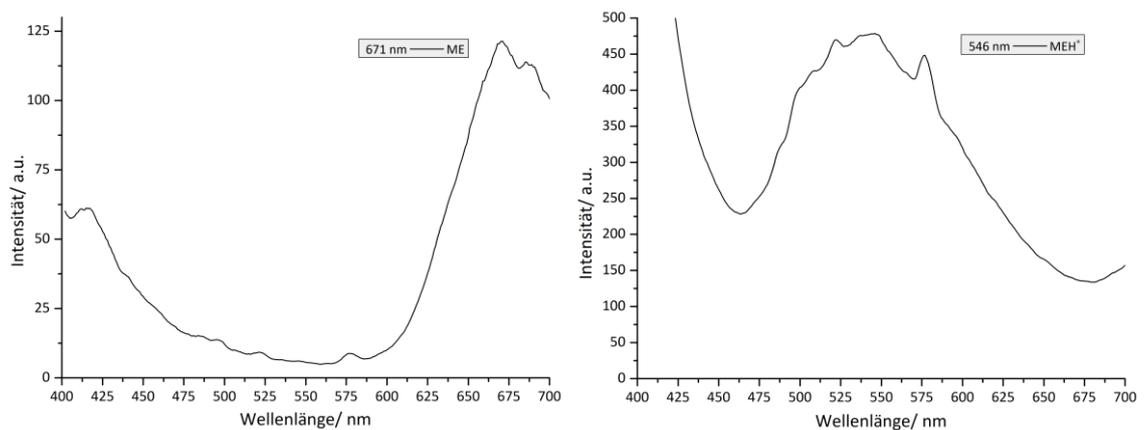


Diagramm 41: Links: Emissionsspektrum einer SP-PS-Matrix bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), Rechts: Emissionsspektrum einer SP-TCA-PS-Matrix bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Während der photometrischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass ähnlich einer SP-PS-Matrix, auch SP-TCA-PS-Matrices nach einiger Zeit starke

Ermüdungserscheinungen in Hinblick auf Schaltbarkeit und Färbung aufwiesen. Matrices, die einen hohen Anteil an Trichloressigsäure enthielten, zeigten schon nach wenigen Tagen starke Anzeichen von Degeneration in Form von Blasen und Rissen. Darüber hinaus verloren die Matrices jegliche Form von photochromen Verhalten (Abb. 112).

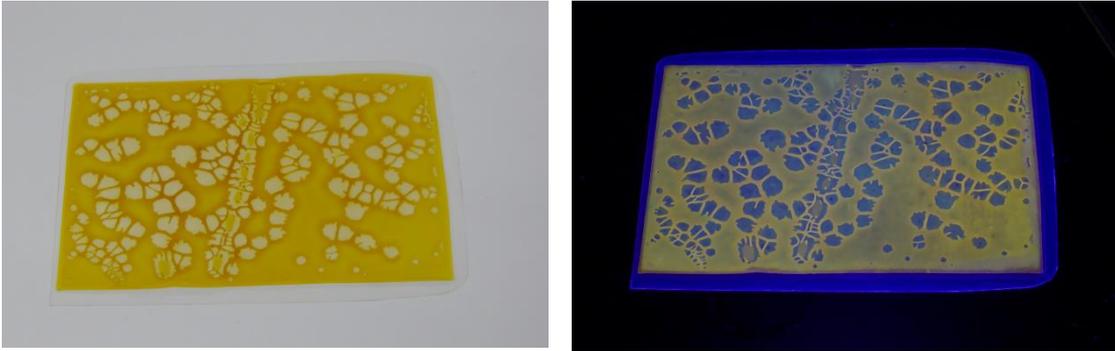


Abb. 112: Links: Aussehen einer SP-TCA-PS-Matrix mit hohem TCA-Anteil nach einer Woche, Rechts Emission der gleichen SP-TCA-PS-Matrix unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

3.2.4.2. Photometrische Untersuchungen von Spiropyran in PMMA-Feststoffmatrices

Die Untersuchungen des photochromen und thermischen Verhaltens von Spiropyran in PMMA-Feststoffmatrices wurden in erster Linie als Vorexperimente zur Bestimmung der Reaktionsbedingungen für die in Kap. 3.2.5. näher beschriebene Experimentierreihe durchgeführt. Alle Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Nico Meuter durchgeführt und unabhängig ausgewertet.

Unmittelbar nach der Herstellung waren die Filme aus Spiropyran und PMMA farblos. Durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) veränderte die sich die Farbe von farblos zu rötlich violett (Abb. 113 mittlere Reihe). Bei Zugabe von Trichloressigsäure konnte schon während des Lösevorgangs eine rötliche Verfärbung der Lösung festgestellt werden. Die ausgehärtete Matrix war je nach Schichtdicke gelb ($d \approx 0,2 \text{ mm}$) bzw. orange ($d \approx 0,5 \text{ mm}$) gefärbt (Abb. 113 obere Reihe). Die Färbung blieb auch nach Ende der Bestrahlung in allen Proben weitestgehend erhalten. Durch die Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$) konnten die gefärbten Merocyanin-PMMA-Folien fast vollständig entfärbt werden. Zur Entfärbung der mit Trichloressigsäure versetzten Folien war blaues Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) nötig. Die Bestrahlungszeiten variierten je nach Schichtdicke zwischen 60 s – 150 s.

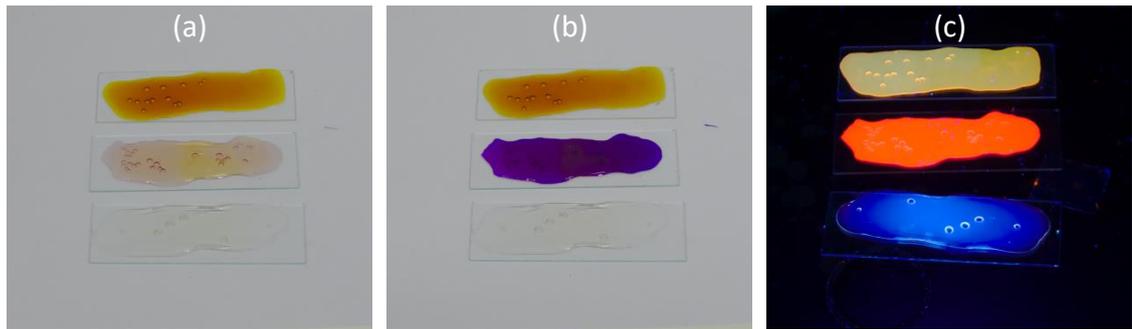


Abb. 113: Obere Reihe: mit TCA, mittlere Reihe: ohne TCA, untere Reihe: reines PMMA: (a) Aussehen unbestrahlt, (b) Aussehen nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (c) Emission unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Neben einer Reihe von Proben, die durch Rakeln der Mutterlösung auf PET-Folie bzw. Glaträgern hergestellt wurden, wurden weitere Filme mithilfe des Spincoating-Verfahrens erzeugt (Abb. 114). Das Ziel war, eine möglichst dünne, aber gleichmäßige, sowie reproduzierbare Schichtdicke ($d \leq 0,01 \text{ mm}$) zu erreichen, welche innerhalb kurzer Zeit mithilfe von Licht geschaltet werden kann. Außerdem wurde auf diese Weise untersucht, ob und in wie weit der Untergrund (PET, Glas bzw. ITO-Glas) Einfluss auf das photochrome Verhalten der PMMA-Matrices nimmt.

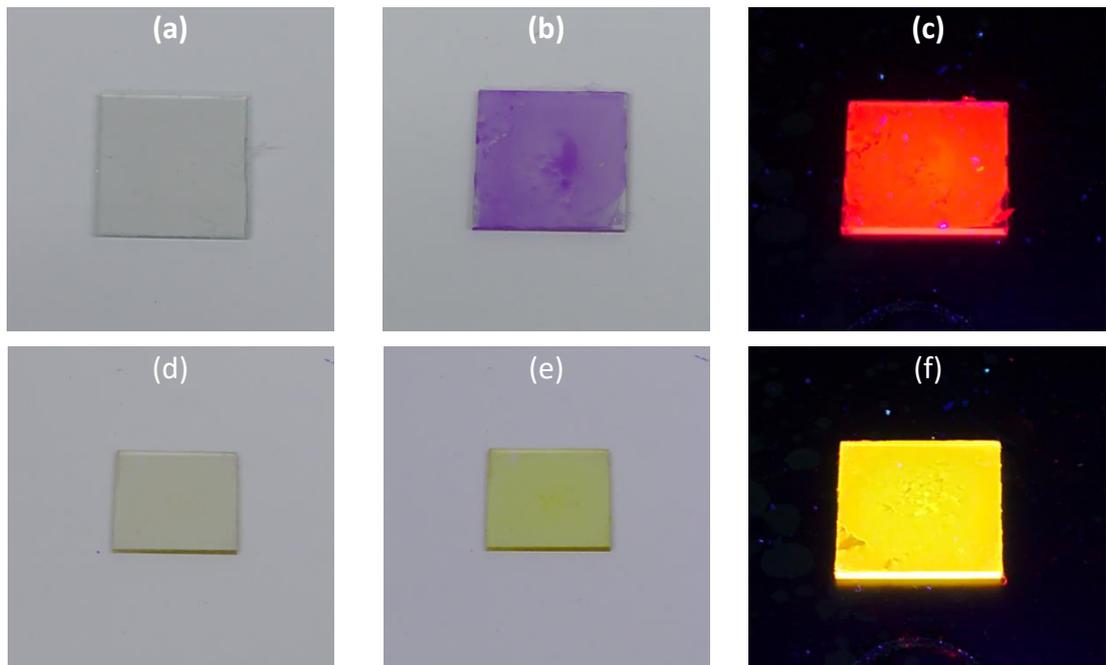


Abb. 114: (a) Aussehen einer unbestrahlten SP-PMMA-Matrix, (b) Aussehen einer SP-PMMA-Matrix nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (c) Emission einer SP-PMMA-Matrix unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (d) Aussehen einer unbestrahlten SP-TCA-PMMA-Matrix, (e) Aussehen einer SP-TCA-PMMA-Matrix nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (f) Emission einer SP-TCA-PMMA-Matrix unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Die photometrischen Untersuchungen aller gerakelten Proben ergaben unabhängig vom Untergrund sehr ähnliche Absorptionsmaxima. Demnach absorbierte die unprotonierte Merocyanin-Form ME bei $\lambda = 542 \text{ nm}$ (Diagramm 42, rote Kurve) am stärksten, das Absorptionsmaximum der protonierten Merocyanin-Form lag

hypsochrom verschoben im Bereich $\lambda \approx 410$ nm (Diagramm 42, blaue Kurve). Mithilfe einer Referenzmessung gegen die Spiropyran-Form SP wurde das exakte Absorptionsmaximum der protonierten Merocyanin-Form MEH^+ bei $\lambda = 422$ nm bestimmt.

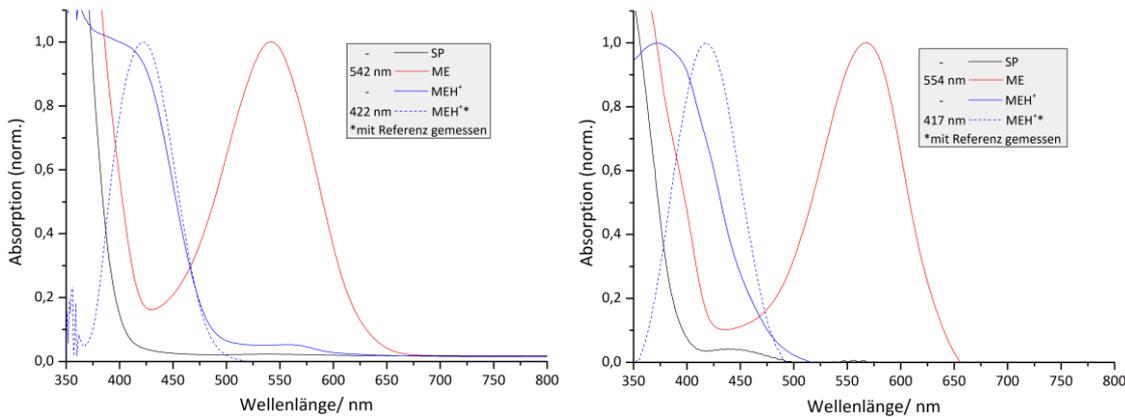


Diagramm 42: normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in PMMA (Links: gerakelt, Rechts: gespincoatet)

Die mit den gespincoateten Filmen gemessenen Absorptionsspektren unterschieden sich nur wenig von den Absorptionsspektren der gerakelten Feststoffmatrices. Das Absorptionsmaximum der ME-Form lag bei $\lambda = 554$ nm, die MEH^+ -Form absorbierte bei $\lambda = 417$ nm am stärksten (Diagramm 42 rechts).

Alle hergestellten PMMA-Proben zeigten bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) im Dunklen eine sehr starke Fluoreszenz. Die Farbe des emittierten Lichts war in reinen PMMA-Proben, die nur Spiropyran enthielten, rötlich ($\lambda = 647$ nm, Diagramm 43 links). Die Proben, denen auch Trichloressigsäure zugesetzt worden ist, fluoreszierten orange ($\lambda = 585 - 598$ nm). Das Emissionsmaximum der gespincoateten MEH^+ -Filme war dabei gegenüber allen anderen Proben um bis zu 100 nm hypsochrom verschoben, sie fluoreszierten gelblich (Diagramm 43 rechts, blaue Linie).

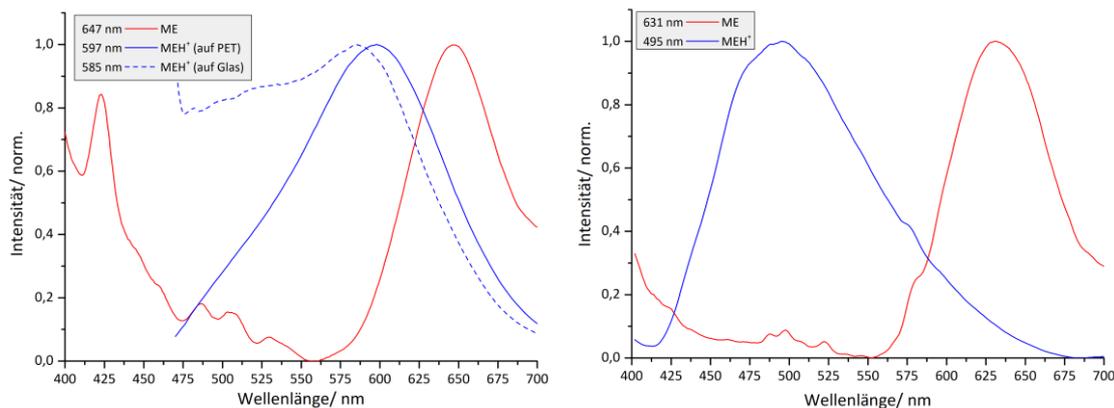


Diagramm 43: Emissionsspektren von Merocyanin (ME/ MEH^+) in verschiedenen PMMA-Feststoffmatrices bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm); Links: gerakelt, Rechts: gespincoatet

3.2.4.3. Ergebnisse der photometrischen Untersuchung von Spiropyran in Feststoffmatrices

Insgesamt wurden die folgenden Erkenntnisse bei der photometrischen Untersuchung von Spiropyran/Merocyanin in Polystyrol- (PS) und Polymethylmethacrylat-Matrices (PMMA) gewonnen:

- In einer Feststoffmatrix, der bei der Herstellung Trichloressigsäure zugesetzt wurde, wird bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ erzeugt. Dies kann anhand der veränderten Färbung (gelb) und der hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums (PS: $\lambda \approx 193 \text{ nm}$; PMMA: $\lambda \approx 120 \text{ nm}$) beobachtet werden.
- Die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ ist in Polystyrol-Matrices thermisch stabiler, als die unprotonierte Merocyanin-Form. Eine Polystyrol-Folie, die nur Spiropyran enthält, entfärbt sich nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur. Eine Polystyrol-Folie die sowohl äquimolare Mengen Spiropyran, wie auch Trichloressigsäure enthält, zeigt auch nach Stunden bzw. Tagen und Wochen eine kaum veränderte Färbung.
- Eine angesäuerte Spiropyran-Polystyrol-Feststoffmatrix emittiert bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) ebenso Licht ($\lambda = 541 \text{ nm}$), wie eine normale SP-PS-Matrix ($\lambda = 671 \text{ nm}$), jedoch stark hypsochrom verschoben.
- Polystyrol-Feststoffmatrices, denen bei der Herstellung Trichloressigsäure zugesetzt wurde, können mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$) marginal entfärbt werden. Die Matrices lassen sich, abhängig von der Schichtdicke und Leistung der verwendeten LED, nicht vollständig entfärben. Die stattfindende Entfärbung kann allerdings mit dem Auge nachverfolgt werden.
- Die Schaltfähigkeit angesäuerter Polystyrol-Matrices nimmt mit der Zeit und den Bestrahlungszyklen ab. Eine SP-TCA-PS-Matrix zeigt deutlich schneller Ermüdungserscheinungen, als eine vergleichbare SP-PS-Matrix.
- Polystyrol-Feststoffmatrices, denen bei der Herstellung Trichloressigsäure in hoher Konzentration zugesetzt wurde, zeigen nach mehreren Tagen einen sehr starken Degenerationsprozess. Die Schaltfähigkeit der Folie geht dabei fast vollständig verloren.

- Merocyanin (ME) ist in einer PMMA-Feststoffmatrix thermisch stabiler, als in einer vergleichbaren Polystyrol-Matrix. Die Färbung hält jedoch nur wenige Minuten, bevor die PMMA-Matrix wieder vollständig entfärbt ist.
- Das Absorptionsmaximum von Merocyanin (ME) ist in PMMA ($\lambda \approx 550$ nm) gegenüber dem Absorptionsmaximum in Polystyrol ($\lambda = 603$ nm) sehr stark hypsochrom verschoben.
- Protoniertes Merocyanin (MEH^+) ist in einer PMMA-Matrix thermisch so stabil, dass die entsprechenden Matrices grundsätzlich eine gelbe Farbe zeigen.
- Bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) nimmt die Intensität der Färbung der SP-TCA-PMMA-Matrix zu, durch Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) kann die Matrix fast vollständig entfärbt werden.
- Alle Proben in PMMA zeigen im Dunklen bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) eine starke Fluoreszenz. SP-PMMA-Matrices fluoreszieren rötlich, orange ($\lambda = 647$ nm). SP-TCA-PMMA-Filme emittieren gelbes Licht ($\lambda \approx 590$ nm). Das Emissionsmaximum eines gespincoateten SP-TCA-PMMA-Films auf ITO-Glas ist dagegen hypsochrom stark verschoben ($\lambda = 498$ nm).
- Gespincoatete PMMA-Filme lassen sich innerhalb von 60 s mithilfe von Licht färben bzw. entfärben. Die Entfärbung ist im Gegensatz zu gerakelten Filmen quasi vollständig.

3.2.4.4. Diskussion der Ergebnisse der photometrischen Untersuchung in Feststoffmatrices

Die Untersuchungen des photochromen Verhaltens von Spiropyran und Merocyanin in Polymer-Matrices aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat zeigten die prognostizierten und erwarteten Ergebnisse. Merocyanin (ME) ist weder in Polystyrol, noch in PMMA vollständig thermisch stabil. Die Immobilisierung in der Feststoffmatrix führt jedoch zu einer vergleichsweise (z.B. im Vergleich zu Lösungen in Toluol und in Tetrahydrofuran) langen Lebensdauer von Merocyanin (ME). Es zeigte sich, dass die Merocyanin-Form in PMMA-Filmen deutlich langlebiger ist, als in Polystyrol-Matrices. Dies war aufgrund der höheren Polarität auch zu erwarten. Die starke hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von Merocyanin in PMMA ($\lambda \approx 550$ nm)

gegenüber dem Absorptionsmaximum in Polystyrol ($\lambda = 603 \text{ nm}$) wird u.a. von Kurmaz *et al.* mit starken Wechselwirkungen zwischen dem Merocyanin-Zwitterion und Ester-Gruppen der Polymerkette begründet [132].

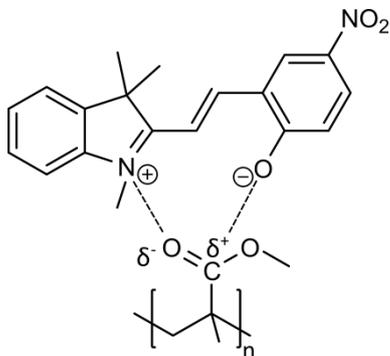


Abb. 115: Schematische Darstellung der „ionischen“ Wechselwirkung zwischen Merocyanin und PMMA [nach 132]

Demnach reicht die partielle Ladungsteilung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung aus, um mit der positiven und negativen Ladung der zwitterionischen Merocyanin-Form in Wechselwirkung zu treten (Abb. 115). Das Merocyanin-Molekül wird soweit stabilisiert, dass es zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums kommt. Ähnliche Effekte wurden in Bezug auf das solvatochrome Verhalten von Merocyanin in Lösung

bereits in Kapitel 3.1.5.1. beschrieben.

Die protonierte Merocyanin-Form kann dagegen nicht auf die gleiche Weise in PMMA stabilisiert werden. Dies zeigt sich auch im Absorptionsspektrum, MEH^+ absorbiert sowohl in Polystyrol, als auch in PMMA im Wellenlängenbereich um 400 nm am stärksten. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Ergebnis der Untersuchung angesäuerter Merocyanin-Lösungen, dass das Absorptionsverhalten von protoniertem Merocyanin (MEH^+) nicht durch die Polarität der Nano-Umgebung beeinflusst wird (vgl. Kapitel 3.1.5.1.).

Auffällig bei der Untersuchung des photochromen Verhaltens angesäuerter Polystyrol-Matrices war, dass einmal gefärbt, alle Filme gefärbt blieben und auch nach einiger Zeit kaum Farbveränderungen zeigten. Selbst bei Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 405 - 450 \text{ nm}$) konnten die meisten Folien und Filme nur langsam und nur ansatzweise entfärbt werden. Eine äquivalente Polystyrol-Folie, die keine Trichloressigsäure enthielt, konnte in der gleichen Zeit nahezu vollständig entfärbt werden.

Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die protonierte Merocyanin-Form (MEH^+), eingeschlossen in einer Polymer-Matrix, zum einen thermisch völlig stabil und zum anderen photochemisch schwer in die Spiropyran-Form umzuwandeln ist. Ursache der schlechten „Schaltbarkeit“ von MEH^+ in einer Feststoffmatrix ist mit hoher

Wahrscheinlichkeit, die bereits in Kapitel 3.1.5.2. diskutierte Tatsache, dass das gebundene Proton die Ringschlussreaktion zu Spiropyran verhindert. Mit anderen Worten die Deprotonierung des Merocyanin-Moleküls (MEH^+) kann als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ringschlussreaktion zu Spiropyran angenommen werden. Als Folge der Immobilisierung in einer Polymer-Matrix, sind jedoch sowohl die meisten Moleküleigenbewegungen stark eingeschränkt, als auch intermolekulare Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen nahezu vollständig unterbunden. Dabei sind in erster Linie Wechselwirkungen mit Merocyanin- und Trichloressigsäure-Molekülen gemeint, da davon ausgegangen werden kann, dass die umgebenden Polystyrol-Polymerketten nahezu inert sind.

Die Abspaltung eines Protons hätte die Bildung eines freien Ladungsträgers (H^+) zur Folge (Gl.3-14 und Gl.3-15), welcher weder durch Zusammenstoß mit einem Protonenakzeptor (z.B. TCA), noch durch die Nano-Umgebung stabilisiert werden kann.



Es ist daher viel wahrscheinlicher, dass elektronisch angeregte MEH^+ -Moleküle (Gl.3–13) durch Emission von sichtbarem Licht (Gl.3–16) oder durch Schwingungsrelaxation (Gl.3–17) in den Grundzustand zurückkehren, statt zu isomerisieren (Gl.3–14) oder ein Proton abzuspalten (Gl. 3–15).

Während die Geschwindigkeit der photochemischen Umwandlung der beiden isomeren Formen Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME) ineinander in PMMA-Matrices und in Polystyrol-Matrices vergleichbar war, erfolgte zumindest die Entfärbungsreaktion ($MEH^+ \rightarrow SP$) bei gleicher Schichtdicke und Stoffmengenkonzentration in PMMA deutlich schneller und vollständiger. Die ist mit Sicherheit auf die deutlich polarere Nano-Umgebung der protonierten Merocyanin-Moleküle zurückzuführen. Basierend auf den von *Kurmaz et al.* postulierten Wechselwirkungen zwischen

Merocyanin und PMMA, ist es vorstellbar, dass die Ester-Gruppen der Polymerketten, im Falle der elektronischen Anregung von MEH^+ -Molekülen mit blauem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$), als Protonenakzeptoren fungieren könnte (Abb. 116).

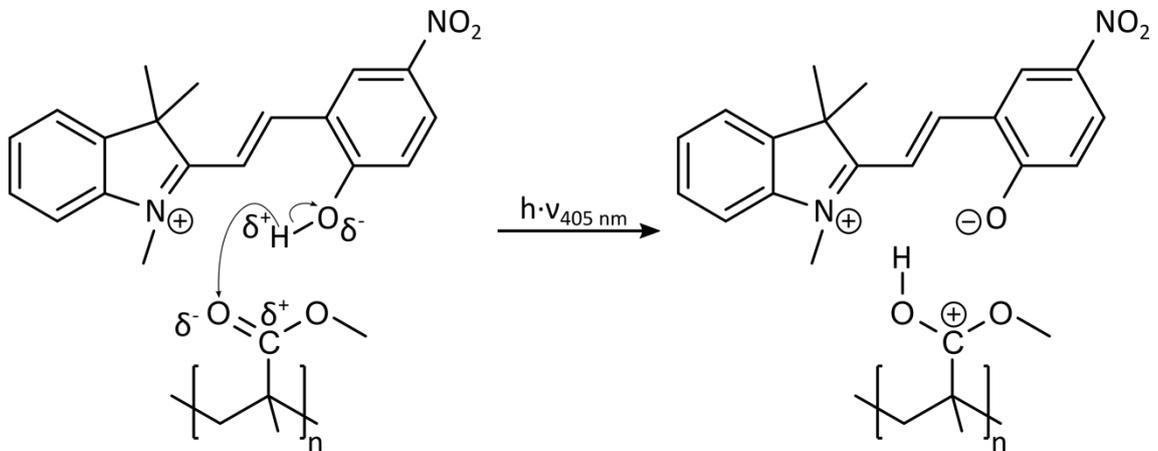


Abb. 116: Schematische Darstellung des Protonentransfers zwischen PMMA und Merocyanin (MEH^+) bei Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 405 \text{ nm}$)

Als Resultat der besseren bzw. schnelleren Deprotonierung von Merocyanin (MEH^+), kann die photochemische Isomerisierung von Merocyanin zu Spiropyran in einer PMMA-Matrix im Vergleich zu einer Polystyrol-Matrix mit höherer Wahrscheinlichkeit erfolgen. Der Einfluss der Schichtdicke, auf die Dauer bzw. den Grad der vollständigen Entfärbung, konnte bei Vergleich der gerakelten Proben und gespinoateten Proben sehr gut beobachtet werden. Alle gespinoateten PMMA-Proben konnten, unabhängig davon ob Trichloressigsäure zugegeben wurde, vollständig mithilfe des entsprechenden Lichts entfärbt werden (vgl. Abb. 114). Im Falle der gerakelten Proben wurde zur völligen Entfärbung der Filme deutlich mehr Zeit benötigt. Ab Schichtdicken von $d \geq 0,5 \text{ mm}$ scheinen Photonen die Polymerschichten nicht mehr vollständig durchdringen zu können, es kann keine vollständige Entfärbung erreicht werden. Da alle Polystyrol-Matrices mithilfe des Rakel-Verfahrens hergestellt wurden, ist nicht auszuschließen, dass gespinoatete SP-TCA-PS-Matrices eine wesentlich bessere photochemische Schaltbarkeit aufweisen, als die untersuchten Proben.

Das in allen Proben gut zu beobachtende Emissionsverhalten von Merocyanin (ME/MEH^+) geht im Wesentlichen auf das in Kapitel 2.1.4. bereits diskutierte Phänomen der *Rigidification Induced Emission* (RIE) zurück (vgl. Abb. 16). Das Merocyanin-Molekül wird durch die Immobilisierung in der Polystyrol- bzw. Polymethylmethacrylat-Matrix, so sehr in seinen Freiheitsgraden eingeschränkt, dass die

Desaktivierung unter Emission von Strahlung (Gl.3-16) gegenüber der Desaktivierung unter Schwingungsrelaxation (Gl.3-17) bevorzugt ist. Merocyanin verhält sich dabei in unprotonierter und protonierter Form sehr ähnlich. Jedoch konnte in Polystyrol, analog zum Verhalten in Toluol, in Tetrahydrofuran und in Chloroform, festgestellt werden, dass Merocyanin in protonierter Form deutlich stärker fluoresziert (vgl. Diagramm 41). Diese Beobachtung stützt die Hypothese, dass die Desaktivierung von MEH^+ unter Emission von Licht gegenüber der photochemischen Umwandlung zu Spiropyran in Polystyrol privilegiert ist. Die Untersuchungsergebnisse des Emissionsverhaltens von Merocyanin in PMMA lassen den gleichen Schluss zu, der Effekt ist dort jedoch geringer. Dies steht im Einklang mit der Hypothese, dass durch einen lichtinduzierten Protonentransfer zwischen Merocyanin und PMMA die photochemische Umwandlung zu Spiropyran erleichtert wird.

Die signifikante hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums einer gespincoateten angesäuerten Merocyanin-Feststoffmatrix ($\lambda \approx 500 \text{ nm}$), gegenüber einer gerakelten Probe ($\lambda \approx 590 \text{ nm}$), ist auf die beiden unterschiedlichen Herstellungsverfahren zurückzuführen. Während das Polymer-Spiropyran-Gemisch bei der Auftragung nach dem Rakelverfahren, sehr langsam und gleichmäßig trocknen kann, härtet das gleiche Gemisch beim Spincoating-Verfahren schlagartig aus. Es ist daher nicht auszuschließen, dass sich die Nano-Umgebung der einzelnen Merocyanin-Moleküle in einer gerakelten PMMA-Matrix, von der Merocyanin-Nano-Umgebung in einem gespincoateten PMMA-Film massiv unterscheidet. Allein die Schichtdicke der gerakelten Proben ($d = 0,15 \text{ mm} - 0,4 \text{ mm}$) ist um ein Vielfaches größer als die Schichtdicke gespincoateter Filme ($d \leq 0,01 \text{ mm}$). Unabhängig von der Schichtdicke ist davon auszugehen, dass sich gelöste Merocyanin-, Trichloressigsäure- und Polymer-Moleküle während eines langsamen Trocknungsprozesses anders anordnen können, als bei der schlagartig verlaufenden Aushärtung.

Bereits in Kapitel 3.1.5.2. wurde ein mögliches photoazides Verhalten der protonierten Merocyanin-Form (MEH^+) diskutiert. Aus der Verknüpfung dieser Hypothese mit der im vorherigen Abschnitten formulierten Annahme, dass zwischen Merocyanin-Molekülen und PMMA-Seitengruppen ein photoneninduzierter Protonentransfer möglich ist, folgt die These, dass ähnlich wie bei den Untersuchungen in Ethanol (vgl. Diagramm 22) und

Ethylenglykol (vgl. Diagramm 27) unprotoniertes Merocyanin gebildet und dessen Emission detektiert wird. Die Deprotonierungsreaktion könnte demnach in gerakelten Filmen, dank einer besseren Molekülanordnung, begünstigt ablaufen bzw. sie wird in gespincoateten Matrices gehemmt. Folglich müsste in gespincoateten Filmen ausschließlich die MEH^+ -Spezies Licht emittieren. In gerakelten Filmen würde Merocyanin sowohl in protonierter wie unprotonierter Form fluoreszieren, das Emissionsmaximum verschiebt sich. Darüber hinaus ist es sehr wahrscheinlich, dass die um ein Vielfaches geringere Schichtdicke der Matrices eine wesentliche Rolle, das veränderte Emissionsverhalten betreffend, spielt. Eine genauere Diskussion zum möglichen Einfluss der Schichtdicke auf das Emissionsverhalten der Merocyanin-Polymer-Matrices folgt in Kapitel 3.2.5.8.

Polystyrol gilt zwar laut Datenblatt einiger Hersteller [136] als relativ beständig gegenüber Säuren, jedoch ist es anfälliger gegenüber UV-Licht. Möglicherweise war eine Kombination aus UV-Licht und hoher Trichloressigsäure-Konzentration für die starke Degeneration der Proben verantwortlich.

Aufgrund der fehlenden Möglichkeit der Protonen- bzw. Basenzugabe, oder allgemein der Zugabe chemischer Substanzen zu den hergestellten Filmen und Polymermatrices, beschränkt sich die Konzeption logischer Schaltungen auf *all-optical*-Varianten. Die Umsetzung einer Verknüpfung nach dem Inhibit-Prinzip war demnach die erfolgversprechendste Variante (vgl. Kapitel 3.2.1.6.). Sie wurde im Zuge des „Hell“-Modellexperiments in verschiedenen Formen umgesetzt (Kapitel 3.2.5.).

3.2.5. Das „Hell“-Experiment – STED- und RESOLFT- im Modellexperiment

In Kapitel 3.2.1.6. wurden zwei Beispiele eines volloptischen INHIBIT-Gatters dargestellt. Das Prinzip dieser volloptischen INHIBIT-Verknüpfungen ähnelt in Grundzügen den in Kapitel 2.2.3. vorgestellten Mikroskopie-Verfahren STED und RESOLFT. Folglich lag der Gedanke nahe, mithilfe von Spiropyran/Merocyanin ein Modellexperiment zum STED- bzw. RESOLFT-Konzept zu entwickeln. In Zusammenarbeit mit Nico Meuter wurden unterschiedliche Versuchsaufbauten und Durchführungsvarianten umgesetzt. Dazu wurden u.a. die Untersuchungsergebnisse zur Herstellung und zu dem photochemischen Verhalten unterschiedlicher Spiropyran-Feststoffmatrices (Nico Meuter), mit den Erkenntnissen dieser Arbeit zum photochemischen Verhalten der MEH^+ -Spezies verknüpft.

3.2.5.1. Das RESOLFT-Modellexperiment in Lösung (1. Version)

Als „Objekt“ wurde in der ersten Version eine angesäuerte Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) in Tetrahydrofuran genutzt. Als dem „AN“-Zustand entsprechend, wurde die Merocyanin-Form (MEH^+) definiert, demgegenüber stellte die Spiro-Form den „AUS“-Zustand dar. Die Unterscheidung zwischen AN- und AUS-Zustand erfolgte durch die Fluoreszenzemission bei $\lambda = 615 \text{ nm}$. Dabei wurde UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) sowohl zur Fluoreszenzanregung, als auch zum Schalten in den „AN“-Zustand verwendet. Als „AUS“-schaltende Strahlung wurde blaues Licht der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ eingesetzt (Abb. 117).

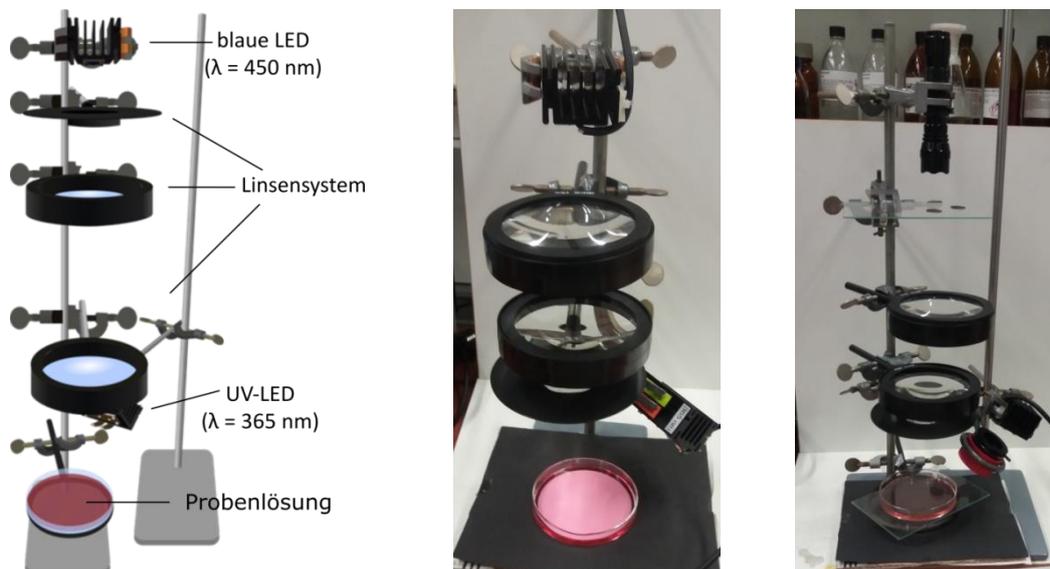


Abb. 117: Links: Skizze, Rechts: Fotos des Aufbaus zum RESOLFT-Modellversuch mit Spiropyran/Merocyanin in Tetrahydrofuran und Ethylenglykol

Der apparative Aufbau wurde so gewählt, dass das Licht der blauen LED über ein System von Sammellinsen auf exakt drei scharf abgegrenzte Lichtpunkte reduziert wurde (Abb. 118). Die UV-Lichtquelle wurde so positioniert, dass die gesamte Probe bestrahlt wurde. In einem alternativen Aufbau wurde die blaue Power-LED durch eine UV-Taschenlampe mit der Wellenlänge $\lambda = 405 \text{ nm}$ ausgetauscht und unterschiedliche Schablonen wurden dazwischen montiert (Abb. 117 rechts).

Zur Umsetzung wurde die gesamte Probenlösung mithilfe von UV-Strahlung ($\lambda = 365 \text{ nm}$) in den fluoreszierenden AN-Zustand überführt (Abb. 118 links) und zugleich wurden kleine Bereiche der Lösung durch Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) in den „AUS“-Zustand zurückgeschaltet (Abb. 118 Mitte). Unmittelbar nach dem Abschalten der „desaktivierenden“ Lichtquelle wurde das Ergebnis als eine Art „Auslesen“ fotografisch dokumentiert (Abb. 118 rechts).



Abb. 118: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs (v.l.n.r.): „AN“-schalten der Probe mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), „Desaktivieren“ bestimmter Regionen mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), „Auslesen“ des Ergebnisses unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Der Versuch wurde mit einer sauren und einer neutralen Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 0,001 \text{ mol/L}$) unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die Resultate waren vergleichbar mit den Ergebnissen aus Abbildung 118, wobei die Emissionsintensität in der neutralen Ethylenglykol-Lösung bei fortwährender UV-Bestrahlung ($\lambda = 365 \text{ nm}$) über die Zeit sank (vgl. Kapitel 3.1.3.).

3.2.5.2. Das RESOLFT-Modellexperiment in Lösung (2. Version)

Um eine möglichst exakte Imitation des STED- bzw. RESOLFT-Verfahren mithilfe von Spiropyran/Merocyanin in einem Modellversuch zu realisieren, reichte der gewählte Versuchsaufbau nicht aus. Insbesondere die scharfe Fokussierung der 3-fach-LED-Lichtquelle auf einen bestimmten Punkt erwies sich als schwierig. Aus diesem Grund wurde ein anderer Aufbau mit horizontaler Ausrichtung gewählt (Abb. 119). Als

Probengefäß wurde eine sehr schmale Nano-Trenn-Kammer (Maße: 120 x 12 mm, Schichtdicke der Lösung $d \approx 6$ nm) verwendet.

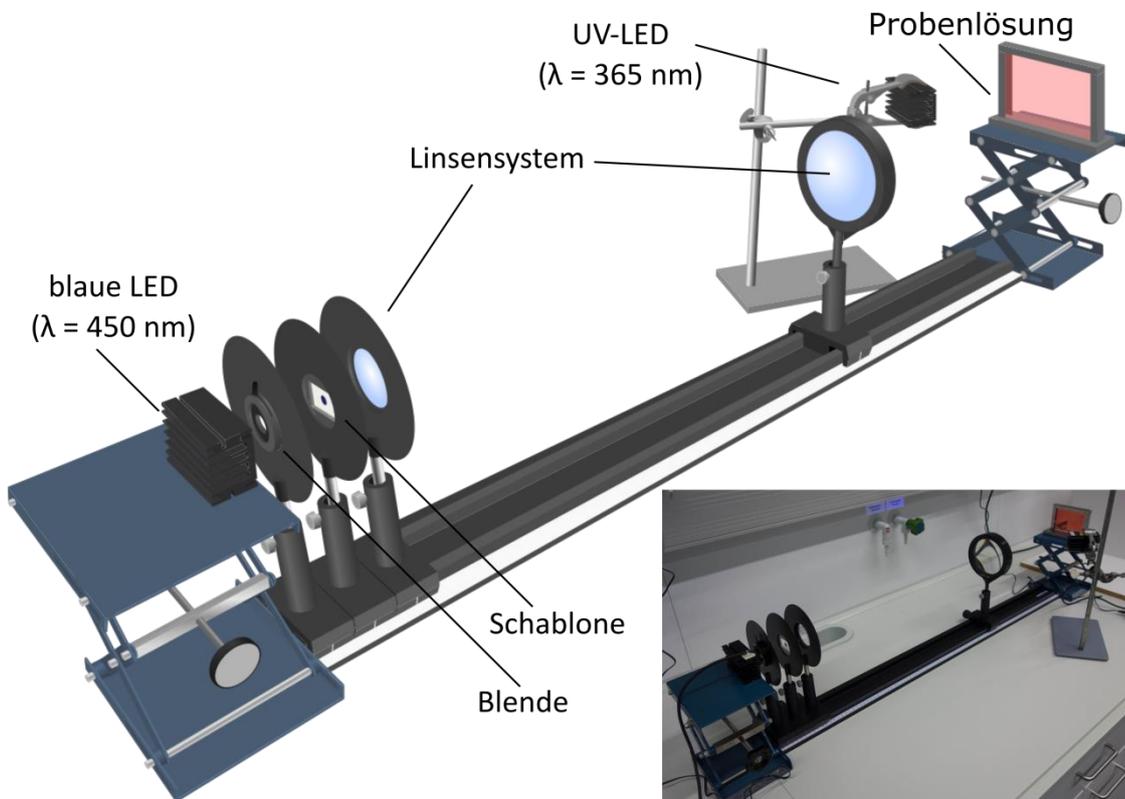


Abb. 119: Skizze und Foto des horizontalen Aufbaus zum RESOLFT-Modellversuch mit Spiropyran/Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln und Feststoffmatrices

Der Aufbau war so gewählt, dass das Licht der blauen LED-Lichtquelle auf einen Punkt fokussiert wurde. Mithilfe einer Schablone konnte das Licht ring- statt punktförmig auf die Lösung gelenkt werden. Auf diese Weise konnte eine „Doughnut“-artige Fluoreszenzlöschung in der Lösung erreicht werden (Abb.120).

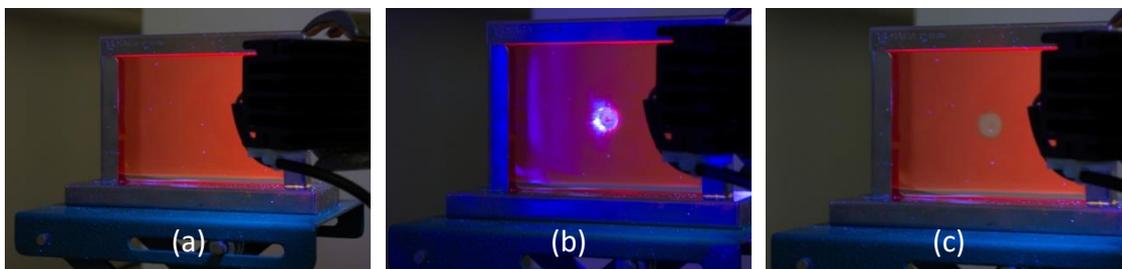


Abb. 120: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs (a) „AN“schalten der Probe mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365$ nm), (b) „Desaktivieren“ der „Doughnut“-Zone mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) während der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm), (c) „Auslesen“ des Ergebnisses unter UV-Licht ($\lambda = 365$ nm)

Die erzielten Resultate waren in Hinblick auf die Fokussierung des „desaktivierenden“ Lichtkegels in dieser Versuchsvariante deutlich besser, als in der ersten Version. Jedoch konnte schnell festgestellt werden, dass das erzeugte Muster aufgrund der Beweglichkeit der Teilchen in Lösung sehr schnell verschwamm (Abb. 121). In Ethylenglykol war dieser Effekt etwas geringer als in Tetrahydrofuran. Um diesen Effekt zu verhindern, wurden stattdessen unterschiedliche Feststoffmatrices aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat (PMMA) mit Spiropyran als Objekte verwendet (Kap. 3.2.4.).

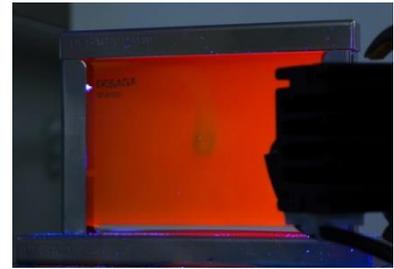


Abb. 121: „verwaschenes“ Aussehen des gelöschten Flecks, aufgrund der Teilchenbewegung in Tetrahydrofuran

Die Untersuchung neutraler Polystyrol-Feststoffmatrices zeigte, dass Polystyrol als Einschlussmedium unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht geeignet war. Grund dafür ist das bathochrom verschobene Absorptionsmaximum von Merocyanin in Polystyrol ($\lambda = 601 \text{ nm}$, vgl. Diagramm 41). Es konnte, trotz langer Bestrahlungsdauer, mit keiner der verwendeten Lichtquellen ($\lambda = 530 \text{ nm}$ und $\lambda = 627 \text{ nm}$) eine ausreichend große Fläche der Folie „desaktiviert“ werden.

3.2.5.3. Das RESOLFT-Modellexperiment in Filmen

Die Untersuchung neutraler Polystyrol-Feststoffmatrices zeigte, dass Polystyrol als Einschlussmedium unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht geeignet war. Grund dafür ist das bathochrom verschobene Absorptionsmaximum von Merocyanin in Polystyrol ($\lambda = 601 \text{ nm}$, vgl. Diagramm 41). Es konnte, trotz langer Bestrahlungsdauer, mit keiner der verwendeten Lichtquellen ($\lambda = 530 \text{ nm}$ und $\lambda = 627 \text{ nm}$) eine ausreichend große Fläche der Folie „desaktiviert“ werden.

Die Ergebnisse in Filmen aus PMMA erfüllten dagegen alle Erwartungen: (i) die Filme fluoreszierten bei Anregung mit UV-Licht sehr intensiv, (ii) die gewünschte Region konnte mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) oder grünem Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$) vollständig desaktiviert werden, (iii) der „Doughnut“ war auch nach der Bestrahlung gut sichtbar, (iv) selbst bei Bestrahlung mit UV-Licht blieb der „Doughnut“ noch einige Zeit erhalten.

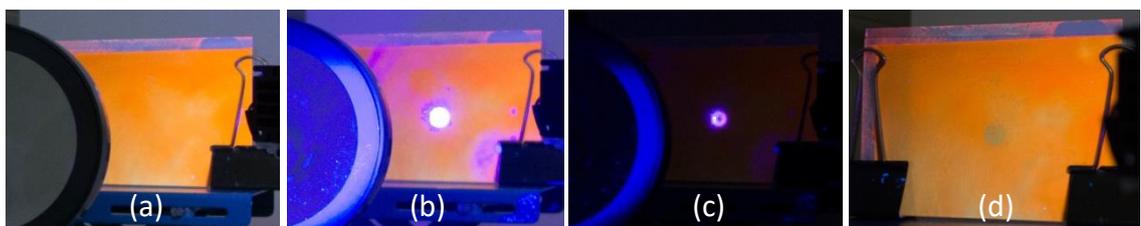


Abb. 122: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer SP-TCA-PMMA-Matrix auf PET: (a) „AN“schalten der Probe mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (b) „Desaktivieren“ der „Doughnut“-Zone mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) bei Bestrahlung mit UV-Licht, (c) Doughnut bei Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (d) Doughnut bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Die besten Resultate zeigten PMMA-Feststoffmatrixes, die sowohl Spiropyran, als auch Trichloressigsäure enthielten (Abb. 122 und 123). Filme die auf einer Glasoberfläche beispielsweise einem Objektträger, ITO-Glas oder Glasscheibe aufgetragen wurden, ergaben aufgrund des verstärkt auftretenden Kollektor-Effektes besonders prägnante Bilder (Abb. 123).

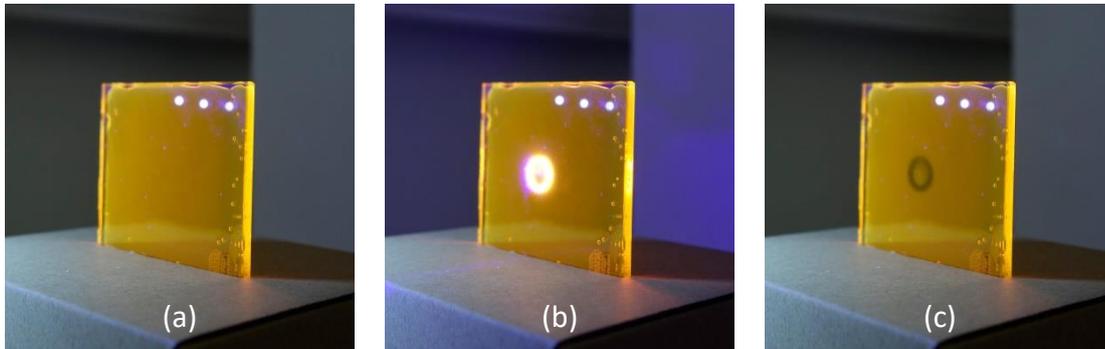


Abb. 123: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer SP-TCA-PMMA-Matrix auf Glas: (a) „AN“-Schalten der Probe mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (b) „Desaktivieren“ der „Doughnut“-Zone mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) während der Bestrahlung mit UV-Licht, (c) Doughnut bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

3.2.5.4. Das RESOLFT-Modellexperiment in Filmen (2. Version)

Um die Fluoreszenzanregung und den „AN“-Schaltprozess möglichst zu entkoppeln wurde im nächsten Schritt untersucht, ob sich auch kurzwelliges UV-Licht als Anregungslicht verwenden lässt. Statt der 3-fach UV-LED wurde daher ein UV-LED-Finger ($\lambda = 254 \text{ nm}$) verwendet. Zur Abschirmung der kurzwelligen UV-Strahlung wurde die Lampe mit einem ausgekleideten Karton ummantelt (Abb. 124 links). Die entsprechende Probe konnte in eine Aushöhlung vor der Lampe fixiert werden (Abb. 124 rechts).

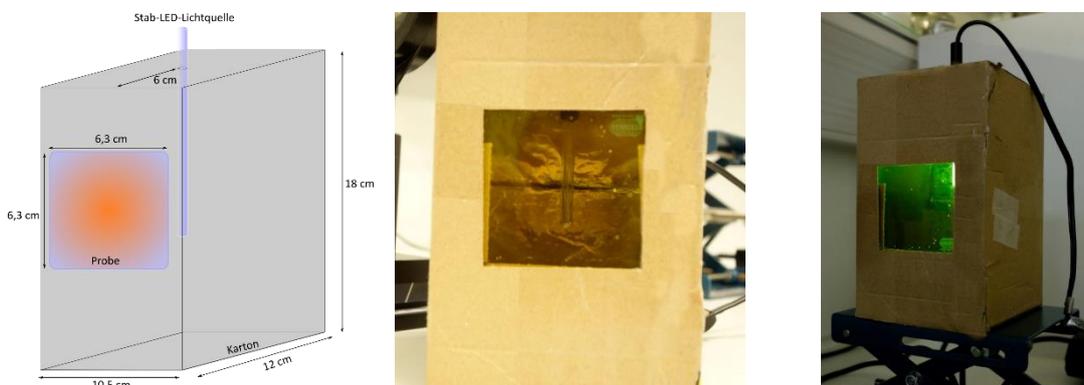


Abb. 124: Links: Skizze des Versuchsaufbaus, Mitte: ummantelte UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 254 \text{ nm}$) mit SP-TCA-PMMA-Film auf Glas, rechts: Betrieb des UV-LED-Fingers ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und grüne Fluoreszenzemission der SP-TCA-PMMA-Probe

Bei Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) fluoreszierte der eingesetzte SP-TCA-PMMA-Film grünlich. Die Fläche, welche mit der blauen LED-Lichtquelle

bestrahlt wurde, war aufgrund der Helligkeit des UV-LED-Fingers leider kaum zu erkennen (Abb. 125 obere Reihe). Auch die Auskleidung des Kartons mit schwarzer Folie änderte an diesem Ergebnis nichts (Abb. 125 untere Reihe).

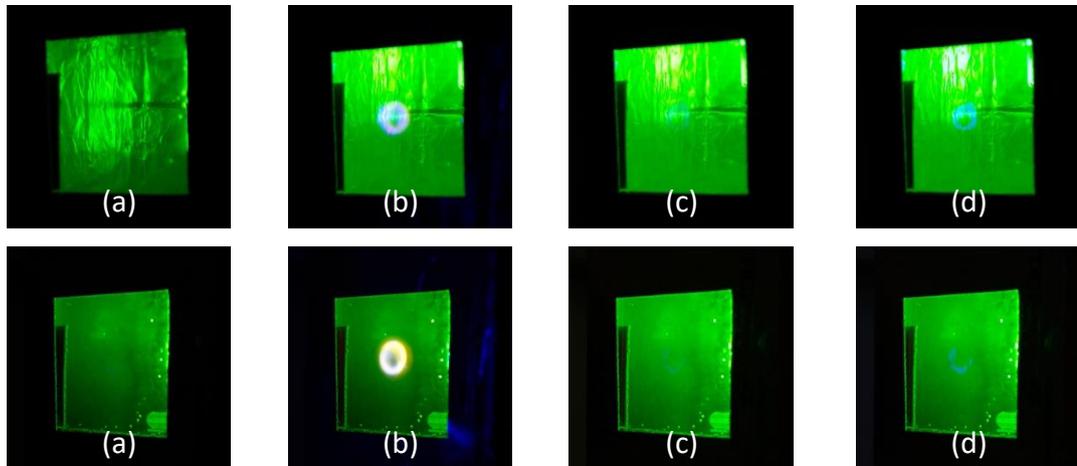


Abb. 125: Durchföhrung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer SP-TCA-PMMA-Matrix auf Glas(v.l.n.r.): „AN“schalten der Probe mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$), „Desaktivieren“ der „Doughnut“-Zone mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) wöhrend der Bestrahlung mit UV-Licht, Aussehen des Doughnut bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$), Aussehen des Doughnut nachbearbeitet durch entfernen des Blaufilters

Neben der schlechten Sichtbarkeit des Ergebnisses, konnte nach wiederholtem Betrieb festgestellt werden, dass die Schaltföhigkeit des Spiropyran-Films durch die harte UV-Strahlung sehr schnell zerstört wurde. Die Untersuchung wurde daher an dieser Stelle abgebrochen und auf weitere Untersuchungen mit dem UV-LED-Finger wurde verzichtet.

3.2.5.5. Das RESOLFT-Modellexperiment in Filmen und Lösung (3. Version)

Um die apparative Ähnlichkeit des Modellversuches mit dem Aufbau eines Mikroskops wiederherzustellen, wurden die gesammelten Erkenntnisse zur Erweiterung und Verbesserung des ersten Versuchsaufbaus (Kapitel 3.2.5.1.) genutzt (Abb. 126).

Dank des Einsatzes der Blende und der weiteren Linsen war es möglich, den „Doughnut“ so sehr auf die jeweilige Probe zu fokussieren, dass er auch in

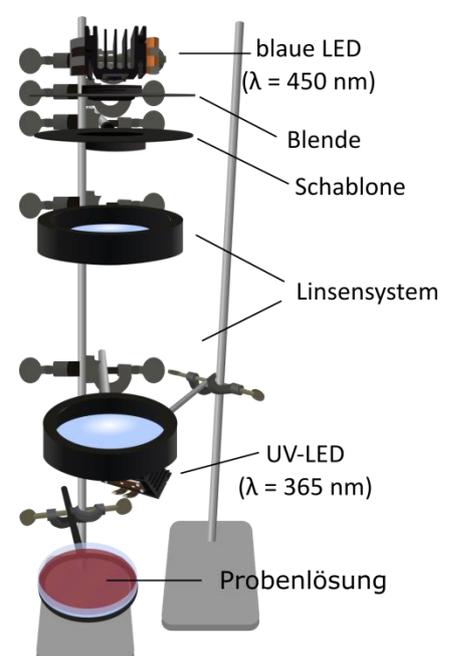


Abb. 126: Skizze des finalen vertikalen Versuchsaufbaus zum RESOLFT-Modellexperiment mit Spiropyran/ Merocyanin in verschiedenen Lösungen und Feststoffmatrices [nach 106]

Lösung scharf zu erkennen war (Abb. 127).

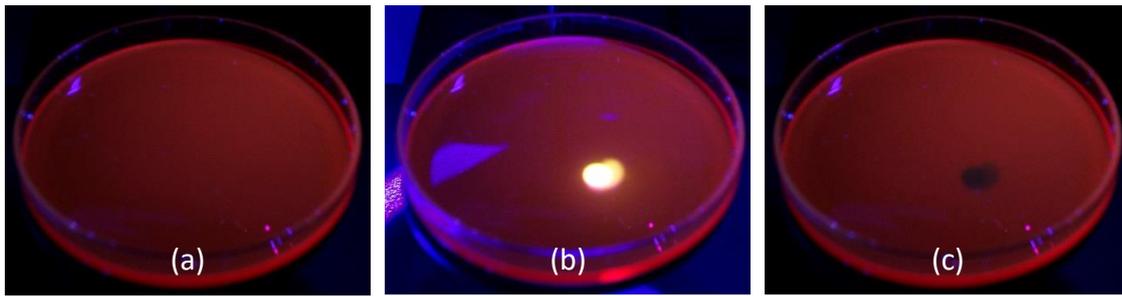


Abb. 127: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer Spirogyran-Lösung in Ethylenglykol: (a) „AN“schalten der Probe mithilfe von UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (b) „Desaktivieren“ der „Doughnut“-Zone mithilfe von blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) unter UV-Licht-Bestrahlung ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (c) Doughnut bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Das Problem, der Teilchenbewegung und dem daraus resultierenden „verschwimmenden Fleck“, trat in dieser Variante ebenfalls auf. Der Effekt war jedoch weniger stark ausgeprägt als bei Verwendung der horizontalen Versuchsanordnung. Die anschaulichsten Resultate wurden erneut mithilfe eines angesäuerten Spirogyran-PMMA-Films erzielt. In Filmen mit relativ großer Schichtdicke (0,5 mm) konnte sogar eine zeitverzögerte Desaktivierung u.a. in Form eines Videos dokumentiert werden (Abb. 128).

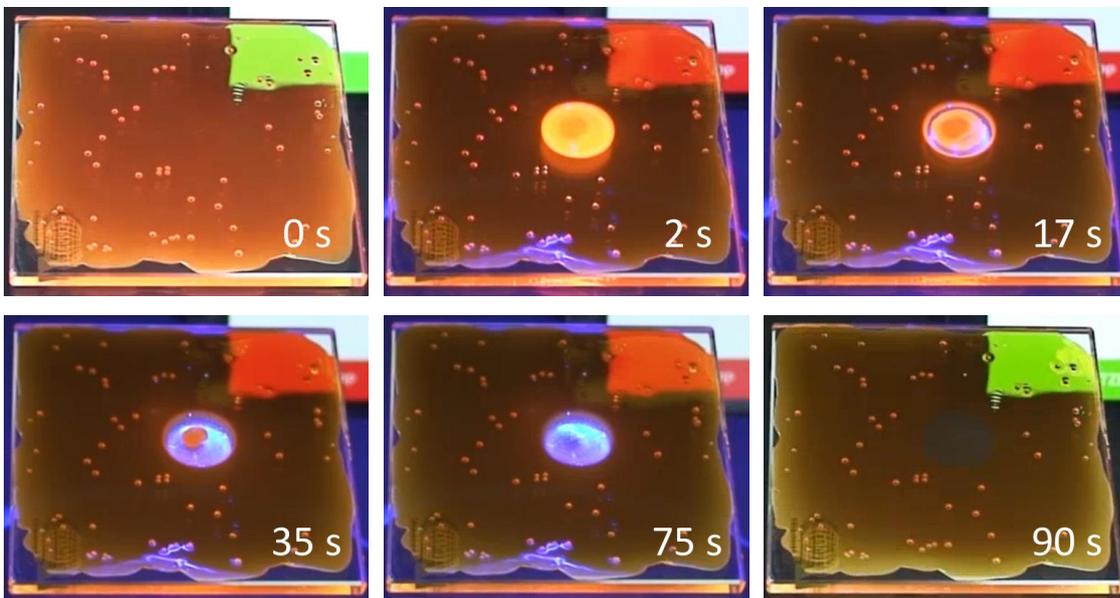


Abb. 128: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer SP-TCA-PMMA-Matrix auf Glas (v.l.n.r.): die Bilder zeigen die zeitverzögerte Desaktivierung der mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$) bestrahlten fluoreszierenden Region, aufgrund der verwendeten Schablone entsteht zuerst ein Ring („Doughnut“), der sich langsam nach innen ausdehnt, nach 90 s ist die Fluoreszenz der bestrahlten Fläche vollständig gelöscht bzw. „ausgeschaltet“

3.2.5.6. Untersuchung des Emissionsverhaltens der verschiedenen Proben analog zum INHIBIT-Prinzip

Zur genaueren Untersuchung des Emissionsverhalten von Merocyanin (ME/MEH⁺) in den unterschiedlichen Lösungen und Feststoffproben bei Bestrahlung mit inhibierenden Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$ bzw. 530 nm), wurden Emissionsmessungen aller Proben durchgeführt. Die Spektren wurden nach der Messung mit einem Glättungs-Algorithmus des Plot-Programms *Origin Pro 9G* bearbeitet. Da bei der Emissionsmessung ausschließlich das Emissionsverhalten der fluoreszenten Merocyanin-Formen (ME/MEH⁺) relevant ist, wird vereinfachend von Merocyanin-Proben und Merocyanin-PMMA-Matrices gesprochen.

Das überraschendste Ergebnis dieser Untersuchung war, dass sich unprotoniertes Merocyanin anders als erwartet verhielt. So konnte bei zyklischer Bestrahlung einer Merocyanin-Probe mit blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$) bzw. grünem Licht ($\lambda = 540 \text{ nm}$) eine Fluoreszenzintensitätszunahme, statt der erwarteten Abnahme gemessen werden. Dieses Phänomen trat sowohl in einer Ethylenglykol-Lösung, als auch in einer PMMA-Matrix auf (Diagramm 44). Außerdem konnte während der Bestrahlung einer Merocyanin-PMMA-Matrix eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um mehrere Nanometer beobachtet werden (Diagramm 44 rechts).

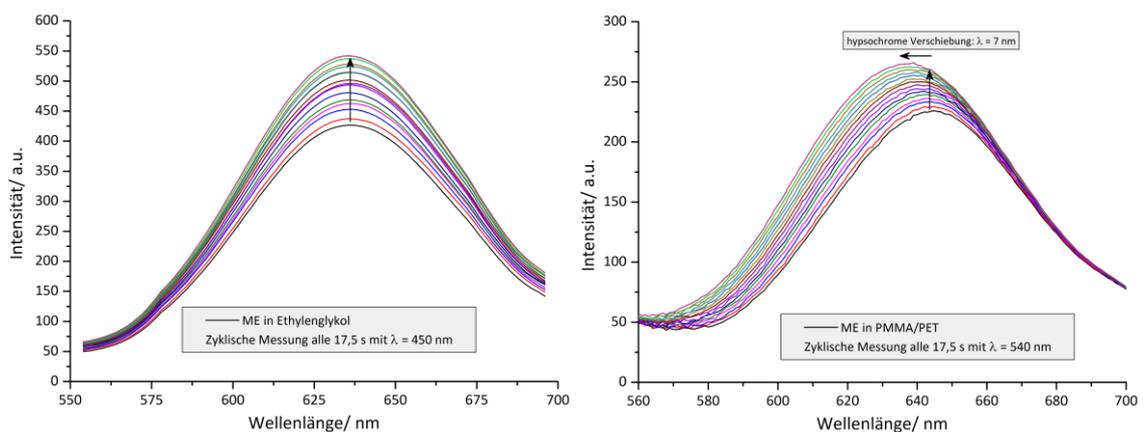


Diagramm 44: Links: Änderung der Emissionsintensität einer Merocyanin-Lösung in Ethylenglykol, Rechts: Änderung der Emissionsintensität einer Merocyanin-PMMA-Feststoffmatrix bei zyklischer Bestrahlung mit blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$) bzw. grünem Licht ($\lambda = 540 \text{ nm}$)

In einem gespincoateten Film aus Merocyanin und PMMA trat sogar eine etwas größere Verschiebung der Maxima auf, jedoch nahm die Fluoreszenzintensität dabei kontinuierlich ab (Diagramm 45).

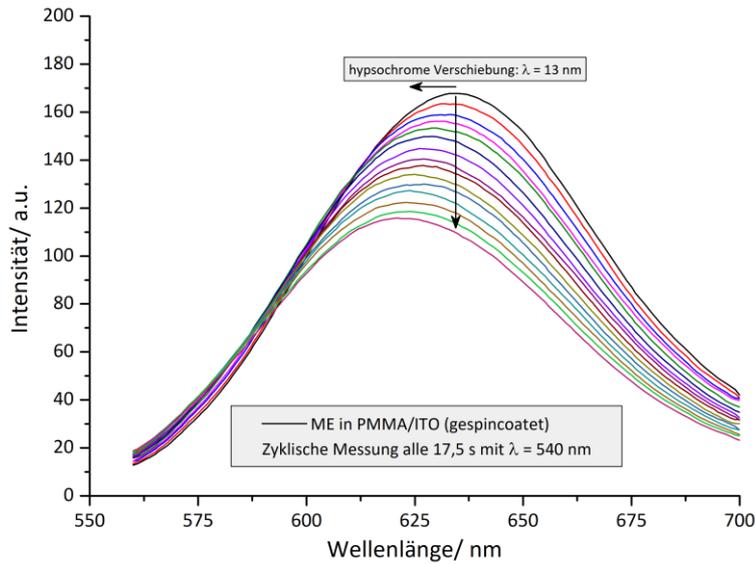


Diagramm 45: Änderung der Emissionsintensität eines gespincoateten Merocyanin-PMMA-Films bei zyklischer Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 540 \text{ nm}$)

Alle Merocyanin-Proben, die auch Trichloressigsäure enthielten, zeigten dagegen, unabhängig von der molekularen Umgebung, die erwartete Fluoreszenzabnahme bei Belichtung mit Photonen der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ (Diagramm 46).

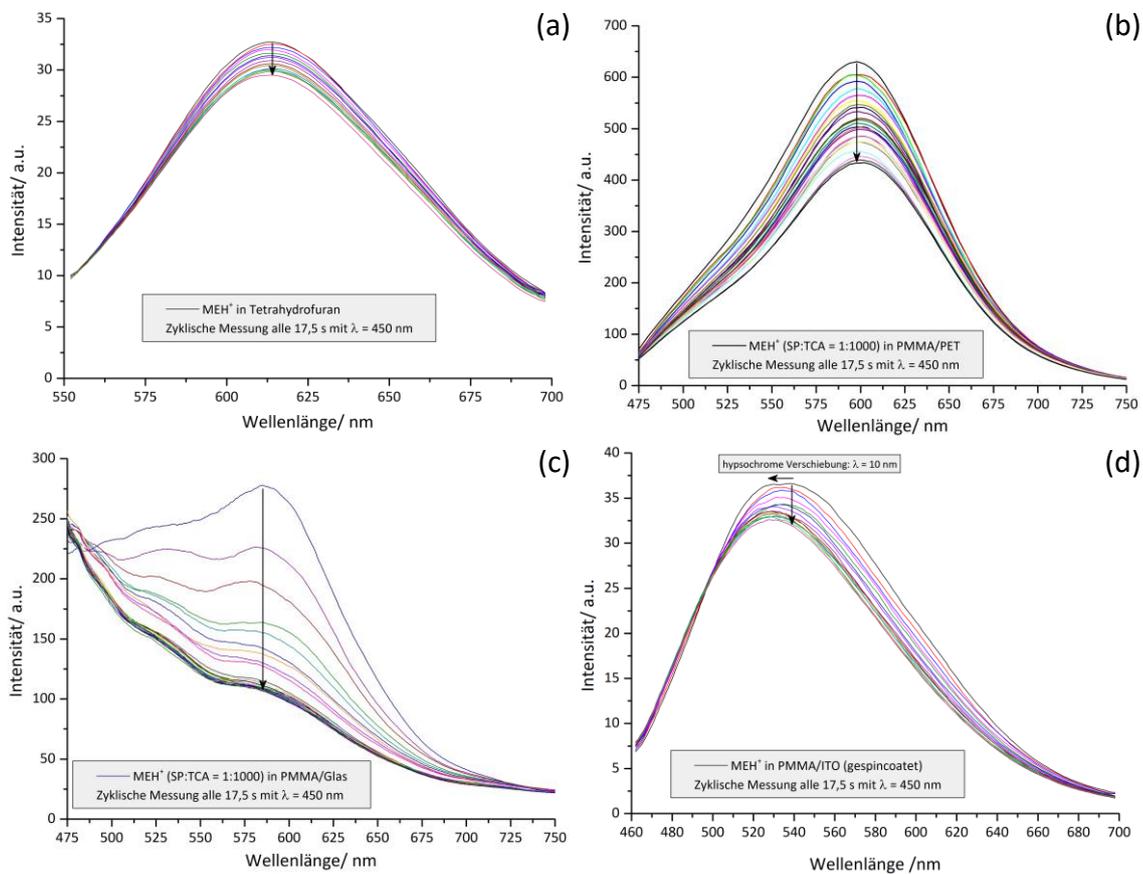


Diagramm 46: (a) Änderung der Emissionsintensität einer Merocyanin-TCA-Lösung in Tetrahydrofuran, (b) einer Merocyanin-TCA-PMMA-Feststoffmatrix auf PET, (c) einer Merocyanin-TCA-PMMA-Feststoffmatrix auf Glas und (d) eines gespincoateten Merocyanin-TCA-PMMA-Films bei zyklischer Bestrahlung mit blauem ($\lambda = 450 \text{ nm}$)

Auch in angesäuerten Merocyanin-PMMA-Filmen, insbesondere gespincoateten Filmen, konnte eine leichte hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima beobachtet werden (Diagramm 46 (d)).

3.2.5.7. Ergebnisse zum RESOLFT-Modellexperiment

In Hinblick auf die didaktisch prägnante, wie wissenschaftlich konsistente Umsetzung eines Modellexperimentes zur (STED- und) RESOLFT-Mikroskopie mithilfe von Spiropyran/Merocyanin lassen sich folgende Resultate festhalten:

- Es konnte gezeigt werden, dass anhand der unterschiedlichen Emissionsfähigkeit von Spiropyran und Merocyanin das Konzept des RESOLFT-Mikroskopieverfahrens vereinfacht dargestellt werden kann.
- Es ist gelungen mehrere Versuchsaufbauten zu konstruieren, mit welchen Licht einer LED-Lichtquelle, analog zum Laserlicht im RESOLFT-Verfahren, auf eine ringförmige Fläche („Doughnut“) fokussiert werden konnte.
- Der Modellversuch lässt sich mithilfe von Spiropyran/Merocyanin sowohl in Lösung, als auch in Feststoffmatrices durchführen.
- Als Anregungsstrahlung („AN“-schaltende Strahlung) kann ultraviolettes Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ verwendet werden, kurzwelliges UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ist dagegen nicht geeignet.
- Als „löschende“ Strahlung kann Licht verwendet werden, dessen Wellenlänge dem jeweiligen Absorptionsmaximum von Merocyanin entspricht, beispielsweise blaues ($\lambda = 400/450 \text{ nm}$) oder grünes Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$).
- Die in einer Lösung auftretende Teilchenbewegung bewirkt, dass das erzeugte „Bild“ verschwimmt. Dieser Effekt kann durch Verwendung hochviskoser Lösemittel, z.B. Ethylenglykol verringert werden.
- Spiropyran-Trichloressigsäure-PMMA-Filme zeigten die besten Eigenschaften im Hinblick auf die Anschaulichkeit des Modellversuchs („AN/AUS“-Schaltbarkeit, Emissionsintensität, Kontrast (bestrahlt/unbestrahlt) und Lebensdauer des „AUS“-Zustands).
- Anhand der Schichtdicke des verwendeten Films konnte die Zeit der „vollständigen Löschung“ und die „Regenerationszeit“ gesteuert werden.

- Die Beobachtungsergebnisse konnten anhand von Emissionsmessungen bestätigt werden (vgl. Kapitel 3.2.2.)

Durch die Ergebnisse der Emissionsuntersuchung (Kapitel 3.2.5.6.) können diese Resultate durch folgende Erkenntnisse ergänzt werden:

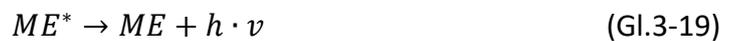
- Die Emissionsintensität einer Merocyanin-Lösung ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) nimmt bei zyklischer Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) zu, statt ab.
- Die Emissionsintensität einer gerakelten Merocyanin-PMMA-Feststoffmatrix nimmt bei zyklischer Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 540$ nm) zu, statt ab.
- Bei zyklischer Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 540$ nm) nimmt die Emissionsintensität einer gespinoateten Merocyanin-PMMA-Feststoffmatrix dagegen ab.
- In angesäuerten Merocyanin-PMMA-Feststoffmatrices ist bei zyklischer Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) grundsätzlich eine Abnahme der Emissionsintensität zu beobachten.
- Sowohl die Bestrahlung von Merocyanin-Proben (ME) mit grünem Licht ($\lambda = 540$ nm), als auch die Bestrahlung angesäuerter Merocyanin-Proben (MEH^+) mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) führt zu einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsmaxima um bis zu 15 nm.
- Die Konzentrationsabnahme der Merocyanin-Formen ME/ MEH^+ bei zyklischer Bestrahlung mit grünem ($\lambda = 540$ nm) bzw. blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) verläuft nicht nach einer Reaktion erster Ordnung.

3.2.5.8. Diskussion der Ergebnisse zum RESOLFT-Modellexperiment

Die prägnantesten Beobachtungen der photometrischen Auswertung des „Hell“-Experimentes waren der unerwartete Anstieg der Emissionsintensität in Merocyanin-Proben und die hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima während der Bestrahlung.

Dass der Effekt der Intensitätszunahme nur in einer Lösung oder in gerakelten PMMA-Feststoffmatrices, nicht aber in äquivalenten gespinoateten Filmen, auftritt, lässt auf einen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Emissionsverhalten schließen. Die

Filme, die durch das Spincoating-Verfahren aufgetragen wurden, waren im Vergleich zum Rakel-Verfahren um ein Vielfaches dünner. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass nahezu alle Moleküle in der Matrix durch Photonen des jeweiligen Lichts getroffen werden. In einer hochviskosen Ethylenglykol-Lösung bzw. einem PMMA-Film mit signifikant höherer Schichtdicke ist dies nicht gewährleistet. Ausgehend von der Annahme, dass nach der Anregung mit blauem bzw. grünem Licht (Gl.3-13) mehr als eine Reaktion stattfindet, lassen sich folgende Prozesse unter Beteiligung von angeregtem Merocyanin (ME^*) unterscheiden. Dabei wird vereinfachend auf alle Prozesse unter Änderung der Spinmultiplizität [104,113.118] verzichtet:



Desaktivierung unter Emission (Gl.3-19), Desaktivierung unter Wärmeabgabe (Gl.3-20), photochemische Umwandlung zu Spiropyran (Gl.3-21) und die photochemische Umwandlung in ein Zwischenprodukt bzw. Zerfallsprodukt X (Gl.3-22).

Sollte nun die Schichtdicke der Lösung bzw. Feststoffmatrix groß genug sein, dass Photonen nur die obersten Molekülschichten durchdringen, werden erst im folgenden Bestrahlungszyklus die tieferliegenden Molekülschichten angeregt. Zusätzlich zur Anregung der tieferen Molekülschichten könnte es auch zur Anregung noch „aktiver“ Merocyanin-Moleküle höherer Schichten kommen. Unter der Annahme, dass etwa immer die gleiche Anzahl an Molekülen pro Schicht angeregt würde, stiege in diesem Falle die Emissionsintensität (vgl. Abbildung 130).

Die weitaus plausiblere Ursache ist jedoch, dass bei Bestrahlung ein metastabiles Zwischenprodukt oder gar ein Zerfallsprodukt gebildet wird, welches ebenfalls mit mindestens gleicher Quantenausbeute im beobachteten Wellenlängenbereich emittieren kann. Im wahrscheinlichsten Fall handelt es sich dabei um eine bei der photochemischen Ringschlussreaktion zu Spiropyran auftretende Zwischenstufe,

beispielsweise eine Z-Merocyanin-Konfiguration [110,157,158]. Die stetige hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaxima mit jedem weiteren Bestrahlungszyklus spricht in jedem Fall für die Hypothese, dass eine neue Spezies mit sehr ähnlichem Emissionsverhalten auftritt. In diesem Zusammenhang zeigten die Untersuchungen der Arbeitsgruppen *H. Görner u. A. K. Chibisov et al.* [157-159] und *Kuciauskas et al.* [160] zum photochemischen Verhalten unterschiedlicher (elektronischer) Merocyanin-Isomere (u.a. ¹ME, ³ME, *E*-ME und *Z*-ME) in Lösung, dass sich das Emissionsverhalten der untersuchten Isomere durchaus unterscheidet [157-160]. Außerdem wurde die Bildung weiterer im elektronischen Grundzustand nicht auftretender Merocyanin-Konfigurationen beschrieben [160]. Die Untersuchungen beschränken sich zwar im Wesentlichen auf das Verhalten in Lösung, die Übertragung auf das Emissionsverhalten in einer Polymermatrix macht jedoch Sinn. Denn als Folge der „Immobilisierung“ von Merocyanin-Molekülen in einer PMMA-Matrix bzw. in Ethylenglykol-Aggregaten (vgl. Kapitel 3.1.5.3.), sollten jene Isomere eher besser stabilisiert werden und über eine längere Lebensdauer verfügen, als in Lösung. Ein Einfluss auf das Emissionsverhalten der jeweiligen Proben ist demnach denkbar.

Aus dem Vergleich der, im Zuge dieser Arbeit, berechneten Molekülstrukturen von *E*-Merocyanin (Abb. 129 links) und *Z*-Merocyanin (Abb. 129 rechts) lässt sich beispielsweise schlussfolgern, dass ein *Z*-konfiguriertes Merocyanin-Molekül höchstwahrscheinlich kurzwelligeres Licht absorbiert und emittiert als die *E*-Konfiguration. Während das Merocyanin-Molekül in *E*-Konfiguration vollkommen planar vorliegt, ist es in der *Z*-Konfiguration leicht verdreht. Die Überlappung der π -Orbitale sollte dort demnach schlechter sein, die energetische Aufspaltung zwischen HOMO und LUMO des Moleküls größer sein. Als Resultat ist das vom Chromophor absorbierte Licht energiereicher und das Absorptionsmaximum wird hypsochrom verschoben.

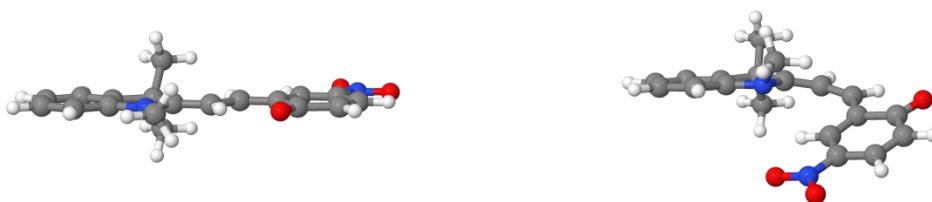


Abb. 129: Errechnetes 3D-Modell des Merocyanin-Moleküls, Links: in *E*-Konfiguration, rechts: *Z*-Konfiguration

Möglicherweise hat die etwas größere räumliche Orientierung des Z–Merocyanin-Moleküls auch Einfluss auf den molaren Absorptionskoeffizienten. Der molare Absorptions- und Emissionskoeffizient von Z–Merocyanin könnte größer sein, als der von E–Merocyanin. Unter der Annahme, dass in Polymerfilmen mit großer Schichtdicke bzw. in hochviskosen Lösemitteln eingestrahktes Licht bereits in den obersten Molekülschichten vollständig absorbiert wird und neben Spiropyran auch metastabile isomere Zwischenstufen mit höherem Absorptions- bzw. Emissionskoeffizienten gebildet werden, sollte die gemessene Emissionsintensität also zunehmen, statt abnehmen (Abb. 130 obere Zeile).

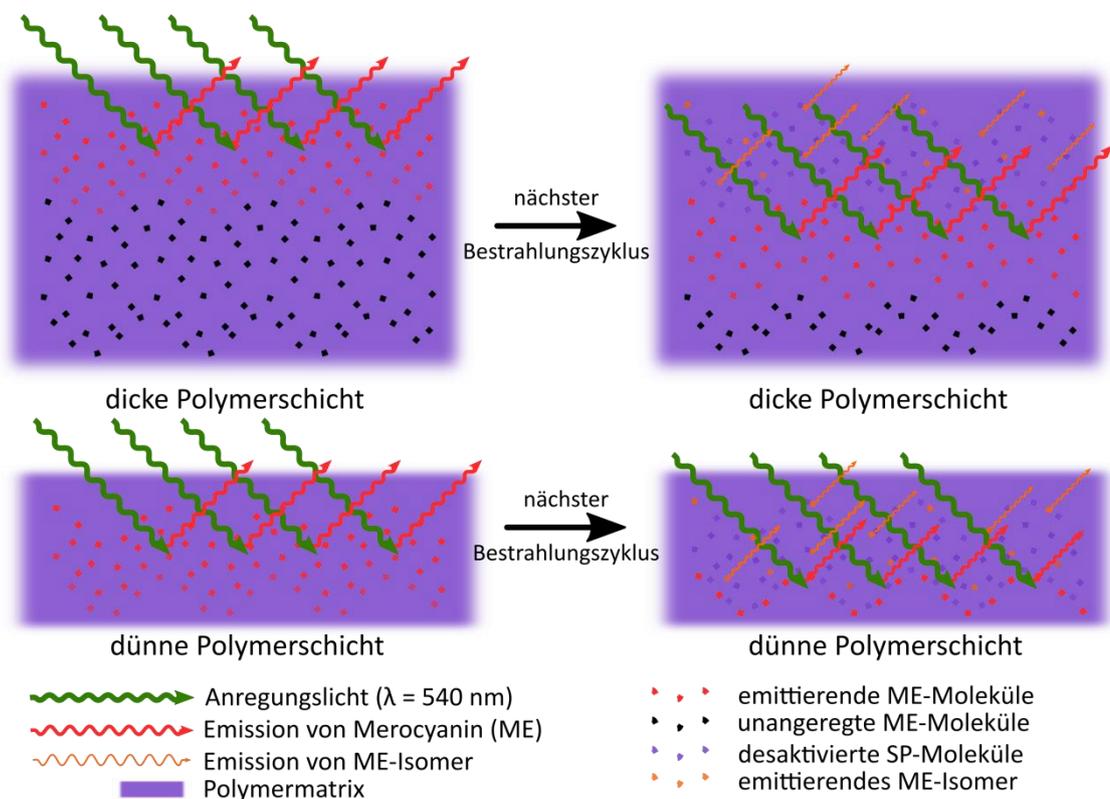


Abb. 130: Modelldarstellung zum Absorptions- und Emissionsverhalten von Merocyanin-Molekülen in einer dicken und einer dünnen Polymerschicht.

Eine Intensitätszunahme ist bei der zyklischen Bestrahlung sehr dünner Filme dagegen nicht zu beobachten, da das eingestrahkte Licht von Anfang die gesamte Molekülschicht durchdringt (Abb. 130 untere Zeile). Aufgrund der hypsochromen Verschiebung der Emissionsmaxima kann davon ausgegangen werden, dass auch in dünnen Polymerschichten die erwähnten Spezies gebildet werden. Da aber die Anzahl fluoreszenzfähiger Moleküle nach jedem Bestrahlungszyklus insgesamt deutlich abnimmt, ist die jeweils gemessene Emissionsintensität kleiner.

Das beschriebene Phänomen konnte in einer Polymermatrix, in welcher Merocyanin in protonierter Form vorliegt, nicht beobachtet werden. Möglicherweise werden bei der Anregung von MEH^+ -Molekülen keine metastabilen Zwischenstufen und Zustände gebildet, welche bei Anregung mit blauem Licht emittieren könnten. Womöglich handelt es sich bei der emittierenden Spezies aber auch nicht um (geometrische) Isomere des Merocyanins, sondern um photochemische Reaktionsprodukte. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass protoniertes Merocyanin resistenter gegenüber photochemischen Reaktionsprozessen wie z.B. einer Photolyse oder Photo-Redoxreaktionen ist. Aufgrund der Tatsache, dass die Untersuchungen mehrere Male wiederholt werden konnten, ohne eine nennenswerte Änderung des Fluoreszenzverhaltens festzustellen, ist die irreversible Bildung von photochemischen Reaktionsprodukten als Ursache für die Emissionszunahme eher unwahrscheinlich. Lediglich reversibel ablaufende Photo-Redox-Vorgänge wären denkbar, dazu wurden jedoch keine Anhaltspunkte in der Literatur gefunden.

4. scheLM – Spezielle chemische eLearning Module

4.1. Molekulare Logik am Beispiel von Spiropyran implementiert in die eLearning Plattform scheLM

The screenshot displays the 'scheLM ML' interface for the 'Molekulare Logik' module. At the top, there is a logo with the letters 'TV', 'IR', 'P', 'S', 'E' and 'LM', 'Re', 'Re'. Below it, the text 'scheLM ML' is visible. The main content area is titled 'Grundlagen und Anwendungen der Molekularen Logik' and contains sections for 'Leitfaden', 'Einführung', and 'Grundstruktur'. The 'Leitfaden' section includes text about the module's purpose and a list of topics. The 'Einführung' section provides a brief overview of molecular logic. The 'Grundstruktur' section discusses the application of molecular logic in chemistry. On the right side, there are truth tables for 'AND', 'OR', 'NOT', and 'XOR' operations. At the bottom, there are chemical structures for 'Spiropyran-Form' and 'Merocyanin-Form' with associated logic diagrams.

Abb. 131: Die scheLM-Startseite des Moduls Molekulare Logik

Die eLearning-Plattform scheLM - spezielle chemische eLearning Module, bietet interaktiven Zugang zu vielen Kapiteln der Chemie [161], u.a. einen Einblick in die molekulare Logik mithilfe des Spiropyran/Merocyanin-Paares (Abb. 131). Dieses Modul auf der scheLM-Plattform ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellt worden.

Unterteilt in individuell auswählbare Kapitel erhalten Lernende die Möglichkeit die Grundlagen der molekularen Logik anhand einer Auswahl gängiger logischer Operatoren (u.a. YES, NOT, AND, OR, NOR, XOR, NAND und INHIBIT) zu erarbeiten und selbst auszuprobieren. Dabei stehen ihnen einerseits kurze Informationstexte, sowie interaktiv klickbare Schaltskizzen mit zugehörigen Wahrheitstabellen, andererseits die interaktiv ansteuerbare JSmol-Applikation von Spiropyran/Merocyanin zur Verfügung [161a].

Die eLearning-Plattform scheLM umfasst aktuell fünfzehn unterschiedliche Lehr-Lernformate, beispielsweise die Lehr-Lernmodul-Sammlung *scheLM 3D* [161b] oder das Glossar *scheLM GL* [161c], die sich auf unterschiedliche Art und Weise mit Theorien, Modellen und Verfahren der Chemie, insbesondere der organischen Chemie, auseinandersetzen. Ein besonderer Schwerpunkt der eLearning Plattform liegt in der Nutzung interaktiv manipulierbarer dreidimensionaler Molekülanimationen zur Visualisierung und Erarbeitung chemischer Modelle, z.B. der VSEPR- oder der Orbitaltheorie, mithilfe der frei verfügbaren Moleküldarstellungs-Software *JSmol* [22-24, 161–163].

4.1.1. Aufbau und Gliederung der eLearning Plattform scheLM

Die eLearning Plattform scheLM umfasst aktuell fünfzehn unterschiedliche Lehr-Lernformate, beispielsweise die Lehr-Lernmodul-Sammlung *scheLM 3D* [161b] oder das Glossar *scheLM GL* [161c], die sich auf unterschiedliche Art und Weise mit Theorien, Modellen und Verfahren der Chemie, insbesondere der organischen Chemie, auseinandersetzen. Ein besonderer Schwerpunkt der eLearning Plattform liegt in der Nutzung interaktiv manipulierbarer dreidimensionaler Molekülanimationen zur Visualisierung und Erarbeitung chemischer Modelle, z.B. der VSEPR- oder der Orbitaltheorie, mithilfe der frei verfügbaren Moleküldarstellungs-Software *JSmol* [22-24, 161–163].

Wie in Abbildung 132 dargestellt, ist die Plattform grundsätzlich in drei Spalten mit unterschiedlicher Funktion unterteilt. Die linke Spalte (blau) bietet eine Übersicht aller verfügbaren Lehr-Lern-Formate, das jeweils angewählte Kapitel wird dabei hervorgehoben und bietet eine Auswahl an weiteren Verlinkungen zu den enthaltenen Unterkapiteln. Die rechte Spalte (grau) beinhaltet abhängig vom ausgewählten Inhalt verschiedene Bilder, Tabellen, Anmerkungen und Animationen zum jeweiligen Lehr-Lernmodul. Die mittlere Spalte (weiß mit blauen Überschriften) enthält den interaktiven Inhalt des eigentlichen Lernmoduls, hier werden Informationstexte, Bearbeitungsaufträge, Animationen, Bilder und Moleküldarstellungen des ausgewählten Lehr-Lernmoduls angezeigt.

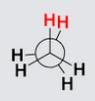
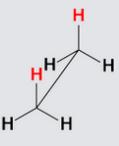
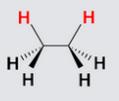
<p>Studienfach: Alle_Veranstaltungen Ändern</p> <p>scheLM Home</p> <p>scheLM 3D</p> <p>Konformationen Ethan Butan Cyclohexan Kristallstrukturen Molekulare Logik MO-Theorie Reaktionen Stereochemie VB-Theorie</p> <p>scheLM GI scheLM I4 scheLM IR scheLM LM scheLM n2s scheLM NMR scheLM Pairs scheLM PSE scheLM ReRe scheLM s2n scheLM TV scheLM tys scheLM Vote</p> <p>Auszeichnungen Danksagungen Impressum Datenschutz</p>	<p>Lernziel</p>	 <p>Newman Projektion Ethan ekliptisch</p>
	<p>Die Studierenden sollen die Konformationen des Ethans (gestaffelt, ekliptisch) in den verschiedenen Darstellungen (Keilstrich-Projektion, Sägebock-Projektion und Newman-Projektion) erkennen, richtig benennen und zeichnen können Es bereitet auf schwierigere konformelle Fragen, wie zum Beispiel im Butan und Cyclohexan vor.</p>	 <p>Sägebock Projektion Ethan ekliptisch</p>
	<p>Einführung</p>	 <p>Keilstrich Projektion Ethan ekliptisch</p>
<p>Dieses eLearning-Modul beschäftigt sich mit den Konformationen im Ethan. Ethan kann durch Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung verschiedene Anordnungen (Konformationen) einnehmen. Wenn Sie den Start-Button anklicken Start Stop, wird im rechten der beiden Fenster eine Animation der entsprechenden Bewegung gestartet. Das linke Fenster dient als Vergleich. Die Energiekurve zeigt, wie sich der Energieinhalt von Ethan bei der Rotation ändert.</p> <p>Um einen besseren Vergleich zwischen der aktuellen Geometrie und der Startgeometrie zu ermöglichen, können Sie zwei Wasserstoff-Atome in der Startgeometrie hervorheben. Atome hervorheben Hervorhebung Löschen</p> <p>Bei der Animation handelt es sich nicht um einen Film, sondern um das Ergebnis einer 3D-Molekülberechnung. Das Jmol Applet erzeugt dabei die Animation. Es ist möglich, das Molekül mit Hilfe der Maus in allen Raumrichtungen zu drehen, um einen besseren Eindruck der 3D-Anordnung zu gewinnen.</p> <p>Drehen Sie das Molekül so, dass es einer Newman-Projektion, einer Sägebock-Projektion und einer Keilstrich-Projektion entspricht!</p> <p>Mit Hilfe der beiden Synchronisationsbuttons zwischen den Fenstern können Sie erreichen, dass die Moleküle in beiden Fenstern die selbe Anordnung haben.</p> <p>Wenn Sie "automatisch synchronisieren" unter dem linken Bild ankreuzen, bleibt die Ausrichtung beider Fenster automatisch synchron! (Diese Einstellung ist vorselektiert!)</p>		

Abb. 132: Die Lernplattform ist in drei verschieden farbige Spalten mit unterschiedlicher Funktion unterteilt, die blaue Spalte enthält das Inhaltsverzeichnis und Auswahlmenü aller Lernmodule, die rechte graue Spalte zeigt Ausschnitte aus dem Inhalt des ausgewählten Lernmoduls und die mittlere Spalte dient zur Anzeige des Lernmodul-Inhalts.

Die Lehr-Lernmodule des gleichen Formats, beispielsweise des Kapitels *scheLM 3D*, sind weitestgehend gleich aufgebaut, so dass sich Lernende in allen Lehr-Lernmodulen gleichermaßen gut zurechtfinden können. In allen Modulen wird zu Beginn jeweils die primär adressierte Lerngruppe genannt und ein Lernziel formuliert, welches während der Bearbeitung erreicht werden soll. Im Anschluss an das Lernziel folgt meistens eine kurze Einleitung bzw. Einführung in die zu behandelnde Thematik (Abb. 132 Mitte).

Die nähere Erläuterung des Aufbaus soll sich an dieser Stelle auf den Aufbau der Lehr-Lernmodule aus scheLM 3D beschränken, da in dieser Arbeit vorwiegend Module dieses Formats bearbeitet und entwickelt wurden.

Der zentrale Bestandteil aller scheLM 3D-Module ist die implementierte *JSmol*-Applikation, welche die dreidimensionale Darstellung und interaktive Manipulation berechneter Moleküle³⁶ möglich macht. Jedes Modul ist so aufgebaut, dass das Interaktionsfenster der App immer vollständig sichtbar ist. Mithilfe des entsprechenden AnsichtsbUTTONS am Seitenrand kann das Fenster in der Größe angepasst oder sogar fixiert werden (Abb. 133). Auf diese Weise haben Nutzer immer die jeweilige zu bearbeitende Moleküldarstellung im Blick und unnötige Scroll-Bewegungen werden vermieden. Oberhalb der Molekül-Applikation befindet sich das interaktive Informationstextfenster mit einer Navigationsleiste (Abb. 133).

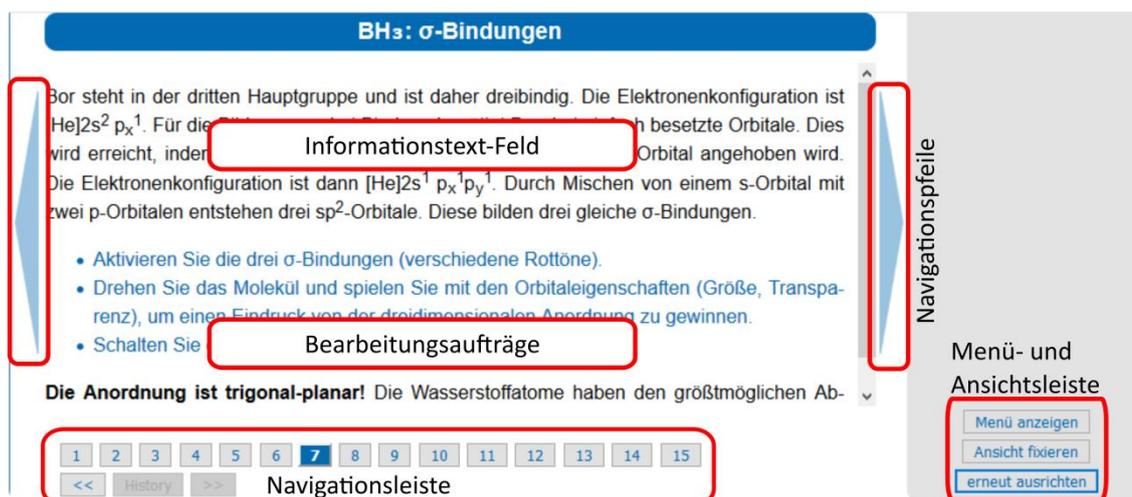


Abb. 133: Ausschnitt aus dem Informationstextfenster: am Rand befinden sich Navigationspfeile, mit denen man zwischen den Kapiteln vor- und zurückwechseln kann, über die Navigationsleiste lassen sich Kapitel direkt ansteuern, genauso wie über die Menüleiste. Informationstexte sind schwarz, Bearbeitungsaufträge blau dargestellt.

Alle Informationstexte und Bearbeitungsaufträge sind in kleine Kapitel unterteilt, welche mithilfe der Navigationspfeile links und rechts nacheinander, bearbeitet werden können. Alternativ ist es möglich über die Auswahl der Zahlen in der Navigationsleiste oder der Menüleiste einzelne Kapitel anzuwählen. Mithilfe der „History“ kann im Anschluss immer zu einem bereits besuchten Kapitel zurückgekehrt werden. Die Gliederung in seitlich verschiebbare Kapiteltexte ist der Gliederung eines eBooks bzw. der Wisch-Technik bei der Benutzung heutiger Tablets nachempfunden, so dass dem Nutzer die Handhabung schnell vertraut ist. Informations-, Bearbeitungstexte und Merksätze, sowie Zusammenfassungen

³⁶ Die genaue Berechnung des Molekülaufbaus erfolgt(e) mithilfe der Berechnungssoftware Gaussian 09 [164-166] auf dem Großrechner HILBERT der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf [167].

sind farblich voneinander abgetrennt, so dass sie gut zu unterscheiden sind. Besondere Fachwörter sind nicht nur farblich hervorgehoben, sondern können per Hyperlink im *scheLM Glossar* genauer recherchiert werden (Abb. 133).

Die bei der Bearbeitung relevanten Button, sind häufig sowohl in der App-Bearbeitungsleiste, als auch im Informationstext und in den Arbeitsaufträgen eingebettet (Abb. 134). Dies fördert den Lesefluss und gibt dem Nutzer die Mög-

lichkeit entweder strikt nach Vorschrift, oder los-

Abb. 134: Ausschnitt aus dem scheLM 3D-Modul Cyclohexan: die Button (rot) sind sowohl im Text, als auch in der App eingebettet. Der Hyperlink (grün) führt zu einer detaillierten Erläuterung des Begriffs im scheLM Glossar.

gelöst vom Text, mit den Moleküldarstellungen zu interagieren. Optionale Lösungsbutton geben die Möglichkeit Arbeitsaufträge automatisch auszuführen. Der Nutzer kann sie entweder zur Hilfestellung oder als Lösungswerkzeug verwenden.

Den Abschluss eines Lernmoduls bildet eine kurze Übersicht bzw. Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse in Form von Aufzählungen (Abb. 135 links) oder beispielsweise eines Schemas (Abb. 135 rechts). Häufig folgen darauf noch ein Ausblick bzw. die Überleitung zu einem thematisch angeschlossenen Kapitel, beispielsweise die Überleitung von der VSEPR-Theorie zur Orbital-Theorie. Die Nutzer erhalten so einerseits eine weitere Orientierungsmöglichkeit, andererseits werden unmittelbare Anknüpfungsoptionen für gerade erlerntes Wissen angeboten.

Abb. 135: Links: nummerierte Zusammenfassung am Beispiel des Moduls „MO-Theorie“ [161d], Rechts: Aufzählung inklusive Übersichtsschema am Beispiel des Moduls „Konformationen von Cyclohexan“ [161e].

4.1.2. Aufbau und Gliederung des eLearning Moduls *Molekulare Logik*

Das Modul Molekulare Logik fügt sich in den allgemeinen Aufbau ein, so erfolgt der Einstieg in die molekulare Logik über die geschichtliche Entwicklung der Logik hin zum heutigen Einsatz in der Computertechnik im Sinne der in weiteren Verlauf folgenden Verknüpfungen bzw. Schaltskizzen (Abb. 136). Außerdem wird der Begriff des molekularen Schalters als Werkzeug zur Umsetzung der molekularen Logik eingeführt.

Das OR-Gate

Ein OR-Gate (dt. Oder-Gatter) ist ein Gatter, bei dem der Ausgang genau dann eine 1 liefert, wenn an mindestens einem Eingang ein Signal (1) kommt. Es entspricht dem logischen ODER. In der Schaltalgebra wird die Oder-Verknüpfung durch + oder or dargestellt.

Im Vergleich zum AND-Gate wird nur dann kein Ausgangssignal wahrgenommen, wenn kein einziges Eingangssignal vorhanden ist (alle Inputs haben den Wert 0). Bei dieser Schaltkombination ist nur die Variante "kein Signal" (0) eindeutig. Die Eingangssignale lassen sich auch bei dieser Schaltung beliebig tauschen.

Input 1	Input 2	Output
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	1

Abb. 136: Interaktive Schaltskizze mit zugehörigem Informationstext und Wahrheitstabelle am Beispiel des OR-Gates.

Jede Schaltskizze basiert auf dem in der Literatur üblichen Schaltsymbol und wird jeweils durch ein Lampensymbol am Ein- und Ausgang ergänzt (Abb. 136). Ein aktives Signal ist durch ein gelbes Lampensymbol dargestellt. Die beiden Eingangssignale können unabhängig voneinander durch Anklicken aktiviert und deaktiviert

werden. Alternativ kann mit einem Klick in die nebenstehende Tabellenzeile die gewünschte Signalkombination ausgewählt werden. Analog zu einer Glühbirne in einem geschlossenen Stromkreis, stellt ein gelbes Ausgangssymbol ein aktives Antwortsignal dar. Auf diese Weise können Lernende die unterschiedlichen Signalkombinationen der Gatter schnell erfassen und vergleichen. Die Synchronisation der jeweiligen Wahrheitstabelle mit dem jeweiligen Schaltsymbol hilft, das Bild mit der zugrundeliegenden Logikkombination zu verknüpfen.

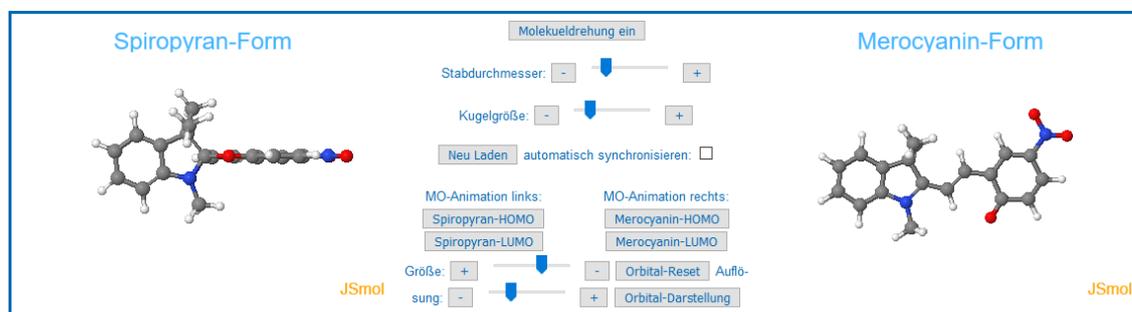


Abb. 137: Moleküldarstellungen von Spiropyran und Merocyanin eingebettet in die blau-umrahmte JSmol-Applikation mit den zugehörigen Interaktionsbuttons (Bildmitte).

Anknüpfend an die unterschiedlichen Logikkatter, erhalten Lernende die Möglichkeit das Gelernte am Beispiel des molekularen Schalters Spiropyran/Merocyanin zu

wiederholen. Das Spiropyran-Merocyanin-Paar wird Nutzern mithilfe der bereits erwähnten Molekülsoftware *JSmol* nähergebracht. Lernende haben die Möglichkeit die dreidimensionalen Darstellungen der beiden Moleküle individuell oder synchron in alle Raumrichtungen zu drehen, optional können beide Moleküle auch automatisch gedreht werden. Der Atom- und Bindungsradius kann beliebig verändert werden, so dass fließend zwischen Kalotten- und Kugel-Stab- oder Stabdarstellung gewechselt werden kann (Abb. 137).

Darüber hinaus lassen sich das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) beider Isomere einblenden. Die Nutzer können das Aussehen (transparent, opak oder ausgefüllt), die „Größe“ und die Auflösung der Orbitaldarstellungen manipulieren, indem die entsprechenden Regler verwendet werden (Abb. 138). Da alle anzeigbaren Orbitale live berechnet werden, ist die standardmäßige Auflösung beispielsweise sehr gering gewählt, um die Bearbeitung des Moduls auch auf leistungsschwächeren Rechnern gewährleisten zu können.

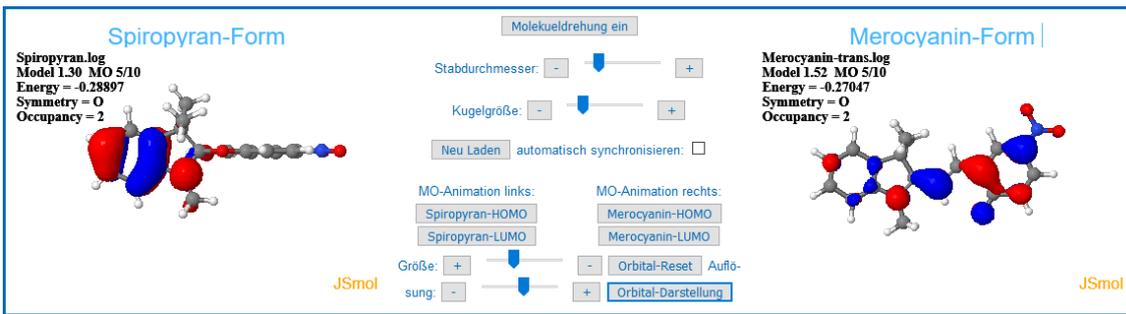


Abb. 138: Darstellung der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) am Spiropyran- (links) und Merocyanin-Molekül (rechts). Es wurde eine mittlere Auflösung und eine ausgefüllte Orbitaldarstellung gewählt. Die Größe bzw. Radius der Orbitale ist leicht vergrößert.

Stoff- und Struktureigenschaften des Spiropyran-Merocyanin-Paares können mithilfe von Bearbeitungsanleitungen, Absorptions- bzw. Emissionsspektren und Informationstexten erarbeitet werden. Dabei werden u.a. die Phänomene Photochromie, Solvatochromie und Lumineszenz angesprochen (Abb. 139).

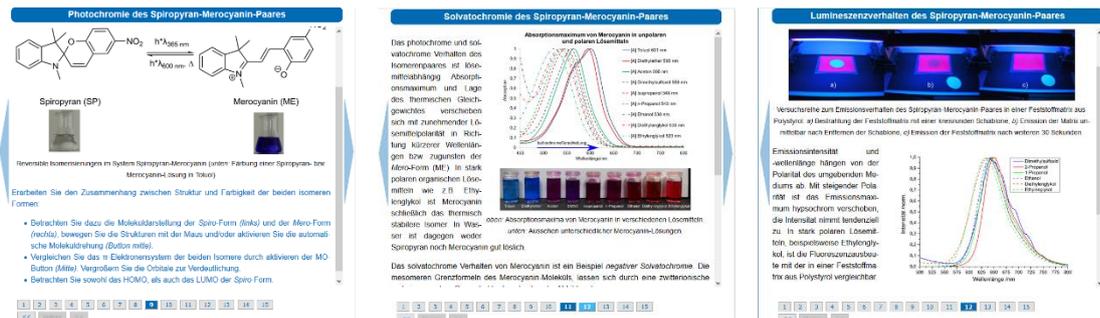


Abb. 139: Ausschnitt aus Infotexten und Bildern zu den Themen Photochromie, Solvatochromie und Lumineszenz am Beispiel von Spiropyran/Merocyanin

Den Abschluss des Moduls bildet die Umsetzung diverser Logik-Gatter mithilfe von Spiropyran/Merocyanin, beispielsweise in Form einer AND-Verknüpfung. Die Verknüpfung wird in einem Informationstext näher erläutert (Abb. 140). Anschließend kann die Umsetzung anhand einer interaktiven Schaltskizze selbst ausprobiert werden. Das Layout ist so gewählt, dass die bereits bekannten Schaltskizzen durch Moleküldarstellungen und Abbildungen zum Aussehen der Probe ergänzt werden (Abb. 141). Durch Aktivierung der entsprechenden Eingangssignale (Inputs) ändert sich die abgebildete Molekülstruktur und das zugehörige Foto der Probe. Ein gelb unterlegtes Signal stellt auch hier die aktive Form dar.

Das AND-Gate in Anwendung

Wie das Reaktionsschema des molekularen Schalters Spiropyran zeigt (s. unten), sind alle Reaktionswege reversibel in beide Richtungen steuerbar. Daraus ergibt sich die Möglichkeit unterschiedliche Logische Verknüpfungen zu generieren, je nachdem wie die Bedingungen und erwarteten Signale definiert werden.

In diesem Kapitel geht es um eine Anwendung des AND-Gatters:

Ein AND-Gatter lässt sich konstruieren, indem man **UV-Lichtbestrahlung (Input 1)** und **Protonenzugabe (Input 2)** als Eingangssignale definiert (vgl. Abbildung rechts). Das erwartete Ausgangssignal (Output) entspricht der Absorption der protonierten Merocyanin-Spezies (gelblich). Weder alleiniges Ansäuern der Lösung (0, 1), noch UV-Licht (1, 0) führen zum gewünschten Ergebnis. Nur wenn beide Faktoren vorhanden sind (1, 1), kann das erwartete Signal erkannt bzw. gemessen werden.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
<< >>

Abb. 140: Ausschnitt aus dem Informationstext zur AND-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin (inklusive Übersichtsskizze)

Input 1	Input 2	Output
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Input 1	Input 2	Output
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Input 1	Input 2	Output
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Input 1	Input 2	Output
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Abb. 141: Ausschnitt aus der AND-Schaltskizze mit Spiropyran/Merocyanin, je nachdem welcher Input gewählt aktiv ist, ändert sich Molekülstruktur bzw. Farbe der Lösung.

Die Lerneinheit endet (zum aktuellen Zeitpunkt) mit der Vorstellung bzw. der in Aussichtstellung weiterer Verknüpfungskonzepte mit dem molekularen Schalter Spiropyran/Merocyanin, beispielsweise der INHIBIT-Verknüpfung (vgl. Anhang).

4.2. Weitere scheLM-Module

Wie eingangs erwähnt, wurden im Zuge dieser Arbeit weitere Lehr-Lernmodule bearbeitet und konzipiert. Auf einige Beispiele soll in den nächsten Kapiteln eingegangen werden. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Lehr-Lernmodule aus der Kategorie *scheLM 3D*, d.h. Module bei denen bei der Vermittlung von Lerninhalten auf die Verwendung von interaktiven Moleküldarstellungen zurückgegriffen wird. Diese Lehr-Lernmodule wurden einerseits ergänzt oder angepasst, andererseits selbstständig konzipiert und aufgebaut.

4.2.1. Das VSEPR-Modell: Grundlagen am Beispiel der 2. Periode

Die VSEPR-Theorie (*Valence Shell Electron Pair Repulsion* oder auch *Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung*) ist ein Modell zur Vorhersage der räumlichen Gestalt von Molekülen. In dem betreffenden Lehr-Lernmodul wird dem Nutzer am Beispiel der Wasserstoffverbindungen der 2. Periode, die grundlegende Anwendung der VSEPR-Theorie kleinschrittig nähergebracht. Das Ziel ist u.a. den Lernenden in die Lage zu versetzen, eigenständig die Geometrie einfacher Moleküle vorhersagen zu können.

Das Lehr-Lernmodul zur VSEPR-Theorie am Beispiel der 2. Periode wurde bereits vor dieser Arbeit entwickelt. Als Ergänzung zu den Beispielen der 2. Periode wurden im Zuge dieser Arbeit Module zur Anwendung der VSEPR-Theorie auf Verbindungen mit Mehrfachbindungen, heterozyklische Verbindungen, sowie radikalische Verbindungen programmiert. In allen Modulen wird die Möglichkeit von JSmol Hybridorbitale zu generieren und anzuzeigen zur Visualisierung genutzt. Die grundsätzlichen Funktionen sollen an dieser Stelle am Beispiel des Lehr-Lernmoduls zur 2. Periode erfolgen und werden durch die Neuerungen und Unterschiede in den anderen Kapiteln ergänzt.

Über verschiedene beschriftete Schaltflächen kann der Nutzer oder die Nutzerin separat für jedes der Beispielmoleküle relevante Hybridorbitale aktivieren, vergrößern und das Aussehen verändern. Außerdem kann auch das Aussehen der Moleküldarstellungen durch Änderung der Bindungs- und Atomradien verändert werden (Abb. 142).

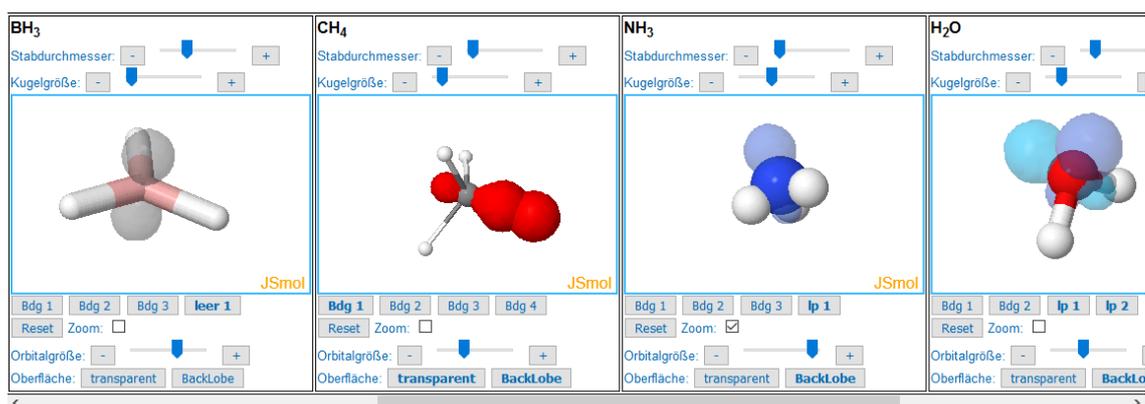


Abb. 142: Ausschnitt aus der JSmol-Applikation mit den Beispielen BH_3 , CH_4 , NH_3 und H_2O . Es sind jeweils unterschiedliche Moleküldarstellungsformen (Stab-, Kugelstab- und Kalotten-Modell), sowie verschiedene Hybridorbitale zu sehen, v.l.n.r. unbesetztes Orbital, bindendes sp^n -Orbital (opak), nichtbindende sp^n -Orbitale des Ammoniaks- und des H_2O -Moleküls.

Die Darstellung der Hybridorbitale ist folgendermaßen gewählt: (i) s-Orbitale sind kugelförmig um das Atom dargestellt, (ii) bindende sp^n -Orbitale haben eine hantelförmige Gestalt, der jeweilige BackLobe kann optional eingeblendet werden, (iii) nichtbindende sp^n -Orbitale sind blau gefärbt und haben die gleiche Gestalt, (iv) ein leeres Orbital wird dagegen grau dargestellt, (v) p-Orbitale, die eine π -Bindungen bilden, haben die gleiche Gestalt, sie werden in grüner Farbe dargestellt. Eine Bindung entsteht durch die Überlappung der einzelnen Orbitale, vereinfachend werden alle an der jeweiligen Bindung beteiligten Orbitale in einer Farbe dargestellt und können nur gemeinsam aktiviert, sowie manipuliert werden. Die separate Bedienung ermöglicht dem Nutzer eine individuelle Herangehensweise an alle Molekülbeispiele.

4.2.1.1. Das VSEPR-Modell: Einfach- und Doppelbindungssysteme im Vergleich

Das Lehr-Lernmodul zur Anwendung der VSEPR-Theorie auf Verbindungen mit Mehrfachbindungen vergleicht die bereits aus dem vorherigen Modul bekannte Verbindung Borhydrid BH_3 mit den Verbindungen Formaldehyd CH_2O und Ethen C_2H_4 . Ziel ist es, den Einfluss von Doppelbindungen auf die Molekülgeometrie näher kennen zu lernen und die Ursachen besser zu verstehen. Die Molekülbeispiele sind bewusst so gewählt, dass sie aufeinander aufbauen. Bei Borhydrid handelt es sich um ein planares Molekül, welches ausschließlich aus Einfachbindungen aufgebaut ist. Formaldehyd verfügt über die gleiche Anzahl von Atomen, wie Borhydrid und ist ebenfalls planar. Es enthält jedoch eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung. Bei der Verbindung Ethen handelt es sich um den einfachsten ungesättigten Kohlenwasserstoff. Durch die hohe

strukturelle Ähnlichkeit der drei Verbindungen miteinander, soll dem Nutzer der Vergleich erleichtert werden (Abb. 143).

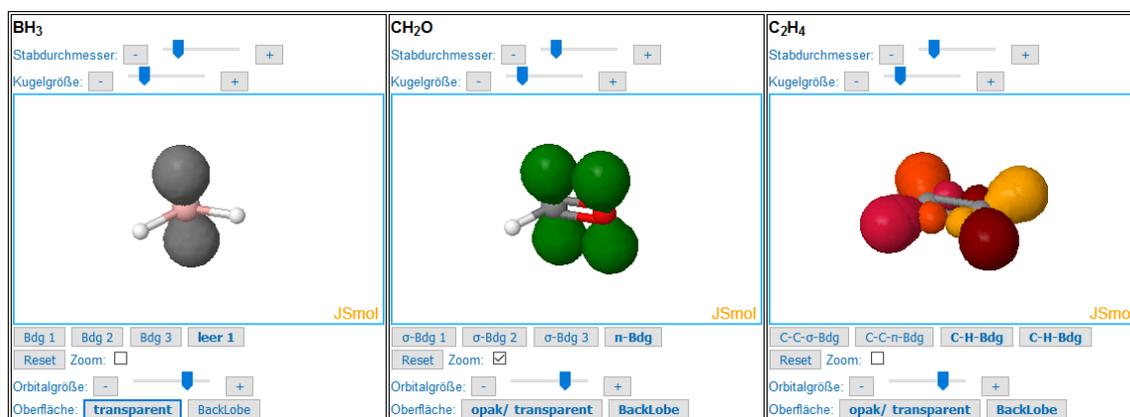


Abb. 143: JSmol-Applikation mit den Beispielen BH_3 , CH_2O und C_2H_4 . Es sind jeweils unterschiedliche Hybridorbitale zu sehen, v.l.n.r. unbesetztes Orbital des Borhydrid-Moleküls, π -Bindung (grün) senkrecht zu Bindungsebene des Formaldehyd-Moleküls und alle Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen im Ethen-Molekül.

Neben den aus dem vorherigen Kapitel bereits bekannten Steuerelementen, erhält der Nutzer im Laufe des Lehr-Lernmoduls die Möglichkeit alle Moleküldarstellungen zu synchronisieren. Er ist damit in der Lage alle Moleküle zeitgleich in dieselbe Raumrichtung zu bewegen, zu vergrößern oder zu verkleinern. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Doppelbindung auf die Molekülstruktur können die relevanten Bindungswinkel eingeblendet werden (Abb. 144).

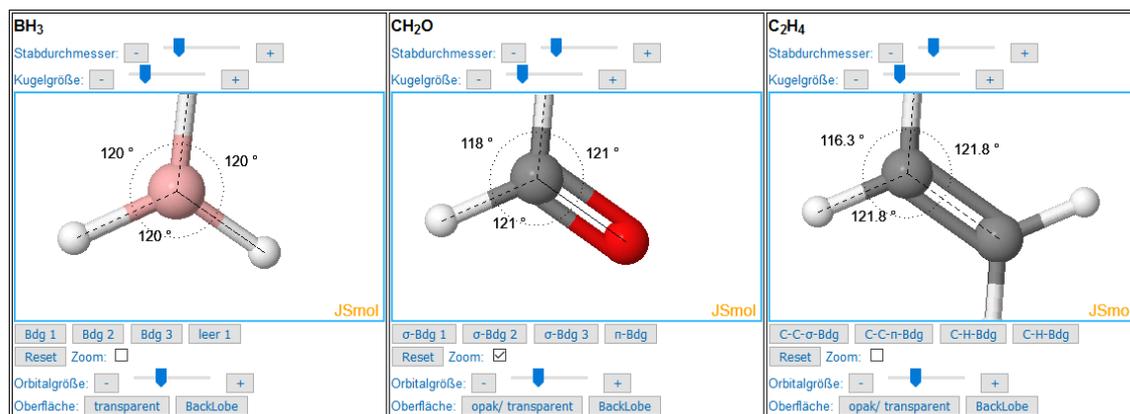


Abb. 144: JSmol-Applikation mit den Beispielen BH_3 , CH_2O und C_2H_4 . Es sind jeweils unterschiedlichen Bindungswinkel zu erkennen.

Die zusätzlichen Steuerelemente sollen dem Nutzer helfen, die wesentlichen Unterschiede in der Struktur der Beispiolverbindungen zu erkunden, Ursachen und Hintergründe zu verstehen und ihn in die Lage versetzen eigenständige Vorhersagen für andere Moleküle zu treffen.

4.2.1.2. Das VSEPR-Modell: Herleitung der Reaktivität auf Grundlage des VSEPR-Modells

Neben der Diskussion der Geometrie von Molekülstrukturen auf Grundlage der VSEPR-Theorie, eignet sich dieses Modell auch zur Herleitung der unterschiedlichen Reaktivität bzw. Basizität verschiedener strukturell eng verwandter Verbindungen, wie beispielsweise der Verbindungen Pyrrol und Pyridin oder dem Benzyl- und dem Phenylradikal. Diese wurden als Ergänzungen zum vorherigen Lehr-Lernmodul umgesetzt. Dabei wurde das Modul zum Vergleich des Benzyl- und des Phenylradikals fertig gestellt. Der Inhalt des Moduls zum Vergleich der Verbindungen Pyrrol und Pyridin wird in Zukunft noch ergänzt.

4.2.1.2.1. Das VSEPR-Modell: Pyrrol und Pyridin im Vergleich

Bei den Verbindungen Pyrrol (C_4H_5N) und Pyridin (C_5H_5N) handelt es sich um heteroaromatische Stickstoffverbindungen. Das Pyrrol-Molekülgerüst besteht aus einem Fünf-Ring, das Pyridin-Molekül ist dagegen als Sechs-Ring aufgebaut (Abb. 145). Im Gegensatz zu Pyridin ($pK_s = 5,23$) reagiert Pyrrol ($pK_s \approx 16$) nahezu nicht basisch. Die Ursache dafür kann mithilfe der Moleküldarstellungssoftware *JSmol* veranschaulicht werden.

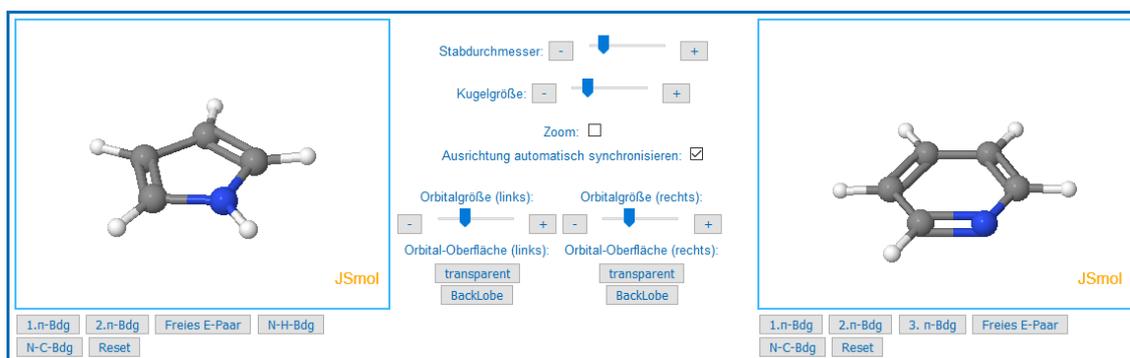


Abb. 145: JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen von Pyrrol (links) und Pyridin (rechts)

Mithilfe der Steuerelemente erkundet der Nutzer dazu die Bindungsverhältnisse im Pyrrol- und Pyridin-Molekül. Es fällt auf, dass sich die Lage des freien Elektronenpaares (blau) in beiden Verbindungen unterscheidet. Während das Elektronenpaar im Falle von Pyrrol einen Bestandteil des aromatischen π -Elektronensystem (grün) bildet, ist das freie Elektronenpaar von Pyridin periplanar in der σ -Bindungsebene und senkrecht zu den π -Orbitalen angeordnet (Abb. 146). Zur genaueren Überprüfung dieser Tatsache können auch die Stickstoff-Kohlenstoff- σ -Bindungen eingeblendet werden.

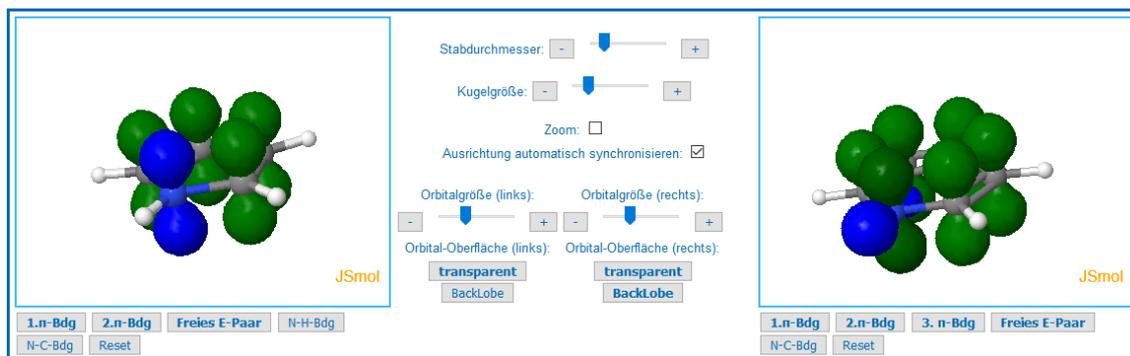


Abb. 146: JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen von Pyrrol (links) und Pyridin (rechts), es werden jeweils alle π -Orbitale (grün), sowie das freie Elektronenpaar (blau) dargestellt.

Bei einer Protonierung am Stickstoffatom würde die Aromatizität des Pyrrol-Moleküls aufgehoben. Im Gegensatz dazu würde am Pyridin-Molekül lediglich eine neue σ -Bindung ausgebildet, das π -Elektronensystem bliebe davon unbeeinflusst. Aus diesem Vergleich kann der Nutzer schlussfolgern, dass die Aufhebung der Aromatizität am Pyrrol-Molekül energetisch sehr ungünstig ist und folgerichtig die Protonierung sehr unwahrscheinlich ist. Auf der anderen Seite behält das Pyridin-Molekül seine Aromatizität bei der Bindung eines Protons. Die Reaktion ist demnach deutlich wahrscheinlicher.

4.2.1.2.2. Das VSEPR-Modell: Benzyl- und Phenylradikal im Vergleich

Ähnliche Schlussfolgerungen kann der Nutzer aus dem Vergleich der beiden Radikal-Spezies Benzyl und Phenyl schließen (Abb. 147).

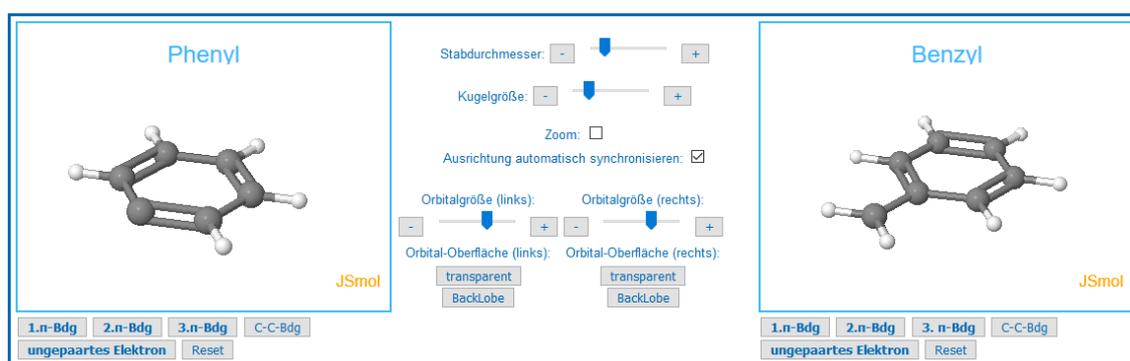


Abb. 147: JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen des Phenylradikals (links) und des Benzylradikals (rechts)

Anhand der Bearbeitung und Betrachtung der Moleküldarstellungen erhält der Lernende nähere Informationen über die Lage des ungepaarten Elektrons und der daraus resultierenden Reaktivität der Verbindung. Er kann feststellen, dass das ungepaarte Elektron (violett) aufgrund seiner periplanaren Lage in der σ -Bindungsebene durch keine induktiven oder mesomeren Effekte stabilisiert werden

kann. Im Gegensatz dazu ist das ungepaarte Elektron am Benzylradikal mesomeriestabilisiert, da es in einer Ebene mit den π -Elektronen liegt und somit delokalisiert vorliegen kann (Abb. 148).

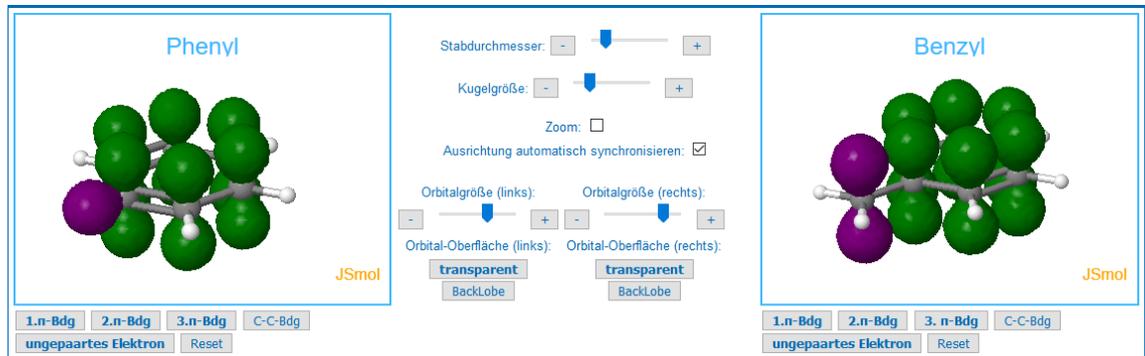


Abb. 148: Ausschnitt aus der JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen des Phenylradikals (links) und des Benzylradikals (rechts), es werden jeweils alle π -Orbitale (grün), sowie das ungepaarte Elektron (violett) dargestellt.

Die aus der Bearbeitung der Moleküldarstellungen gewonnenen Erkenntnisse werden durch Erläuterungen im Textfenster ergänzt und in einem Fazit zusammengefasst. Darüber hinaus gibt das Lehr-Lernmodul auch einen kurzen Ausblick über weitere literaturbekannte Radikal-Verbindungen.

4.2.2. Vermittlung der Molekülorbital-Theorie am Beispiel von Ethin

Das VSEPR-Modell bietet einen guten Einstieg und eine sinnvolle Hilfe bei der Vorhersage von Strukturgeometrie und Reaktivität einfacher Moleküle, für eine genauere Bestimmung muss jedoch die Molekülorbital-Theorie herangezogen werden. Zu diesem Zweck wurde ein Lehr-Lernmodul zur Vermittlung der Grundlagen der Molekülorbital-Theorie am Beispiel der Verbindung Ethin entwickelt (Abb. 149).

Im Vergleich zu den vorherigen Lehr-Lernmodulen zur Behandlung der VSEPR-Theorie enthält dieses Modul nur eine einzige Moleküldarstellung und darüber hinaus ein vereinfachtes interaktives MO-Schema der Verbindung Ethin. Die Steuerelemente der

Abb. 149: Startseite des Lehr-Lernmoduls zur Vermittlung der Molekülorbital-Theorie am Beispiel der Verbindung Ethin.

Die Steuerelemente der

Applikation sind so programmiert, dass dem Nutzer entweder Button zur Darstellung von Hybrid-Orbitalen nach dem VSEPR-Modell oder Button zur Manipulation der darstellbaren Molekülorbitale angezeigt werden (Abb. 150 links). Die Ansteuerung der einzelnen Molekülorbitale erfolgt über das nebenstehende Molekülorbital-Schema (Abb. 150 rechts).

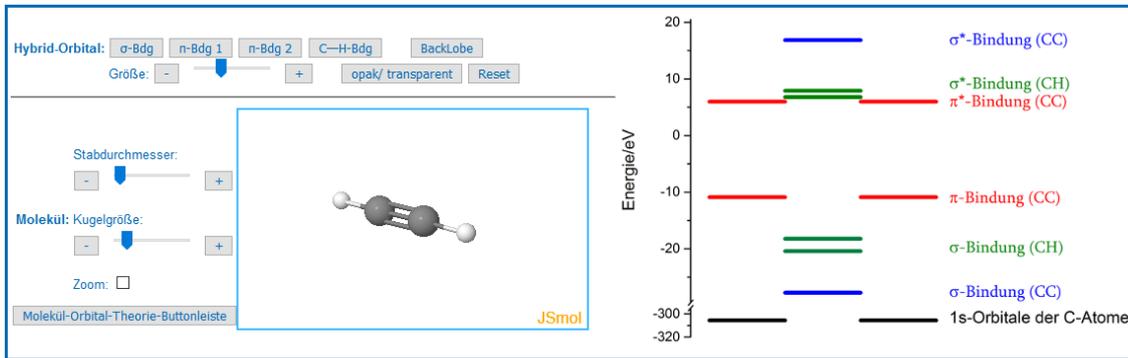


Abb. 150: Aufbau der JSmol-Applikation des Lehr-Lernmoduls zum Aufbau von Ethin nach der MO-Theorie, anders als in den vorherigen Apps ist nur eine Moleküldarstellung vorhanden, dafür gibt es eine farbiges interaktives MO-Schema mit aktivierbaren Energiebalken.

In den ersten Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen zur Bildung von Molekülorbitalen und dem Aufbau von Molekülorbitalen erläutert. Anschließend erfährt der Nutzer über eine Einführung mittels des VSEPR-Modells, mehr über den Aufbau und die Gestalt des Ethin-Moleküls. Der Vergleich zwischen VSEPR-Modell und Molekülorbital-Theorie soll den Einstieg in das Thema MO-Theorie erleichtern. Die kleinschrittige Analyse des MO-Schemas beginnt mit den energieärmsten bindenden Molekülorbitalen hinzu den energiereichsten antibindenden Orbitalen. Wichtige Erkenntnisse, wie beispielweise Merksätze, kann der Nutzer an der farblichen Hervorhebung erkennen. Neben dem Informationstext enthält die Infobox auch hochaufgelöste Screenshots der zu betrachtenden Orbitale, sowie vereinfachte Schemata, die dem Nutzer als Vergleichsmöglichkeit und Hilfe dienen sollen (Abb. 151).

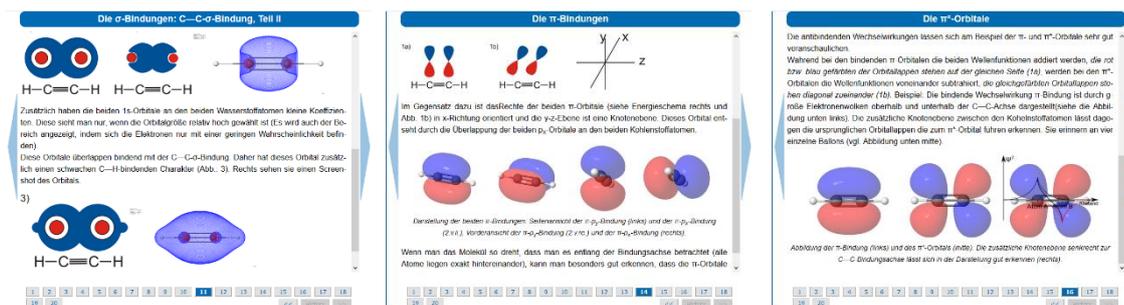


Abb. 151: Ausschnitte aus den Kapiteln 11, 14 und 16 des Lehr-Lernmoduls MO-Theorie, neben dem Informationstext sind Orbitaldarstellungen und korrespondierende vereinfachte Schemata zur Hilfestellung in den Text eingebunden.

Da die Darstellung sehr hoch aufgelöster Orbitale in der Applikation einerseits mit einer langen Wartezeit, andererseits großer Rechenkapazität verbunden ist, wurde auf die maximal mögliche Auflösung der Orbitaldarstellungen begrenzt. Dementsprechend wurde die Auflösung der Abbildungen in der Infobox so hoch gewählt, dass auch kleinste Details noch gut zu erkennen sind (Abb. 152).

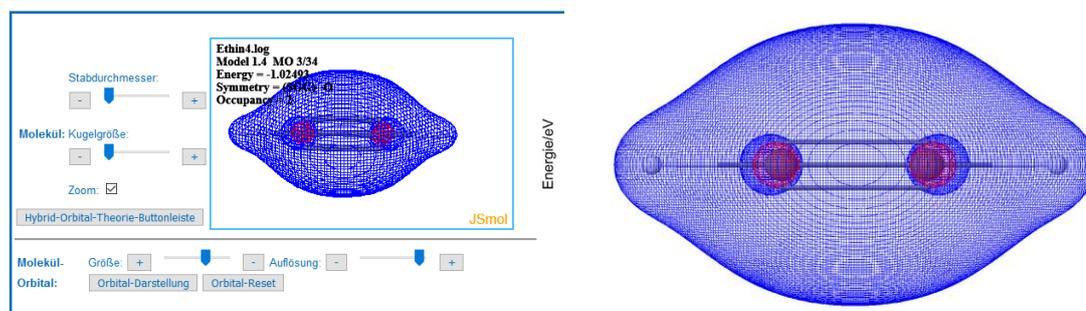


Abb. 152: Links: maximale Auflösung eines C-C- σ -Orbitals in der JSmol-Applikation bei langer Wartezeit und hoher Rechenkapazität, Rechts: Abbildung des gleichen Orbitals im Informationstext.

Mithilfe der Hyperlinks im Text, soll der Nutzer in der Lage sein, schnell zwischen den relevanten Kapiteln wechseln zu können, um beispielsweise eine Erklärung erneut zu lesen oder ein Schema erneut zu betrachten. Die gewonnenen Erkenntnisse werden jeweils zur Hälfte bzw. zum Ende des Lehr-Lernmoduls zusammengefasst. Am Ende des Lehr-Lernmoduls sollen Lernende über die Grundlagen der Molekülorbital-Theorie Bescheid wissen und in der Lage sein, selbstständig festzustellen welches Modell sich am besten zur Charakterisierung bestimmter Moleküle eignet.

4.2.3. Animation der Konformationen zyklischer Kohlenwasserstoffe am Beispiel von Cyclohexan

Die Konformation eines Moleküls, d.h. die momentane räumliche Bindungs-Anordnung eines Moleküls, gibt u.a. Aufschluss über den Energiegehalt eines Moleküls. Die Konformationen aliphatischer Kohlenwasserstoffe, lassen sich gut untersuchen bzw. unterscheiden. Dementsprechend wurden in der Vergangenheit bereits Lehr-Lernmodule zur Animation der Konformationen von Ethan [161g] und Butan [161h] entwickelt. In dieser Arbeit wurden diese Module durch ein Modul zur Animation der Konformationen zyklischer aliphatischer Kohlenwasserstoffe am Beispiel des Moleküls Cyclohexan ergänzt [161e]. Das Modul grenzt inhaltlich an die beiden genannten Module.

Der Vergleich des Cyclohexan-Moleküls mit dem Benzol-Molekül dient als weicher Einstieg in das Modul. Entgegen des beim Betrachten der Moleküldarstellung von Cyclohexan und Benzol entstehenden Eindrucks, ist das Cyclohexan-Molekül nicht planar (Abb. 153). Nähere Informationen zu den Gründen dieses Phänomens kann der Nutzer unter dem Begriff *Ringspannung* im scheLM Glossar erhalten.

Die implementierte JSmol-Applikation ist aus zwei interaktiv manipulierbaren Moleküldarstellungen in der Sessel-Konformation aufgebaut (Abb. 154). Die rechte Darstellung kann animiert werden, d.h. das Molekül ändert anhand der hinterlegten Koordinaten fließend die Struktur oder kann per Knopfdruck in bestimmten Konformationen angehalten werden. Die linke Darstellung verbleibt in der Sessel-Konformation, so dass sie als Referenz genutzt werden kann.

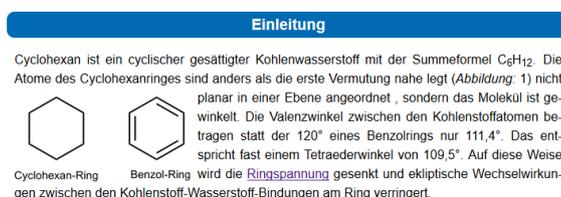


Abb. 153: Ausschnitt aus der Einleitung des Lehr-Lernmoduls zur Animation der Konformationen von Cyclohexan. Die enthaltenen Moleküldarstellungen von Cyclohexan und Benzol sind bewusst so gewählt, dass sie sich sehr ähneln.

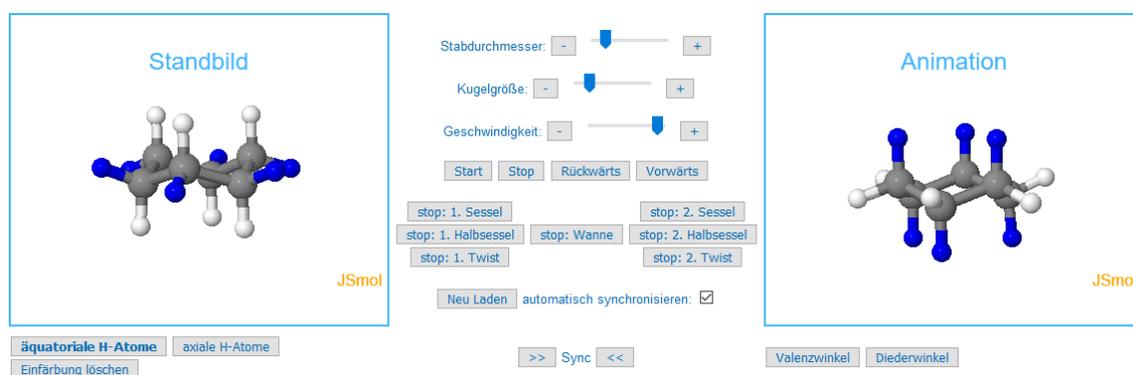


Abb. 154: Ausschnitt aus der JSmol-Applikation von Cyclohexan

Die einzelnen Konformationen von Cyclohexan werden kapitelweise betrachtet und untersucht. Zur besseren Übersicht beginnt jedes Kapitel mit einem Reaktionsschema in welchem die jeweils aktuelle Konformation hervorgehoben ist (Abb. 155). Die beiden Halbsessel- und Twist-Konformationen sind dabei jeweils zusammengefasst.

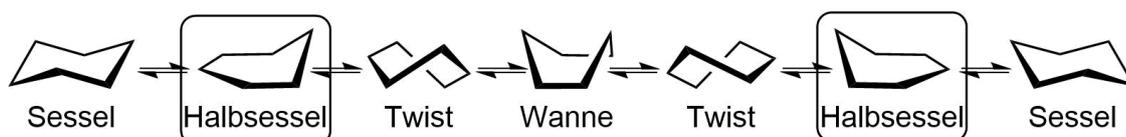


Abb. 155: Übersichtsschema zur Konformationsänderung von Cyclohexan, die Hervorhebung ist am Beispiel der Halbsessel-Konformation gezeigt.

Bei der Bearbeitung stehen dem Nutzer verschiedene Möglichkeiten der Visualisierung zur Verfügung (Abb. 156). Es können beispielsweise bestimmte Molekülabschnitte bzw. Atome eingefärbt, farblich getrennte Hilfsebenen oder Dieder- bzw. Valenzwinkel eingeblendet werden.

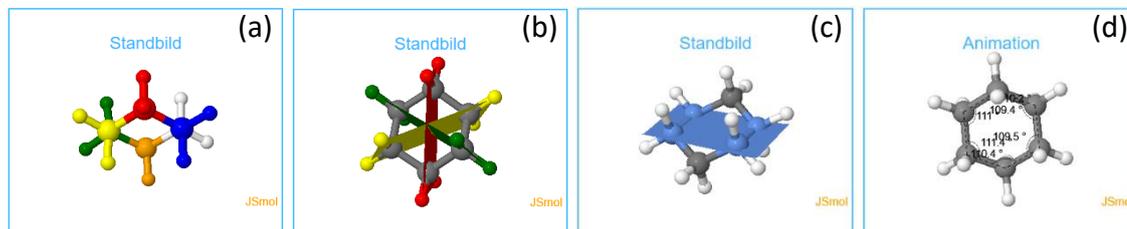


Abb. 156: Beispiele der Hilfsfunktionen zur Bearbeitung des Lehr-Lernmoduls: (a) Einfärbung von Molekülabschnitten, Einblendung vertikaler (b) oder (c) horizontaler Symmetrieebenen, (d) Einblendung von Valenzwinkeln

Dem Nutzer sollen so wichtige Merkmale der untersuchten Konformationen (Abb. 157) nähergebracht werden. Außerdem stehen ihm Möglichkeiten zur Änderung der Molekülansicht zur Verfügung, beispielsweise um Symmetrien und Spiegelungen besser erkennen zu können. Besonders die als Ringinversion bezeichnete Umlagerung von Cyclohexan von einer Sessel-Konformation in die korrespondierende Sessel-Konformation wird erst durch Einfärbung der äquatorialen bzw. axialen Wasserstoffatome deutlich (vgl. Abb. 154).

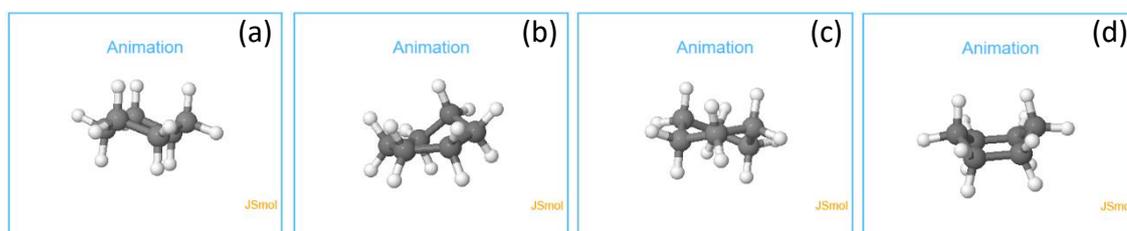


Abb. 157: Konformationen der Verbindung Cyclohexan: (a) Sessel-, (b) Halbsessel-, (c) Twist- und (d) Wannenkongformation

Die Erkenntnis-Zusammenfassung und ein Ausblick bezüglich des Substituenten-Einfluss auf das Umklappen von Cyclohexan bilden den Abschluss des Lehr-Lernmoduls zur Umlagerung von Cyclohexan (Abb. 158).

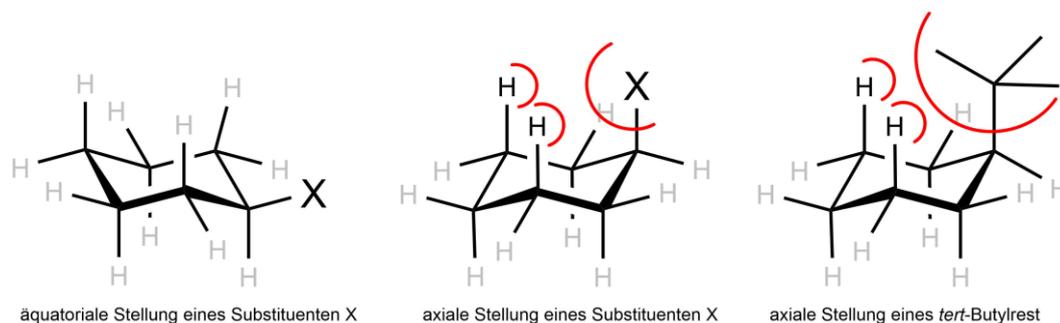


Abb. 158: Schematische Darstellung zum Einfluss von Substituenten auf das Umklappen von Cyclohexan

5. Didaktische Verwertung

In dieser Arbeit wurde, trotz vieler wissenschaftlich relevanterer Alternativen [8-12], fast ausschließlich die Verbindung Spiropyran (vgl. Kapitel 2.4.1) zur Konzeption logischer Schaltungen genutzt. Sie eignet sich jedoch aufgrund der folgenden Kriterien besonders gut zur didaktischen Erschließung der molekularen Logik. (i) Spiropyran ist ungiftig und für den Schulgebrauch zugelassen. (ii) Es existieren bereits diverse Lehr-Lernmaterialien mit Spiropyran für den Einsatz im Unterricht und in der Lehre [13-16, 83-92]. (iii) Spiropyran kann über verschiedene Hersteller für eine relativ erschwingliche Summe käuflich erworben werden [98]. (iv) Spiropyran kann mit einer Vielzahl schultauglicher Lösemittel verwendet werden (vgl. Kapitel 3.1.). (v) Spiropyran kann dank seiner Eigenschaften im Kontext verschiedener Basiskonzepte Verwendung finden (vgl. Kapitel 5.1.).

5.1. Experimentelle Zugänge zur molekularen Logik für Unterricht und Studium

Das Konzept der (molekularen) Logik, ist zurzeit noch nicht im Kernlehrplan Chemie verankert. Im Sinne der curricularen Innovation bietet dieses Themengebiet jedoch interessante Anknüpfungspunkte in den Inhaltsfeldern der Sekundarstufe 2 nach dem Kernlehrplan NRW [168].

Die Einbettung der Experimente bzw. der Thematik molekulare Logik in den Schulunterricht bzw. die Hochschullehre kann auf zwei Weisen geschehen. In erster Linie könnte das Thema „molekulare Logik am Beispiel von Spiropyran/Merocyanin“ als Projektkurs in der Q2 durchgeführt, eingebettet in das Inhaltsfeld 3 „**Organische Produkte - Werkstoffe und Farbstoffe**“, nahezu alle beinhalteten Basiskonzepte bedienen. Als Alternative können einzelne Experimente (Schaltungen) gezielt zur Erschließung bzw. Bearbeitung verschiedener Basiskonzepte oder Veranschaulichung bestimmter Phänomene genutzt werden. Als Alltagsbezug können in diesem Zusammenhang intelligente Materialien, beispielsweise selbstfärbende Brillengläser und wissenschaftliche Analyseverfahren, beispielsweise das RESOLFT-Mikroskopieverfahren genannt werden. Interdisziplinär bieten sich starke Verknüpfungen zur Informatik und dem Inhaltsfeld 1 „**Daten und ihre Strukturierung**“ an.

Die Basiskonzepte „**Struktur - Eigenschaft**“ und „**Energie**“ aus dem Inhaltsfeld 3 werden mit der Themeneinheit molekulare Logik in mehrererlei Hinsicht angesprochen. Das letztgenannte Basiskonzept steht aufgrund der gewählten Auswertungsparameter Lichtabsorption und -emission ganz besonders im Fokus dieser Einheit. Beispielsweise können die Schülerinnen und Schüler (im weiteren Verlauf als SuS bezeichnet) mithilfe von Spiropyran und Merocyanin den Kontext „*Molekülstruktur und Farbigkeit*“ erarbeiten. Entsprechendes Lernmaterial dazu wurde bereits in früheren Arbeiten entwickelt und publiziert [13, 14, 87] oder sind im digitalen Format zugänglich [91]. Zusätzlich dazu bietet die protonierte Merocyanin-Form MEH^+ an dieser Stelle einen neuen Zugang bezüglich auxochromer und solvatochromer Effekte auf die Farbgebung einer Verbindung und stellt damit enge Verknüpfungsmöglichkeiten zu den Kontexten „Spektrum und Lichtabsorption“ und „Energienstufenmodell zur Lichtabsorption“ des Basiskonzepts „**Energie**“ dar.

Der Kontext „zwischenmolekulare Wechselwirkungen“ ist durch den Vergleich des photochromen und thermischen Verhaltens von Spiropyran/Merocyanin in den unterschiedlichen Lösemitteln z.B. Toluol und Ethylenglykol zugänglich.

Das Basiskonzept „**Chemisches Gleichgewicht**“ kann in Verbindung mit dem photostationären Zustand, welcher eine wichtige Rolle bei Umsetzung der verschiedenen Gatter/Schaltungen spielt, erschlossen bzw. behandelt werden.

Die Experimente selbst sind so konzipiert, dass sich das Ergebnis der jeweiligen Verknüpfung mit dem Auge auswerten lässt. Für eine alternative oder eine genauere Auswertung wird ein Spektrometer benötigt. Da nicht alle Schulen mit entsprechenden Geräten ausgestattet sind, bieten sich hier verschiedene LED-Selbstbau-Varianten an, wie sie beispielsweise von *Kvittingen & Verley et al.* in den letzten Jahren vorgestellt worden [169 - 171]. Auch im deutschsprachigen Raum wurden bereits entsprechende Möglichkeiten publiziert und vorgestellt [172, 173]. Als alternative Lichtquellen eignen sich, statt der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Highpower-LEDs, auch einfache LED-Taschenlampen mit der entsprechenden Wellenlänge. Bei Verwendung von Taschenlampen müssen die entsprechenden Bestrahlungszeiten ggfs. angepasst werden, um zu dieser Arbeit gleichwertige Ergebnisse zu erzielen.

5.2. scheLM - digitale Assistenz zur molekularen Logik für Unterricht und Studium

In einer zunehmend digitalen Welt in welcher sich mediale Angebote und technologische Möglichkeiten täglich vervielfältigen, ist es sinnvoll/gar nötig die darin liegende Chance zur Digitalisierung des Unterrichts und der Lehre auszunutzen. Digitale Lernangebote haben u.a. den Vorteil, dass sie zeit- und ortsunabhängig, aber vor allem (häufig) unbegrenzt genutzt werden können. Sie bieten dem Lernenden in der Regel die Möglichkeit das Lerntempo individuell anzupassen und Lerninhalte bewusst zu auswählen. Die Verwendung bzw. Implementierung von Hilfsmedien/Applikationen, z.B. Videos, Flash-Animationen oder interaktiven 3D-Modellen können die genaue und anschauliche Darstellung abstrakter Phänomene, welche in Unterricht höchstens unter Verwendung von Molekülbaukästen möglich sind, bieten.

Das im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und programmierte Lehr-Lernmodul stellt eine solche Hilfestellung bzw. Unterstützung für den Einstieg in die molekulare Logik im Unterricht dar. Inhaltlich und konzeptionell eng verknüpft mit den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten, macht das Modul den SuS die theoretischen Grundlagen der molekularen Logik auf interaktive Weise zugänglich. Die SuS können die Funktionsweise der einzelnen Schaltungstypen eigenständig erkunden. Das gewählte Darstellungsprinzip sollte, aufgrund der Anlehnung an die, den SuS aus dem Physik- und Chemieunterricht bekannten, Schaltskizzen leicht verständlich sein. Die funktionelle Verknüpfung der Schaltbilder mit den korrespondierenden Wahrheitstabellen unterstützt die SuS in ihrem Verstehens-Prozess. Mithilfe der Experimente (vgl. Kap. 3.2.) sollen die SuS das erworbene Wissen praktisch anwenden und austesten. Sie erhalten die Gelegenheit die abstrakte Theorie haptisch und visuell zu erfassen, zu erweitern und das Gelernte zu festigen. Abschließend dienen, die im Lernmodul implementierten, Schaltbeispiele mit Spiropyran/Merocyanin als Bindeglied zwischen den Schaltskizzen und den Experimenten und sollen helfen das erworbene Wissen nachhaltig zu festigen. Als digitaler Assistent stellt das Lehr-Lernmodul sozusagen die *Software* und die Experimente die *Hardware* zur Einführung der molekularen Logik in den Schulunterricht und die universitäre Lehr dar.

6. Experimenteller Teil

6.1. Geräte

Schwarzlichtlampe	15 W, Omnilux® G13 T8, 45 cm Schwarzlichtröhre
UV-LED-Taschenlampe	<i>HWA WYS</i> UltraFire WF-501B, batteriebetriebene UV-Taschenlampe mit acht LEDs mit einer Wellenlänge von 400 nm
Drei-Farben-LED-Taschenlampe	techno line T 9029 s, Taschenlampe mit drei unterschiedlichen LEDs (Weiß, Rot und Grün)
Dreifach-LED-Lampe 365 nm	<i>Sahlmann Photochemical Solutions LED Lichtquelle</i> 3 x Nichia NCSU033, FWHM = 9,5 nm; optische Leistung: 3x430 mW
Dreifach-LED-Lampe 400 nm	<i>Sahlmann Photochemical Solutions LED Lichtquelle</i> LED-Typ: 3x VL400-EMITTER, FWHM = 11 nm; optische Leistung: 3x300 mW
Dreifach-LED-Lampe 450 nm	<i>Sahlmann Photochemical Solutions LED Lichtquelle</i> LED-Typ: 3x LXML PR01, FWHM = 19 nm; optische Leistung: 3x910 mW
Dreifach-LED-Lampe 530 nm	<i>Sahlmann Photochemical Solutions LED Lichtquelle</i> LED-Typ: 3x LXML PM01, FWHM = 34 nm; optische Leistung: 3x270 mW
Dreifach-LED-Lampe 627 nm	<i>Sahlmann Photochemical Solutions LED Lichtquelle</i> LED-Typ: 3x LXM2 PD01, FWHM = 16 nm; optische Leistung: 3x410 mW
UV-VIS-Spektrometer	Specord® 200 Plus UV VIS Spektrometer, Analytik Jena AG
Fluoreszenz-Spektrometer	Varian Cary Eclipse Fluoreszenz-Spektralphotometer
Magnetrührer	Typ Mini-MR 220 V 1,5 W, Janke & Kunkel
Optische Bank	<i>PHYWE Systeme GmbH und Co. KG</i> Optische Profilbank, l = 1000 mm mit zugehörigem Basisset Optische Bank
Nano-Trennkammer	<i>Desaga GmbH - Labo</i> 120x12 mm, Quarzglas (3 mm) mit Edelstahldeckel

6.2. Chemikalien

Spiropyran	<i>1',3',3'-Trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]</i> GHS, H – und P-Sätze entfallen TCI Deutschland GmbH, Eschborn CAS-Nr. 1498-88-0
Toluol	<i>Methylbenzol</i> GHS02, GHS07, GHS08 , H225, H361d, H304, H373, H315, H336, P210, P310, P301+P310, P331, P302+ P352 Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim CAS-Nr. 108-88-3
Aceton	<i>Propanon</i> GHS02, GHS07 , H225, H319, H336, P210, P305+P351+P338, P403+P233 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 67-64-1
DMSO	<i>Dimethylsulfoxid</i> GHS, H – und P-Sätze entfallen Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 67-68-5
Ethanol	<i>Ethanol</i> GHS02 , H225, P210, P233 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 64-17-5
Ethylenglykol	<i>1,2-Ethandiol</i> GHS07 , H302, H373, P301+P312 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 107-21-1
Acetonitril	<i>Methylcyanid</i> H225, H332, H302, H312, H319, P210, P240, P302+P352, P305+P351+P338, P403+P233 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 75-05-8

Tetrahydrofuran	<i>1,4 Oxolan</i> H225, H302, H319, H335, H351, P210, P280, P301+P312+P330, P305+P351+P338, P370+P378, P403+P235 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 109-99-9
Chloroform	<i>Trichlormethan</i> H302, H331, H315, H319, H351, H361d, H336, H372, P61, P281, P305+P351+P338, P311 VWR International GmbH, Darmstadt CAS-Nr. 67-66-3
Cyclohexan	<i>Hexamethylen</i> H225, H304, H315, H336, H410, P210, P240, P273, P301+P330+P331, P302+P352, P403+P233 VWR International GmbH, Darmstadt CAS-Nr. 110-82-7
2-Butanon	<i>Methylethylketon</i> H225, H319, H336, EUH066, P210, P280, P304+P340, P305+P351+P338 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 78-93-3
Trichloressigsäure	<i>2,2,2 Trichlorethansäure</i> H314, H410, P273, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P310, P305+P351+P338, P391 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 76-03-9
Triethanolamin	<i>Trihydroxytriethylamin</i> GHS, H – und P-Sätze entfallen Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 102-71-6

Triethylamin	<i>Triethylamin</i> H225, H302, H311+H331, H314, H335, P210, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P310, P305+P351+P338, P403+P233 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 121-44-8
Pyridin	<i>Azabenzol</i> H225, H332, H302, H312, H319, H315, P210, P280, P305+P351+P338 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 110-86-1
Natriumhydroxid	<i>Ätznatron</i> H290, H314, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 1310-73-2
PMMA-Granulat	<i>Polymethylmethacrylat</i> GHS, H – und P-Sätze entfallen Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim CAS-Nr. 9011-14-7
Polystyrol	<i>Polystyren</i> GHS, H – und P-Sätze entfallen Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim CAS-Nr. 9003-53-6
Fluorescein	<i>Fluorescein</i> H319, P305+P351+P338 Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe CAS-Nr. 2321-07-5

6.3. Experimente

6.3.1. Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von SP, ME und MEH⁺ in verschiedenen Lösemitteln

6.3.1.1. Herstellung einer Spiropyran-Mutterlösung in verschiedenen Lösemitteln

In einem Messkolben werden jeweils 322,3 mg Spiropyran in je 100 mL Lösemittel gelöst ($c(\text{SP}) = 0,01 \text{ mol/L}$). Je nach Löslichkeit wird die Lösung bei Bedarf mit einem Teil der Lösemittelmenge auf einer Heizplatte bis zum vollständigen Lösen des Feststoffs in einem Becherglas leicht erwärmt und anschließend in den Messkolben überführt. Die hergestellten Lösungen werden jeweils in einer Braunglasflasche unter Lichtausschluss gelagert. Die Lösungen halten mehrere Tage bis Wochen.

6.3.1.2. Herstellung einer Trichloressigsäure-Mutterlösung in verschiedenen Lösemitteln

In einem Messkolben werden jeweils 1,633 g feste Trichloressigsäure in je 100 mL Lösemittel vollständig gelöst ($c(\text{TCA}) = 0,1 \text{ mol/L}$). Die hergestellten Lösungen werden in einer geeigneten Vorratsflasche bei Raumtemperatur gelagert.

6.3.1.3. Herstellung einer Triethanolamin-Mutterlösung in Tetrahydrofuran

In einem Messkolben werden je 1,491 g Triethanolamin in je 100 mL Tetrahydrofuran vollständig gelöst ($c(\text{TEA}) = 0,1 \text{ mol/L}$). Die hergestellte Lösung wird in einer geeigneten Vorratsflasche bei Raumtemperatur gelagert.

6.3.1.4. Photometrische Untersuchung von SP, ME in verschiedenen Lösemitteln

Zur Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von SP und ME werden in einer verschließbaren UV-Küvette je 10 μL der Spiropyran-Mutterlösung mit einer Eppendorf-Pipette zugegeben ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) und mit dem betreffenden Lösemitteln auf 2 mL aufgefüllt. Die vermischten Proben werden jeweils im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ vermessen.

6.3.1.5. Photometrische Untersuchung von ME, MEH⁺ in verschiedenen Lösemitteln

Zur Herstellung angesäuerter Spiropyran/Merocyanin-Proben mit unterschiedlichem Anteil Trichloressigsäure werden jeweils 10 µL Spiropyran-Mutterlösung in einer verschließbaren UV-Küvette vorgelegt und unterschiedliche Volumina Trichloressigsäure-Mutterlösung zugegeben (10 µL – 1000 µL). Anschließend wird mit Lösemittel auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Proben werden im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ vermessen.

6.3.1.6. Photometrische Untersuchung von ME, MEH⁺ nach Basenzugabe in Tetrahydrofuran

Zur Herstellung der MEH⁺-Lösung werden jeweils 10 µL Spiropyran- und 100 µL Trichloressigsäure-Mutterlösung in einer verschließbaren UV-Küvette vorgelegt. Anschließend werden jeweils unterschiedliche Volumina Triethanolamin-Mutterlösung zugegeben (10 µL – 1000 µL) und mit Lösemittel auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,005 \text{ mol/L}$). Die Proben werden im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ vermessen.

6.3.1.7. Fluorometrische Untersuchung von ME in verschiedenen Lösemitteln

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens von Merocyanin (ME) werden in einer verschließbaren UV-Küvette je 10 µL der Spiropyran-Mutterlösung mit einer Eppendorf-Pipette zugegeben ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) und mit dem betreffenden Lösemittels auf 2 mL aufgefüllt. Die Proben werden unmittelbar nach Bestrahlung mit einer UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s, Abstand ca. 1 cm) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$ vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, langsame Messgeschwindigkeit).

6.3.1.8. Fluorometrische Bestimmung von ME/MEH⁺ in verschiedenen Lösemitteln

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens Merocyanin (ME/MEH⁺) werden jeweils 10 µL Spiropyran-Mutterlösung in einer Fluoreszenz-Küvette vorgelegt und unterschiedliche Volumina Trichloressigsäure-Mutterlösung zugegeben

(10 µL– 1000 µL). Anschließend wird mit Lösemittel auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Proben werden unmittelbar nach Bestrahlung mit einer UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s, Abstand ca. 1 cm) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$ vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, langsame Messgeschwindigkeit).

6.3.1.9. Fluorometrische Bestimmung von ME/MEH⁺ nach Basenzugabe in Tetrahydrofuran

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens angesäuerter Spiropyran/Merocyanin-Proben nach Zugabe von Triethanolamin werden jeweils 10 µL Spiropyran-Mutterlösung und 100 µL Trichloressigsäure-Mutterlösung in einer Fluoreszenz-Küvette vorgelegt. Anschließend werden jeweils unterschiedliche Volumina Triethanolamin-Mutterlösung zugegeben (10 µL – 1000 µL) und mit Lösemittel auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,005 \text{ mol/L}$). Die Proben werden unmittelbar nach Bestrahlung mit einer UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s, Abstand ca. 1 cm) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$ vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, langsame Messgeschwindigkeit).

6.3.1.10. Untersuchung des photochromen Verhaltens von MEH⁺ nach Erzeugung aus Merocyanin

Zur photochromen Untersuchung von Merocyanin (MEH⁺) wird im jeweils ersten Schritt eine Merocyanin-Lösung hergestellt, in welcher 10 µL Spiropyran-Mutterlösung vorgelegt und so viel Lösemittel zugegeben wird, dass das Gesamtvolumen der Probe nach Säurezugabe 2 ml beträgt. Unmittelbar vor der Zugabe unterschiedlicher Volumina Trichloressigsäure (10 µL – 1000 µL) wird die Probe mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) bestrahlt. Die Absorption wird im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ bestimmt. Nach der Messung wird die Probe erneut mit UV-Licht bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) und ein weiteres Absorptionsspektrum ($\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$) aufgenommen.

6.3.1.11. Untersuchung des Emissionsverhaltens von MEH⁺ nach Erzeugung aus Merocyanin

Das Emissionsverhalten von MEH⁺ wird analog zu den Vorschrift 6.3.1.10. am Fluoreszenzspektrometer im Wellenlängenbereich $\lambda = 450 - 750$ nm vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365$ nm, langsame Messgeschwindigkeit) bestimmt.

6.3.2. Untersuchung der Lebensdauer von Merocyanin (ME/MEH⁺) in Tetrahydrofuran

6.3.2.1. Bestimmung der Halbwertszeit von Merocyanin (ME) in Tetrahydrofuran bei 25 °C

Zur Untersuchung der Halbwertszeit von Merocyanin (ME) werden in einer verschließbaren UV-Küvette je 10 μ L der Spiropyran-Mutterlösung zugegeben ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) und mit dem betreffenden Lösemittels auf 2 mL aufgefüllt. Anschließend wird die Probe 30 s lang mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) bestrahlt und unmittelbar danach die Absorption bei $\lambda = 584$ nm bestimmt (Intervallzeit: 10 s) bis keine Absorption mehr gemessen werden kann. Die Messung wird mehrfach wiederholt, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur der Küvetten-Lösung $25 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ °C}$ nicht überschreiten sollte.

6.3.2.2. Bestimmung der Halbwertszeit von Merocyanin MEH⁺ in Tetrahydrofuran bei 25 °C

In einer verschließbaren UV-Küvette werden je 1 mL Tetrahydrofuran und Trichloressigsäure vorgelegt und 10 μ L der Spiropyran-Mutterlösung zu pipettiert. Das Gemisch wird 30 s lang mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) bestrahlt. Im direkten Anschluss wird die Absorption bei $\lambda = 434$ nm über einen Zeitraum von 90 min bzw. 5400 s in Intervallen von 5 min bzw. 300 s bestimmt. Die Messung wird mehrfach wiederholt wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur der Küvetten-Lösung $25 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ °C}$ nicht überschreiten sollte.

6.3.2.3. Bestimmung der Halbwertszeit von Merocyanin ME/MEH⁺ in Tetrahydrofuran bei 25 °C

Zur Herstellung angesäuerter Spiropyran/Merocyanin-Proben mit unterschiedlichem Anteil Trichloressigsäure werden jeweils 10 µL Spiropyran-Mutterlösung in einer verschließbaren UV-Küvette vorgelegt und unterschiedliche Volumina Trichloressigsäure-Mutterlösung zugegeben (10 µL – 1000 µL). Anschließend wird mit Lösemittel auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Proben werden unmittelbar vor der Messung 30 s lang mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt. Anschließend wird die Absorption bei 440 nm und 584 nm in Intervallen von 30 s über einen Zeitraum von 15 – 20 min bzw. 900 - 1200 s bestimmt. Die Messung wird mehrfach wiederholt wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur der Küvetten-Lösung $25 \text{ °C} \pm 0,1 \text{ °C}$ nicht überschreiten sollte.

6.3.3. Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von SP, ME und MEH⁺ in Ethylenglykol

6.3.3.1. Herstellung einer Spiropyran-Mutterlösung in Ethylenglykol

Zur Herstellung einer Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol werden 64,4 mg Spiropyran in fast 200 mL Ethylenglykol unter Erwärmen in einem Trockenschrank (35 - 50 °C) für mehrere Minuten (ca. 30 – 90 min) vollständig gelöst ($c(\text{SP}) = 0,001 \text{ mol/L}$). Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf exakt 200 ml aufgefüllt und in eine Braunglasflasche überführt. Die Lösung ist mehrere Wochen haltbar.

6.3.3.2. Herstellung einer Trichloressigsäure-Mutterlösung in Ethylenglykol

Vgl. Vorschrift 6.3.1.2.

6.3.3.3. Herstellung einer Triethanolamin-Mutterlösung in Ethylenglykol

Vgl. Vorschrift 6.3.1.3.

6.3.3.4. Photometrische Untersuchung von SP, ME in Ethylenglykol

Zur Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von SP und ME wird 1 mL Ethylenglykol in einer verschließbaren UV-Küvette vorgelegt und 1 mL der Spiropyran-Mutterlösung zugegeben ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die vermischte Probe wird

im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ vermessen.

6.3.3.5. Photometrische Untersuchung von ME, MEH⁺ in Ethylenglykol

Zur Herstellung angesäuerter Merocyanin-Proben mit unterschiedlichem Anteil Trichloressigsäure werden jeweils 1 mL Spiropyran-Mutterlösung in einer verschließbaren UV-Küvette vorgelegt und unterschiedliche Volumina Trichloressigsäure-Mutterlösung zugegeben (10 μL – 1000 μL). Anschließend wird Ethylenglykol auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Zur Herstellung einer Probe mit einem größeren Spiropyran-Trichloressigsäure-Verhältnis werden 1,5 ml – 2 ml Trichloressigsäure-Lösung mit je 1 ml Spiropyran-Mutterlösung vermischt und mit Ethylenglykol auf 3 ml Probenvolumen aufgefüllt. Die Proben werden im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ vermessen.

6.3.3.6. Photometrische Untersuchung von ME, MEH⁺ nach Basenzugabe in Ethylenglykol

Zur Herstellung der MEH⁺-Lösung werden jeweils 1 ml Spiropyran- und 100 μL Trichloressigsäure-Mutterlösung in einer verschließbaren UV-Küvette vorgelegt. Anschließend werden jeweils unterschiedliche Volumina Triethanolamin-Mutterlösung zugegeben (10 μL – 1000 μL) und mit Lösemittel auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,005 \text{ mol/L}$). Die Proben werden im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ vermessen.

6.3.3.7. Photometrische Untersuchung von ME nach Basenzugabe in Ethylenglykol

Zur Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von ME nach Zugabe von Triethanolamin werden in einer verschließbaren UV-Küvette jeweils 1 ml Spiropyran-Mutterlösung vorgelegt und 100 μL – 1 mL der Triethanolamin-Mutterlösung zugegeben. Das Probe wird mit Ethylenglykol auf ein Endvolumen von 2 ml aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die Proben werden jeweils im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300 - 750 \text{ nm}$ mehrfach vermessen.

6.3.3.8. Fluorometrische Untersuchung von ME in Ethylenglykol

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens von Merocyanin (ME) wird 1 mL Ethylenglykol in einer Fluoreszenz-Küvette vorgelegt und 1 mL der Spiropyran-Mutterlösung mit einer Eppendorf-Pipette zugegeben ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die Probe wird unbestrahlt im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$ vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, langsame Messgeschwindigkeit). Anschließend wird die Probe mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s) bestrahlt und die Messung wiederholt.

6.3.3.9. Fluorometrische Untersuchung von MEH^+ in Ethylenglykol

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens von Merocyanin (MEH^+) werden jeweils 1 mL Spiropyran-Mutterlösung in einer Fluoreszenz-Küvette vorgelegt und unterschiedliche Volumina Trichloressigsäure-Mutterlösung zugegeben ($10 \mu\text{L} - 1000 \mu\text{L}$). Anschließend wird mit Lösemittel auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die Proben werden unmittelbar nach Bestrahlung mit einer UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s, Abstand ca. 1 cm) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$ vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, langsame Messgeschwindigkeit). Zur Herstellung einer Probe mit einem größeren Spiropyran-Trichloressigsäure -Verhältnis werden 1,5 ml – 2 ml Trichloressigsäure-Lösung mit je 1 ml Spiropyran-Mutterlösung vermischt und mit Ethylenglykol auf 3 ml Probenvolumen aufgefüllt.

6.3.3.10. Fluorometrische Bestimmung von ME/ MEH^+ nach Basenzugabe in Ethylenglykol

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens angesäuerter Spiropyran/Merocyanin-Proben nach Zugabe von Triethanolamin werden jeweils 1 mL Spiropyran-Mutterlösung und 100 μL Trichloressigsäure-Mutterlösung in einer Fluoreszenz-Küvette vorgelegt. Anschließend werden jeweils unterschiedliche Volumina Triethanolamin-Mutterlösung zugegeben ($10 \mu\text{L} - 1000 \mu\text{L}$) und mit Ethylenglykol auf ein Gesamtvolumen von 2 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,005 \text{ mol/L}$). Die Proben werden unmittelbar nach Bestrahlung mit einer UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s, Abstand ca. 1 cm) im Wellenlängenbereich zwischen

$\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$ vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, langsame Messgeschwindigkeit).

6.3.3.11. Photometrische Untersuchung von ME nach Basenzugabe in Ethylenglykol

Zur Untersuchung des Emissionsverhaltens von ME nach Zugabe von Triethanolamin werden in einer Fluoreszenz-Küvette jeweils 1 ml Spiropyran-Mutterlösung vorgelegt und $100 \mu\text{L} - 1 \text{ mL}$ der Triethanolamin-Mutterlösung zugegeben. Das Probe wird mit Ethylenglykol auf ein Endvolumen von 2 ml aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$). Die Proben werden unmittelbar nach Bestrahlung mit einer UV-LED-Lichtquelle ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s, Abstand ca. 1 cm) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 750 \text{ nm}$ vermessen (Anregungswellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, langsame Messgeschwindigkeit).

6.3.3.12. Kontrollexperiment zur Einflussnahme von Singulett-Sauerstoff auf das photochrome Verhalten von SP in EG

Eine Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$) wird gleichmäßig auf zwei Schnappdeckelgläser verteilt. Beide Proben werden mithilfe eines Magnetrührers gerührt. Die linke Probe wird mit Stickstoff gespült, während die rechte Probe unbehandelt bleibt. Beide Lösungen werden in einem Abstand von ca. 10 cm mit einer UV-LED-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt. Das Aussehen beider Proben wird miteinander verglichen. Der Versuch wird, wenn nötig mehrfach mit frischer Lösung wiederholt.

6.3.3.13. Kontrollexperiment zur Einflussnahme der Konzentration auf das photochrome Verhalten von SP in EG

Mithilfe einer Spiropyran-Mutterlösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) wird eine Verdünnungsreihe der Form: a) $c(\text{SP}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, b) $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, c) $c(\text{SP}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, d) $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ erstellt. Die Proben werden jeweils solange im Abstand von ca. 10 cm mit einer UV-LED-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt, bis sich die Lösung vollständig entfärbt hat, bzw. keine Fluoreszenz mehr im Dunklen beobachtet werden kann. Die Zeiten bis zur Entfärbung werden miteinander verglichen.

6.3.3.14. Kontrollexperiment zum Einfluss von Aminen auf das photochrome Verhalten von SP in EG

Eine Spiropyran-Lösung der Konzentration $c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ wird in ein Schnappdeckelglas gegeben, welches mithilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Die Probe wird in einem Abstand von ca. 10 cm mit einer UV-LED-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt und das Aussehen notiert. Anschließend werden ca. 1 -1,5 mL Triethanolamin zur Probe zugegeben. Die Probe wird erneut bestrahlt und das Aussehen verglichen. Der Versuch wird statt mit Triethanolamin mit äquivalenten Mengen a) Triethylamin, b) Pyridin und c) Pyrrol* wiederholt.

*Aufgrund der starken Eigenfarbe macht es Sinn eine Lösung aus Pyrrol in Ethylenglykol anzusetzen, die keine Eigenfarbe mehr zeigt. Die Konzentration der anderen Proben sollte entsprechend angeglichen werden, z.B. jeweils 1,5 mol Substanz in 5 ml Ethylenglykol lösen.

6.3.3.15. Kontrollexperiment zur Einflussnahme von Natriumhydroxid auf das photochrome Verhalten von SP in EG

Der Versuch wird analog zu Vorschrift 6.3.6.9. mit Natriumhydroxid-Lösung in Ethylenglykol durchgeführt. Zur Herstellung einer Natriumhydroxid-Lösung wird ein Plättchen festes Natriumhydroxid in 5 ml Ethylenglykol gegeben und gerührt. Nach einigen Minuten werden die Reste der Natriumhydroxid-Plättchen mithilfe einer Pinzette entfernt und die gesättigte Natriumhydroxid-Lösung analog zu Vorschrift 6.3.3.14. eingesetzt.

6.3.4. Untersuchung des photo- und solvatochromen Verhaltens von SP/ME/MEH⁺ in Matrices

6.3.4.1. Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran in Polystyrol

In einem Becherglas werden 100 mg Spiropyran in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird so viel Styropor (Verpackungsmaterial) zugegeben, dass eine hochviskose Lösung entsteht (ca. 3 – 4 g). Die Lösung wird auf zwei mit Klebeband fixierten Din A5 großen transparenten OHP-Folien verteilt und mit einem Glasstab gleichmäßig verstrichen. Im Anschluss an die Trocknung werden die überstehenden Ränder abgeschnitten und die aufgestrichenen Lösungen samt Folie in einer Laminier-Folie versiegelt.

6.3.4.2. Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran, Trichloressigsäure in Polystyrol

In einem Becherglas werden 100 mg Spiropyran, 1 g Trichloressigsäure in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird so viel Styropor (Verpackungsmaterial) zugegeben, dass eine hochviskose Lösung entsteht (ca. 3 – 4 g). Die Lösung wird auf zwei mit Klebeband fixierten Din A5 großen transparenten OHP-Folien verteilt und mit einem Glasstab gleichmäßig verstrichen. Im Anschluss an die Trocknung werden die überstehenden Ränder abgeschnitten und die aufgestrichenen Lösungen samt Folie in einer Laminier-Folie versiegelt.

6.3.4.3. Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran in PMMA

In einem Becherglas werden 100 mg Spiropyran und 2,6 g PMMA in 20 mL Butanon so lange gerührt, bis eine hochviskose Lösung entstanden ist (ca. 12 – 24 Std.). Die Lösung wird auf zwei mit Klebeband fixierten Din A5 großen transparenten OHP-Folien verteilt und mit einem Glasstab gleichmäßig verstrichen. Im Anschluss an die Trocknung werden die überstehenden Ränder abgeschnitten und die aufgestrichenen Lösungen samt Folie in einer Laminier-Folie versiegelt.

6.3.4.4. Herstellung einer Feststoffmatrix aus Spiropyran, Trichloressigsäure in PMMA

In einem Becherglas werden 100 mg Spiropyran, 1 g Trichloressigsäure und 2,6 g PMMA in 20 mL Butanon so lange gerührt, bis eine hochviskose Lösung entstanden ist (ca. 12 – 24 Std.). Die Lösung wird auf zwei mit Klebeband fixierten Din A5 großen transparenten OHP-Folien verteilt und mit einem Glasstab gleichmäßig verstrichen. Im Anschluss an die Trocknung werden die überstehenden Ränder abgeschnitten und die aufgestrichenen Lösungen samt Folie in einer Laminier-Folie versiegelt.

6.3.4.5. Herstellung eines Films aus Spiropyran, Trichloressigsäure und PMMA

Mit der Lösung aus Vorschrift 6.3.4.4. werden dünne Filme auf mehrere Glaträger (z.B. Objektträger, ITO-Glas) aufgetragen und für mehrere Stunden getrocknet. Je nach Schichtdicke, lässt sich die getrocknete Matrix im Anschluss vom Glaträger ablösen und kann ähnlich der PET-Folien verwendet werden.

6.3.4.6. Spincoating von Filmen aus Spiropyran, Trichloressigsäure und PMMA

Ein Glas der Größe (2,5 cm x 2,5 cm) wird mittig auf die Fläche eines Spincoaters geklebt. Mit den Lösungen aus Vorschrift 6.3.4.3. und 6.3.4.4. werden dünne Filme hergestellt, indem jeweils 1 – 2 mL der jeweiligen Lösung mit einer Einwegpipette mittig auf das ITO-Glas getropft wird. Anschließend werden die ITO-Gläser für 30 s bei mittlerer Geschwindigkeit des Spincoaters gspincoated.

6.3.4.7. Photometrische Untersuchung von Spiropyran-Feststoffmatrices aus Polystyrol und PMMA

Das Absorptionsverhalten der, in den Vorschriften 6.3.4.1. – 6.3.4.6 hergestellten Filme wird jeweils vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, Abstand ca. 5 cm) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 350 - 750$ nm bestimmt.

6.3.4.8. Fluorometrische Untersuchung von Spiropyran-Feststoffmatrices aus Polystyrol und PMMA

Das Emissionsverhalten der, in den Vorschriften 6.3.4.1. – 6.3.4.6 hergestellten Filme wird jeweils nach der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s, Abstand ca. 5 cm) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450$ (500) – 700 nm bestimmt (Anregungswellenlänge $\lambda = 365$ nm, langsame Messgeschwindigkeit).

6.3.5. Darstellung molekularer Logikgatter mit Spiropyran/Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln

6.3.5.1. Umsetzung eines AND-Gates in Tetrahydrofuran

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der gelben Farbe einer Lösung, die ausschließlich Merocyanin in protonierter Form (MEH^+) enthält. Das zugehörige Absorptionsmaximum liegt bei etwa 440 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Farbe und das Absorptionsspektrum einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ in THF) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt (ii) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), (iii) unbestrahlt nach Säurezugabe ($c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$) und (iv) bestrahlt nach Säurezugabe aufgenommen, betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn Farbe und Absorption mit dem gesuchten Signal übereinstimmen. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem solange Triethanolamin-Lösung ($c(\text{TEA}) = 0,1 \text{ mol/L}$) zugegeben wird, bis es zu einer Farbänderung von gelb zu tiefblau kommt.

6.3.5.2. Umsetzung eines AND-Gates in Ethylenglykol

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der gelben Farbe einer Lösung, die ausschließlich Merocyanin in protonierter Form (MEH^+) enthält. Das zugehörige Absorptionsmaximum liegt bei etwa 400 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Farbe und das Absorptionsspektrum einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in Ethylenglykol) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt (ii) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), (iii) unbestrahlt nach Säurezugabe ($c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$) und (iv) bestrahlt nach Säurezugabe aufgenommen, betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn Farbe und Absorption mit dem gesuchten Signal übereinstimmen. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem solange Triethanolamin-Lösung ($c(\text{TEA}) = 0,1 \text{ mol/L}$) zugegeben wird, bis es zu einer Farbänderung von gelb zu tiefblau kommt.

6.3.5.3. Umsetzung eines OR-Gate in Ethylenglykol

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der rot bzw. orangen Fluoreszenzemission einer Ethylenglykol-Lösung, die angesäuert (MEH^+) und/oder basisch (ME) gestellt wurde. Das zugehörige Emissionsmaximum liegt bei etwa 632 nm. Zur Durchführung wird jeweils die Fluoreszenz bzw. das Emissionsspektrum einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ in Ethylenglykol) unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) in den folgenden Zuständen: (i) reine Lösung (ii) mit Säure ($c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$), (iii) Base ($c(\text{TEA}) = 0,05 \text{ mol/L}$) und (iv) mit Säure und Base ($c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$, $c(\text{TEA}) = 0,05 \text{ mol/L}$), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn die Fluoreszenz auch nach 30 s noch zu sehen ist bzw. das Fluoreszenzsignal nach einer weiteren Messung nicht abgenommen hat.

6.3.5.4. Umsetzung eines NOR-Gate in Ethylenglykol

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der roten Farbe einer Ethylenglykol-Lösung, die ausschließlich Merocyanin (ME) enthält. Das zugehörige Absorptionsmaximum liegt bei etwa 522 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Farbe und das Absorptionsspektrum einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ in Ethylenglykol) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt (ii) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), (iii) bestrahlt ($\lambda = 530 \text{ nm}$, 30 s) und (iv) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$ und $\lambda = 530 \text{ nm}$, 30 s), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn Farbe und Absorption mit dem gesuchten Signal übereinstimmen. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem die Lösung für einige Zeit ins Dunkel gestellt bzw. auf einer Heizplatte oder in einem Trockenschrank erwärmt wird.

6.3.5.5. Umsetzung eines NOR-Gate in Toluol

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der orangen Fluoreszenzemission einer Toluol-Lösung, die ausschließlich Merocyanin in protonierter Form (MEH^+) enthält. Das zugehörige Emissionsmaximum liegt bei etwa 610 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Fluoreszenz bzw. das Emissionsspektrum einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ in Toluol) unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt (ii) bestrahlt

($\lambda = 450 \text{ nm}$, 30 s), (iii) nach Basenzugabe ($c(\text{TEA}) = 0,05 \text{ mol/L}$) und (iv) bestrahlt nach Basenzugabe ($c(\text{TEA}) = 0,05 \text{ mol/L}$), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn Fluoreszenzfarbe und Emissionsspektrum mit dem gesuchten Signal übereinstimmen. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem solange Trichloressigsäure-Lösung ($c(\text{TCA}) = 0,1 \text{ mol/L}$) zugegeben wird, bis es bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) zu einer Farbänderung von tiefblau zu gelb kommt.

6.3.5.6. Umsetzung eines INHIBIT-Gate in Tetrahydrofuran

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der orangen Fluoreszenzemission einer Tetrahydrofuran-Lösung, die ausschließlich Merocyanin in protonierter Form (MEH^+) enthält. Das zugehörige Emissionsmaximum liegt bei etwa 615 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Fluoreszenz bzw. das Emissionsspektrum einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ in THF) unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt, (ii) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), (iii) bestrahlt ($\lambda = 450 \text{ nm}$, 30 s) und (iv) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$ und 450 nm , 30 s), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn eine Fluoreszenzemission zu sehen ist bzw. das Fluoreszenzsignal mit dem gesuchten Signal übereinstimmt. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem die Lösung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$, 30 s) bis zur völligen Entfärbung bestrahlt wird.

6.3.5.7. Umsetzung eines INHIBIT-Gate in Ethylenglykol

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der orangen Fluoreszenzemission einer Ethylenglykol-Lösung, die ausschließlich Merocyanin in protonierter Form (MEH^+) enthält. Das zugehörige Emissionsmaximum liegt bei etwa 632 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Fluoreszenz bzw. das Emissionsspektrum einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ in Ethylenglykol) unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt, (ii) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s), (iii) bestrahlt ($\lambda = 400 \text{ nm}$, 30 s) und (iv) bestrahlt ($\lambda = 365 \text{ nm}$ und 400 nm , 30 s), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn eine Fluoreszenzemission zu erkennen ist bzw. das Fluoreszenzsignal mit dem gesuchten Signal übereinstimmt. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem die Lösung mit blauem Licht ($\lambda = 400 \text{ nm}$, 30 s) bis zur völligen Entfärbung bestrahlt wird.

6.3.5.8. Umsetzung eines INHIBIT-Gate in Ethanol

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der violetten Farbe einer Ethanol-Lösung, die ausschließlich Merocyanin (ME) enthält. Das zugehörige Absorptionsmaximum liegt bei etwa 540 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Farbe und das Absorptionsspektrum einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L in Ethanol) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt (ii) bestrahlt ($\lambda = 365$ nm, 30 s), (iii) nach Säurezugabe ($c(\text{TCA}) = 0,05$ mol/L) und (iv) bestrahlt ($\lambda = 365$ nm, 30 s) nach Säurezugabe ($c(\text{TCA}) = 0,05$ mol/L), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn Farbe und Absorption mit dem gesuchten Signal übereinstimmen. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem solange Triethanolamin-Lösung ($c(\text{TEA}) = 0,1$ mol/L) zugegeben wird, bis es bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) zu einer Farbänderung von farblos zu violett kommt.

6.3.5.9. Umsetzung eines XOR-Gate in Ethanol

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der rot/orangen Fluoreszenzemission einer Ethanol-Lösung, die entweder Merocyanin in unprotonierter Form (ME) oder protonierter Form (MEH^+) enthält. Das zugehörige Emissionsmaximum liegt bei etwa 638 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Fluoreszenz bzw. das Emissionsspektrum einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L in Ethanol bei 60 °C) unter UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) in den folgenden Zuständen: (i) unbestrahlt (ii) bestrahlt ($\lambda = 365$ nm, 30 s), (iii) nach Säurezugabe ($c(\text{TCA}) = 0,05$ mol/L) und 15 min Wartezeit und (iv) nach Säurezugabe ($c(\text{TCA}) = 0,05$ mol/L) inkl. 15 min Wartezeit und Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm, 30 s), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn eine Fluoreszenzemission zu erkennen ist und das Emissionsspektrum mit dem gesuchten Signal übereinstimmt. Die Lösung kann „zurückgesetzt“ werden, indem solange Triethanolamin-Lösung ($c(\text{TEA}) = 0,1$ mol/L) zugegeben wird, bis es bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) zu einer Farbänderung von schwach gelb zu rot/violett kommt.

6.3.5.10. Kontrollexperimente zur Umsetzung eines XOR-Gate in Ethanol

6.3.5.10.1. Photometrische Untersuchung zur Geschwindigkeit der protoneninduzierten Ringöffnungsreaktion von Spiropyran in Ethanol bei verschiedenen Temperaturen

Zur Untersuchung der Geschwindigkeit der protoneninduzierten Ringöffnungsreaktion werden 1 mL Ethanol und 1 ml Trichloressigsäure-Lösung (vgl. Vorschrift 6.3.1.2.) in einer verschließbaren Küvette vorgelegt und 10 μL der Spiropyran-Stammlösung (vgl. Vorschrift 6.3.1.1.) zugegeben. Es wird die Absorptionsänderung im Bereich $\lambda = 250 - 750 \text{ nm}$, im Minutenabstand für insgesamt 60 min bei den Temperaturen (i) Raumtemperatur, (ii) 30 °C, (iii) 40 °C, (iv) 50 °C, (v) 60 °C bestimmt. Dazu werden die Proben jeweils 5 min bei jeder Temperatur akklimatisiert, anschließend mit blauem Licht $\lambda = 450 \text{ nm}$ für 60 s bestrahlt und dann vermessen.

6.3.5.10.2. Fluorometrische Untersuchung von thermisch erzeugtem protonierten Merocyanin

Zur Untersuchung der Fluoreszenz von thermisch erzeugtem MEH^+ werden 1 mL Ethanol und 1 ml Trichloressigsäure-Lösung (vgl. Vorschrift 6.3.1.2.) in einer Fluoreszenzküvette vorgelegt und 10 μL der Spiropyran-Stammlösung (vgl. Vorschrift 6.3.1.1.) zugegeben. Anschließend werden die Proben für 5 min bei verschiedenen Temperaturen: (i) Raumtemperatur, (ii) 30 °C, (iii) 40 °C, (iv) 50 °C und (v) 60 °C akklimatisiert und dann für 60 s mit blauem Licht bestrahlt. Anschließend werden die Proben 15 min bei der jeweiligen Temperatur inkubiert. Danach wird die Emission bei Anregung mit Licht der Wellenlänge ($\lambda = 365 \text{ nm}$) im Bereich $\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$ bei langsamer Messgeschwindigkeit bestimmt. Die Messung wird, nachdem die Probe für mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 60 s) bestrahlt wurde, wiederholt.

6.3.5.10.3. Photometrische Untersuchung zur Geschwindigkeit der thermischen Ringöffnungsreaktion von Spiropyran in Ethanol bei verschiedenen Temperaturen

Zur Untersuchung der Geschwindigkeit der thermischen Ringöffnungsreaktion werden 10 μL der Spiropyran-Stammlösung (vgl. Vorschrift 6.3.1.1.) in einer verschließbaren Küvette vorgelegt und bis zu einem Gesamtvolumen von 2 mL mit Ethanol aufgefüllt.

Es wird die Absorptionsänderung im Bereich $\lambda = 250 - 750$ nm, im Minutenabstand für insgesamt 60 min bei den Temperaturen (i) Raumtemperatur, (ii) 30 °C, (iii) 40 °C, (iv) 50 °C, (v) 60 °C bestimmt. Dazu werden die Proben jeweils 5 min bei jeder Temperatur akklimatisiert, anschließend mit grünem Licht $\lambda = 530$ nm für 60 s bestrahlt und dann vermessen.

6.3.5.10.4. Fluorometrische Untersuchung von thermisch erzeugtem Merocyanin

Zur Untersuchung der Fluoreszenz einer erwärmten Spiropyran-Probe werden 2 mL Ethanol in einer Fluoreszenzküvette vorgelegt und 10 μ L der Spiropyran-Stammlösung (vgl. Vorschrift 6.3.1.1.) zugegeben. Anschließend werden die Proben für 5 min bei verschiedenen Temperaturen: (i) Raumtemperatur, (ii) 30 °C, (iii) 40 °C, (iv) 50 °C und (v) 60 °C akklimatisiert und dann für 60 s mit grünem Licht bestrahlt. Anschließend werden die Proben 15 min bei der jeweiligen Temperatur inkubiert. Danach wird die Emission bei Anregung mit Licht der Wellenlänge ($\lambda = 365$ nm) im Bereich $\lambda = 400 - 700$ nm bei langsamer Messgeschwindigkeit bestimmt. Die Messung wird, nachdem die Probe für mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 60 s) bestrahlt wurde, wiederholt.

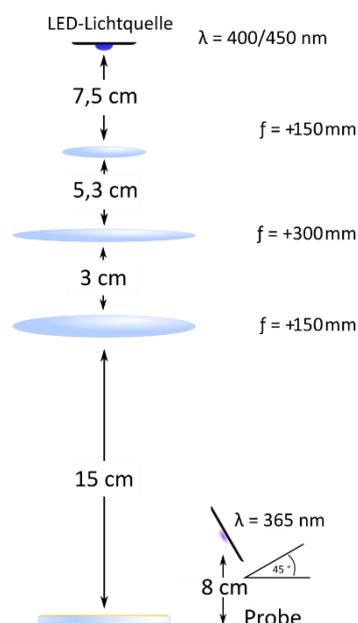
6.3.5.10.5. Photometrische Untersuchung zur Geschwindigkeit der thermischen Ringschlussreaktion von Merocyanin in Ethanol bei verschiedenen Temperaturen

Zur Untersuchung der Geschwindigkeit der thermischen Ringöffnungsreaktion werden 10 μ L der Spiropyran-Stammlösung (vgl. Vorschrift 6.3.1.1.) in einer verschließbaren Küvette vorgelegt und bis zu einem Gesamtvolumen von 2 mL mit Ethanol aufgefüllt. Es wird die Absorptionsänderung im Bereich $\lambda = 250 - 750$ nm, im Minutenabstand für insgesamt 60 min bei den Temperaturen (i) Raumtemperatur, (ii) 30 °C, (iii) 40 °C, (iv) 50 °C, (v) 60 °C bestimmt. Dazu werden die Proben jeweils 5 min bei jeder Temperatur akklimatisiert, anschließend mit grünem Licht $\lambda = 530$ nm für 60 s bestrahlt und dann vermessen.

6.3.6. Darstellung molekularer Logikgatter mit Spiropyran/Merocyanin in Feststoffmatrices

6.3.6.1. RESOLFT-Modellexperiment V.1.1.

Die Versuchsanordnung wird nach der untenstehenden Skizze aufgebaut und die Abstände angepasst, indem die größere Linse so lange verschoben wird, bis ein scharfer Doughnut auf der Probe zu sehen ist. Zur Durchführung wird jeweils das Aussehen einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ in Tetrahydrofuran) unter verschiedenen Versuchsbedingungen im Dunklen betrachtet und dokumentiert. Die folgenden Bedingungen werden in der angegebenen Reihenfolge untersucht: (i) unbestrahlt, (ii) bei Bestrahlung mit UV-Licht



($\lambda = 365 \text{ nm}$)³⁷, (iii) bei Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (iv) bei simultaner Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (v) bei erneuter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nach Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$). Der Versuch kann analog mit einer angesäuerten Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$), sowie einer blauen LED der Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$ durchgeführt werden. Als alternative Lichtquelle kann ebenso eine UV-LED-Taschenlampe verwendet werden.

Zur analogen Untersuchung einer Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) eignet sich als zweite Lichtquelle eine grüne LED ($\lambda = 530 \text{ nm}$).

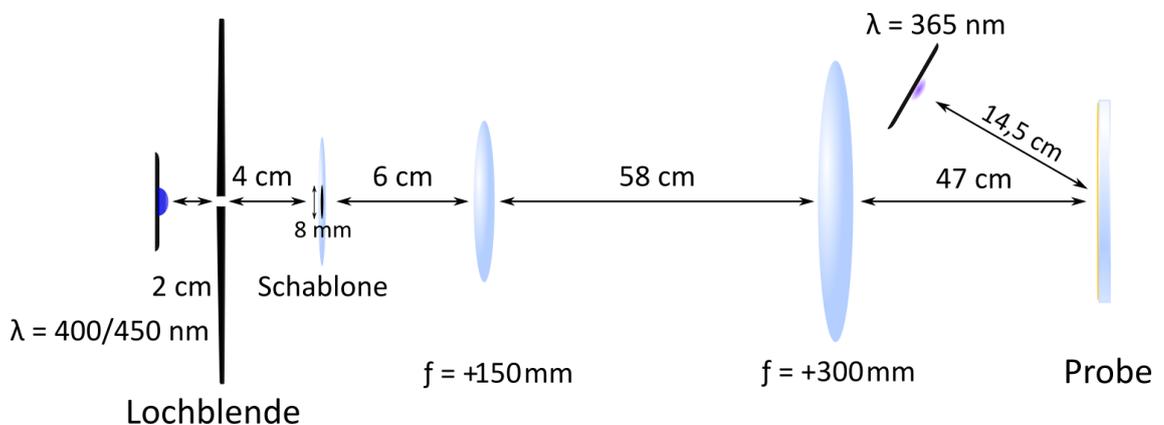
6.3.6.2. RESOLFT-Modellexperiment V.2.1.

Die Versuchsanordnung wird nach der untenstehenden Skizze aufgebaut und die Abstände angepasst, indem die größere Linse so lange verschoben wird, bis ein scharfer Doughnut auf der Probe zu sehen ist. Zur Durchführung wird jeweils das Aussehen einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ in THF) unter verschiedenen Versuchsbedingungen im Dunklen betrachtet und dokumentiert. Die

³⁷ Die LED wird im angegebenen Winkel neben der Apparatur befestigt, so dass die gesamte Probe bestrahlt wird.

Lösung wird dazu bis kurz unterhalb der Füllhöhe in einer Mikro-Trennkammer bzw. eine Küvette eingefüllt. Die folgenden Bedingungen werden in der angegebenen Reihenfolge untersucht: (i) unbestrahlt, (ii) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (iii) bei Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (iv) bei simultaner Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (v) bei erneuter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nach Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

Der Versuch kann analog mit einer angesäuerten Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$), sowie einer blauen LED der Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$ durchgeführt werden. Als alternative Lichtquelle kann ebenso eine UV-LED-Taschenlampe verwendet werden.



Zur analogen Untersuchung einer Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) eignet sich als zweite Lichtquelle eine grüne LED ($\lambda = 530 \text{ nm}$).

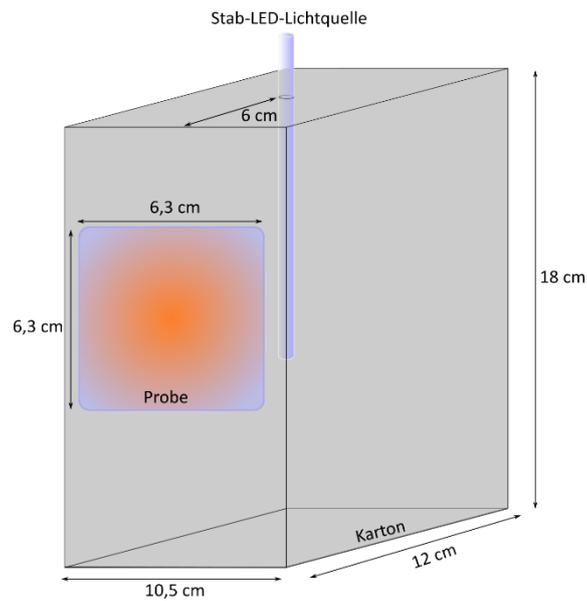
6.3.6.3. RESOLFT-Modellexperiment V.2.2.

Mithilfe des Versuchsaufbaus aus 6.3.6.2. wird das Aussehen verschiedener Spiropyran-Feststoffmatrices im Dunklen unter verschiedenen Versuchsbedingungen betrachtet und dokumentiert. Die folgenden Bedingungen werden in der angegebenen Reihenfolge untersucht: (i) unbestrahlt, (ii) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (iii) bei Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (iv) bei simultaner Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (v) bei erneuter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nach Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

Der Versuch kann analog mit weiteren Feststoffmatrices durchgeführt werden. Als Alternative zu Verwendung einer blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), können je nach untersuchter Probe weitere LEDs genutzt werden: grünes Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$), blaues Licht ($\lambda = 400 \text{ nm}$) oder Licht einer LED-Taschenlampe.

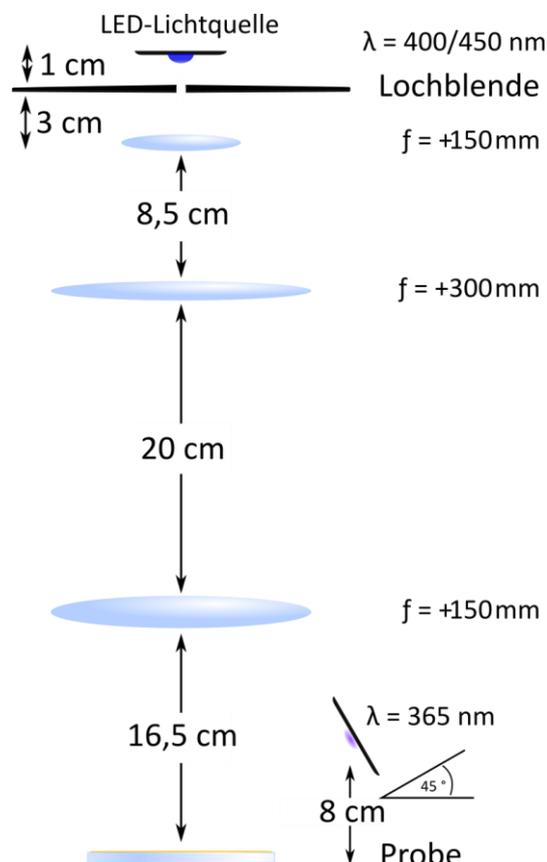
6.3.6.4. RESOLFT-Modellexperiment V.2.3.

Mithilfe eines angepassten Versuchsaufbaus aus 6.3.6.2. wird das Aussehen verschiedener Spiropyran-Feststoffmatrices im Dunklen unter verschiedenen Versuchsbedingungen betrachtet und dokumentiert. Dazu wird die jeweilige Feststoffmatrix auf einer Glasplatte fixiert, welche in einen vorbereiteten Karton mit Sichtfenster (s. Foto) befestigt wird. Der Karton wird entweder mit schwarzer Pappe oder Alufolie ausgekleidet. Durch eine gestanzte Öffnung am oberen Ende wird ein UV-LED-Finger ($\lambda = 254 \text{ nm}$) in den Karton gesteckt. Der Versuch wird nach der Anleitung aus 6.3.6.2. durchgeführt.



6.3.6.5. RESOLFT-Modellexperiment V.3.1.

Die Versuchsanordnung wird nach der untenstehenden Skizze aufgebaut und die Abstände angepasst, indem die größere Linse so lange verschoben wird, bis ein scharfer Doughnut auf der Probe zu sehen ist. Zur Durchführung wird jeweils das Aussehen einer angesäuerten Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$ in THF) unter verschiedenen Versuchsbedingungen im Dunklen betrachtet und dokumentiert. Die folgenden Bedingungen werden in der angegebenen Reihenfolge untersucht: (i) unbestrahlt, (ii) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (iii) bei Bestrahlung mit



blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (iv) bei simultaner Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (v) bei erneuter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nach Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

Der Versuch kann analog mit einer angesäuerten Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{TCA}) = 0,05 \text{ mol/L}$), sowie einer blauen LED der Wellenlänge $\lambda = 400 \text{ nm}$ durchgeführt werden. Als alternative Lichtquelle kann ebenso eine UV-LED-Taschenlampe verwendet werden.

Zur analogen Untersuchung einer Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) eignet sich als zweite Lichtquelle eine grüne LED ($\lambda = 530 \text{ nm}$).

6.3.6.6. RESOLFT-Modellexperiment V.3.2.

Mithilfe des Versuchsaufbaus aus 6.3.6.5. wird das Aussehen verschiedener Spiropyran-Feststoffmatrices im Dunklen unter verschiedenen Versuchsbedingungen betrachtet und dokumentiert. Die folgenden Bedingungen werden in der angegebenen Reihenfolge untersucht: (i) unbestrahlt, (ii) bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$), (iii) bei Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (iv) bei simultaner Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) und blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), (v) bei erneuter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nach Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

Der Versuch kann analog mit weiteren Feststoffmatrices durchgeführt werden. Als Alternative zu Verwendung einer blauem Licht ($\lambda = 450 \text{ nm}$), können je nach untersuchter Probe weitere LEDs genutzt werden: grünes Licht ($\lambda = 530 \text{ nm}$), blaues Licht ($\lambda = 400 \text{ nm}$) oder Licht einer LED-Taschenlampe.

6.3.6.7. Untersuchung zum Emissionsverhalten einer angesäuerten Merocyanin-Lösung in Tetrahydrofuran unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips

Die, nach Vorschrift 6.3.1.8. hergestellten, Lösungen in Tetrahydrofuran werden zur Untersuchung des Emissionsverhaltens jeweils vor der Messung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 30 s, Abstand ca. 5 cm) bestrahlt. Die Reihenmessung erfolgt im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 500 - 750 \text{ nm}$. Als Anregungswellenlänge wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 450 \text{ nm}$ bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.6.8. Untersuchung zum Emissionsverhalten unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips in Ethylenglykol

Das Emissionsverhalten der, nach Vorschrift 6.3.3.8. hergestellten, Lösung in Ethylenglykol wird untersucht, indem die Emission in einer Reihenmessung im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 550 - 700$ nm bestimmt wird. Als Anregungswellenlänge wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 450$ nm bzw. 540 nm bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.6.9. Untersuchung zum Emissionsverhalten unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips in Ethylenglykol

Die, nach Vorschrift 6.3.3.9. hergestellten, Lösungen in Ethylenglykol werden zur Untersuchung des Emissionsverhaltens jeweils vor der Messung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s, Abstand ca. 5 cm) bestrahlt. Die Reihenmessung erfolgt im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 750$ nm. Als Anregungswellenlänge wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 450$ nm bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.6.10. Untersuchung zum Emissionsverhalten einer Merocyanin-PMMA-Matrix unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips

Die, nach der Vorschrift 6.3.4.3. hergestellten, Filme werden zur Untersuchung des Emissionsverhaltens jeweils vor der Messung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s, Abstand ca. 5 cm) bestrahlt. Die Reihenmessung erfolgt im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450$ (560) – 750 nm. Als Anregungswellenlänge wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm bzw. $\lambda = 450$ nm bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.6.11. Untersuchung zum Emissionsverhalten einer angesäuerten Merocyanin-PMMA-Matrix unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips

Die, nach den Vorschriften 6.3.4.4. und 6.3.4.5 hergestellten, Filme werden zur Untersuchung des Emissionsverhaltens jeweils vor der Messung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s, Abstand ca. 5 cm) bestrahlt. Die Reihenmessung erfolgt im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450$ (560) – 750 nm. Als Anregungswellenlänge wird

Licht der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm bzw. $\lambda = 450$ nm bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.6.12. Untersuchung von Merocyanin-PMMA-Matrices unter Einsatz des INHIBIT-Prinzips

Die, nach der Vorschrift 6.3.4.6. hergestellten, Filme werden zur Untersuchung des Emissionsverhaltens jeweils vor der Messung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s, Abstand ca. 5 cm) bestrahlt. Die Reihenmessung erfolgt im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450$ (560) – 750 nm. Als Anregungswellenlänge wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm bzw. $\lambda = 450$ nm bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.7. Untersuchung von Lösungen aus SP, ME und Fluorescein in Tetrahydrofuran und Ethanol

6.3.7.1. Herstellung einer Spiropyran-Fluorescein-Mutterlösung

In einem Messkolben werden jeweils 322,3 mg Spiropyran und 332,2 mg Fluorescein in 100 mL Tetrahydrofuran (Ethanol) gelöst ($c(\text{SP}) = 0,01$ mol/L, $c(\text{FLU}) = 0,01$ mol/L). Die hergestellte Lösung wird in einer Braunglasflasche unter Lichtausschluss gelagert. Die Lösung hält sich mehrere Tage bis Wochen. Darüber hinaus wird eine Referenzlösung bestehend aus 332,2 mg Fluorescein in 100 mL Tetrahydrofuran bzw. Ethanol hergestellt.

6.3.7.2. Photometrische Untersuchung eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches

Zur Untersuchung des photochromen und solvatochromen Verhaltens von SP, ME und Fluorescein werden jeweils 2 mL Tetrahydrofuran (Ethanol) in einer verschließbaren UV-Küvette vorgelegt und je 10 μL des 1:1-Gemisches (6.3.7.1.) mit einer Eppendorf-Pipette zugegeben ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c(\text{FLU}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Die vermischte Probe wird jeweils im unbestrahlten Zustand und nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, i) 1 min, ii) 2 min, c) 5 min, iii) 10 min, iv) 30 min) im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 300$ – 750 nm vermessen. Als Positiv-Probe wird eine Lösung aus 1 ml Tetrahydrofuran bzw. Ethanol, 1 ml TCA-Lösung (6.3.1.2.) und 10 μL Mutterlösung (6.3.1.1.) hergestellt.

6.3.7.3. Fluorometrische Untersuchung eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches

Das Emissionsverhalten der nach Vorschrift 6.3.7.2. hergestellten Lösung in Tetrahydrofuran bzw. Ethanol wird untersucht, indem die Emission im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 700$ nm vor der Bestrahlung mit einer UV-LED ($\lambda = 365$ nm, 60 s) und nach der Bestrahlung bestimmt wird. Als Anregungswellenlänge wird sowohl Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm, als auch Licht der Wellenlänge $\lambda = 440$ nm bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.7.4. Fluorometrische Untersuchung von Spiropyran, Fluorescein in angesäuerter Lösung

Das Emissionsverhalten einer nach Vorschrift 6.3.7.2. hergestellten Probe in Tetrahydrofuran (Ethanol) wird untersucht, indem die Emission im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 450 - 700$ nm vor der Bestrahlung mit einer UV-LED ($\lambda = 365$ nm, 60 s) und nach der Bestrahlung bestimmt wird. Als Anregungswellenlänge wird sowohl Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm, als auch Licht der Wellenlänge $\lambda = 440$ nm bei langsamer Messgeschwindigkeit verwendet.

6.3.7.5. Umsetzung eines NAND-Gates in Tetrahydrofuran

Das gesuchte Signal der Verknüpfung entspricht der gelben Emission von Fluorescein. Das zugehörige Emissionsmaximum liegt bei etwa 505 nm.

Zur Durchführung wird jeweils die Fluoreszenz bzw. das Emissionsspektrum einer Fluorescein-Lösung ($c(\text{FLU}) = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, in THF oder Ethanol) unter blauem Licht ($\lambda = 440$ nm) in den folgenden Zuständen: (i) vor Zugabe einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L in Tetrahydrofuran bzw. Ethanol), (ii) nach Zugabe einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L in Tetrahydrofuran bzw. Ethanol), (iii) bestrahlt ($\lambda = 365$ nm, 60 s) und (iv) bestrahlt ($\lambda = 365$ nm 60 s) nach Zugabe einer Spiropyran-Lösung ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L in Tetrahydrofuran bzw. Ethanol), betrachtet und verglichen. Der Versuch ist positiv, wenn eine Fluoreszenzemission zu sehen ist bzw. das Fluoreszenzsignal mit dem gesuchten Signal übereinstimmt. Die Lösung kann bedingt „zurückgesetzt“ werden, indem die Lösung mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm, 30 s) bis zur völligen Entfärbung bestrahlt wird. Zur völligen Zurücksetzung ist die Verwendung neuer frischer Fluorescein-Lösung nötig.

6.3.8. Untersuchung der Aggregation von SP und ME in Cyclohexan

6.3.8.1. Herstellung einer Spiropyran-Mutterlösung in Cyclohexan

In einem Messkolben werden jeweils 322,3 mg Spiropyran mit Cyclohexan jeweils auf 100 mL aufgefüllt ($c(\text{SP}) = 0,01 \text{ mol/L}$). Die hergestellte Lösung wird in einer Braunglasflasche unter Lichtausschluss gelagert. Die Lösung hält sich mehrere Tage bis Wochen.

6.3.8.2. Extraktion von Nano-Partikeln aus einer Spiropyran-Lösung in Cyclohexan

Zur Extraktion der zu untersuchenden Nano-Partikel werden jeweils 10 mL der unter 6.3.8.1. hergestellten Lösung auf sechs Zentrifugen-Gläser verteilt und im Anschluss im Abstand von ca. 10 cm gleichmäßig mit einer UV-LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$) für 30 min bestrahlt. Nach der Bestrahlung werden die Proben für min. 2 min zentrifugiert. Das überschüssige Lösemittel wird abdekantiert und die feuchten Proben für ca. 30 min im Trockenschrank bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ vom restlichen Lösemittel befreit. Das getrocknete rötliche Pulver kann im Anschluss weiterverarbeitet werden.

6.3.8.3. Photometrische Untersuchung der Nano-Partikel in verschiedenen Lösemitteln

Die nach Vorschrift 6.3.8.2. hergestellten Proben werden mit jeweils 5 - 10 mL Lösemittel (Toluol, Tetrahydrofuran, Aceton, Ethanol und Ethylenglykol) versetzt und der Feststoff möglichst vollständig gelöst. Die Farbe und Löslichkeit der Proben werden dokumentiert und ein Absorptionsspektrum der Probe im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 350 - 750 \text{ nm}$ aufgenommen. Die Spektren werden auf das Absorptionsmaximum normiert und mit Referenz-Spektren einer Merocyanin-Lösung in den jeweiligen Lösemitteln verglichen.

6.3.8.4. Photochromes Verhalten der Nano-Partikel nach Lösen in Ethanol

Die Absorption einer nach Vorschrift 6.3.8.3. hergestellten, frischen Ethanol-Probe wird im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 350 - 750 \text{ nm}$ gemessen. Anschließend wird die Probe für 1 min mit einer UV-LED ($\lambda = 365 \text{ nm}$) bestrahlt und die Absorption erneut gemessen. Danach wird die Probe erst solange mit grünem Licht bestrahlt, bis sie vollständig entfärbt ist und dann erneut mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$, 60 s) belichtet und

ein weiteres Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Spektren werden miteinander verglichen.

6.3.8.5. Lösen der Nano-Partikel in Wasser mit Zugabe von Trichloressigsäure

Eine nach Vorschrift 6.3.8.2. hergestellte Feststoff-Probe wird mit 5 - 10 mL Wasser versetzt. Anschließend wird eine Spatelspitze feste Trichloressigsäure zugegeben und vermischt. Das Aussehen der Probe wird notiert und ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 350 - 750$ nm aufgenommen. Anschließend wird die Probe mit blauem Licht ($\lambda = 450$ nm) für 1 min bestrahlt und ein weiteres Absorptionsspektrum aufgenommen. Der Versuch wird wiederholt und statt einer blauen LED eine UV-LED ($\lambda = 365$ nm) verwendet.

6.3.8.6. Lösen der Nano-Partikel in Wasser mit Zugabe von Triethanolamin

Eine nach Vorschrift 6.3.8.2. hergestellte Feststoff-Probe wird mit 5 - 10 mL Wasser versetzt. Anschließend werden mehrere Milliliter Triethanolamin mithilfe einer Pipette zugegeben und vermischt. Das Aussehen der Probe wird notiert und ein Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda = 350 - 750$ nm aufgenommen. Anschließend wird die Probe mit grünem Licht ($\lambda = 530$ nm) für 1 min bestrahlt und ein weiteres Absorptionsspektrum aufgenommen. Der Versuch wird wiederholt und statt einer blauen LED eine UV-LED ($\lambda = 365$ nm) verwendet. Alternativ wird statt Triethanolamin, festes Natriumhydroxid zugegeben.

7. Gesamtreflexion

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung didaktisch prägnanter und wissenschaftlich konsistenter Experimente mit Spiropyran zur Einführung der molekularen Logik in den Chemieunterricht oder der universitären Lehre. Zur Erreichung dieses Ziels wurden u.a. photometrische Untersuchungen mit Spiropyran in Lösung und Feststoffmatrix durchgeführt.

Die bei der experimentellen Untersuchung der Spiropyran-Spezies SP, ME und MEH^+ gewonnenen Erkenntnisse konnten durch, auf Grundlage der Literatur entwickelter, eigener Hypothesen plausibel hergeleitet bzw. erklärt werden. Sie stehen dabei weitestgehend in Einklang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten und werden durch diese gestützt. Die folgenden Ergebnisse waren für die Ziele dieser Arbeit von besonderer Bedeutung:

1. Die eigenen experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Zugabe von Protonen eine weitere distinkte Merocyanin-Form (MEH^+) erzeugt werden kann. Diese protonierte Merocyanin-Spezies (MEH^+) unterscheidet sich nicht nur in ihrem photochromen Verhalten, sondern auch in ihrer thermischen Stabilität wesentlich von der unprotonierten Form (ME). Zusätzlich zur, in Abhängigkeit zur vorliegenden Protonenkonzentration, gemessenen längeren Halbwertszeit, konnte am Beispiel des Lösemittels Ethanol gezeigt werden, dass diese Form über eine protoneninduzierte Ringöffnungsreaktion thermisch in einer angesäuerten Spiropyran-Lösung erzeugt werden kann. Die photochemische Generierung von MEH^+ in einer angesäuerten Spiropyran-Lösung gelingt dagegen u.a. in Ethanol und Aceton nicht bzw. nur unzureichend, wohl aber in Tetrahydrofuran, Chloroform und Ethylenglykol.
2. Das photochrome Verhalten der Spezies SP, ME und MEH^+ ist im Vergleich zu allen anderen untersuchten Lösemitteln in Ethylenglykol „einzigartig“. In Ethylenglykol ist u.a. Merocyanin (ME) die thermisch stabilere Spezies, bei UV-Bestrahlung erfolgt die photochemische Umwandlung in Spiropyran. Anders als in Ethanol und Aceton kann in angesäuerter ethylenglykolischer Lösung protoniertes Merocyanin (MEH^+) auf photochemischen Weg erzeugt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Aminen zu einer

Merocyanin-Lösung eine Farbvertiefung und die „Wiederherstellung“ der photochemischen Schaltbarkeit von Merocyanin bewirkt. Durch Mischung mit einem anderen Lösemittel, wie z.B. Ethanol, kann das Verhalten von ME/MEH⁺ bewusst verändert werden.

3. Mit Ausnahme von Toluol zeigten beide Merocyanin-Formen (ME/MEH⁺) in allen Lösemitteln eine sicht- und messbare Fluoreszenzemission. Die Farbe der emittierten Strahlung beider Spezies war mit dem Auge gut zu unterscheiden. Die entsprechenden Emissionsspektren waren dagegen sehr ähnlich. Insbesondere in unpolaren Lösemitteln (sogar in Toluol) zeigte die protonierte Form (MEH⁺) das größere Emissionsvermögen.

Auf Basis der Untersuchungsergebnisse erfolgte die Umsetzung und Dokumentation verschiedene Gatter mit Spiropyran/Merocyanin.

4. Die Erkenntnis, dass sich das photochrome und thermische Verhalten der beiden Merocyanin-Spezies (ME/MEH⁺) in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels jeweils ändert, wurde ausgenutzt indem die Wahl des Lösemittels bewusst bei der Konzeption der Gatter berücksichtigt wurde. Auf diese Weise konnte zu allen gängigen Gatter-Varianten (inkl. einer NAND-Verknüpfung mit Fluorescein, mit Ausnahme eines Volladdierers) mindestens ein aussagekräftiges Beispiel erfolgreich umgesetzt werden. Jedes Gatter ist so konzipiert, dass (i) mit schultauglichen Chemikalien experimentiert werden kann, (ii) kostengünstiges Experimentiermaterial verwendet werden kann, (iii) die Änderung des Ausgangssignals mit dem Auge verfolgt werden kann und (iv) die Komponente Licht einen wichtigen Bestandteil darstellt.

Das Konzept eines funktionierenden INHIBIT-Gatters wurde außerdem so erweitert, dass das RESOLFT-Mikroskopie-Verfahren in einem Modellversuch abgebildet werden konnte.

5. Der experimentelle Aufbau zur Darstellung eines INHIBIT-Gatters ist zu diesem Zweck soweit verändert worden, dass die „AUS“-schaltende Strahlung auf einen kreisförmigen Ausschnitt der untersuchten Probe fokussiert werden kann. Die final verwendeten PMMA-Feststoffmatrices stellen ein gutes Modell zu den wissenschaftlich untersuchten Zellstrukturen dar. Die Nutzung gespincoateter

Filme mit Schichtdicken unter $d < 0,1$ mm lassen einen schnellen Wechsel der Zustände „AN“ und „AUS“, stellvertretend für die hohe Ausleserate des Verfahrens, zu. Darüber hinaus erlauben sie den Einsatz kostengünstiger LED-Taschenlampen.

Die didaktische Umsetzung fand im Rahmen des Lehr-Lernmoduls zur Einführung der molekularen Logik auf der Lehr-Lernplattform schelM statt.

6. Die Einbettung der Experimente bzw. der Thematik molekulare Logik in den Schulunterricht bzw. die Hochschullehre kann auf unterschiedliche Weise passieren. Das Thema u.a. zusammenhängend als Projektkurs in der Sekundarstufe 2 (Q2) in Verknüpfung mit dem Inhaltsfeld 3 *Organische Produkte - Werkstoffe und Farbstoffe* verschiedene Basiskonzepte bedienen.
7. Das im Rahmen der Arbeit konzipierte und programmierte Lehr-Lernmodul bietet einen digitalen, interaktiven Einstieg in die Logik, speziell die molekulare Logik. Nutzer erhalten die Möglichkeit sich dem Thema auf zwei Ebenen zu nähern: einerseits durch Erschließung abstrakter Schaltskizzen und Wahrheitstabellen, andererseits sehr konkret am Beispiel des molekularen Schalters Spiropyran/Merocyanin. Dazu erhält der Nutzer umfangreiche Informationen und Erläuterungen zu den Eigenschaften von Spiropyran/Merocyanin. Die implementierte JSmol-Applikation bietet dem Nutzer die Möglichkeit sich mit der Verbindung Spiropyran interaktiv auseinanderzusetzen, Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Isomere Spiropyran und Merocyanin genauer zu beleuchten. Die interaktiven Schaltbilder sind aufgrund des „Glühbirnen“-Formats so gestaltet, dass die Funktionsweise jeder Verknüpfung auch für uninformierte Nutzer verständlich ist. Dieses Design wurde bei der Darstellung konkreter Beispiele mit kleineren Anpassungen beibehalten.

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten und didaktischen Konzepten zur Einführung der molekularen Logik, sowie den digital verfügbaren Lernmodulen auf der Lehr-Lernplattform schelM soll ein Beitrag zur curricularen Innovationsforschung geleistet werden.

8. Ausblick

Alle experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit dem Fokus durchgeführt wissenschaftlich konsistente Konzepte zur Umsetzung molekularer Schaltungen entwickeln zu können. Aufgrund des wissenschaftlichen Umfangs dieses Themas konnten dabei nicht alle im Rahmen dieser Arbeit beobachteten oder in der Literatur erwähnten Phänomene, trotz einer wissenschaftlichen Relevanz, vollständig untersucht bzw. bearbeitet werden.

Beispielsweise wurde die protoneninduzierte Ringöffnungsreaktion von Spiropyran zu Merocyanin zwar im Rahmen der Entwicklung einer XOR-Verknüpfung ausgenutzt und in diesem Kontext näher betrachtet, darüber hinaus wurde dieses Phänomen jedoch nicht weiter untersucht. Eine genauere Analyse bezüglich des Lösemiteleinfluss, Verhältnis Spiropyran und Säure, Gleichgewichtslage etc., könnten helfen das System Spiropyran/Merocyanin ($SP/ME/MEH^+$) noch besser zu verstehen und logische Verknüpfungen besser anzupassen.

Des Weiteren wurde die literaturbekannte Eigenschaft von Merocyanin, mit zweiwertigen Metallkationen Komplexe mit anderen photochromen Eigenschaften zu bilden, bei der Konzeption der logischen Schaltungen in dieser Arbeit bewusst außer Acht gelassen [9-12,139-144].

Ebenso wurden die Untersuchungen zur Einbettung von Spiropyran in Polyanilin-Filme, angesichts fehlender Aussagekraft und Reproduzierbarkeit in dieser Arbeit nicht berücksichtigt [9,138]. Die Attraktivität dieser Verknüpfungen ergibt sich u.a. aus der Möglichkeit Leitfähigkeiten zu verfolgen. Auf diese Weise ergäben sich weitere neue Zugriffs- bzw. Einstiegspunkte für die molekulare Logik in der Schule bzw. in der universitären Lehre.

Schlussendlich kann somit festgehalten werden, dass obwohl im Rahmen dieser Arbeit bereits eine solide Anzahl an Anwendungsmöglichkeiten des molekularen Schalter Spiropyran/Merocyanin in der molekularen Logik vorgestellt wurden, wurde das Potenzial der Verbindung bezüglich logischer Anwendungen noch keineswegs ausgeschöpft.

9. Verzeichnisse

9.1. Abkürzungen

Allgemein:

A	Absorption
AIE	Aggregation Induced Emission
E	Energie
EDA-Komplex	Elektronendonator-Akzeptor-Komplex
F	Fluoreszenz
HBE	Höchste Besetzte Energiestufe
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IC	Internal Conversion (Innere Umwandlung)
ISC	Intersystem Crossing
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	(Spin)Multiplizität
NUE	Niedrigste Unbesetzte Energiestufe
P	Phosphoreszenz
RESOLFT	Reversible Switchable Optically Linear Fluorescence Transitions
RIM	Restriction of Intramolecular Motion
RIR	Restriction of Intramolecular Rotation
RIV	Restriction of Intramolecular Vibration
S	totale Spinquantenzahl
S _x	Singulett-Zustand X

SR	Schwingungsrelaxation
STED	Stimulated Emission Depletion
T _x	Triplett-Zustand X
TA	Thermische Aktivierung
TS	Transition State (Übergangszustand)
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
UV	Ultraviolett
VIS	Visuelle Spektrum

Formelzeichen:

h	Planck'sches Wirkungsquantum
c	Lichtgeschwindigkeit
ν	Frequenz
λ	Wellenlänge
\vec{p}	Dipolmoment

Verbindungen:

DMSO	Dimethylsulfoxid
EG	Ethylenglykol
FLU	Fluorescein
ME	Merocyanin-Form
ME*	Merocyanin im angeregten Zustand
MEH ⁺	protonierte Merocyanin-Form

MEH ⁺ *	protonierte Merocyanin-Form im angeregten Zustand
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
SP	Spiropyran-Form
SP*	Spiropyran im angeregten Zustand
TCA	Trichloressigsäure
TCM	Chloroform
TEA	Triethanolamin (Triethylamin)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran

9.2. Abbildungen

Abb. 1: Darstellung des Jablonski-Diagramms	3
Abb. 2: Spektrum elektromagnetischer Strahlung	5
Abb. 3: Elektronischer Übergang aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 durch Absorption eines Photons	5
Abb. 4: Darstellung des Franck-Condon-Prinzips.....	7
Abb. 5: Übersicht verschiedenerer Übergänge eines Moleküls A in den elektronisch angeregten Zustand A^*	8
Abb. 6: Schema eines Fluoreszenzvorgangs	9
Abb. 7: Molekülstruktur und Darstellung des Absorptions- und Emissionsspektrums des Fluorescein-Dianions in basischer Lösung	10
Abb. 8: Schema eines Phosphoreszenz-Vorgangs	11
Abb. 9: Schema der verzögerten Fluoreszenz.....	12
Abb. 10: Schema der strahlungslosen Desaktivierung.....	13
Abb. 11: Molekülstruktur der Verbindungen β -Carotin und Chlorophyll a	14
Abb. 12: Molekülstruktur des Reichardt-Farbstoffs Betain 30, $E_T(30)$ - und E_T^N -Werte	17
Abb. 13: Energiediagramm zur Darstellung der positiven Solvatochromie.....	18
Abb. 14: Energiediagramm zur Darstellung der negativen Solvatochromie.....	20
Abb. 15: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung DTPBT	21

Abb. 16: Darstellung der Immobilisierung von SP-Molekülen in einer Polymer-Matrix	22
Abb. 17: Schematische Darstellung des RIR-Effektes	23
Abb. 18: Schematische Darstellung zur Entstehung von TICT-Komplexen	24
Abb. 19: Schematische Darstellung eines Förster-Resonanz-Energie-Transfers.....	25
Abb. 20: Absorptionsspektrum eines Akzeptor-Moleküls B und Emissionsspektrum eines Donor-Moleküls A	26
Abb. 21: Absorptionsspektren der beiden fiktiven Spezies A und B.	30
Abb. 22: Schematische Darstellung zur Photoisomerisierung der Isomere A und B	31
Abb. 23: E-Z-Isomerisierung am Beispiel der Verbindung Azobenzol	32
Abb. 24: E-Z-Isomerisierung der Verbindung Diazocin.....	33
Abb. 25: E-Z-Isomerisierung von 11-cis-Retinal und all-trans-Retinal.....	33
Abb. 26: Allgemeine Darstellung eines Diarylethens.	34
Abb. 27: Photo- und elektrochromes Verhalten eines Diarylcyclopenten-Derivats	34
Abb. 28: Darstellung einer phototropen Tautomerie	35
Abb. 29: Rotationsbewegung eines molekularen Drehmotors von Feringa et al.	36
Abb. 30: Molekülgerüst und Modell des molekularen Autos nach Feringa et al.	37
Abb. 31: Modelldarstellung des STED bei Bestrahlung einer Fadenstruktur.	38
Abb. 32: Modelldarstellung des RESOLFT-Scanverfahrens	39
Abb. 33: Schaltbild und Wahrheitstafel eines YES-Gates und eines NOT-Gates.....	43
Abb. 34: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines AND-Gates.....	43
Abb. 35: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines OR-Gates	44
Abb. 36: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines XOR-Gates	44
Abb. 37: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines NOR-Gates.....	45
Abb. 38: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines NAND-Gates	45
Abb. 39: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines INHIBIT-Gate.	46
Abb. 40: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines Halbaddierer (Half Adder).....	47
Abb. 41: Schaltplan und Wahrheitstabelle eines Volladdierers (Full Adder).	47
Abb. 42: Isomerisierung von Spiropyran und Merocyanin.....	48
Abb. 43: Raumstruktur von Spiropyran und Merocyanin	49
Abb. 44: Darstellung des HOMO im SP-Molekül und im ME-Molekül	49
Abb. 45: Absorptionsspektren der Isomere Spiropyran und Merocyanin in Toluol	50
Abb. 46: Farbe von Merocyanin-Lösungen in verschiedenen Lösemitteln	50
Abb. 47: Wahrheitstabelle eines YES-Gates mit SP/ME in Tetrahydrofuran	52
Abb. 48: Spektren und Abbildung der distinkten Zustände SP (0) und ME (1)	51
Abb. 49: Übergänge zwischen den Spezies SP, ME, MEH ⁺ in THF	53
Abb. 50: Liste untersuchter Lösemittel	54

Abb. 51: Skizze und Foto des Aufbaus zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens.....	55
Abb. 52: Farblose unbestrahlte Spiropyran-Lösung (SP), Merocyanin-Lösung (ME).....	55
Abb. 53: Merocyanin-Lösung (ME), angesäuerte Merocyanin-Lösung (MEH ⁺) in THF	57
Abb. 54: Fluoreszenzemission einer Merocyanin- Lösung (ME) und (MEH ⁺) in THF	59
Abb. 55: Spiropyran-Lösung (SP), Merocyanin-Lösung (ME) und MEH ⁺ in TCM.....	66
Abb. 56: Fluoreszenzemission einer Merocyanin- Lösung (ME) und (MEH ⁺) in TCM	68
Abb. 57: Aceton: Spiropyran-Lösung (SP), Merocyanin-Lösung (ME) und (MEH ⁺ - Spezies).....	69
Abb. 58: Aceton: MEH ⁺ -Spezies bestrahlt und unbestrahlt.....	71
Abb. 59: Aceton: Fluoreszenzemission einer Merocyanin- Lösung (ME) und (MEH ⁺).....	74
Abb. 60: Toluol: Spiropyran-Lösung (SP), Merocyanin-Lösung (ME) und (MEH ⁺ - Spezies).....	75
Abb. 61: Toluol: Fluoreszenzemission einer Merocyanin- Lösung (ME) und (MEH ⁺)	76
Abb. 62: Ethylenglykol: Merocyanin-Lösung (ME), Spiropyran-Lösung (SP), (MEH ⁺)	78
Abb. 63: Neutrale Merocyanin-Lösung und basische Merocyanin-Lösung	80
Abb. 64: Ethylenglykol: Fluoreszenzemission einer Merocyanin- Lösung (ME), (MEH ⁺) und einer basischen Merocyanin-Lösung (ME)	81
Abb. 65: Geladene und ungeladene mesomere Grenzstruktur des Merocyanin- Moleküls (ME).....	91
Abb. 66: Energieschema zur Absenkung des HOMOs von Merocyanin (ME) mit zunehmender Lösemittelpolarität.....	91
Abb. 67: Mesomere Grenzstrukturen des Merocyanin-Moleküls in protonierter Form (MEH ⁺)	92
Abb. 68: Mechanismus zur Isomerisierung zwischen Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME)	94
Abb. 69: Schematische Darstellung der thermischen Isomerisierung von Merocyanin (ME) in Spiropyran (SP).....	95
Abb. 70: Mechanismus zur säurekatalysierten Umwandlung von Spiropyran (SP) zu Merocyanin (MEH ⁺)	96
Abb. 71: Protonierung von Spiropyran am Indolin-Stickstoffatom und Bildung von SPH ⁺	97
Abb. 72: Übergänge zwischen den Spezies SP, SPH ⁺ , ME, MEH ⁺ der Verbindung Spiropyran	98
Abb. 73: Protonierung/Deprotonierung von Merocyanin (ME/MEH ⁺).....	99

Abb. 74: Übergänge zwischen den Spezies SP, SPH ⁺ , ME und MEH ⁺ der Verbindung Spiropyran bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	100
Abb. 75: Schematische Darstellung der Bindung eines Merocyanin-Zwitterions an ein Ethylenglykol.....	101
Abb. 76: Schematische Darstellung der Aggregation von Merocyanin-Molekülen in Ethylenglykol	102
Abb. 77: Hydrolyse-Mechanismus von Merocyanin in Wasser	104
Abb. 78: Experiment zur Überprüfung der Singulett-Sauerstoff-Hypothese	105
Abb. 79: Schematische Darstellung der „Bindung“ eines Amins.....	109
Abb. 80: Geänderter Mechanismus zur Isomerisierung von Spiropyran (SP) und Merocyanin (ME) in Anwesenheit von Triethanolamin	109
Abb. 81: Absorption von Spiropyran/Merocyanin vor und nach Bestrahlung und nach der Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung	110
Abb. 82: Wahrheitstabelle eines AND-Gatters mit SP/ME in THF.....	114
Abb. 83: Inputs und Output des AND-Gatters mit SP/ME in THF.....	115
Abb. 84: Inputs und Output der AND-Verknüpfung mit SP/ME in Ethylenglykol.	115
Abb. 85: Wahrheitstabelle eines OR-Gatters mit SP/ME in Ethylenglykol.....	116
Abb. 86: Inputs und Output der OR-Verknüpfung mit SP/ME in Ethylenglykol	117
Abb. 87: Wahrheitstabelle eines NOR-Gatters mit SP/ME in Ethylenglykol	118
Abb. 88: Inputs und Output der NOR-Verknüpfung mit SP/ME in Ethylenglykol	119
Abb. 89: Wahrheitstabelle eines NOR-Gatters mit SP/ME in Toluol.....	119
Abb. 90: Inputs und Output der NOR-Verknüpfung mit SP/ME in Toluol	119
Abb. 91: Wahrheitstabelle eines INHIBIT-Gatters mit SP/ME in THF.....	120
Abb. 92: Inputs und Output der INHIBIT-Verknüpfung mit SP/ME in THF	121
Abb. 93: Wahrheitstabelle eines INHIBIT-Gatters mit SP/ME in Ethylenglykol	121
Abb. 94: Inputs und Output der INHIBIT-Verknüpfung mit SP/ME in Ethylenglykol.....	121
Abb. 95: Wahrheitstabelle eines INHIBIT-Gatters mit SP/ME in Ethanol.....	122
Abb. 96: Inputs und Output der INHIBIT-Verknüpfung mit SP/ME in Ethanol.....	122
Abb. 97: Wahrheitstabelle eines XOR-Gatters mit SP/ME in Ethanol	126
Abb. 98: Inputs und Outputs der XOR-Verknüpfung mit SP/ME in Ethanol.....	127
Abb. 99: Inputs und Outputs des Half adder mit SP/ME in Ethanol und Toluol.	128
Abb. 100: Inputs und Outputs des Halbaddierers mit SP/ME in Ethanol und Toluol.....	129
Abb. 101: Reaktionsschema des Protonentransfers von Fluorescein (FLU) auf Merocyanin (ME/MEH ⁺)	130
Abb. 102: Aussehen von Spiropyran-Fluorescein-Gemischen in Ethanol	132

Abb. 103: Wahrheitstabelle eines NAND-Gatters mit SP/ME und Fluorescein in THF oder Ethanol	136
Abb. 104: Inputs und Output der NAND-Verknüpfung mit Fluorescein SP/ME in THF oder Ethanol	136
Abb. 105: Übersichtsschema der unter Beteiligung von SP/ME umgesetzten Verknüpfungen in verschiedenen Lösemitteln.	138
Abb. 106: Aufbau zur Bestrahlung einer Spiropyran-Lösung, Aussehen der Lösung	140
Abb. 107: Partikelrückstand auf Filterpapier und auf einem Rührfisch	140
Abb. 108: Proben vor der Zugabe und nach der Zugabe verschiedener Lösemittel.	141
Abb. 109: Farbe einer Lösung aus Wasser, Wasser mit Triethanolamin, Wasser mit Trichloressigsäure bei Tageslicht und Emission der Proben	143
Abb. 110: Aussehen verschiedener SP-PS-Matrices und SP-TCA-PS-Matrices	148
Abb. 111: Emission einer SP-PS-Matrix und einer SP-TCA-PS-Matrix unter UV-Licht	149
Abb. 112: Aussehen und Emission einer SP-TCA-PS-Matrix mit hohem TCA-Anteil nach einer Woche	150
Abb. 113: PMMA-Proben ohne, mit Spiropyran, Spiropyran und Trichloressigsäure	151
Abb. 114: Aussehen und Emission verschiedener SP-PMMA-Matrices.....	151
Abb. 115: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen ME und PMMA	155
Abb. 116: Schematische Darstellung des H ⁺ -Transfers zwischen PMMA und MEH ⁺	157
Abb. 117: Skizze und Fotos des Aufbaus zum RESOLFT-Modellversuch.....	160
Abb. 118: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs 1	161
Abb. 119: Skizze und Foto des horizontalen Aufbaus zum RESOLFT-Modellversuch.....	162
Abb. 120: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs 2	162
Abb. 121: „verwaschenes“ Aussehen des gelöschten Flecks	163
Abb. 122: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer SP-TCA-PMMA- Matrix auf PET	163
Abb. 123: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer SP-TCA-PMMA- Matrix auf Glas	164
Abb. 124: Skizze des Versuchsaufbaus mit ummantelter UV-LED-Lichtquelle.....	164
Abb. 125: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer ummantelten SP- TCA-PMMA-Matrix auf Glas	165
Abb. 126: Skizze des finalen Versuchsaufbaus zum RESOLFT-Modellexperiment	165
Abb. 127: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol	166

Abb. 128: Durchführung des RESOLFT-Modellversuchs mit einer SP-TCA-PMMA-Matrix auf Glas	166
Abb. 129: 3D-Modell des Merocyanin-Moleküls in E- und Z-Konfiguration.	172
Abb. 130: Modelldarstellung zum Verhalten von Merocyanin-Molekülen in einer dicken und einer dünnen Polymerschicht.	173
Abb. 131: Die scheLM-Startseite des Moduls Molekulare Logik.....	175
Abb. 132: Layout der scheLM-Lernplattform	176
Abb. 133: Ausschnitt aus dem Informationstextfenster.	177
Abb. 134: Ausschnitt aus dem scheLM 3D-Modul Cyclohexan	178
Abb. 135: Nummerierte Zusammenfassung am Beispiel „MO-Theorie“ und Aufzählung am Beispiel „Konformationen von Cyclohexan“	178
Abb. 136: Interaktive Schaltskizze mit zugehörigem Informationstext und Wahrheitstabelle am Beispiel des OR-Gates.	179
Abb. 137: Moleküldarstellungen von SP und ME in einer JSmol-Applikation.....	179
Abb. 138: Darstellung der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) am Spiropyran- und Merocyanin-Molekül.....	180
Abb. 139: Ausschnitt aus Infotexten und Bildern zu den Themen Photochromie, Solvatochromie und Lumineszenz	180
Abb. 140: Ausschnitt aus dem Informationstext zur AND-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin	181
Abb. 141: Ausschnitt aus der AND-Schaltskizze mit Spiropyran/Merocyanin.	181
Abb. 142: Ausschnitt aus der JSmol-Applikation mit den Beispielen BH ₃ , CH ₄ , NH ₃ und H ₂ O.	183
Abb. 143: JSmol-Applikation mit den Beispielen BH ₃ , CH ₂ O und C ₂ H ₄ (Hybridorbitale).	184
Abb. 144: JSmol-Applikation mit den Beispielen BH ₃ , CH ₂ O und C ₂ H ₄ . (Bindungswinkel).....	184
Abb. 145: JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen von Pyrrol und Pyridin	185
Abb. 146: JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen von Pyrrol und Pyridin (π -Orbitale).	186
Abb. 147: JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen des Phenylradikals und des Benzylradikals	186
Abb. 148: Ausschnitt aus der JSmol-Applikation mit den Moleküldarstellungen des Phenylradikals und des Benzylradikals (π -Orbitale).....	187
Abb. 149: Startseite des Lehr-Lernmoduls zur Vermittlung der Molekülorbital-Theorie am Beispiel der Verbindung Ethin.....	187

Abb. 150: Aufbau der JSmol-Applikation des Lehr-Lernmoduls zum Aufbau von Ethin.....	188
Abb. 151: Ausschnitte aus den Kapiteln 11, 14 und 16 des Lernmoduls MO-Theorie	188
Abb. 152: Auflösung eines C-C- σ -Orbitals in der JSmol-Applikation und Abbildung des gleichen Orbitals im Informationstext.....	189
Abb. 153: Ausschnitt aus der Einleitung des Lehr-Lernmoduls zur Animation der Konformationen von Cyclohexan	190
Abb. 154: Ausschnitt aus der JSmol-Applikation von Cyclohexan	190
Abb. 155: Übersichtsschema zur Konformationsänderung von Cyclohexan.....	190
Abb. 156: Beispiele der Hilfsfunktionen zur Bearbeitung des Lehr-Lernmodul	191
Abb. 157: Konformationen der Verbindung Cyclohexan	191
Abb. 158: Schematische Darstellung zum Einfluss von Substituenten auf das Umlagerungsverhalten von Cyclohexan.....	191

9.3. Diagramme

Diagramm 1: Absorptionsspektren einer Spiropyran-Lösung vor Bestrahlung (schwarze Linie) und nach Bestrahlung bei $\lambda = 365$ nm in THF.	56
Diagramm 2: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure in THF.....	57
Diagramm 3: Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH ⁺ in THF und norm. Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH ⁺ in THF	58
Diagramm 4: Absorptionsspektren einer zunehmend neutralisierten sauren Merocyanin-Lösung nach Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration	58
Diagramm 5: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung und einer angesäuerten Merocyanin-Lösung in THF nach Zugabe von Triethanolamin im Überschuss.....	59
Diagramm 6: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin-Lösung in THF.	60
Diagramm 7: Norm. Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin- Lösung in THF nach Zugabe von Trichloressigsäure unterschiedlicher Konzentration	61
Diagramm 8: Emissionsspektren einer zunehmend neutralisierten sauren Merocyanin-Lösung in THF nach Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration.	61

Diagramm 9: Absorptionsabnahme einer Merocyanin-Lösung in THF bei 584 nm.	62
Diagramm 10: Lineare Auftragung von $\ln(\text{ME}/[\text{ME}]_0)$ gegen die Zeit t	63
Diagramm 11: Absorptionsabnahme einer angesäuerten Merocyanin-Lösung in THF bei 434 nm und lineare Auftragung von $\ln(\text{MEH}^+ / [\text{MEH}^+]_0)$	64
Diagramm 12: Lineare Auftragung $\ln(\text{ME}/[\text{ME}]_0)$ und $\ln(\text{MEH}^+ / [\text{MEH}^+]_0)$ gegen die Zeit	65
Diagramm 13: Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in TCM	67
Diagramm 14: Normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in TCM	67
Diagramm 15: Emissionsspektren einer zunehmend sauren Merocyanin-Lösung in TCM	68
Diagramm 16: Aceton: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure	70
Diagramm 17: Ethanol: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen an Trichloressigsäure	70
Diagramm 18: Normierte Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in Aceton und in Ethanol	71
Diagramm 19: Chloroform: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen Trichloressigsäure	72
Diagramm 20: Tetrahydrofuran: Absorptionsspektren einer Merocyanin-Lösung mit unterschiedlichen Anteilen Trichloressigsäure	72
Diagramm 21: Normierte Emissionsspektren der Spezies ME in verschiedenen Lösemitteln	73
Diagramm 22: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten Merocyanin- Lösung in Aceton und in Ethanol	74
Diagramm 23: Absorptionsspektren einer zunehmend sauren ME-Lösung in Toluol, norm. Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in Toluol	76
Diagramm 24: Emissionsspektren einer zunehmend sauren Merocyanin-Lösung in Toluol	77
Diagramm 25: Absorptionsspektren einer sauren Merocyanin-Lösung in Ethylenglykol, norm. Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH^+ in Ethylenglykol	79
Diagramm 26: Absorptionsspektren einer sauren Merocyanin-Lösung nach Zugabe von Triethanolamin unterschiedlicher Konzentration	80
Diagramm 27: Emissionsspektren einer zunehmend angesäuerten bzw. neutralisierten Merocyanin-Lösung (ME/MEH^+) in Ethylenglykol	81

Diagramm 28: Absorptionsspektren von Merocyanin und protoniertem Merocyanin in unterschiedlichen Gemischen aus Ethylenglykol und Ethanol	83
Diagramm 29: Norm. Absorptionsspektren der Spezies ME in verschiedenen Lösemitteln	90
Diagramm 30: Norm. Absorptionsspektren der Spezies MEH ⁺ in verschiedenen Lösemitteln	90
Diagramm 31: Untersuchung der Absorptionsänderung einer angesäuerten und unbestrahlten Spiropyran-Lösung in Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen	124
Diagramm 32: Emissionsspektren einer angesäuerten Spiropyran-Lösung in Ethanol jeweils vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, 30 s)	125
Diagramm 33: Untersuchung der Absorptionsänderung einer bestrahlten Spiropyran- Lösung in Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen	126
Diagramm 34: Absorptionsspektren eines Spiropyran-Fluorescein-Gemisches in THF	131
Diagramm 35: Emissionsspektren von Fluorescein und Merocyanin in einem (angesäuerten) Spiropyran-Fluorescein-Gemisch in THF	132
Diagramm 36: Absorptions- und Emissionsspektren eines Spiropyran-Fluorescein- Gemisches in Ethanol bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm)	133
Diagramm 37: Absorptionsspektren von Merocyanin (schwarze Kurve), Emissionsspektren von Fluorescein (rote Kurve) in Tetrahydrofuran	135
Diagramm 38: Norm. Absorptionsspektren der gelösten Merocyanin-Partikel in verschiedenen Lösemitteln	142
Diagramm 39: Absorptions- und Emissionsspektren von Merocyanin (ME/MEH ⁺)	143
Diagramm 40: Absorptionsspektren der Spezies SP, ME und MEH ⁺ in Polystyrol	148
Diagramm 41: Emissionsspektren einer SP-PS-Matrix und einer SP-TCA-PS-Matrix bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm)	149
Diagramm 42: norm. Absorptionsspektren von SP, ME und MEH ⁺ in PMMA	152
Diagramm 43: Emissionsspektren von Merocyanin (ME/MEH ⁺) in verschiedenen PMMA-Feststoffmatrices	152
Diagramm 44: Änderung der Emissionsintensität einer Merocyanin-Lösung in Ethylenglykol (links) und einer ME-PMMA-Feststoffmatrix (rechts)	167
Diagramm 45: Änderung der Emissionsintensität eines gspincoateden ME-PMMA- Films	168
Diagramm 46: Änderung der Emissionsintensität einer Merocyanin-TCA-Lösung	168

9.4. Tabellen

Tabelle 1: Aussehen der Absorption und Emission von Merocyanin in verschiedenen Ethylenglykol-Ethanol-Proben	84
Tabelle 2: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Formen SP, ME und MEH ⁺ in verschiedenen Lösemitteln	89
Tabelle 3: Durchschnittliche Anregungsenergie und –wellenlänge von Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln	92
Tabelle 4: Durchschnittliche Anregungsenergie und –wellenlänge der protonierten Merocyanin-Form in verschiedenen Lösemitteln	93
Tabelle 5: Absorption von Spiropyran/Merocyanin in Ethylenglykol.....	108
Tabelle 6: Tabellarische Zusammenfassung umgesetzter Gatter	139

10. Literatur

- [1] U. Pischel, A. Schiller, *Nachrichten aus der Chemie* **2014**, *62*, 31–36.
- [2] F. M. Raymo, *Advanced materials* **2002**, *14*, 401–414.
- [3] M. Wille, *Gottlob Frege. Begriffsschrift, eine der arithmetischen nachgebildete Formelsprache des reinen Denkens*, 1. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [4] A. N. Whitehead, B. Russell, K. Gödel, *Principia mathematica*, 4. Aufl., Suhrkamp, Frankfurt am Main, **1999**.
- [5] E. Schröder, *Operationskreis des Logikkalküls*, HANSEBOOKS, [S.I.], **2016**.
- [6] G. Boole, *The mathematical analysis of logic. Being an essay towards a calculus of deductive reasoning - Die mathematische Analyse der Logik*, 1. Aufl., Hallescher Verl., Halle/Saale, **2001**.
- [7] G. Harbeck, *Boolesche Algebra und Computer. E. Informatik-Kurs*, Metzler, Stuttgart, **1982**.
- [8] U. Pischel, M. E. Morilla, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **2016**, *65 (1)*, 22–25.
- [9] U. Pischel, J. Andréasson, D. Gust, V. F. Pais, *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2013**, *14*, 28–46.
- [10] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular switches*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
- [11] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular devices and machines. Concepts and perspectives for the nanoworld*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [12] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.
- [13] M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, R. Buric, P. Krollmann, W. Schmitz, I. Schulze, *Chemie 2000+. Sekundarstufe II*, 1. Aufl., C.C. Buchner Verlag, Bamberg, **2007**.
- [14] M. W. Tausch, S. Spinnen, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2015**, *64 (6)*, 46.
- [15] M. W. Tausch, N. Meuter, S. Spinnen, *Educación Química*, **2017**, *28*, 120–126.
- [16] N. Meuter, S. Spinnen, Y. Yurdanur, M. W. Tausch, *CHEMKON* **2017**, *24*, 265–271.

- [17] D. Treichel, H. O. Mayer, *Handlungsorientiertes Lernen und eLearning*, 2. Aufl., Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **2014**.
- [18] L. J. Issing, *Online-Lernen. Handbuch für Wissenschaft und Praxis*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **2009**.
- [19] M. Kerres, *Mediendidaktik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **2012**.
- [20] B. Flintjer, *CHEMKON* **2011**, *18*, 57–58.
- [21] H.-D. Barke, G. Harsch, A. Marohn, S. Krees, *Chemiedidaktik kompakt. Lernprozesse in Theorie und Praxis*, 2. Aufl., Springer Berlin, Berlin, **2015**.
- [22] <https://sourceforge.net/projects/jsmol/> Zugriff: 05.05.2018 15:00 Uhr
- [23] <http://wiki.jmol.org/index.php/JSmol> Zugriff: 05.05.2018 15:00 Uhr
- [24] <https://www.schelm.hhu.de/> Zugriff: 05.05.2018 15:00 Uhr
- [25] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, Calif., **1991**.
- [26] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [27] D. Wöhrle, W.-D. Stohrer, M. W. Tausch, *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [28] P. W. Atkins, C. A. Trapp, M. Zillgitt, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [29] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [30] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, 4. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **2005**.
- [31] T. A. Hoffmann, *Acta Physica* **1962**, *14*, 177.
- [32] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nature Photon* **2014**, *8*, 326–332.
- [33] M. W. Tausch, R. P. Schmitz, N. Meuter, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2013**, *62 (8)*, 15.
- [34] J. Mei, Y. Hong, Lam, Jacky W Y, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, *26*, 5429–5479.
- [35] J. R. Lakowicz (Hrsg.) *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, **2006**.

- [36] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**.
- [37] C. Reichardt, "Literaturbekannte $E_T(30)$ -Werte für Lösemittel", zu finden unter https://www.uni-marburg.de/fb15/ag-reichardt/et_home, **2018**.
- [38] M. Baroncini, G. Bergamini, P. Ceroni, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2017**, 53, 2081.
- [39] F. C. Adam, W. T. Simpson, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1959**, 3, 363.
- [40] K.-J. Kaas, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2017**.
- [41] S. Zajonc, M. Ducci, *CHEMKON* **2013**, 20, 9.
- [42] C. Bohrmann-Linde, D. Zeller, *WJCE* **2018**, 6, 36.
- [43] C. Bohrmann-Linde, S. Krees, N. Meuter, I. Reisewitz-Swertz, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2009**, 58 (4).
- [44] M. Zepp, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2017**.
- [45] I. N. Rendón Enríquez, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2016**.
- [46] V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 127, 11474.
- [47] U. M. Heffen, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2017**.
- [48] <http://www.spiegel.de/wissenschaft/mensch/nobelpreis-chemie-2016-ehrfuer-drei-molekulforscher-a-1115235.html> Zugriff: 05.05.2018 15:00 Uhr
- [49] J.-P. Sauvage, V. Amendola, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, L. Fabbrizzi, M. T. Gandolfi, J. K. Gimzewski, M. Gómez-Kaifer, C. Joachim et al., *Molecular Machines and Motors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2001**.
- [50] D. Bléger, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 127, 11494.
- [51] T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 5456.
- [52] R. Krämer, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2016**.
- [53] M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, S. Hecht, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 2738.
- [54] S. Fredrich, R. Göstl, M. Herder, L. Grubert, S. Hecht, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, 55, 1208.
- [55] D. E. Sadava, D. M. Hillis, H. C. Heller, M. Berenbaum, *Biologie*, 9. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2011**.

- [56] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Stryer Biochemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [57] Y.-C. Jeong, S. I. Yang, E. Kim, K.-H. Ahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1769.
- [58] B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 11206.
- [59] E. Abbe, *Archiv f. mikrosk. Anatomie* **1873**, *9*, 413.
- [60] <http://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/chemie-nobelpreis-2014-neue-mikroskopie-methode-a-996075.html> Zugriff: 06.05.2018 16:00 Uhr
- [61] S. W. Hell, *Angew. Chem. (Angewandte Chemie)* **2015**, *127*, 8167.
- [62] S. W. Hell, J. Wichmann, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 780.
- [63] W. Wang, G. Zhao, C. Kuang, L. Xu, S. Liu, S. Sun, P. Shentu, Y. Yang, Y. Xu, X. Liu, *Optics Communications* **2018**, *423*, 167.
- [64] U. Kubitschek (Hrsg.) *Fluorescence microscopy. From principles to biological applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.
- [65] P. Hoyer, G. de Medeiros, B. Balázs, N. Norlin, C. Besir, J. Hanne, H.-G. Kräusslich, J. Engelhardt, S. J. Sahl, S. W. Hell et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2016**, *113*, 3442.
- [66] Y. Takagi, M. Morimoto, R. Kashihara, S. Fujinami, S. Ito, H. Miyasaka, M. Irie, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4918.
- [67] L. Wittgenstein, J. Schulte, *Tractatus logico-philosophicus*, 21. Aufl., Suhrkamp, Frankfurt am Main, **2014**.
- [68] P. Karow, *Digitale Schriften. Darstellung und Formate*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1992**.
- [69] F. Ghetti, A. G. Griesbeck, M. Oelgemöller, *CRC handbook of organic photochemistry and photobiology*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, **2012**.
- [70] Bojinov, V. |Bojinov (2011): Molecular sensors and molecular logic gates. In: *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* *46* (1), S. 3–26.
- [71] R. S. Becker, J. K. Roy, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1435.
- [72] B. Seefeldt, R. Kasper, M. Beining, J. Mattay, J. Arden-Jacob, N. Kemnitzer, K. H. Drexhage, M. Heilemann, M. Sauer, *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **2010**, *9*, 213.

- [73] R. V. Tyurin, B. S. Lukyanov, A. V. Chernyshev, G. S. Borodkin, K. N. Khalanskii, L. V. Chepeleva, M. B. Lukyanova, *Chemistry of heterocyclic compounds* **2014**, *50*, 734.
- [74] M. Hammarson, J. R. Nilsson, S. Li, T. Beke-Somfai, J. Andréasson, *The journal of physical chemistry. B* **2013**, *117*, 13561.
- [75] E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Chemistry Letters* **2014**, *43*, 1619.
- [76] J. Piard, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 2105.
- [77] S. Prager, I. Burghardt, A. Dreuw, *The journal of physical chemistry. A* **2014**, *118*, 1339.
- [78] K. Matczyszyn, J. Olesiak-Banska, K. Nakatani, P. Yu, N. A. Murugan, R. Zaleśny, A. Roztoczyńska, J. Bednarska, W. Bartkowiak, J. Kongsted et al., *The journal of physical chemistry. B* **2015**, *119*, 1515.
- [79] A. Julià-López, J. Hernando, D. Ruiz-Molina, P. González-Monje, J. Sedó, C. Roscini, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15268.
- [80] S. Wan, Y. Zheng, J. Shen, W. Yang, M. Yin, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 19515.
- [81] H. Xia, Y. Xu, G. Yang, H. Jiang, G. Zou, Q. Zhang, *Macromolecular rapid communications* **2014**, *35*, 303.
- [82] X. Song, J. Zhou, Y. Li, Y. Tang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *92*, 99.
- [83] M. Essers, *Bachelorarbeit*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2010**.
- [84] S. Spinnen, *Masterarbeit*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2014**.
- [85] M. W. Tausch, *CHEMKON* **1996**, *3*, 123.
- [86] M. W. Tausch, *Educación Química* **2001**, *16*, 529.
- [87] S. Krees, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2009**.
- [88] S. Krees, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2012**, *61* (2), 18.
- [89] S. Krees, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2013**, *62* (8), 35.
- [90] M. W. Tausch, S. Spinnen, M. Essers, S. Krees, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2014**, *63* (2), 35.
- [91] S. Krees, Flashanimation zum Photostationären Gleichgewicht, zu finden unter <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/flash/photosteadystate> , Zugriff: 06.11.2018 10:00 Uhr.

- [92] M. W. Tausch, N. Meuter, *Photonen und Moleküle - Photolumineszenz und Photochromie. Begleitheft zur gleichnamigen Interaktionsbox*, Stuttgart, **2015**.
- [93] Schulministerium Nordrhein-Westfalen, "Richtlinien zur Sicherheit im Unterricht an allgemeinbildenden Schulen in NRW", zu finden unter https://www.schulministerium.nrw.de/docs/Recht/Schulrecht/Erlasse/RiSU-NRW_2017.pdf, **2017**. Zugriff: 09.10.2018 12:00 Uhr
- [94] F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White, D. J. Williams, *The Journal of organic chemistry* **2003**, *68*, 4158.
- [95] F. M. Raymo, S. Giordani, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 4941.
- [96] J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, N.-N. Xiao, P. M. Kazmaier, S. Hoz, C. Yu, R. P. Lemieux, E. Bunzel, *The journal of physical chemistry. A* **2007**, *111*, 2511.
- [97] L. Roth, U. Weller-Schäferbarthold, *Gefährliche Chemische Reaktionen online*, 1. Aufl., ecomed, Heidelberg, Neckar, **2012**.
- [98] Aug. Hedinger GmbH & Co. KG, "Bestellkatalog. Chemikalien für Gymnasien", zu finden unter https://www.der-hedinger.de/content/files/content/hedinger/Downloadcenter/Ausstattungslisten/Gymnasium_Chemikalien_2018_19.pdf, **2017/2018**. Zugriff: 09.10.2018 12:01 Uhr
- [99] Z. Rappoport (Hrsg.) *The Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, New York, NY, **2004**.
- [100] V. K. Johns, P. Peng, J. DeJesus, Z. Wang, Y. Liao, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 689.
- [101] T. Halbritter, C. Kaiser, J. Wachtveitl, A. Heckel, *The Journal of organic chemistry* **2017**, *82*, 8040.
- [102] Z. Shi, P. Peng, D. Strohecker, Y. Liao, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14699.
- [103] Q. Yu, X. Su, T. Zhang, Y.-M. Zhang, M. Li, Y. Liu, S. X.-A. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2113.
- [104] M. Sakuragi, K. Aoki, T. Tamaki, K. Ichimura, *BCSJ* **1990**, *63*, 74.
- [105] E. A. Ogryzlo, C. W. Tang, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 5034.

- [106] M. Ueda, H.-B. Kim, K. Ichimura in *Biomaterials, organic and intelligent materials. Proceedings of the Symposia N: biomaterials, O: catalytic materials, Q: ordered polymers, R: photo- and electro-responsive materials, T: biosensors, EE: construction and functions of organic thin films, FF: intelligent materials of the 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, Sunshine City, Ikebukura, Tokyo, Japan, August 31 - September 4, 1993* (Hrsg.: H. Aoki), Elsevier, Amsterdam, Oxford, **1994**, S. 327–330.
- [107] M. Ueda, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1007.
- [108] T. R. Evans, A. F. Toth, P. A. Leermakers, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 5060.
- [109] T. Ishiwatari, T. Kondo, M. Mitsuishi, *Colloid Polym Sci* **1996**, *274*, 1000.
- [110] J. B. Flannery, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5660.
- [111] J. Whelan, D. Abdallah, K. Piskorz, J. T. C. Wojtyk, J. M. Dust, J.-M. Nunzi, S. Hoz, E. Buncel, *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2012**, *14*, 13684.
- [112] W. Blanke, *Thermophysikalische Stoffgrößen*, Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- [113] H. Görner, *The journal of physical chemistry. A* **2011**, *115*, 8208.
- [114] Y. Liu, M. Fan, S. Zhang, X. Sheng, J. Yao, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1878.
- [115] J. Rumble (Hrsg.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition*, CRC Press LLC; Taylor & Francis Group [Distributor], Boca Raton, Florence, **2017**.
- [116] M. Dagilienė, V. Martynaitis, V. Kriščiūnienė, S. Krikštolaitytė, A. Šačkus, *ChemistryOpen* **2015**, *4*, 363.
- [117] A. R. Boyd, P. G. Jessop, J. M. Dust, E. Buncel, *Organic & biomolecular chemistry* **2013**, *11*, 6047.
- [118] H. Görner, *The journal of physical chemistry. A* **2011**, *115*, 8208.
- [119] O. Ivashenko, J. T. van Herpt, B. L. Feringa, P. Rudolf, W. R. Browne, *Langmuir* **2013**, *29*, 4290.
- [120] J. L. Bahr, G. Kodis, L. de La Garza, S. Lin, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7124.
- [121] M.-Q. Zhu, L. Zhu, J. J. Han, W. Wu, J. K. Hurst, A. D. Q. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4303.

- [122] L. Zhu, W. Wu, M.-Q. Zhu, J. J. Han, J. K. Hurst, A. D. Q. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3524.
- [123] S. Zhang, Q. Zhang, B. Ye, X. Li, X. Zhang, Y. Deng, *The journal of physical chemistry. B* **2009**, *113*, 6012.
- [124] W. Tian, J. Tian, *Dyes and Pigments* **2014**, *105*, 66.
- [125] N. A. Murugan, S. Chakrabarti, H. Ågren, *The journal of physical chemistry. B* **2011**, *115*, 4025.
- [126] K. Kinashi, T. Iwata, H. Tsuchida, W. Sakai, N. Tsutsumi, *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10*, 11926.
- [127] J. Sunamoto, K. Iwamoto, Y. Mohri, T. Kominato, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 5502.
- [128] E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films* **1985**, *133*, 21.
- [129] T. Ito, M. Hiramatsu, I. Hirano, H. Ohtani, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4528.
- [130] B. S. Lukyanov, A. V. Metelitsa, N. A. Voloshin, Y. S. Alexeenko, M. B. Lukyanova, G. T. Vasilyuk, S. A. Maskevich, E. L. Mukhanov, *International Journal of Photoenergy* **2005**, *7*, 17.
- [131] S. Stitzel, R. Byrne, D. Diamond, *J Mater Sci* **2006**, *41*, 5841.
- [132] S. V. Kurmaz, I. S. Kochneva, E. O. Perepelitsina, G. V. Korolev, V. P. Grachev, S. M. Aldoshin, *Russ Chem Bull* **2007**, *56*, 197.
- [133] K. Enomoto, Y. Maekawa, S. Konno, M. Iwasaki, T. Narita, *J. Photopol. Sci. Technol.* **2010**, *23*, 217.
- [134] S. H. Mostafavi, F. Tong, T. W. Dugger, D. Kisailus, C. J. Bardeen, *Macromolecules* **2018**, *51*, 2388.
- [135] H.S. Blair, H. Ivor Pogue, *Polymer* **1982**, *23*, 779.
- [136] Kern GmbH - Werkstoffdatenbank RIWETA 4.2, "Polystyrol - Datenblatt", zu finden unter https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polystyrol-ps?n=2101_1 Zugriff: 09.10.2018 12:05 Uhr
- [137] C. P. Collier, B. Ma, E. W. Wong, J. R. Heath, F. Wudl, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 458.
- [138] X. Guo, D. Zhang, G. Yu, M. Wan, J. Li, Y. Liu, D. Zhu, *Advanced materials* **2004**, *16*, 636.

- [139] S. D. Straight, J. Andréasson, G. Kodis, S. Bandyopadhyay, R. H. Mitchell, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9403.
- [140] G. Jiang, Y. Song, X. Guo, D. Zhang, D. Zhu, *Advanced materials* **2008**, *20*, 2888.
- [141] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Annual review of physical chemistry* **2009**, *60*, 407.
- [142] J. Chen, F. Zeng, S. Wu, J. Su, Z. Tong, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *5*, 970.
- [143] P. Remón, M. Hammarson, S. Li, A. Kahnt, U. Pischel, J. Andréasson, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2011**, *17*, 6492.
- [144] Y.-H. Chan, M. E. Gallina, X. Zhang, I.-C. Wu, Y. Jin, W. Sun, D. T. Chiu, *Analytical chemistry* **2012**, *84*, 9431.
- [145] C. Brieke, F. Rohrbach, A. Gottschalk, G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 8572.
- [146] O. Ivashenko, J. T. van Herpt, B. L. Feringa, P. Rudolf, W. R. Browne, *The journal of physical chemistry. C* **2013**, *117*, 18567.
- [147] S. Wan, Y. Zheng, J. Shen, W. Yang, M. Yin, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 19515.
- [148] L. Kong, H.-L. Wong, A. Y.-Y. Tam, W. H. Lam, L. Wu, V. W.-W. Yam, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 1550.
- [149] H. Xia, Y. Xu, G. Yang, H. Jiang, G. Zou, Q. Zhang, *Macromolecular rapid communications* **2014**, *35*, 303.
- [150] G. Mistlberger, M. Pawlak, E. Bakker, I. Klimant, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 4172.
- [151] A. Parrot, A. Bernard, A. Jacquart, S. A. Serapian, C. Bo, E. Derat, O. Oms, A. Dolbecq, A. Proust, R. Métivier et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 4950.
- [152] C. W. Lee, Y. H. Song, Y. Lee, K. S. Ryu, K.-W. Chi, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2009**, 6282.
- [153] V. A. Krongauz, *Isr. J. Chem.* **1979**, *18*, 304.
- [154] Y. Kalisky, D. J. Williams, *Chemical Physics Letters* **1982**, *86*, 100.
- [155] Y. Lia, J. Zhou, Y. Wang, F. Zhang, X. Song, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *113*, 65.
- [156] R. M. Williams, G. Klihm, S. E. Braslavsky, *HCA* **2001**, *84*, 2557.

- [157] H. Görner, L. S. Atabekyan, A. K. Chibisov, *Chemical Physics Letters* **1996**, *260*, 59.
- [158] A. K. Chibisov, H. Görner, *The journal of physical chemistry. A* **1997**, *101*, 4305.
- [159] L. S. Atabekyan, A. K. Chibisov, *Journal of Photochemistry* **1985**, *31*, 123.
- [160] C. J. Wohl, D. Kuciauskas, *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 22186.
- [161] <https://www.schelm.hhu.de/start.html> Zugriff: 03.10.2018 12:46
- a) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_3D/scheLM_ML/Molekulare_Logik_JS.html
 - b) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_3D/start_JS.html
 - c) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_GI/Glossar.html
 - d) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_3D/Ethin_MO/Ethin_MO_JS.html
 - e) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_3D/Cyclohexan/Cyclohexan_JS.html
 - f) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_3D/VSEPR/VSEPR_JS.html
 - g) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_3D/Ethan/Ethan_JS.html
 - h) https://www.schelm.hhu.de/scheLM_3D/Butan/Butan_JS.html
- [162] J. Perna, S. P. Ghulam, M. Aksela, *Introduction to Molecular Modeling in Chemistry Education*, e-Oppli Ltd. & Edumendo Publishing, **2017**.
- [163] E. Willighagen, M. Howard, *Nature Precedings* **2007**.
- [164] R. Naaman, Z. Vager, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Springer US, Boston, MA, **1988**.
- [165] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [166] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1988**, *169*, 41.
- [167] J. Kohl, H.-D. Weckmann, "ZIM: Supercomputer HILBERT markiert Spitze in Deutschland", zu finden unter <https://www.uni-duesseldorf.de/home/startseite/news-detailansicht-inkl-gb/article/zim-supercomputer-hilbert-markiert-spitze-in-deutschland.html?cHash=591f59f91973f81f45b11566fd3e0565>.
- [168] Kernlehrplan Nordrhein-Westfalen der gymnasialen Oberstufe Sek. 2, zu finden unter <https://www.schulentwicklung.nrw.de/lehrplaene/lehrplannavigator-s-ii/gymnasiale-oberstufe/index.html> , Zugriff: 06.11.2018 10:00 Uhr.

- [169] J. Asheim, E. V. Kvittingen, L. Kvittingen, R. Verley, *Journal of chemical education* **2014**, *91*, 1037.
- [170] E. V. Kvittingen, L. Kvittingen, B. J. Sjursnes, R. Verley, *Journal of chemical education* **2016**, *93*, 1814.
- [171] E. V. Kvittingen, L. Kvittingen, T. B. Melø, B. J. Sjursnes, R. Verley, *Journal of chemical education* **2017**, *94*, 1486.
- [172] M. S. Homeyer, B. Duvinage, *Nachrichten aus der Chemie* **2017**, *65*, 63.
- [173] K. Koch, *Experimente mit LED, Elementen, Licht und Farben*, Karlsruhe, **2018**.

11. Anhang

11.1. Ergänzung zur Photometrischen Untersuchung von Spiropyran

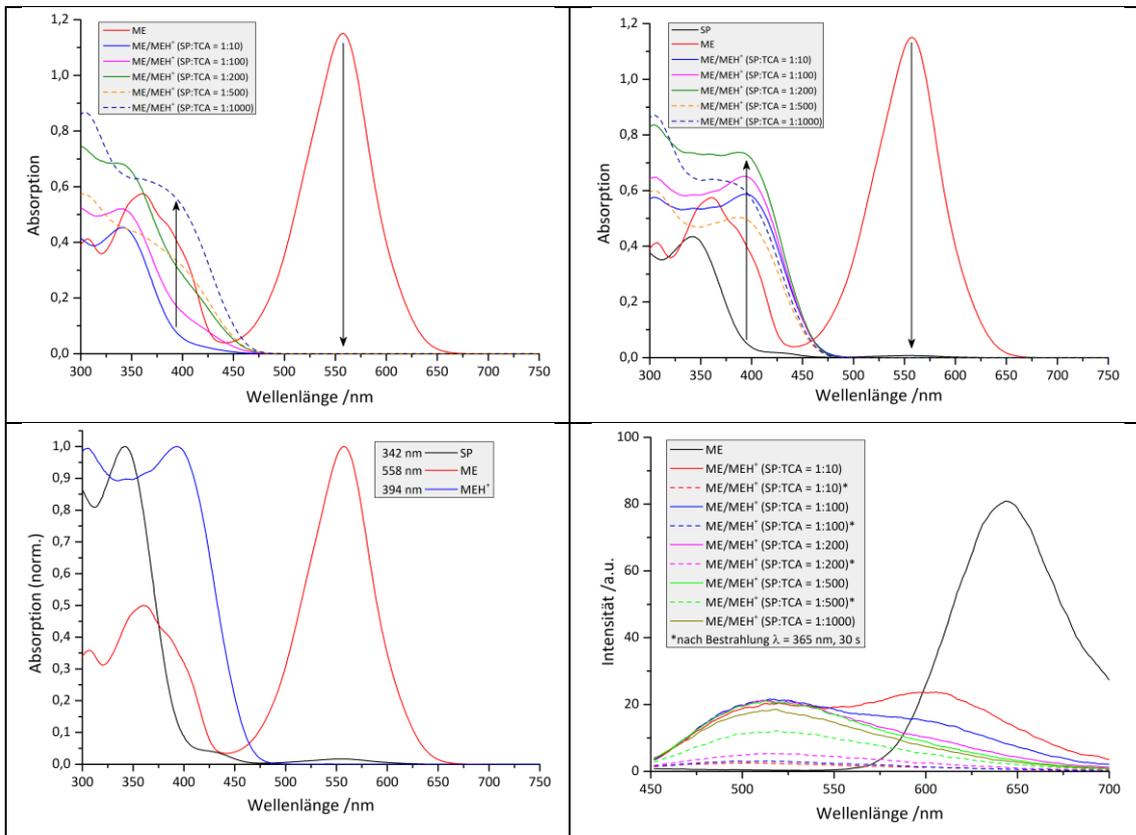


Abbildung 1: Absorption und Emission von SP, ME und MEH⁺ in Acetonitril

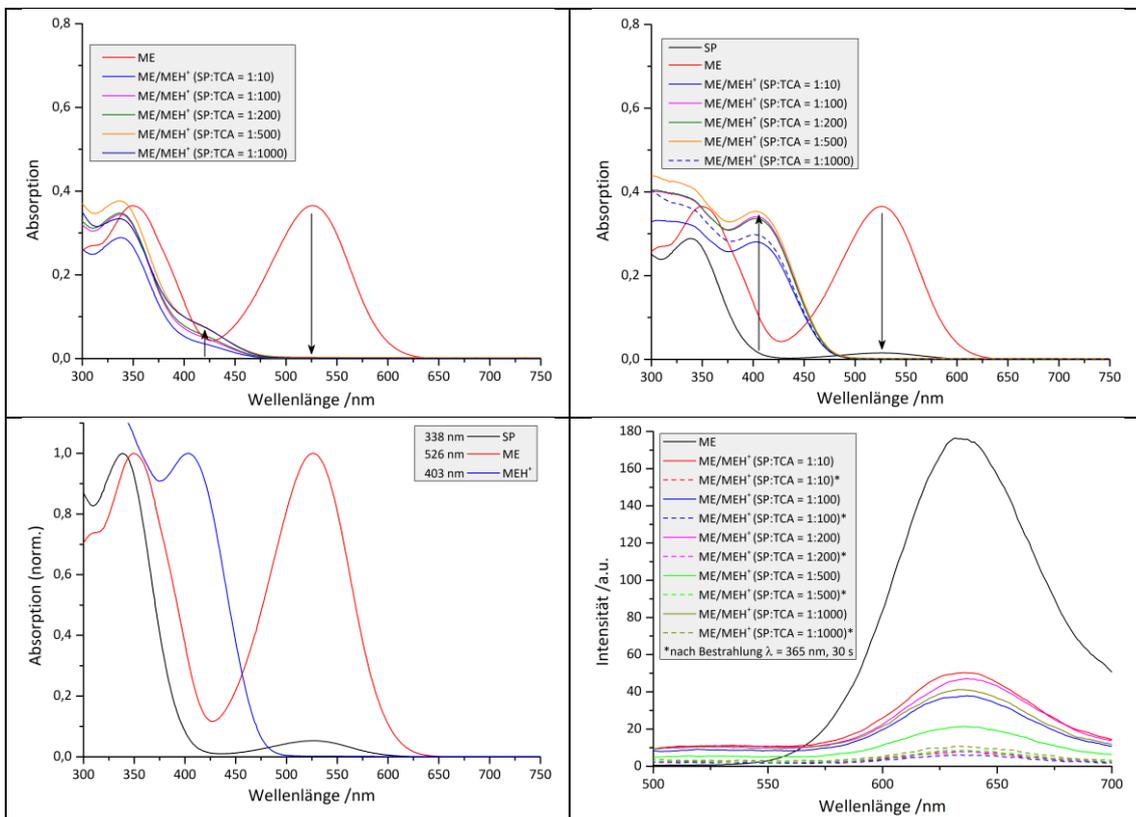


Abbildung 2: Absorption und Emission von SP, ME und MEH⁺ in Methanol

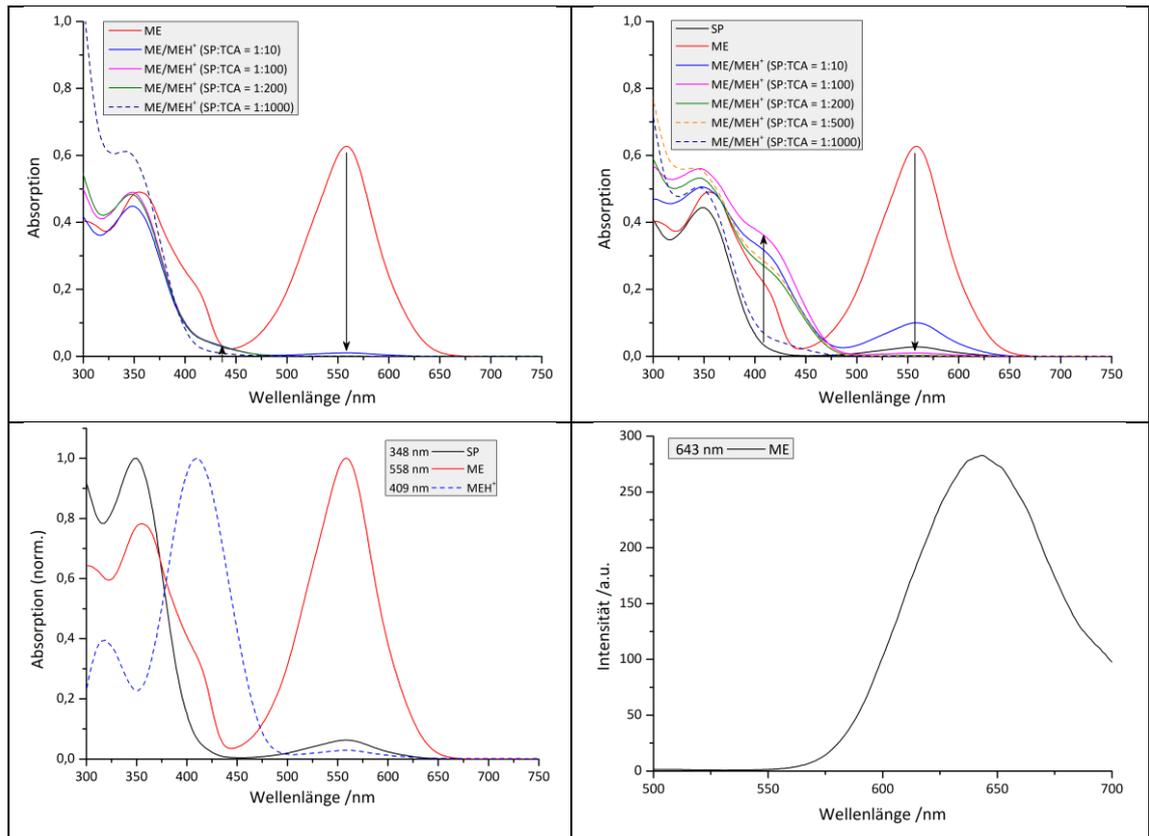


Abbildung 3: Absorption und Emission von SP, ME und MEH⁺ in Dimethylsulfoxid

11.2. Weitere Abbildungen

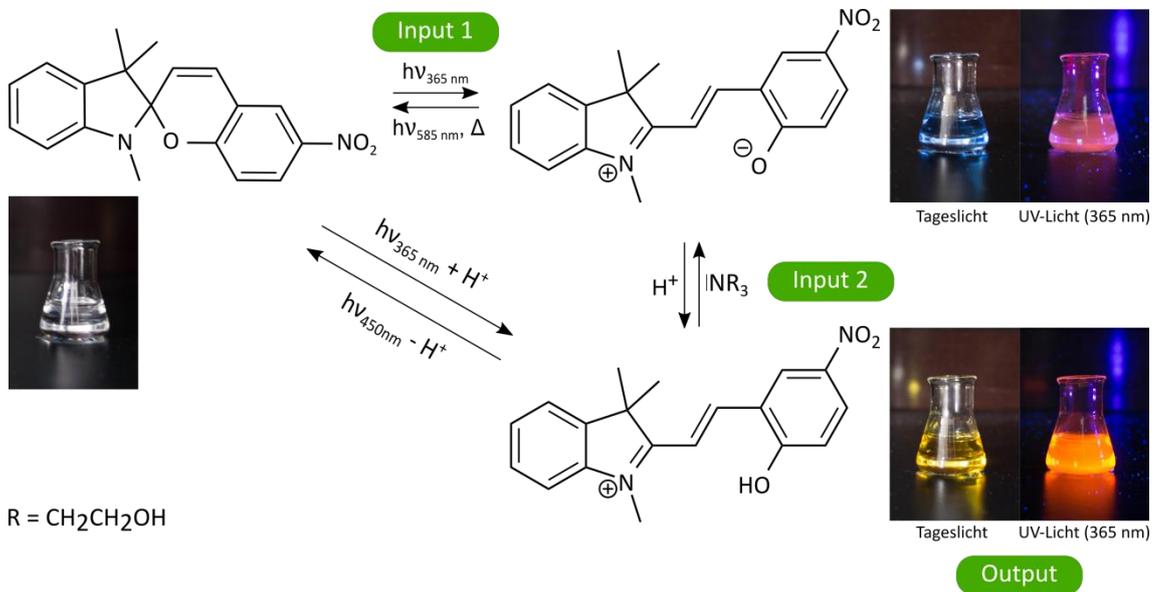


Abbildung 4: AND-Gate mit Spiropyran/Merocyanin ($c(\text{SP}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) in Toluol

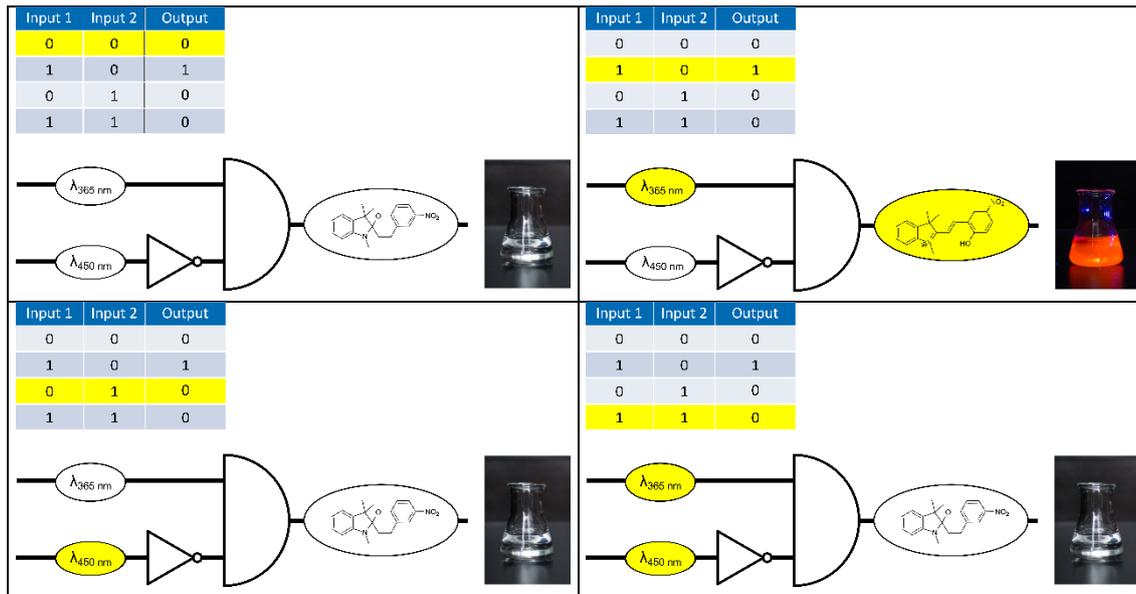


Abbildung 5: Darstellung der INHIBIT-Verknüpfung mit Spiropyran/Merocyanin in Tetrahydrofuran im scheLM-Layout