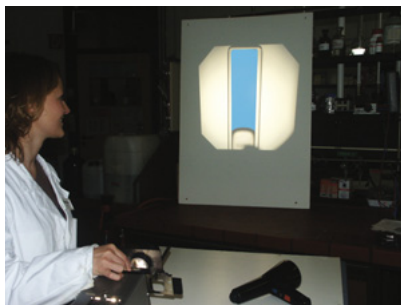


Chamäleon-Farben



B1 Photochrome Lösung im Licht einer Halogenlampe (V1)



B2 Auf eine „intelligente Folie“ (photochrome Folie) kann mit einer LED-Taschenlampe gezeichnet oder geschrieben werden.

A: Erläutern Sie den Unterschied zur Lösung in B1.

Versuche

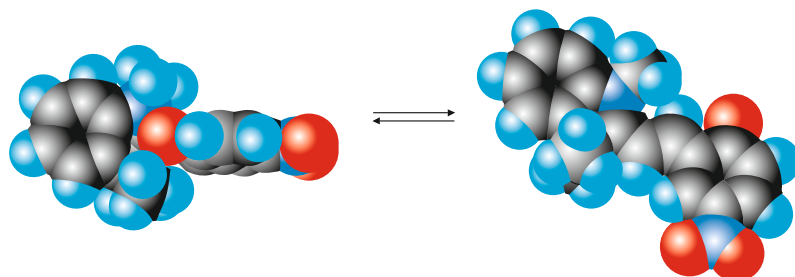
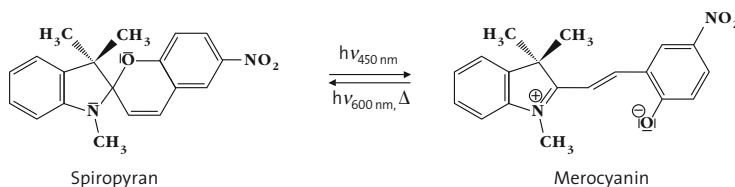
V1 Lösen Sie ca. 10 mg Spiropyran*¹ in 1,5 mL Toluol* und füllen Sie die farblose bis schwach gelbe Lösung in eine Küvette oder ein kleines Rggl. Verschließen Sie das Gefäß. Halten Sie die Lösung 5 s lang in den Strahlengang eines Diaprojektors mit Halogenlampe (200 W). Beobachten Sie die Farbe der Lösung auf der Projektionsfläche. Stellen Sie die Lösung ins Dunkle und notieren Sie nach 25 s und nach 50 s die Farbe. Wiederholen Sie die Arbeitszyklen dreimal.

V2 Bestrahlen Sie die Spiropyran*-Lösung aus V1 durch verschiedene Lichtfilter (rot, blau, gelb) oder mit verschiedenfarbigem Licht aus LED-Taschenlampen. Stellen Sie fest, bei welchen Farben sich die Lösung verfärbt.

V3 Kühlen Sie die Lösung aus V1 in einem Eis-Wasser-Salz-Bad auf ca. 0 °C. Bestrahlen Sie die Lösung 5 s lang mit weißem Licht (Diaprojektor) oder mit der LED-Taschenlampe ($\lambda = 400$ nm). Beobachten Sie die Geschwindigkeit der Blaufärbung. Stellen Sie die Lösung sofort ins Dunkle und notieren Sie nach 25 s, 50 s und 100 s die Farbe. Stellen Sie die Unterschiede zu V1 fest.

Auswertung

- Erklären Sie die Ergebnisse von V1 mit der Reaktionsgleichung in B3.
- Geben Sie die Summenformeln (Molekülformeln) von Spiropyran und Merocyanin (B3) an und begründen Sie, warum es sich um Isomere handelt.
- Ordnen Sie den Farbänderungen bei V1 bis V3 die Begriffe photochemische Reaktion und thermische Reaktion zu.
- Thermische Reaktionen haben eine positive Aktivierungsenergie, ihre Geschwindigkeit steigt mit der Temperatur. Begründen Sie mithilfe der Ergebnisse von V1 und V2, warum das für photochemische Reaktionen nicht zutrifft.
- Stellen Sie eine begründete Vermutung darüber auf, wie die blaue Zeichnung von der Folie aus B2 schnell gelöscht und wie sie langfristig erhalten (gespeichert) werden kann.



¹ Das hier eingesetzte Spiropyran ist unter der Bezeichnung 6-Nitro-1',3',3'-trimethyl-spiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indolin] im Chemikalienhandel erhältlich. Es kann auch nach Angaben aus *Chemie 2000+ Online* bezogen oder selbst synthetisiert werden.

B3 Reaktionsgleichung und Modelle zu V1 bis V3. **A:** Erklären Sie, warum das Merocyanin bei einer größeren Wellenlänge Licht absorbiert als das Spiropyran.

Die Lösung aus B1 und die Folie aus B2 verhalten sich wie Chamäleons: Sie ändern ihre Farben in Abhängigkeit von den Lichtverhältnissen. Die reversible Farbänderung von Substanzen bei Licht und Dunkelheit oder bei Licht verschiedener Wellenlängen nennt man **Photochromie**. Das Isomeren-Paar Spiropyran-Merocyanin (B3) ist ein photochromes System. In Toluol-Lösung erscheint dieses System bei Raumtemperatur und ohne Lichtbestrahlung farblos bis schwach gelb, weil sich das **chemische (thermodynamische) Gleichgewicht** einstellt, in dem das energieärmere Isomer, das Spiropyran A, stark überwiegt (B3, B4). Bei Bestrahlung mit weißem oder blauem Licht werden die Spiropyran-Moleküle elektronisch angeregt. Bei Bestrahlung mit weißem oder blauem Licht werden die Spiropyran-Moleküle elektronisch angeregt. Sie reagieren entlang der grünen Pfeile in B4 zu Merocyanin-Molekülen (vgl. dazu auch *Chemie 2000+ Online*). Dieser Reaktionsweg, der den angeregten Zustand einschließt, ist typisch für eine **photochemische Isomerisierung**. Die thermische Isomerisierung des Merocyanins zum Spiropyran verläuft dagegen ausschließlich im Grundzustand entlang der blauen Kurve von B nach A. Die Aktivierungsenergie E_{a_2} ist so gering, dass die Reaktion schon bei Raumtemperatur relativ schnell verläuft.

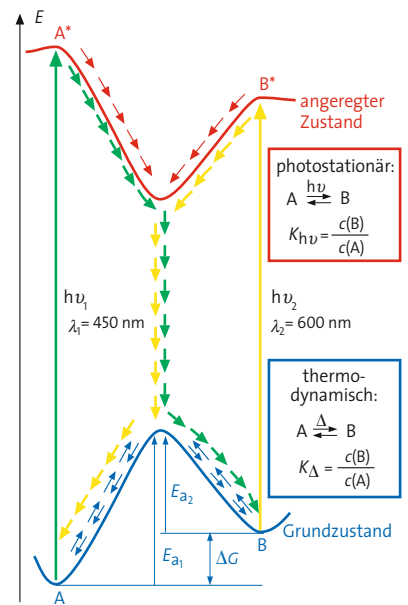
Bei Dauerbestrahlung mit weißem oder blauem Licht überlagern sich die photochemische Isomerisierung $A \rightarrow B$ und die thermische Isomerisierung $B \rightarrow A$. Es stellt sich ein **photostationärer Zustand** ein, in dem das Merocyanin überwiegt. Bestrahlt man dagegen mit gelben Licht, so kann nur die Reaktion $B \rightarrow A$ thermisch oder photochemisch ablaufen (gelbe Pfeile in B4). Es entsteht ein anderer photostationärer Zustand, in dem Spiropyran ganz stark überwiegt. Somit verhält sich das photochrome System Spiropyran-Merocyanin wie ein **molekularer Schalter**, der mit blau-violetttem Licht in die eine und mit gelben Licht in die andere Richtung geschaltet werden kann.

Derartige Schalter kommen in biologischen Systemen vor. Ein Beispiel ist Retinal im Rhodopsin aus den Stäbchenzellen der Netzhaut unserer Augen (vgl. S. 233). In der Forschung versucht man, nach gleichem Prinzip wie in der Natur sogenannte **Nano-Maschinen** oder **molekulare Maschinen** zu entwickeln, die mit Licht schaltbare Einheiten enthalten. Das in B5 dargestellte ringförmige System besteht aus einem Kronenether-Fragment und einer Azobenzol-Einheit als Schalter. Mit diesem können Alkalimetall-Ionen wie mit einem molekularen Trojanischen Pferd durch eine Doppellipid-Membran geschleust werden. Photochrome Systeme werden für die Herstellung farb- und helligkeitsgetönter Gläser eingesetzt und könnten in Zukunft auch bei der reversiblen Datenspeicherung Anwendung finden.

Aufgaben

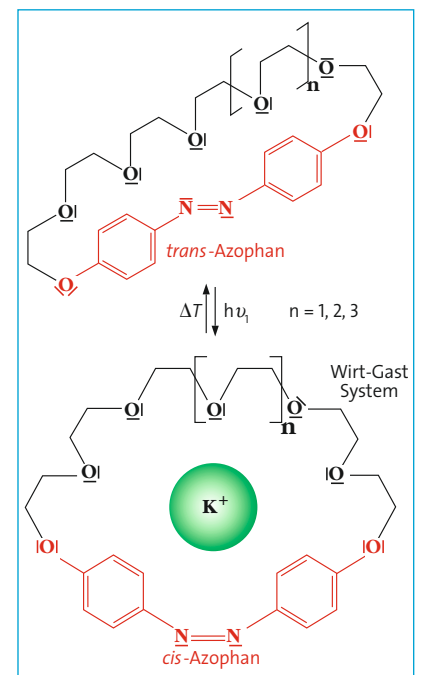
A1 Erläutern Sie, welche Atome aus dem Ringmolekül in B5 auf welche Weise mit dem Alkalimetall-Ion wechselwirken, und erklären Sie, warum der Komplex lipophil ist.

A2 Erklären Sie die Gültigkeit von $K_{hv_1} > K_{\Delta}$ für die beiden Konstanten aus B4.



$K_{\Delta} \neq K_{hv}$ und $K_{hv_1} \neq K_{hv_2}$

B4 Energiediagramm zum photochromen System Spiropyran (A) – Merocyanin (B) in Toluol. **A:** Erklären sie, warum mit Rotlicht von B nach A, aber nicht umgekehrt „geschaltet“ werden kann.



B5 Molekulare Schalter (rot) in Nano-Maschinen. **A:** Benennen Sie den Reaktionsstyp, der beim Schalten stattfindet.