

Ein multiples Chamäleon

Photochromie, Solvatochromie und aggregationsinduzierte Fluoreszenz

S. Spinnen, M. W. Tausch

Neue Experimente mit dem molekularen Schalter Spiropyran-Merocyanin zeigen in flüssigen Zweiphasensystemen faszinierende Farberscheinungen und eröffnen Zugänge zu interessanten Teilaspekten des Basiskonzepts (Teilchen)Struktur-Stoff(Eigenschaften).

Stichworte: Solvatochromie, Photochromie, Aggregationen, Fluoreszenz

1 Spiropyran – ein didaktisches Juwel

Spiropyran-Verbindungen sind seit den 1950-er Jahren bekannt und werden neuerdings intensiv erforscht, weil sie Anwendungen im Bereich der intelligenten Materialien als optische Speichermedien und Sensoren sowie als molekulare Schalter in der Medizin finden [1].

Mit der im Chemikalienhandel käuflichen Verbindung 6-Nitro-1,3,3-trimethylindolino-spiro-benzopyran, kurz als Spiropyran bezeichnet und dem daraus durch Lichtbestrahlung zugänglichen Isomer Merocyanin (vgl. Formeln in Abb. 2 und Abb. 5) wurden in den letzten 20 Jahren zahlreiche Experimente entwickelt, die mit unterschiedlichen didaktischen Intentionen vom Kindergarten bis zum Abitur eingesetzt werden können. Das ist möglich, weil die experimentellen Variationen von der Erzeugung, Speicherung und Löschung blauer (oder roter) Abdrücke von Gegenständen auf „intelligenten Folien“ (Kindergarten, Grundschule, Sek. I) bis zu differenzierenden Betrachtung von energetischen und kinetischen Merkmalen thermischer und lichtgetriebener Reak-

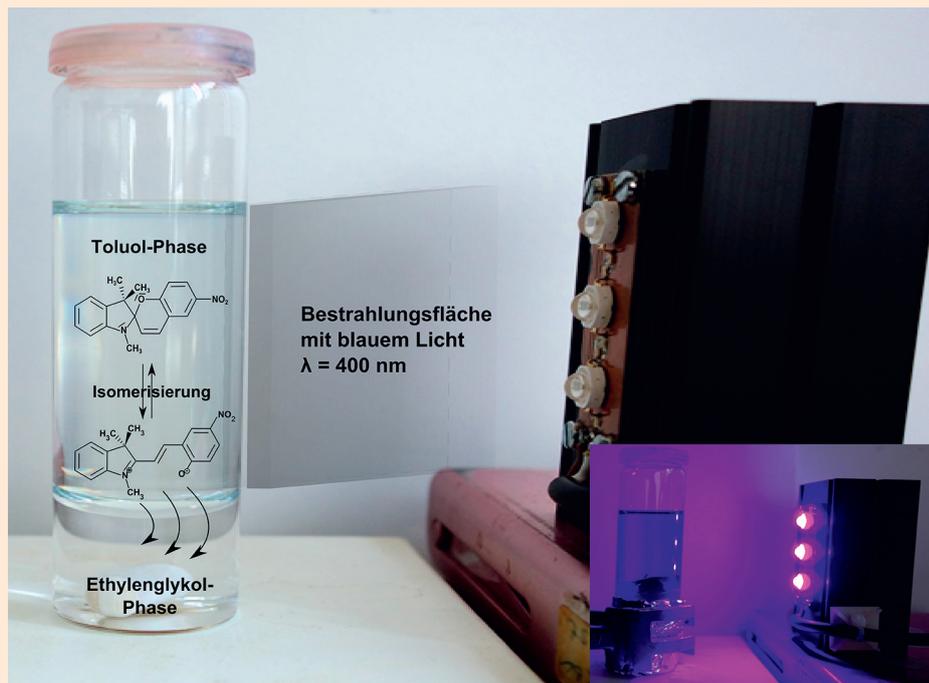


Abb. 2: Prinzip der Extraktion von Merocyanin aus Toluol in Ethylenglykol bzw. Wasser. Die wässrige Phase wird während der Bestrahlung mit Alufolie abgedeckt (Bildausschnitt rechts).

tionen, verschiedenen Arten von Gleichgewichten und farbbestimmenden Strukturmerkmalen (Sek. II) reichen [2–4]. Experimente mit Spiropyran sind in den verschiedenen Länderausgaben des Lehrwerks CHEMIE 2000+ [5] jeweils so eingebunden, dass es der Obligatorik des jeweiligen Lehrplans (Kernlehrplans, Kerncurriculums, Bildungsplans etc.) entspricht, d. h. Pflichtinhalte, Kompetenzen und Basiskonzepte aus dem jeweiligen Bundesland anhand innovativer und motivierender Experimente und Kontexte erschlossen werden können. Das „didaktische Juwel“ Spiropyran ist daher auch ein Hauptakteur im Experimentierkoffer **Photo-Mol** (Photonen und Moleküle), der zum *Internationalen Jahr des Lichts* 2015 entwickelt wurde. Dieser Koffer ist als Interaktionsbox für forschend-entwickelnden Unterricht konzipiert und kann über die Firma *Hedinger* erworben werden [6].

Nachfolgend berichten wir über neue Experimente, in denen das „Chamäleon“

Spiropyran-Merocyanin ganz unterschiedliche Farberscheinungen durch Absorption und Emission von Licht zeigt. Damit liefert es phänomenologische Musterbeispiele für die Vertiefung des Wissens über die Relation Struktur-Eigenschaft, insbesondere unter Berücksichtigung der nanoskopischen Umgebung, in der sich die farberzeugenden Teilchen befinden.

2 Neue Experimente – neue Erkenntnisse

Wie in vorangegangenen Arbeiten gezeigt wurde [4, 5], hängen die **Photochromie** und das solvatochrome Verhalten des Isomerenpaares Spiropyran-Merocyanin sehr stark von der Polarität des Lösemittels bzw. von der Umgebung in einer Feststoffmatrix ab. Das Merocyanin-Molekül mit zwitterionischer Struktur ist in polaren Lösemitteln wie z. B. Ethanol und Ethylenglykol thermodynamisch stabiler (energieärmer) als das weitgehend unpolare Spiropyran-Molekül. Grund hierfür



Abb. 1: Photo-Mol Koffer

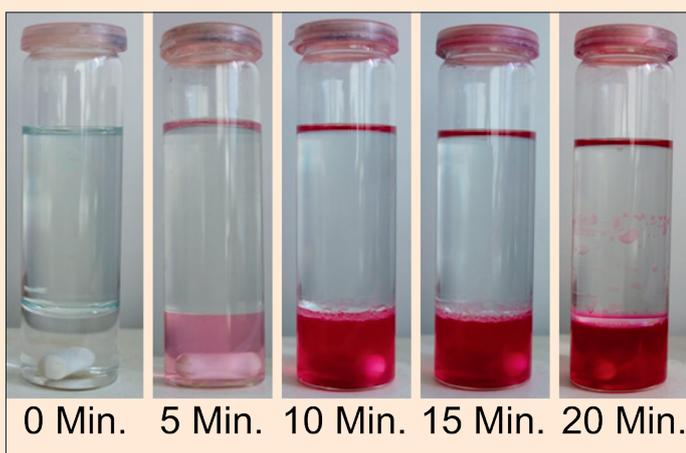


Abb. 3: Verfärbung der der ethylenglykolischen Phase bei Bestrahlung.

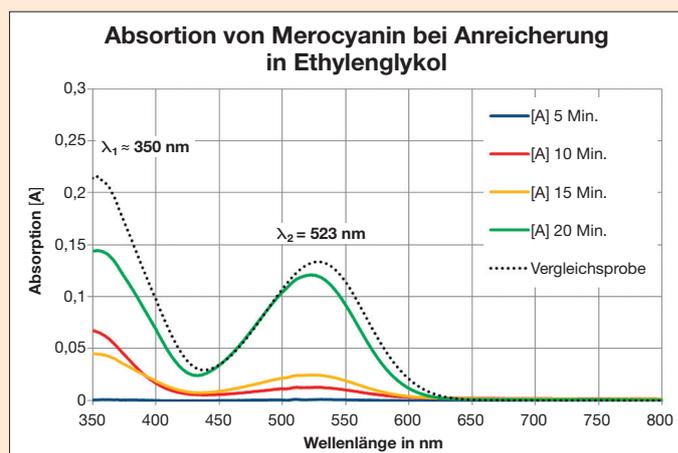


Abb. 4: Absorptionskurven der Ethylenglykol-Phase (vgl. Text).

ist die bessere Stabilisierung des elektronischen Grundzustandes von zwitterionischen Merocyanin-Molekülen durch polare Lösemittel-Moleküle.

Die Idee war, mittels Bestrahlung mit Licht einen Phasentransfer von Spiropyran-Merocyanin zwischen einem hydrophoben Lösemittel (Toluol) aus unpolaren Molekülen und einem hydrophilen Lösemittel (Ethylenglykol) aus polaren Molekülen zu induzieren. Nach den in Abb. 2 skizzierten Gedanken sollte in Toluol gelöstes Spiropyran durch Bestrahlung in Merocyanin überführt werden und dieses sollte spontan in die ethylenglykolische Phase übergehen. Dort sollte sich Merocyanin in sicht- und messbaren Mengen anreichern.

Diese Versuchshypothese wurde durch Bestrahlung der Spiropyran-Lösung in Toluol mit LEDs ($\lambda = 400$ nm, Abb. 2) überprüft und erwies sich als zutreffend. Die in Abb. 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationszunahme des Merocyanins in der Ethylenglykol-Phase anhand der Rotfärbung direkt beobachtbar ist.

Selbstverständlich können auch photometrische Messungen der Ethylenglykol-Proben durchgeführt werden. Diese zeigen einen Zuwachs der Absorptionen im Bereich um $\lambda_1 \approx 350$ nm und $\lambda_2 \approx 523$ nm (Abb. 4) und das wird durch den Anstieg der Merocyanin-Konzentration im Ethylenglykol verursacht. Nach ca. 20 min steigt die Konzentration von Merocyanin nicht weiter.

Die Konzentrationsstagnation lässt sich auf eine mögliche thermische Re-isomerisierung Merocyanin \rightarrow Spiropyran zurückführen. Rückgebildetes Spiropyran diffundiert wegen der besseren Stabilisierung in die Toluol-Phase und kann dort erneut angeregt werden, wonach es wieder zur Isomerisierung Spiropyran \rightarrow Merocyanin kommt. Auf diese Weise stel-

len sich nach ca. 20 min *intra-* und *interphasische* Gleichgewichte zwischen Spiropyran und Merocyanin ein (Abb. 5). Die Lage des Gesamtgleichgewichts während der Bestrahlung und ohne Bestrahlung ist verschieden.

Versuch: Bestrahlung von Spiropyran im Zweiphasengemisch

Geräte und Chemikalien: großes Schnappdeckelglas (alternativ ein schmaler Glaskolben), Magnetrührer, Rührfisch, Spatel, Stativ-Material, blaue high power LEDs ($\lambda = 400$ nm, 3 x 300 mW) oder UV-Handlampe ($\lambda = 366$ nm), Alufolie und Mikropipette (alternativ 1-mL-Spritze), Toluol, Ethylenglykol, 100 mg Spiropyran (6-Nitro-1,3,3-trimethyl-indolino-spiro-benzopyran)

Durchführung: Zur Herstellung eines Zweiphasengemisches werden 30 mL Spiropyran-Lösung in Toluol ($c = 0,155$ mmol/L) mit 10 mL Ethylenglykol unterschichtet. Die Toluol-Phase wird anschließend mit einer Batterie aus drei blauen high power LEDs ($\lambda = 400$ nm; 3 x 300 mW) im Abstand von 10 cm für je 5 min über einen Zeitraum von 30 min bestrahlt. (Alternativ kann auch mit Sonnenlicht oder mit einer LED-Taschenlampe bestrahlt werden; die Reaktionszeiten sind dann andere.) Die Ethylenglykol-Phase wird während der Bestrahlung mit Alufolie abdunkelt. Nach jeweils 5 min werden ca. 300 μ L der Ethylenglykol-Phase zur photometrischen Bestimmung entnommen. Damit werden Absorptionskurven und ggf. auch Emissionskurven im Wellenlängenbereich $\lambda = 350$ bis $\lambda = 800$ nm aufgenommen (vgl. Abb. 4 und Abb. 7).

3 Basiskonzept Struktur-Eigenschaft und Molekül-Aggregationen

Das Basiskonzept Struktur-Eigenschaft ist eine Leitlinie im Fach Chemie vom

Anfangsunterricht bis zum Abitur. Mit Hilfe des Isomerenpaares Spiropyran-Merocyanin lassen sich unterschiedliche Aspekte zum Struktur-Eigenschaft-Modell erarbeiten.

Versuch: Fluoreszenzverhalten von Merocyanin in unpolaren und polaren Lösemitteln

Geräte und Chemikalien: kleine Schnappdeckelgläserchen, Messzylinder, UV-Leuchtröhre (im Baumarkt kostengünstig erhältlich, $\lambda = 366$ nm), Toluol, Diethylether, Aceton, DMSO (Dimethylsulfoxid), Propan-2-ol (Isopropanol), n-Propanol, Ethanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Spiropyran (6-Nitro-1,3,3-trimethylindolino-spiro-benzopyran)



Abb. 5: Intra- und interphasische Gleichgewichte im Zweiphasengemisch mit Spiropyran-Merocyanin

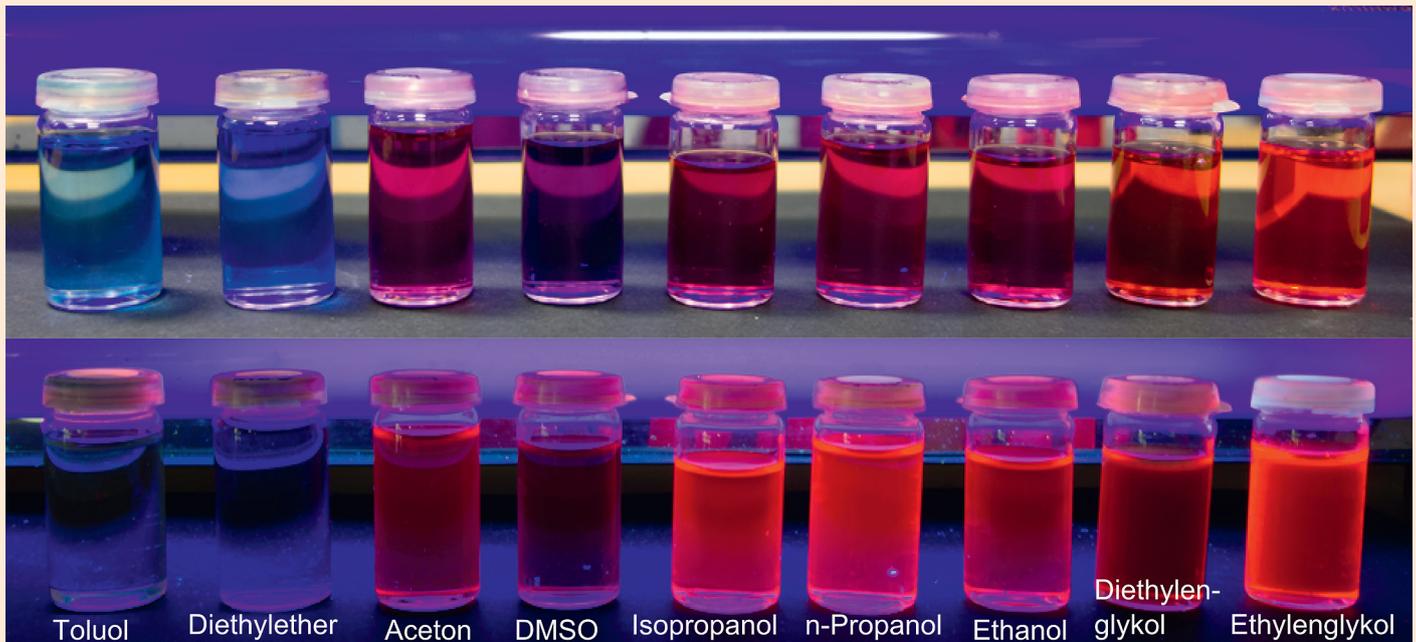


Abb. 6: Merocyanin-Lösungen zeigen im Tageslicht unterschiedliche Farben (obere Reihe); sie fluoreszieren im UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) rot, jedoch nur in bestimmten Lösemitteln (untere Reihe)

Durchführung: Jeweils 5 mL verschiedener Spiropyran-Lösungen ($c = 0,155 \text{ mmol/L}$) werden in Schnapdeckelgläser abgefüllt. Die Proben werden im abgedunkelten Raum mit einer UV-Leuchtröhre ($\lambda = 366 \text{ nm}$) im Abstand von ca. 5 cm bestrahlt und im UV-Licht betrachtet. Nach ca. 20 sec wird die Leuchtröhre ausgeschaltet und die Proben werden bei Tageslicht betrachtet.

Der Einfluss des Lösemittels auf die Farbe einer Merocyanin-Lösung ist bereits beschrieben worden, z. B. in [4] und [5]. Mit steigender Hydrophilie des Lösemittels wird das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Diese Eigenschaft wird als *negative Solvatochromie* bezeichnet. Sie ist darauf zurückzuführen, dass die höchste besetzte Energiestufe in den Merocyanin-Zwiter-

ionen energetisch abgesenkt wird, wenn die sie umgebenden Moleküle des Lösemittels polar sind [4, 5]. Neben der Farbigkeit durch Lichtabsorption wird auch das Fluoreszenzverhalten einer Merocyanin-Lösung durch das Lösemittel stark beeinflusst. Während man in unpolaren Lösemitteln wie Toluol keine Fluoreszenz erkennen kann, tritt bei polaren Lösemitteln eine rötliche Fluoreszenz auf (Abb. 6).

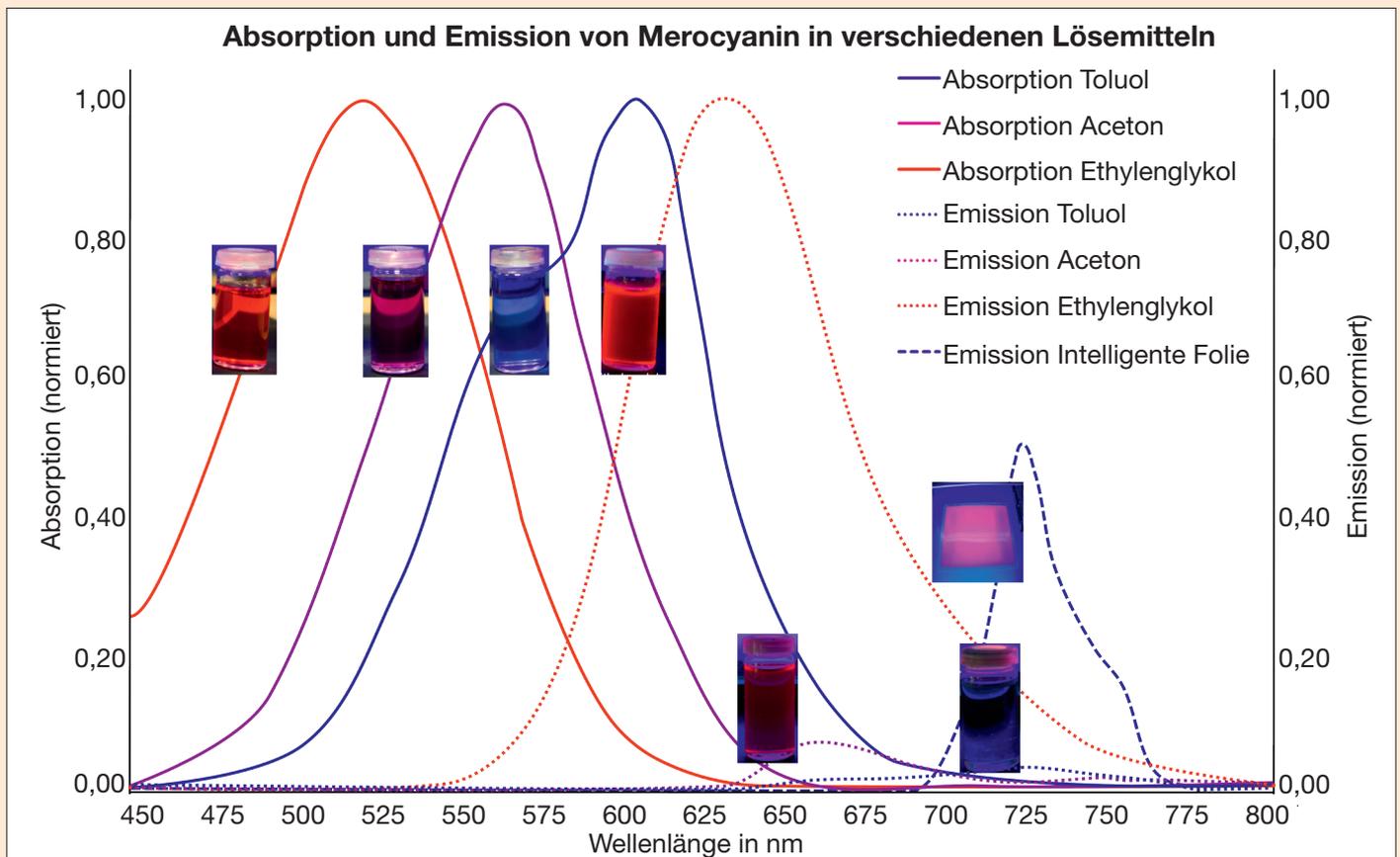


Abb. 7: Absorption und Emission unterschiedlicher Merocyanin-Lösungen

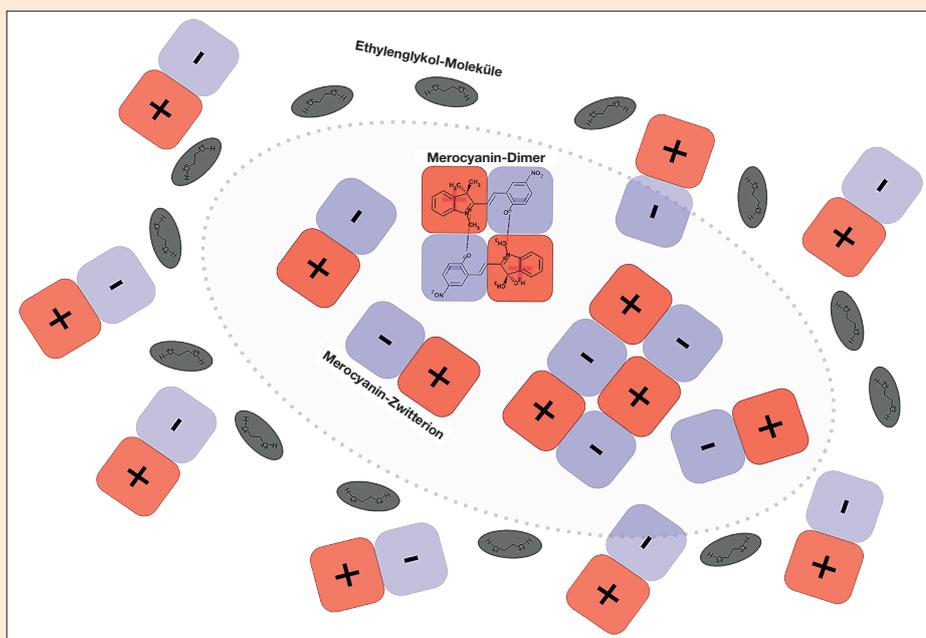


Abb. 8: Modell zu Aggregation von Merocyanin-Molekülen (Zwitterionen) in Ethylenglykol

Sie ist umso intensiver, je polarer das Lösemittel ist. In Abb. 7 sind die Absorptions- und Emissionskurven in einem Diagramm zusammengefasst. Darin sind die relativen Absorptionen und Emissionen der gemessenen Proben auf 1 normiert. Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima bei steigender Polarität in der Reihe Toluol-Aceton-Ethylenglykol ist klar zu erkennen (negative Solvatochromie). Ebenfalls ist bei den Emissionsmaxima jeweils eine bathochrome Verschiebung von ca. 100 nm gegenüber dem Absorptionsmaximum im gleichen Lösemittel zu erkennen (Stokes-Verschiebung). Ergänzend zu den molekularen Lösungen in den drei Lösemitteln enthält Abb. 7 auch das Fluoreszenzspektrum der „intelligenten Folie“, d. h. von Merocyanin, das in einer unpolaren Feststoffmatrix aus Polystyrol immobilisiert wurde [3–6]. Anders als die Lösung von Merocyanin in Toluol fluoresziert diese Probe recht intensiv.

Die Ursache für das unterschiedliche Emissionsverhalten von Merocyanin in Toluol und Polystyrol ist die in der Polymermatrix stark eingeschränkte innere Beweglichkeit in den Merocyanin-Molekülen (Rotationen und Schwingungen). In der Polymermatrix verankerte Merocyanin-Moleküle können aus dem elektronisch angeregten Zustand nicht durch Schwingungsrelaxation deaktivieren wie es in einer Toluol-Lösung der Fall ist. Die Deaktivierung findet bevorzugt durch Emission von Photonen statt, die mit der Fluoreszenz der Probe einhergeht [5].

Nun stellt sich die Frage, warum Merocyanin auch in Lösungen fluoreszieren

kann, wenn die Moleküle des Lösemittels polar sind. Eine Hypothese für die Erklärung dieses Phänomens kann in Anlehnung an [8] und [9] in der **Aggregation** von Molekülen gesehen werden, die modellhaft in Abb. 8 dargestellt ist. Die Merocyanin-Zwitterionen sind in der Umgebung polarer Ethylenglykol-Moleküle stabiler (energieärmer) als die unpolaren Moleküle des isomeren Spiropyrans. Eine spontane Isomerisierung Merocyanin \rightarrow Spiropyran ist daher bei Raumtemperatur stark eingeschränkt. Die in diesem Medium langlebigen Merocyanin-Zwitterionen aggregieren zu Dimeren und anderen Oligomeren, wie im gestrichelten Oval aus Abb. 8 angedeutet wird. In diesen Aggregaten ist die innere Beweglichkeit (Rotationen und Schwingungen) in einem Merocyanin-Molekül wiederum ähnlich eingeschränkt wie bei den Molekülen in der Polymermatrix. Angeregte Moleküle deaktivieren durch Emission von Lichtquanten und auf der Phänomenebene kommt es zur Fluoreszenz.

4 Didaktische Hinweise und Ausblick

Der in Teil 1 beschriebene Experimentierkoffer Photo-Mol enthält sowohl Spiropyran als auch die LED-Taschenlampen, mit denen die in diesem Beitrag beschriebenen Versuche durchführbar sind. Darin sind auch Arbeitsblätter für die Sek. I und II sowie Modellanimationen enthalten, die bei der didaktischen Verwertung dieser Experimente hilfreich sind. Weitere Experimente und didaktische Materialien mit dem molekularen Schalter Spiropyran-Merocyanin werden im Rahmen des Promo-

tionsvorhabens „Molekulare Logik mit farbabsorbierenden und –emittierenden Molekülen“ erforscht und entwickelt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG wird für die Förderung des Forschungsvorhabens TA 228/4-1 **Photo-LeNa** (Photoprozesse in der Lehre der Naturwissenschaften) gedankt.

Literatur

- [1] N. A. Murugan, S. Chakrabarti, H. Agren, Solvent Dependence of Structure, Charge Distribution, and Absorption Spectrum in the Photochromic Merocyanine-Spiropyran Pair, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115, 4025 (2011)
- [2] M. W. Tausch: Ungleiche Gleichgewichte, *Chemkon*, 3 (3), 123, (1996)
- [3] S. Krees, *Chemisches Gleichgewicht und Photostationäres Gleichgewicht*, PdN-ChiS, 61 (2), 18 (2012)
- [4] M. W. Tausch, S. Spinnen, S. Krees, M. Essers, *Die Umgebung macht's – Lichtabsorption und -emission in Lösung und Feststoffmatrix*, PdN-ChiS, 63 (2), 34 (2014)
- [5] M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, C. Bohrmann-Linde, S. Krees (Hrsg.), *CHEMIE 2000+, Qualifikationsphase*, C. C. Buchner Verlag, Bamberg 2014
- [6] <http://www.iyl2015.uni-wuppertal.de/material/equipment/photo-mol/index.html> (Zugriff: 20.05.2015 12:47)
- [7] Sebastian Spinnen, *Solvatochromie, Photochromie und Lumineszenz von Merocyanin in unpolaren und polaren Lösemitteln*, Thesis zur Erlangung des Master of Education an der BU Wuppertal, 2014
- [8] Weiguo Tian, Jintao Tian, An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions, *Dyes and Pigments*, 105, 66 (2014)
- [9] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Zhong Tang, Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts, *Advanced Materials*, 26 (31), 5429 (2014)

Anschrift der Verfasser

Prof. Dr. Michael W. Tausch

Sebastian Spinnen

Bergische Universität Wuppertal

FB C – L13.01/04

Gaußstr. 20, 42119-Wuppertal

E-mail: mtausch@uni-wuppertal.de

E-mail: s.spinnen@uni-wuppertal.de