

Photochromie

Organische Photochromie**

Obmann und Übersetzer: *Heinz Dürr**

1. Einführung

Photochromie lässt sich einfach als eine lichtinduzierte Farbänderung definieren (eine genauere Definition wird in Abschnitt 3 gegeben). Der Begriff ist sehr populär geworden, da viele Leute photochrome Brillen tragen, die im Sonnenlicht eindunkeln und bei diffusem Licht ihre Transparenz zurückgewinnen. Die ersten kommerziellen Gläser waren Glaslinsen, die mit anorganischen Salzen (meist Silbersalzen) dotiert waren. Aber in den letzten Jahren konnten sich organische photochrome Linsen, die leichter und daher angenehmer zu tragen sind, trotz ihrer begrenzten Lebensdauer auf dem Weltmarkt weitgehend durchsetzen.

Allerdings ist die Tatsache, dass einige chemische Verbindungen reversible photochemische Reaktionen eingehen, nicht vorrangig wegen der variablen optischen Transmission von Bedeutung, sondern vor allem, weil diese Eigenschaft einen Zugang zu einer Reihe physikalischer Phänomene wie optische Speicher und Schalter, variable elektrische Ströme, Ionentransport durch Membranen und variable Benetzbarkeit eröffnet. Für diese Zwecke werden organische photochrome Verbindungen oft in Polymere, flüssigkristalline Materialien oder andere Matrices eingebaut.

Der zunehmende Einsatz solcher bistabilen Systeme in den Materialwissenschaften erfordert einen Überblick über die grundlegenden Konzepte und das Vokabular dieses sich entwickelnden Gebietes.

Dieser Beitrag bietet einen kurzen geschichtlichen Überblick sowie allgemeine Definitionen und Konzepte, stellt die Familien organischer photochromer Verbindungen, photochrome biologische Rezeptoren und die chemische Basis der organischen Photochromie vor, behandelt mechanistische Aspekte und Anwendungen und schließt mit einer Liste der gängigen Abkürzungen sowie einer Zusammenstellung des

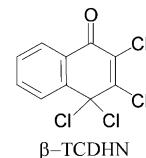
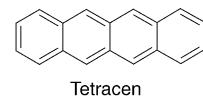
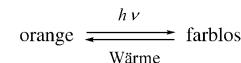
technischen Vokabulars für photochrome Brillengläser und Büchern über die Photochromie.

2. Kurzer geschichtlicher Überblick

2.1. Von den ersten Beispielen zur Namensgebung

Die ersten Beispiele photochromer Moleküle gehen auf einen Farbwechsel von bestimmten Substanzen zwischen Tag und Nacht zurück. Fritsche berichtete 1867^[1] über das Ausbleichen einer orangefarbenen Lösung von Tetracen im Tageslicht und die Rückbildung der Farbe im Dunkeln. Später fand ter Meer^[2] einen Farbwechsel des Kaliumsalzes von Dinitroethan im Festkörper von Gelb im Dunkeln nach Rot im Tageslicht. Ein anderes frühes Beispiel stammt von Phipson,^[3] der beobachtete, dass Zaunpfähle am Tage schwarz, in der Nacht jedoch weiß waren. Dies rührte von einem Zinkpigment – wahrscheinlich Lithopon – her. 1899 studierte Markwald den reversiblen Farbwechsel von 2,3,4,4-Tetrachlornaphthalin-1(4H)-on (β -TCDHN) im festen Zustand;^[4] er hielt ihn für ein lediglich physikalisches Phänomen, das er „phototropy“ nannte. Dieser Terminus wurde damals verwendet. Er ist jedoch irreführend, da er im Deutschen identisch mit dem Begriff Phototropie (engl.: phototropism) ist, der biologische Phänomene beschreibt, und sollte deshalb vermieden werden.

Das Interesse an der Photochromie war in der Folgezeit kontinuierlich, wenn auch begrenzt vorhanden, bis zwischen



[*] H. Dürr
FR 8.12 Organische Chemie, Universität des Saarlandes
Postfach 151150, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-818877
E-mail: h.duerr@mx.uni-saarland.de

[**] Copyright © der englischen Fassung, die unter dem Titel „Organic Photochromism“ von **H. Bouas-Laurent** (Bordeaux, Frankreich) und **H. Dürr** (Saarbrücken, Deutschland) für die Veröffentlichung in *Pure Appl. Chem.* 2001, 73, 639–665^[50] vorbereitet wurde: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieses Technical Report. H. D. dankt vor allem H. Bouas-Laurent und H. Rau für die kritische Durchsicht der Übersetzung sowie T. Hartmann, A. Engelke und Helga Dürr für ihre Hilfe bei deren Abfassung.

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächste Übersetzung („Der Begriff Dimensionalität in der Analytischen Chemie – Grundlagen und Anwendungen“) ist für Heft 35/2004 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

1940 und 1960 verstärkt mechanistische und Synthesestudien insbesondere in den Arbeitsgruppen von Hirshberg und Fischer in Israel durchgeführt wurden. 1950 schlug Hirshberg^[5] den Terminus Photochromie (aus dem Griechischen *phos* = Licht und *chroma* = Farbe) für das Phänomen vor. Dieser Name ist der heute gültige. Das Phänomen ist jedoch nicht auf farbige Verbindungen beschränkt, sondern umfasst Systeme, die vom kurzweligen UV bis zum langwelligen IR absorbieren, sowie sehr schnelle ebenso wie sehr langsame thermische Prozesse.

2.2. Entwicklung des Gebietes

Das Gebiet der Photochromie entwickelte sich in den 1960er Jahren parallel zu den physikalischen Methoden (wie IR-, NMR-, Röntgen-, UV-, zeitaufgelöste und Blitzlichtspektroskopie) und der organischen Synthese. Photochrome Gläser wurden verfügbar und stimulierten weitere Forschungsarbeiten. Anwendungen wie der photochrome Mikrobildprozess (PCMI = PhotoChromic Micro Image), mit dem es möglich war, die 1245 Seiten der gesamten Bibel auf etwa 6 cm² zu reduzieren, riefen großes Interesse hervor. Ein wichtiges Buch erschien 1971.^[6] Aber es schien, dass die Photozerersetzung der bekannten Familien organischer photochromer Verbindungen deren Potenzial für Anwendungen limitierte.^[7]

Eine Wiederbelebung des Gebietes begann in den 1980er Jahren, im Wesentlichen dank der Entwicklung ermüdungsfreier Spirooxazin- und Chromenderivate (Abschnitt 4). Sie ermöglichen die Herstellung und die kommerzielle Anwendung photochromer Brillengläser. Von da an wurden weitere kommerzielle Systeme entwickelt und neue photochrome Systeme entdeckt und erforscht. Parallel hierzu erschienen mehrere Bücher (siehe Abschnitt 11) und eine Flut von Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften, und es wurden internationale Tagungen abgehalten (ISOP: International Symposium on Photochromism).

3. Allgemeine Definitionen und Konzepte

3.1. Definition der Photochromie

Photochromie ist die reversible Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Formen A und B mit verschiedenen Absorptionsspektren,^[*] die in einer oder in beide Richtungen durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung ausgelöst wird (Abbildung 1). Die thermodynamisch stabilere Form A wird durch Bestrahlung in die Form B überführt. Die Rückreaktion kann thermisch (Photochromie vom T-Typ) oder photochemisch (Photochromie vom P-Typ) erfolgen.

Die vorherrschenden organischen photochromen Systeme basieren auf unimolekularen Reaktionen, wobei in den

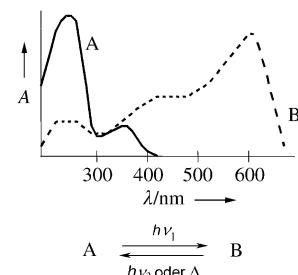


Abbildung 1. Zur Definition der Photochromie.

meisten Fällen die Form A farblos oder schwach gelblich und die Form B farbig (z. B. blau oder rot) ist. In diesen Fällen spricht man von positiver Photochromie. Andere Systeme sind bimolekular, z. B. die, die auf Photocycloadditionen beruhen. Ist $\lambda_{\max}(A) < \lambda_{\max}(B)$, spricht man von negativer oder inverser Photochromie.

Unimolekulare Prozesse treten zum Beispiel bei Spiropyranen auf, einer Familie von Verbindungen (Abschnitt 4), die intensiv bearbeitet wurde. Photochrome feste oder (in Ethanol, Toluol, Ether, Ketonen, Estern etc.) gelöste Spiropyran sind farblos oder schwach farbig. UV-Bestrahlung erzeugt Farbe. Die farbigen Lösungen bleichen durch thermisch ausgelöste Rückkehr zu ihrer Ausgangsform aus; in vielen Fällen wird diese Ausbleichreaktion auch durch sichtbares Licht ausgelöst. Einige Spiropyran zeigen negative Photochromie; sie sind im Dunkeln farbig und werden durch UV-Licht ausgebleicht. Viele Spiropyran sind darüber hinaus thermochrom (siehe Abschnitt 3.8), und die Spektren der Farbform sind identisch mit denen der photochemisch erzeugten Form.

3.2. Ein- und Zweiphotonensysteme

Im allgemeinen beruhen photochrome Prozesse auf einem Einphotonenmechanismus: Die Form B wird ausgehend vom angeregten Singulett- (¹A*) und/oder Tripletzustand (³A*) gebildet. Sie kann aber auch von einem höheren, durch die Absorption zweier Photonen entstandenen Zustand aus erzeugt werden.

Zwei-Photonen-Photochromie

Die Übergangswahrscheinlichkeit, mit der der Endzustand besetzt (und so das Photoprodukt erhalten) wird, hängt vom Produkt der Photonendichten $E_{p(1)}$ und $E_{p(2)}$ der zwei Anregungsstrahlen ab. Deshalb ist es vorteilhaft, Piko- oder Sub-Pikosekunden-Laser mit hoher Photonendichte einzusetzen. Zwei Absorptionsprozesse können dabei unterschieden werden (Abbildung 2):

- die gleichzeitige Absorption zweier Photonen über ein virtuelles Niveau,
- die stufenweise (oder sequenzielle) Absorption von zwei Photonen, wobei die Absorption des zweiten Photons von einem realen Energieniveau ausgeht.

Der Simultanprozess (a) ist erfolgreich zur ortsspezifischen Anregung photochromer Moleküle im Volumen von 3D-Speichersystemen genutzt worden (Schreibprozess).

[*] Die Unterschiede in den spektroskopischen (optischen) Eigenschaften gehen mit Unterschieden in anderen physikalischen Eigenschaften einher.

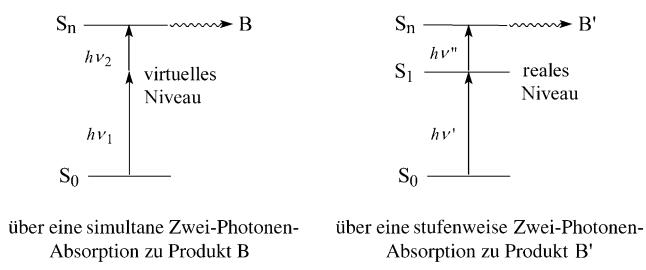


Abbildung 2. Zwei Möglichkeiten der Zwei-Photonen-Absorption.

Auch zur Anregung der Fluoreszenz der Farbform von Molekülen, d.h. für den Leseprozess, wurde eine Zwei-Photonen-Absorption eingesetzt.^[8,9]

Alternativ kann der Anregungsprozess über ein metastabiles Intermediat (Prozess b) erfolgen, z.B. beim Naphthopyranderivat **1**, das über das nicht isolierte Intermediat X zum Bicyclohexenderivat **2** isomerisiert (Abbildung 3). Die Auto-

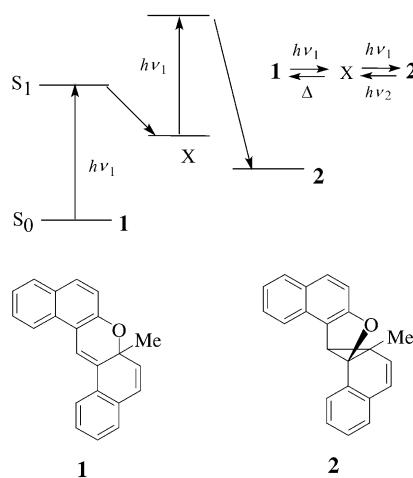


Abbildung 3. Stufenweise Zwei-Photonen-Photochromie-Reaktion **1**↔**2**. Im Energieniveaudiagramm ist nur die Hinreaktion wiedergegeben.

ren nutzten zwei 405-nm-Photonen und beobachteten, dass die Quantenausbeute proportional zum Quadrat der Photondichte ist. Die Rückreaktion **2**→**1** erfolgte bei Bestrahlung mit 334 nm.^[10]

3.3. Photochrome Verbindungen

Photochrome Verbindungen sind chemische Spezies mit photochromen Eigenschaften. Die folgenden englischen Begriffe, die manchmal als Synonyme verwendet werden, sollten vermieden werden: „photochromics“ gilt als umgangssprachlich, „photochromes“ sind Kontaktabzüge der Farbphotographie, „photochromy“ ist eine alte Technik der Farbphotographie.

3.4. Phototropie

Mit Phototropie bezeichnet man ein lichtinduziertes, gerichtetes Wachstum von Pflanzen, wobei die Orientierung zum Licht hin oder vom Licht weg sein kann.

3.5. Chromie

Chromie wird als Endung verwendet und bedeutet „reversible Farbänderung“ und im weiteren Sinne auch reversible Änderung anderer physikalischer Eigenschaften. Das Stammwort zeigt das die Änderung auslösende Phänomen an, z.B. bedeutet Photochromie, dass elektromagnetische Strahlung der Auslöser ist. Weitere mit der Photochromie verknüpfte Phänomene sind in den Abschnitten 3.6–3.18 erklärt.

3.6. Heliochromie

Dieser Begriff wurde von Heller geprägt^[11] und kennzeichnet Verbindungen mit einer hohen Effizienz der Farbbildung bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht und niedriger Ausbleichgeschwindigkeit unter sichtbarem Licht, aber mäßiger Effizienz des thermischen Ausbleichens bei Raumtemperatur. Sie werden durch nichtgefiltertes Sonnenlicht in die Farbform überführt und durch diffuses Tageslicht entfärbt. Daher sind sie für Sonnenbrillen besonders geeignet.

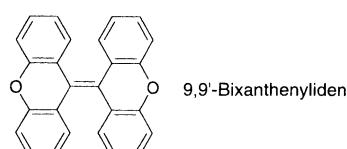
3.7. Elektrochromie

Bei elektrochromen Verbindungen wird die reversible Änderung der Absorptionsspektren durch eine elektrochemische Reaktion (Oxidation/Reduktion) ausgelöst.^[12]

3.8. Thermochromie

Von Thermochromie spricht man bei einem thermisch induzierten reversiblen Farbwechsel. Eine große Gruppe von Verbindungen weist dieses Phänomen auf: organische, anorganische und metallorganische Verbindungen sowie makromolekulare (z.B. Polythiophen) und supramolekulare Systeme (z.B. Flüssigkristalle). Spiroheterocyclen (Spiropyran, Spirooxazine), Schiff-Basen und Bianthrone sind wohlbekannte thermochrome organische Verbindungen. Röhrt die Thermochromie einer Verbindung von der Assoziation mit einer anderen chemischen Spezies, wie Metallionen oder Protonen, oder von der Modifikation des Mediums durch einen thermischen Effekt her, dann spricht man von Thermosolvatochromie.^[13]

9,9'-Bixanthenyliden, ein typisches thermochromes Molekül, ist bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs farblos, bei Raumtemperatur gelbgrün und beim Schmelzen oder Erhitzen in siedendem Mesitylen tiefblau.^[14]

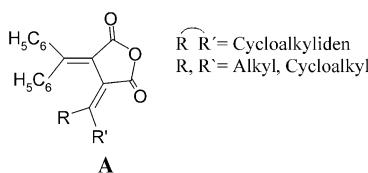


3.9. Piezochromie

Hiermit wird eine deutliche Farbänderung von Kristallen bei Druckänderung, z.B. mechanischem Mahlen, beschrieben. Die induzierte Farbe wandelt sich in die Ausgangsfarbe um, wenn die zerstörten Kristalle im Dunkeln aufbewahrt oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden. Das Mahlen erzeugt eine metastabile Form (vgl. Tribochromie, Abschnitt 3.10). Ein Beispiel für eine piezochrome organische Verbindung ist Diphenylflavulen.^[15]

3.10. Tribochromie

Anders als bei der Piezochromie wird bei der Tribochromie die Farbänderung nicht aufgehoben, wenn die Kristalle im Dunkeln gehalten oder in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Hier befinden sich die Kristalle vor der Zerstörung in einem metastabilen Zustand.^[16] A ist die allgemeine Formel einiger tribochromer Verbindungen.

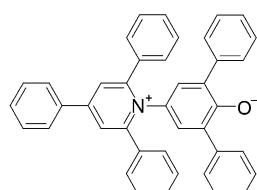


3.11. Solvatochromie

Von Solvatochromie spricht man, wenn die reversible Änderung der elektronischen spektroskopischen Eigenschaften einer chemischen Spezies (Absorption, Emission) durch das Lösungsmittel induziert wird.^[17,18]

3.12. Halosolvatochromie

In diesem Fall wird die Farbänderung durch die zunehmende Ionenstärke des Mediums bedingt, ohne dass sich das Chromophor chemisch ändert. Ein Beispiel ist der Betainfarbstoff 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenoxid. Er zeigt zum einen eine ausgeprägte Solvatochromie,



2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenoxid

die die Basis eines empirischen Parameters für die Solvenspolarität, des $E_T(30)$ -Wertes, ist. Zum anderen bewirkt die Zugabe von Salzen wie KI, Ca(SCN)₂ oder Mg(ClO₄)₂ zu Lösungen dieses Farbstoffs in Acetonitril eine hypsochrome

Verschiebung im UV/Vis-Spektrum, die mit steigender Ladung des Kations zunimmt. Die Kombination beider Effekte wird als Halosolvatochromie bezeichnet.^[19]

3.13. Gated Photochromie

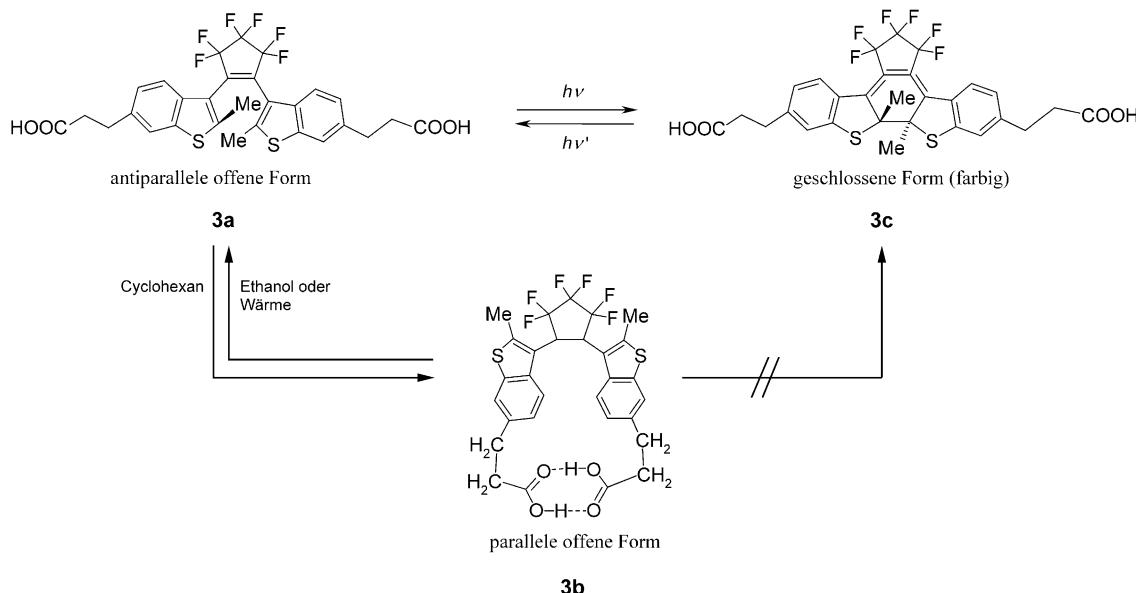
Bei diesem speziellen Typ der Photochromie werden eine oder beide Formen eines photochromen Systems reversibel (chemisch oder elektrochemisch) in eine nichtphotochrome Form überführt. Die Steuerung des Photochromieprozesses lässt sich hier mit der Durchfluss-Steuerung durch ein Gatter (gate) vergleichen. Das Öffnen und Schließen des Gatters kann von externen Stimuli wie Protonierung, Oxidation/Reduktion, Solvatisierung und Temperatur abhängen. Diese Art der Photochromie wird durch das Beispiel in Schema 1 illustriert.^[20] Die konrotatorische Photocyclisierung des Diarylethens **3** ist nur aus der antiparallelen Form **3a** möglich. In Cyclohexan oder Decalin tritt keine Cyclisierung ein, weil dort die parallele, durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Form **3b** vorliegt. Erhitzt man die Lösung auf 100°C oder gibt Ethanol zu, so werden die H-Brücken aufgebrochen und die photochrome Cyclisierung zu **3c** findet statt.

3.14. Dualmodus-Photochromie

Diese Photochromie findet man in komplexen Systemen. Sie kann alternativ durch zwei verschiedene externe Steuergrößen wie Licht und elektrischer Strom ausgelöst werden. In diesem Fall regulieren sich Photochromie und Elektrochromie gegenseitig. Abbildung 4 zeigt ein System, das als molekularer elektro-optischer Dualmodus-Schalter vorgeschlagen wurde.^[21] Es sollte ein reversibler Wechsel zwischen den Zuständen **4**, **5** und **6** möglich sein, die alle drei thermisch stabil sind und sehr unterschiedliche Absorptionsspektren liefern. Die farblose Verbindung **4** kann photochemisch reversibel in tiefblaues **5** umgewandelt werden, wobei **4** elektrochemisch inert, **5** aber aktiv ist und reversibel zwischen -1 und +1 V zu violettem **6** oxidiert werden kann. Die chinoide Spezies **6** wiederum ist photochemisch stabil, während **5** photochrom ist. Deshalb kann in diesem System die Information mit UV-Licht eingeschrieben werden, durch den elektrochemischen Prozess (**5**→**6**) gesichert und bei etwa 600 nm (für violett) ausgelesen werden; nach elektrochemischer Reduktion (**6**→**5**) kann die Information mit sichtbarem Licht (> 600 nm) gelöscht werden. Ein Dualmodus-Photoschalter, der die Lumineszenz geeigneter Moleküle nutzt, wurde ebenfalls beschrieben^[22] (siehe auch Chirochromie, Abschnitt 3.18).

3.15. Acidochromie

Bei acidochromen Verbindungen unterscheiden sich die protonierte Form und die konjugate Base in den Absorptionsspektren. Dieses Phänomen ist bei Phenolen und Aminen wohlbekannt. Die Acidochromie kann zusätzlich zur Photochromie auftreten, z.B. bei Spirooxazinen (SO), die



Schema 1. Beispiel für die gated Photochromie (aus Lit. [20]).

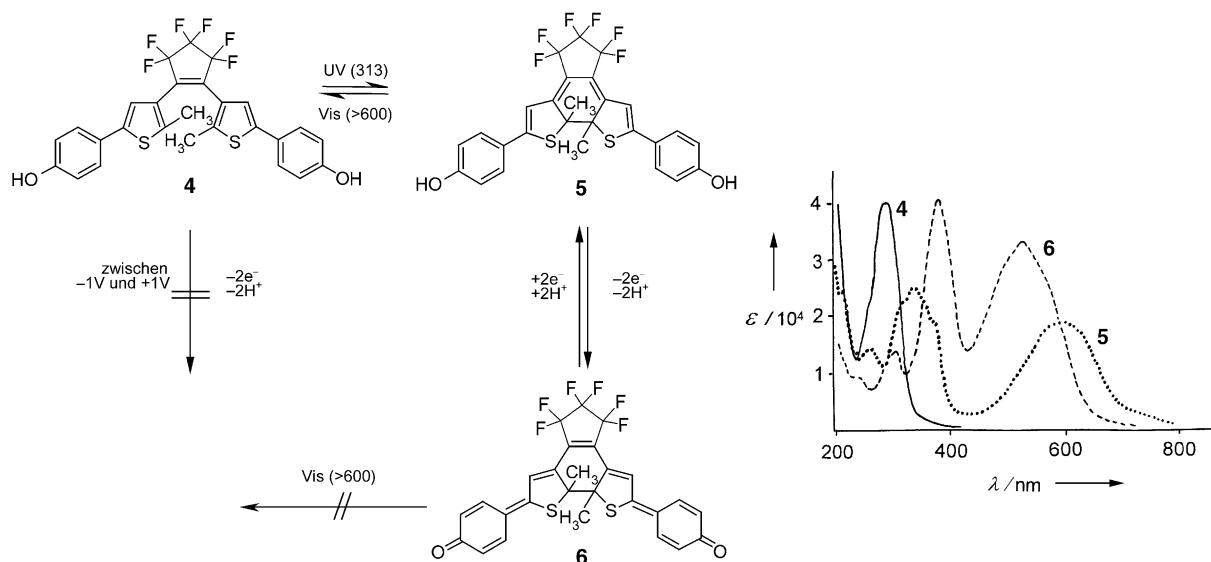


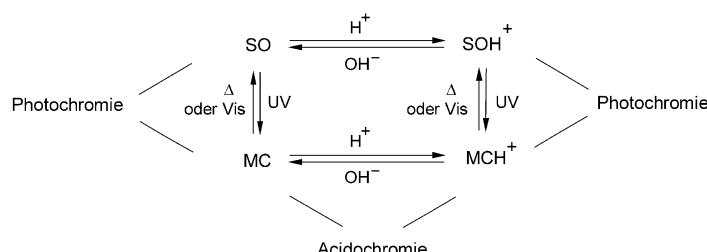
Abbildung 4. Potenzieller molekularer elektro-optischer Dualmodus-Schalter und die elektronischen Spektren der einzelnen Komponenten (aus Lit. [21]).

Merocyanine (MC) liefern,^[23] wie in Schema 2 gezeigt ist. In manchen Fällen lässt sich die Acidochromie für zerstörungsfreie Auslesesysteme nutzen, wobei eine Form zum Lesen, die andere zum Schreiben und Löschen dient.^[24]

3.16. Ionochromie

Damit bezeichnet man eine reversible Farbänderung, die durch Zugabe

Schema 2. Die Kombination von Photo- und Acidochromie im System Spirooxazin (SO), Merocyanin (MC).



von Salzen ausgelöst wird. Die Ionochromie kann zusätzlich zur Photochromie auftreten und eine Veränderung der Leitfähigkeit induzieren (in Schema 2 ist einfach H^+ durch M^+ zu ersetzen).

3.17. Halochromie

Der Begriff Halochromie wurde von Baeyer und Villiger eingeführt,^[25] um den trivialen Farbwechsel von Farbstoffen bei Zusatz einer Base oder Säure zu bezeichnen. Ursache ist die Bildung eines neuen Chromophors, wie sie von Säure-Base-Indikatoren bekannt ist (siehe Acidochromie, Abschnitt 3.15). Ein Beispiel ist die Reaktion $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{Ph}_3\text{C}^+ + \text{AlCl}_4^-$, bei der das organische Chlorid farblos und das Carbeniumion gelb ist.

3.18. Chirochromie

Im allgemeinen bezeichnet Chirochromie die reversible Änderung der Drehung der Ebene des polarisierten Lichts durch zwei Diastereomere eines photochromen Systems. Es muss betont werden, dass die Umwandlung zweier Enantiomere, die in einem nichtchiralen Medium per definitionem identische Absorptionspektren haben, ineinander nicht unter den Begriff Photochromie fällt; jedoch können sich die Absorptionsspektren derartiger Enantiomere in chiralen Medien unterscheiden, insbesondere in festen Matrices.

Diastereoselektive Photochromie (Diastereophotochromie)

Diastereophotochromie ist das Resultat eines photoinduzierten reversiblen Wechsels zwischen den Absorptionsspektren zweier Diastereomere A und B. Der Diastereomerenüberschuss E_{dia} in dem photostationären Zustand (pss), der bei Bestrahlung einer Mischung aus A und B mit nicht-polarisiertem Licht der Wellenlänge λ entsteht, hängt gemäß Gleichung (1) vom molaren Extinktionskoeffizienten ε und

$$[E_{\text{dia}}]_{\text{pss}} = \frac{[\text{A}]-[\text{B}]}{[\text{A}]+[\text{B}]} = \frac{(\varepsilon_B \Phi_{\text{BA}} - \varepsilon_A \Phi_{\text{AB}})_\lambda}{(\varepsilon_B \Phi_{\text{BA}} + \varepsilon_A \Phi_{\text{AB}})_\lambda} \quad (1)$$

von den Umwandlungsquantenausbeuten Φ_{AB} ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) und Φ_{BA} ($\text{B} \rightarrow \text{A}$) ab.^[26] Durch Bestrahlung mit λ_1 nimmt der Anteil von B in der Mischung aus A und B zu, durch Bestrahlung mit λ_2 der von A (Abbildung 5). Wenn A und B chirale Untereinheiten aufweisen, wird sich ihre Umwandlung ineinander unterschiedlich auf die Drehung der Ebene

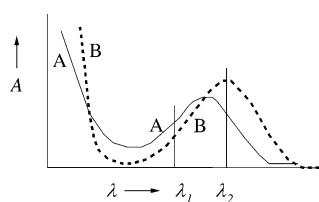
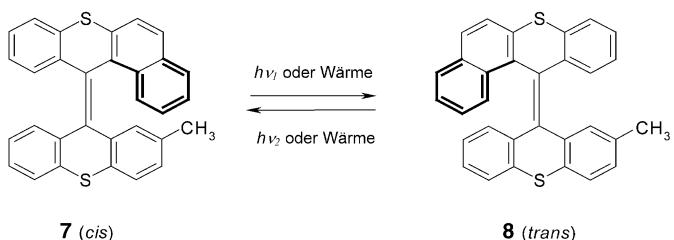


Abbildung 5. Die Beobachtung einer Diastereophotochromie.

von linear polarisiertem Licht auswirken (was als Circular dichroismus (CD) gemessen werden kann). Diese reversible Umwandlung wird als Chirochromie bezeichnet.

Die enantiomerenreinen, sterisch stark gehinderten Heterocyclen **7** (*cis*) und **8** (*trans*) weisen eine stereospezifische photochemische Isomerisierung von **7** zu **8** und von **8** zu **7** auf (Diastereophotochromie); es konnte gezeigt werden, dass



beide Diastereomere stabil sind und keine Isomerisierung im Dunkeln bei Raumtemperatur stattfindet. Die Reaktion ist zudem thermisch kontrolliert (Diastereothermochromie); die Isomerisierung geht mit einer Helizitätsumkehr einher und kann daher anhand von CD-Spektren nachgewiesen werden. Ein solches System kann als chiroptischer molekularer Schalter fungieren.^[27]

Bei verwandten chiralen photochromen Verbindungen wurde gezeigt, dass die Fluoreszenzemissionsspektren über eine reversible Protonierung beeinflusst werden können.^[28] Dies ist ein weiterer Fall von gated Photochromie (siehe Abschnitt 3.13).

3.19. Färbbarkeit

Mit diesem Begriff wird die Fähigkeit eines farblosen oder schwach farbigen (schwach gelben) photochromen Systems Farbe zu entwickeln beschrieben. In verdünnten Lösungen ist die Anfangsabsorption $A_0(\lambda)$ unmittelbar nach der Photolyse mit Licht der Wellenlänge λ proportional zu Φ_{col} (Quantenausbeute der Photofärbbarkeit), ε_B (molarer Absorptionskoeffizient der Farbform) und c_A (Konzentration der farblosen Form) [Gl. (2), der Proportionalitätsfaktor k enthält den Photonenfluss].^[29]

$$A_0(\lambda) = k \Phi_{\text{col}} \varepsilon_B c_A \quad (2)$$

3.20. Ermüdung

Die Photochromie ist ein zerstörungsfreier Prozess, doch chemische Abbaureaktionen können als Störung auftreten. Die dadurch verursachte Abnahme der Effizienz eines photochromen Systems mit der Zeit wird als Ermüdung bezeichnet. Der wichtigste Prozess, durch den photochrome Substanzen zerstört werden, ist die Oxidation.^[30] Besonders ermüdungsresistente Verbindungen sind:

- a) Einkristalle methylsubstituierter Dithienylperfluorocyclopentene (Sie sind bei 100°C stabil und können mehr als

10^5 Färbungs- und Entfärbungszyklen durchlaufen, ohne die Kristallform zu verlieren. Aber infolge einer physikalischen Schädigung als Folge der Oberflächenrestrukturierung während der Photoisomerisierung nahm die Transmission der Einkristalle nach 10^4 Zyklen langsam ab.^[31]

- b) Bacteriorhodopsin aus der Purpummembran von *Halo-bacterium halobium* (Es übersteht mehr als 10^5 Zyklen ohne Zersetzung.^[32])

3.21. Die Zyklenzahl

Wie viele Färbungs/Entfärbungszyklen ein System unter definierten Bedingungen (Lösung, Matrix, Konzentration, Temperatur, ...) eingehen kann, ist ein wichtiger Parameter. In einem Zyklus wird das System A (photochemisch) in das System B umgewandelt, welches zu A zurückreagiert (thermisch oder photochemisch); hierfür werden die Termini Ein- und Ausschalten verwendet. Im Idealfall sind die Ausbeuten beider Reaktionen quantitativ, aber meist spielen Neben- oder Folgereaktionen ebenfalls eine Rolle. Beträgt der Anteil an Zersetzung während eines Zyklus x , dann gilt für den nichtzerstörten Anteil an A (y) nach n Zyklen: $y = (1-x)^n$. Für sehr kleine x - und sehr große n -Werte gilt näherungsweise: $y \sim 1 - nx$. Mit der nichtgenäherten Gleichung ergibt sich für einen x -Wert von 0.001 (dies entspricht einer Ausbeute von 99.9%), dass die Form A nach 10^3 Zyklen zu 63% und nach 10^4 Zyklen fast vollständig verschwunden ist.

3.22. Z₅₀-Wert

Dieser Wert gibt an, nach wie vielen Zyklen der anfängliche Absorptionswert auf die Hälfte reduziert ist.^[33]

3.23. Halbwertszeit $T_{1/2}$

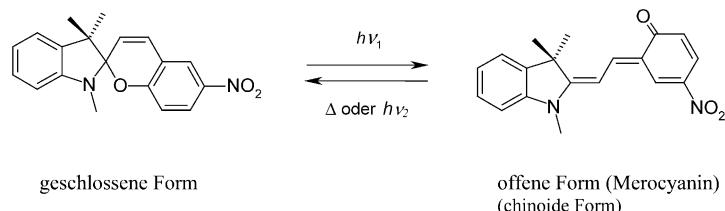
Die Halbwertszeit ist die Zeit, nach der der Absorptionswert aufgrund des thermischen Ausbleichens innerhalb eines Zyklus auf die Hälfte zurückgegangen ist (vgl. Z_{50} -Wert, Abschnitt 3.22).

3.24. Auslesewert

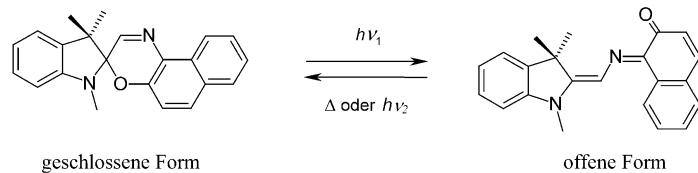
Ein für ROM-Speicher wichtiger Wert ist die Zahl der Leseprozesse, die bei kontinuierlicher Bestrahlung möglich sind. Bei einer Auslesezeit von etwa $10\text{ }\mu\text{s}$ beträgt der Auslesewert pro Tag etwa 8×10^9 .

4. Familien organischer photochromer Verbindungen^[2]

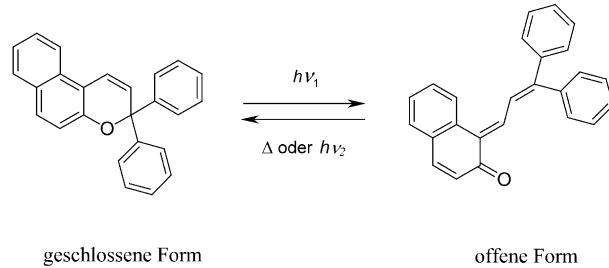
Spiropyrane



Spirooxazine

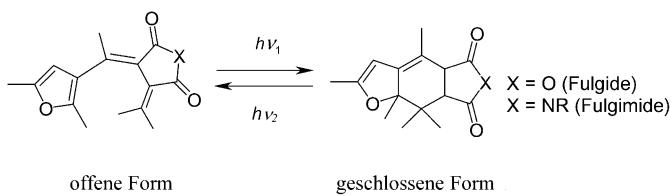


Chromene



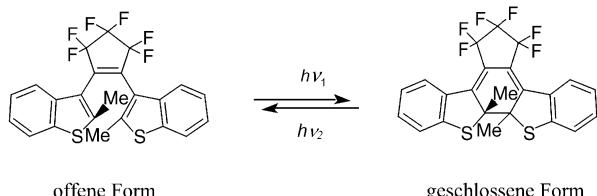
Fulgide und Fulgimide

Ihren Name erhielten die Fulgide von ihrem ersten Erforscher, H. Stobbe, weil sie als feine, glitzernde Kristalle isoliert wurden (lateinisch: fulgere = glitzern); ihre photochromen Eigenschaften wurden von H. G. Heller ausführlich untersucht.^[34]



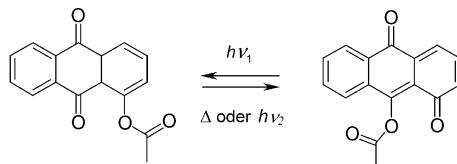
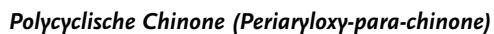
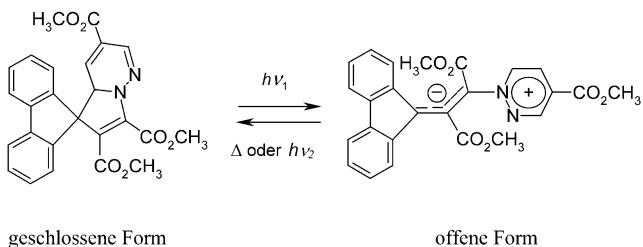
[*] In allen Fällen gilt: $h\nu_2 < h\nu_1$.

Diarylethene und verwandte Verbindungen

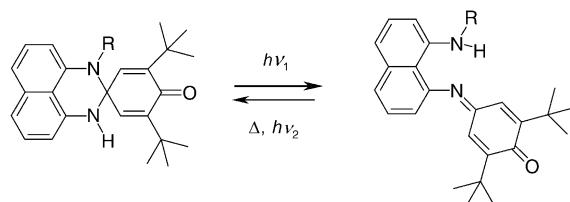
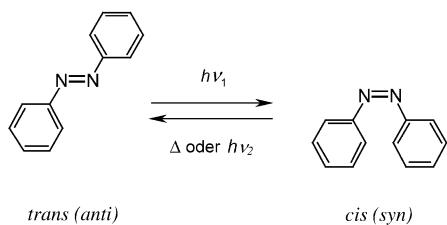


Aldehyde reagieren mit primären Aminen zu Iminen (Schiff-Basen). Handelt es sich bei dem Amin um Anilin, wird das Imin als Anil bezeichnet. Die Photochromie basiert hier auf einem intramolekularen Wasserstoffatom-transfer.

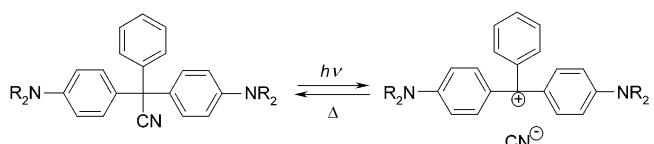
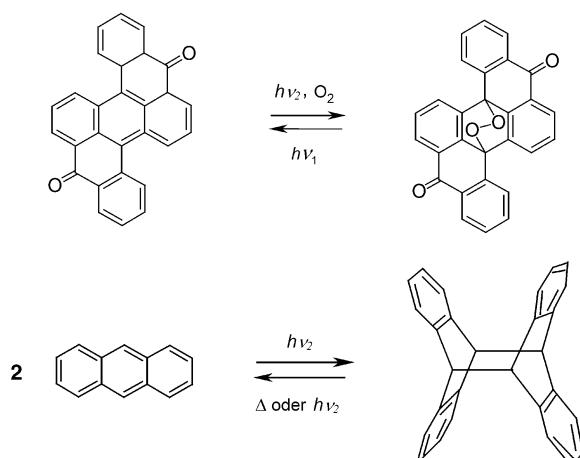
Spirodihydroindolizine



Azoverbindungen



Polyzyklische aromatische Verbindungen



Anile und verwandte Verbindungen

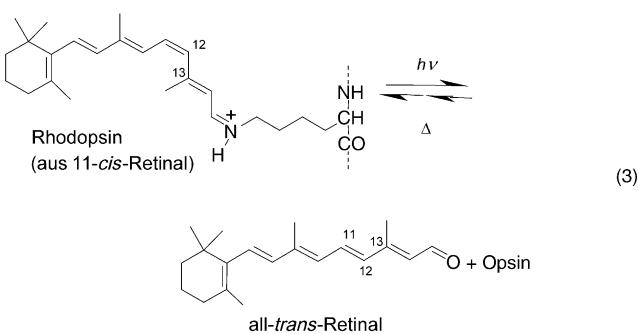


5. Photochrome biologische Rezeptoren

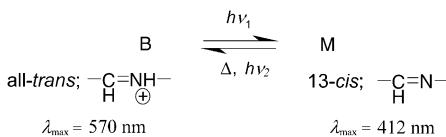
Viele biologische Systeme sind photochrom, aber wenige bleiben dies auch nach der Isolierung aus der lebenden Zelle, deren Teil sie sind.^[35]

Retinalproteine

In Rhodopsin ist das Chromophor Retinal über einen Lysinrest an das Protein gebunden, wobei das Strukturelement einer protonierten Schiff-Base resultiert. Sein komplexer Photochromie-Zyklus ist in Gleichung (3) vereinfacht dargestellt. Im Bacteriorhodopsin (BR) ist das Chromophor Retinal ebenfalls an einen Lysinrest eines Proteins gebunden,



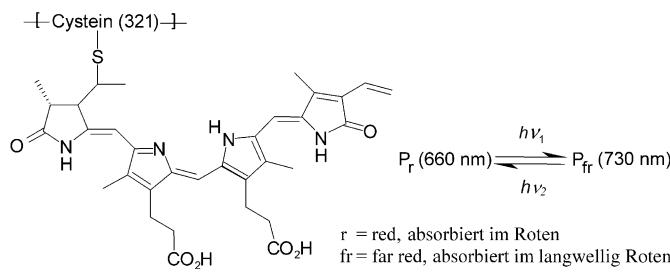
hier eines Proteins in der Purpurnembran von *Halobacterium halobium*. Ein vereinfachtes Modell des BR-Photozyklus kann durch Schema 3 mit den Formen B und M beschrieben werden.



Schema 3. Vereinfachtes Modell des BR-Photozyklus.

Phytochrom

Das Phytochrom (P) steuert die Photomorphogenese von Pflanzen (Schema 4).



Struktur der P_r -Form (660 nm)

Schema 4. Phytochrom (P).

6. Die chemische Basis der organischen Photochromie

Pericyclische Reaktionen

Elektrocyclisierungen, konzertiert oder nichtkonzertiert, sind Prozesse, an denen bei Spiropyranen, Spirooxazinen, Chromenen, Hexa-1,3,5-trienen, Diheteroarylethenen und Cyclohex-1,3-dienen sechs π -Elektronen und sechs Atome beteiligt sind und bei Spirodihydroindolizinen und anderen auf Pyrazolinien basierenden Systemen sechs π -Elektronen und fünf Atome.

Cycloadditionen finden sich als [2+2]-, [4+4]- und [4+2]-Cycloadditionen. Die ersten sind die Folge von Valenzisome-

risierungen oder treten bei Molekülen mit Mehrfachbindungen auf, wenn diese Teil eines aromatischen Systems sind oder mit einem solchen konjugativ verbunden sind, die zweiten laufen vorwiegend bei polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ab, und die dritten werden z.B. bei der Addition von Singuletsauerstoff an aromatische Systeme beobachtet.

Cis-trans(E/Z)-Isomerisierungen

Diese Ursache für Photochromie findet man bei Stilbenen, Azoverbindungen, Azinen, Verbindungen vom Thioindigo-Typ etc., wie auch bei einigen photochromen biologischen Rezeptoren in lebenden Systemen.

Intramolekularer Wasserstoffatomtransfer

Diese Reaktion wird bei Anilen, Benzylpyridinen, Acintron- und verwandten Verbindungen, Salicylaten, Triazolen, Oxazolen, Metalldithizonaten und Perimidinspirohexadienen beobachtet.

Intramolekularer Gruppentransfer

Diese Ursache ist charakteristisch für polycyclische Chinone (Periaryloxy-*para*-chinone).

Dissoziationsprozesse

Heterolytische Bindungsspaltung tritt in Triarylmethanen und verwandten Systemen auf, homolytische findet man bei Triarylimidazoldimeren, Tetrachlornaphthalinen, Perchlortoluol, Nitrosodimeren, Hydrazinen etc.

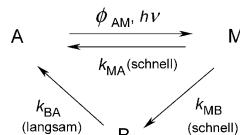
Elektronentransfer (Redoxreaktionen)

Bei Viologenen und verwandten Systemen ist er die Ursache der Photochromie. Diese Verbindungen können auch Elektrochromie zeigen.

7. Mechanistische Aspekte

7.1. Kinetik photochromer Verbindungen

Die Bestimmung der Photochromieparameter (Zahl, Art sowie kinetische und spektroskopische Eigenschaften) der Transienten, die bei der Bestrahlung entstehen, ist keine triviale Aufgabe, da in vielen Fällen die Photoprodukte zu labil sind, um isoliert zu werden. Als Beispiel soll die Kinetik unimolekularer Systeme dienen (Schema 5). Zu ihnen gehören Spiropyran, Spirooxazine und Spirodihydroindolizine, die alle von großer Bedeutung für die praktische Anwendung in Brillengläsern sind.



Schema 5. Kinetik unimolekularer photochromer Systeme.

Am Zyklus beteiligt sind die farblose „geschlossene“ Form A (siehe Abschnitt 4), ein kurzlebiger Transient M (ein angeregter Singulett- oder Tripletztzzustand oder ein sehr labiles Photoisomer) und die langlebige, aber nicht isolierbare „offene“ Form B. Zur Analyse können sowohl Methoden mit gepulster als auch solche mit kontinuierlicher Bestrahlung genutzt werden:

- Pulstechnik: Unmittelbar nach dem Anregungspuls ist ausschließlich der kurzlebige Transient M angereichert.
- Kontinuierliche Bestrahlung: Bei Verwendung eines schwachen Photonenflusses kann sich ein Produkt, z.B. B (oft ein Photoisomer), auf einer Zeitskala von 10^{-2} – 10^{-6} s anreichern.

Um die relevanten Parameter des Photoisomers B (Quantenausbeute, UV/Vis-Spektrum) zu bestimmen, sind speziell konzipierte kinetische Experimente nötig. Unter kontinuierlicher monochromatischer Bestrahlung kann ein photochromes System als ein offenes, sich nicht im Gleichgewicht befindliches System angesehen werden. Die Veränderungen der Konzentrationen der reagierenden Spezies (Ausgangsverbindungen, Photoisomere und Abbauprodukte) können durch einen geeigneten Satz an Differentialgleichungen beschrieben werden. Die einzige Vereinfachung, die zu ihrer Formulierung notwendig ist, ist die Annahme, dass in der gut gerührten Lösung das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist. Die UV/Vis-Multiwellenlängenanalyse der Absorption als Funktion der Zeit unter kontinuierlicher monochromatischer Bestrahlung erlaubt die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der einzelnen Konzentrationen.^[36] Rückschlusskurven aus der numerischen Integration der Differentialgleichungen für das Kinetikschema werden mit den experimentellen Kurven mithilfe von Kurvenanpassungsverfahren verglichen.

Ein Beispiel für eine typische kinetische Analyse eines unimolekularen photochromen Systems, das durch Schema 5 beschrieben wird, unter kontinuierlicher monochromatischer Bestrahlung ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Komplexere Situationen, die Photobleichung und Photoabbau oder die Gegenwart mehrerer sich ineinander umwandelnder Photoisomere (z.B. im Fall der Chromene) einschließen, können ebenfalls behandelt werden.^[37]

7.2. Photochromes Verhalten und spektrokinetische Eigenschaften

Die Effizienz der Färbbarkeit (siehe Abschnitt 3.19) ist durch die Absorption $A_0(\lambda)$ im Absorptionsmaximum der Farbform unmittelbar nach dem Lichtblitz ($t=0$) gegeben. Dieser Parameter wurde unter Standardbedingungen (Kon-

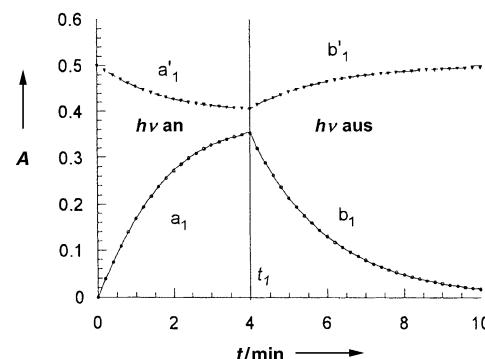


Abbildung 6. Entwicklung der Absorption eines unimolekularen photochromen Systems bei zwei Wellenlängen unter kontinuierlicher monochromatischer Bestrahlung mit einer Wellenlänge λ_{irr} . Die Kurven a_1 und b_1 geben die Absorptionsänderungen beim λ_{max} -Wert der offenen Form wieder, die Kurven a'_1 und b'_1 die bei der Einstrahlungswellenlänge λ_{irr} . Die Bestrahlung mit UV-Licht wurde zum Zeitpunkt t_1 beendet. Die thermische Geschwindigkeitskonstante k_{AB} wird aus den Relaxationsprozessen im Dunkeln abgeleitet (Absorptionsänderungen bei b_1 und b'_1). Φ_{AB} und ϵ_B hingegen aus den Kurven unter Bestrahlung (a_1 und a'_1). Aus der Entwicklung der Absorption bei der Einstrahlungswellenlänge λ_{irr} lässt sich der Anteil des einfallenden Photonenflusses berechnen, der tatsächlich von der photochromen Ausgangsverbindung A absorbiert wird.

zentration der geschlossenen Form ca. 2.5×10^{-5} M, in Toluol, bei 25°C) zusammen mit λ_{max} des sichtbaren Absorptionspektrums für eine Serie farbloser photochromer Verbindungen wie Spiropyran, Spirooxazine und Chromene bestimmt und ist ein guter Wert zur Charakterisierung von deren relativem photochromem Verhalten. Andere wichtige Daten sind die thermischen Abklingkurven erster Ordnung (k_Δ) und die photochrome Halbwertszeit $t_{(A_0/2)}^*$, d.h. die Zeit, bis die Färbbarkeit bei kontinuierlicher Bestrahlung auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken ist (Ermüdungstest).

Tabelle 1 gibt entsprechende Werte für eine Reihe typischer photochromer Verbindungen in Toluol wieder.^[38] Dieser Datensatz hilft bei der Auswahl für einen bestimmten Zweck geeigneter Substanzen, allerdings ist zu beachten, dass die photochromen Eigenschaften in Polymeren anders sein

Tabelle 1: Photochromieparameter einiger Verbindungen in verdünnter Toluollösung [2.5×10^{-5} M].

Verbindung	λ_{max} [nm]	$A_0(\lambda)$ ($t=0$)	k_Δ [s^{-1}]	$t_{(A_0/2)}^*$
	615	4.6	0.02	7.5 min
8-Methoxy-6-nitro-BIPS				
	594	1.08	0.54	8.5 h
1,3,3-Trimethylspiro[indolin-naphthoxazin]				
	432	0.84	0.09	7.5 h
3,3-Diphenyl-3H-naphthol[2,1-b]-pyran				

und mit der Art und dem Sauerstoffgehalt der Matrix variieren können.

7.3. Messung von Photochromieparametern

Ein computergesteuertes Gerät zur Bestimmung der wichtigsten Photochromieparameter Färbbarkeit (A_0), Ausbleichgeschwindigkeit (k_Δ) und Halbwertszeit ($t_{(A_0/2)}^*$) wurde entwickelt,^[30,38] für das drei Betriebsarten möglich sind:

- Pulsmodus: Einer Folge von Anregungspulsen folgt ein Messpuls. Dabei ist n_R gleich der Zahl der Pulse, die notwendig sind, um den Wert $A_{0/2}$ (die Hälfte der Färbbarkeit $A_0(\lambda)$) zu erreichen.
- Zyklischer Modus als Äquivalent zu Tageslichtbedingungen: Eine Folge von Hell- und Dunkelperioden wird so lange angewendet, bis der $A_{0/2}$ -Wert erreicht ist.
- Kontinuierlicher Modus: Die Folgen sind analog denen des zyklischen Modus, jedoch wird hier die Dunkelperiode auf eine Minute reduziert, um den Photovervielfacher zu stabilisieren.

8. Anwendungen

8.1. Allgemeines

Die Anwendungen der Photochromie können in zwei Kategorien eingeteilt werden:

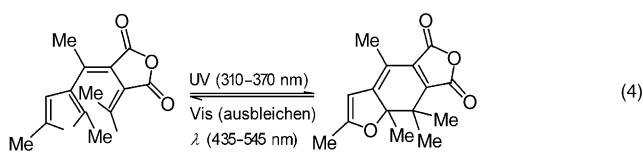
- Anwendungen, die direkt mit den Änderungen des Absorptions- oder Emissionsspektrums verknüpft sind. In diese Gruppe gehören Materialien mit variabler optischer Transmission, optische Informationsspeicher, Kosmetika, Sicherheitssysteme gegen Fälschungen und die Visualisierung von optischen Flussfeldern.
- Anwendungen, die mit der (Ver)änderung anderer physikalischer oder chemischer Größen verknüpft sind. Dazu gehören Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit, Phasenumwandlungen, Löslichkeit, Viskosität und Oberflächenbenetzbarkeit.

8.2. Aktinometrie

Ein Aktinometer beruht auf einem chemischen oder physikalischen Vorgang und dient dazu, die Zahl der Photonen in einem Lichtstrahl integral oder pro Zeiteinheit zu bestimmen (siehe Definition in „Glossary of Terms Used in Photochemistry“^[39]).

Die chemische Aktinometrie in Lösung bietet gegenüber physikalischen Methoden den Vorteil, dass sie unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden kann wie die untersuchte Photoreaktion.^[40] Darüber hinaus können photochrome Aktinometer mehrfach eingesetzt werden, sodass nicht für jede Messung eine neue Probe angesetzt werden muss. Einige thermisch stabile photochrome Verbindungen erfüllen diese Bedingungen.

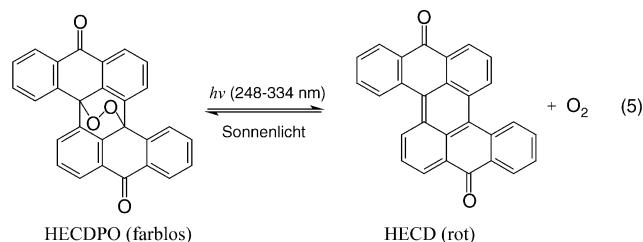
Aberchrom 540 ist für die chemische Aktinometrie im Bereich von 310–370 nm (Färbereaktion) und von 435–545 nm (Ausbleichreaktion) gut geeignet [Gl. (4)]. Ein



wichtiger Aspekt ist, dass diese Verbindung bei 365 nm eingesetzt werden kann, ein Bereich, in dem viele andere Aktinometer nicht verwendet werden können. Die Quantenausbeute für die Färbereaktion ist zwischen 5 und 55°C temperaturunabhängig, und die Verbindung kann als 5×10^{-3} mol dm $^{-3}$ Lösung in Toluol mehrfach eingesetzt werden. Allerdings wurde eine Abnahme der Quantenausbeute bei mehrfachem Gebrauch des Aktinometers in niedrigeren Konzentrationen beobachtet.^[41b–c]

Azobenzol kann in Konzentrationen von $>6 \times 10^{-4}$ mol dm $^{-3}$ in Methanol für den Bereich 254–344 nm genutzt werden.^[42] Die Absorptionsspektren von *cis*- und *trans*-Form unterscheiden sich ausreichend, um zu signifikanten Absorptionsänderungen während der Photoisomerisierung zu führen.

Heterocoerdianthon-endoperoxid (HECDPO) ist in der Region 248–334 nm geeignet [Gl. (5)]. Das Aktinometer



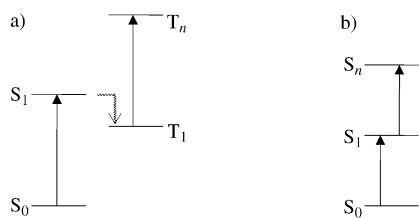
entsteht in einer luftgesättigten Lösung von Heterocoerdianthon (HECD) in Dichlormethan, die zunächst Sonnenlicht in Gegenwart eines Bandpasses für 420–480 nm ausgesetzt und dann im Dunkeln aufbewahrt wird.^[43] Zwischen 253 und 302 nm ist die Quantenausbeute wellenlängenunabhängig.

8.3. Substanzen zur Begrenzung der Lichtstärke

Diese Substanzen werden eingesetzt, um das menschliche Auge oder optische Sensoren vor Zerstörungen durch intensive Lichtblitze zu schützen. Die ideale Substanz wird bei einem Laserblitz schlagartig opak und nach dem Ende des Pulses sofort wieder transparent. Zu den Verbindungen, die in dieser Hinsicht von Interesse sind, zählen Fullerene, Indanthrone, Porphyrine, gemischte Metalcluster und Phthalocyanine (besonders Chlorindiumphthalocyanine).^[44,45]

Die Ursache für dieses Phänomen ist die Anregung eines Großteils der Moleküle aus dem Grund- in einen angeregten

Zustand, der Photonen effektiver absorbiert als der Grundzustand. Bei diesem Zustand kann es sich um den T_1 - oder den S_1 -Zustand handeln, für die dann jeweils die in Abbildung 7 angegebenen Bedingungen gelten müssen.



$$\int \varepsilon(\nu)_{T_1 \rightarrow T_n} d\nu \gg \int \varepsilon(\nu)_{S_0 \rightarrow S_1} d\nu \quad \int \varepsilon(\nu)_{S_1 \rightarrow S_n} d\nu \gg \int \varepsilon(\nu)_{S_0 \rightarrow S_1} d\nu$$

Abbildung 7. Voraussetzung für die Funktion einer Substanz als Lichtstärkenbegrenzer.

8.4. Lichtgesteuerte Materialien

Die reversiblen photoinduzierten Veränderungen physikalischer und chemischer Eigenschaften eines photochromen Moleküls können von diesem an seine Mikroumgebung weitergeleitet werden (Abbildung 8). Einige Beispiele hierzu sind:

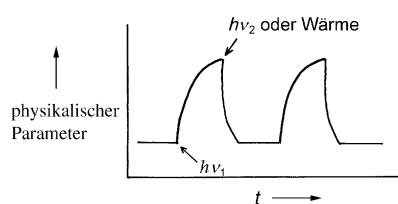


Abbildung 8. Photoinduzierte zyklische Änderung einer physikalischen Eigenschaft in einem lichtgesteuerten System.

- Photomechanische Effekte: Bei Monoschichten aus Polyvinylalkohol mit Azobenzolseitenketten (PVA-AzB-Derivaten) auf einer Wasseroberfläche konnten reversible photomechanische Deformationen mithilfe der optischen Mikroskopie unter dem Brewster-Winkel beobachtet werden.^[46]
- Chiroptische molekulare Schalter: In Poly(α -aminoäuren) mit photochromen Einheiten (z.B. Azobenzol-, Spiropyran-Einheiten) kann deren Photoisomerisierung eine Umlagerung der Makromoleküle von der Knäuel- in die α -Helix-Form auslösen. Die primäre Photoisomerisierung in den Seitenketten wird durch die Änderungen in der Kettenstruktur des Makromoleküls verstärkt und umgewandelt, was sich in großen und reversiblen Änderungen der optischen Aktivität bemerkbar macht.^[47] Wegen der Reversibilität können solche Systeme als „chiroptische molekulare Schalter“ fungieren (siehe auch Lit. [27]).
- Sol-Gel-Umwandlungstemperatur: Einprozentige wässrige Lösungen von Poly(*N*-isopropylacrylamid) können thermoreversible Gele bilden,^[48] wobei gezeigt wurde,

dass Azobenzoleinheiten als Seitenketten (2.7 Mol-%) die Gelbildungstemperatur reversibel verändern. Bei 750 nm ist die Lösung transparent und das Gel opak (Abbildung 9). Die *cis*-Form der Azobenzoleinheiten sichert eine hohe prozentuale Transmission zwischen 20 und 26 °C ($T_{\text{Sol-Gel}} \approx 30^\circ\text{C}$), während das *trans*-Isomer eine Sol-Gel-Umwandlung bei ca. 20 °C induziert. Diese Umwandlungstemperaturen sind durch Licht gesteuert, das die *cis-trans*-Isomerisierung auslöst (λ_1 oder λ_2), was zur Folge hat, dass die Transmission zwischen 0 und 80% (oder zwischen 0 und 80%) durch Bestrahlung im Temperaturbereich von 20 bis 26 °C eingestellt werden kann.^[48]

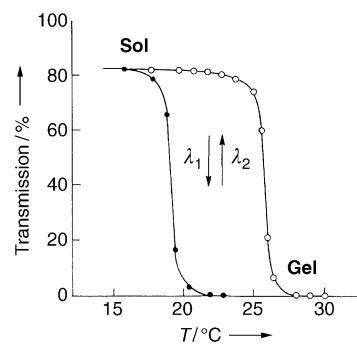


Abbildung 9. Transmissionsänderungen einer photochromen Lösung bei 750 nm als Funktion der Temperatur (siehe Text). ● im Dunkeln, ○ bei Bestrahlung. Bei Bestrahlung mit $350 \text{ nm} < \lambda_2 < 410 \text{ nm}$ wird das Polymer gelöst und die Lösung transparent. Bei Bestrahlung mit $\lambda_1 > 410 \text{ nm}$ nimmt die Löslichkeit ab und Phasentrennung tritt ein (aus Lit. [48]).

8.5. Photoschaltbare Biomaterialien

Die Kombination von Biomaterialien mit photochromen Verbindungen ist die Basis für den Bau optobioelektronischer Systeme. Das folgende Beispiel einer photoreversiblen Immunsensor-Elektrode (Abbildung 10) illustriert den Bei-

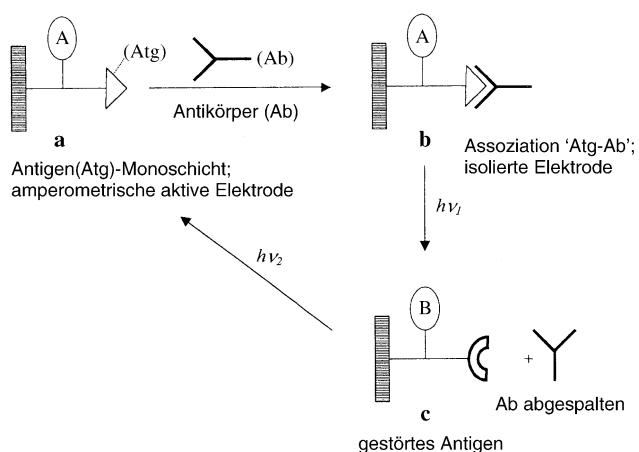
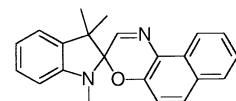


Abbildung 10. Schematische Beschreibung einer photoreversiblen Immunsensor-Elektrode (aus Lit. [49]).

trag der Photochromie zur Entwicklung der Biomaterialwissenschaften.^[49]

Eine Goldelektrode, die durch eine Antigen(Atg)-funktionalisierte selbstorganisierte Monoschicht modifiziert ist (**a**), liefert in Gegenwart einer Redoxprobe (R⁺/R) ein amperometrisches Signal; die Anbindung des Antikörpers (Ab) an die Monoschicht (**b**) isoliert die Elektrode von der gelösten Redox-Probe, sodass kein elektrisches Signal mehr erhalten wird. Wegen der festen Atg-Ab-Komplexierung sind solche Elektroden nur für ein Experiment einsetzbar. Das Antigen kann aber durch eine photochrome Komponente (A) chemisch modifiziert werden, ohne dass der amperometrische Nachweis des Antikörpers behindert wird; die Antigen-Monoschicht wird durch die Photoisomerisierung von A zu B gestört und entlässt den Antikörper aus der Bindung (**c**). Die aktive Atg-Monoschicht **a** wird durch die Umkehrung der Photoisomerisierung von B zu A regeneriert. Weitere Analysen sind so möglich.

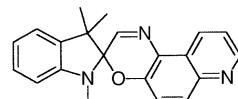
NISO: Naphthalinoindolino-SO



NPE: Naphthylphenylethylen

P_r: Phytochrom („rot“ absorbierend)

P_{fr}: Phytochrom („langwellig rot“ absorbierend)



QISO: Chinolenylindolino-SO

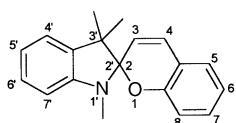
SO Spirooxazine (wie BISO, NISO, QISO)

SP Spiropyran

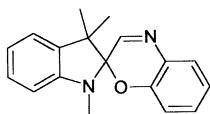
9. Akronyme

ARPO aromatisches Endoperoxid

BIPS „Benzindolinopyranospirane“; BIPS sind Derivate von 1',3',3'-Trimethylspiro(2H-1-benzopyran-2,2'-indolin), 6-Nitro-BIPS ist eines der populärsten Spiropyane.



BISO Benzoindolinospirooxazine



BR Bacteriorhodopsin

DHI Spirodihydroindolizin

DHPP Dihydropyrazolopyridin

DNE Dinaphthylethylen

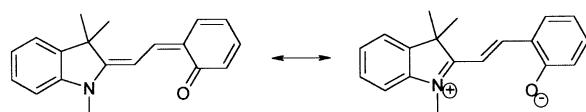
DPB 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien

DPH 1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien

DPO 1,8-Diphenylocta-1,3,5,7-tetraen

HR Halorhodopsin

MC Merocyanin (offene Form von SP, SO etc.)



chinoide Form

zwitterionische Form

10. Technisches Vokabular für photochrome Brillengläser

Lichtdurchlässigkeit

Die Eindunklungseffizienz ist durch die Durchlässigkeitsänderung bei einer bestimmten Temperatur gegeben.

Aktivierungszeit

Sie ist die Zeit, die nötig ist, um bei Bestrahlung mit UV-Licht und einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Lichtdurchlässigkeit zu erreichen.

Thermische Ausbleichzeit

Diese auch „Fade-back“-Zeit genannte Zeit ist die Zeit, die eine Farbform benötigt, um (in geschlossenen Räumen) bei einer gegebenen Temperatur auf den halben Absorptionswert auszubleichen.

Ausgebleichter Zustand

Das ist die farblose Form eines photochromen Systems.

Aktivierter Zustand

Das ist die Farbform eines photochromen Systems.

11. Bücher über die Photochromie

Neben den im Literaturverzeichnis aufgeführten Büchern (Lit. [6,32,34]) sind noch folgende zu nennen:

Organic Photochromes (Hrsg.: A. V. El'tsov, Übersetzung-Hrsg.: J. Whittal), Consultants Bureau, New York, 1990.

Applied Photochromic Polymer Systems (Hrsg.: C. B. McArdle), Blackie, Glasgow, 1992 (in den USA: Chapman und Hall, New York, 1992).

Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Part I, II (Hrsg.: W. M. Horspool, P. S. Song), CRC, Boca Raton, FL, 1995: H. Dürr („Photochromic nitrogen containing compounds“, Teil I, Kap. 83), K. L. Poff, R. Kongevic („Phototropism“, Teil II, Kap. 20), W. Parker, P. S. Song („Phytochromes“, Teil II, Kap. 21), R. Needleman („Bacteriorhodopsin and Rhodopsin“, Teil II, Kap. 28).

Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 1, 2 (Hrsg.: J. C. Crano, R. Guglielmetti), Plenum, New York, 1999.

Wir sind unseren Kollegen in der „Working Party on Photochromism“ für ihre Beiträge und sehr nützlichen Vorschläge zu großem Dank verpflichtet. Des Weiteren danken wir den Mitgliedern der IUPAC Photochemistry Commission, besonders J. Bolton, A. U. Acuna und J. Wirz, für ihre Ermutigungen, ihr kritisches Lesen und ihre scharfsinnigen Kommentare sowie R. G. Weiss, J. L. Pozzo und J.-P. Desvergne für ihre Unterstützung.

- [1] J. Fritzsche, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1867**, 69, 1035.
- [2] E. ter Meer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1876**, 181, 1.
- [3] a) T. L. Phipson, *Chem. News* **1881**, 43, 283; b) J. B. Orr, *Chem. News* **1881**, 44, 12.
- [4] W. Markwald, *Z. Phys. Chem.* **1899**, 30, 140.
- [5] Y. Hirshberg, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1950**, 231, 903.
- [6] *Photochromism* (Hrsg.: G. H. Brown), Wiley-Interscience, New York, 1971 (entspricht *Techniques of Chemistry, Vol. III*).
- [7] R. C. Bertelson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 246, 1 (für den Zeitraum 1955–1993).
- [8] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, 245, 843.
- [9] A. S. Dvornikov, S. E. Esener, P. M. Rentzepis, *Optical Computing Hardware*, AT&T und Academic Press, New York, 1994, Kap. 11.
- [10] M. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6442.
- [11] H. G. Heller in *Photochromics for the Future Electronic Materials* (Hrsg.: L. S. Miller, J. B. Mullin), Plenum, Oxford, 1991.
- [12] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 1995, S. 216.
- [13] „Thermochromism of Organic Compounds“: A. Samat, V. Lokshin in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: J. C. Crano, R. J. Guglielmetti), Plenum, Oxford, 1999, Kap. 10.
- [14] A. Ault, R. Kopet, A. Serianz, *J. Chem. Educ.* **1971**, 48, 410.
- [15] A. Schönberg, M. Elkaschef, M. Nosseir, M. M. Sidky, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6312.
- [16] „Tribochromic Compounds and their Applications“: H. G. Heller, A. M. Asiri, PCT, Int. Appl. WO94 26729, 1994.
- [17] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1990, S. 3, 285, 286.
- [18] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- [19] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1990, S. 288, 375.
- [20] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8715.
- [21] S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1011.
- [22] N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1095.
- [23] X. D. Sun, M. G. Fan, X. J. Meng, E. T. Knobbe, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 102, 213.
- [24] a) Fulgide: Y. Yokoyama, T. Yamane, Y. Kurita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1722; b) Flavyliumsalze: F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5556; c) Spirodihydroindolizine (DHIs): C. Weber, F. Rustemeyer, H. Dürr, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1348.
- [25] A. von Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1189.
- [26] M. Zhang, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4852.
- [27] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 288.
- [28] N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1095.
- [29] P. Appriou, F. Garnier, R. Guglielmetti, *J. Photochem.* **1978**, 8, 145.
- [30] „Photodegradation of Organic Photochromes“: V. Malatesta in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: J. C. Crano, R. J. Guglielmetti), Plenum, New York, 1999, Kap. 2.
- [31] M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 985.
- [32] N. Hampp, C. Bräuchle, in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, 1990, Kap. 29 (entspricht *Stud. Org. Chem.* 40); Neuauflage: 2003.
- [33] a) J. Epperlein, B. Hoffmann, K. S. Topperka, *J. Signalaufzeichnungsmaier.* **1975**, 3, 173; b) J. Epperlein, B. Hoffmann, K. S. Topperka, *J. Signalaufzeichnungsmater.* **1976**, 4, 155.
- [34] „Fulgides and Related Systems“: H. G. Heller in *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Part I* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC, Boca Raton, FL, 1995, Kap. 13.
- [35] *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC, Boca Raton, FL, 1995, Kap. 21–33 (2. Auflage (Hrsg.: W. M. Horspool, F. Lencz); 2004) und *Photochromism Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, 1990, Kap. 19 und 20; Neuauflage: 2003.
- [36] V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy, A. Samat, R. Guglielmetti, J. C. Micheau, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4485.
- [37] M. H. Deniel, D. Lavabre, J. C. Micheau in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: J. C. Crano, R. J. Guglielmetti), Plenum, New York, 1999, Kap. 3.
- [38] R. Dubest, P. Levoir, J. J. Meyer, J. Aubard, G. Baillet, G. Giusti, R. Guglielmetti, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, 64, 1803.
- [39] „Glossary of Terms Used in Photochemistry“: J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2223.
- [40] A. Braun, M. T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, Chichester, 1991.
- [41] a) H. G. Heller, J. R. Langan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 341; b) Y. Yokohama, H. Hayata, H. Ito, Y. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1607; c) P. Boule, J. F. Pilichowski, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, 71, 51; d) P. Boule, J. F. Pilichowski, *EPA Newslett.* **1993**, 47, 42; e) H. G. Heller, *EPA Newslett.* **1993**, 47, 44.
- [42] a) G. Gauglitz, S. Hubig, *J. Photochem.* **1985**, 30, 121 b) G. Persy, J. Wirz, *EPA Newslett.* **1987**, 29, 45.
- [43] H. D. Brauer, R. Schmidt, *Photochem. Photobiol.* **1983**, 37, 587.

- [44] *Non Linear Optics of Organic Molecules and Polymers*, (Hrsg.: H. S. Nalwa, S. Miyata), CRC Press, Boca Raton, FL, **1997**.
- [45] C. W. Spangler, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2013.
- [46] T. Seki, H. Sekizawa, R. Fukuda, T. Tamaki, M. Yokoi, K. Ichimura, *Polym. J.* **1996**, *28*, 613, zit. Lit.
- [47] A. Fissi, O. Pieroni, G. Ruggeri, F. Ciardelli, *Macromolecules* **1995**, *28*, 30, zit. Lit.
- [48] M. Irie, *Adv. Polym. Sci.* **1990**, *27*.
- [49] I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347.
- [50] Der Originaltext wurde von der Commission on Photochemistry der Organic Chemistry Division der International Union of Pure and Applied Chemistry betreut. – Dieser Kommission gehörten

während der Vorbereitung des Berichts (1996–1999) folgende Personen an: Titularmitglieder: J. R. Bolton (Vorsitzender), R. G. Weiss (Sekretär), H. Bouas-Laurent, J. Wirz; assoziierte Mitglieder: A. U. Acuna, H. Dürr, H. Masuhara, N. Serpone; Ländervertreter: S. J. Formosinho (Portugal), P. Hrdlovic (Slowakei), B. S. Martincigh (Südafrika), U. K. Pandit (Niederlande), B. Pandey (Indien), F. C. De Schryver (Belgien), S. C. Shim (Korea), V. G. Toscano (Brasilien), C. H. Tung (China), C. Wentrup (Australien), I. Willner (Israel); Die Working Party for Photochromism umfasste H. Bouas-Laurent, R. Guglielmetti, H. G. Heller, M. Irie, J. C. Micheau, J. L. Pozzo, A. Samat.

IUPAC-Empfehlungen auf Deutsch

Die Angewandte Chemie veröffentlicht seit dem Frühjahr 2002 Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe

und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine gute Lehre und für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin, und sie sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache so-

wie Allgemeinsprache essenziell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Folgende Übersetzungen sind bereits erschienen:

Glossar zur Kombinatorischen Chemie

Angew. Chem. **2002**, *114*, 893–906

Richtlinien für die Präsentation der Methoden bei der Publikation von Rechenergebnissen (Teil A und B)

Angew. Chem. **2002**, *114*, 1497–1499, 1500–1502

Nomenklatur metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle

Angew. Chem. **2002**, *114*, 2043–2058

Zur Benennung von Verbindungen im Si-Al-O-N-System

Angew. Chem. **2002**, *114*, 2721–2723

Erweiterung und Revision des von-Baeyer-Systems zur Benennung polycyclischer Verbindungen

Angew. Chem. **2002**, *114*, 3423–3432

Erweiterung und Revision der Nomenklatur der Spiroverbindungen

Angew. Chem. **2002**, *114*, 4073–4089

Definitionen für Fachbegriffe im Bereich der Diffusion im festen Zustand

Angew. Chem. **2002**, *114*, 4765–4776

Selektivität in der Analytischen Chemie

Angew. Chem. **2003**, *115*, 125–128

Glossar zur Theoretischen Organischen Chemie

Angew. Chem. **2003**, *115*, 2248–2294

Richtlinien für die Wiedergabe von Pulssequenzen für die NMR-Spektroskopie in Lösung

Angew. Chem. **2003**, *115*, 3293–3301

Beschreibung der Zusammensetzung und Struktur geordneter mikro- und mesoporöser Materialien mit anorganischen Wirtsystemen

Angew. Chem. **2003**, *115*, 4688–4696

Klassifikation der rastersondenmikroskopischen Verfahren

Angew. Chem. **2003**, *115*, 5804–5820

Generische herkunftsbezogene Namen für Polymere

Angew. Chem. **2004**, *116*, 652–656

NMR-Nomenklatur: Kernspineigenschaften und Konventionen für die Angabe chemischer Verschiebungen

Angew. Chem. **2004**, *116*, 2070–2083