
Ultrakurzzeitspektroskopie von Hemithioindigo und biophysikalisch relevanten Derivaten

Thorben Cordes



München 2008

Ultrakurzzeitspektroskopie von Hemithioindigo und biophysikalisch relevanten Derivaten

Thorben Cordes

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Thorben Cordes
aus Wolfsburg

München, den 28.01.2008

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth
Zweitgutachter: Prof. Dr. Philip Tinnefeld
Tag der mündlichen Prüfung: 10.3.2008

Kurzfassung

Photoinduzierte Isomerisierungsreaktionen von Molekülen mit Kohlenstoff-Doppelbindungen sind an zahlreichen wichtigen biologischen und biochemischen Prozessen beteiligt. Ein grundlegendes Verständnis ihrer Reaktionsmechanismen ist deshalb von enormer Bedeutung. Wichtige Anwendungen von Molekülen mit Photoisomerisierungsreaktionen sind ihr Einsatz als mechanische Trigger in Peptidstrukturen oder als optische Datenspeicher. Diese Arbeit stellt eine spektroskopisch bisher unbearbeitete Verbindungsklasse vor, deren Struktur aus zwei verschiedenen Molekülen (Stilben, Thioindigo) zusammengesetzt ist. Die photochrome Verbindung Hemithioindigo isomerisiert im Pikosekundenzeitbereich ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$). Im Rahmen der Arbeit kann gezeigt werden, dass spezielle Hemithioindigo-Derivate als Peptidschalter zum Studium initialer Faltungsprozesse eingesetzt werden können. Diese Demonstration erfordert die detaillierte spektroskopische Analyse der Z/E-Isomerisierungsreaktionen des Moleküls. Die vorliegende Arbeit behandelt dabei die folgenden Fragestellungen:

1) Nach welchem Mechanismus läuft die Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigo ab?

Die Kombination verschiedener spektroskopischer Techniken (Absorptions-, Emissions- und Infrarotspektroskopie) erlaubt es, den kinetischen Ablauf der photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen zu verfolgen. Unter Ausnutzung aller erzielten Resultate kann ein detailliertes Reaktionsmodell der Pikosekundenreaktionen $Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$ aufgestellt werden.

2) Wie können bestimmte Charakteristika der Isomerisierung, beispielsweise die Reaktionszeit, kontrolliert werden?

Es wird gezeigt, dass die Reaktionsraten der photoinduzierten Isomerisierungen durch Potentialbarrieren im elektronisch angeregten Zustand bestimmt werden. Polare Substituenten erlauben es, die Barrierenhöhe systematisch zu verändern. Diese Effekte können sogar quantitativ durch das Konzept der linearen freien Enthalpie-Beziehung, der Hammett-Gleichung, beschrieben werden. Auf diese Weise kann die Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert und für unbekannte Substanzen vorhergesagt werden. Die Auswirkungen der Substituenten-Effekte auf unterschiedliche Parameter werden diskutiert und in ein gemeinsames Reaktionsmodell eingebettet.

3) Stilben vs. Thioindigo: Welcher Bestandteil dominiert die dynamischen Eigenschaften von Hemithioindigo?

Zur Klärung dieser Frage werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit Reaktionsmodellen von Stilben und Thioindigo verglichen. Es wird sehr deutlich, dass Hemithioindigo und Stilben in vielen Eigenschaften große Ähnlichkeiten aufweisen.

4) Sind Hemithioindigo-Derivate zur Untersuchung initialer Faltungsvorgänge in Chromopeptiden geeignet?

Die Arbeit zeigt, dass Hemithioindigo-Aminosäuren als ultraschnelle mechanische Schalter in Peptidsystemen eingesetzt werden können. Dazu werden verschiedene auf Hemithioindigo basierende Pseudoaminosäuren und Chromopeptide vorgestellt. Untersuchungen dieser Modellpeptide zeigen, dass Hemithioindigo auch in Peptidstrukturen eine Isomerisierung ausführt und das Chromophor als spektroskopische Sonde für Peptidfaltungsprozesse genutzt werden kann. Hemithioindigo stellt somit eine vielversprechende Alternative zu bekannten molekularen Schaltern, wie z. B. Azobenzolderivaten, dar.

Abstract

Photoinduced isomerizations of molecules with carbon-carbon double-bonds play an important role in biology and chemistry. Therefore, it is essential to fully understand the basic reaction mechanisms of the underlying photochemical processes. The photoswitchable molecules may be used as mechanical triggers in peptide structures or for optical data storage. Within the present study a class of novel photochromic compounds, called hemithioindigo, is investigated. The molecular structure of the photochromic molecules consists of two different molecular parts, stilbene and thioindigo. The isomerization reactions are found to proceed on a picosecond timescale ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$). The compounds are hence interesting candidates for the use as ultrafast mechanical triggers. This study will show that hemithioindigo is capable of initiating folding-processes in chromopeptide structures. This demonstration requires a detailed spectroscopic analysis of the isomerization reactions $Z \rightarrow E$ and $E \rightarrow Z$ and of the molecular physics of hemithioindigo. The following questions are addressed:

1) What is the molecular mechanism of hemithioindigo photoisomerization? The kinetic courses of both isomerization reactions ($Z \rightarrow E$ and $E \rightarrow Z$) of an ω -amino acid based on hemithioindigo are investigated using several spectroscopic techniques (transient absorption in the visible/infrared range and transient fluorescence). All obtained results point to a sequential reaction model with short-lived intermediate states (picosecond timescale). The rate-limiting steps of the isomerization reactions are determined by barriers on the excited state potential surface.

2) Which parameters of the isomerization are influenced by chemical substitution? The existence of energy barriers on the excited state potential surface is shown by temperature dependent measurements. The barrier height and hence the isomerization rate is drastically changed upon the substitution of hemithioindigo molecules with polar groups. The observed substituent-effects in the stilbene-part of the molecule can be quantitatively described using the empirical Hammett-relation. A strongly differing behaviour is found for the thioindigo-substitution. The combined results allow the prediction and control of the reaction rate of hemithioindigo by applying adequate substitution. The findings give a detailed picture of the isomerization reaction and involved intermediate states.

3) Stilbene vs. thioindigo: which molecular part dominates the dynamic properties of hemithioindigo? A detailed comparison of the obtained results with data from the literature on stilbene and thioindigo answers this question: the photochemistry and nearly all characteristics of hemithioindigo are very similar to those of stilbene.

4) Are hemithioindigo pseudo amino-acids suitable to act as trigger molecules in peptide structures? Several hemithioindigo pseudo amino-acids and chromopeptides are investigated. The study of these compounds shows that the hemithioindigo chromophore also isomerizes while attached to a peptide structure. The isomerization rate is not strongly influenced, but interactions between the chromophore and a cyclic peptide structure are observed in a transient absorption experiment. So, hemithioindigo can be used as a mechanical trigger in peptide structures and may additionally serve as a spectroscopic probe for fast transient changes in a peptide environment. The introduced chromopeptides are promising alternatives to known switches like azobenzene-derivatives.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Kurzfassung | v |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen | 7 |
| 2.1 Untersuchungsmethoden | 7 |
| 2.1.1 Stationäre Spektroskopie | 7 |
| 2.1.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie: Transiente Absorption (TA) | 9 |
| 2.2 Datenverarbeitung und Modellierung | 14 |
| 2.3 Stilben | 19 |
| 2.4 Thioindigo | 22 |
| 2.5 Parametervariationen | 25 |
| 2.5.1 Temperatur | 25 |
| 2.5.2 Lösungsmittelparameter | 26 |
| 2.5.3 Substitution: Qualitative und Quantitative Effekte | 26 |
| 3 Experimentelle Methoden | 31 |
| 3.1 Das Lasersystem | 31 |
| 3.2 Frequenzkonversion | 33 |
| 3.3 Das Pump-Probe Spektrometer | 36 |
| 3.4 Probenvorbereitung und Charakterisierung | 38 |
| 4 Die Grundlagen der photoinduzierten Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigo | 41 |
| 4.1 Sichtbare Spektroskopie | 42 |
| 4.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie | 46 |
| 4.3 Infrarotspektroskopie | 48 |
| 4.4 Entwicklung eines kinetischen Modells | 51 |
| 4.4.1 Sequentielle Reaktionsmodelle | 52 |
| 4.4.2 Reaktionsmodelle mit Verzweigungen | 54 |
| 4.4.3 Kombinierte Modelle | 54 |
| 4.4.4 HTI ω -Aminosäure: kinetisches Reaktionsmodell $Z \rightarrow E$ | 54 |
| 4.4.5 HTI ω -Aminosäure: kinetisches Reaktionsmodell $E \rightarrow Z$ | 56 |
| 4.4.6 Diskussion des vorgestellten sequentiellen Modells | 57 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Parametervariationen: Temperatur und Substitution | 59 |
| 5.1 | HTI-System I: Das unsubstituierte Referenzsystem | 60 |
| 5.1.1 | Spektroskopische Eigenschaften | 60 |
| 5.1.2 | System I unsubstituiert: Temperaturabhängigkeit | 64 |
| 5.1.3 | Reaktionsmodell | 68 |
| 5.2 | HTI-System I: Stilben-Substitution | 70 |
| 5.2.1 | Qualitativer Substituenteneinfluss | 71 |
| 5.2.2 | Quantitativer Substituenteneinfluss: Hammett-Beziehung | 77 |
| 5.3 | HTI-System II: Thioindigo-Substitution | 82 |
| 5.4 | Zusammenfassung der Substituenten-Effekte | 86 |
| 6 | Welcher Molekülteil bestimmt das photochemische Verhalten von Hemi-thioindigo? | 97 |
| 7 | Hemithioindigo-Chromopeptide | 105 |
| 7.1 | Motivation: Peptid- und Proteinfaltung | 106 |
| 7.2 | Chromopeptide auf Basis der HTI ω -Aminosäure | 107 |
| 7.2.1 | Biologische Vorlage für HTI-Peptide: Das Grb2-SH2 Protein | 108 |
| 7.2.2 | Das lineare Peptid | 109 |
| 7.2.3 | Das zyklische Peptid | 111 |
| 7.2.4 | Vergleich zwischen Chromopeptiden und Schalter | 113 |
| 7.3 | Variation und Optimierung des Schalters | 116 |
| 7.3.1 | Optimierung der Schaltgeschwindigkeit | 117 |
| 7.3.2 | Strukturelle Variation: meta- und para-Derivative | 120 |
| 8 | Zusammenfassung | 125 |
| A | Publikationen | 129 |
| B | Daten System I/II | 131 |
| | Literaturverzeichnis | 147 |
| | Glossar | 159 |
| | Danksagung | 161 |
| | Lebenslauf | 163 |

1 Einleitung

Photoinduzierte Reaktionen haben eine enorme Bedeutung in Biologie, Chemie und Physik. Einige wichtige biologische Prozesse wie Photosynthese oder chemische Oxidationsreaktionen basieren auf einem photoinduzierten Elektronentransfer. Ein weiteres Beispiel sind lichtgetriebene Prozesse der Protonenpumpe Bakteriorhodopsin, welche durch die Z/E-Isomerisierung eines Retinalfarbstoffs gesteuert werden. Auch der menschliche Sehprozess ist eng mit dem Chromophor Retinal und seinen Eigenschaften verknüpft. Somit ist die Z/E-Isomerisierung eine der wichtigsten photochemischen Reaktionen. Daher ist es von großer Bedeutung, den kinetischen Reaktionsablauf und exakten Mechanismus der Reaktion zu verstehen. Die Z/E-Isomerisierung kann schematisch wie folgt formuliert werden:

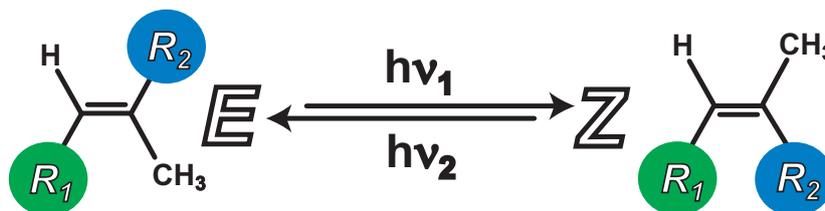


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der photoinduzierten Z/E-Isomerisierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen. R₁ und R₂ symbolisieren beliebige organische Substituenten. Aufgrund der zwei möglichen Anordnungen der Substituenten R₁ und R₂ zur zentralen Doppelbindung entstehen die Stereoisomere Z und E. Diese können im Fall einer photochromen Substanz durch Lichteinwirkung ($h\nu_1$, $h\nu_2$) reversibel ineinander umgewandelt werden.

Die stereochemischen Isomere Z und E unterscheiden sich in der Konfiguration ihrer zentralen Doppelbindung. Die Benennung der Isomere wird durch die Stellung der beiden Substituenten bezüglich einer Referenzebene (= zentrale Doppelbindung) vorgenommen¹. Die beiden Isomere Z und E unterscheiden sich häufig in ihren molekularen Eigenschaften. Es werden beispielsweise unterschiedliche Schmelz- und Siedepunkte, Brechungsindizes, Polaritäten oder auch verschiedene Absorptionseigenschaften der beiden Isomere beobachtet.

Das Phänomen der Veränderung von Absorptionseigenschaften durch Lichteinwirkung wird als Photochromie bezeichnet [BL01]. Je nach Farbe des eingestrahlt Lichtes können die beiden isomeren Zustände des Moleküls reversibel ineinander umgewandelt werden (Abb. 1.1). Photochromie entsteht nicht nur im Fall von Molekülen, die eine Z/E-Isomerie aufweisen, sondern auch bei anderen photoinduzierten Prozessen wie beispielsweise bei perizyklischen

¹Befinden sich an der Doppelbindung mehr als zwei verschiedene Substituenten, werden diese nach ihrer Ordnungszahl sortiert. Dabei bekommt der Substituent mit der niedrigsten Ordnungszahl die kleinste Priorität. Die verschiedenen Reste der Modell-Verbindung in Abb. 1.1 werden wie folgt geordnet: R₂ > R₁ > CH₃ > H. Befinden sich zwei Reste R₁ und R₂ (mit den jeweils höchsten Prioritäten) auf derselben Seite der Doppelbindung, so wird das Isomer als Z bezeichnet (Abb. 1.1, Z = zusammen). Finden sie sich auf der entgegengesetzten Seite, so wird vom E-Isomer gesprochen (Abb. 1.1, E = entgegen). Diese Nomenklatur entspricht den neusten IUPAC-Richtlinien.

Reaktionen [Iri00, Fer01]. Die Motivation zur Untersuchung von photochromen Substanzen und ihren Eigenschaften ist vielfältig:

(i) *Technische Anwendungen:* Die Verbindungen sind vielversprechende Kandidaten für technische Applikationen wie zum Beispiel zur optischen Datenspeicherung [Iri00, Fer01] oder als lichtsensitive Filter in Sonnenbrillen. Photochrome Moleküle wie Azobenzol wurden ebenfalls erfolgreich als Antriebseinheit einer Nanomaschine verwendet [Hug02]. Eine Übersicht zu photochromen Substanzen, ihren Eigenschaften und Anwendungen findet sich in [Iri00, Tam00, Fer01, BL01, Dug03].

(ii) *Biophysikalische Anwendungen:* Optisch steuerbare Schaltermoleküle können auch als mechanische Trigger in Peptidstrukturen integriert werden [Spö02, Ren06]. Dabei wird das Schaltermolekül genutzt, um gezielte Konformationsänderungen in kleinen Peptidstrukturen zu einem definierten Zeitpunkt zu induzieren (Abb. 1.2). Die Z/E-Isomerisierung der als

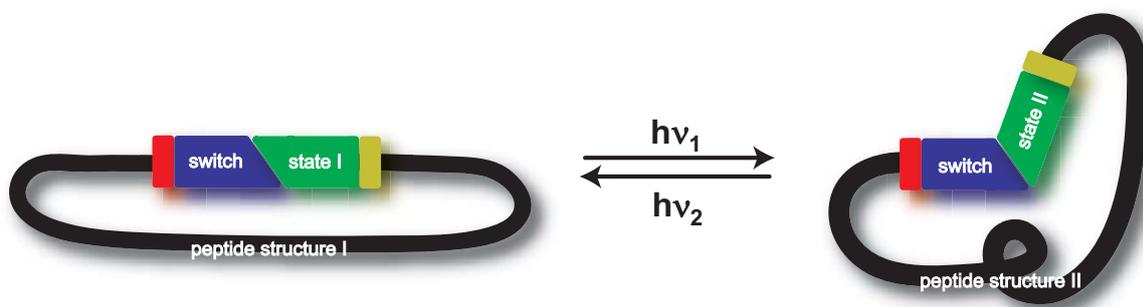


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der photoinduzierten Faltungsprozesse in Chromopeptiden. Die durch Lichteinwirkung veränderbare Struktur des Schaltermoleküls (switch) kann in zwei konformen Zuständen vorliegen (state I/II \equiv Z/E Isomer). Lichtinduzierte Änderungen der Schalterstruktur lösen faltungsähnliche Prozesse im Peptidrückgrat aus. Diese initialen Prozesse der Peptidfaltung können mit geeigneten Methoden auf schnellster Zeitskala (Pikosekundenbereich) verfolgt werden.

Schaltermoleküle häufig eingesetzten Azobenzolderivate läuft auf einer Pikosekundenzeitskala ab ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) [Spö02, Ren06]. Das Molekül verändert dabei ultraschnell seine Länge (vgl. Abb. 1.1 und Abb. 1.2) und löst damit strukturelle Änderungen im Peptidrückgrat aus (Abb. 1.2). Die im Peptid auftretenden konformellen Änderungen können mit zeitaufgelöster Spektroskopie verfolgt werden [Sch07c]. So ist es möglich, initiale Vorgänge der Peptidfaltung in Echtzeit zu beobachten: Dies kann beispielsweise die erste Kontaktbildungen zwischen Peptid-Seitengruppen oder die Dynamik von Wasserstoffbrückenbindungen [Sch07c] sein. Untersuchungen zur Faltungsdynamik auf der Zeitskala weniger Pikosekunden waren bisher aufgrund mangelnder Zeitauflösung nicht möglich. Mit dem Einsatz lichtgetriggelter Peptide können nun umfassende Faltungsstudien vom Pikosekundenzeitbereich bis in den langen Zeitbereichen von $ns - \mu s - ms$ ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$, $1 \mu s = 10^{-6} \text{ s}$, $1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$) durchgeführt werden [Sat04c, Fie07]. Die Relevanz von Faltungsstudien wird durch die Teilnahme von Peptiden und Proteinen an zahlreichen biologischen und biochemischen Prozessen deutlich unterstrichen. Das Verständnis der Funktionsweise von Peptiden und Proteinen ist sehr eng mit ihrer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Auf genetischer Ebene ist aber nur die Aminosäuresequenz eines bestimmten Proteins oder Peptids eindeutig beobachtbar. Ein tiefgehendes Verständnis der Umlagerung einer ungeordneten Aminosäurekette in die biologisch aktive, dreidimensional gefaltete Struktur ist somit von großer Wichtigkeit. Die biophysikalischen

Studien mit optischen Schaltermolekülen in Chromopeptidstrukturen können einen wichtigen Beitrag zum detaillierten Verständnis initialer Prozesse der Peptidfaltung liefern: Theoretische Modelle zur Peptid- und Proteinfaltung können mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen (MD) im Bereich von Femtosekunden bis hin zu wenigen Nanosekunden aufgestellt werden. Bisher fehlten experimentelle Methoden zur Validierung dieser Modelle. Durch den überlappenden Zeitbereich von MD-Simulationen und den vorgestellten Faltungsstudien kann ein Vergleich von Theorie und Experiment durchgeführt werden [Spö02]. Für diese Experimente ist es äußerst wichtig, verschiedene photoschaltbare Moleküle mit unterschiedlichen Eigenschaften funktionsfähig in Peptidstrukturen integrieren zu können. In dieser Arbeit soll daher eine Klasse neuer Peptidschalter als Alternative zu Azobenzol vorgestellt werden. Die bisher unbekanntenen Chromopeptide werden dabei auf Funktionalität und Schaltverhalten untersucht.

(iii) *Untersuchungen grundlegender Reaktionenmechanismen in Chemie und Biologie:* Besonderes Interesse gilt weiterhin dem kinetischen Ablauf von Photoreaktionen und den Eigenschaften auftretender Intermediate [Tam00]. Untersuchungen von Photoreaktionen zielen daher auf ein tiefgehendes Verständnis der zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen ab. Die Eigenschaften und Abläufe vieler photochemischer Reaktionen, wie beispielsweise die Z/E-Isomerisierung von Stilben, Hexatrien oder Retinal, wurden in den letzten Jahrzehnten durch intensive Forschung untersucht. Mit Hilfe dieser Ergebnisse konnten viele Phänomene in der Natur, beispielsweise der Sehprozess [Lut01a, Lut01b], besser verstanden und erklärt werden. Das detaillierte Verständnis von Reaktionsabläufen und Mechanismen stellt auch eine wichtige Grundlage für die chemische Synthese [Woo69, Lai05] und somit für die pharmakologische Forschung dar.

Aufbau der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll die biophysikalische Anwendbarkeit einer neuen Molekülklasse als ultraschneller Schalter in Chromopeptiden demonstriert werden. Zu diesem Zweck muss als Erstes der photochemische Isomerisierungsprozess der spektroskopisch unbekanntenen Substanz charakterisiert werden. Die chemische Struktur der untersuchten Verbindungsklasse setzt sich aus zwei verschiedenen Molekülen zusammen: Stilben und Thioindigo (Abb. 1.3). Die Charakterisierung von verschiedenen Derivaten der Hemistilben-Hemithioindigo-Misch-

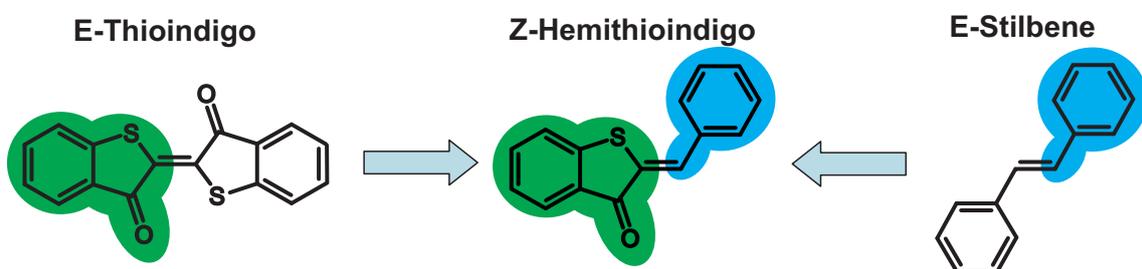


Abb. 1.3: Gegenüberstellung der molekularen Strukturen von E-Thioindigo, Z-Hemithioindigo und E-Stilben. Die gezeigten Strukturen entsprechen den thermodynamisch stabileren Isomeren. Die molekularen Bestandteile von Hemithioindigo sind farblich gekennzeichnet. Diese Kennzeichnung hat keinerlei Bezug zur Synthese der Verbindung.

verbindung (hemi = halb, Hemithioindigo = HTI) mittels zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie (engl. transient absorption spectroscopy = TA-Spektroskopie) gibt einen detaillierten Einblick in die molekularen Eigenschaften der Substanzen und den kinetischen Ablauf der Isomerisierungsreaktionen. Dieses genaue Verständnis der Molekülphysik von Hemithioindigo ist für eine Interpretation der biophysikalisch interessanten Experimente zwingend erforderlich. Mit Hilfe der spektroskopischen Informationen und Ergebnisse kann abschließend die Anwendbarkeit von HTI-basierten ω -Aminosäuren als ultraschnelle Schaltermoleküle in Peptidstrukturen demonstriert werden. Die Arbeit basiert auf den im Anhang A aufgeführten Publikationen und ist wie folgt gegliedert:

- **Kapitel 2 (Grundlagen):** In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die in der Arbeit verwendeten theoretischen und experimentellen Konzepte gegeben. Grundlagen der stationären und zeitaufgelösten Spektroskopie, der transienten Absorptionsspektroskopie, werden erläutert. Die Verarbeitung und Auswertung der gewonnenen experimentellen Daten wird ausführlich beschrieben. Da sich Hemithioindigo aus Stilben und Thioindigo zusammensetzt, werden die aus der Literatur bekannten spektroskopischen Eigenschaften der beiden Substanzen vorgestellt. Abschließend werden Konzepte zur Beschreibung von Parametervariationen (Temperatur, Lösungsmittel, Substitution) bei chemischen Reaktionen erläutert.
- **Kapitel 3 (Experimentelle Methoden):** Dieses Kapitel bietet eine Einführung und Erklärung des benutzten transienten Absorptionsspektrometers. Dabei werden wichtige Grundlagen zum Lasersystem und nicht-linearen Methoden der Frequenzkonversion erläutert. Auch die Probenvorbereitung und die eigentliche Messprozedur der transienten Absorptionsspektren werden beschrieben.
- **Kapitel 4 (Grundlagen der photoinduzierten Z/E-Isomerisierung von HTI):** Der Abschnitt gibt eine Einführung in die spektroskopischen Eigenschaften von HTI am Beispiel einer HTI ω -Aminosäure. Es zeigt sich, dass beide Photoreaktionen ($Z \rightarrow E$, $E \rightarrow Z$) auf einer Pikosekundenzeitskala ablaufen. Die Kombination verschiedener stationärer und zeitaufgelöster spektroskopischer Techniken erlaubt es, ein detailliertes Reaktionsmodell für die beiden Photoreaktionen $Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$ aufzustellen.
- **Kapitel 5 (Der Einfluss von Temperatur und Substitution auf die Z/E-Isomerisierung von HTI):** Temperaturabhängige TA-Messungen zeigen, dass die Geschwindigkeit der Isomerisierungen durch Potentialbarrieren im angeregten Zustand festgelegt wird. Diese Barrieren können durch Veränderung verschiedener Umgebungsvariablen gesteuert werden. Chemische Substitution ermöglicht es, die Barrieren und somit auch die Schaltgeschwindigkeit der Hemithioindigo-Moleküle systematisch zu verändern. Die beobachteten Substituenten-Effekte können sogar durch eine lineare freie Enthalpie-Beziehung (LFER, Hammett-Gleichung [Ham35, Ham37]) beschrieben werden. Die LFER und das Verständnis der Substituenten-Effekte auf molekularer Ebene erlauben die Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit für unbekannte Hemithioindigo-Moleküle. Damit ist eine chemische Kontrolle der Isomerisierungsreaktion möglich. Die Auswirkungen der Substituenten können in ein gemeinsames Reaktionsmodell eingegliedert werden.

-
- **Kapitel 6 (Stilben vs. Thioindigo — ein Vergleich mit HTI):** Es soll die Frage beantwortet werden, welcher der beiden molekularen Bestandteile die Isomerisierungsreaktion von Hemithioindigo stärker beeinflusst, Stilben oder Thioindigo. Die Mechanismen der photochemischen Isomerisierungen der beiden Verbindungen sind grundsätzlich verschieden: Die Isomerisierungsreaktion von Stilben läuft ausschließlich über Singulett-Zustände auf einer Pikosekundenzeitskala ab. Im Fall des Thioindigo findet sich eine durch Triplett-Zustände bestimmte Isomerisierungskinetik im Submikrosekundenbereich ($1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$). Bei einem Vergleich der drei Verbindungen zeigt sich eindeutig, dass die photochemische Isomerisierung der Mischverbindung Hemithioindigo ausschließlich durch die Eigenschaften von Stilben dominiert wird.
 - **Kapitel 7 (Biophysikalische Anwendung, HTI-Chromopeptide):** In diesem Kapitel wird die Fragestellung beantwortet, ob bestimmte Hemithioindigo-Verbindungen (Pseudoaminosäuren) für biophysikalische Untersuchungen geeignet sind. Die Anwendungsmöglichkeit als mechanische Schalter in Peptidstrukturen kann dabei durch TA-Spektroskopie demonstriert werden. Die Untersuchungen zeigen, dass das HTI-Chromophor als spektroskopische Sonde für Faltungsvorgänge im Peptidrückgrat verwendet werden kann. Dabei können Wechselwirkungen zwischen einer zyklischen Peptidstruktur und dem isomerisierenden HTI-Chromophor im Nanosekundenzeitbereich beobachtet werden. Die vorgestellten Pseudoaminosäuren auf HTI-Basis bieten eine echte Alternative zu bekannten Schaltern wie beispielsweise Azobenzolderivaten.

2 Grundlagen

Die folgenden Abschnitte geben eine Übersicht über die in dieser Arbeit angewandten theoretischen und experimentellen Konzepte. Dabei werden die Grundlagen der experimentellen Methoden, UV/VIS-Spektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und transients Absorptionsspektroskopie vorgestellt. Weiterhin werden Details zur Datenauswertung sowie zur Modellierung von multidimensionalen Datensätzen der transienten Absorption im Rahmen eines Ratenmodells erklärt. Anschließend werden spektroskopische und molekulare Eigenschaften der beiden Moleküle Stilben und Thioindigo vorgestellt. Die Strukturen und Eigenschaften dieser Moleküle sind eng mit der untersuchten Verbindungsklasse Hemithioindigo (HTI) verbunden. Ein weiterer Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Variation verschiedener Umgebungsparameter und ihren Auswirkungen auf die photoinduzierte Z/E-Isomerisierung von HTI. Die Konzepte zur Beschreibung des Einflusses von veränderten Umgebungsvariablen (Temperatur und Substitution), namentlich die Arrhenius-Gleichung und die Hammett-Beziehung, werden erläutert.

2.1 Untersuchungsmethoden

Die experimentelle Charakterisierung von HTI-Molekülen geschah im Wesentlichen durch die folgenden spektroskopischen Techniken: Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wurden zu einer Vorcharakterisierung der verschiedenen Proben angewandt. Der eigentliche Reaktionsweg und Mechanismus der Z/E-Isomerisierung von HTI-Molekülen wurde detailliert mit transients Absorptionsspektroskopie mit einer Zeitauflösung im Bereich von 100 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) untersucht.

2.1.1 Stationäre Spektroskopie

Absorption

Moleküle wechselwirken mit elektromagnetischer Strahlung, wobei sie immer diskrete Energieportionen (Photonen) aufnehmen oder abgeben. Jedes Photon verändert dabei den energetischen Zustand eines Moleküls. Die Wahrscheinlichkeiten für Absorptions- und Emissionsprozesse sind stark von der Wellenlänge des Lichtes oder analog von seiner Energie abhängig. Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle zeigen eine ausgeprägte Absorption oder Emission im ultravioletten (UV) und sichtbaren (engl. visible = VIS) Spektralbereich. Die photoinduzierten Übergänge entsprechen dabei dem Wechsel zwischen elektronischen Zuständen in Kombination mit Schwingungs- und Rotationsübergängen. Bei Molekülen in Lösung finden sich meist strukturlose breite Absorptionsbanden, bei denen die Schwingungs- und Rotationsübergänge verschmiert und nicht explizit sichtbar sind. Der Verlust dieser sogenannten

Feinstruktur ist beispielsweise auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen.

Eine wichtige molekulspezifische Messgröße ist die Absorption (engl. Absorbance = A), welche als negativer dekadischer Logarithmus der Transmission T definiert ist:

$$A(\lambda) = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.1)$$

Zu ihrer Bestimmung wird die molekulspezifische Abschwächung von Licht beim Durchtritt durch eine Lösung ermittelt. Die experimentell bestimmte Transmission T ist dabei das Verhältnis von transmittierter (I) zu eingestrahelter Intensität I_0 . Die Absorption der Probe ist nach dem Gesetz von Lambert-Beer vom Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$, der Konzentration c und der Schichtdicke d der Lösung abhängig. Für den praktischen Gebrauch ist es etabliert $\epsilon(\lambda)$ in $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$, c in mol/l und d in cm anzugeben. Die Absorption wird in Einheiten der optischen Dichte (OD) angegeben, $A = 1$ OD entspricht dabei der Absorption von 90% der eingestrahelten Photonen.

Emission und spektroskopische Kenngrößen

Moleküle, die durch Lichtabsorption in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand gelangt sind, haben verschiedenen Möglichkeiten diesen wieder zu verlassen. Die photophysikalischen Prozesse sind spontane Emission (Fluoreszenz, Fl), interne Konversion (engl. internal conversion = IC) und Interkombination (eng. inter-system-crossing = ISC). Spontane Emission und interne Konversion bringen das Molekül zurück in den elektronischen Grundzustand, während ISC einen Triplett-Zustand bevölkert. Die wellenlängenabhängige Fluoreszenzemission gibt weitere wichtige Informationen über das untersuchte Molekül und ist direkt zugänglich. Eine wichtige Kenngröße neben dem eigentlichen Fluoreszenzspektrum ist die natürliche Strahlungslebensdauer τ_0 eines angeregten Zustandes. Für diese nimmt man an, dass der durch Absorption populierte angeregte Zustand nur durch spontane Emission mit der strahlenden Rate k_0 in den Grundzustand zurückkehren kann. Diese wichtige Größe kann nach einer von Strickler und Berg [Str62] vorgeschlagenen Gleichung bestimmt werden:

$$k_0 = 1/\tau_0 = 2.880 \cdot 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d \ln \tilde{\nu} \quad (2.2)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex der Probe, $\epsilon(\tilde{\nu})$ der Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Frequenz in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$, die Größe $\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1}$ kann aus der Form des Fluoreszenzspektrums bestimmt werden:

$$\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (2.3)$$

$I(\tilde{\nu})$ ist dabei die spektrale Photonendichte. Die wirkliche Lebensdauer τ des angeregten Zustandes ist durch die oben erwähnten photophysikalischen Konkurrenzprozesse (ISC, IC) gegenüber der natürlichen Strahlungslebensdauer τ_0 verkürzt. Der angeregte Zustand wird durch die Summe aller Raten entvölkert. τ kann experimentell durch Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{Fl} ermittelt werden. ϕ_{Fl} entspricht dem Verhältnis von eingestrahlenen zu

emittierten Photonen:

$$\Phi_{Fl} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{k_0}{(k_0 + \sum_i k_i)} \quad (2.4)$$

In dem Fall, dass das Molekül nach Photoanregung zusätzlich eine chemische Reaktion ausführen kann, ergibt sich die Reaktionsquantenausbeute ϕ_{PC} als Verhältnis von gebildeten Produktmolekülen zu eingestrahlenen Photonen. Der angeregte Zustand wird nun durch die strahlende Rate k_0 , die Summe der Raten der photophysikalischen Prozesse $\sum_i k_i$ und die Rate der Photoreaktion k_{PC} entvölkert:

$$\Phi_{PC} = \frac{k_{PC}}{(k_0 + \sum_i k_i) + k_{PC}} \quad (2.5)$$

Diese spektroskopischen Charakteristika (Absorptions- und Emissionsspektrum, Reaktions- und Fluoreszenzquantenausbeute) erlauben es, unbekannte Moleküle mit einfachen und etablierten experimentellen Techniken einer genauen Vorcharakterisierung zu unterziehen. Da die Reaktionspfade photochemischer Prozesse jedoch teilweise komplexe kinetische Schemata beinhalten, sind diese Standardtechniken nicht ausreichend, um alle Details einer Reaktion in erschöpfender Tiefe zu erfassen. Aus diesem Grund werden photoinduzierte Prozesse (photophysikalisch oder photochemisch) mit zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht. Auf diese Weise kann in den meisten Fällen eine exakte Charakterisierung der zu Grunde liegenden Prozesse erfolgen.

2.1.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie: Transiente Absorption (TA)

Die Untersuchung und das Verständnis grundlegender Prozesse in Natur und Technik stellt ein zentrales Interessengebiet der modernen und historischen Forschung dar. Die Messung von Zeit und Zeitspannen ist vor allem in den Natur- und Ingenieurwissenschaften von zentraler Bedeutung. Für ein tieferes Verständnis von unterschiedlichen Prozessen soll häufig der zeitliche Verlauf eines Vorgangs sichtbar gemacht werden. Dabei kann ein Vorgang um so genauer beschrieben werden, je exakter man seinen zeitlichen Verlauf beobachten kann. Somit spielt die Zeitauflösung des verwendeten Messapparats für die Beschreibung und letztendlich auch für das Verständnis des jeweiligen Prozesses eine zentrale Rolle.

Prozesse in Biologie und Chemie finden auf völlig unterschiedlichen Zeitskalen statt. Langsame chemische Reaktionen können Tage dauern, die Faltung komplizierter Protein- und Peptidstrukturen dauert Minuten, während Schwingungen von Molekülen auf einer Femtosekundenzeitskala ablaufen. Somit sind viele verschiedene Methoden notwendig, die unterschiedliche chemische Prozesse hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufs dokumentieren können. Moderne Lasersysteme können heutzutage Lichtimpulse mit wenigen Femtosekunden Dauer erzeugen. Damit ermöglichen sie es, chemische und photochemische Reaktionen zu untersuchen, die ebenfalls auf dieser Zeitskala liegen. Im Fall von Farbstoffmolekülen kann die Absorption als Beobachtungsgröße verwendet werden. Die Reaktion des zu untersuchenden Moleküls wird mit einem ultrakurzen Lichtimpuls (Zeitdauer wenige fs) gestartet. Dieser Anregungs- oder Pump-Impuls (engl. to pump = anregen, Abb. 2.1, blau) populierte innerhalb weniger Femtosekunden einen angeregten elektronischen Zustand (S_N , $N = 1, 2, 3, \dots$), was eine Änderung der spektroskopischen Eigenschaften der Probe auslöst. Anschließend kann das Molekül

beispielsweise eine Photoreaktion beginnen oder andere photophysikalische Prozesse ausführen. Dem Pump-Impuls folgt nun nach einer bestimmten Verzögerungszeit t_D ein Abfrage- oder Probe-Impuls (engl. to probe = abfragen, Abb. 2.1, rot), der die Absorptionseigenschaften zu diesem definierten Zeitpunkt registriert. Dazu werden beide Impulse am Probenort räumlich überlagert. Dies kann durch Fokussierung mit einer Linse geschehen (Abb. 2.1). Ein Detektor registriert die Absorptionsänderungen der Probe in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Die Daten werden dann in einem Personal Computer ausgewertet und dargestellt. Der Pump-Impuls bewirkt die Besetzung angeregter Zustände $i = 1, 2, \dots$ und die Bildung von

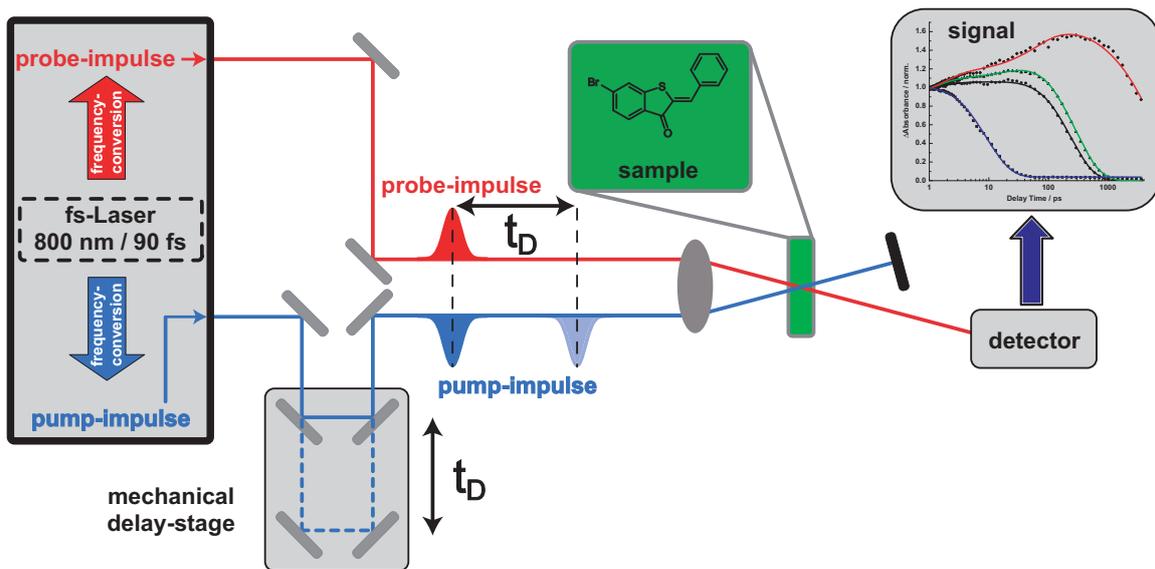


Abb. 2.1: Schematische Zeichnung einer Pump-Probe Messung. Ein Laser erzeugt kurze Lichtimpulse (90 fs) bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Diese werden durch geeignete Methoden (Frequenzkonversion) auf die Absorption des zu untersuchenden Moleküls abgestimmt. Ein kurzer Pump-Impuls regt ein Ensemble der Moleküle an, ein zweiter Probe-Impuls fragt die spektroskopischen Eigenschaften (Absorptionsänderung) der angeregten Moleküle zu verschiedenen Verzögerungszeiten ab. Auf diese Weise erhält man als Messsignal den zeitabhängigen Verlauf der Absorptionsänderung nach Photoanregung bei einer bestimmten Abfragewellenlänge.

Photoprodukten und entvölkert dabei den Grundzustand $i = 0$. Die Transmission ist abhängig von der Detektionswellenlänge λ_{pr} , der Dicke d der Probe, den Absorptionsquerschnitten $\sigma_i(\lambda_{pr})$ der Moleküle, den Besetzungsdichten $N_i(t_D)$ der Zustände i und der Verzögerungszeit t_D , die durch eine mechanische Verzögerungsstrecke eingestellt werden kann (Abb. 2.1):

$$T(\lambda_{pr}, t_D) = 10^{-A(\lambda_{pr}, t_D)} = \exp \left[-d \cdot \sum_{i \geq 0} \sigma_i(\lambda_{pr}) \cdot N_i(t_D) \right] \quad (2.6)$$

Die für das transiente Absorptionsexperiment interessierende Größe ist die Absorptionsänderung ΔA , welche aus dem Zusammenhang $A(\lambda_{pr}, t_D) = -\log(T(\lambda_{pr}, t_D))$ bestimmt werden kann:

$$\Delta A(\lambda_{pr}, t_D) = \frac{d}{\ln 10} \cdot \sum_{i \geq 0} \sigma_i(\lambda_{pr}) \cdot (N_i(t_D) - N_i(-\infty)) \quad (2.7)$$

Für elektronisch angeregte Zustände ($i > 0$) ist die Änderung der Besetzungsdichten $\Delta N_i(t_D)$ gleich der absoluten Besetzungsdichte $N_i(t_D)$, wenn die Zustände vor Photoanregung nicht besetzt waren. Für den Grundzustand $i = 0$ gilt aufgrund der Teilchenzahlerhaltung:

$$\Delta N_0(t_D) = - \sum_{i>0} N_i(t_D) \quad (2.8)$$

Die Kombination beider Gleichungen 2.7 und 2.8 liefert den Ausdruck für die experimentell beobachtbaren Absorptionsänderungen:

$$\Delta A(\lambda_{pr}, t_D) = \frac{d}{\ln 10} \cdot \sum_{i>0} (\sigma_i(\lambda_{pr}) - \sigma_0(\lambda_{pr})) \cdot N_i(t_D) \quad (2.9)$$

Das Messsignal $\Delta A(\lambda_{pr}, t_D)$ wird also durch die Besetzungsdichten und die Differenzen der Absorptionsquerschnitte (σ) aller Intermediate und Photoprodukte mit $i > 0$ relativ zum Grundzustand bestimmt.

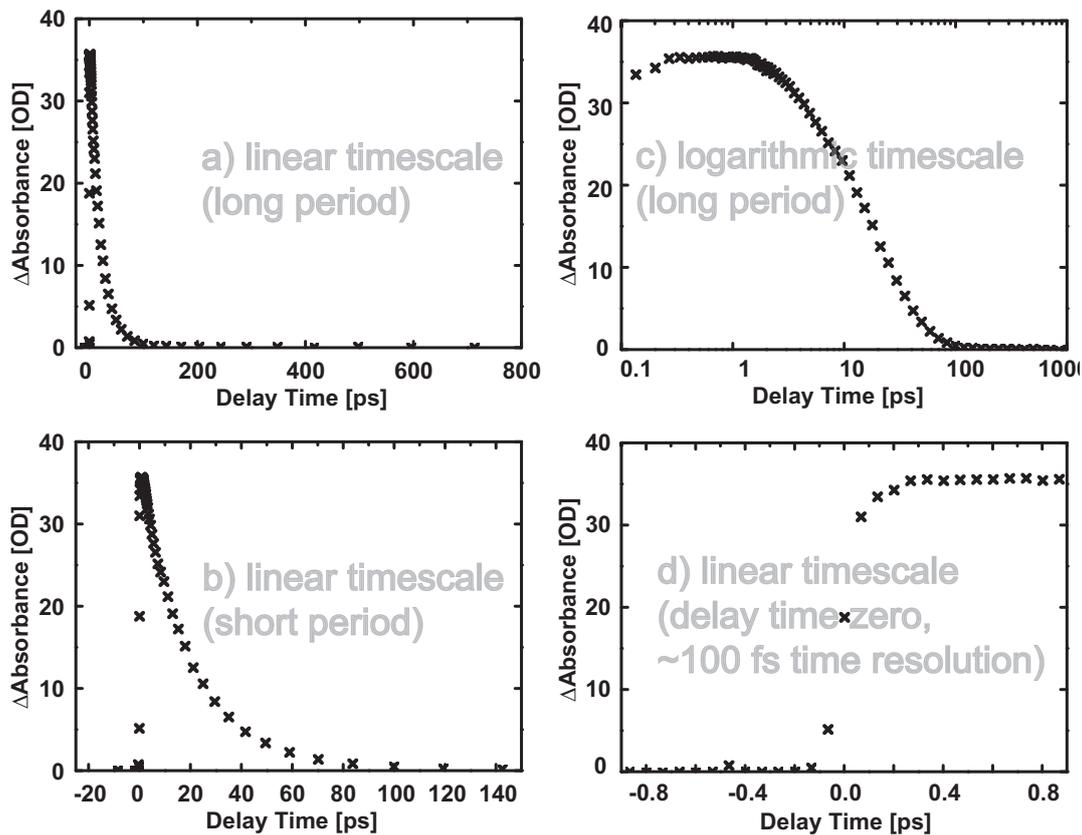


Abb. 2.2: Die Graphen zeigen die zeitliche Änderung eines Absorptionssignals bei einer bestimmten Detektionswellenlänge. Jeder gezeigte Datenpunkt ist die spezifische Absorptionsänderung (verglichen mit dem elektronischen Grundzustand) zu einer bestimmten Verzögerungszeit t_D . Alle Graphen zeigen denselben Zeitverlauf der Absorptionsänderung, im oberen Teil auf einer linearen (a) oder logarithmischen (c) Zeitachse. Im unteren Teil finden sich Ausschnitte der linear dargestellten Kurve (b) für kleinere Zeitintervalle. Aus dem Anstieg der instantan auftretenden Absorptionsänderung (d) kann die Zeitauflösung des Experiments bestimmt werden. Für die gezeigte Kurve beträgt sie ca. 100 fs.

2 Grundlagen

Die in Abb. 2.1 und Gl. 2.9 als Signal bezeichnete Aufnahme von Datenpunkten geschieht bei vielen verschiedenen unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Impuls wie in Abb. 2.2 gezeigt¹. Der Absorptionsverlauf bei einer bestimmten Wellenlänge λ_{pr} in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit t_D wird Zeitverlauf der Absorptionsänderung genannt. Diese transiente Absorptionsänderung kann mit einer linearen (Abb. 2.2a/b/d) oder logarithmischen (Abb. 2.2c) Zeitachse dargestellt werden. Hierbei ermöglicht es die logarithmische Darstellung, Kinetiken auf stark unterschiedlichen Zeitskalen zu erkennen, welche im Fall einer linearen Zeitachse nicht sichtbar sind. Lineare Zeitachsen eignen sich somit für die Darstellung von Messdaten mit einer dominanten Zerfallskinetik. Logarithmische Zeitachsen werden meist dann verwendet, wenn mehrere Kinetiken in verschiedenen Zeitbereichen sichtbar gemacht werden sollen.

Das zu untersuchende Molekül wird mit einem spektral schmalbandigen Pump-Impuls angeregt. Die selektive Anregung einer bestimmten Absorptionsbande ermöglicht es dabei, definierte Zustände im Molekül zu besetzen. Die zeitlichen Änderungen des Zustandes nach Photoanregung werden durch einen zweiten Impuls dokumentiert. Dieser Probe-Impuls soll hingegen eine große spektrale Bandbreite aufweisen, um so Information aus einem weiten Spektralbereich über das betreffende Molekül im jeweiligen Zustand zu erhalten.

Der in Abb. 2.2 gezeigte Verlauf der Absorptionsänderung wird für viele verschiedene Wellenlängen aufgenommen. Das entstehende transiente Spektrum, welches alle Absorptionsänderungen bei verschiedenen Wellenlängen und Verzögerungszeiten beinhaltet, kann in einer zwei- oder dreidimensionalen Auftragung dargestellt werden (Abb. 2.3). Die spezifische Ab-

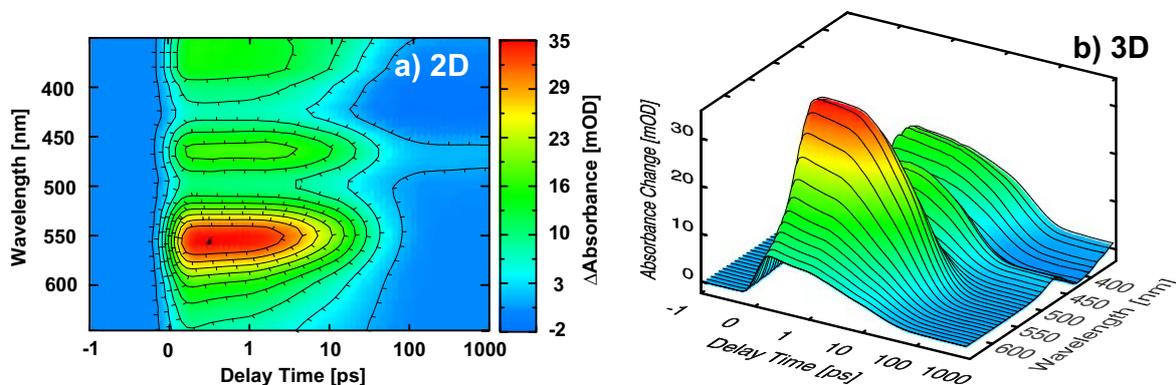


Abb. 2.3: Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Änderung der Absorptionssignale bei allen Detektionswellenlängen. Beide Abbildungen zeigen denselben Datensatz. Die Zeitachse (Abszisse) hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf. Die Ordinate zeigt die Absorptionsänderung in Einheiten der optischen Dichte an. Die Detektionswellenlänge ist auf der Z-Achse aufgetragen. a) zeigt einen 2D-Plot, bei dem der Farbbereich von grün über gelb und orange bis rot für positive Absorptionsänderungen steht, der blaue Farbbereich bezeichnet negative Absorptionsänderungen. b) zeigt eine 3D-Darstellung der Daten mit identischer Farbskala.

sorption der Probe zu einer bestimmten Verzögerungszeit t_D wird transientes Spektrum genannt (Abb. 2.4).

Als nächstes stellt sich die Frage, welche qualitativen Signale man bei der zeitaufgelösten Absorptionsmessung zu erwarten hat. Dazu ist nochmals zu betonen, dass die gemessenen

¹Jeder Messpunkt besteht dabei aus ca. 1000 - 15000 Einzelschussmessungen, Details finden sich in Kap. 3.

Signale Absorptionsänderungen (Gl. 2.9) darstellen². Durch den Pump-Impuls wird eine kleine Population des Grundzustandes in den angeregten Zustand transferiert. Da dieser Teil der Moleküle eine vom Grundzustand verschiedene Absorption aufweist, fehlt dieser Anteil im Absorptionssignal des Grundzustandes. Dieser Effekt wird als Ausbleichen des Grundzustandes bezeichnet (engl. ground state bleaching = GSB). Dieses Ausbleichen zeigt sich als negatives Signal, da mehr Photonen den Detektor erreichen können (GSB, Abb. 2.4). Ein wei-

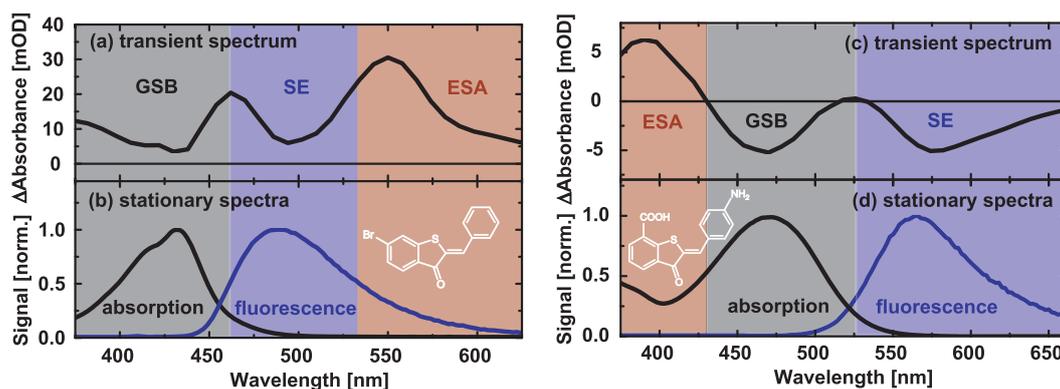


Abb. 2.4: Transiente Spektren ausgesuchter HTI-Moleküle im Vergleich mit ihren stationären Spektren. Die spezifischen Signale im TA-Experiment sind in den oberen Abbildungen a) und c) gezeigt. Das erste Molekül a/b) weist nur positive Absorptionsänderungen auf, was keine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signalbeiträge (GSB, ESA, SE) zulässt. Beim zweiten Molekül kann eine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden.

teres negatives Signal ist durch die Emission der Probe bedingt. Das breite Probe-Spektrum löst eine dem Fluoreszenzspektrum ähnliche stimulierte Emission (engl. stimulated emission = SE) aus³. Wieder können mehr Photonen den Detektor erreichen, somit ist auch dieses Signal negativ (SE, Abb. 2.4). Moleküle, die sich im angeregten Zustand befinden, zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum des angeregten Zustandes (engl. excited state absorption = ESA, Abb. 2.4). Die ESA und entstehende Produkte zeigen sich durch ihre Absorptionsbanden als positive Absorptionsänderung. Durch die Entstehung von Produktmolekülen ist jedoch auch ein Teil der Eduktmoleküle verschwunden. Dies bewirkt, dass sich Edukt- und Produktbildung nach Ablauf der Reaktion als zeitlich konstanter Offset zeigen (Abb. 2.3, ab ca. 100 ps im Bereich um 430 nm und 470 nm). Die Stärke und die spektrale Lage der einzelnen Signalbeiträge entscheidet über das exakte Aussehen der transienten Spektren. Im ungünstigsten Fall überlappen alle Beiträge in einer Weise, die eine genaue Analyse unmöglich macht. In manchen Fällen kann dann nur die ESA identifiziert werden. Abb. 2.4a/b zeigt einen Fall in dem zwar alle Beiträge zugeordnet werden können, aber GSB und SE nicht als negative Signale auftreten. Man kann in diesem Fall die Repopulierung des Grundzustandes und das Verlassen des angeregten Zustandes nicht explizit beobachten. Der günstigste Fall ist in Abb. 2.4c/d gezeigt. Hier können alle Signale eindeutig zugeordnet werden und GSB

²Dies bedeutet, dass im Fall eines positiven oder negativen Signals die Probe zur ausgewählten Verzögerungszeit mehr oder weniger absorbiert als der betreffende Grundzustand.

³Hierbei ist zu beachten, dass die Spektren von stimulierter Emission $SE(\nu)$ und Fluoreszenz $Fl(\nu)$ nicht identisch sind. Um das Spektrum der stimulierten Emission aus dem stationären Fluoreszenzspektrum zu errechnen, muss das Fluoreszenzspektrum mit dem Faktor $8\pi h\nu^3 c^{-3}$ korrigiert werden.

und SE sind als negative Signale zu beobachten. Somit können sowohl die Rückbildung des Grundzustandes als auch die Entvölkerung des S_1 -Zustandes beobachtet werden.

2.2 Datenverarbeitung und Modellierung

Die mit dem Messprogramm aufgezeichneten normierten Transmissionen werden mit einem am Lehrstuhl entstandenen Programmpaket bearbeitet und ausgewertet. Die zahlreichen Funktionen des Programms sind in verschiedenen Doktorarbeiten beschrieben [Sp01, Lut01a, Hub02, Sat04a]. Es werden Lichtintensitäten I von der Messeinheit detektiert und

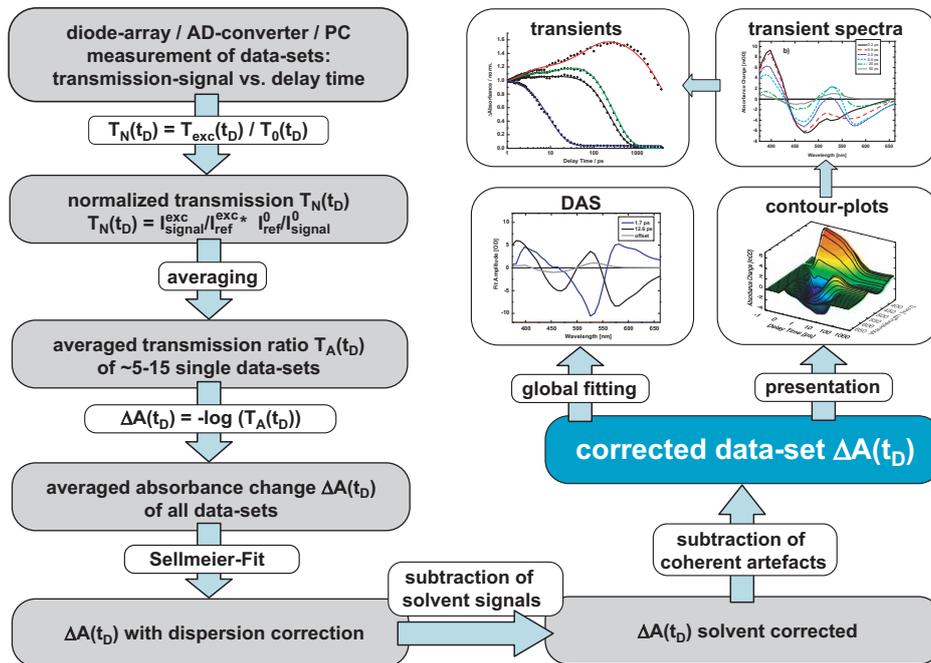


Abb. 2.5: Flussdiagramm der Datenverarbeitung im Personal Computer nach Aufnahme der Daten des TA-Experiments.

in eine normierte Transmission umgerechnet. Dazu wird die Intensität auf dem Signaldetektor mit Anregungsimpuls I_{signal}^{exc} mit der des Referenzdetektors I_{ref}^{exc} verglichen (Abb. 2.5), das Verhältnis ergibt die Transmission $T_{exc}(t_D)$ mit Anregungs-Impuls. Als nächstes wird die Transmission $T_0(t_D)$ aufgenommen, dazu werden die Intensität des Signaldetektors I_{signal}^0 und die des Referenzdetektors I_{ref}^0 ohne den Anregungs-Impuls verglichen (Abb. 2.5). Anschließend können unterschiedlich viele Einzelmessungen dieser normierten Transmission aufgenommen werden. Dies erlaubt eine Mittelung der Daten. Der Quotient aus den gemittelten Werten für $T_{exc}(t_D)$ und $T_0(t_D)$ ergibt die normierte Absorptionsänderung $\Delta A_N(t_D) = -\log(T_{exc}(t_D)/T_0(t_D))$ (Abb. 2.5). Die unterschiedliche Dispersion der einzelnen Abtastwellenlängen wird korrigiert, zusätzlich werden Lösungsmittelsignale und kohärente Signale (engl. coherent artefact [Kov99]) am Zeitnullpunkt subtrahiert (Abb. 2.5). Für diese Korrektur wird das betreffende Lösungsmittel ohne Probensubstanz in der Apparatur vermessen. Der korrigierte Datensatz ist nun für eine Präsentation (3D oder 2D-Plot, Transiente Spektren) und

weitere Bearbeitung der Daten vorbereitet. Zur Quantifizierung der Reaktionskinetiken wird eine Fit-Funktion ΔA_{fit} an die experimentellen Daten angepasst (globaler Fit):

$$\Delta A_{fit}(\lambda_{pr}, t_D) = \sum_{i \geq 0} a_i(\lambda_{pr}) \cdot e^{-t_D/\tau_i} \quad \text{für } t_D > 0 \quad (2.10)$$

Dabei wird die Zeitaufösung des Experiments durch eine Faltung der Fitfunktion mit der Kreuzkorrelationsfunktion aus Pump- und Probe-Impuls berücksichtigt. Der Fitprozess selbst geschieht durch einen nicht-linearen Algorithmus nach Levenberg-Marquadt [Sat04a], der exponentielle Zeitkonstanten τ_i und zugehörige Amplitudenspektren $a_i(\lambda_{pr})$ nach einem Ratenmodell ermittelt. Die Anpassung an den Datensatz erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Anzahl der benötigten Zeitkonstanten bleibt ohne Kenntnis der Probe unklar und muss in den ersten Fit-Versuchen abgeschätzt werden. Eine mathematische Beschreibung und weitere Auswertungsmethoden findet sich in [Sat03, Sat04a].

Deutung der Zerfallsspektren

Um die spätere Auswertung der Daten zu erleichtern, wird im Folgenden der Zusammenhang zwischen der zeitlichen Entwicklung von transienten Spektren und den aus dem globalen Fit erhaltenen Zerfallsspektren $a_i(\lambda_{pr})$ (engl. decay associated spectra = DAS) erläutert. In Abb. 2.6a sind exemplarisch transiente Spektren einer beliebigen HTI-Substanz zu verschiedenen Verzögerungszeiten gezeigt. Es sind verschiedene Bereiche markiert, die in Analogie zu Abb. 2.4 unterschiedlichen Signalen zugeordnet werden können. Die ESA dominiert zwischen 370 – 430 nm und 500 – 560 nm (Abb. 2.6a/b, rot). GSB ist im Bereich von 430 – 500 nm zu finden (Abb. 2.6a/b, grau). SE ist im Bereich von 560 – 660 nm zu erkennen. In Abb. 2.6a finden sich zwei dominante kinetische Prozesse, die das spektrale Aussehen der Spektren zeitlich verändern. In den ersten Pikosekunden ändert sich die stimulierte Emission im Bereich um 525 nm; dabei verschiebt sich ihr Maximum hin zu 575 nm. Durch diese Verschiebung wächst die Absorption im Bereich um 525 nm stark an und ist nach 5 ps positiv (Abb. 2.6a). Im längeren Zeitbereich beobachtet man ein simultanes Verschwinden aller drei Signalbeiträge (ESA, GSB, SE) auf einer Zeitskala von 10 – 20 ps (Abb. 2.6a). In Abb. 2.6b ist das Ergebnis einer globalen Fitroutine für den Datensatz gezeigt. Es finden sich wie erwartet zwei Prozesse mit Zeitkonstanten von 1.7 ps und 12.6 ps. Die bereits diskutierte Verschiebung der stimulierten Emission (Stokes-Verschiebung) zeigt sich nun im DAS-Spektrum der 1.7 ps-Komponente als negatives Signal bei 525 nm und als positives Signal um 575 nm. Somit bedeutet ein negatives Signal im DAS die Zunahme einer Absorptionsänderung und umgekehrt ein positives Signal eine Abnahme der Absorptionsänderung innerhalb der Zerfallszeit. Die dominante Zeitkonstante von 12.6 ps beschreibt nun den Rückgang der Moleküle in den Grundzustand. Dabei verschwindet die SE (negatives Signal bei 575 nm), der GSB (negatives Signal bei 460 nm) und die ESA (positives Signal bei 380 nm, 525 nm). Die Bildung des Produkts zeigt sich durch das zeitlich konstante Differenzspektrum (Abb. 2.6a, $t_D = 50$ ps), das auch in der globalen Analyse zu finden ist (Abb. 2.6b, offset). Die zeitliche Bildung der Produktabsorption ist nicht explizit zu beobachten, da in diesem Spektralbereich alle Signal-Komponenten (GSB, ESA, SE) überlappen.

Diese Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden: (i) Nach der globalen Anpassung der Daten an die Fitfunktion im Rahmen eines Ratenmodells finden sich Zerfälle von Absorptionen oder der Aufbau von stimulierter Emission als positives Signal in den Zerfalls-

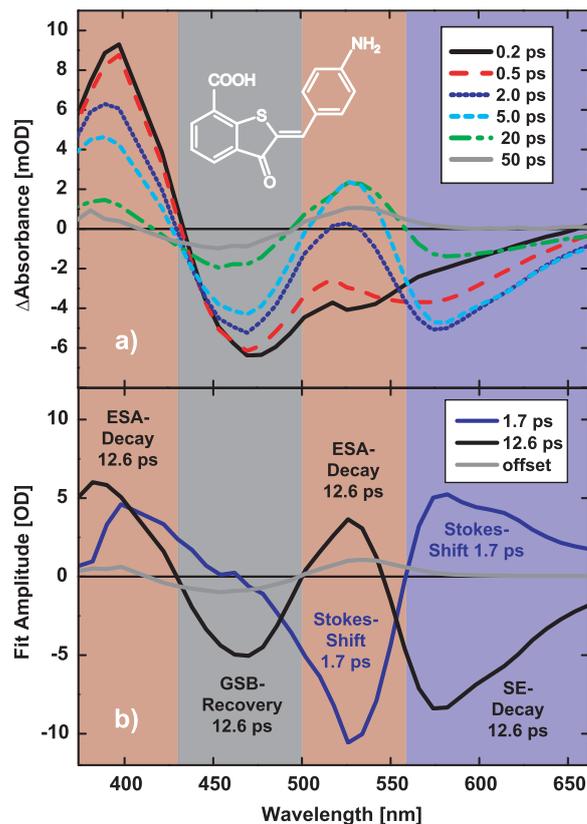


Abb. 2.6: a) Transiente Spektren einer HTI-Substanz. b) Zerfallsspektren (DAS): Globaler exponentieller Fit mit zwei Zeitkonstanten von 1.7 ps und 12.6 ps. Das erste Spektrum entspricht einer dynamischen Stokes-Verschiebung mit einer Zeitkonstanten von 1.7 ps (blau). Die Repopulierung des Grundzustandes, der Zerfall des angeregten Zustandes und der stimulierten Emission findet mit der 12.6 ps Zeitkonstante statt (schwarz).

spektren (DAS) wieder. (ii) Das Verschwinden von stimulierter Emission, die Rückbildung des Grundzustandes (Grundzustandserholung) und die Bildung von neuen Absorptionsbanden ergeben ein negatives Signal in den Zerfallsspektren (DAS). Es wird ersichtlich, dass sehr viele verschiedene Informationen mit der transienten Absorptionsspektroskopie zugänglich sind. Leider können bestimmte Signale überlappen oder sich gegenseitig kompensieren, was die Deutung der Daten in diesen Fällen erschwert.

Das Ratenmodell

Nach erfolgter Auswertung der Daten kann eine Modellbildung für die Ergebnisse vorgenommen werden. Jedes von der globalen Fitroutine gefundene und auch notwendige Zerfallsspektrum ist einem intermediären Zustand nach der Photoanregung zuzuordnen. Schon bei der Anwesenheit von nur drei beliebigen Intermediaten FC*, RS, CTC⁴ können komplexe kinetische Zusammenhänge entstehen (Abb. 2.7). Für das vorgestellte Beispiel wurden im Experiment die Zeitkonstanten 0.2 ps, 4.5 ps und 30 ps ermittelt. Es sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsmodellen zu berücksichtigen, von denen keines ohne zusätzliche Information

⁴Die Namen und Abkürzungen der Zustände sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht wichtig für das weitere Verständnis, Details werden später in Kap. 4 erläutert.

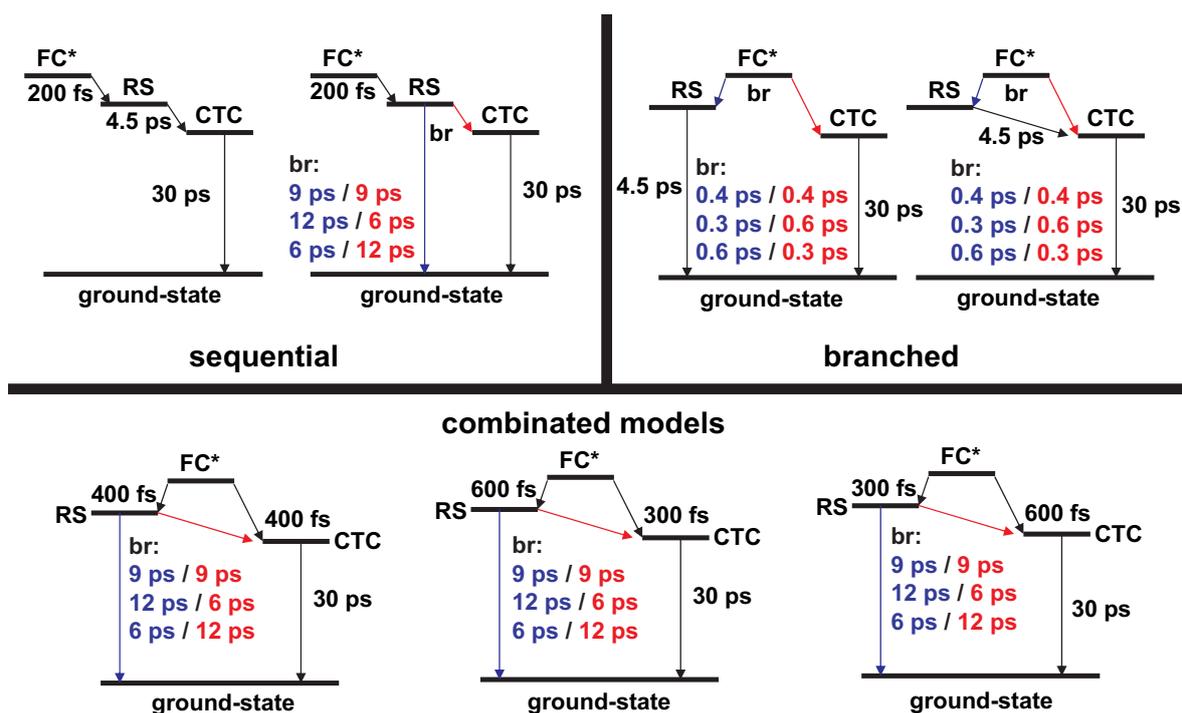


Abb. 2.7: Mögliche kinetische Reaktionsschemata, die beim Zerfall von drei intermediären Zuständen FC*, RS, CTC den Verlauf einer Photoreaktion beschreiben können. Die Zustände zerfallen dabei mit den Zeitkonstanten 0.2 ps (FC*), 4.5 ps (RS) und 30 ps (CTC) auf unterschiedlichen Wegen in den Grundzustand (engl. ground-state, GZ). Eine direkte Verbindung vom ersten nach Photoanregung populierten Zustand FC* mit dem Grundzustand wird vernachlässigt. Die Zeitkonstanten können direkt aus dem Experiment ermittelt werden. Tritt eine Verzweigung (engl. to branch = verzweigen, Abkürzung br) auf, so verteilt sich die Population mit unterschiedlichen Raten in die jeweiligen Zustände. Mögliche Verzweigungen mit den inversen Zerfallsraten ($k = 1/\tau$) sind angegeben. 9 ps / 9 ps oder 0.4 ps / 0.4 ps entsprechen einem Verzweungsverhältnis von 1:1. Im Fall von 12 ps / 6 ps oder 0.6 / 0.3 ps liegt ein Verhältnis von 1:2 vor.

über die untersuchte Substanz ausgeschlossen werden kann. Jedem Zustand innerhalb des Modells können aber meist bestimmte molekulare und spektroskopische Eigenschaften zugeordnet werden. Als Beispiel soll der Franck-Condon-Zustand (FC*) betrachtet werden, der direkt nach Photoanregung innerhalb weniger Femtosekunden populiert wird. Dieser zeigt meist ein Emissionsspektrum, dessen Maximum im Vergleich zur cw-Fluoreszenz stark in den blauen Spektralbereich verschoben ist. Somit wäre es nützlich, die Spektren der einzelnen Intermediate aus den Daten extrahieren zu können. Leider überlappen die Spektren verschiedener Intermediate häufig und verhindern es, die einzelnen Zustände getrennt voneinander zu betrachten. Über die Kenntnis der Intermediatspektren einzelner Zustände könnte jedoch für ein bestimmtes Modell abgeschätzt werden, ob es physikalisch sinnvoll ist oder nicht. Eine mögliche Lösung des Problems wird im Folgenden beschrieben: Dabei werden aus den Messdaten und den zugehörigen Zeitkonstanten die Intermediatspektren der einzelnen Zustände berechnet. Für eine Modellierung wird dabei ein bestimmtes Reaktionsschema ausgewählt (z. B. das rein sequentielle Modell aus Abb. 2.7). Aus den experimentellen Daten und dem festgelegten Reaktionsschema lassen sich die Spektren der einzelnen Intermediate bestimmen. Mit den so erhaltenen Spektren der Intermediate kann eine Bewertung des untersuchten

Reaktionsschemas vorgenommen werden [Hol90, Sch95]. Die Randbedingungen der Methode und die Vorgehensweise werden im Folgenden erläutert:

Alle Zustände weisen definierte spektroskopische Eigenschaften auf, welche von der Population $N_i(t)$, den Absorptionsquerschnitten $\sigma_i(\lambda_{pr})$ oder Emissionsquerschnitten $\rho_i(\lambda_{pr})$ des betreffenden Zustandes i abhängen. Die optische Anregung des stabilen und nicht fluoreszierenden Grundzustandes $i = 0$ resultiert in einer Änderung der Population ΔN des Zustandes $i = 1$ zum Zeitnullpunkt. Anschließende Änderungen in der Population aller Zustände sind durch ein Ratengleichungssystem festgelegt:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{j=0}^n K_{ij} N_j(t) \quad \text{für } i = 0 \dots n. \quad (2.11)$$

Das Ratengleichungssystem enthält die Reaktionskonstanten K_{ij} für die einzelnen Reaktionen $j \rightarrow i$. Wenn die Eigenwerte k_i der Ratenmatrix nicht entartet sind, kann die zeitabhängige Population eines Zustandes $N_i(t)$ durch eine lineare Kombination von $n+1$ Exponentialfunktionen beschrieben werden:

$$N_i(t) = \sum_{j=0}^n N_{ij} e^{-k_j t} - \Delta N \delta_{i,0} \quad \text{für } t > 0. \quad (2.12)$$

Die gesamte Population aller Zustände wird als konstant angenommen (kein Verlust durch chemische Reaktionen), somit verschwindet ein Eigenwert und man erhält n Zeitkonstanten. In Kombination mit Gl. 2.9 ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Absorption:

$$\Delta A(\lambda_{pr}, t) = \frac{d}{\ln(10)} \cdot \sum_{i=0}^n \sigma_i(\lambda_{pr}) \cdot N_i(t) \propto \sum_{j=0}^n a_j(\lambda_{pr}) \cdot e^{-k_j t} \quad \text{für } t > 0. \quad (2.13)$$

Dies kann in analoger Weise für die Fluoreszenz bestimmt werden:

$$F(\lambda_{pr}, t) \propto \sum_{i=1}^n \rho_i(\lambda_{pr}) \cdot N_i(t) \propto \sum_{j=1}^n f_j(\lambda_{pr}) \cdot e^{-k_j t} \quad \text{für } t > 0. \quad (2.14)$$

Die Absorption und Emission haben eine multi-exponentielle Zeitabhängigkeit mit den Zeitkonstanten $\tau_i = 1/k_i$ und den zugehörigen Amplitudenspektren (DAS) $a_i(\lambda_{pr})$ und $f_i(\lambda_{pr})$. Die Amplitudenspektren werden in dieser Arbeit auch als Zerfallsspektren oder DAS bezeichnet und dürfen nicht mit den eigentlichen Spektren der Zwischenzustände ($\sigma_i(\lambda_{pr})$ und $\rho_i(\lambda_{pr})$) verwechselt werden. Die DAS beschreiben die spektralen Änderungen, welche durch den Zerfall mit der jeweiligen Zeitkonstante geschehen. Es werden anschließend die Parameter N_{ij} aus Gl. 2.12 bestimmt. Die Länge der Eigenvektoren jedes Eigenwertes ist dabei durch die Anfangsbedingung, also der Populationsänderung nach Photoanregung, gegeben. Wenn die Ratenmatrix bekannt ist (indem ein Reaktionsmodell aus Abb. 2.7 zugrunde gelegt wird), können zusammen mit den Amplitudenspektren und Zeitkonstanten aus dem globalen Fit die Intermediatspektren berechnet werden. Dazu werden Gl. 2.10 und Gl. 2.13 verglichen:

$$a_j(\lambda_{pr}) = \frac{d}{\ln 10} \cdot \sum_{i \geq 0} (\sigma_i(\lambda_{pr}) - \sigma_0(\lambda_{pr})) \cdot N_{ij} \quad (2.15)$$

Die Absorptionsquerschnitte $\sigma_i(\lambda_{pr})$ (Intermediatspektren) lassen sich dann durch Inversion der Matrix N_{ij} bestimmen:

$$\sigma_i(\lambda_{pr}) - \sigma_0(\lambda_{pr}) = \frac{\ln 10}{d} \cdot \sum_{j \geq 0} a_j(\lambda_{pr}) \cdot (N_{ij})^{-1} \quad (2.16)$$

Die gleiche Vorgehensweise ist auch auf die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie anwendbar. Dazu wird Gl. 2.10 an Fluoreszenzdaten angepasst und mit Gl. 2.14 verglichen. Es ergeben sich in diesem Fall die absoluten Fluoreszenzspektren ρ_i der einzelnen Zustände.

2.3 Stilben

Das in der Einleitung vorgestellte und in dieser Arbeit untersuchte HTI-Molekül ist aus zwei verschiedenen strukturellen Bestandteilen aufgebaut, wobei eine Hälfte einem Stilben-Molekül entspricht. Die molekulare Struktur von Stilben ermöglicht zwei isomere Zustände. Das thermodynamisch stabilere E-Isomer und das Z-Isomer (Abb. 2.8). Die beiden Zustände können durch Isomerisierung der zentralen Doppelbindungen ineinander überführt werden. Es wird hierbei beobachtet, dass diese photochemisch induzierte Strukturänderung Absorptionsänderungen nach sich zieht [BL01]. Die Photoisomerisierung von Stilben und seinen Derivaten

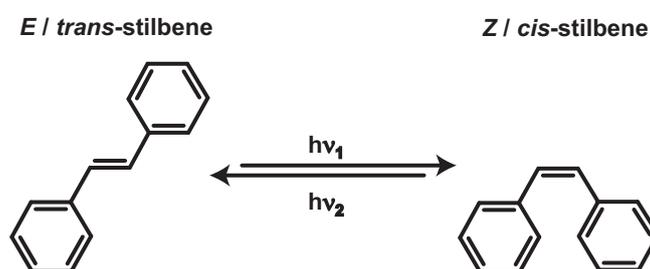


Abb. 2.8: Molekulare Strukturen der beiden isomeren Formen von Stilben.

ist eine häufig untersuchte photochemische Reaktion [Hoc80, Sal90, Wal91, Mei92, Goe95]. Sowohl der Mechanismus der Reaktion selbst, als auch die Anwendung in der präparativen Photochemie werden intensiv bearbeitet. Modelle für die photoinduzierte Isomerisierung von Stilbenderivaten stellen zentrale und fundierte Beschreibungen von unimolekularen chemischen Reaktionen dar.

Das E-Isomer des Stilbens (Abb. 2.8, links) weist eine planare Struktur und somit einen Diederwinkel ϕ der beiden Phenylringe von 180° auf. Das Z-Stilben (Abb. 2.8, rechts) weicht aufgrund sterischer Wechselwirkungen von der planaren Struktur ab. Diese molekularen Eigenschaften haben starken Einfluß auf die spektroskopischen Merkmale der beiden isomeren Formen. Das UV/VIS-Absorptionsspektrum des E-Stilbens in Dichlormethan ist in Abb. 2.9 dargestellt. Es zeigt sich ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei ca. 300 nm mit vibronischer Struktur. Kontinuierliche Belichtung dieser Bande führt das E-Isomer in das Z-Isomer über. Die zeitliche Entwicklung der Absorption ist durch einen Pfeil in Abb. 2.9 illustriert.

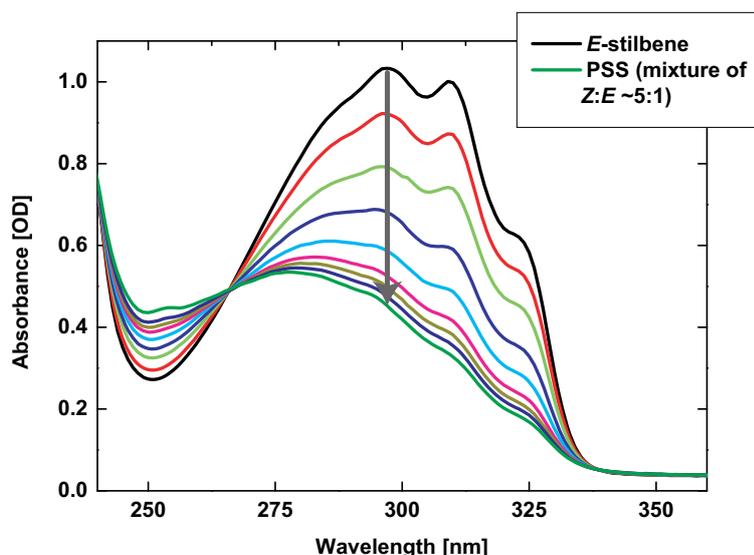


Abb. 2.9: UV/VIS-Absorptionsspektren von Stilben: Die Absorption von E-Stilben ist als schwarze Linie gezeigt, die des photostationären Zustandes (PSS, Z:E ca. 5:1) ist grün. Die zeitliche Änderung der Absorption nach kontinuierlicher Belichtung bei ca. 300 nm ist durch die restlichen Spektren gezeigt und erfolgt zeitlich in der Reihenfolge rot, hellgrün, blau, hellblau, violett, braun, dunkelblau.

Aufgrund der stark überlappenden Absorptionsbanden beider Isomere ist jedoch keine vollständige Überführung in das Z-Isomer möglich. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein photostationäres Gleichgewicht ein (engl. photostationary state = PSS), welches das Z-Isomer im Überschuss enthält (Z:E ca. 5:1). Die Zusammensetzung des PSS ist vom Verhältnis der Extinktionskoeffizienten und der Reaktionsquantenausbeuten beider Isomere bei der Belichtungswellenlänge abhängig. Es zeigt sich deutlich, dass das Absorptionsmaximum des Z-Isomers zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist und die Oszillatorstärke der Absorptionsbande deutlich reduziert ist. Diese beiden Sachverhalte sind auf die molekulare Struktur des Z-Stilbens (Abweichung von $\phi = 0^\circ$) zurückzuführen. Das Z-Isomer kann nun durch kurzwellige Belichtung (günstigerweise bei einer Wellenlänge, bei der es eine größere Absorption als das E-Isomer aufweist) teilweise in das E-Isomer überführt werden [Mei92].

E→Z-Isomerisierung

Der erste detaillierte Reaktionsmechanismus der E→Z-Isomerisierung wurde Ende der 60er Jahre von Saltiel auf Basis experimenteller Daten postuliert [Sal67, Sal68]. Die Reaktionskoordinate wurde hierbei auf den Diederwinkel ϕ der Drehung um die zentrale Doppelbindung reduziert. Diese grobe Vereinfachung beschreibt die grundlegenden Prinzipien der Photoreaktion korrekt und wurde theoretisch von Orlandi-Siebrand [Orl75] und Hohleicher-Dick [Hoh84] vervollständigt. Eine Darstellung des Orlandi-Siebrand Modells, in der die E→Z-Isomerisierung einem nicht-adiabatischen Mechanismus folgt, ist in Abb. 2.10 gezeigt. Der elektronische Grundzustand $S_0(A)$ wird durch eine Potentialkurve mit zwei Minima bei $\phi = 0, 180^\circ$ und einem Maximum für $\phi = 90^\circ$ beschrieben. Der elektronisch einfach an-

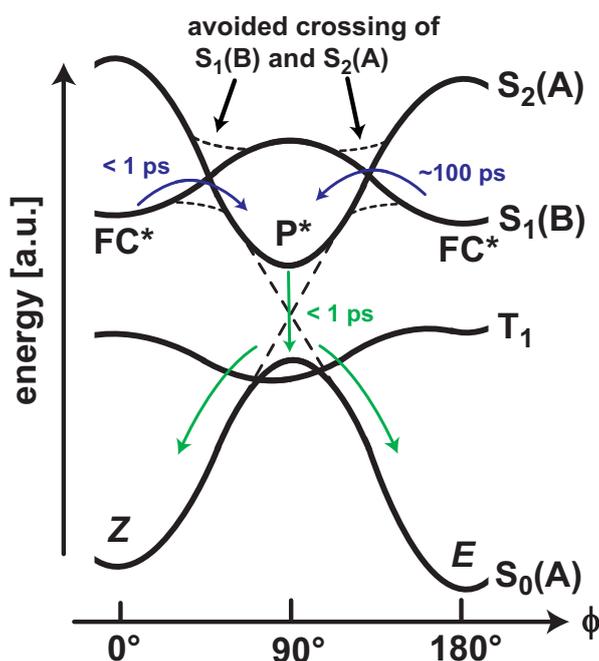


Abb. 2.10: Orlandi-Siebrand Modell der Photoisomerisierung von Stilben [Ori75, Mei92]. Das Modell zeigt nur ein qualitatives Bild und vernachlässigt die mögliche elektrozyklische Reaktion im Fall des Z-Stilbens. Die Barrierenhöhen im angeregten Zustand sind nicht gegeneinander skalierbar (Energie in beliebigen Einheiten, engl. arbitrary units = a.u.), hierbei ist vor allem für Z-Stilben zu beachten, dass der Prozess vom FC*-Bereich zum P*-Zustand nahezu barriereelos erfolgt.

geregte Zustand $S_1(B)$ zeigt die gleichen Charakteristika, jedoch ist die Potentialkurve wesentlich flacher. Dieser Zustand kreuzt den elektronisch zweifach-angeregten Zustand $S_2(A)$, dessen Potentialkurve zwei Maxima bei $\phi = 0, 180^\circ$ und ein Minimum für $\phi = 90^\circ$ aufweist. Wie oben erwähnt, folgt die Isomerisierung einem nicht-adiabatischen Mechanismus, der durch die vermiedene Kreuzung von $S_1(B)$ und $S_2(A)$ charakterisiert ist: Photoanregung des E-Isomers populierte das Minimum auf der $S_1(B)$ -Potentialkurve in der Nähe des Franck-Condon-Bereiches (FC*, $\phi = 0^\circ$). Die durch vermiedene Kreuzung von $S_1(B)$ und $S_2(A)$ entstandene Barriere verlangsamt die Reaktion hin zum globalen Minimum (dem Phantomzustand P*) auf eine Zeitskala von ungefähr 100 ps [Sal67, Sal68, Goe95, Mei92, Wal91]. Die eigentliche Reaktionszeit ist hierbei stark von der Umgebung (Gasphase oder Lösungsmittel) abhängig [Goe95]. Die Existenz einer Barriere im angeregten Zustand wurde durch temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen bewiesen [Sal67, Sal68]. Sie kann für ein isoliertes Molekül in der Gas-Phase mit 14 kJ/mol angegeben werden [Mei92]. Die Lebensdauer des stark verdrillten P*-Zustandes im Fall der E→Z-Reaktion konnte bis heute für Stilben nicht bestimmt werden. Sie ist wahrscheinlich sehr kurz (< 1 ps) und deutet auf effektive interne Konversion in Verbindung mit einer konischen Durchschneidung (engl. conical intersection = CoI [Fus04a, Fus04b]) hin. Die Natur des P*-Zustandes wird in der Literatur als stark polarisierbar (biradikaloid) oder sogar zwitterionisch angegeben [BK87, Kle95, Dek07]. Die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit der E→Z-Isomerisierung wird durch das Überqueren der Barriere zwischen dem FC*-Gebiet und dem P*-Zustand bestimmt. Nach Erreichen der

Grundzustandsfläche über den P* und CoI verzweigt die Population der Moleküle entweder in die Z- oder E-Form.

Der eingezeichnete Triplett-Zustand T₁ spielt für das Stilben-Molekül selbst keine große Rolle [Goe95, Goe79b]. In Gegenwart von Halogenatomen oder einer Nitrogruppe im Stilbenmolekül kann der Wechsel vom Singulett- in den Triplett-Zustand jedoch stattfinden. In diesem Fall ist eine alternative Reaktion über den Triplett-Pfad möglich [Goe95, Goe79b].

Z→E-Isomerisierung

Für das Z-Isomer wurden wesentlich schnellere Reaktionszeiten gefunden. Jedoch kann die Reaktion immer noch mit einem ähnlichen Modell, verglichen mit der E→Z-Reaktion, beschrieben werden (Abb. 2.10). Der FC*-Bereich scheint im Fall der Z→E-Reaktion nur durch eine sehr kleine Barriere⁵ vom P*-Zustand getrennt zu sein. Dies erlaubt es dem Z-Isomer, den angeregten Zustand in weniger als 1 ps zu verlassen. Da nun die Reaktionszeiten vom FC*-Bereich in den P*-Zustand und der Zerfall desselben ähnliche Größenordnungen aufweisen, konnte die Lebensdauer des P*-Zustandes exakter bestimmt werden [Fus04a, Fus04b].

Das Z-Isomer weist einen weiteren konkurrierenden Reaktionskanal auf: Einen elektrozyclischen Ringschluß zum Dihydrophenantren (DHP) [Mei92]. Diese Nebenreaktion besitzt jedoch eine kleine Quantenausbeute $\phi_{PC} = 0.1$.

Es kann zusammengefasst werden, dass sich beide Isomere nach Photoanregung auf der Potentialfläche vom FC*-Bereich in den P*-Zustand bewegen, indem sich der Dihedralwinkel der zentralen Doppelbindung um ca. 90° gegenüber der Ursprungskonformation verdrillt. Ob der Reaktionspfad FC*→P* nur die Drehung um die zentrale Doppelbindung oder auch Einfachbindungsrotationen miteinbezieht, ist immer noch Gegenstand kontroverser Diskussionen [Sal67, Sal68, Wal91, Mei92, Goe95, Fus04a, Fus04b]. Die Dauer dieser Reaktion ist stark von den beteiligten Potentialflächen abhängig (siehe Abb. 2.10). Der P*-Zustand hingegen zerfällt sehr schnell (< 1 ps) in den Grundzustand und ermöglicht dort die Bildung von Produkt und Edukt. Schon für das unsubstituierte Stilben (Abb. 2.8) bleibt offen, ob beide Isomerisierungsprozesse über einen gemeinsamen P*-Zustand verlaufen. Die Reaktionsquantenausbeute im aliphatischen Pentan für E→Z beträgt $\phi_{PC} = 0.52$, die für Z→E liegt bei $\phi_{PC} = 0.35$ [Wal91]. Dies kann bedeuten, dass (i) kein gemeinsamer P*-Zustand vorliegt, oder (ii) ein konischer Schnitt in die Reaktion involviert ist, für den es entscheidend ist, welchen Weg das Molekül nach Photoanregung genommen hat. Näherungsweise ist jedoch ein Modell mit einem gemeinsamen P*-Zustand möglich, vgl. Abb. 2.10.

2.4 Thioindigo

Indigofarbstoffe sind bereits seit Jahrhunderten für ihre kräftige Farben und ihre gute Photostabilität bekannt. Schon Napoleon ließ seine Armee-Uniformen mit Indigo-Blau einfärben [BP00]. Weiterhin wird Indigo mit der Entstehung der chemischen Industrie in Deutschland in Verbindung gebracht [BP00]. In heutiger Zeit findet der Farbstoff Indigo breite Anwendung bei der Produktion von Jeans-Stoffen. Einige Indigo-Derivate, wie zum Beispiel das Thioindigo, bei dem die NH-Funktion durch ein Schwefelatom substituiert ist, zeigen photochromes Verhalten [Ros71]. Die molekularen Strukturen der beiden isomeren Formen von

⁵Hierbei wird die Reaktion häufig auch als barriellos beschrieben.

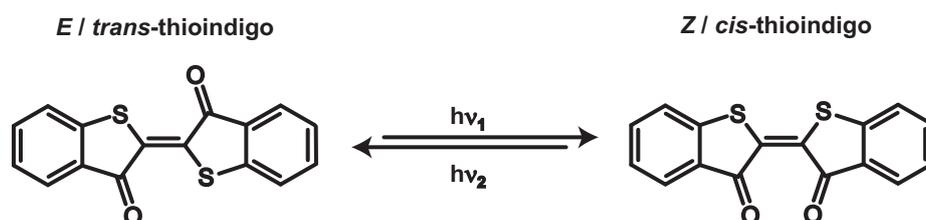


Abb. 2.11: Molekulare Strukturen der beiden isomeren Formen von Thioindigo.

Thioindigo finden sich in Abb. 2.11. Die spektroskopischen Eigenschaften der beiden Isomere können wie folgt zusammengefasst werden. Die maximale Absorption der $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande des E-Isomers in Dichlormethan findet sich bei 540 nm (Abb. 2.12, orange). Diese zeigt eine zusätzliche Schulter bei ca. 500 nm. Durch langwellige Belichtung > 550 nm kann das E-Isomer teilweise in das Z-Isomer überführt werden. Nach kurzer Zeit entsteht ein PSS, welches beide Isomere zu ungefähr gleichen Anteilen enthält (Abb. 2.12, schwarz). Hieraus lässt sich die Absorption des reinen Z-Isomers berechnen, die stark blau verschoben ist (Abb. 2.12, grün, $\lambda_{max} = 480$ nm). Die Oszillatorstärke des Übergangs ist nur leicht reduziert. Diese Absorptionseigenschaften deuten auf eine leichte Verdrillung des Z-Isomers hin und decken sich mit der Literatur [Ros71, Cor87]. Im Vergleich zu Stilben finden sich deutlich weniger Studien, die sich intensiv mit dem Mechanismus der Z/E-Isomerisierung von Thioindigo beschäftigen [Gre78, Goe79a, Kry80, Mae84].

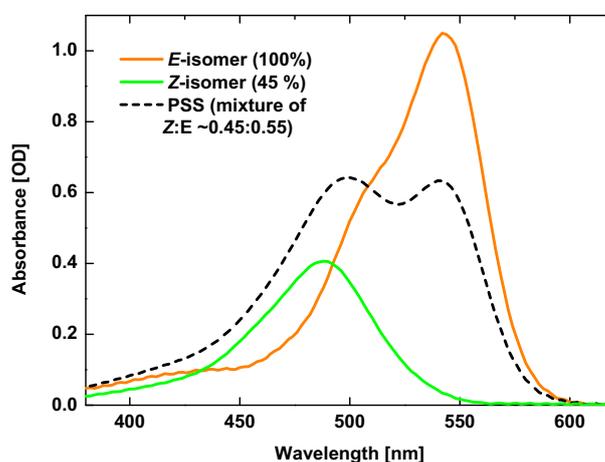


Abb. 2.12: UV/VIS-Absorptionsspektren von Thioindigo: Die Absorption von E-Thioindigo ist als orangefarbene Linie gezeigt, die des PSS (Z:E ca. 0.45:0.55) in schwarz. Die berechnete Absorption des Z-Isomers ist grün dargestellt.

E \rightarrow Z-Isomerisierung

Nach Anregung des E-Isomers in den ersten Singulett-Zustand $S_1(E)$ wird dieser nur langsam entvölkert (Abb. 2.13, $\tau = 13$ ns, Benzol [Kir77]) und in den Triplett-Zustand (T_1) umge-

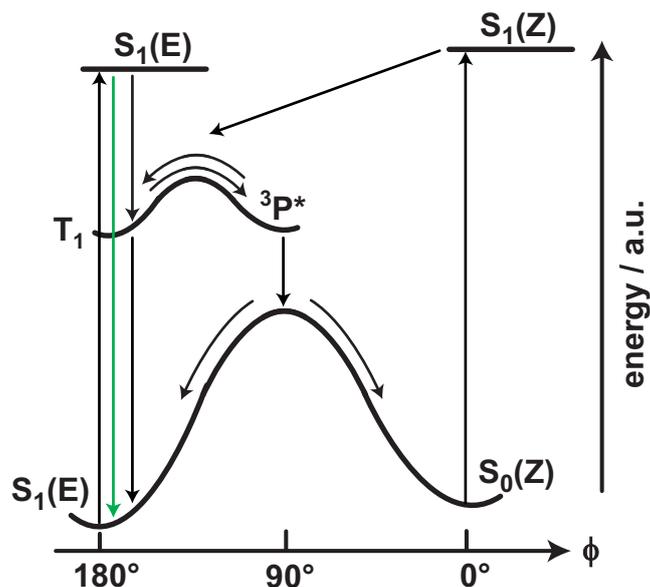


Abb. 2.13: Modell der photochemischen Z/E-Isomerisierung von Thioindigo nach [CG86].

wandelt. Beim Zerfall des Singulett-Zustandes konkurrieren somit ISC und Fluoreszenz, die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt $\phi_{Fl}^E = 0.7$, die Ausbeute für ISC $\phi_{ISC}^E = 0.25$ [Kir77]. Die anschließende Entvölkerung des Triplett-Zustandes T_1 geschieht durch zwei konkurrierende Kanäle (Abb. 2.13): Der Zerfall in den Grundzustand ist ein aktivierter Prozess mit einer Barrierenhöhe von ca. 12-14 kJ/mol ($T_1 \rightarrow S_0(E)$, [Gre78]). Eine Verdrillung der zentralen Doppelbindung um 90° führt hingegen zur Bildung des Triplett P*-Zustandes ${}^3P^*$ ($T_1 \rightarrow {}^3P^* \rightarrow S_0(E,Z)$) und letztendlich zur Photoisomerisierung. Die beiden Zustände $T_1/{}^3P^*$ sind über eine Barriere getrennt, deren Höhe einen Populationsaustausch zulässt. Der Zerfall des T_1 -Zustandes geschieht auf einer Zeitskala von 300 ns (Benzol [Kir77]) und geht mit der Bildung des Z-Isomers einher [Gre78].

Z \rightarrow E-Isomerisierung

Nach Photoanregung zerfällt der Singulett-Zustand des Z-Isomers $S_1(Z)$ sehr schnell, was an einer schwach ausgeprägten Fluoreszenz beobachtet werden kann. Es wird daraus geschlossen, dass sich der Singulett-Zustand $S_1(Z)$ schnell mit hoher Quantenausbeute ($\phi_{ISC}^Z = 0.85$, [Kir77]) in einen Triplett-Zustand umwandelt (Abb. 2.13). Sowohl die spektrale Signatur der entstandenen Triplett-Triplett-Absorption als auch die Zerfallszeit des Zustandes sind mit der des E-Isomers identisch. Es wird daher vermutet, dass nach schnellem ISC die Photoreaktion des Z-Isomers über dieselben elektronischen Zustände (T_1 und ${}^3P^*$) wie im Fall der E-Photoanregung verläuft (Abb. 2.13) [Gre78]. Im Fall der Z \rightarrow E-Isomerisierung ist die Reaktionsquantenausbeute aufgrund des effektiveren ISC wesentlich größer als für die E \rightarrow Z-Reaktion ($\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = 0.11$, $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = 0.45$ in entgaster Benzollösung).

2.5 Parametervariationen

Eine chemische Reaktion kann nicht von ihrer Umgebung getrennt werden. Die spezifischen Bedingungen haben erheblichen Einfluss auf den Mechanismus, die Geschwindigkeit, auf Intermediate und entstehende Produkte. Eine bestimmte Reaktion kann in der Gasphase an isolierten Molekülen, in einer Lösung an solvatisierten Teilchen oder in einem Festkörper, also einem festen Teilchenverband, durchgeführt werden. Untersuchungen dieser verschiedenen Reaktionen werden gravierende Unterschiede aufweisen. Die Temperatur hat ebenso erheblichen Einfluss auf den Ablauf, da sie über die zur Verfügung stehende thermische Energie entscheidet. Ob und wie schnell Barrieren, die im Laufe der Reaktion auftreten, überquert werden können, ist also maßgeblich von der Temperatur abhängig. Der Einfluss der Parametervariation kann systematisch mit spektroskopischen Methoden beobachtet werden. Für ein erweitertes Verständnis der Reaktion ist es dabei unerlässlich, die wichtigsten Parameter zu beschreiben und Modelle für ihren spezifischen Einfluss zu entwickeln.

2.5.1 Temperatur

Arrhenius hat am Ende des 19. Jahrhunderts einen experimentellen Zusammenhang zwischen der absoluten Temperatur T in Kelvin und der Reaktionsrate $k(T)$ einer chemischen Reaktion festgestellt. Er formulierte den folgenden empirischen Zusammenhang, welcher als Arrhenius-Gleichung bekannt ist [Atk01b]:

$$k(T) = A(T) \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{k_B T}\right]. \quad (2.17)$$

Hierbei ist $A(T)$ der sogenannte präexponentielle Faktor (Frequenzfaktor), E_A ist die Aktivierungsenergie und k_B die Boltzmann-Konstante. Steigt die Reaktionsrate einer bestimmten Reaktion mit der Temperatur an, kann dies so gedeutet werden, dass während der Reaktion ein intermediärer Zustand durchlaufen werden muss, dessen Bildung eine Aktivierungsenergie E_A erfordert. Je mehr thermische Energie das System besitzt, desto wahrscheinlicher kommt es zur Bildung des aktivierten Komplexes und somit auch zur Produktbildung. Die Exponentialfunktion beschreibt den Anteil der Moleküle, die genügend Energie besitzen, um die Reaktion erfolgreich auszuführen. Die für eine bestimmte Reaktion spezifische Größe im Exponentialteil ist die Aktivierungsenergie. Der ebenfalls stark von der untersuchten Reaktion abhängige Frequenzfaktor $A(T)$ bestimmt im Fall einer unimolekularen Reaktion die relevante Reaktionskoordinate und entspricht der maximalen Ratenkonstante im Fall vernachlässigbarer Aktivierungsenergie. $A(T)$ legt somit für aktivierte Reaktionen fest, wie häufig das Molekül pro Zeiteinheit versucht den Übergangszustand zu erreichen. Auch diese Größe ist temperaturabhängig⁶. Ist die Temperaturabhängigkeit einer bestimmten Reaktion bekannt (Näherung $A(T) = \text{konst.}$), so kann durch die Auswertung mit der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsbarriere und der Frequenzfaktor des jeweiligen Vorgangs bestimmt werden.

⁶Die Abhängigkeit des Frequenzfaktors von der Temperatur folgt einem Wurzelgesetz, daher kann die Abhängigkeit in kleinen Messintervallen ($\Delta T = 100\text{K} \Rightarrow$ Fehler von $\approx 10\%$) meist vernachlässigt werden.

2.5.2 Lösungsmittelparameter

Der Einfluss verschiedener Lösungsmittelparameter auf Reaktionen ist seit langer Zeit bekannt, seine Behandlung ist ein äußerst vielschichtiges Problem. Die Auswirkungen eines Lösungsmittels auf chemische Prozesse weisen dabei zwei Hauptursachen auf:

(i) Viskosität des Lösungsmittels — Die Struktur des flüssigen Lösungsmittels kann durch starke Anziehungskräfte untereinander (viskoses Lösungsmittel, hohe Zähigkeit) oder durch schwache Anziehungskräfte (fluides Lösungsmittel, niedrige Zähigkeit) bestimmt sein. Die dynamische Viskosität gibt den Einfluss eines bestimmten Lösungsmittels auf eine chemische Reaktion in erster Näherung gut wieder. Man definiert die dynamische Viskosität η als Proportionalitätskonstante einer Kraft, die benötigt wird, um zwei Flächen in einem bestimmten Abstand mit einer definierten Geschwindigkeit gegeneinander zu verschieben [Atk01a]. Ihre Einheit ist mPas. Wasser besitzt eine Viskosität von $\eta = 1$ mPas. Für diese Arbeit wichtige Lösungsmittel mit niedriger Viskosität ($\eta < 1$ mPas) sind Dichlormethan, die Alkane (kurze Kettenlänge: Hexan, Oktan, Dekan), Methanol und Ethanol. Lösungsmittel mit hoher Viskosität $\eta > 1$ mPas sind 1-Propanol, DMSO und langkettige Alkane (Tetradekan, Hexadekan) [Mur93]. Die Viskosität ist weiterhin von der Temperatur abhängig und nimmt meist mit steigender Temperatur ab [Atk01a]. Der exakte Einfluss der Viskosität auf die Rate einer chemischen Reaktion kann nur auf einer mikroskopischen Ebene richtig beschrieben werden [Sal72, Lip07].

(ii) Polarität des Lösungsmittels — Die Struktur von Lösungsmittelmolekülen weist eine weitere wichtige Eigenschaft auf: Sie kann als polar (großes Dipolmoment) oder unpolar (kleines bzw. kein Dipolmoment) beschrieben werden. Alkane, die nur aus Atomen mit ähnlicher Elektronegativität (EN) bestehen, besitzen kein nennenswertes Dipolmoment, sie sind unpolar (Kohlenstoff: EN = 2.5, Wasserstoff: EN = 2.1). Lösungsmittel mit verschiedenen Heteroatomen, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid, haben zum Teil erhebliche Dipolmomente aufgrund großer Unterschiede der Elektronegativität ihrer Atome. Diese Lösungsmittel werden als polar bezeichnet [Mur93]. Eine spezielle Eigenschaft von polaren Lösungsmitteln ist die Protizität. Besitzt ein polares Lösungsmittel wie zum Beispiel Methanol neben einem großem Dipolmoment zusätzlich Protonen, die für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehen, so wird es als polar-protisch bezeichnet. Die extrem starken Wasserstoffbrücken (verglichen mit Van-der-Waals Anziehung oder anderen schwachen Wechselwirkungen) können erheblichen Einfluss auf Reaktionen ausüben.

2.5.3 Substitution: Qualitative und Quantitative Effekte

Die Änderung der elektronischen Struktur eines chemischen Substrats durch verschiedene Substituenten stellt eine wirkungsvolle Methode zur Modifikation der Reaktivität dar [Jaf53, Wel63, Han91]. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts sind erste Versuche zum Einfluss polarer Substituenten auf die Eigenschaften von Benzol dokumentiert worden [Hüb75]. Diese polaren Substituenten können auf zwei verschiedene Arten in die Elektronenstruktur eines chemischen Systems eingreifen:

(i) Induktive Effekte — Ein induktiver Effekt bezieht sich auf die Fähigkeit eines Substituenten, Elektronen für eine σ -Bindung zur Verfügung zu stellen. Stark elektronegative Gruppen wie z. B. CF_3 ziehen die Elektronen stärker zu sich heran als Kohlenstoff und polarisieren die

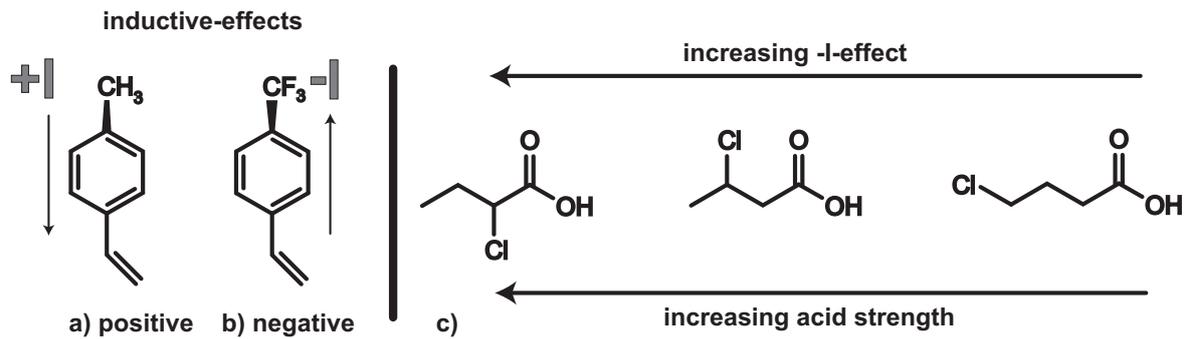


Abb. 2.14: a/b) Induktiver Effekt, c) Reichweite des induktiven Effektes; die Polarisierung der σ -Bindung ist durch Keile verdeutlicht.

σ -Bindung (Abb. 2.14b, negativer induktiver Effekt). Umgekehrt verhält es sich für Elektron-Donor Gruppen (positiver induktiver Effekt, Abb. 2.14a). Beide Effekte (+I/-I) bewirken eine lokale Änderung der Elektronendichte im System. Je weiter die Gruppe vom reaktiven Zentrum entfernt ist, desto kleiner ist der elektronische Effekt, den diese über einen induktiven Mechanismus ausüben kann. Der induktive Effekt hat somit eine lokale Wirkung, die in der Größenordnung von wenigen Bindungslängen zu finden ist. Dies spiegelt sich in der Säurestärke der in Abb. 2.14c gezeigten Buttersäurederivate wieder. Je näher sich das elektronegative Chlor an der Säuregruppe befindet, desto kleiner ist der pK_S -Wert der betreffenden Säure [Ans06], da das entstehende Carboxylatanion besser stabilisiert werden kann.

(ii) Mesomere Effekte / Resonanzeffekte — Im Fall konjugierter Elektronensysteme tritt eine zweite Form von Substituenten-Effekten auf. Die in Abb. 2.15a/b gezeigten mesomeren Effekte sind langreichweitig und finden sich bei chemischen Gruppen, welche Elektronen über π -Bindungen in das System einbringen (Abb. 2.15a/b) oder entfernen können (Abb. 2.15a/b). Der Resonanzeffekt stammt aus dem Valence-Bond (VB) Konzept und tritt immer dann auf, wenn das Molekül in mehreren kanonischen Strukturen (= Resonanzstrukturen, Abb. 2.15) gezeichnet werden kann (Abb. 2.15a/b). Der Resonanzeffekt (M-Effekt) ist nicht wie der I-Effekt auf wenige Bindungslängen beschränkt, sondern wirkt sich in den meisten Fällen im ganzen konjugierten System aus. Der +M-Effekt, gezeigt in Abb. 2.15a, erhöht dabei die Elektronendichte im konjugierten System, während der -M-Effekt die Elektronendichte herabsetzt

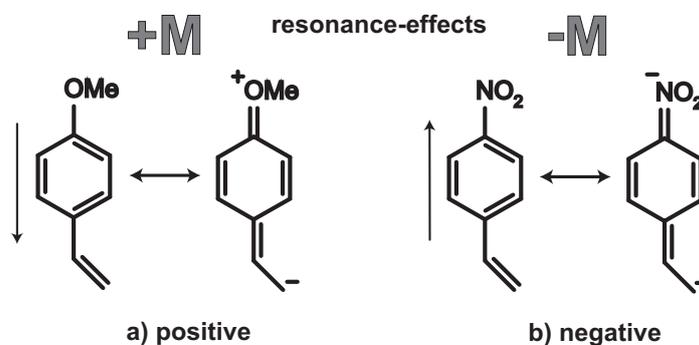


Abb. 2.15: a/b) Mesomerer Effekt.

(Abb. 2.15b). Die Änderung der Elektronendichte wird durch die in Abb. 2.15 dargestellten Resonanzstrukturen repräsentiert.

Quantifizierung von Substituenten-Effekten: Die Hammett-Beziehung

Polare Substituenten besitzen häufig sowohl induktive als auch mesomere Effekte. Weiterhin zeigen beide Effekte im Fall eines Substituenten oft unterschiedliche Stärke und Vorzeichen. Daher ist es sinnvoll, die polaren Eigenschaften in einer Größe zusammenzufassen, um die effektive Auswirkung eines Substituenten abschätzen zu können. Dies wird mit einem von L. P. Hammett vorgeschlagenen Konzept erreicht [Ham35, Ham37]. Hammett untersuchte die Veränderung der Säurestärke von zweitsubstituierten Benzoesäuren. Er fand eine empirische lineare freie Energie-Beziehung (engl. linear free energy-relation = LFER), die unter dem Namen der Hammett-Gleichung bekannt ist:

$$\log\left(\frac{k_R}{k_H}\right) = \log\left(\frac{\tau_H}{\tau_R}\right) = \rho \cdot \sigma \quad (2.18)$$

Der empirische Hammett-Parameter σ ist die Summe aus induktiven und mesomeren Effekten des betreffenden Substituenten. Dieser Parameter gilt ausschließlich für die Zweitsubstitution an Phenylringen [Ans06]. Die kinetischen Raten k_R und k_H beschreiben die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen für den substituierten und unsubstituierten Fall. Das reaktive Zentrum und die jeweiligen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel usw.) und seine Empfindlichkeit gegenüber Substitution wird durch die Reaktionskonstante ρ festgelegt. Das Vorzeichen der Reaktionskonstante zeigt an, ob eine Reaktion nukleophil ($\rho > 0$) oder elektrophil ($\rho < 0$) ist. Die Reaktionskonstante beträgt $\rho = |1|$ für die von Hammett untersuchte Reaktion (Abb. 2.16, schwarz [Ham35, Ham37]). Ist die Reaktion empfindlicher auf Substitution als die Standardreaktion, so besitzt sie eine Reaktionskonstante $\rho > |1|$ (Abb. 2.16, grün).

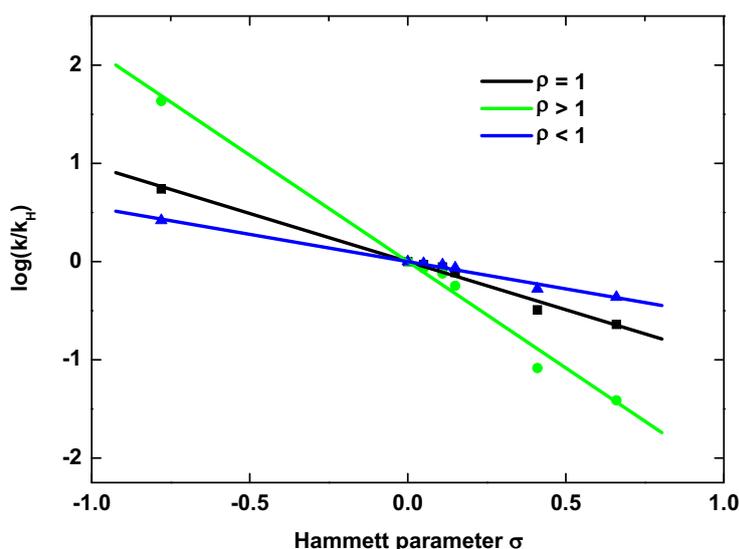


Abb. 2.16: Auswertung nach Hammett für beliebige Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionskonstanten ρ .

Ist die Reaktion weniger empfindlich auf Substitution, so besitzt sie eine Reaktionskonstante $\rho < |1|$ (Abb. 2.16, blau). Die Größe der Reaktionskonstante gibt somit Aufschluß über die Sensitivität einer chemischen Reaktion gegenüber Substitution.

Zahlreiche wichtige chemische Reaktionen, beispielsweise die elektrophile aromatische Substitution, wurden mit Hilfe der Hammett-Beziehung auf ihre Substitutionsabhängigkeit untersucht [Jaf53, Wel63, Han91]. Da die ursprünglichen Hammett-Konstanten für diverse Reaktionen jedoch große Abweichungen von der erwarteten linearen Beziehung aufwiesen, wurde das Konzept erweitert: (i) In bestimmten Fällen befinden sich Substituent und Reaktionszentrum in direkter Konjugation (vgl. Abb. 2.15). Hierbei treten besonders starke Wechselwirkungen zwischen beiden auf. Die ursprüngliche Annahme, dass induktive und mesomere Effekte in gleicher Weise Einfluss auf die Reaktion nehmen, ist nicht mehr zulässig. In diesem Fall einer direkten Konjugation von Substituent und Reaktionszentrum wurden die σ^+ und σ^- Parameter eingeführt (elektrophiler oder nukleophiler Reaktionstyp). (ii) Auch für extreme sterische Wechselwirkungen im Fall einer ortho-Substitution wurden Abweichungen unter Verwendung der σ -Werte beobachtet. Für diesen Zweck können von Taft eingeführte Parameter verwendet werden [Han91]. (iii) Der Einfluss von Substituenten auf Reaktionen in elektronisch angeregten Zuständen wich häufig extrem stark vom bekannten Einfluss ab [Zim61] und bewirkte die Einführung von σ^{hv} -Parametern für Photoreaktionen [Shi81, McE91]. Diese sind jedoch nicht allgemein verbreitet und finden wenig Anwendung, da einige Photoreaktionen (z. B. die Photoisomerisierung von Stilbenen) durchaus korrekt mit den bekannten Grundzustandskonstanten σ , σ^+ oder σ^- beschrieben werden können [Kos82, Pap97, Pap01].

Die zur korrekten Beschreibung einer speziellen LFER benötigten Hammett-Parameter lassen somit Rückschlüsse auf die Art der betrachteten Reaktion zu. Weiterhin weisen alle Substanzen, die einer LFER folgen, einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus auf. Die Größe der Reaktionskonstante zeigt die Sensitivität dieser Reaktion gegenüber Substitution an. Aus dem Wert der Reaktionskonstante kann weiterhin abgeschätzt werden, wie groß eine im Übergangszustand entstehende Partialladung ist und auf welche Weise der Übergangszustand durch Substitution beeinflusst wird.

3 Experimentelle Methoden

Durch die Einführung des Lasers in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts und der Ausnutzung des Effektes der passiven Modenkopplung [Spe91] wurde es möglich, ultrakurze Lichtimpulse routinemäßig zu erzeugen. Bereits Anfang der 80er Jahre konnten mit der Hilfe von Farbstofflasern Lichtimpulse mit einer Dauer von < 100 fs erzeugt werden [For81, Kno85]. Der Einsatz von Ti:Saphir (Titan-dotierter Saphir) als aktivem Lasermedium für den Bau von Kurzpulslasern stellt eine der wichtigsten Errungenschaften der jüngsten Zeit dar [Squ91]. Dieses Lasermedium ist aus dem Einsatz in der Kurzzeitspektroskopie nicht mehr wegzudenken und findet zunehmend auch in vielen Bereichen außerhalb der Grundlagenforschung, z. B. bei der Materialbearbeitung Anwendung. Ti:Saphir weist eine breite Fluoreszenz (hohe Bandbreite) auf, was eine notwendige Voraussetzung für den Bau eines Kurzpulslasers ist. Hohe Zerstörschwellen des Materials erlauben es, auch bei kurzen Pulsdauern und den damit verbundenen Intensitäten hohe Pulsenergien zu erzeugen.

Im Folgenden wird der experimentelle Aufbau des im Rahmen dieser Dissertation verwendeten zeitaufgelösten Pump-Probe-Spektrometers vorgestellt. Ergänzend werden Details zur Behandlung der einzelnen Proben dargelegt. Dazu wird die Charakterisierung der Substanzen durch stationäre Spektroskopie kurz erläutert. Die Erzeugung von ultrakurzen Lichtimpulsen wird am Beispiel eines auf Ti:Saphir basierenden Lasersystems erläutert. Dieses Lasersystem wurde am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik (BMO) im Rahmen mehrerer Doktorarbeiten [Spö01, Lut01a, Hub02] aufgebaut und für ultrakurzzeitspektroskopische Messungen verwendet. In diesen Arbeiten finden sich umfassende Darstellungen zum Konzept und Aufbau des Systems sowie zu allen nachfolgend vorgestellten Methoden der Frequenzkonversion.

3.1 Das Lasersystem

Der Oszillator

In fast jeder modernen Versuchsanordnung für die Erzeugung von ultrakurzen Lichtimpulsen ist ein auf Ti:Saphir basierender Oszillator der zentrale Ausgangspunkt. Es handelt sich hierbei um einen klassischen Laser mit Ti:Saphir als aktivem Lasermedium, einem optischen Resonator bestehend aus hochreflektiven Endspiegeln und einem teildurchlässigen Auskoppelspiegel (engl. output coupler = OC). Die Besetzungsinversion im Lasermedium wird durch einen diodengepumpten, frequenzverdoppelten Festkörperlaser erzeugt. Die technischen Daten des Pumplasers und des Oszillators finden sich in Abb. 3.1. Photonen werden beim Durchgang durch den gepumpten Ti:Saphir-Kristall vervielfältigt und über den Strahlteiler ausgekoppelt. Dies entspricht dem Dauerstrich-Modus (engl. continuous-wave = cw), in dem der Laser monochromatische Strahlung bei ungefähr 800 nm erzeugt. Die sinusförmigen Wellenzüge haben im Resonator unendliche Ausdehnung. Die Resonatorlänge entspricht dabei einem Vielfachen der verstärkten Wellenlänge. Im Fall von Ti:Saphir sind die betreffenden

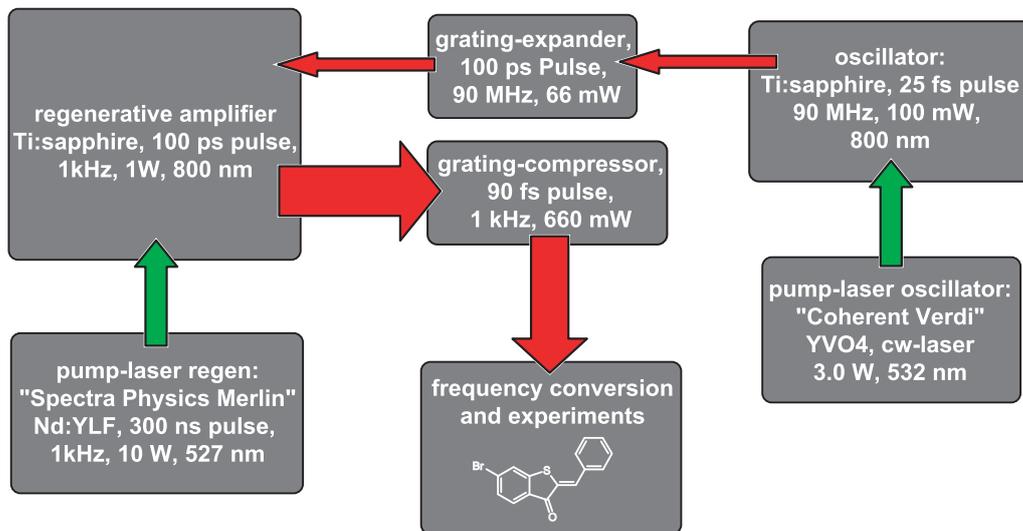


Abb. 3.1: Schematische Zeichnung und technische Daten des in dieser Arbeit zur Impulserzeugung eingesetzten regenerativen Verstärkers und seiner einzelnen Komponenten.

Laserniveaus nicht diskret, sondern inhomogen verbreitert. Damit kann in einem breiten Spektralbereich Lichtverstärkung und Lasertätigkeit erreicht werden. Um kurze Impulse zu erzeugen, müssen die verschiedenen longitudinalen Moden miteinander im Gleichtakt schwingen (Modenkopplung) [Hub02]. Die Impulsdauer nimmt dabei mit zunehmender Anzahl an gekoppelten Moden ab. Die oben erwähnte Modenkopplung kann z. B. durch Ausbildung einer Kerr-Linse geschehen (engl. Kerr-Lens Modelocking = KLM [Spe91]) und stellt heute eine sehr verbreitete Methode dar. Ein intensiver Laserstrahl induziert beim Durchgang durch Materie (in diesem Fall Ti:Saphir) eine intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex. Für ein näherungsweise gaussförmiges Bündel führt dies zu einem radialen Brechungsindexprofil, was der Wirkung einer Sammellinse gleichkommt. Das Strahlbündel unterliegt der Selbstfokussierung. Man nutzt diesen Effekt nun wie folgt aus. Lasertätigkeit oder hohe Güte des Resonators kann nur entstehen, wenn die Kerr-Linse ausgebildet wird. Die Kerr-Linse entsteht wiederum nur bei besonders hohen Intensitäten. Damit wird das Maximum eines bereits im Resonator umlaufenden Lichtimpulses gegenüber seinen Flanken hervorgehoben. Der Lichtimpuls wird zunehmend verkürzt – Modenkopplung findet statt. Durch diese Art von selbsterregender Schwingung und Impulsverkürzung können Impulsdauern von weniger als 10 fs erreicht werden.

Die Betrachtungen können wie folgt zusammengefasst werden: Im Resonator entsteht nur für starke Modenkopplung (= hohe Intensität) eine sinnvolle Lasertätigkeit. In diesem Fall läuft im Resonator ein Impuls um, von dem bei jedem Umlauf ein Teil ausgekoppelt werden kann. Auf diese Weise entsteht ein Impulszug aus kurzen Lichtimpulsen (200 nJ/Impuls) von ≈ 25 fs Dauer. Die Repetitionsrate wird dabei durch die Länge des Laserresonators festgelegt. Sie beträgt im Fall des am BMO eingesetzten Oszillators ca. 90 MHz.

Der regenerative Verstärker (REGEN)

Die schwachen vom Oszillator erzeugten Femtosekundenimpulse müssen nun in einer Verstärkereinheit intensiviert werden. Das System basiert dabei auf einem regenerativen Konzept [Spö01, Lut01a, Hub02]. Die einzelnen Impulse des vom Oszillator bereitgestellten Impulszuges (90 MHz) werden durch einen Gitterexpander auf eine zeitliche Länge von ca. 100 ps gestreckt. Ein optischer Schalter (Pockelszelle) wählt einen geeigneten Oszillatorimpuls aus, der dann in den eigentlichen Verstärkerresonator eingekoppelt wird. Im Verstärkerresonator befindet sich ein weiterer Ti:Saphir-Kristall, der von einem gepulsten Nd:YLF-Laser gepumpt wird (Abb. 3.1). Eine durch den Pumplaser erzeugte Besetzungsinversion im Verstärkerkristall wird durch den elektronisch ausgewählten Oszillatorimpuls abgebaut (stimulierte Emission). Der im Resonator umlaufende Lichtimpuls wird dabei um den Faktor 10^6 verstärkt und nach ca. 20 Umläufen elektronisch ausgekoppelt (Abb. 3.2). Dieser energiereiche Impuls wird nun

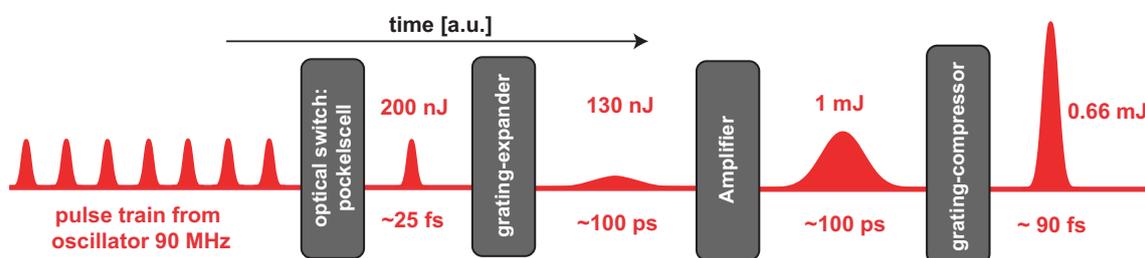


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des CPA-Prinzips.

durch einen Gitterkompressor auf eine Impulsdauer von 90 fs komprimiert (Abb. 3.2). Ohne die zeitliche Streckung der Oszillatorimpulse würde es während des Verstärkungsprozesses zu Schädigungen der Resonatorkomponenten kommen. Das Funktionsprinzip wird chirped pulse amplification (CPA) genannt und ist schematisch in Abb. 3.2 illustriert. Die energiereichen kurzen Lichtimpulse bei 800 nm stellen nun die Grundlage für die Pump-Probe Spektroskopie dar.

3.2 Frequenzkonversion

Um die so erzeugten Lichtimpulse (Zentralwellenlänge 800 nm, Impulslänge 90 fs) für Pump-Probe Spektroskopie nutzbar zu machen, werden diese in verschiedene Wellenlängenbereiche konvertiert. Die Art der Konversion, also die experimentelle Methode, hängt vom jeweiligen Einsatzgebiet ab. Für die in dieser Arbeit eingesetzte transiente Absorptionsspektroskopie werden energiereiche, spektral schmalbandige Pump-Impulse im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich (400 nm, 480 – 520 nm) benötigt [Wil97, Cer97, Loc99, Rie00, Pie00, Bau03]. Die Probe-Impulse hingegen sind energiearm und weisen ein extrem breites Spektrum auf (320 – 700 nm). Alle im Folgenden vorgestellten experimentellen Techniken der Frequenzwandlung beruhen auf nicht-linearen optischen Effekten. Dabei werden die Wechselwirkungen von intensiven Lichtfeldern mit einem Festkörper ausgenutzt. Aufgrund der extrem hohen elektrischen Feldstärken der verstärkten Femtosekundenimpulse im Bereich von $E = 3 \cdot 10^4$ V/cm hängt die durch das Lichtfeld induzierte Polarisation P im Material nicht

linear von der Feldstärke E ab. Diese induzierte nicht-lineare Polarisierung in einem Medium kann genutzt werden, um schwache Lichtfelder einer gewünschten Wellenlänge zu erzeugen oder zu verstärken. Die Effekte der Superkontinuumserzeugung (Weißlichterzeugung), der Frequenzverdopplung und der parametrischen Konversion sind ausführlich in den Doktorarbeiten von [Spö01, Lut01a, Hub02] beschrieben. Dort finden sich auch alle wichtigen theoretischen Konzepte zur nicht-linearen Optik.

Erzeugung der Probe-Impulse

Der Abfrage- oder Probe-Impuls wird durch die sogenannte Weißlicht-Erzeugung generiert [Alf70, Shi67, For83, Hub01, Nag02]. Dieser Effekt wurde bereits in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts entdeckt und ist bis heute nicht vollständig verstanden. Ein kleiner Teil der Laserfundamentalen (Energie ca. $1 - 3 \mu\text{J}/\text{Impuls}$) wird dazu in ein Medium wie z. B. Saphir oder Kalziumfluorid (CaF_2) fokussiert (Abb. 3.3, Sammellinse, ca. $f = 10 \text{ cm}$). Eine Blen-

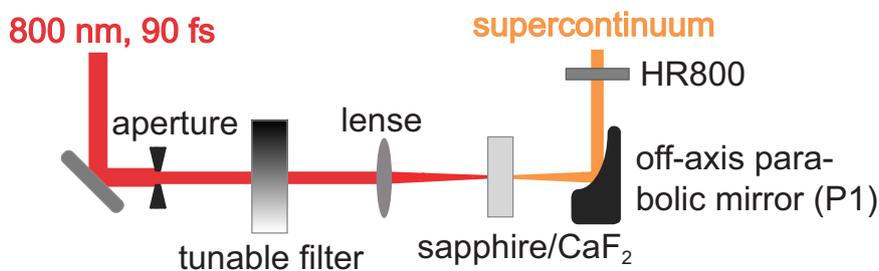


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Superkontinuumserzeugung (Weißlichterzeugung) in Saphir und Kalziumfluorid.

de ermöglicht die Auswahl eines homogenen Bereiches im Strahlprofil, die optimale Energie kann mit einem variablen Neutralglasfilter abgestimmt werden. Bei zu hoch gewählter Energie entsteht ein Multifilament-Weißlicht [Alf70, Shi67, For83, Hub01, Nag02], welches zwar viele Photonen bei den einzelnen Spektralkomponenten aufweist, aber aufgrund hoher Intensitätsschwankungen nicht für die eigentliche Pump-Probe-Messung geeignet ist. Die Laserfundamentale wird über einen für 800 nm hochreflektierenden dielektrischen Spiegel (HR 800) aus dem Strahlengang entfernt. Um die Verlängerung des Weißlicht-Impulses durch Materialdispersion zu minimieren, darf das entstandene Strahlbündel bis zur Probe nur kleine Dicken dispersiver Medien durchlaufen. Dazu wird die Glasschicht des HR 800 so weit wie möglich reduziert und reflektive Abbildungsoptik verwendet (Off-Axis Parabolspiegel, P1). Die spektralen Eigenschaften des Superkontinuums sind stark vom verwendeten Material abhängig. Saphir ermöglicht die Erzeugung von Kontinuumsspektren im Bereich von 450 – 750 nm, während Kalziumfluorid einen breiteren Spektralbereich von 320 – 750 nm abdeckt. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ausschließlich Kalziumfluorid zur Kontinuumserzeugung verwendet. Da Kalziumfluorid leicht durch die vorliegenden Energieflussdichten zerstört werden kann, ist das 3 mm dicke Substrat auf einem mechanisch bewegten Verschiebetisch angebracht. Die Bewegung des Substrats in Lissajous-Figuren [Hub01] ermöglicht die zerstörungsfreie Erzeugung von stabilen Single-Filament Weißlichtimpulsen.

Erzeugung der Pump-Impulse

Impulse zur Photoanregung der untersuchten HTI-Moleküle wurden im Wesentlichen durch zwei experimentelle Techniken erzeugt. Die Erste ist die Frequenzverdopplung (engl. second harmonic generation = SHG). Durch geeignete Wahl eines doppelbrechenden BBO-Kristalls (Typ 1, $d = 0.5 \text{ mm}$, Schnittwinkel: $\Theta = 29^\circ$, $\Phi = 0^\circ$, p-coating) und Anpassung des Bündeldurchmessers kann die Laserfundamentale (800 nm, 90 fs) beispielsweise in ihre zweite Harmonische überführt werden. Der Kristall muss dabei im richtigen Winkel (Pha-

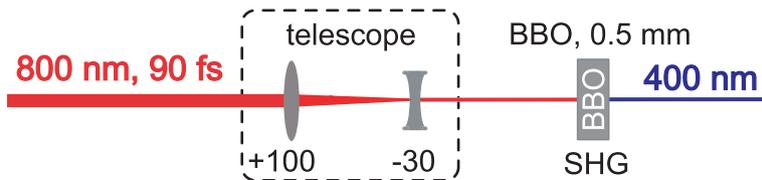


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Frequenzverdopplung der Laserfundamentalen (800 nm), hierbei wird diese in ihre zweite Harmonische überführt.

senanpassungswinkel) zum Strahlengang positioniert sein. Bei korrekter Phasenanpassung [Spö01, Lut01a, Hub01, Hub02] können auf diese Weise zwei Photonen einer Wellenlänge in ein hochenergetisches Photon überführt werden. Diese SHG zeigt eine quadratische Abhängigkeit ihrer Effizienz zur eingestrahlteten Intensität des elektrischen Lichtfeldes. Typischerweise können mit dem in Abb. 3.4 gezeigten Aufbau und Impulsenergien von $> 100 \mu\text{J}/\text{Impuls}$ Konversionseffizienzen von ca. 30% erreicht werden.

Anregungsimpulse im sichtbaren Spektralbereich werden in einem speziellen zweistufigen nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärker (engl. non-collinear optical-parametric amplifier = NOPA, Abb. 3.5) erzeugt. Dieser ermöglicht es, die Zentralwellenlänge des Impulses in einem Bereich von 470 – 750 nm kontinuierlich abzustimmen. Die spektrale Breite der Impulse beträgt dabei wenige Nanometer [Wil97, Hub01]. Für die Erzeugung dieser sichtbaren Impulse werden die schon beschriebenen Techniken der Weißlichterzeugung und

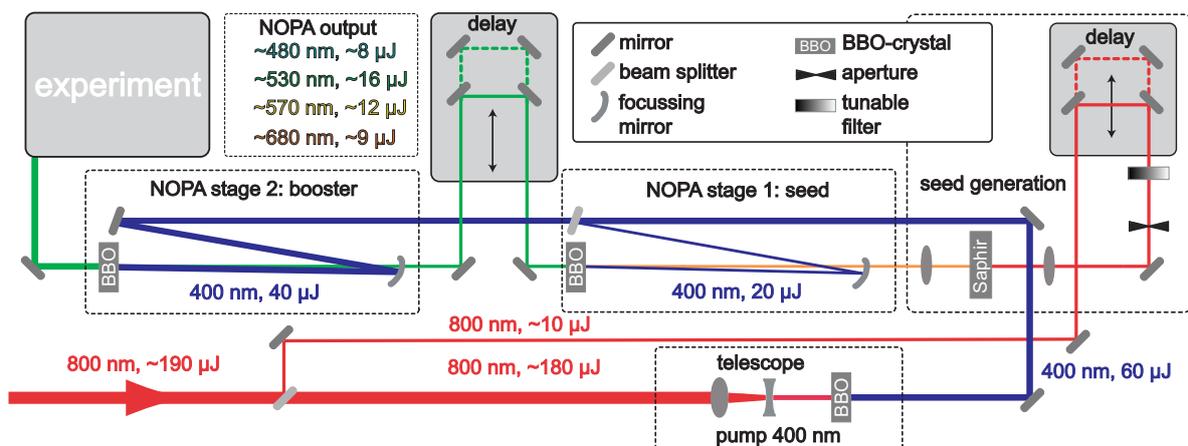


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (engl. non-collinear optical-parametric amplifier = NOPA). Die einzelnen Teilbereiche sind markiert, die Komponenten und durchschnittlichen Leistungsdaten finden sich als zusätzliche Information.

der Frequenzverdopplung in einem parametrischen Prozess kombiniert: Die NOPA-Prozesse werden dabei durch drei verschiedene Lichtfelder beschrieben, die wieder in einem BBO-Kristall aneinander gekoppelt sind. Ein in Saphir erzeugtes Weißlichtkontinuum stellt energiereiche Seed-Photonen (Abb. 3.5, engl. seed = Saat) bei vielen verschiedenen Wellenlängen zur Verfügung. Ein intensiver Lichtimpuls bei 400 nm (Abb. 3.5, Pump-Impuls) wird unter einem bestimmten Winkel im BBO-Kristall mit dem Weißlichtbündel überlagert. Dieser Winkel legt nun die Energie der zwei niederenergetischen Photonen (Signal und Idler) fest, in die das Pumpphoton umgewandelt werden soll. Um die Wahrscheinlichkeit für den Umwandlungsprozess zu erhöhen, wird das entsprechende Seed-Photon, das die Anfangsbedingungen für den parametrischen Prozess liefert, zeitlich mit dem Pumpphoton überlagert. Die nicht-kollineare Geometrie bewirkt eine effektivere Verstärkung als bei einem kollinearen Aufbau, da die Gruppengeschwindigkeiten von Pump- und Signalphoton besser aufeinander abgestimmt werden können [Wil97, Hub01]. Um sehr energiereiche Photonen zu erzeugen, wird ein zweistufiger Aufbau verwendet (Abb. 3.5). In dieser Anordnung liefert ein Weißlichtkontinuum das Seed-Licht für die erste NOPA-Stufe (Abb. 3.5, Seed-NOPA). In einem zweiten Prozess werden die Signal-Photonen aus der ersten NOPA-Stufe als Seed für eine zweite Stufe (Abb. 3.5, Booster-NOPA) genutzt. Auf diese Weise kommt es zu einer sehr hohen Konversionseffizienz von bis zu 30%. Details und nähere Informationen finden sich in [Wil97, Spö01, Lut01a, Hub01, Hub02].

3.3 Das Pump-Probe Spektrometer

Nach Erzeugung der Anreg- und Abfrage-Impulse wurden die beiden Laserbündel zum eigentlichen Messplatz geführt. Die zeitliche Auflösung der Messapparatur wird durch die Kreuzkorrelation von Pump- und Probe-Impuls festgelegt. Dabei ist im beschriebenen Experiment die Impulslänge des Pump-Impulses die bestimmende Größe. Aufgrund der großen spektralen Breite und dispersionsminimierten Erzeugung des Weißlichtkontinuums ist nur die zeitliche Länge des Pump-Impulses wichtig. Diese beträgt für SHG (400 nm) ≈ 100 fs und für NOPA-Impulse ca. 60 – 80 fs. Die NOPA-Impulse sind dabei zeitlich kürzer, da sie zusätzlich durch eine Prismenanordnung komprimiert werden. Die optische Weglänge von der Impulserzeugung zum Experiment ist für den Pump- und Probe-Impuls gleich. Die Zeitverzögerung zwischen beiden kann wie in Abb. 2.1 gezeigt, durch eine mechanische Verzögerungsstrecke eingestellt werden. Dabei wird der optische Weg des Pump-Impulses verkürzt. Der Pump-Impuls durchläuft wie in Abb. 3.6 gezeigt eine Kombination aus Polarisator und $\lambda/2$ -Plättchen. In dieser Kombination kann die Energie des Pumplichtes durch Drehen des $\lambda/2$ -Plättchens eingestellt werden. Der Polarisator legt die Polarisation zwischen Pump- und Probe-Impuls am eigentlichen Messplatz fest. Der Probe-Impuls weist eine parallele Polarisation zur Tischoberfläche auf, die des Pump-Impulses wird auf den magischen Winkel (54.7°) relativ zum Probe-Impuls eingestellt. Durch die Aufnahme von TA-Daten ΔA_{mag} unter magischer Polarisation wird die Rotationsdepolarisation vermieden [Fle86]. Alle in dieser Arbeit gezeigten Daten wurden unter diesen Bedingungen aufgenommen. Das Abtastlicht wird nun durch den Strahlteiler S1 (Abb. 3.6) in zwei Strahlbündel mit ungefähr gleicher Intensität aufgeteilt und in beiden Spektrometern auf jeweils ein Diodenarray abgebildet. Die spektrale Auflösung beträgt hierbei 8 nm pro Diode, jedes Spektrometer besitzt 42 Dioden. Der

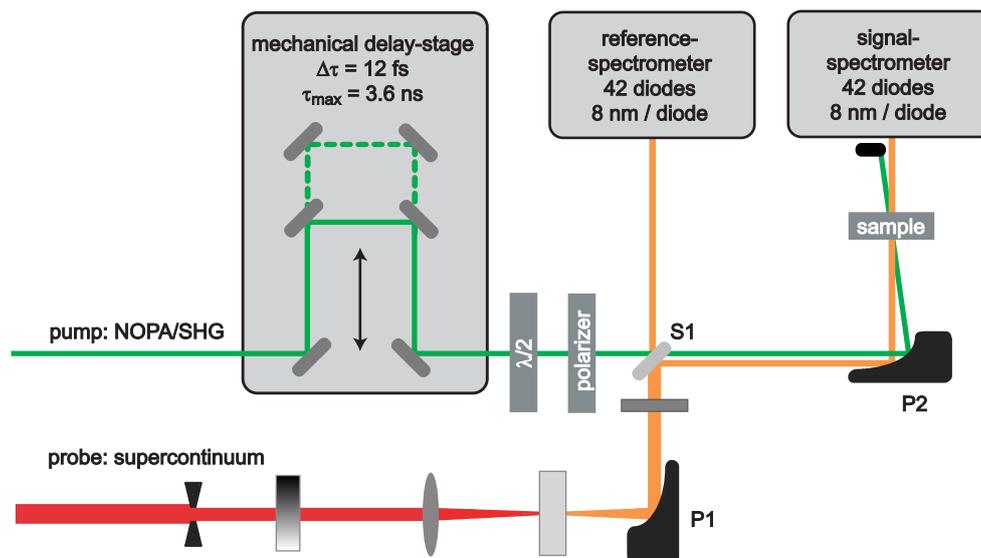


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau des verwendeten Pump-Probe Spektrometers. Die Brennweiten der Parabolspiegel betragen 75 mm, die der eingezeichneten Linse 100 mm.

transmittierte Anteil des Probe-Impulses erreicht das Referenzspektrometer ohne Kontakt mit dem lichtangeregten Probenvolumen (Abb. 3.6). Der reflektierte Anteil des Abfragelichtes ist hinter dem Strahlteiler S1 kollinear mit dem Anregungslicht (Abb. 3.6, Höhenunterschied ca. 1 cm). Beide werden über den Off-Axis Parabolspiegel P2 unter einem Winkel von 4° in die Probe fokussiert. Der Bündelradius des Probe-Lichtes beträgt ca. $40 - 60 \mu\text{m}$ (wellenlängenabhängig). Der Bündelradius des Pump-Impulses ist größer (ca. $100 - 150 \mu\text{m}$, je nach Pumpwellenlänge) und ermöglicht es mit dem Abfrage-Licht ein homogen angeregtes Probenvolumen zu spektroskopieren. Durch den Winkel von ungefähr 4° zwischen beiden Bündeln kann der Pump-Impuls über einen Spiegel auf eine Photodiode umgelenkt werden. Auf diese Weise kann sowohl die nicht absorbierte Restenergie des Pump-Impulses aufgezeichnet, als auch ihr störender Einfluß auf die Messprozedur reduziert werden (Minderung von Streulicht).

Detektion

Die Detektoreinheiten sind ebenso wie das Lasersystem Eigenentwicklungen des Lehrstuhls. Die Spektrometer (Firma LTi) bestehen aus zwei fokussierenden Spiegeln mit 25 cm Brennweite und jeweils einem Gitter (optimiert für 500 nm) mit einer Strichzahl von 600 mm^{-1} . Sie bilden das Abtastlicht auf eine Diodenzeile (Firma Hamamatsu, Serie 4114, Quarzfenster) mit 42 nutzbaren Dioden ab. Aus 42 Dioden mit einer Wellenlängenauflösung von 8 nm ergibt sich eine maximale spektrale Breite von 336 nm, die simultan untersucht werden kann. Das verstärkte Signal der Dioden wird dann mit einem Analog-Digital-Wandler (Firma LeCroy, Typ 1885F) an den PC übermittelt. Die Messung selbst¹ findet dort jede Millisekunde für etwa $1 \mu\text{s}$ statt und wird durch den Pumplaser des regenerativen Verstärkers elektronisch gesteuert. Auf diese Weise können konstante Lichtquellen (Raumlicht etc.) effektiv unterdrückt werden. Nähere Details zur Konzeption und zum Aufbau der Detektion finden

¹Messung = Integration der Probe-Impulse auf dem Diodenarray

sich in [Hoc96]. Bei einer Einzelmessung werden typischerweise die transienten Absorptionsänderungen bei 120 unterschiedlichen Verzögerungszeiten aufgezeichnet. Es wird dabei mit einer Schrittweite gearbeitet, die unterhalb der Zeitauflösung des Experiments liegt. Für eine Schrittweite von $\Delta\tau = 60$ fs befinden sich 66 Messpunkte in einem linearen Zeitintervall von -1 ps bis + 1 ps. Die restlichen Messpunkte werden bei späten Verzögerungszeiten (1ps – 3.6 ns) mit exponentiell ansteigendem Zeitabstand aufgenommen. So erhält man in jeder Dekade eine gleiche Anzahl an Messpunkten. Für jeden Messpunkt wird typischerweise über 1000 Einzelschussmessungen gemittelt. Um das Rauschen zu vermindern² wurden die Messungen ca. 5 – 15 wiederholt, somit besteht (nach der externen Mittelung, Abb. 2.5) jeder Messpunkt aus 5000 – 15000 Einzelschussmessungen. Das eigentliche Signal ergibt sich aus der Messung der Transmission der lichtangeregten Probe und der für die Probe ohne Anregungsimpuls (Abb. 2.5). Um das normierte Transmissionssignal zu erhalten, wird jeder zweite Anregungsimpuls durch einen mechanischen Chopper (engl. chopper = Zerhacker) geblockt. Intensitätsschwankungen im Abfrage-Impuls werden durch Referenzierung mit dem zweiten Spektrometer vermindert.

3.4 Probenvorbereitung und Charakterisierung

Synthesevorschriften für HTI-Verbindungen sind in der Literatur beschrieben [Dyk97, Egg01, Ste03, Lou04, Her05, Her06, Sch07b]. Im folgenden Abschnitt wird die Probenvorbereitung und der eigentliche Messablauf bis hin zur transienten Absorptionssmessung (TA) vorgestellt. Als erstes wird die Substanz abgewogen und im jeweiligen Lösungsmittel unter Lichtabschluss aufgelöst. Die Konzentration der Probe wurde dabei für eine TA-Messung so eingestellt, dass die maximale Absorption in einer 1 mm dicken Quarzküvette $\approx 2 - 2.5$ OD beträgt. Dazu wurden stationäre Absorptionsspektren mit einem Absorptionsspektrometer (Perkin-Elmer, Lambda 19) aufgenommen, um die Konzentration exakt einzustellen. Als nächstes werden die optimalen Belichtungsbedingungen für die Lösungen vorgestellt. Während der TA-Messungen wurden zwei Belichtungsmethoden verwendet, um eine konstante und hohe Konzentration der jeweiligen untersuchten Spezies zu gewährleisten:

(i) Um möglichst reines Z-Isomer zu erhalten, wurden die Lösungen mit einer Kaltlichtlampe (Schott, Mainz, KLC2500) bestrahlt. Das Spektrum der Lampe wurde dabei mit verschiedenen Buntglasfiltern (Schott, 3mm, GG475, GG485, GG495, OG515) eingeschränkt, um ausschließlich das E-Isomer anzuregen. Das dabei entstandene photostationäre Gleichgewicht ($\approx 95\%$ Z-Isomer) wird in der Arbeit als PSS500 bezeichnet. (ii) Hohe Konzentrationen des E-Isomers ($> 70\%$) konnten durch Belichtung der Probenlösungen mit einer Quecksilber-Xenon-Lampe (Hamamatsu, Emission bei 400 nm und 430 nm, gefiltert durch einen 3 mm dicken Kantenfilter GG385 oder GG395) erreicht werden. Die Zusammensetzung dieses PSS400 ist stark von der jeweiligen Substanz und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. Diese beiden photostationären Zustände (PSS400, PSS500) der Probenlösungen wurden nun anschließend im transienten Absorptionsspektrometer vermessen:

Dazu wurden die Lösungen unter Dauerstrich-Belichtung (i oder ii) mit einer Peristaltikpumpe (Masterflex, Model 7520-67) durch eine Durchflussküvette ($d = 0.5$ mm) gepumpt. Die

²Das Rauschen reduziert sich dabei mit der Wurzel aus der Zahl an Einzelmessungen \sqrt{n} .

Probenvolumina betragen dabei durchschnittlich 1 – 10 ml je nach Verfügbarkeit der jeweiligen Substanz. Die Küvette (Hellma, Typ Nr. 130.199) besteht aus Quarzglas und hat einen Kanal in dem die TA-Messung durchgeführt wurde. Dieser schmale Durchflusskanal (Breite $b = 1$ mm) hat den Vorteil, dass das zu messende Probenvolumen schnell ausgetauscht werden kann. Die Pumpgeschwindigkeit wurde dabei so eingestellt, dass die Probe zwischen den einzelnen Laserimpulsen (Repetitionsrate 1 kHz) komplett erneuert wurde. Die Energie des Anregungsimpulses (ca. 100 – 600 nJ/Impuls) war so niedrig, dass Multiphotonen-Prozesse vermieden wurden. Dazu wurden die Messungen an den einzelnen Substanzen bei unterschiedlichen Anregungsenergien durchgeführt, um zu überprüfen ob das gemessene Signal linear mit der Energie des Anregungsimpulses zusammenhängt. Anschließend wurde das betreffende Lösungsmittel unter identischen Bedingungen vermessen, um die zugehörigen Signale von der eigentlichen Probenmessung substrahieren zu können. Die TA-Messungen können mit einem speziellen Probenkreislauf auch temperaturabhängig durchgeführt werden [Lip07]. Dabei wurde eine Küvette mit der optischen Weglänge $d = 0.25$ mm verwendet. Diese und der gesamte Probenkreislauf wurden mittels eines Kryostaten temperiert. Die Genauigkeit der eingestellten Temperatur betrug $\pm 1^\circ\text{C}$ [Lip07].

Die Quantenausbeuten (Reaktion, Gl. 2.5 und Fluoreszenz, Gl. 2.4) wurden mit Hilfe von stationären Belichtungsquellen ermittelt. Zur Initiierung der Photoreaktion $Z \rightarrow E$ wurde ein Lasermodul (Roithner, VLMA-1, 414 nm, 0.3 mW) verwendet. Die $E \rightarrow Z$ -Reaktion wurde mit einer Lichtquelle bei ca. 500 nm initiiert. Hierzu wurde die Beleuchtungseinheit eines Fluorimeters (Spex Fluorolog, 0.22 m) verwendet. Die durch stationäre Belichtung induzierten Absorptionsänderungen ($\Delta OD(\lambda)$) für einen definierten Belichtungszeitraum Δt und ein definiertes Probenvolumen ($V = 3$ ml) wurden aufgezeichnet. Mit diesen Informationen kann nach folgender Gleichung³ die Reaktionsquantenausbeute bestimmt werden:

$$\phi_{PC} = \frac{\Delta OD(\lambda) \cdot V \cdot N_A}{(\epsilon_E(\lambda) - \epsilon_Z(\lambda)) \cdot d \cdot \Delta t} \cdot \frac{h \cdot c}{P \cdot \lambda_{exc}} \quad (3.1)$$

Sie gilt für den allgemeinen Fall in dem beide Isomere keine getrennten Absorptionsbanden aufweisen. In diesem Fall muss die Differenz der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_E(\lambda) - \epsilon_Z(\lambda)$ bei der Detektionswellenlänge λ verwendet werden. Für den Fall getrennter Banden reicht es aus, den Extinktionskoeffizient des E-Isomers $\epsilon_E(\lambda)$ zu verwenden. N_A ist die Avogadro-Konstante, d die optische Weglänge, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, P die Laserleistung und λ_{exc} die Zentralwellenlänge der verwendeten Lichtquelle. Der Fehler der berechneten Reaktionsquantenausbeute ergibt sich aus Ungenauigkeiten beim Messen der Absorption, bei der Bestimmung des Belichtungszeitraums, des Probenvolumens, der eingestrahlen Lichtenergie und des Extinktionskoeffizienten. Daraus resultiert ein Fehler von 15% für die Quantenausbeute der $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung und 30% für die Quantenausbeute der $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung.

Fluoreszenzspektren wurden auf einem Fluoreszenz-Spektrometer (Specs, Fluorolog 1680, 0.22 m) aufgenommen, dabei wurde die spektrale Empfindlichkeit des Spektrometers durch eine Korrekturfunktion berücksichtigt. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde ein Emissionsspektrum der Probe aufgenommen. Anschließend wurde bei exakt glei-

³Die Herleitung und Fehlerbetrachtungen zu den Gleichungen 3.1/3.2 und den daraus bestimmten Quantenausbeuten finden sich in [Lip07].

chen Bedingungen das Fluoreszenzspektrum einer Farbstofflösung mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_{Farb}) aufgezeichnet. Dabei war die optische Dichte von Farbstoff und Probe bei der Anregungswellenlänge exakt gleich. Die Fluoreszenzintensitäten I_{Probe} und I_{Farb} beider Lösungen wurden verglichen, indem eine Integration über die beiden Spektren durchgeführt wurde. Die Fluoreszenzquantenausbeute der Probe (ϕ_{Fl}) kann somit nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\phi_{Fl} = \frac{I_{Probe}}{I_{Farb}} \cdot \phi_{Farb} \quad (3.2)$$

Es ergibt sich ein absoluter Fehler im Bereich von 10% der auf Unterschiede in der Absorption der beiden Proben und Messfehler des Spektrometers zurückzuführen ist.

Theorie: DFT-Rechnungen

Zur Visualisierung der Grundzustandsstrukturen des Z- und E- Isomers von verschiedenen HTI-Verbindungen wurden Dichtfunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) durchgeführt. Die Optimierung der Grundzustandsgeometrie wurde mit Gaussian 98 [Fri98] (Becke-3-LYP) und dem Basissatz 6-31G** vorgenommen.

4 Die Grundlagen der photoinduzierten Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigo

Im Gegensatz zu Stilben (Kap. 2.3) und Thioindigo (Kap. 2.4) sind in der Literatur nur wenige Studien bekannt, die sich mit den spektroskopischen Charakteristika von Hemithioindigo (HTI) oder verwandten Molekülen beschäftigen. Untersuchungen von Absorptions- und Emissionseigenschaften finden sich in [Guh66, Yam92, Sek92, Bha06]. Um einen ersten Überblick über die photophysikalischen und photochemischen Prozesse in HTI zu erhalten, wird in diesem Kapitel eine detaillierte spektroskopische Studie einer HTI-basierten ω -Aminosäure [Ste03, Her05] vorgestellt. Die nachfolgenden Experimente wurden dabei alle im Lösungsmittel Methanol durchgeführt. Das HTI-Molekül setzt sich aus Stilben und Thioindigo

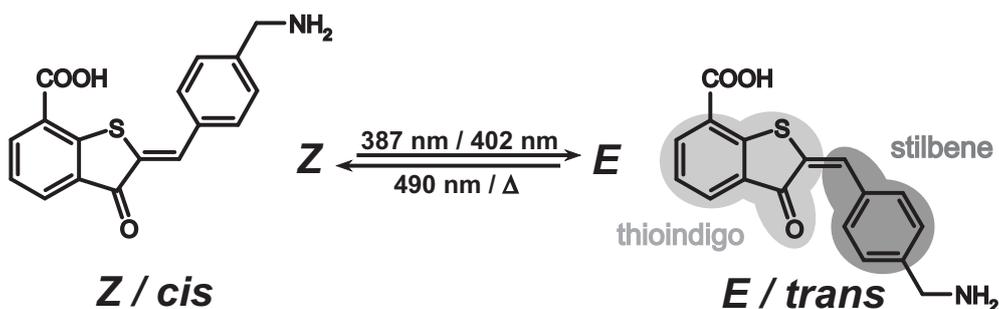


Abb. 4.1: Chemische Strukturen beider Isomere (Z und E) der HTI-basierten ω -Aminosäure. Die molekularen Bestandteile Stilben und Thioindigo sind im HTI-Molekül markiert. Die im Folgenden verwendeten Belichtungswellenlängen sind in der Abbildung angegeben. Die gezeigte HTI-Pseudoaminosäure liegt in methanolischer Lösung nicht als Zwitterion vor. Die Säuregruppe ist aufgrund von stöchiometrisch zugemengtem HCl nicht deprotoniert und die Aminogruppe liegt wahrscheinlich als NH_3^+ vor.

go zu gleichen Anteilen zusammen (Abb. 4.1). Die spektroskopischen Eigenschaften von Stilben (Abb. 2.8) und Thioindigo (Abb. 2.11) wurden ausführlich in Kap. 2.3/2.4 erläutert. Wie auch Stilben und Thioindigo zeigt HTI eine ausgeprägte Photochromie, also die Existenz von zwei isomeren Formen (Z und E, Abb. 4.1) mit unterschiedlichen Absorptionsspektren. Dabei können die beiden isomeren Formen durch Licht reversibel ineinander umgewandelt werden. Die Nomenklatur der beiden Isomere Z und E von HTI unterscheidet sich von Stilben und Thioindigo (vgl. HTI: Abb. 4.1; Stilben: Abb. 2.8; Thioindigo: Abb. 2.11). Dies kommt aufgrund der höheren Priorität des Schwefels im Vergleich zu Kohlenstoff innerhalb der Nomenklaturregeln zustande¹. Für HTI ist das Z-Isomer thermodynamisch stabiler als das E-Isomer. Stilben und Thioindigo sind symmetrisch aufgebaut, hierbei ist der thermodynamisch stabilere Zustand dem E-Isomer zuzuordnen. Schon in der Struktur der beiden isomeren Formen von HTI zeigen sich erste signifikante Unterschiede zu Thioindigo und Stilben, vgl. Abb. 4.2. Die

¹Zur Regeln der Nomenklatur für die Stereoisomere Z und E vergleiche Kap. 1, Abb. 1.1

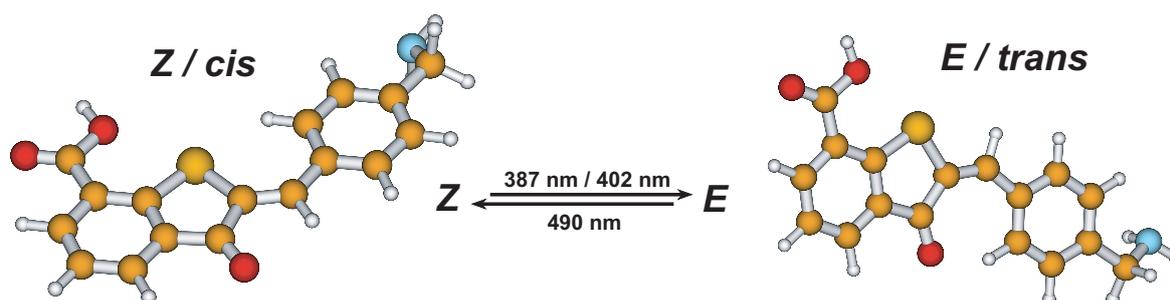


Abb. 4.2: Chemische Strukturen beider Isomere (Z und E) der HTI-basierten ω -Aminosäure. Die Grundzustandsstrukturen wurden mit quantenchemischen Methoden, Dichtefunktionaltheorie, optimiert (Gaussian 98, DFT [Fri98]).

mit quantenchemischen Methoden (Gaussian 98, DFT [Fri98]) berechneten Strukturen der HTI-basierten ω -Aminosäure im elektronischen Grundzustand sind beide planar (Abb. 4.2), während die Z-Isomere von Stilben und Thioindigo teilweise stark verdrillt sind. Die Auswirkungen dieser Unterschiede auf die spektroskopischen Eigenschaften werden im Folgenden vorgestellt.

4.1 Sichtbare Spektroskopie

Die E-Isomere von Stilben und Thioindigo zeigen ihre Absorptionsmaxima der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge bei 295 nm (Abb. 2.9) und 545 nm (Abb. 2.12). Die zugehörige Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$, λ_{max}) des HTI Z-Isomers liegt bei 430 nm (Abb. 4.3). Es scheint, dass im Fall von HTI der elektronische Übergang Eigenschaften beider Molekülteile vereinigt, da er energetisch zwischen Stilben und Thioindigo liegt. Durch Dauerstrich-Belichtung bei 400 nm (vgl. Kap. 3.4 und Abb. 4.3, Z_{exc} blauer Bereich) kann das Z-Isomer zu 85% in das E-Isomer überführt werden. Die Zusammensetzung dieses PSS400 (Abb. 4.3) konnte durch NMR-Messungen bestimmt werden [Ste03, Her05]. Das Verhältnis der Konzentrationen von Z- und E-Isomer c_Z^{pss} / c_E^{pss} im PSS400 ist dabei durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$\frac{c_Z^{pss}}{c_E^{pss}} = \frac{\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} \cdot \epsilon_E(\lambda_{exc})}{\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} \cdot \epsilon_Z(\lambda_{exc})} \quad (4.1)$$

Im photostationären Zustand ist die Konzentration beider Isomere konstant, da gleich viele Moleküle pro Zeiteinheit von $Z \rightarrow E$ sowie von $E \rightarrow Z$ überführt werden. Das Konzentrationsverhältnis beider Isomere ist dabei durch die Extinktionskoeffizienten $\epsilon_Z(\lambda_{exc})$, $\epsilon_E(\lambda_{exc})$ und die Quantenausbeute für die Isomerisierungsprozesse $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E}$, $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z}$ gegeben. Durch Kenntnis des Konzentrationsverhältnisses im PSS kann das Absorptionsspektrum des E-Isomers berechnet werden. Dabei zeigt sich, dass das Maximum der Absorption um ca. 30 nm in den roten Spektralbereich verschoben ist (Abb. 4.3, 460 nm). Die Intensität des Übergangs ist im Vergleich zum Z-Isomer um den Faktor zwei reduziert. Durch den Schaltprozess von $Z \rightarrow E$ ändert sich das Absorptionsspektrum wie in Abb. 4.3b gezeigt. Man beobachtet eine Abnahme bei 430 nm kombiniert mit einer Absorptionzunahme bei 470 nm. Dabei ist die Abnahme um den Faktor zwei größer als die Absorptionzunahme: Dies spiegelt den Verlust der Oszillatorstärke durch die Isomerisierungsreaktion wieder. Der inverse Prozess von $E \rightarrow Z$ induziert

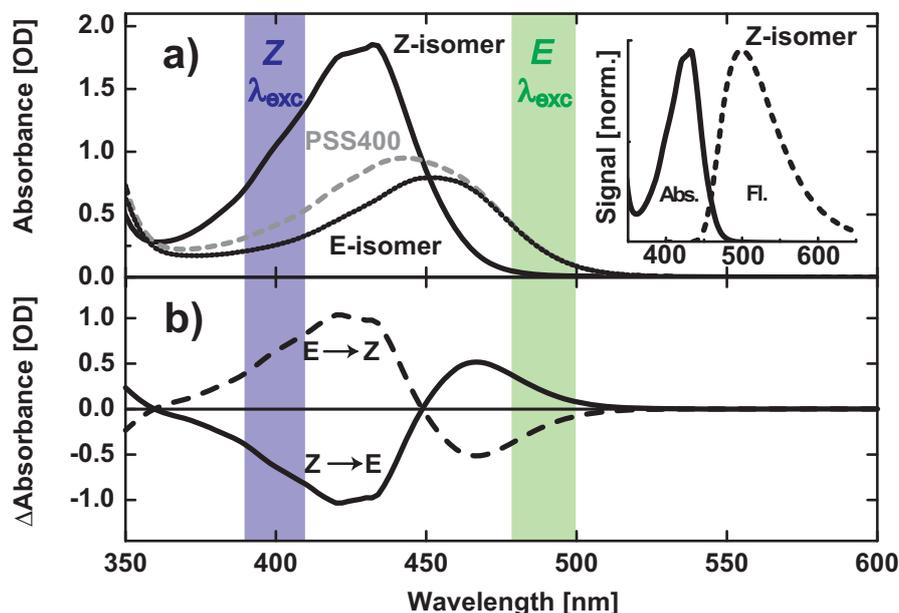


Abb. 4.3: UV/VIS Absorptionsspektren der HTI-basierten ω -Aminosäure in Methanol. a) Absolute Spektren des Z- und E-Isomers und des photostationären Gleichgewichts PSS400, welches das E-Isomer zu 85% enthält. Wellenlängenbereiche, bei denen die Photoreaktionen selektiv induziert werden können, sind durch blaue und grüne Bereiche eingezeichnet. Im oberen Teil ist zusätzlich ein Vergleich von Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Z-Isomers gezeigt. b) zeigt die spiegelsymmetrischen Differenzspektren für beide Schaltprozesse.

spiegelsymmetrische Absorptionsänderungen (Abb. 4.3b). Dies deutet auf einen reversiblen Photozyklus ohne Nebenreaktionen hin. Das E-Isomer kann nun auf zwei verschiedene Arten zurück in das Z-Isomer überführt werden: (i) Thermische Isomerisierung unter Lichtabschluss überführt das E-Isomer mit einer Zeitkonstante von mehreren Stunden vollständig in das Z-Isomer [Ste03, Her05]. (ii) Langwellige Belichtung > 490 nm induziert aufgrund fehlender Z-Absorption nur die $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung (Abb. 4.3, E_{exc} grüner Bereich). Dies bewirkt, dass ein photostationäres Gleichgewicht (PSS500) mit $> 95\%$ Z-Isomer erzeugt werden kann. Die Quantenausbeuten der beiden Photoreaktionen in Methanol können nach Gl. 3.1 zu $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = (11 \pm 5)\%$ und $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = (6 \pm 5)\%$ bestimmt werden.

Als Nächstes sollen die Emissionscharakteristika der HTI ω -Aminosäure diskutiert werden. Die schwache Fluoreszenzemission des Z-Isomers zeigt ein Maximum bei ca. 500 nm und ist in Abb. 4.3 gezeigt. Die Fluoreszenz des E-Isomers ist wesentlich schwächer, spektral breiter und hat ihr Maximum bei 550 nm (Daten nicht gezeigt)². Die Intensität der Emissionen ist in beiden Fällen sehr gering, was kleine Fluoreszenzquantenausbeuten erwarten lässt. Diese können nach Gl. 3.2 zu $\phi_{Fl}^Z = (0.1 \pm 0.2)\%$ und $\phi_{Fl}^E \leq 0.05\%$ bestimmt werden.

²Die E-Isomer Fluoreszenz konnte für die meisten HTI-Verbindungen nicht zuverlässig reproduziert werden. Die sehr schwache Fluoreszenzintensität des E-Isomers scheint durch kleinste Verunreinigungen verfälscht zu werden. Im Fall der HTI ω -Aminosäure konnte das Emissionsspektrum des E-Isomers jedoch reproduzierbar aufgezeichnet werden.

4 Die Grundlagen der photoinduzierten Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigo

Nun sollen sowohl das Z-Isomer, als auch das E-Isomer mit zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Beide Isomerisierungsprozesse können dabei völlig unabhängig voneinander untersucht werden. Das PSS500 (= Z-Isomer) wird mit kurzen Lichtimpulsen bei 400 nm bestrahlt (Abb. 4.3, Z_{exc} blauer Bereich) um den Z→E-Prozess zu untersuchen. Für eine nähere Betrachtung der E→Z-Isomerisierung wird das PSS400 (= E-Isomer) mit Lichtimpulsen bei 490 nm (Abb. 4.3, E_{exc} grüner Bereich) angeregt. Abb. 4.4 gibt einen Überblick des zeitlichen Verlaufes beider Isomerisierungsprozesse. Unmittelbar nach Pho-

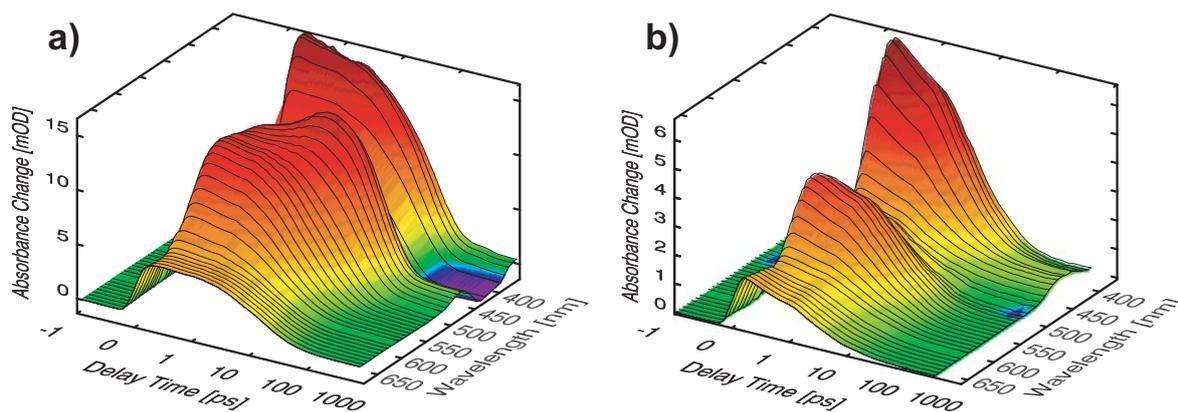


Abb. 4.4: 3D-Transiente Spektren der photochemischen Isomerisierung der HTI-basierten ω -Aminosäure: a) Z→E, 400 nm Anregung. b) E→Z, 490 nm Anregung. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf. Die Ordinate zeigt die Absorptionsänderung in Einheiten der optischen Dichte an. Die Detektionswellenlänge ist auf der Z-Achse aufgetragen.

toanregung des Z-Isomers zeigt sich eine breite, modulierte Absorption des angeregten Zustandes (ESA) im gesamten beobachteten Spektralbereich (Abb. 4.4a). Diese ist im Bereich um 430 nm deutlich reduziert und fällt im langwelligen Spektralbereich > 600 nm stark ab. Die dominanten kinetischen Prozesse laufen auf einer Zeitskala von einigen 10 ps ab. Im langen Zeitbereich ($t_D > 100$ ps) zeigen sich keine weiteren Dynamiken. Zu späten Verzögerungszeiten $t_D > 100$ ps finden sich konstante Absorptionsänderungen, die auf die Bildung des Photoproduktes (E-Isomer) zurückzuführen sind. Sie stimmen mit dem in Abb. 4.3b gezeigten stationären Differenzspektrum Z→E überein.

Auch im Falle des E-Isomers zeigt sich zu frühen Zeiten eine ausgeprägte ESA mit zwei Maxima bei 400 nm und 550 nm. Das gesamte TA-Signal zerfällt nun auf einer schnellen Zeitskala im Bereich < 10 ps und zeigt zu späten Verzögerungszeiten eine konstante Absorptionsänderung. Diese ist wieder auf die Bildung des Photoproduktes (Z-Isomer, Abb. 4.3b, E→Z) zurückzuführen. Abb. 4.5 fasst die Daten der Auswertung zusammen. Für beide Prozesse sind in der Abbildung transiente Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten und die Ergebnisse einer globalen Fit-Analyse gezeigt.

Im Fall der Z→E-Isomerisierung findet sich zu einer Verzögerungszeit $t_D = 0.5$ ps eine breite modulierte ESA (Abb. 4.5a), die im Bereich der Grundzustandsabsorption (vgl. Abb. 4.3a, 430 nm) reduziert ist. Die ESA ist also vom Ausbleichen des Grundzustandes (GSB) überlagert. Es ist keine stimulierte Emission (SE) zu beobachten. Änderungen finden innerhalb der nächsten 5 ps statt: Das Signal wächst im Bereich um 475 nm an, während es im län-

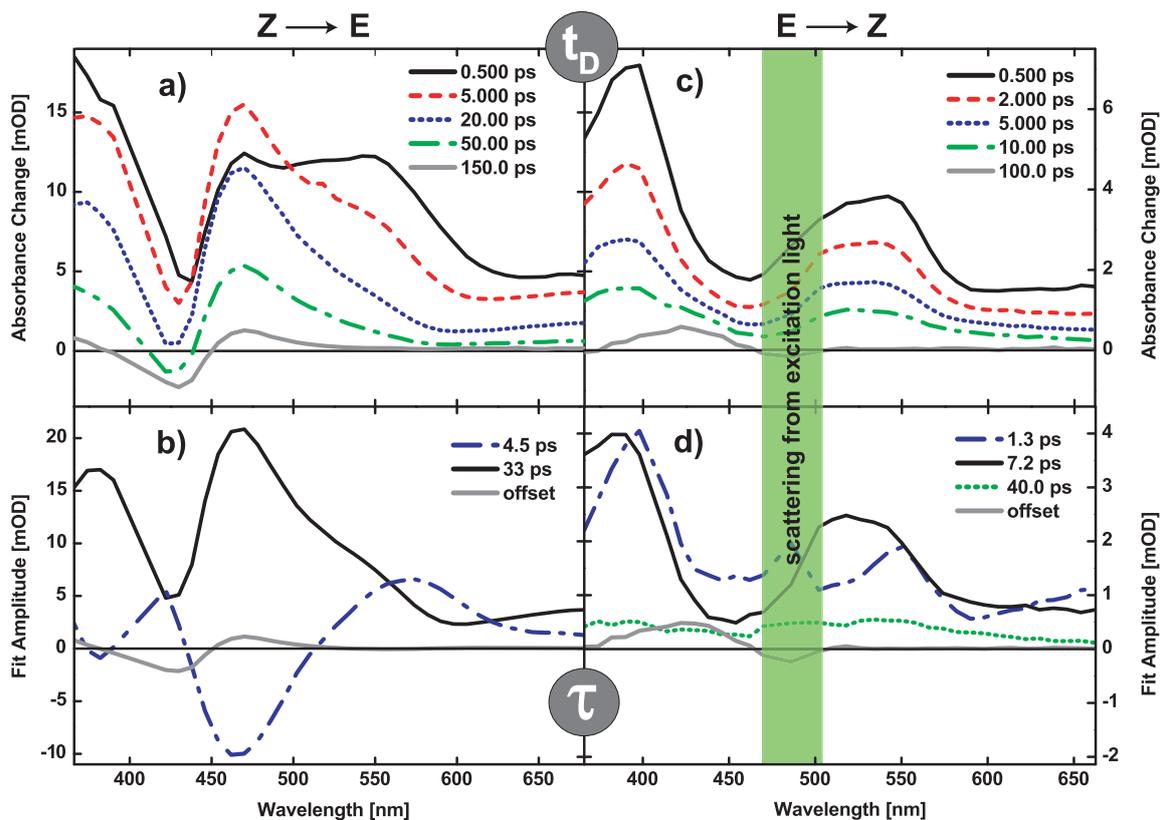


Abb. 4.5: HTI ω -Aminosäure: a/c) Transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten, b/d) Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit der Z→E-Isomerisierung mit 400 nm Anregung und der E→Z-Isomerisierung mit 490 nm Anregung. Die Fehler der Zeitkonstanten betragen 20%.

gerwelligen Bereich > 500 nm stark und im kurzwelligen < 450 nm schwach reduziert wird. Die Spektren zu späteren Verzögerungszeiten (Abb. 4.5a, > 5 ps) zeigen, dass sich die eigentliche Signalform nicht mehr stark verändert, sondern dass das gesamte Signal innerhalb von ca. 50 ps zerfällt. Es verbleibt eine konstante Absorptionsänderung, die dem entstandenen E-Isomer zugeordnet werden kann. Der Datensatz kann mit zwei Zeitkonstanten von 4.5 ps und 33 ps sowie einem Offset für die Produktbildung reproduziert werden. Die zugehörigen Amplitudenspektren (DAS) finden sich in Abb. 4.5b: Die 4.5 ps Komponente beschreibt die spektralen Veränderungen der transienten Spektren auf kurzer Zeitskala < 10 ps. Dieser Übergang könnte einer Bewegung des Moleküls auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes entsprechen. Dies würde bedeuten, dass die Fluoreszenz des Moleküls innerhalb weniger Pikosekunden stark in den roten Spektralbereich verschoben wird. Die negative Amplitude bei 460 nm (Abb. 4.5b, 4.5 ps) könnte aber auch mit dem Aufbau von E-Photoprodukt verknüpft sein. Eine eindeutige Zuordnung ist zunächst nicht möglich. Die lange Zeitkonstante von 33 ps kann dem Zerfall der gesamten induzierten Absorption zugeordnet werden und gibt die längstmögliche Zeit für die Photoisomerisierung an. Spätestens nach diesem Prozess sind alle Moleküle in den Grundzustand zurückgekehrt.

Für die E→Z-Isomerisierung ergeben sich schnellere Reaktionskinetiken (Abb. 4.5c/d). Die

ESA ist im Bereich um 460 nm von GSB überlagert und es findet sich keine SE (Abb. 4.5c, 0.5 ps). Das anfängliche Signal wird innerhalb weniger Pikosekunden reduziert ohne seine spektrale Form signifikant zu ändern (Abb. 4.5c, > 2 ps). Bereits nach 50 ps zeigt sich eine konstante Absorptionsänderung durch Bildung des Z-Isomers. Hierbei ist zu beachten, dass die Daten im Bereich der Anregungswellenlänge (Abb. 4.5c/d, 490 nm) stark durch Streulicht verfälscht sein können (Abb. 4.5c/d, grüner Balken). Aus diesem Grund ist das zu erwartende Ausbleichen des reaktiven E-Isomers nur schwach zu beobachten. Die zeitlichen Absorptionsänderungen in Abb. 4.5c können durch drei Zeitkonstanten und einen Offset reproduziert werden: 1.3 ps, 7.2 ps, 40.0 ps (Abb. 4.5d). Das Signal zerfällt dabei mit der dominanten Zeitkonstante von 7.2 ps. Die 1.3 ps Komponente könnte Bewegungen des Moleküls auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes zugeordnet werden (Abb. 4.5d, 1.3 ps), da kein negatives Signal die Bildung neuer Absorption anzeigt. Der Grundzustand wird mit 7.2 ps erreicht (Abb. 4.5d, 7.2 ps), diesem Übergang folgen Umordnungsprozesse mit 40.0 ps und kleiner Amplitude (Abb. 4.5d, 40.0 ps). Diese sind im Fall der Z→E-Isomerisierung nicht sichtbar, da ihre Zeitskala zu stark mit dem dominanten Zerfall des angeregten Zustandes überlappt. Die Ergebnisse der transienten Absorption können wie folgt zusammengefasst werden: Beide Isomerisierungsprozesse laufen auf einer Pikosekundenzeitskala ab. Die Rückkehr des Moleküls in den Grundzustand geschieht mit 33 ps (Z→E) und 7.2 ps (E→Z). Die Lebensdauer des angeregten Zustandes deckt sich qualitativ mit der kleinen beobachteten Fluoreszenzquantenausbeute. Weiterhin ist in beiden Fällen die Bildung des Produktes erst nach dem Zerfall der gesamten induzierten Absorption eindeutig zu beobachten. Im Fall der Z→E-Reaktion verbleiben jedoch ungeklärte Beobachtungen (Zuordnung der schnellen Zeitkonstante von 4.5 ps zu molekularen Vorgängen), die einer näheren Untersuchung in den folgenden Kapiteln bedürfen. Es soll dabei geklärt werden, ob es sich bei dem schnellen Prozess um einen Übergang von $S_1 \rightarrow S_0$ oder ausschließlich um Bewegungen im angeregten Zustand handelt.

4.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Mit Hilfe zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie soll nun die exakte Emissionscharakteristik des photoangeregten Z-Isomers dokumentiert werden. Hierüber können die Lebensdauer des fluoreszierenden angeregten Zustandes und Änderungen seiner Emissionseigenschaften nach Photoanregung beobachtet werden. Auf diese Weise lässt sich ein detailliertes Bild des angeregten Zustand und des elektronischen Zustandswechsels erstellen (z. B. $S_1 \rightarrow S_0$). Näheres zur eingesetzten Technik (transiente Fluoreszenz, Kerr-Shutter) findet sich in [Sch03, Sch04a, Sat04d, Cor07, Hei07]. Das Z-Isomer der HTI ω -Aminosäure wird dabei mit kurzen Lichtimpulsen (ca. 100 fs) bei 387 nm angeregt, dies entspricht dem gleichen elektronischen Übergang wie bei den vorherigen Messungen der transienten Absorption. Die transiente Fluoreszenzemission zu verschiedenen Verzögerungszeiten wird dann durch einen zweiten kurzen Lichtimpuls sichtbar gemacht und aufgezeichnet [Sch03, Sch04a, Sat04d, Cor07, Hei07]. Es ist zu beachten, dass die im folgenden gezeigten Daten nur positive Werte aufweisen können, ein großer Signalwert entspricht dabei einer intensiven Fluoreszenz. Eine Übersicht der zeitaufgelösten Fluoreszenzdaten des photoangeregten Z-Isomers findet sich in Abb. 4.6. Hier zeigen sich sofort qualitative Übereinstimmungen mit den bekannten Daten der transienten Absorption und stationären Fluoreszenz. Das Fluoreszenzsignal zeigt sein Maximum bei

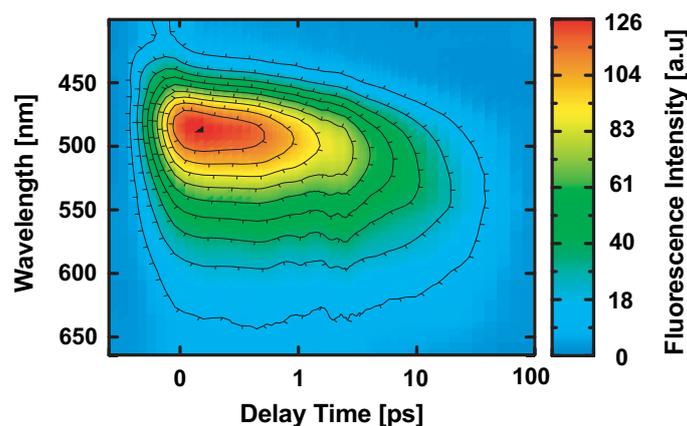


Abb. 4.6: Transientes Fluoreszenzspektrum der Z→E-Isomerisierung der HTI ω -Aminosäure, Photoanregung bei 387 nm. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf.

ca. 500 nm und verschwindet auf einer Zeitskala von wenigen 10 ps (Abb. 4.6). Das Emissionsmaximum stimmt somit mit dem der Dauerstrich-Fluoreszenz (Abb. 4.3a) überein.

Eine genauere Analyse zeigt, dass die anfängliche Emission (Abb. 4.7a, 0.2 ps) im Vergleich zur Dauerstrich-Fluoreszenz (Maximum 500 nm, Abb. 4.3a) stärker im blauen Spektralbereich (ca. 475 nm) liegt. Anschließend verschiebt sich die Emission schnell in den längerwelligen Spektralbereich (Abb. 4.7a, vgl. $t_D = 0.2$ ps, 0.5 ps, 2.0 ps). Dann zerfällt das gesamte Signal biphasisch mit einer schnellen Komponente im kurzwelligen Bereich um 480 nm und einer langsamen Komponente im längerwelligen Spektralbereich (Abb. 4.7a, vgl. $t_D = 5$ ps, 10 ps, 30 ps). Dieses zeitliche Verhalten kann durch drei Zeitkonstanten von 0.2 ps, 4.7 ps und 27 ps mit den in Abb. 4.7b gezeigten Amplitudenspektren beschrieben werden. Es zeigt sich, dass die Emission sehr schnell (Abb. 4.7b, $\tau = 0.2$ ps) in den roten Spektralbereich verschoben wird. Dies kann eindeutig dem Verlassen des Franck-Condon-Gebietes zugeordnet werden. Die Emission zerfällt anschließend biexponentiell mit 4.5 ps und 27 ps. Es stellt sich die Frage, welche intermediären Zustände den beiden längeren Zeitkonstanten zuzuordnen sind. Das biphasische Abklingen des Signals kann dabei unterschiedliche Ursachen besitzen³:

(i) *Paralleles Modell* – In diesem Fall werden nach Photoanregung zwei unterschiedliche Intermediate im angeregten Zustand (z. B. Konformere) durch eine Verzweigung aus dem FC*-Gebiet gebildet. Diese Zustände weisen eine unterschiedliche Lebensdauer und Strahlungscharakteristik auf: Somit wird in diesem Fall ein biexponentieller Zerfall der Fluoreszenz beobachtet.

(ii) *Sequentielles Modell* – Das Molekül könnte aber auch durch Bewegungen auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes eine Geometrie erreichen, die stark veränderte Emissionscharakteristika im Vergleich zum vorherigen Zustand FC* aufweist. Die Emission ist dann im kurzwelligen Spektralbereich reduziert und zerfällt anschließend vollständig, was dem Über-

³Es ist grundsätzlich zu bemerken, dass im Grundzustand nur ein stabiles Konformer der HTI-Verbindung vorliegt. Somit ist das biphasische Verhalten nicht durch die photoinduzierte Bildung von zwei verschiedenen angeregten Zuständen zu erklären.

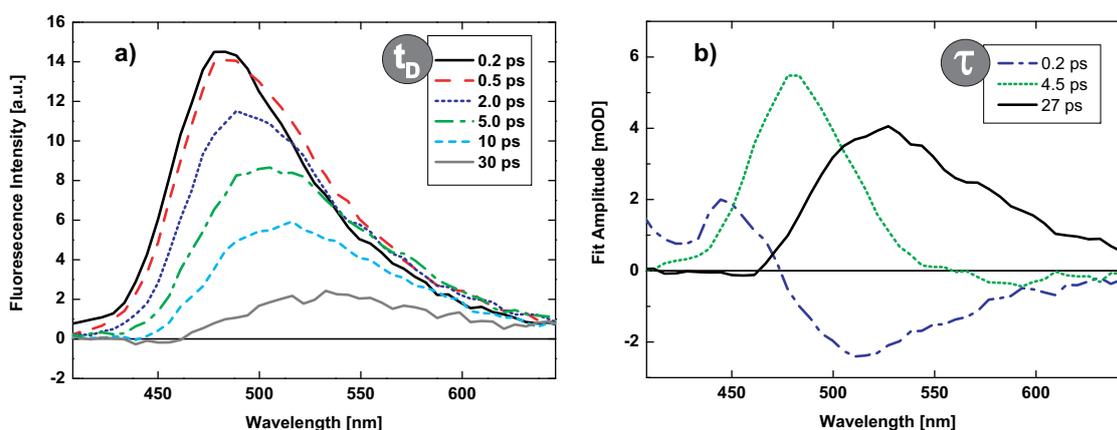


Abb. 4.7: Nähere Auswertung der zeitaufgelösten Fluoreszenzdaten der Z→E-Isomerisierung nach 387 nm Anregung: a) Transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten und b) Amplitudenspektren (DAS) aus einem globalen Fit. Die Fehler der Zeitkonstanten betragen 20%.

gang in den Grundzustand entspricht. Auch diese Möglichkeit eines sequentiellen Transfers der Population zwischen verschiedenen Intermediaten im angeregten Zustand kann die experimentellen Daten sinnvoll erklären.

Zum jetzigen Zeitpunkt, mit den kombinierten Daten aus Absorption und Emission, lassen sich keine eindeutigen Aussagen über die Plausibilität dieser beiden Möglichkeiten machen. Somit ist eine exakte Zuordnung der 4.5 ps Zeitkonstante zu einer Bewegung im S_1 oder zu einem elektronischen Zustandswechsel ($S_1 \rightarrow S_0$) immer noch nicht möglich. Es zeigt sich jedoch eindeutig, dass die 30 ps Zeitkonstante mit einem Übergang vom angeregten Zustand in den elektronischen Grundzustand verknüpft ist. Sie gibt, wie schon in Kap. 4.1 vermutet, die längstmögliche Zeit der Photoreaktion an.

Um das exakte Reaktionsmodell des Z→E-Prozesses zu verstehen, werden Absorptions- und Emissionsuntersuchungen nun durch zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie und ein theoretisches Modellierungskonzept (Ratenmodell, vgl. Kap. 2.2) ergänzt.

4.3 Infrarotspektroskopie

Stationäre Infrarotspektren wurden auf einem Fourier-Transform Infrarotspektrometer (FTIR, Bruker, IFS-66) aufgenommen. Der Aufbau des zeitaufgelösten IR-Experiments und weitere Details zu allen folgenden Messungen sind in [Kol03, Sch04b, Mal06, Cor07] beschrieben.

Das stationäre Infrarotspektrum des Z-Isomers (Abb. 4.1) zeigt Banden, die eindeutig bestimmten Teilen des Moleküls zuzuordnen sind. Es finden sich charakteristische Banden im Bereich von $1550 - 1610 \text{ cm}^{-1}$, welche aromatischen oder olefinischen Doppelbindungen zugeordnet werden können (Abb. 4.8a, roter Bereich). Zwei stark überlappende Banden finden sich in einem für Carbonylgruppen charakteristischen Bereich (Abb. 4.8a, $1650 - 1720 \text{ cm}^{-1}$, blauer Bereich). Diese gehören somit zur Säurefunktion und dem aromatischen Keton im Thioindigo. Die breitere Bande mit einem Maximum bei 1680 cm^{-1} kann durch Rechnungen der Säuregruppe zugeordnet werden [Cor07]. Somit gehört die schmale Bande bei 1690 cm^{-1} zur aromatischen Ketogruppe (Abb. 4.8a). Diese hohe Frequenz kann auf die heterozyklische

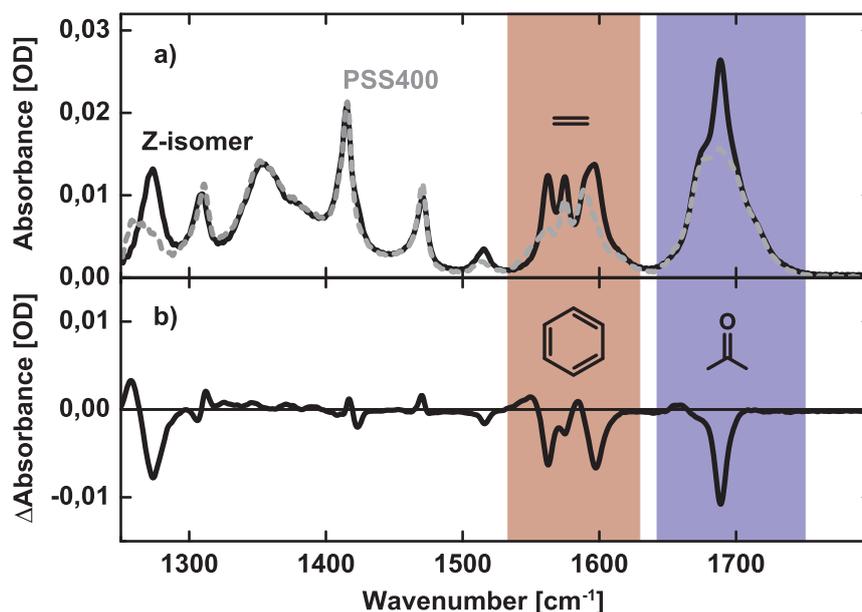


Abb. 4.8: a) Stationäre Infrarotspektren des Z-Isomers der HTI-basierten ω -Aminosäure (schwarz) und des PSS400 (85% E-Isomer, grau) in Methanol-d₄. b) Differenzspektrum für den Schaltprozess Z→E. In der Abbildung sind Bereiche markiert, denen spezifische Schwingungen im Molekül (aromatische und olefinische Doppelbindungen, Carbonyl- und Carboxylgruppen) zugeordnet werden können.

Struktur (fünfgliedriger Ring) zurückgeführt werden. Die photoinduzierte Isomerisierung von Z→E führt zu starken Änderungen im IR-Spektrum (Abb. 4.8b, PSS400): Die Banden der Doppelbindungen und Carbonylgruppen (Abb. 4.8, blauer, roter Bereich) verlieren sichtlich an Oszillatorstärke. Das Ausbleichen der Bande im blauen Bereich (Abb. 4.8b) kann durch Änderungen in der Umgebung der aromatischen Ketogruppe erklärt werden. Wasserstoffe des Phenylrings zeigen in der E-Form Interaktionen mit der Ketogruppe. Diese Wechselwirkung kann auch Lage und Stärke der einzelnen Schwingungsübergänge im Bereich der C=C Bindungen verändern⁴. Diese signifikanten Änderungen im IR-Spektrum nach Dauerstrich-Bestrahlung (Abb. 4.8b) ermöglichen es, die Z→E-Isomerisierung mit transientser IR-Spektroskopie zu untersuchen. Der Bereich zwischen 1600 – 1750 cm⁻¹ weist geeignete Markerbanden auf (C=O). Sie reagieren sehr empfindlich auf elektronische Zustandswechsel und ermöglichen somit eine zeitliche Beobachtung der Population des Grundzustandes.

Ein Überblick der Messung (Photoanregung: 400 nm, Detektion: 1615 – 1750 cm⁻¹) ist in Abb. 4.9 dargestellt. Wieder zeigen sich Kinetiken auf ähnlicher Zeitskala (10 – 100 ps) wie sie in den Experimenten in Kap. 4.1/4.2 gefunden wurden. Im Bereich der CO-Banden zeigt sich ein starkes Ausbleichsignal (GSB), das sich im Zeitbereich von einigen 10 ps erholt (Abb. 4.9). Die Bildung des Produktes bzw. das Verschwinden des Edukts zeigt sich durch ein konstantes Offset-Signal im Bereich der CO-Streckschwingung bei 1690 cm⁻¹.

⁴Hier zeigt sich eine Übereinstimmung mit den Dauerstrich-Untersuchungen im sichtbaren Spektralbereich, da auch die Oszillatorstärke des S₀→S₁-Übergangs in Folge der Photoreaktion Z→E abnimmt.

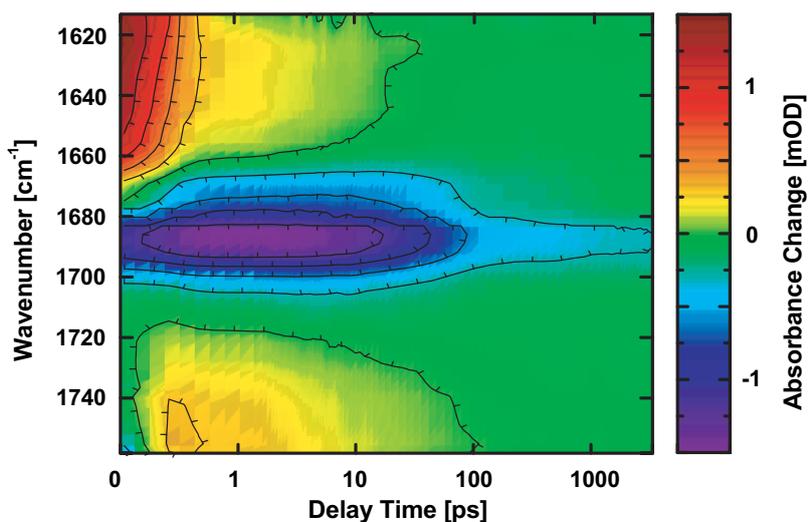


Abb. 4.9: Transientes Spektrum der zeitaufgelösten Infrarotmessungen am Z-Isomer der HTI ω -Aminosäure. Die Photoanregung erfolgte bei 400 nm, die spektralen Änderungen wurden im mittelinfraroten Spektralbereich ($1615 - 1750 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von 0 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf.

Eine nähere Analyse der Daten zeigt, dass das signifikante Ausbleichen der CO-Schwingung (GSB, 1690 cm^{-1}) zusätzlich, vor allem am Rand des Detektionsbereiches, von induzierter Absorption überlagert ist (Abb. 4.10, 0.5 ps). Innerhalb der nächsten Pikosekunden zerfällt dieses positive Signal, das Ausbleichen bleibt jedoch konstant (Abb. 4.10a, vgl. $t_D = 0.5 \text{ ps}$, 2.0 ps). Im Zeitbereich bis 10 ps vollziehen sich nur kleine Änderungen. Dieses Verhalten deutet auf einen elektronisch angeregten Zustand hin, der nur geringen Veränderungen der Molekülstruktur unterworfen ist. Anschließend treten starke Änderungen der IR-Absorption auf: Nach 20 – 50 ps erholt sich das Ausbleichen des Grundzustandes und hinterlässt einen konstanten negativen Offset (Verzögerungszeiten > 1 ns, Abb. 4.10a). Eine multiexponentielle Analyse reproduziert den Datensatz mit Zeitkonstanten von 2.4 ps, 34 ps, 600 ps und

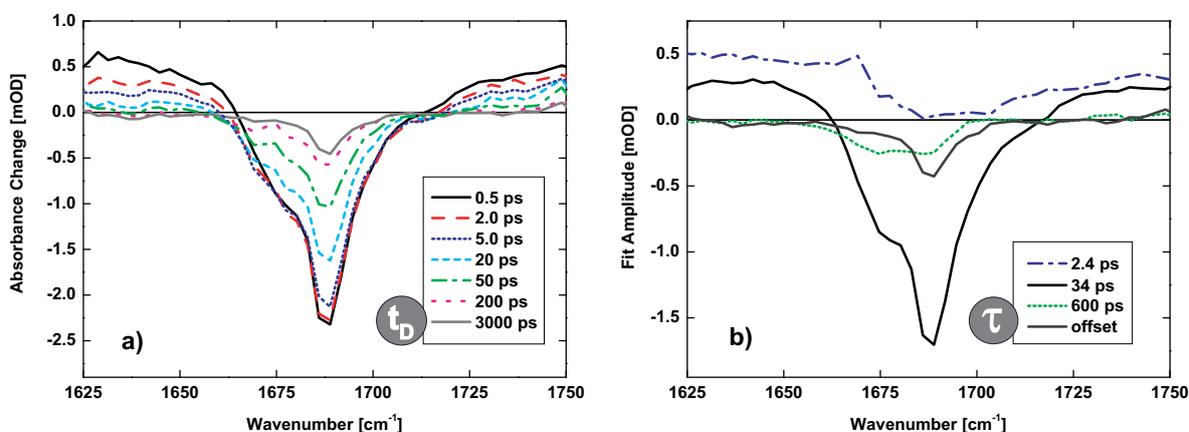


Abb. 4.10: a) Transiente Spektren der Infrarotmessung des Z-Isomers der HTI ω -Aminosäure und b) Ergebnisse der globalen Fit-Routine. Die Fehler der Zeitkonstanten betragen 20%.

einem Offset (Abb. 4.10b). Es finden sich wieder zwei dominante Zeitkonstanten (große Amplitude) mit einigen Pikosekunden (2.4 ps, 34 ps) und eine zusätzliche, schwach ausgeprägte Kinetik mit 600 ps. Die 2.4 ps Komponente kann Relaxations- oder Umorientierungsprozessen der Moleküle im angeregten Zustand zugeordnet werden, da die spektral unspezifische Amplitude keinen Hinweis auf interne Konversion zum Grundzustand gibt. Der elektronische Grundzustand wird eindeutig mit der 34 ps Zeitkonstante erreicht, was durch eine stark ausgeprägte negative Amplitude bei 1685 cm^{-1} im Bereich der CO-Schwingung angezeigt wird. Die 600 ps Komponente zeigt eine schwache Amplitude im langwelligen Bereich der CO-Schwingung (1675 cm^{-1}) und ist somit einer Reorientierung der Carbonylgruppe und seiner Umgebung im elektronischen Grundzustand zuzuordnen. Da Infrarotspektroskopie für diese Art von Prozessen sensitiv ist, scheint es nicht verwunderlich, dass die 600 ps Zeitkonstante in den TA-Experimenten im sichtbaren Spektralbereich nicht beobachtet werden kann⁵. Die Experimente im infraroten Spektralbereich deuten darauf hin, dass der Grundzustand nur mit einer Zeitkonstante von 30 ps erreicht wird. Es finden sich in diesen Daten keinerlei Hinweise für einen schnelleren Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand im Bereich weniger Pikosekunden.

4.4 Entwicklung eines kinetischen Modells

Die experimentellen Befunde der vorherigen Kapitel können wie folgt zusammengefasst werden: Zeitaufgelöste Spektroskopie (UV/VIS, FI, IR) zeigt, dass nach Photoanregung des Z-Isomers drei verschiedene Prozesse mit Zeitkonstanten von 0.2 ps, 4 ps und 30 ps beobachtet werden können⁶. Diese sind verschiedenen Intermediaten während der Photoisomerisierung zuzuordnen. Es gibt starke Anzeichen für Reaktionen im angeregten Zustand mit zwei Zeitkonstanten von 0.2 ps und 4 ps. Diese äußern sich in einer Verschiebung und anschließenden Reduktion der Emission. Die 30 ps Zeitkonstante hängt mit der internen Konversion des angeregten Zustandes in den Grundzustand zusammen. Im Folgenden werden diese Postulate und das zugrunde liegende Reaktionsmodell durch ein theoretisches Modellierungskonzept untermauert.

Die experimentellen Ergebnisse erfordern ein Reaktionsmodell mit drei intermediären Zuständen (Zustände FC*, RS, CTC im S_1) zusätzlich zu den Grundzustandsisomeren Z und E. Es gibt für jeden der fünf Zustände vier Reaktionsraten, welche die einzelnen Zustände miteinander verknüpfen. Für den Fall, dass alle Zustände miteinander verknüpft sind, ergeben sich eine Vielzahl von verschiedenen Reaktionsmodellen. Die experimentellen Daten und vorangegangenen Analysen schränken die Auswahl der Reaktionsmodelle stark ein; es können viele Raten gleich null gesetzt werden. Nach Photoanregung entsteht ein Frank-Condon Zustand (FC*), dieser hat keine Möglichkeit direkt in den Grundzustand überzugehen und

⁵Dies bedeutet, dass die Schwingungsmode, welche die 600 ps Kinetik zeigt, nicht Franck-Condon aktiv ist. Ähnliche Beobachtungen finden sich auch bei Azobenzolderivaten [Kol07]. Die 600 ps Zeitkonstante wird im weiteren Verlauf für das Reaktionsmodell nicht berücksichtigt.

⁶Im Folgenden steht die 4 ps-Zeitkonstante für die beobachteten τ -Werte von 4.5 ps (VIS), 4.7 ps (FI) und 2.4 ps (IR). Die 30 ps Zeitkonstante steht für die beobachteten τ -Werte von 33 ps (VIS), 27 ps (FI) und 34 ps (IR). Es ist zu beachten, dass $\tau = 0.2$ ps nur in den Fluoreszenzexperimenten beobachtet werden kann.

kann nur durch Photoanregung gebildet werden⁷. Dadurch reduzieren sich die möglichen Reaktionsschemata auf die in Abb. 2.7 gezeigten Möglichkeiten. Für jedes einzelne Modell in Abb. 2.7 müssten die Intermediate ganz bestimmte Spektren ($\sigma_i(\lambda_{pr})$, $\rho_i(\lambda_{pr})$, vgl. Gl. 2.13 – 2.16) und zeitabhängige Besetzungsdichten $N_i(t_D)$ aufweisen, um die experimentell beobachteten Signale ($\Delta A(\lambda_{pr}, t_D)$, $F(\lambda_{pr}, t_D)$) reproduzieren zu können. Dies kann für eine Analyse ausgenutzt werden. Es werden die Spektren der Intermediate ($\sigma_i(\lambda_{pr})$, $\rho_i(\lambda_{pr})$, vgl. Gl. 2.13 – 2.16) und die zeitabhängigen Besetzungsdichten $N_i(t_D)$ aus den globalen Fitspektren der experimentellen Daten ($a_i(\lambda_{pr})$, $f_i(\lambda_{pr})$) für jedes einzelne Modell berechnet. Anschließend wird versucht, eine Analyse der berechneten Intermediatspektren vorzunehmen. Dabei wird sich zeigen, dass für verschiedene Modelle keine sinnvolle physikalische und strukturelle Erklärung der Intermediateigenschaften und Spektren möglich ist. Dies erlaubt es, ein bestimmtes Modell hinsichtlich seiner Plausibilität zu beurteilen. Diese Art der Auswertung und Analyse ist am einfachsten mit Fluoreszenzdaten durchzuführen. Im Reaktionsmodell muss dabei nicht zwischen den beiden Grundzustandsisomeren Z und E unterschieden werden und die berechneten Spektren lassen sich qualitativ sinnvoll bewerten (siehe unten).

4.4.1 Sequentielle Reaktionsmodelle

Im einfachsten Fall liegt für die Photoreaktion ein sequentielles Reaktionsmodell vor. Unmittelbar nach Photoanregung wird der Franck-Condon-Zustand (FC*) in einem vertikalen Übergang populiert. Da sich die Molekülgeometrie während dieses Übergangs nicht merklich ändert, ist ein schwingungsangeregter Zustand entstanden, der von der Gleichgewichtsgeometrie des S_1 -Zustandes abweicht. Dieser sollte ein stark blau-verschobenes Emissionsspektrum (verglichen mit der Dauerstrich-Fluoreszenz) mit hoher Oszillatorstärke aufweisen. Das zum FC*-Zustand gehörende Spektrum in Abb. 4.11a zeigt beide Charakteristika. Der Überschuss an vibratorischer Energie und die Änderung der Elektronendichte durch den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ induzieren ultraschnelle Prozesse im Subpikosekundenbereich. Dabei kommt es zu einer Änderung der Bindungsalternanz (Inversion von Einfach- und Doppelbindungen, Änderung der C-C, C=C Bindungslängen) und einer ersten Anpassung der Solvathülle aufgrund der geänderten Dipoleigenschaften des angeregten Zustandes. Gleichzeitig wird die Überschussenergie intramolekular auf die verschiedenen Schwingungsmoden des Moleküls verteilt (engl. intramolecular vibrational energy redistribution = IVR). Der nun entstandene Zustand kann im Vergleich zum FC* als relaxiert (engl. relaxed state = RS) beschrieben werden. Diese schnellen Prozesse sind mit der 0.2 ps Zeitkonstante verknüpft und zeigen sich in einer Rotverschiebung der Emission. Da es sich bei diesem Übergang um eine Schwingungs-Relaxation handelt, ändert sich die Oszillatorstärke während des Übergang FC* \rightarrow RS nicht merklich (Abb. 4.11a, RS). Nachfolgend wird nun die Emission im kurzwelligen Bereich < 490 nm stark reduziert (4 ps Zeitkonstante). Es tritt ein erheblicher Verlust an Oszillatorstärke auf, der mit einer strukturellen Veränderung im HTI-Molekül verknüpft ist. Es kann dabei angenommen werden, dass sich das Molekül entlang einer Reaktionskoordinate bewegt und z. B. durch leichte Drehung der zentralen Doppelbindung oder Verdrillung von Einfachbin-

⁷Der strahlende Übergang in den Grundzustand ist aufgrund seiner kleinen Rate (Rate im Bereich von $10^8 - 10^9$ s⁻¹) verglichen mit Konkurrenzprozessen (Rate im Bereich von $10^{12} - 10^{13}$ s⁻¹) auf einer Subpikosekundenzeitskala zu vernachlässigen.

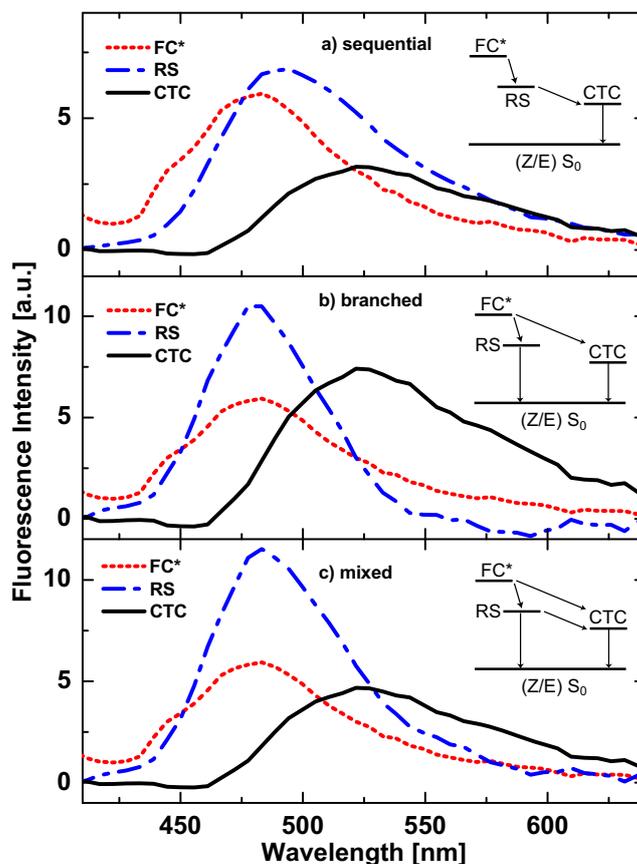


Abb. 4.11: Berechnete Fluoreszenz-Spektren von verschiedenen Intermediaten der HTI Z/E-Photoisomerisierung für ausgewählte Ratenmodelle. Die Modelltypen sind in den einzelnen Teilen der Abbildung schematisch dargestellt. a) Sequentielles Modell, b) Verzweigtes Modell, c) Kombiniertes Modell. Die Verzweungsverhältnisse der gezeigten Modelle b/c) betragen in allen Fällen 1:1.

dungen einen Zustand mit Ladungstrennung erreicht (engl. charge-transfer-character = CTC). Es ist für diese Art von Zuständen bekannt, dass sie ein stark rot-verschobenes Emissionsspektrum aufweisen [Ret86]. Abb. 4.11a zeigt, dass sich die Fluoreszenz des CTC-Zustandes stärker im roten Spektralbereich befindet und die Intensität reduziert ist. Ausgehend vom CTC-Zustand muss das Molekül eine Übergangsregion erreichen, in welcher der Zugang zum Grundzustand möglich ist. Die reaktive Rate der gesamten Photoreaktion wird durch den Zugang zur Übergangsregion zwischen S_1 und S_0 bestimmt. Dieser Reaktionsschritt ist mit dem Zerfall des gesamten S_1 -Signals⁸ und somit der 30 ps Zeitkonstante verbunden. Das sequentielle Modell (Abb. 4.11a) und die für diesen Reaktionstyp berechneten Spektren ergeben aufgrund experimenteller und theoretischer Betrachtungen ein sinnvolles Bild der Z→E HTI-Photoisomerisierung.

⁸Im Fall der TA zerfällt die gesamte induzierte Absorption und das Ausbleichen des Grundzustandes erholt sich, für transiente Fluoreszenz zerfällt ein Fluoreszenzsignal.

4.4.2 Reaktionsmodelle mit Verzweigungen

Im Fall einer biphasisch abklingenden Fluoreszenz ist es alternativ denkbar, dass im angeregten Zustand mehrere Konformere vorliegen können, die unterschiedlich schnell in den Grundzustand zurückkehren [Ret86]. Diese Konformere könnten im HTI-Fall parallel aus dem FC*-Zustand durch Rotation um Einfach- oder Doppelbindungen gebildet werden (Abb. 4.11b). Zum Beispiel könnte eine Verdrillung der Einfachbindung des Phenylrings oder der Methylenaminogruppe vorliegen. Für diesen Fall ist das Spektrum des FC*-Zustandes identisch mit dem aus Abb. 4.11a. In einem verzweigten Modell ergibt die Analyse, dass der schnell zerfallende Zustand (Abb. 4.11b, RS, Zeitkonstante 4 ps) ein Emissionsspektrum aufweist, in welchem der langwellige Anteil der Emission drastisch reduziert ist. Weiterhin wird eine intensivere Emission im Bereich um 475 nm beobachtet. Dies würde einem Zustand entsprechen, der eine leicht erhöhte Oszillatorstärke aufweist und der sich auf gleicher energetischer Lage befindet wie der FC*-Zustand. Dies widerspricht allgemeinen Aussagen zur Absorption von Farbstoffmolekülen, nach denen der FC*-Zustand energetisch über RS liegen muss und das größte Überlappintegral mit dem Grundzustand aufweisen sollte. Weiterhin ergibt die Analyse, dass das Spektrum des CTC-Zustandes eine rotverschobene Emission zeigt, deren Oszillatorstärke im Vergleich zum FC*-Zustand erhöht ist (Abb. 4.11b, CTC, Zeitkonstante 30 ps). Im Rahmen der Condon-Näherung scheint es nicht erklärbar, warum die Oszillatorstärke eines Moleküls während eines Relaxationsvorganges aus dem Franck-Condon-Bereich zunehmen sollte. Somit sind die in Abb. 4.11b gezeigten Spektren von RS und CTC unphysikalisch. Auch eine Modifikation der Verzweigungsverhältnisse (siehe Abb. 2.7) bewirkt keine Verbesserung und es entstehen weiterhin Intermediatspektren mit physikalisch nicht sinnvollen Eigenschaften. Somit können alle Modelle ausgeschlossen werden, bei denen zwei voneinander unabhängige Populationen im angeregten Zustand (CTC und RS) direkten Kontakt mit dem Grundzustand besitzen. Dies wird zusätzlich durch die in Kap. 4.3 gezeigten zeitaufgelösten IR-Messungen unterstützt, bei denen interne Konversion nur mit der 30 ps Zeitkonstante beobachtet wird.

4.4.3 Kombinierte Modelle

Als weitere Alternative kann das in Abb. 4.11b gezeigte Modell durch einen Populationstransfer der beiden Zustände RS und CTC erweitert werden. Ähnliche Reaktionsmodelle finden sich in der Literatur zur Beschreibung HTI-verwandter Isomerisierungsreaktionen [Lap92, Lap93, Abr97, Sin06]. Für den HTI-Fall können diese Kombinationen (gezeigt in Abb. 4.11c und Abb. 2.7) jedoch eindeutig ausgeschlossen werden. Sobald der RS-Zustand einen direkten Kontakt (interne Konversion) zum Grundzustand aufweist, zeigt er ein Spektrum mit stark überhöhter Oszillatorstärke (Abb. 4.11c). Wie oben erwähnt sind diese Eigenschaften für ein relaxiertes Molekül im Rahmen der Condon-Näherung physikalisch nicht sinnvoll.

4.4.4 HTI ω -Aminosäure: kinetisches Reaktionsmodell Z \rightarrow E

Das gesuchte Reaktionsmodell für Z \rightarrow E-Isomerisierung der HTI ω -Aminosäure lässt sich somit auf das in Abb. 4.12 gezeigte sequentielle Modell vereinfachen: Nach Photoanregung des Z-Isomers mit einem 400 nm Photon entsteht der FC*-Zustand. Die Bildung dieses hochener-

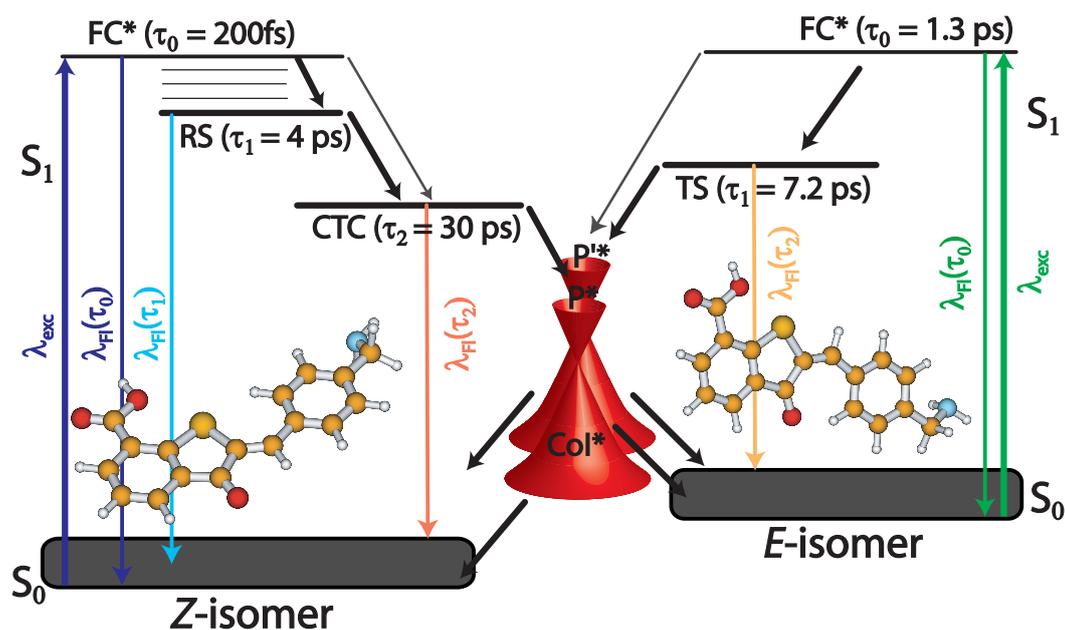


Abb. 4.12: Kinetisches Zustandsmodell für die Z/E-Photoisomerisierung der HTI-basierten ω -Aminosäure. Alle Zustände sind mit den im Text erklärten Abkürzungen und zugehörigen Lebensdauern gekennzeichnet. Die Farbe der Fluoreszenzpeile gibt einen Anhaltspunkt über die Emissionswellenlänge des betreffenden Zustandes. Der Hauptreaktionsweg wird durch schwarze dicke Pfeile markiert. Mögliche Verzweigungen sind durch graue dünne Pfeile gekennzeichnet. Es finden sich starke Anzeichen dafür, dass die beiden Reaktionen Z \rightarrow E und E \rightarrow Z nicht über gemeinsame Intermediate ablaufen. Daher sind zwei konische Schnitte (P* und Col; P*' und Col') eingezeichnet. Die gezeigten Z/E-Strukturen des HTI-Grundzustandes wurden mit quantenchemischen Methoden optimiert (DFT, Gaussian 98 [Fri98]).

getischen Zustandes ändert das Dipolmoment und bewirkt dynamische Solvationsprozesse, die unter Inversion der Bindungsalternanz in einen relaxierten Zustand RS führen (Abb. 4.12). Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass kleine Anteile der Population ($< 10\%$) direkt vom FC* in den CTC-Zustand übergehen (Abb. 4.12, grauer Pfeil). Aufgrund dieser molekularen Vorgänge verschiebt sich innerhalb von 0.2 ps die Emission in den längerwelligen Spektralbereich. Der RS-Zustand hat immer noch genug Überschussenergie um strukturelle Änderungen im S_1 vollziehen zu können. Innerhalb von 4 ps verändert sich die Struktur des HTI-Moleküls merklich, was zu einem deutlichen Verlust an Fluoreszenzintensität führt. Das Molekül befindet sich nun in einem Zustand CTC mit Ladungstrennung. Dieser Zustand ist durch eine Potentialbarriere vom Übergangsbereich zwischen S_1 und S_0 getrennt, von dem die Repopulierung des Grundzustandes stattfinden kann. Das Überqueren der Potentialbarriere entspricht dem Erreichen einer kritischen Geometrie. Dieser Zustand, also die molekulare Struktur der Übergangsregion zwischen S_1 und S_0 , ist extrem kurzlebig [Fus00, Fus04a, Fus04b]. Somit ist sie spektroskopisch nicht sichtbar und wird in Analogie zu Stilben als Phantom-Zustand (P*, Kap. 2.3) bezeichnet. Der P*-Zustand kann den Grundzustand nun durch interne Konversion in Kombination mit einem konischen Schnitt innerhalb weniger 100 fs erreichen [Fus00, Fus04a, Fus04b].

Es verbleibt die Frage, wie stark der CTC-Zustand dem P*-Zustand (90° Verdrillung der Dop-

pelbindung) ähnelt. Zwei Argumente schließen die völlige Gleichheit beider Zustände aus: (i) Die Potentialflächen von S_1 und S_0 nähern sich bei einer 90° -Verdrillung stark an. Für den Fall eines stark verdrillten CTC-Zustandes sollte der Übergang in den Grundzustand durch interne Konversion sehr schnell innerhalb weniger Pikosekunden geschehen. (ii) Die Nähe der Potentialflächen sollte weiterhin eine Fluoreszenzemission im sichtbaren Spektralbereich verhindern. Diese Emission wird aber beobachtet und widerspricht einem großen Verdrillungswinkel im CTC-Zustand.

Somit ist die strukturelle Änderung, die das Molekül in den CTC-Zustand überführt, wahrscheinlich mit einer anderen Reaktionskoordinate als einer C=C Verdrillung verknüpft. Sie könnte zum Beispiel mit Einfachbindungsrotationen, Deformationen der aromatischen Ringe oder mit Solvatationsprozessen zusammenhängen. Die genaue Struktur des CTC-Zustandes kann ohne weitere Untersuchungen nicht aufgeklärt werden. Es bleibt festzuhalten, dass die geänderten Emissionseigenschaften aber sehr wahrscheinlich mit dem Übergang in einen stark polaren Zustand verknüpft sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Photoreaktion ist die Bildung des 90° -verdrillten P^* -Zustandes und somit das Überqueren einer Barriere zwischen CTC und P^* . Die experimentelle Bestätigung für die Existenz einer Barriere findet sich in Kap. 5.

4.4.5 HTI ω -Aminosäure: kinetisches Reaktionsmodell E \rightarrow Z

Auf Basis der experimentellen Daten aus Kap. 4.1 und allen Untersuchungen zur Z \rightarrow E-Isomerisierung lässt sich für die Rückreaktion folgendes Modell formulieren. Die Photoanregung des E-Isomers bei ca. 490 nm bevölkert die Franck-Condon-Region in einem vertikalen Übergang (Abb. 4.12). Die Photoreaktion wird nun durch zwei Prozesse mit Zeitkonstanten von 1.3 ps und 7.2 ps beschrieben. Das Reaktionsmodell beginnt mit dem Verlassen des FC^* -Zustandes (Abb. 4.12, rechts 1.3 ps). Mit dieser Zeitkonstante ändert sich die gesamte Höhe des TA-Signals ohne nennenswerte spektrale Signatur (Abb. 4.5). Es ist zu vermuten, dass der Hauptteil der Population mit 1.3 ps in einen leicht verdrehten Zustand (engl. twisted state = TS) übergeht⁹. In diesem Reaktionsschritt scheinen sich die Relaxation des FC^* -Zustandes und die Ausbildung eines ladungstrennten Zustandes in nur einer beobachtbaren Zeitkonstante zu vereinen. Beim Übergang $FC^* \rightarrow TS$ kann, wie schon im Fall der Z \rightarrow E-Isomerisierung diskutiert, die eigentliche Reaktionskoordinate nicht exakt festgelegt werden. Der Charakter des entstehenden TS-Zustandes sollte ähnlich dem CTC-Zustand sein. Die spektral unspezifische aber durchaus große Amplitude der 1.3 ps Zeitkonstante erlaubt hier keine genaueren Deutungen. Die 7.2 ps Zeitkonstante ist mit der größten Amplitude verknüpft und stellt den vollständigen Zerfall der induzierten Absorption und somit den endgültigen Übergang vom TS-Zustand in den Grundzustand dar. Der TS-Zustand ist wieder über eine Barriere vom P^* getrennt, diese scheint wie im Fall von Stilben für die thermodynamisch instabilere Form des Moleküls kleiner zu sein (vgl. Kap. 2.3). Die kleinere Barriere zeigt sich in der schnelleren Reaktionszeit der E \rightarrow Z-Isomerisierung von 7.2 ps im Vergleich zu 33 ps für die Z \rightarrow E-Isomerisierung. Wie sich im folgenden Kapitel zeigen wird, kann die schnellere Reaktionszeit der E \rightarrow Z-Isomerisierung alternativ auch mit einem veränderten Frequenzfaktor

⁹Es ist nicht auszuschließen, dass kleinere Anteile der FC^* -Population innerhalb von 1.3 ps direkt in den P^* -Zustand übergehen.

oder einer erhöhten Wahrscheinlichkeit zur Überquerung der Barriere zusammenhängen.

4.4.6 Diskussion des vorgestellten sequentiellen Modells

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass beide Photoreaktionen von HTI in erster Näherung eine große Ähnlichkeit mit den Reaktionen von Stilben besitzen. Es finden sich schnelle Reaktionszeiten auf einer Pikosekundenzeitskala und es gibt keine Anhaltspunkte für die Beteiligung von Triplett-Zuständen an der Isomerisierung. Ein Unterschied von HTI und Stilben, der hier im Detail diskutiert werden soll, ist die Rolle des P*-Zustandes im Reaktionsmodell. Im Fall von Stilben lassen die Reaktionsquantenausbeuten näherungsweise ein Modell zu, in dem der P*-Zustand ein gemeinsames Minimum der Photoreaktion beider Isomere ist (Abb. 4.13). In

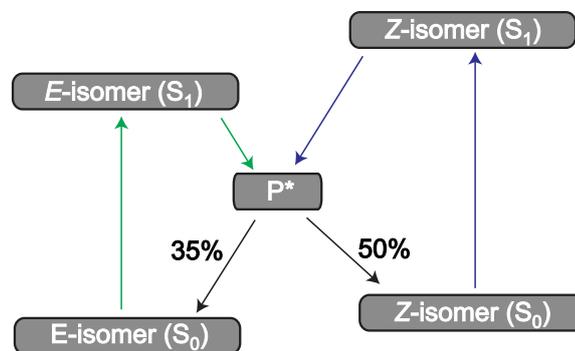


Abb. 4.13: Modell für die Photoisomerisierung von Stilben mit einem gemeinsamen P*-Zustand. Aus dem relaxierten P*-Zustand findet sich immer das gleiche Verzweungsverhältnis in die beiden Spezies Z und E.

diesem speziellen Fall ist die Summe der Reaktionsquantenausbeuten \approx Eins¹⁰. Der relaxierte P*-Zustand zerfällt immer zu gleichen Anteilen in Z- oder E-Isomer unabhängig davon welche Zwischenzustände vorher involviert waren. Die Reaktionsausbeute ist im Fall von Stilben somit näherungsweise unabhängig vom vorher beschrittenen Weg.

Die HTI ω -Aminosäure weicht stark von diesem Verhalten ab, es finden sich Reaktionsquantenausbeuten von $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = (11 \pm 5)\%$ und $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = (6 \pm 5)\%$. Dies kann zwei mögliche Gründe haben (Abb. 4.14):

(i) *Gemeinsamer P** – Es liegt ein zwar gemeinsamer P*-Zustand vor, das Verzweungsverhältnis beim Zerfall in den Grundzustand zeigt aber eine starke Abhängigkeit vom vorher beschrittenen Reaktionsweg (Abb. 4.14a). Dabei kann es sein, dass für die beiden Isomere Z und E nach Photoanregung der P*-Zustand beispielsweise mit unterschiedlicher Schwingungsanregung populierte wird. Ein solches Verhalten könnte aber auch an einem konischen Schnitt auftreten oder eine Kombination aus beiden Phänomenen sein. Unter der Annahme, dass die interne Konversion des P*-Zustandes über einen konischen Schnitt verläuft, ist also der Impuls, den das Molekül auf der Potentialfläche besitzt, für die beiden Reaktionswege unterschiedlich. Somit ergibt sich am konischen Schnitt ein unterschiedliches Verzweungsverhältnis.

¹⁰Auch im Fall von Stilben ergeben die Quantenausbeuten nicht exakt den Wert von Eins, dies bedeutet, dass das in Abb. 4.13 gezeigte Modell nur eine unvollständige Beschreibung ist.

4 Die Grundlagen der photoinduzierten Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigo

(ii) *Unterschiedliche P^* und P'^** – Es existieren zwei verschiedene P^* -Zustände auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes (P^* und P'^* , Abb. 4.14b). Dies bedeutet weiterhin, dass die Reaktionskoordinate für HTI nicht nur eine Doppelbindungsrotation, sondern weitere Komponenten (Einfachbindungsrotationen, Deformation der aromatischen Ringe) beinhalten muss. In diesem Fall wäre der Reaktionsweg der beiden Isomere höchstwahrscheinlich stark unterschiedlich.

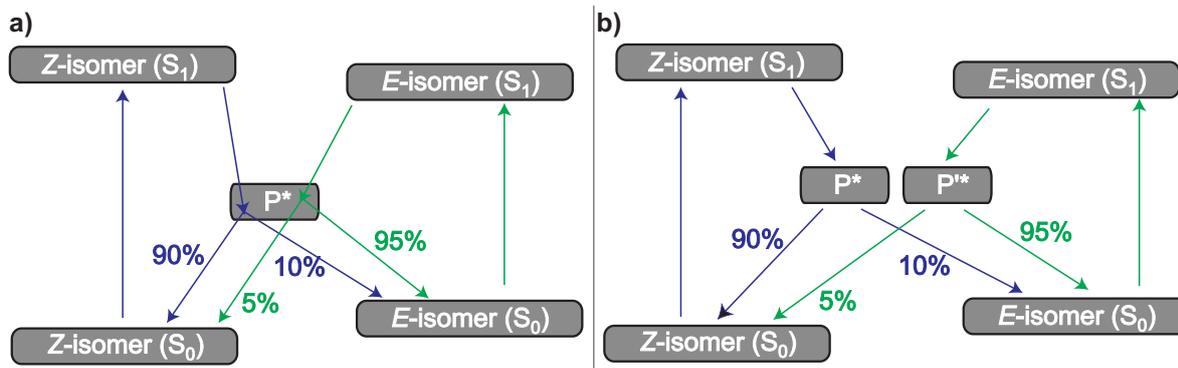


Abb. 4.14: a) Modell für die Photoisomerisierung von HTI mit einem gemeinsamen P^* -Zustand. Aus dem P^* -Zustand findet ein unterschiedliches Verzweungsverhältnis in die beiden Spezies Z und E statt. b) Modell für die Photoisomerisierung von HTI mit zwei unterschiedlichen P^* - und P'^* -Zuständen.

Für eine exakte Aufklärung dieses vielschichtigen Problems sind jedoch aufwändige quantenchemische Rechnungen notwendig, die zum jetzigen Zeitpunkt nicht zur Verfügung stehen.

5 Der Einfluss von Temperatur und Substitution auf die Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigo

Das im vorherigen Kapitel vorgestellte kinetische Modell der Z/E-Isomerisierung von Hemithioindigo (HTI) soll durch Parametervariationen verfeinert werden. Dabei werden die Auswirkungen von Umgebungsvariablen wie der Temperatur und die Veränderung der Photoreaktion durch chemische Substitution untersucht. Um den Einfluss dieser Parameter auf photochemische Reaktionen exakt beschreiben und auch verstehen zu können, werden als erstes zwei mechanistische Grenzfälle von Photoreaktion vorgestellt.

(i) Es können photochemische Reaktionen vorliegen, die innerhalb weniger 100 fs ablaufen. Im angeregten Zustand finden sich hierbei meist steile Potentialflächen, die den Ablauf der Reaktion vorgeben. Diese ultraschnellen Reaktionen laufen nicht über thermisch relaxierte Zustände ab. Somit zeigen sie sich wenig anfällig auf den Einfluss von Lösungsmitteln oder anderer Umgebungsvariablen wie der Temperatur. Beispiele für diese Art von Photoreaktionen sind die Isomerisierung von Z-Stilben [Sal90, Wal91, Mei92, Goe95] oder Z-Azobenzol [Näg97, Dug03, Sat04b]. Eine Beeinflussung der Reaktionen kann beispielsweise mit geformten Lichtimpulsen [Hor00, Wit02, Rab03] durch kohärente Kontrolle geschehen [Hor00, Hor04, Dan04, Pro06].

(ii) Die zweite Klasse von Photoreaktionen sind jene, die thermisch relaxierte Intermediate aufweisen und somit auf längerer Zeitskala im Bereich von Piko – Nanosekunden ablaufen. In diesem Fall liegen häufig flache Potentialflächen im angeregten Zustand vor und dieser wird dann häufig erst nach Überqueren von Potentialbarrieren wieder verlassen. Die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Effizienz der Reaktionen hängen somit von der Höhe der Barrieren ab. Eine Beeinflussung dieser Barrieren ist durch Veränderung verschiedener Umgebungsvariablen, wie z. B. Lösungsmittel oder Substitution, effektiv möglich. Die Photoisomerisierungen von E-Stilben [Sal90, Wal91, Mei92, Goe95] oder Z-HTI [Cor06, Cor07, Cor08a] stellen sich als Reaktionen mit thermisch relaxierten Intermediaten dar.

Im Folgenden werden Experimente an zwei neuen Substanzklassen, den Systemen I und II (Abb. 5.1), vorgestellt. Die verschiedenen Moleküle des Systems I besitzen unterschiedliche Substituenten im Stilbenteil des HTI (Abb. 5.1). Das System II hingegen weist unterschiedliche Substituenten im Thioindigoteil des Moleküls auf (Abb. 5.1). Mit den unterschiedlichen Substanzen der Systeme I und II wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

(i) Im ersten Schritt werden die jeweiligen unsubstituierten Verbindungen (Abb. 5.1, jeweils $R_1 = R_2 = H$) der Systeme I und II als Referenz vorgestellt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der HTI ω -Aminosäure soll die Gültigkeit des kinetischen Modells aus Kap. 4 für die Systeme I und II sicherstellen (Abb. 5.1). (ii) Anschließend werden mit dem unsubstituierten Derivat des Systems I (Abb. 5.1, $R_1 = R_2 = H$) temperaturabhängige Messungen durchgeführt, die das Vorhandensein einer Barriere im angeregten Zustand bestätigen und die Berechnung

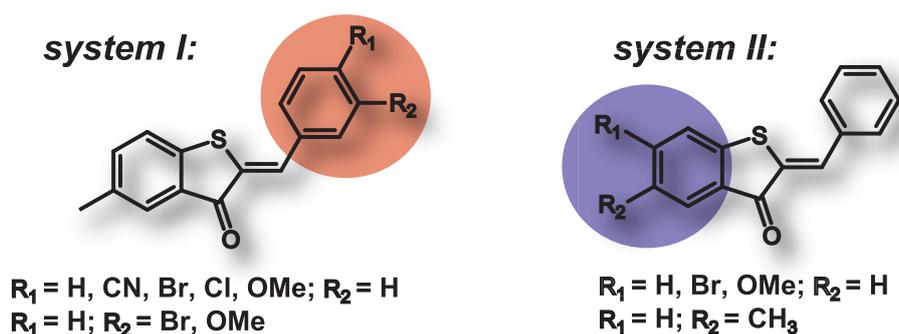


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der beiden Verbindungsklassen HTI-System I und II. Die verschiedenen Derivate und ihre unterschiedliche Substitution sind in der Abbildung gekennzeichnet.

der Barrierenhöhe zulassen. (iii) Die Auswirkungen der Stilben-Substitution (System I) und Thioindigo-Substitution (System II) auf verschiedene spektroskopische Parameter werden untersucht. Die Ergebnisse werden im Kontext des kinetischen Modells aus Kap. 4 diskutiert und in ein erweitertes Reaktionsmodell eingebettet. Dies erlaubt die detaillierte Charakterisierung der molekularen und strukturellen Eigenschaften beteiligter Intermediate.

5.1 HTI-System I: Das unsubstituierte Referenzsystem

5.1.1 Spektroskopische Eigenschaften

Als erstes sollen die Eigenschaften der unsubstituierten Verbindung (Abb. 5.1, System I, $R_1 = R_2 = \text{H}$) im Vergleich zur HTI ω -Aminosäure aus Kap. 4 als Referenz vorgestellt werden. Die Absorptionsspektren der beiden Isomere Z und E der unsubstituierten Verbindung und ihre Struktur sind in Abb. 5.2 gezeigt. Das Maximum der Absorption ist im Fall des Z-Isomers bei 438 nm zu finden, für das E-Isomer liegt es bei 462 nm (Abb. 5.2a). Wie auch im Fall der HTI ω -Aminosäure (vgl. Kap. 4.1) ist die Oszillatorstärke des E-Isomers im Vergleich zum Z-Isomer um den Faktor zwei reduziert. Die Photoreaktionen können durch Bestrahlung der beiden Isomere in den markierten Bereichen (Abb. 5.2, blau: Z \rightarrow E, grün: E \rightarrow Z) induziert werden. Die Quantenausbeuten der beiden Reaktionen betragen nach Gl. 3.1 $\phi_{PC}^{Z\rightarrow E} = (31 \pm 4.3)\%$ und $\phi_{PC}^{E\rightarrow Z} = (17.4 \pm 5.2)\%$ und sind somit signifikant höher als für die HTI ω -Aminosäure (vgl. Kap. 4.1). Die durch den Isomerisierungsprozess induzierten Absorptionsänderungen (Abb. 5.2b) der beiden Prozesse sind spiegelsymmetrisch, dies ist ein Hinweis auf einen reversiblen Photozyklus ohne Nebenreaktionen¹. Die Absorptionsänderungen der Z \rightarrow E-Reaktion sind durch eine Zunahme der Absorption bei ca. 430 nm und eine schwächer ausgeprägte Abnahme bei 470 nm charakterisiert (Abb. 5.2b), das Verhältnis beträgt $\approx 2:1$. Bei Raumtemperatur wird das thermisch labile E-Isomer mit einer Zeitkonstante von 78 h in das Z-Isomer überführt [Sch07a]. Das Emissionsspektrum konnte nur für das Z-Isomer eindeutig bestimmt werden, da die extrem schwache Fluoreszenz des E-Isomers schon durch kleinste Verunreinigungen verfälscht wurde. Das Fluoreszenzspektrum des Z-Isomers ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die schwache Fluoreszenz mit einer Quantenausbeute von

¹Es ist zu beachten, dass bei längerer Belichtung (> 20 h) im PSS400 Nebenreaktionen (intermolekulare Zykloadditionen) auftreten können [Sch07a].

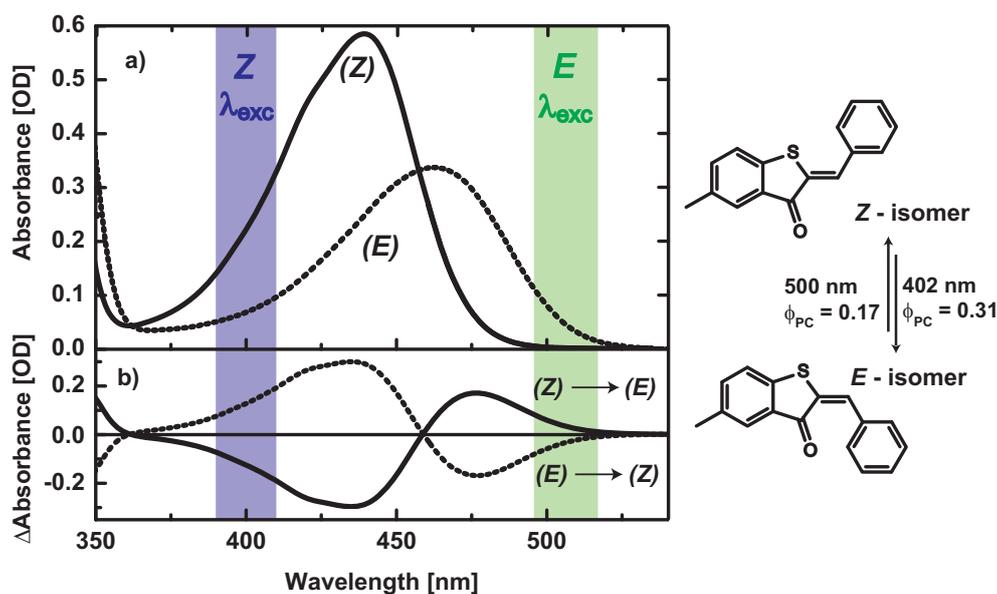


Abb. 5.2: (a) UV/VIS Absorptionsspektren und Strukturen der unsubstituierten Verbindung ($R_1 = R_2 = H$, System I) in Dichlormethan. Belichtungswellenlängen sind durch blaue oder grüne Bereiche eingezeichnet. (b) Darstellung der durch Photoisomerisierung entstehenden Differenzspektren.

$\phi_{Fl}^Z = (0.5 \pm 0.1)\%$ zeigt ihr Emissionsmaximum bei 518 nm, dies entspricht einer moderaten Stokes-Verschiebung von $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$.

Nach Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften soll die Kinetik der Isomerisierungsreaktionen mit TA-Spektroskopie verfolgt werden. Dazu werden die jeweiligen Isomere mit kurzen Lichtimpulsen bei 400 nm und 500 nm (Abb. 5.2, markierte Bereiche) angeregt und somit die Photoreaktionen ausgelöst. Eine Übersicht der beiden Messungen findet sich in Abb. 5.4. In beiden Fällen zeigt sich anfänglich eine breite und modulierte Absorption des angeregten Zustandes (ESA, positives Signal), die auf unterschiedlichen Zeitskalen in einen

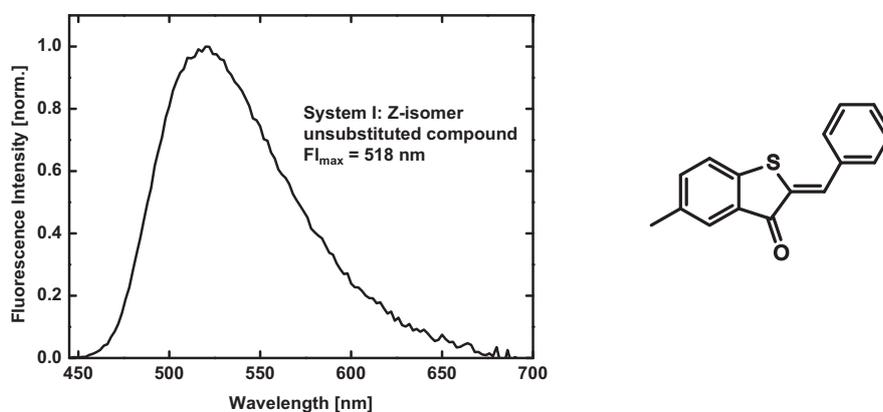


Abb. 5.3: Fluoreszenzspektrum der unsubstituierten Verbindung (Z-Isomer) in Dichlormethan. Die Höhe des Fluoreszenzsignals ist auf einen Wert von Eins normiert.

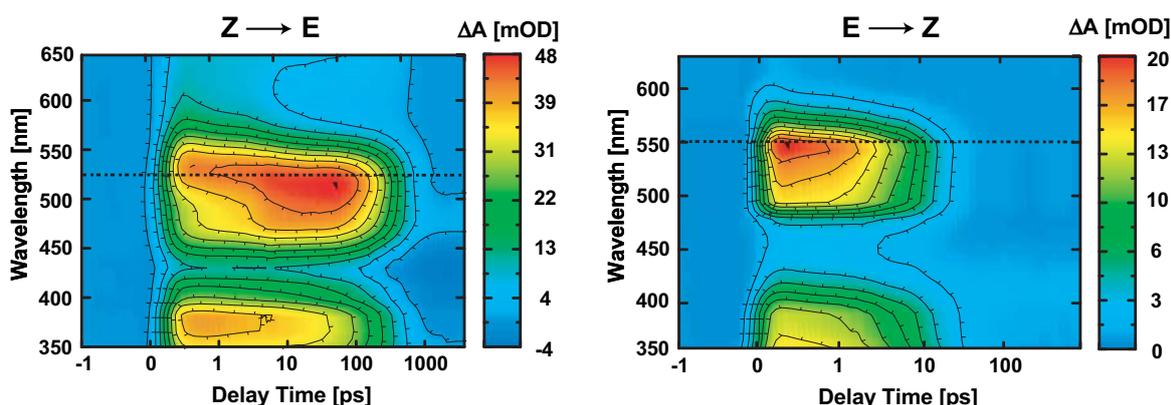


Abb. 5.4: Zweidimensionale transiente Spektren der Isomerisierungsprozesse der unsubstituierten Verbindung $R_1 = R_2 = H$ in Dichlormethan. Z→E-Isomerisierung mit 400 nm Anregung und E→Z-Isomerisierung mit 500 nm Anregung. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf. Die mit einer gestrichelten Linie markierten Detektionswellenlängen werden in einem späteren Kapitel (Kap. 5.2) für einen Vergleich unterschiedlich substituierter HTI-Verbindungen verwendet. Um die Verbindungen später direkt in einer Abbildung vergleichen zu können, werden von allen Messungen nur Auszüge der transienten Datensätze bei den hier markierten Detektionswellenlängen gezeigt.

konstanten Offset zerfällt (Abb. 5.4). Für beide Reaktionen findet sich zu späten Verzögerungszeiten eine konstante Absorptionsänderung, die der Produktbildung zuzuordnen ist. Die Z→E-Reaktion läuft wesentlich langsamer (Bereich 100 – 1000 ps) als die E→Z-Reaktion (Bereich 10 – 100 ps) ab. Die Ergebnisse einer genaueren Analyse der Daten finden sich in Abb. 5.5, in der transiente Spektren (TS) zu ausgewählten Verzögerungszeiten und Zerfallspektren (DAS) aus einem globalen Fit gezeigt sind.

Reaktionsmodell System I unsubstituiert: Z→E

Zu frühen Verzögerungszeiten (Abb. 5.5a, 0.5 ps) ist die ESA durch Ausbleichen des Grundzustandes (GSB, negatives Signal) bei 430 nm und eine weitere Modulation im Bereich um 490 nm überlagert. Die ESA wird durch zwei negative Signale reduziert. Die Modulation um 490 nm ist stimulierter Emission (SE, negatives Signal) zuzuordnen, die im weiteren Verlauf der Reaktion in den roten Spektralbereich verschoben wird (Abb. 5.5a, vgl. $t_D = 0.5$ ps, 5.0 ps). Innerhalb dieses Zeitfensters erhöht sich das Signal im Bereich um 490 nm und wird im langwelligen Spektralbereich > 530 nm reduziert. Im Zeitbereich von einigen 10 ps (Abb. 5.5a, vgl. $t_D = 5$ ps, 20 ps) finden nur kleine Änderungen der Signalform statt. Anschließend zerfällt das gesamte Signal und es verbleibt nach 1000 ps ein konstanter Offset (Abb. 5.5a, vgl. $t_D = 20$ ps, 100 ps, 200 ps). Das Offsetspektrum entspricht dem in Abb. 5.2b gezeigten Differenzspektrum und kann der Produktbildung zugeordnet werden (Abb. 5.5a, 1000 ps). Dieses zeitliche Verhalten wird mit drei Zeitkonstanten $\tau_0 = 1.4$ ps, $\tau_1 = 32$ ps, $\tau_2 = 216$ ps und einem Offset korrekt wiedergegeben. Die zugehörigen Amplitudenspektren sind in Abb. 5.5b gezeigt. Wieder finden sich im Fall der Z→E-Isomerisierung drei Zeitkonstanten und somit auch drei intermediäre Zustände im Verlauf der Photoreaktion (vgl. Kap. 4). Es scheint, dass die Zeitkonstanten $\tau_0 = 1.4$ ps und $\tau_1 = 32$ ps die Bewegung des Moleküls im angeregten Zustand beschreiben, während $\tau_2 = 216$ ps mit dem Ende der Photoreaktion

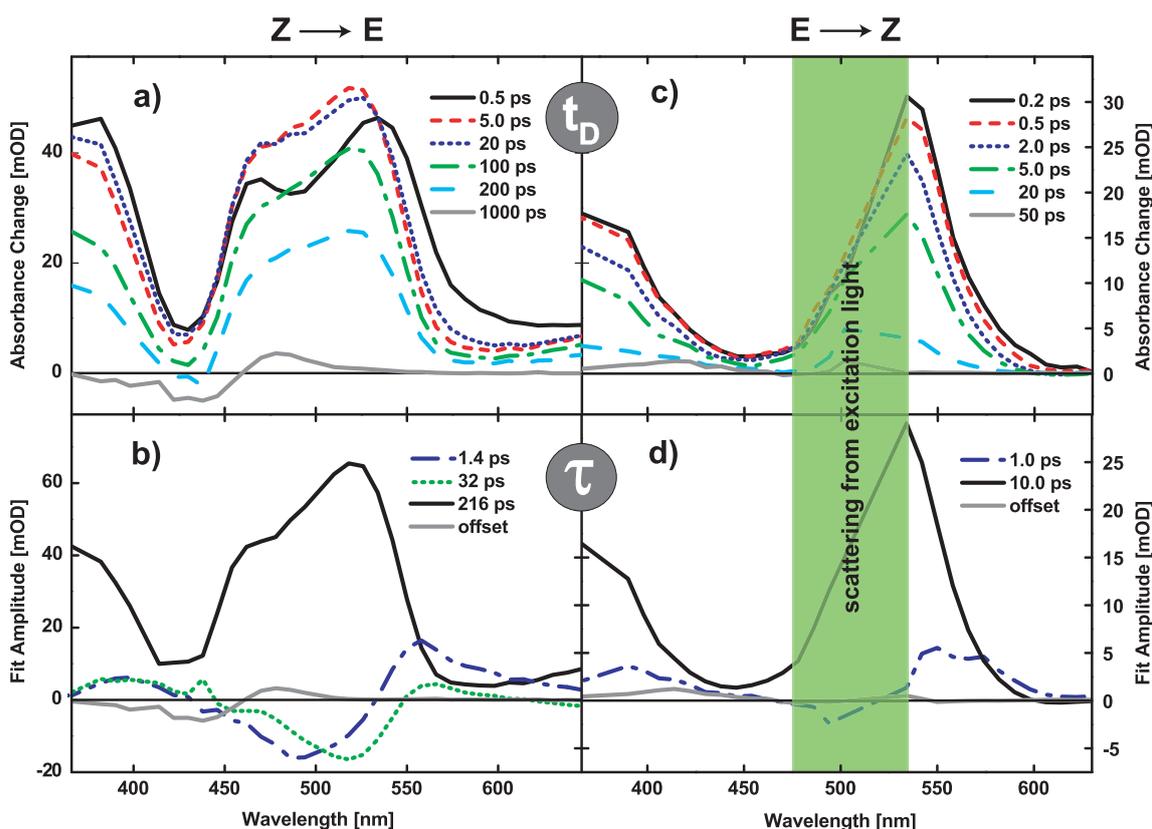


Abb. 5.5: HTI-System I, $R_1 = R_2 = H$, Dichlormethan: Transiente Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten und Zerfallsspektren (DAS) aus einem globalen Fit: a/b) $Z \rightarrow E$, 400 nm Anregung. c/d) $E \rightarrow Z$, 500 nm Anregung. Die Fehler der Zeitkonstanten betragen 20%.

und der Rückkehr in den Grundzustand verknüpft ist. Diese großen Ähnlichkeiten zur HTI ω -Aminosäure geben Anlass dazu das sequentielle Modell (Kap. 4) für das System I zu übernehmen. Durch Photoanregung des Z-Isomers mit einem 400 nm Photon entsteht der FC*-Zustand. Dieser ist schwingungsangeregt und weist ein Emissionsspektrum ($\lambda_{max} = 490$ nm) auf, das im Vergleich zur cw-Fluoreszenz ($\lambda_{max} = 515$ nm) stark in den blauen Spektralbereich verschoben ist. Der Zustand relaxiert durch Energieumverteilung und Solvation in den Zustand RS, die zugehörige Zeitkonstante ist $\tau_0 = 1.4$ ps. Diese Relaxation zeigt sich in einer Rotverschiebung der Emission und ändert die Oszillatorstärke im TA-Experiment nicht merklich (Abb. 5.5b, 1.4 ps). Dies deutet darauf hin, dass das Molekül während des Übergangs keinen bemerkenswerten strukturellen Änderungen unterliegt. Anschließend bewegt sich das Molekül mit der Zeitkonstante $\tau_1 = 32$ ps (vgl. Kap. 4) in einen Zustand mit Ladungstrennung CTC. Dieser Übergang ist mit einem Verlust an Oszillatorstärke und einer negativen Amplitude bei ca. 515 nm (Abb. 5.5b, 32 ps) verbunden. Das Maximum dieser Amplitude zeigt große Übereinstimmung mit der cw-Fluoreszenz und kann deshalb der Veränderung von SE zugeordnet werden. Strukturelle Änderungen während dieses Übergangs (Drehungen um Einfachbindungen, Deformation der aromatischen Ringe, Doppelbindungsverdrillung) sind aufgrund des veränderten Übergangsmomentes sehr wahrscheinlich. Die genaue Reaktionskoordinate kann jedoch nicht exakt festgelegt werden. Der Zerfall des entstandenen Zustan-

des CTC in den Grundzustand zeigt die größte Amplitude und wird mit $\tau_2 = 216$ ps vollzogen (Abb. 5.5b, 216 ps). Dieser langsame Schritt beschreibt den Populationstransfer vom CTC-Zustand über eine Barriere in den P*-Zustand, der ultraschnell (< 1 ps) in den Grundzustand zerfällt und spektroskopisch nicht sichtbar ist. Die großen strukturellen Veränderungen und der elektronische Zustandswechsel in den Grundzustand ($\text{CTC}^* \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{S}_0$) verlaufen für die Z \rightarrow E-Reaktion des unsubstituierten Moleküls mit einer Zeitkonstante von $\tau_2 = 216$ ps.

Reaktionsmodell System I unsubstituiert: E \rightarrow Z

Der von einem 500 nm Photon induzierte E \rightarrow Z-Prozess läuft auf schnellerer Zeitskala < 50 ps ab. Wieder ist die breite ESA von GSB bei 460 nm überlagert, aber es findet sich kein Hinweis auf die spektrale Position der SE (Abb. 5.5c, 0.2 ps). Das gesamte Signal zerfällt auf einer Zeitskala von einigen 10 ps (Abb. 5.5c, vgl. $t_D = 0.5$ ps, 2.0 ps, 5.0 ps, 20 ps). Nach 50 ps findet sich ein konstanter Offset (Abb. 5.5c, 50 ps) welcher spektrale Charakteristika der Produktbildung aus Abb. 5.2b aufweist. Im grün markierten Bereich ist das Ausbleichen des reaktiven E-Isomers aufgrund eines sehr kleinen Offset-Signals und der Störung durch Streulicht nur sehr schlecht zu beobachten. Die kinetische Analyse in Abb. 5.5d zeigt ein biexponentielles Verhalten mit den Zeitkonstanten $\tau_0 = 1.0$ ps und $\tau_1 = 10.0$ ps. Auch in diesem Fall kann das in Abb. 4.12 vorgestellte Modell der HTI ω -Aminosäure übernommen werden. Der durch Photoanregung gebildete FC*-Zustand des E-Isomers relaxiert innerhalb einer Pikosekunde (τ_0) in den TS-Zustand. Dabei wäre es möglich, dass sich auch in diesem Fall die SE in den roten Spektralbereich verschiebt. Die spektral unspezifische Signatur der 1 ps Komponente erlaubt keine genauere Deutung, sie ist zusätzlich durch Streulicht im Bereich um 500 nm erschwert (Abb. 5.5d, 1.0 ps). Die positive Amplitude im langwelligen Bereich > 540 nm und eine schwach ausgeprägte negative Signatur bei 500 nm könnten jedoch einer Stokes-Verschiebung entsprechen. Eindeutig könnte dieser Sachverhalt nur durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie aufgeklärt werden. Insgesamt ändert sich das Aussehen der transienten Absorptionsänderungen während des Übergangs $\text{FC}^* \rightarrow \text{TS}$ nur schwach, somit vollziehen sich in dieser kurzen Zeitspanne keine signifikanten strukturellen Veränderungen. Der Übergang kann daher einer Relaxation und Solvation des FC^* -Zustandes zugeordnet werden. Aus dem entstandenen TS-Zustand muss das System wie im Fall der Z \rightarrow E-Isomerisierung eine Barriere überwinden, um die Photoreaktion im Grundzustand abschließen zu können. Große geometrische Umordnungen und somit die Isomerisierung von E \rightarrow Z ($\text{TS} \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{S}_0$) werden mit der Zeitkonstante $\tau = 10$ ps vollzogen (Abb. 5.5d, 10.0 ps).

5.1.2 Der experimentelle Beweis einer Potentialbarriere im angeregten Zustand: Arrhenius-Verhalten

Alle bisher vorgestellten Reaktionsmodelle basieren auf der Annahme, dass der langsamste Schritt beider Photoisomerisierungen mit dem Überqueren einer Potentialbarriere zusammenhängt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt.

Methodik zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit

Der experimentelle Aufbau und die Charakterisierung des Probenkreislaufes für die temperaturabhängigen Messungen finden sich in [Lip07]. Die Grenzen der Temperaturmessungen

waren durch den Taupunkt im Labor (ca. 8°C)² und den Siedepunkt von Dichlormethan (ca. 40°C) gegeben. Die Temperatur konnte mit Hilfe eines Kryostaten mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Die TA-Messung der unsubstituierten Verbindung (Kap. 5.1.1) wurde dazu für beide Isomerisierungsprozesse bei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 11 °C und 30 °C durchgeführt. Es ist zu beachten, dass sich mit der Temperatur gleichzeitig die Viskosität des Lösungsmittels verändert. Dies führt zu einer zusätzlichen Veränderung der beobachteten Zeitkonstante. Um diesen störenden Einfluss bei der Auswertung zu eliminieren, wurde angenommen, dass sich die Effekte, die auf eine Temperaturabhängigkeit der Viskosität zurückzuführen sind, mit allen verbleibenden Temperaturabhängigkeiten additiv verhalten [Sal72, Sun89, Sal90, Sun91]. Zur Korrektur dieser Effekte wurde folgende Prozedur durchgeführt:

- Die Zeitkonstanten der Photoreaktionen von TA-Datensätzen bei unterschiedlichen Temperaturen wurden mit einer globalen Fitroutine ermittelt.
- Die Reaktionszeiten der Isomerisierung (τ_2) wurden mit einem Korrekturterm verrechnet, der die Änderung der Ratenkonstante durch Viskositätsänderungen im betrachteten Temperaturintervall berücksichtigt. Der Korrekturterm wurde wie folgt bestimmt:
 - (i) Es ist bekannt, dass sich die Viskosität des verwendeten Lösungsmittels Dichlormethan im betrachteten Temperaturbereich nur um ca. 20% verändert. Bei diesen kleinen Viskositätsänderungen wird ein lineares Modell angenommen, bei dem der Einfluss der Viskositätsänderung auf die Reaktionszeit additiv zu anderen Effekten behandelt werden kann.
 - (ii) Die Auswirkungen dieser Viskositätsänderungen auf die Zeitkonstante der HTI-Photoreaktion wurden mit Hilfe von externen Experimenten bestimmt [Lip07]. Dazu wurde die Fluoreszenzquantenausbeute einer Referenzverbindung (Abb. 5.1, System I, R = H) in Abhängigkeit von der Viskosität bestimmt ($T \approx$ konstant). Hierbei wurden verschiedene Lösungsmittel aus der homologen Reihe der Alkane, die sich nur bezüglich ihrer Viskosität unterscheiden, verwendet (Annahme Polarität \approx konstant). Unter der Annahme einer konstanten strahlenden Rate in den verschiedenen Lösungsmitteln, konnte die Änderung der Fluoreszenzquantenausbeute durch die Viskosität direkt auf eine Änderung der Zeitkonstante für die Photoreaktion bezogen werden, vgl. Gl. 2.4/2.5. Damit ist die Änderung der Isomerisierungszeit für eine bestimmte Änderung der Viskosität näherungsweise bekannt.
 - (iii) Die so erhaltene Änderung der Reaktionskonstante $\Delta\tau(\eta)$ wird nun von der gemessenen Änderung abgezogen. Im Rahmen der verwendeten Näherung wird dadurch der Einfluss der Viskosität eliminiert. Die erhaltene Zeitkonstante τ_{korrr} sollte dann nur noch den Einfluss der Temperatur beinhalten.

Der viskositätsabhängige Anteil der Barriere E_A^{Vis} kann für die Z→E-Isomerisierung zu 4 kJ/mol bestimmt werden [Lip07].

²Hierbei wurde auf den Einsatz von Trockenluft verzichtet.

Die Temperaturabhängigkeit der HTI-Photoreaktion

Eine Gegenüberstellung der TA-Daten bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 5.6 gezeigt. Es wurden für beide Isomerisierungsprozesse Abfragewellenlängen ausgewählt, bei de-

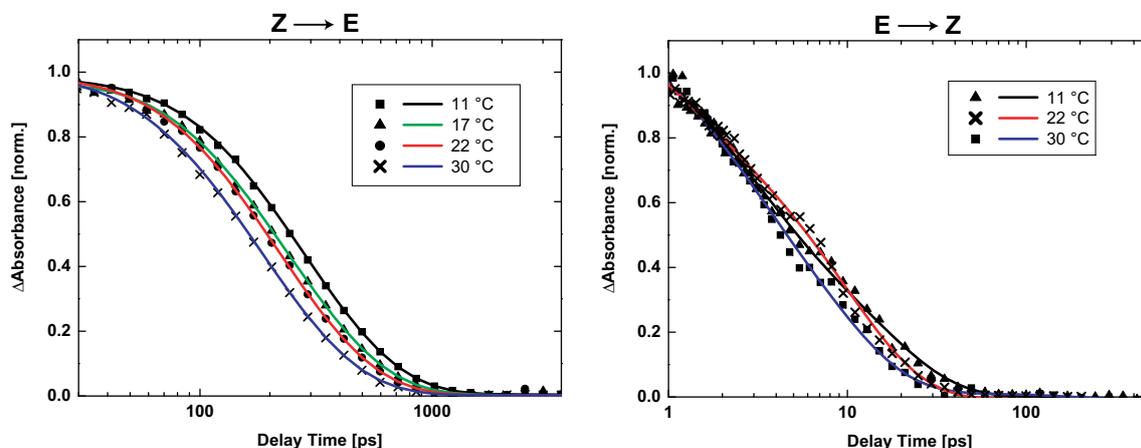


Abb. 5.6: Temperaturabhängige Messungen der unsubstituierten Verbindung in Dichlormethan. Es sind dabei Zeitverläufe der Absorptionsänderung bei unterschiedlichen Abfragewellenlängen gezeigt. Z→E: $\lambda_{pr} = 534$ nm, E→Z: $\lambda_{pr} = 558$ nm. Die Absorptionsänderungen sind bei einer Verzögerungszeit von $t_D = 1$ ps auf einen Wert von Eins normiert. Die Zeitverläufe geben eine qualitative Aussage über die Reaktionszeit der Isomerisierung bei der jeweiligen Temperatur.

nen der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten besonders deutlich zu erkennen ist. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für beide Isomerisierungen mit steigender Temperatur zunimmt. Die Auswirkungen der Temperatur auf die Z→E-Isomerisierung finden sich nicht nur in einer Änderung der Zeitverläufe (Abb. 5.6), sondern auch in den Zeitkonstanten aus einem globalen Fit. Die Zeitkonstanten (Reaktionszeit τ_2) variieren von 199 ps (30°C) bis 282 ps (11°C) und sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Für die E→Z-Reaktion zeigen sich auch

| Temperatur | Z→E, τ_2 | Z→E, τ_{korrr} | E→Z, τ_1 |
|------------|---------------|---------------------|---------------|
| 11°C | 282 ± 56 ps | 270 ± 54 ps | 12 ± 4 ps |
| 17°C | 236 ± 47 ps | 230 ± 46 ps | —* |
| 22°C | 216 ± 43 ps | 216 ± 43 ps | 10 ± 2 ps |
| 30°C | 199 ± 40 ps | 206 ± 41 ps | 9 ± 3 ps |

Tabelle 5.1: Auflistung der Zeitkonstanten für die photoinduzierte Isomerisierung der unsubstituierten Verbindung (System I) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 wurden aus einem globalen Fit der jeweiligen Datensätze bestimmt. Für die Zeitkonstanten der Z→E-Isomerisierung wurde weiterhin eine Korrektur der ebenfalls temperaturabhängigen Viskosität durchgeführt. Dabei ergeben sich neue Zeitkonstanten τ_{korrr} ; das Korrekturverfahren ist im Text beschrieben. * Dieser Wert wurde nicht bestimmt.

eindeutige Veränderungen der Zeitverläufe mit der Temperatur (Abb. 5.6). Die Reaktionszeit steigt für eine kleinere Temperatur an. Der globale Fit der betreffenden Datensätze liefert jedoch Zeitkonstanten (Tab. 5.1) mit großen Fehlern. Die Zeitkonstanten 9 ps, 10 ps und 12 ps sind im Rahmen ihrer Fehler von 20 – 40% nicht quantitativ zu unterscheiden (vgl. Tab. 5.1).

Es kann gefolgert werden, dass für beide Isomere der langsamste Schritt der Photoreaktion in der Tat mit einer Barriere in Verbindung zu bringen ist. Im Folgenden soll die Barrierenhöhe im angeregten Zustand bestimmt werden.

Diese Auswertung kann aufgrund der großen Fehler der Zeitkonstanten im Fall von $E \rightarrow Z$ nur für die $Z \rightarrow E$ -Reaktion sinnvoll durchgeführt werden³. Die experimentellen und korrigierten Zeitkonstanten sind in Tab. 5.1 aufgelistet⁴. Mit diesen Daten kann nun nach Gl. 2.17 die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor für die Photoreaktion $Z \rightarrow E$ bestimmt werden. Der lineare Zusammenhang zwischen der inversen Temperatur in Kelvin und der

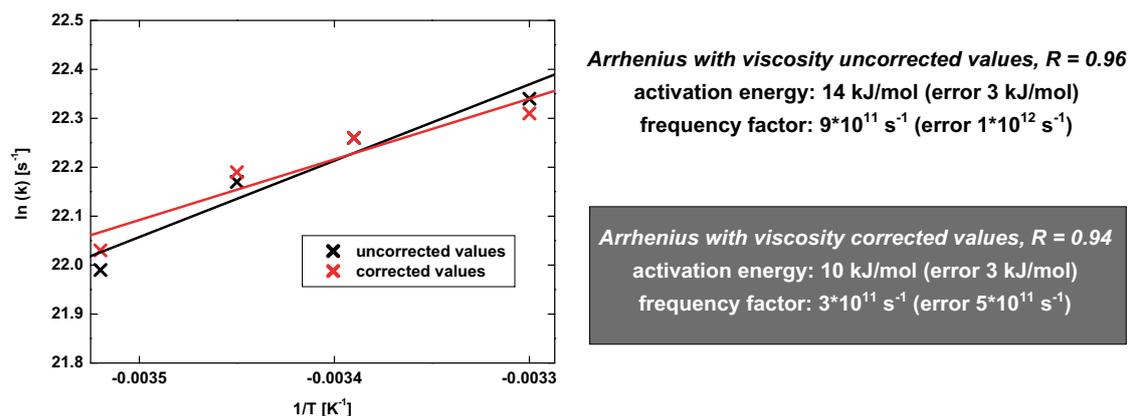


Abb. 5.7: Arrhenius-Plot der $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung der unsubstituierten Verbindung nach Gl. 2.17.

logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten ist in Abb. 5.7 dargestellt. Es finden sich für beide Auswertungen (korrigiert und unkorrigiert) sinnvolle lineare Zusammenhänge mit hohen Korrelationskoeffizienten⁵. Für den unkorrigierten Fall ergibt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden eine Barrierenhöhe von 14 kJ/mol und ein Korrelationskoeffizient von $R = 0.96$. Für die korrigierten Zeitkonstanten findet sich eine Barrierenhöhe von 10 kJ/mol und ein Korrelationskoeffizient von $R = 0.94$. In diesen Werten zeigt sich der Einfluss der Viskosität, da die Barriere ohne die Korrekturprozedur aufgrund der ebenfalls temperaturabhängigen Viskosität überschätzt wird.

Leider ist kein quantitativer Vergleich von E_A für die beiden Photoreaktionen $Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$ möglich. Eine Betrachtung der Zeitkonstanten in Tab. 5.1 zeigt jedoch, dass sich die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen durch die Temperatur in ähnlicher Weise verändert: Für beide Reaktionen steigt die Zeitkonstante bei einer Erniedrigung der Temperatur von 30° auf 11° um den Faktor $\approx 1.3 - 1.4$ an. Dies könnte ein Hinweis auf eine ähnliche Barrierenhöhe im angeregten Zustand für beide Reaktionen sein. Für diesen Fall müssten sich jedoch beispielsweise die Frequenzfaktoren beider Reaktionen stark unterscheiden. Das photoangeregte

³Messungen an weiteren HTI-Derivaten (Abb. 5.1, $R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{H}$) zeigen für die $E \rightarrow Z$ -Reaktion quantitativ eindeutigere Ergebnisse und lassen auch für $E \rightarrow Z$ die Berechnung der Barrierenhöhe zu [Lip07].

⁴Hierbei ist zu beachten, dass die korrigierten und unkorrigierten Zeitkonstanten der $Z \rightarrow E$ -Reaktion im Rahmen ihrer Fehler von 20% gleich sind. Es ergeben sich aber durchaus unterschiedliche Werte für die Arrhenius-Auswertung je nachdem welche Absolutwerte für die Zeitkonstanten verwendet werden.

⁵Der Korrelationskoeffizient gibt die Güte der linearen Korrelation wieder, im Fall von $R = 0$ liegt keine Korrelation vor, für einen Wert von $R = 1$ ist der Zusammenhang perfekt. Das Vorzeichen von R bezieht sich auf die Steigung der Ausgleichsfunktion.

E-Isomer unternähme in diesem Fall wesentlich mehr Anläufe gegen die Potentialbarriere, um seine schnellere Reaktionszeit von nur 10 ps (im Vergleich zu 216 ps für die ZE-Reaktion) erreichen zu können. Dies wäre ein weiterer Hinweis darauf, dass sich die relevante Reaktionskoordinate der beiden Reaktionen unterscheidet.

Abschließend sollen die gewonnen Ergebnisse im Kontext der Literatur diskutiert werden. Die ermittelte Barrierenhöhe von 10 kJ/mol im Fall der Z→E-Reaktion ist der von Stilben sehr ähnlich (vgl. Kap. 2.3, 14 kJ/mol). Somit ergibt sich für eine weitere Beobachtungsgröße, nämlich der Barrierenhöhe im angeregten Zustand, dass die Reaktion von HTI sehr stark durch seinen molekularen Bestandteil Stilben geprägt ist.

5.1.3 Reaktionsmodell

Die vorgestellten experimentellen Ergebnisse können in einem erweiterten Modell zusammengefasst werden. Der Mechanismus der beiden Reaktionen (System I, $R_1 = H$, $R_2 = H$) verläuft analog zur HTI ω -Aminosäure. Das Molekül bewegt sich nach Photoanregung auf

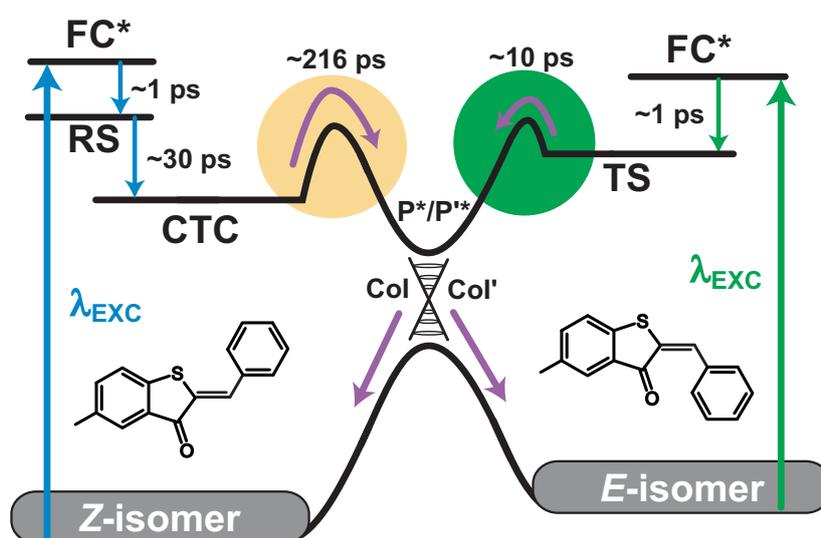


Abb. 5.8: Vereinfachtes Reaktionsmodell für beide Isomerisierungsreaktionen der unsubstituierten Verbindung $R_1 = R_2 = H$ in Dichlormethan. Das Modell zeigt alle wichtigen Zustände mit ihren Lebensdauern. Die Z→E-Reaktion besteht aus drei Prozessen mit dem ratenbestimmenden Schritt CTC→P*. Die E→Z-Reaktion ist eine sequentielle Abfolge von zwei Zuständen mit dem langsamsten Schritt TS→P*. Zur Vereinfachung der Abbildung wurde nur ein konischer Schnitt eingezeichnet, es ist aber zu beachten, dass verschiedene P*-Zustände (P* und P'*) und auch konische Schnitte (Col und Col') in die Reaktionen involviert sein können.

der Potentialfläche des angeregten Zustandes. Diese Bewegungen induzieren kleinere Änderungen der Molekülstruktur und enden in einem lokalen Minimum (CTC oder TS) im angeregten Zustand (Abb. 5.8).

Die beiden Zustände CTC und TS werden mit Energieüberschuss und somit nicht im thermischen Gleichgewicht des Schwingungssystems gebildet. Die Relaxation dieser Nicht-Gleichgewichtsverteilung erfolgt auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden. Die photochemische Reaktion aus dem CTC, dessen Zerfallszeit im Bereich vieler Pikosekunden liegt, erfolgt

somit aus einem thermalisierten Zustand. Im Fall des kurzlebigen TS-Zustandes liegt eine andere Situation vor. Hier kann die Reaktion aus einem nicht-thermalisierten Zustand erfolgen, dabei kann z. B. die Wahrscheinlichkeit zur Überquerung einer bestimmten Potentialbarriere erhöht sein, was für die folgenden Betrachtungen relevant wird.

Zwischen den beiden Zuständen CTC/TS und der kritischen Geometrie P*, welche Zugang zum Grundzustand ermöglicht, befinden sich Potentialbarrieren (Abb. 5.8), deren Höhe zusammen mit der Anlaufhäufigkeit gegen die Barriere (bestimmt durch die Reaktionskoordinate) die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung festlegen. Im thermalisierten CTC-Zustand haben nur wenige Moleküle zu jeder Zeit genügend Energie ($E_{Mol} \geq E_A$), um die Barriere zu überqueren und die P*-Struktur zu erreichen. Der TS-Zustand kann aufgrund eventuell noch vorhandener Überschussenergie (nicht-thermische Verteilung) den P*-Zustand wesentlich schneller erreichen.

Der große Unterschied der beiden Reaktionszeiten der Z→E- und E→Z-Isomerisierung bzw. Lebensdauern des CTC- und TS-Zustandes kann somit unterschiedliche Ursachen aufweisen: (i) Die Barrierenhöhen der beiden Reaktionen im angeregten Zustand sind stark unterschiedlich. (ii) Bei gleicher Barrierenhöhe hat das photoangeregte E-Isomer aufgrund eines thermischen Ungleichgewichts eine wesentlich höhere Wahrscheinlichkeit die Barriere zu überqueren. (iii) Alternativ wäre es möglich, dass der beobachtete Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten für Z→E und E→Z bei ähnlicher Barrierenhöhe auf eine unterschiedliche Anlaufhäufigkeit $A(T)$ gegen die Barriere zurückzuführen ist⁶. Dies ließe weiterhin vermuten, dass die Reaktionskoordinate für beide Prozesse unterschiedlich ist. Keine dieser Möglichkeiten kann zum jetzigen Zeitpunkt eindeutig ausgeschlossen werden.

Hat ein Molekül den P*-Zustand durch Überqueren der Barriere erreicht, so kann es die Potentialfläche des angeregten Zustandes sehr schnell (< 1 ps) durch effektive interne Konversion verlassen (Abb. 5.8, konischer Schnitt). Die Population verzweigt sich dabei in Z- oder E-Isomer. Auch für das System I scheint, wie schon im Fall der HTI ω -Aminosäure, kein gemeinsamer P*-Zustand für beide Reaktionen vorzuliegen. Die Werte der Isomerisierungsquantenausbeuten von $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = (31 \pm 4.3)\%$ und $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = (17.4 \pm 5.2)\%$ addieren sich nicht zu einem Wert von Eins, vgl. Kap. 4.

Zusammengefasst lässt sich für die bisher untersuchten HTI-Derivate (HTI ω -Aminosäure, Abb. 4.1 und System I ($R_1 = R_2 = H$), Abb. 5.1) ein gemeinsames Reaktionsmodell angeben. Die absoluten Reaktionszeiten der verschiedenen Molekülklassen unterscheiden sich aber signifikant. Es scheint, dass durch die unterschiedliche Substitution von System I und der HTI ω -Aminosäure die Höhe der Potentialbarrieren im angeregten Zustand stark verändert ist. Der systematische Einfluss von Substituenten auf verschiedene Eigenschaften von HTI-Verbindungen wird im Folgenden näher untersucht.

⁶Hierbei ist zu beachten, dass die Reaktionskoordinate die relevante Mode ω und somit die Größe des Frequenzfaktors $A(T)$ festlegt.

5.2 HTI-System I: Stilben-Substitution

Um den Einfluss von polaren Substituenten auf die spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften von HTI-Molekülen systematisch untersuchen zu können, wird als erstes der Stilbenteil (Abb. 5.9, System I) mit unterschiedlichen Substituenten versehen. Die Charakte-

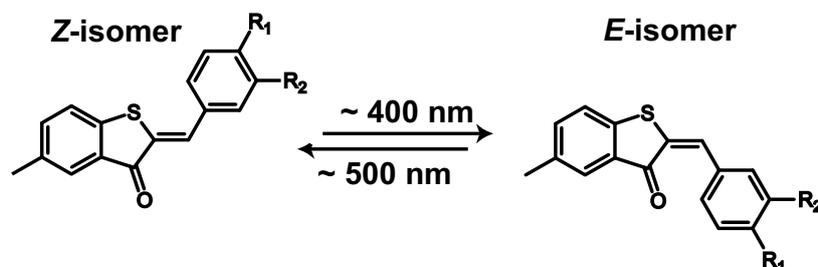


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen im HTI-System I. Im Folgenden werden sieben verschiedene Derivate untersucht: $R_1 = \text{H, OMe, Cl, Br, CN}$ mit $R_2 = \text{H}$; für $R_1 = \text{H}$ zusätzlich noch $R_2 = \text{OMe, Br}$.

ristika polarer Substituenten sind in Kap. 2.5.3 klassifiziert und können für Stilben-Substitution durch die in Tab. 5.2 aufgelisteten Hammett-Parameter zusammengefasst werden. Substituenten mit stark unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften sind in dieser Studie mit dem HTI-Chromophor verknüpft. Die Methoxygruppe (Tab. 5.2, p-OMe) ist ein Beispiel für eine starke Elektronen-Donor Gruppe (engl. electron-donating group = EDG). Ihr moderater -I-Effekt wird durch den ausgeprägten +M-Effekt kompensiert. Sie ist in der para-Position durch negative Hammett-Parameter gekennzeichnet. Die Nitrilgruppe (Tab. 5.2, p-CN) stellt ein Beispiel für eine starke Elektronen-Akzeptor Gruppe (engl. electron-withdrawing group, EWG) dar. Sie weist einen schwachen -M-Effekt und einen großen -I-Effekt auf. Somit ist das Vorzeichen der Hammett-Parameter für die Nitrilgruppe in der para-Position positiv. Weiterhin wurden ausschließlich Substituenten (m-OMe, p-Cl, p-Br, m-Br) verwendet, die durch positive Hammett-Parameter gekennzeichnet sind. Somit sind diese Substituenten als EWG zu klassifizieren. Zur qualitativen Einschätzung von Substituenten-Effekten bei Stilben-Substitution

| Substituent | Position | σ | σ^+ | σ^{hv} |
|-------------------|----------|----------|------------|---------------|
| Methoxy (p-OMe) | para | -0.28 | -0.78 | -1.0 |
| Wasserstoff (p-H) | para | 0 | 0 | 0 |
| Methoxy (p-OMe) | meta | 0.1 | 0.05 | 0.2 |
| Chlor (p-Cl) | para | 0.23 | 0.11 | 0.4 |
| Brom (p-Br) | para | 0.26 | 0.15 | 0.8 |
| Brom (m-Br) | meta | 0.37 | 0.41 | 1.0 |
| Nitril (p-CN) | para | 0.70 | 0.66 | * |

Tabelle 5.2: Auflistung der elektronischen Substituenteneigenschaften: Hammett-Parameter σ [Jaf53, Han91], σ^+ [Smi01, Cor08a] und σ^{hv} [Shi81, McE91]. *Diese photochemische Hammett-Konstante war in der Literatur nicht verfügbar.

auf verschiedene HTI-Eigenschaften wird nachfolgend immer der σ -Wert verwendet⁷. Dieser ist die Summe aus mesomeren und induktiven Effekten (vgl. Kap. 2.5.3) und gibt somit in erster Näherung den Einfluss von verschiedenen polaren Substituenten gut wieder. Es gelten dabei folgende Regeln. Je größer der Wert der jeweiligen Hammett-Konstante, desto stärker ist der elektronische Einfluss des Substituenten. Eine negative Hammett-Konstante bezeichnet eine EDG, welche die Elektronendichte am Reaktionszentrum, also der zentralen Doppelbindung, erhöht. Eine EWG ist durch eine positive Hammett-Konstante gekennzeichnet, diese Gruppen senken die Elektronendichte am Reaktionszentrum.

5.2.1 Qualitativer Substituenteneinfluss

Einfluss der Stilben-Substitution auf die Absorptionseigenschaften von HTI

Schon die Absorptionsspektren beider Isomere Z und E zeigen deutliche Veränderungen bei einer Variation der Chromophorstruktur (Abb. 5.10). Das Maximum der $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption

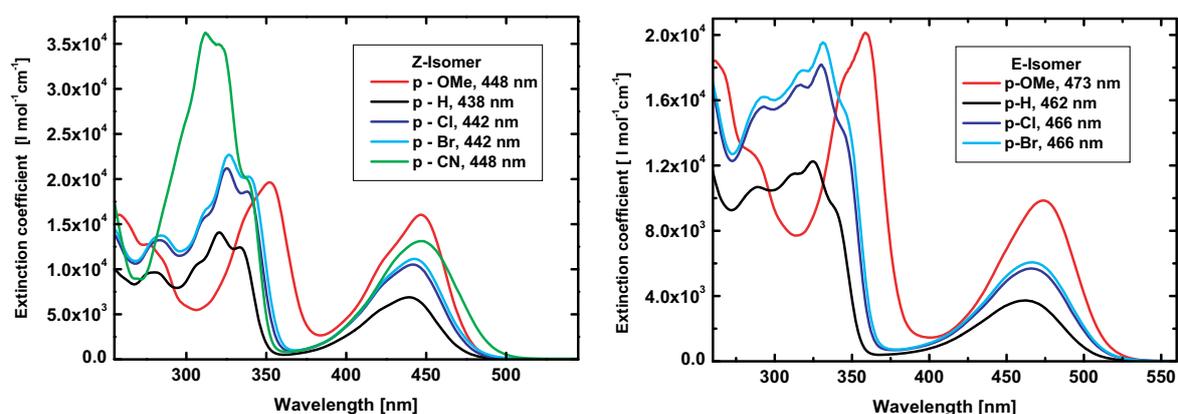


Abb. 5.10: UV/VIS Absorptionsspektren der verschiedenen para-substituierten Verbindungen in Dichlormethan. a) Z-Isomer, b) E-Isomer.

ist für alle in Abb. 5.3 gezeigten substituierten Verbindungen ($R_1 \neq H$) im Vergleich zum unsubstituierten System ($R_1 = R_2 = H$) in den roten Spektralbereich verschoben. Auch die Oszillatorstärke des Übergangs ist für die substituierten Verbindungen erhöht. Weiterhin zeigt sich, dass das Verhältnis der Absorptionsstärken von $S_0 \rightarrow S_1$ zu $S_0 \rightarrow S_2$ erheblich verändert ist. Hierbei fallen vor allem die beiden Substanzen mit den größten Hammett-Parametern auf (p-OMe, p-CN). Im Fall der Nitrilverbindung ist der Unterschied der Oszillatorstärke für beide Übergänge am größten, während er für die Methoxy-substituierte Verbindung am kleinsten ist. Die Veränderungen der Absorptionsspektren weisen aber im Bezug auf die Hammett-Parameter keinen klaren Trend auf (Tab. 5.3): (i) Die Banden ($S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_2$) beider Isomere sind für EDG und EWG-Gruppen sehr schwach bathochrom verschoben, der Einfluss von Substituenten auf diese Eigenschaft ist unsystematisch, vgl. Tab. 5.3. (ii) Die Oszillatorstärke der Banden ist durch Substitution stärker beeinflusst. Hierbei erhöht die Substitution durch eine EDG den Extinktionskoeffizienten bei λ_{max} im Fall der $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande erheblich, während eine EWG nur eine schwächere Erhöhung bewirkt, vgl. Tab. 5.3. Die $S_0 \rightarrow S_2$ -Bande

⁷Die Werte σ^+ - und σ^{hv} -Parameter werden später für eine quantitative Korrelation in Kap. 5.2.2 verwendet.

5 Parametervariationen: Temperatur und Substitution

| σ | Substituent | Z-Isomer | λ_{max} | E-Isomer | λ_{max} |
|----------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | $S_0 \rightarrow S_1$ | $S_0 \rightarrow S_2$ | $S_0 \rightarrow S_1$ | $S_0 \rightarrow S_2$ |
| -0.28 | Methoxy (p-OMe) | 448 nm | 351 nm | 478 nm | 358 nm |
| | $\epsilon(\lambda_{max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 15900 | 19600 | 9800 | 20100 |
| 0 | Wasserstoff (p-H) | 438 nm | 320 nm | 462 nm | 324 nm |
| | $\epsilon(\lambda_{max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 6800 | 14100 | 3700 | 12300 |
| 0.23 | Chlor (p-Cl) | 442 nm | 326 nm | 466 nm | 331 nm |
| | $\epsilon(\lambda_{max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 10500 | 21100 | 5600 | 18200 |
| 0.26 | Brom (p-Br) | 442 nm | 326 nm | 466 nm | 331 nm |
| | $\epsilon(\lambda_{max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 11100 | 22600 | 6100 | 19500 |
| 0.7 | Nitril (p-CN) | 448 nm | 312 nm | * | * |
| | $\epsilon(\lambda_{max})$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹] | 13100 | 36100 | * | * |

Tabelle 5.3: Absorptionseigenschaften der verschiedenen HTI-Verbindungen in Dichlormethan. Die Absorptionsmaxima der $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Banden sind mit ihren jeweiligen Extinktionskoeffizienten angegeben. Die Fehler der Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda_{max})$ sind mit 10% anzugeben. Dieser hohe Fehler ergibt sich aufgrund von Messungenauigkeiten beim Abwiegen der Substanzen. *Diese Werte können aufgrund eines nicht vorhandenen PSS400-Verhältnisses und auftretender Nebenreaktionen nicht bestimmt werden [Sch07a].

scheint hingegen stärker durch EWG beeinflusst zu werden.

Die Lage der Absorptionsmaxima entspricht der Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem Franck-Condon-Zustand. Es kann gefolgert werden, dass sich die energetische Lage des FC*-Zustandes nur wenig durch Substitution verändert. Die FC*-Zustände der beiden Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_2$ unterscheiden sich weiterhin signifikant in ihrer Beeinflussung durch Substitution. Eine Gemeinsamkeit ist dabei jedoch die niedrige Polarität, sowohl im S_1 als auch im S_2 . Dies zeigt sich auch in lösungsmittelabhängigen Messungen [Lip07]. Für die Methoxy-substituierte HTI-Verbindung (Z-Isomer) wird nur eine moderate Solvatochromie beobachtet, bei der die maximale Absorption der $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande von 438 nm in Cyclohexan bis hin zu 450 nm in DMSO variiert. Somit wird der FC*-Zustand im unpolaren Cyclohexan ähnlich gut wie im stark polaren DMSO solvatisiert. Daher zeigt die Substitution nur einen geringen Einfluss auf die spektrale Position der $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption. Diese unsystematische Variation von spektroskopischen Kenngrößen setzt sich auch im Fall der Reaktionsquantenausbeuten fort, vgl. Tab. 5.4. Hier findet sich keinerlei Zusammenhang

| σ | Substituent | $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E}$ | $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z}$ |
|----------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| -0.28 | Methoxy (p-OMe) | (23.5 ± 3.3)% | (24.7 ± 7.4)% |
| 0 | Wasserstoff (p-H) | (31.0 ± 4.3)% | (17.4 ± 5.2)% |
| 0.23 | Chlor (p-Cl) | (23.0 ± 3.2)% | (18.2 ± 5.5)% |
| 0.26 | Brom (p-Br) | (25.0 ± 3.5)% | (14.0 ± 4.2)% |

Tabelle 5.4: Auflistung der Reaktionsquantenausbeuten in Abhängigkeit von der Substitution.

zwischen den Hammett-Parametern und den experimentell bestimmten Quantenausbeuten. Die Werte der Quantenausbeuten geben einzig einen Anhaltspunkt dafür, dass die beiden Reaktionen wahrscheinlich über keine gemeinsamen Intermediate verfügen. Für keine der untersuchten Verbindungen addieren sich die Werte der Reaktionsquantenausbeuten zu Eins.

Einfluss der Stilben-Substitution auf die Emissionsseigenschaften von HTI

Eindeutige Abhängigkeiten zur Substitution zeigten sich in den Emissionsspektren der untersuchten Substanzen⁸. Das stationäre Fluoreszenzspektrum wird dabei hauptsächlich durch die Eigenschaften des langlebigen CTC-Zustandes bestimmt (Abb. 5.11). Erst im Fall extrem

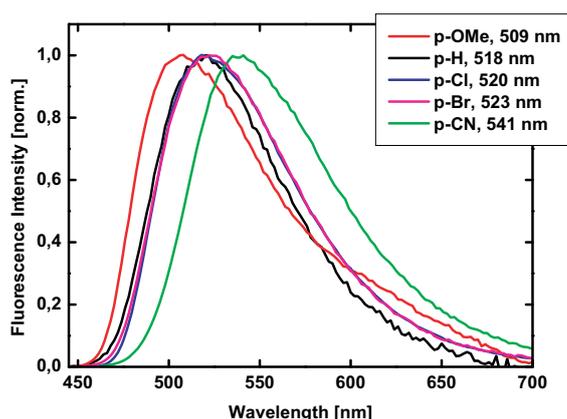


Abb. 5.11: Fluoreszenzspektrn verschiedener para-substituierter Z-Isomere des Systems I in Dichlormethan. Die Höhe des Fluoreszenzsignals ist hierbei zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren auf einen Wert von Eins normiert.

kurzer Lebensdauern des angeregten Zustandes, beispielsweise bei der Methoxy-Verbindung, kann die Emission beider Zustände RS und CTC im Spektrum beobachtet werden (vergleiche die intensive langwellige Flanke der Methoxy-Fluoreszenz in Abb. 5.11). Die Emission des FC*-Zustandes kann aufgrund der extrem kurzen Lebensdauer vollständig vernachlässigt werden. Das Emissionsmaximum verschiebt sich für polare Gruppen mit positiven Hammett-Parametern in den roten Spektralbereich (Abb. 5.11). Substanzen mit negativen Hammett-Parametern (p-OMe) sind durch eine hypsochrome Verschiebung gekennzeichnet (Abb. 5.11). Weiterhin weist die Methoxy-Verbindung im Vergleich zu p-H, p-Cl und p-CN eine größere Fluoreszenzintensität im längerwelligen Spektralbereich auf. Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen einen analogen Trend, welcher in Tab. 5.5 zusammengefasst ist. EDG-Gruppen (p-OMe) besitzen eine im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung reduzierte Fluoreszenzquantenausbeute. Die von EWG-Gruppen ist im Vergleich erhöht, vgl. Tab. 5.5. Der in der Fluoreszenz hauptsächlich beobachtete Zustand (CTC-Zustand, Abb. 5.8) wird also in seiner Energie abgesenkt, wenn die Elektronendichte im Phenylring des HTI erniedrigt wird. Der Einfluss von Substituenten auf die Fluoreszenz ist wesentlich stärker als im Fall der Absorption, dies lässt folgende Schlüsse zu: (i) Der fluoreszierende CTC-Zustand ist polarer und reagiert somit empfindlicher auf Substitution als der FC*-Zustand. (ii) Seine elektronischen Eigenschaften erlauben eine Stabilisierung durch eine kleine Elektronendichte

⁸Wie schon im Fall des unsubstituierten Moleküls konnten die Fluoreszenzspektren der E-Isomere nicht zufriedenstellend aufgenommen werden, auf ihre Darstellung im Rahmen dieser Arbeit wird daher verzichtet.

| σ | Substituent | Emissionsmaximum | ϕ_{Fl}^Z |
|----------|-------------------|------------------|---------------------|
| -0.28 | Methoxy (p-OMe) | 509 nm | $(0.06 \pm 0.02)\%$ |
| 0 | Wasserstoff (p-H) | 518 nm | $(0.5 \pm 0.1)\%$ |
| 0.23 | Chlor (p-Cl) | 520 nm | $(0.7 \pm 0.1)\%$ |
| 0.26 | Brom (p-Br) | 523 nm | $(0.8 \pm 0.1)\%$ |
| 0.7 | Nitril (p-CN) | 541 nm | $(22.0 \pm 2.5)\%$ |

Tabelle 5.5: Auflistung der Emissionscharakteristika in Abhängigkeit von der Substitution.

im Phenylring. (iii) Weiterhin nimmt seine Lebensdauer durch den gleichen Effekt extrem stark zu, was sich in einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute bemerkbar macht. Dies lässt vermuten, dass nicht nur die energetische Lage (Fluoreszenzmaximum), sondern auch die Barriere zwischen CTC und P* direkt mit den Hammett-Parametern skaliert. Somit sollte auch der kinetische Ablauf der Photoreaktion auf ähnliche Weise systematisch beeinflusst werden.

Einfluss der Stilben-Substitution auf die Kinetik der HTI-Photoisomerisierung

Um die Kinetik der Isomerisierungsreaktionen aller Moleküle aus Abb. 5.9 vergleichen zu können, wurden verschiedene TA-Experimente durchgeführt (Abb. 5.12/5.13). Die vollständigen Datensätze aller Verbindungen sind im Anhang B in Form von transienten Spektren und

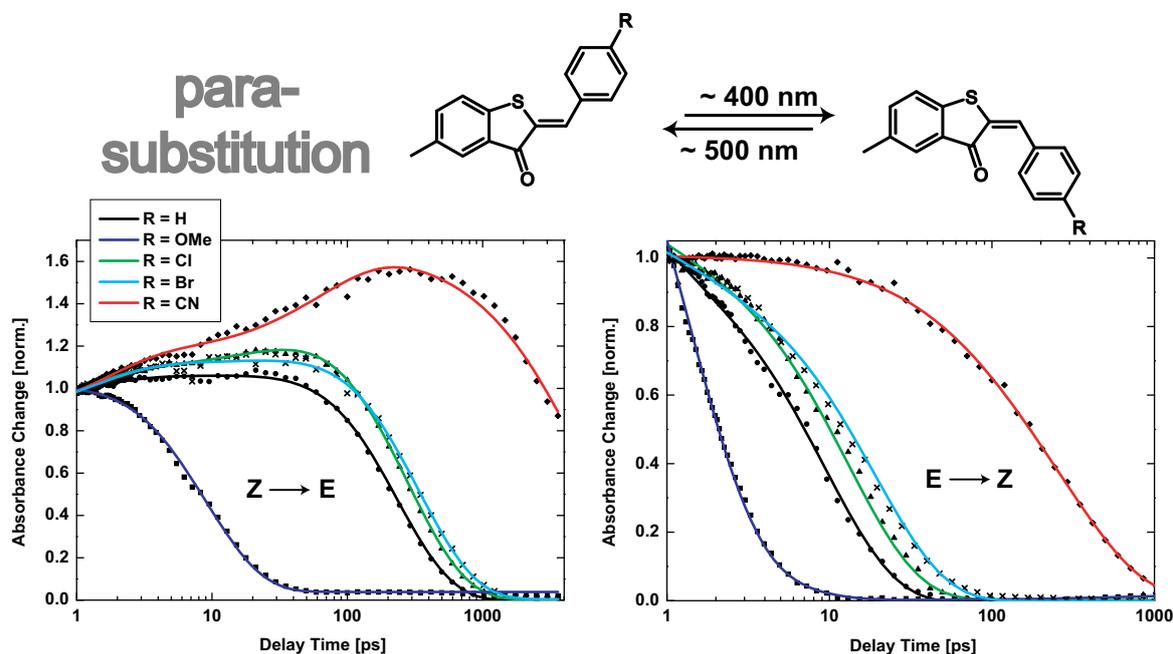


Abb. 5.12: Vergleich der verschiedenen para-substituierten HTI-Moleküle durch zeitaufgelöste Absorptionsexperimente in Dichlormethan. Es sind dabei Zeitverläufe bei einzelnen Detektionswellenlängen gezeigt (Z→E: $\lambda_{pr} = 526$ nm, E→Z: $\lambda_{pr} = 550$ nm; vergleiche gestrichelte Linien in Abb. 5.4). Die experimentellen Daten sind zusammen mit ihrer Fitfunktion dargestellt und bei einer Verzögerungszeit von $t_D = 1$ ps auf den Wert Eins normiert. Der Zeitverlauf der Absorptionsänderung ist ein qualitatives Maß für die Reaktionszeit der jeweiligen Substanz.

Zerfallsspektren zusammengestellt. Da die TA-Datensätze aller Moleküle eine große Ähnlichkeit zur vorgestellten Referenzverbindung aufweisen (Kap. 5.1), werden im Folgenden nur ausgewählte Daten gezeigt. In den Abbildungen 5.12/5.13 sind die Ergebnisse von TA-Experimenten aller substituierten Verbindungen für die Detektionswellenlängen $\lambda_{pr} = 526$ nm ($Z \rightarrow E$) und $\lambda_{pr} = 550$ nm ($E \rightarrow Z$) gezeigt. Dabei wurden die Absorptionsänderungen zu einer Verzögerungszeit $t_D = 1$ ps auf einen Wert von Eins normiert. Die dargestellten Abfragewellenlängen zeigen kinetische Verläufe von ESA, welche direkt mit der Reaktionszeit der Isomerisierung verknüpft sind. Abb. 5.12 zeigt den Vergleich der para-substituierten Verbindungen, Abb. 5.13 den Vergleich der meta-Derivate mit der Referenzverbindung. Es findet

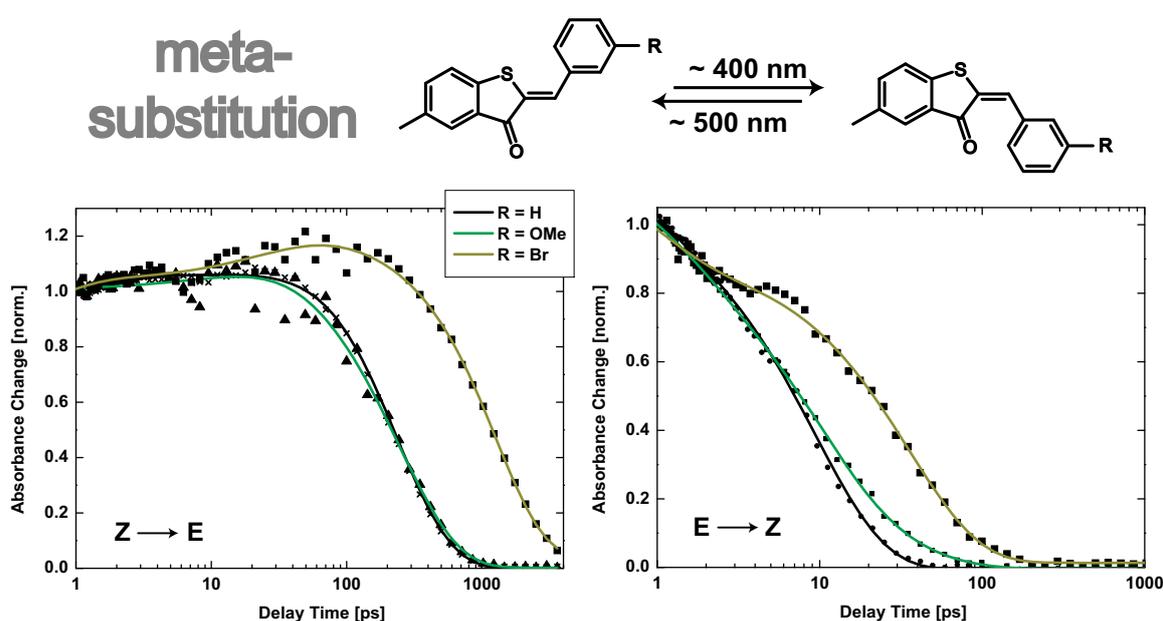


Abb. 5.13: Vergleich der verschiedenen meta-substituierten HTI-Moleküle durch zeitaufgelöste Absorptionsexperimente in Dichlormethan. Es sind dabei Zeitverläufe bei einzelnen Detektionswellenlängen gezeigt ($Z \rightarrow E$: $\lambda_{pr} = 526$ nm, $E \rightarrow Z$: $\lambda_{pr} = 550$ nm; vergleiche gestrichelte Linien in Abb. 5.4). Die experimentellen Daten sind zusammen mit ihrer Fitfunktion dargestellt und bei einer Verzögerungszeit von $t_D = 1$ ps auf den Wert Eins normiert. Der Zeitverlauf der Absorptionsänderung ist ein qualitatives Maß für die Reaktionszeit der jeweiligen Substanz.

sich für die para-Verbindungen ein direkter Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzquantenausbeute (Tab. 5.5) und der Reaktionszeit (Abb. 5.12). Das Methoxy-Derivat (Abb. 5.12, p-OMe) weist die kleinste Fluoreszenzquantenausbeute und somit auch die schnellste Reaktionszeit auf. Die langsamste Verbindung (Abb. 5.12, p-CN) weist im Gegenzug auch den größten Wert der Fluoreszenzquantenausbeute auf. Die Reaktion scheint demnach für negative Hammett-Parameter beschleunigt und für positive Hammett-Parameter verlangsamt zu werden. Dies gilt sowohl für die $Z \rightarrow E$ - als auch für die $E \rightarrow Z$ -Reaktion (Abb. 5.12). Auch die meta-substituierten Verbindungen folgen diesem Trend (Abb. 5.13). Die charakteristischen Reaktionszeiten ändern sich dabei um mehr als zwei Größenordnungen. Für eine Quantifizierung der beobachteten Substituenten-Effekte werden an alle Datensätze, wie schon für das unsubstituierte Isomer, eine Fit-Funktion angepasst. Dabei zeigt sich, dass zur Beschreibung

der Z→E-Reaktion stets drei Zeitkonstanten, für die E→Z-Reaktion zwei Zeitkonstanten notwendig sind. Die erste Zeitkonstante τ_0 findet sich dabei immer im Bereich von wenigen Pikosekunden (≈ 1 ps, vgl. Anhang B) und ändert sich nicht mit der Substitution. Die Zeitkonstanten τ_1, τ_2 (Z→E) bzw. τ_1 (E→Z) variieren systematisch mit den Hammett-Parametern (vgl. Tab. 5.6). In allen Fällen findet sich ein konstanter Offset, der mit der Produktbildung zusammenhängt. Dabei ist zu betonen, dass sich nur die Zeitkonstanten und somit die Reaktionszeiten verändern. Die spektrale Signatur der Amplitudenspektren ist aber nahezu identisch (τ_1, τ_2 (Z→E), τ_1 (E→Z), vgl. Anhang B). Somit bleibt die Anzahl an Intermediaten für die jeweilige Reaktion konstant. Auch die spektralen Eigenschaften der beteiligten Zustände (vgl. Abb. 5.8) sind dieselben wie im Fall der Referenzverbindung. Dies deutet darauf hin, dass für die meisten Moleküle aufgrund der großen Ähnlichkeit ihrer TA-Datensätze gemeinsame Reaktionsmodelle für die jeweiligen Photoreaktionen Z→E und E→Z vorliegen.

Kleinere Abweichungen finden sich im Fall der E→Z-Isomerisierung für die p-OMe und p-CN Derivate. Hier ergeben sich komplexere kinetische Verläufe als bei den anderen Verbindungen, vgl. Anhang B. Es fällt auf, dass die Methoxy-substituierte Verbindung eine extrem schnelle Reaktionszeit von 1.2 ps aufweist (Tab. 5.6, E→Z). Dies deutet darauf hin, dass die Isomerisierung nicht mehr durch eine Barriere kontrolliert wird. Somit ist nicht ausgeschlossen, dass diese Verbindung Abweichungen vom beschriebenen Modell zeigt. Auch das Nitrilderivat (E→Z, Veränderung von τ_1 um den Faktor 30 und drei anstatt zwei Zeitkonstanten im globalen Fit, vgl. Anhang B) könnte Abweichungen vom Reaktionsmodell aufweisen. Ob für alle Substanzen ein gemeinsames Reaktionsmodell vorliegt, kann mit der Hammett-Beziehung überprüft werden. Alle Substanzen, die dieser linearen freien Entalpie-Beziehung gehorchen, sollten auch einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus aufweisen. Somit könnten durch die im nächsten Abschnitt vorgestellte Hammett-Auswertung Abweichungen von einem gemeinsamen Reaktionsmodell erkannt werden.

| σ | Substituent | Z→E τ_1 | τ_2 | ϕ_{Fl}^Z | E→Z τ_1 |
|----------|-------------------|-----------------|----------|---------------|-----------------|
| -0.28 | Methoxy (p-OMe) | 5.2 ps | 11.8 ps | 0.06% | 1.2 ps |
| 0 | Wasserstoff (p-H) | 30 ps | 216 ps | 0.5% | 10.1 ps |
| 0.1 | Methoxy (p-OMe) | 28 ps | 245 ps | —* | 11.6 ps |
| 0.23 | Chlor (p-Cl) | 38 ps | 269 ps | 0.7% | 13.1 ps |
| 0.26 | Brom (p-Br) | 40 ps | 336 ps | 0.8% | 19.1 ps |
| 0.37 | Brom (m-Br) | 45 ps | 1480 ps | —* | 36 ps |
| 0.7 | Nitril (p-CN) | 72 ps | 2650 ps | 22% | 300 ps |

Tabelle 5.6: Reaktionszeiten für beide Isomerisierungsprozesse (Lösungsmittel Dichlormethan). Die Zeitkonstanten $\tau_2^{Z\rightarrow E}, \tau_1^{E\rightarrow Z}$ sind direkt mit dem Abschluss der Photoreaktion verknüpft. Die schnelle Reaktionszeit $\tau_1^{Z\rightarrow E}$ beschreibt die Bildung des intermediären CTC-Zustandes. Die Fehler der Zeitkonstanten sind mit 20% anzugeben. *Diese Werte wurden nicht bestimmt.

5.2.2 Quantitativer Substituenteneinfluss: Hammett-Beziehung

Nun soll der oben entstandenen Frage nach einem gemeinsamen Reaktionsmodell für alle Verbindungen nachgegangen werden. Dazu wird die Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe der Hammett-Gleichung 2.18 vorgestellt. Durch diese Art der quantitativen Korrelation lassen sich die experimentellen Ergebnisse zur Photochemie von HTI mit bekannten chemischen Reaktionen aus der Literatur direkt vergleichen. Auf diese Weise sollte es möglich sein, die deutliche Beeinflussung der Reaktionszeiten und Barrieren im angeregten Zustand zu erklären und die Frage zu beantworten, welche Substanzen von einem gemeinsamen Reaktionsmodell abweichen. Zu diesem Zweck werden die logarithmierten Reaktionszeiten nach Gl. 2.18 über den jeweiligen Hammett-Parametern aufgetragen. Dabei sind die verschiedenen Substanzen in der Auswertung durch farbige Pfeile gekennzeichnet.

Hammett-Korrelationen der Z→E-Isomerisierung

In Abb. 5.14 ist eine Auftragung der Zeitkonstanten der Z→E-Isomerisierung über den zugehörigen Hammett-Parametern σ und σ^+ dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung findet

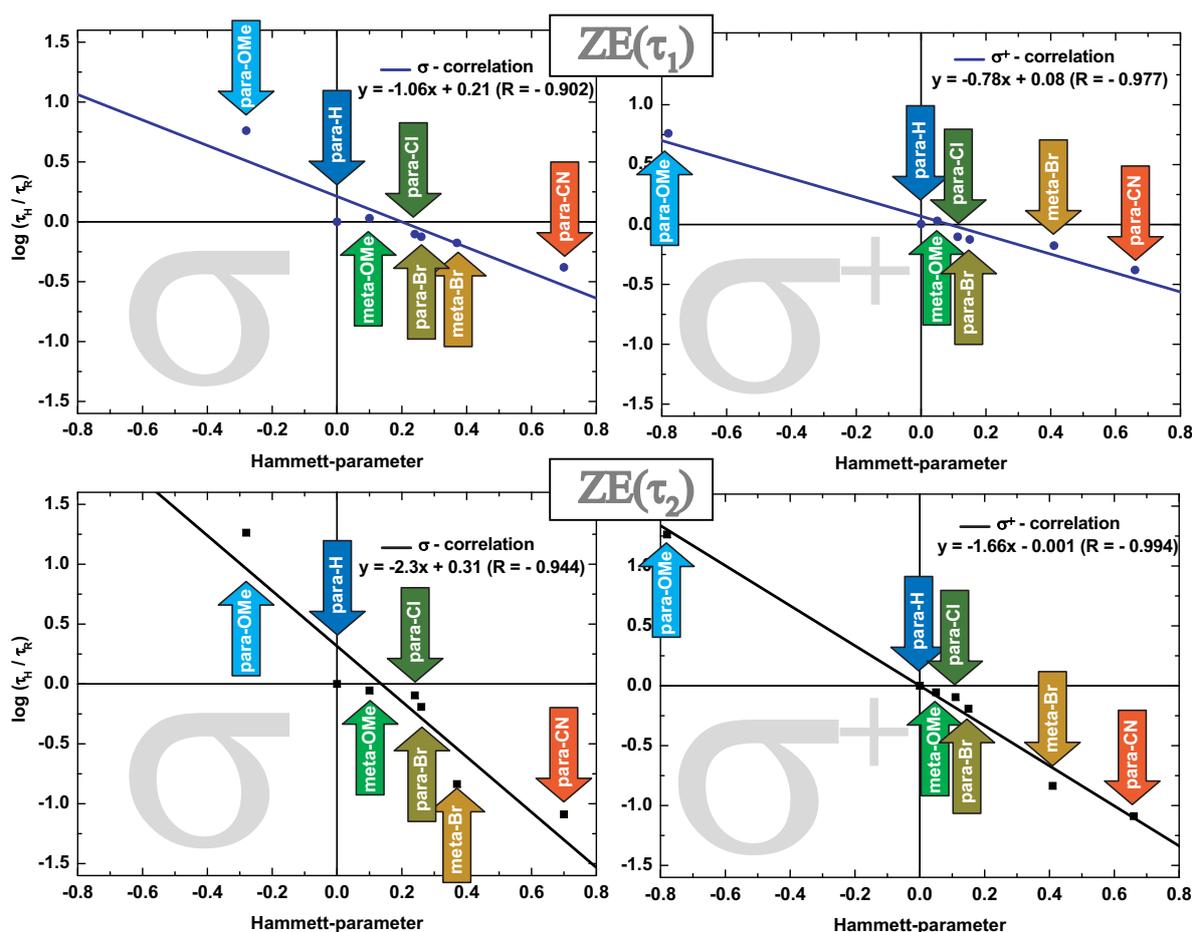


Abb. 5.14: Hammett-Korrelationen σ und σ^+ für die Z→E-Isomerisierung. Der obere Teil zeigt die Korrelation für den Übergang $RS \rightarrow CTC$. Der untere Teil beschreibt die Zeitkonstante der Isomerisierung ($CTC \rightarrow P^* \rightarrow GZ$). Die Reaktionskonstante ρ ist die Steigung der Ausgleichsgeraden.

sich eine Untersuchung des Übergangs von RS→CTC (Abb. 5.14, ZE(τ_1)). Die Auftragung mit σ -Werten ergibt einen Korrelationskoeffizienten von $R = -0.902$. Deutlich geringere Abweichungen von der Ausgleichsgeraden ($R = -0.977$) finden sich für eine σ^+ -Korrelation. Es zeigt sich also, dass diese Reaktion besser durch σ^+ -Parameter beschrieben wird. Hierbei ergibt sich eine Reaktionskonstante von $\rho_{\tau_1}^{Z \rightarrow E}(\text{RS} \rightarrow \text{CTC}) = -0.78$. Für die Reaktion von CTC→P* (Abb. 5.14, ZE(τ_2)) findet sich ein ähnliches Ergebnis. Die σ -Korrelation ist mit $R = -0.944$ schlechter als die σ^+ -Korrelation mit $R = -0.994$. Die nahezu perfekte σ^+ -Korrelation besitzt einen Reaktionsparameter von $\rho_{\tau_2}^{Z \rightarrow E}(\text{CTC} \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{GZ}) = -1.66$. Dieser ist um den Faktor zwei größer als für den ersten Reaktionsschritt.

Die Ergebnisse für die Z→E-Isomerisierung lassen sich wie folgt zusammenfassen: (i) Die Reaktion besitzt einen elektrophilen Charakter, da sie durch EDG beschleunigt und durch EWG verlangsamt wird. Dies wird durch die negativen Werte der Reaktionskonstanten beider Prozesse $\rho_{\tau_1}^{Z \rightarrow E}(\text{RS} \rightarrow \text{CTC}) = -0.78$, $\rho_{\tau_2}^{Z \rightarrow E}(\text{CTC} \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{GZ}) = -1.66$ deutlich. (ii) Die Korrelation der Zeitkonstanten mit σ^+ -Werten liefert für beide Reaktionen bessere Ergebnisse als eine σ -Korrelation. Dies bedeutet, dass die Substituenten im Fall beider Reaktionen (RS→CTC, CTC→P*→GZ) im Übergangszustand in direkter Konjugation mit dem Reaktionszentrum stehen (vgl. Kap. 2.5.3). Nur auf diese Weise können die großen Substituenteneffekte erklärt und quantitativ richtig beschrieben werden. (iii) Im Fall einer σ^+ -Korrelation liegen alle Substanzen nahezu perfekt auf der Ausgleichsgeraden. Substanzen, die zu einem Hammett-Plot gehören, weisen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auch einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus auf. (iv) Der erste Reaktionsschritt ist mit einer Reaktionskonstanten von $\rho_{\tau_1}^{Z \rightarrow E}(\text{RS} \rightarrow \text{CTC}) = -0.78$ weniger empfindlich auf Substitution als die Standardreaktion (vgl. Kap. 2.5.3). Der zweite Reaktionsschritt ist empfindlicher, was durch die Reaktionskonstante $\rho_{\tau_2}^{Z \rightarrow E}(\text{CTC} \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{GZ}) = -1.66$ deutlich wird. Der große negative Wert der Reaktionskonstanten wird im Allgemeinen als Indiz dafür angesehen, dass sich eine partielle positive Ladung ausbildet. Da die Reaktionskonstante des ersten Reaktionsschrittes kleiner als die des zweiten ist, kann man davon ausgehen, dass sich das Molekül bei seiner Bewegung auf der Zustandsfläche des angeregten Zustandes in eine stärker polare Spezies umwandelt. Die Größe der sich ausbildenden Partialladung sollte aber relativiert werden: Erst im Fall extrem hoher ρ -Werte $> \pm 5$ ist eine vollständige Ladung im Übergangszustand anzunehmen⁹.

Diese Ergebnisse und Beobachtungen deuten stark auf ein gemeinsames Reaktionsmodell für alle Derivate hin und zeigen neue Details bezüglich der elektronischen Struktur der Intermediate auf. Es finden sich Hinweise auf partiell positiv geladene Übergangszustände.

Hammett-Korrelationen der E→Z-Isomerisierung

Die Hammett-Analyse für die Produktbildung EZ(τ_1) der E→Z-Isomerisierung findet sich in Abb. 5.15. Es zeigt sich, dass beide Korrelationen (σ und σ^+) ähnlich gute Ergebnisse liefern. Hierbei weist die σ -Korrelation mit $R = -0.981$ eine leicht höhere Güte als die σ^+ -Korrelation ($R = 0.960$) auf. Beide Funktionen in Abb. 5.15 zeigen jedoch sichtliche Abweichungen verglichen mit den nahezu perfekten Korrelationen der Z→E-Reaktion aus Abb. 5.14. Wie in Kap. 5.2.1 diskutiert, geben die TA-Daten der beiden Verbindungen p-OMe und p-CN Anlass zu der Vermutung, dass ihr Reaktionsmechanismus im Fall E→Z von einem gemeinsamen

⁹Studien an Radikal-Ionen [Sch96] oder intramolekularen Donor-Akzeptor Systemen [Kos82] zeigen eine extrem hohe Sensitivität der untersuchten Reaktionen gegenüber Substitution. In diesen Fällen finden sich ρ -Werte von bis zu -10 [Kos82], die auf eine vollständige Ladungstrennung schließen lassen.

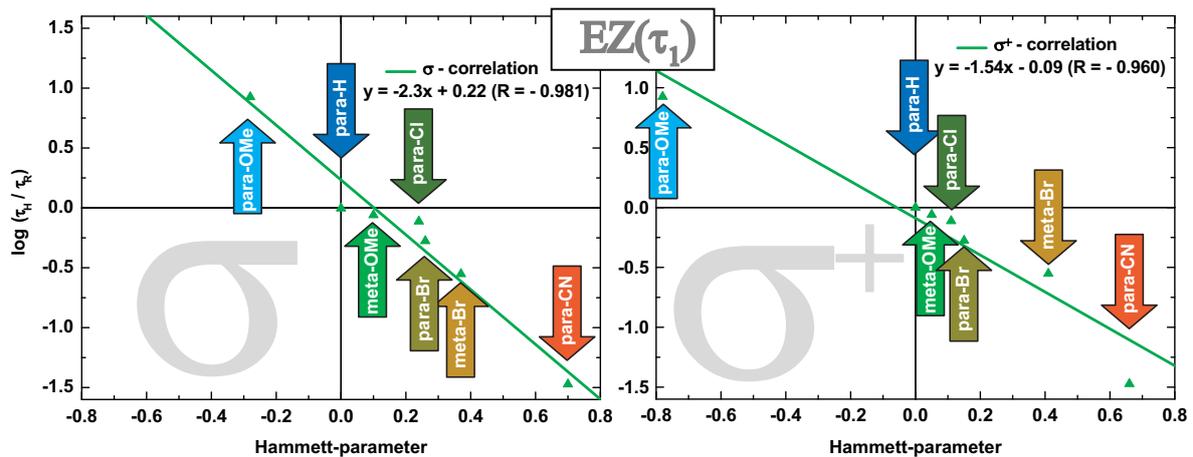


Abb. 5.15: Hammett-Korrelationen σ und σ^+ für die E \rightarrow Z-Isomerisierung. Die Reaktionskonstante ρ ist die Steigung der Ausgleichsgeraden.

Modell abweicht.

Um diesen Einfluss genau studieren zu können, werden die Hammett-Korrelationen nun mit reduzierten Datensätzen durchgeführt (Abb. 5.16). Eine der beiden Verbindungen p-OMe und p-CN wird jeweils für die Auswertung nach Hammett nicht berücksichtigt. Es ergeben sich dabei σ -Korrelationen mit niedrigen Korrelationskoeffizienten (EZ(τ_1), ohne Methoxy, $R = -0.961$; EZ(τ_1), ohne Nitril, $R = -0.960$), diese werden daher nicht weiter diskutiert. Die Hammett-Korrelationen mit σ^+ -Werten zeigen überraschende Ergebnisse. Wird die Methoxyverbindung bei der Auswertung nicht berücksichtigt (Abb. 5.16, links), so ergibt sich ein Korrelationskoeffizient $R = -0.970$. Es zeigen sich jedoch immer noch deutliche Abweichungen vom linearen Zusammenhang. Für eine σ^+ -Korrelation ohne die Nitrilverbindung (Abb. 5.16, rechts) ergibt sich hingegen ein perfekter linearer Zusammenhang ($R = -0.996$)

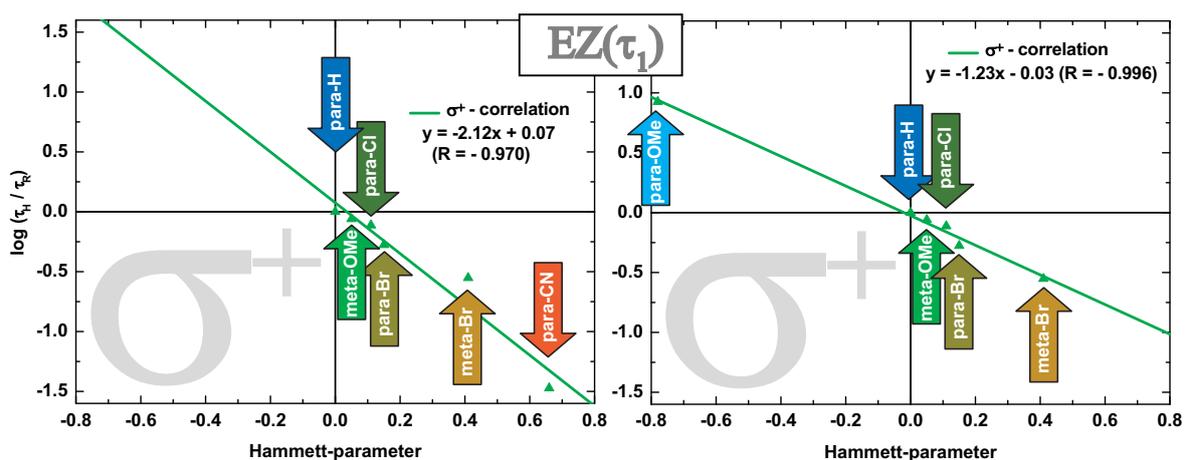


Abb. 5.16: Modifizierte Hammett-Korrelationen der E \rightarrow Z-Isomerisierung mit σ^+ -Parametern. Im linken Teil der Abbildung wurde die Methoxy-substituierte Verbindungen nicht in die Auswertung integriert, im rechten Teil die Nitrilverbindung. Die Reaktionskonstante ρ ist die Steigung der Ausgleichsgeraden.

mit einer Reaktionskonstanten $\rho_{\tau_1}^{E \rightarrow Z}(\text{TS} \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{GZ}) = -1.23$. Wir können also annehmen, dass auch die E→Z-Reaktion gut durch die σ^+ -Parameter beschrieben wird.

Für die E→Z-Reaktion können die Ergebnisse der Hammett-Korrelation wie folgt zusammengefasst werden: (i) Die E→Z-Isomerisierung besitzt aufgrund der negativen Reaktionskonstanten (Abb. 5.16, rechter Teil, $\rho_{\tau_1}^{E \rightarrow Z}(\text{TS} \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{GZ}) = -1.23$) einen elektrophilen Charakter. (ii) Die σ^+ -Korrelation ohne die Daten der Nitrilverbindung (p-CN, Abb. 5.16) resultiert in der besten Korrelation. Wieder scheint das Reaktionszentrum im Übergangszustand mit den Substituenten durch Resonanz verbunden zu sein. Der Wert der Reaktionskonstanten $\rho_{\tau_1}^{E \rightarrow Z}(\text{TS} \rightarrow \text{P}^* \rightarrow \text{GZ}) = -1.23$ ist kleiner als im Fall der Z→E-Reaktion, was auf eine schwächer ausgeprägte Ladung im Übergangszustand schließen lässt. (iii) Alle Substanzen, außer der Nitrilverbindung, scheinen dem postulierten Reaktionsmodell zu folgen.

Diskussion der Ergebnisse und photochemische Hammett-Konstanten σ^{hv}

Die Ergebnisse der Auswertung zeigen, dass der Substituenteneinfluss auf beide Reaktionen gut durch σ^+ -Parameter beschrieben werden kann (Ausnahme: E→Z, p-CN). Dieser Zusammenhang von Reaktionszeiten im angeregten Zustand und den Hammett-Parametern ist ein teilweise überraschendes Ergebnis: Die Hammett-Parameter σ und σ^+ gelten streng genommen nur für Reaktionen, die im elektronischen Grundzustand ablaufen. Die Eigenschaften von elektronisch angeregten Zuständen unterscheiden sich aber signifikant vom Grundzustand [Zim61, McE91]. Somit sollte auch der Einfluss von Substituenten auf Vorgänge im angeregten Zustand verglichen mit dem Grundzustand völlig verschieden sein [Zim61, McE91]. Es stellt sich also die Frage, ob für eine korrekte Beschreibung der Substituenteneinflüsse der untersuchten Photoreaktionen σ^{hv} -Parameter verwendet werden müssen. Da diese Parameter für photochemische Reaktionen entwickelt wurden [Zim61, McE91], könnten sie die Substituenteneinflüsse in HTI-Molekülen eventuell besser beschreiben. Der Zusammenhang zwischen den photochemischen Raten der HTI-Isomerisierungen (Tab. 5.6) und den σ^{hv} -Parametern ist in Abb. 5.17 dargestellt. Die photochemischen Raten zeigen jedoch keine zufriedenstellende Korrelationen mit den σ^{hv} -Parametern. Für alle untersuchten Reaktionen ergeben sich niedrige Korrelationskoeffizienten verglichen mit den jeweiligen σ^+ -Korrelationen (Abb. 5.17).

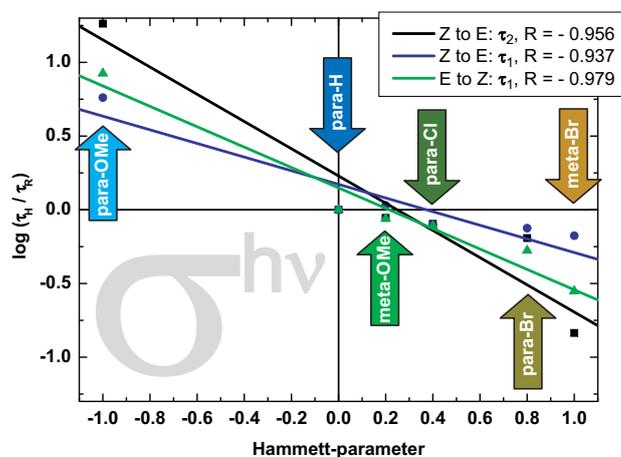


Abb. 5.17: Hammett-Korrelationen mit photochemischen Parametern σ^{hv} für alle Prozesse aus den Abbildungen 5.14/5.15. Die Reaktionskonstante ρ ist die Steigung der Ausgleichsgeraden.

Offensichtlich wird die photochemische Isomerisierung sehr stark durch Grundzustandseigenschaften beeinflusst und wird deshalb korrekt von den σ^+ -Parametern beschrieben.

Zusammenfassung zur Stilben-Substitution

Die Auswirkungen der Stilben-Substitution auf verschiedene Parameter der HTI-Photoisomerisierung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Absorptionseigenschaften der Moleküle werden durch Substitution nur schwach verändert und die Reaktionsausbeuten ändern sich unsystematisch.
- Die Emissionseigenschaften hingegen korrelieren mit den Hammett-Parametern. Hierbei verschiebt sich das Fluoreszenzmaximum für EWG-Substituenten bathochrom und die Fluoreszenzquantenausbeute steigt an. Für EDG-Substituenten zeigt sich eine hypsochrome Verschiebung und eine verringerte Fluoreszenzintensität.
- Die Geschwindigkeit der Photoreaktion unterliegt einem extrem starken Einfluss. EDG senken die Potentialbarriere des langsamsten Reaktionsschrittes beider Photoreaktionen im angeregten elektronischen Zustand. Die Reaktion läuft in diesem Fall schneller als im unsubstituierten Molekül ab. EWG erhöhen dieselbe Potentialbarriere und verlangsamen die Photoreaktion.
- Die Auswertung der Daten durch die Hammett-Gleichung mit σ^+ -Parametern weist auf einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus für fast alle untersuchten Derivate hin.
- Die Beeinflussung der Reaktivität wird überraschenderweise durch Grundzustandseigenschaften, also den σ^+ -Parameter, bestimmt. Weiterhin findet sich ein qualitativer Zusammenhang von Reaktionszeiten im Grundzustand (thermische Halbwertszeiten¹⁰) und photochemischen Reaktionsraten [Sch07a].
- Die beobachteten Substituenten-Effekte im angeregten Zustand sind extrem stark. Sie weisen im Fall der Stilben-Substitution auf einen elektrophilen Charakter der Reaktion hin.
- Die gezeigten Ergebnisse liefern keine eindeutigen Hinweise auf alternative Reaktionspfade über Triplett-Zustände wie sie im Fall von halogenierten Stilbenen [Sal90] oder Thioindigo beobachtet werden können [Mae84].

¹⁰Das thermisch labile E-Isomer wird in einer Grundzustandsreaktion auf der Zeitskala von mehreren zehn Stunden in das Z-Isomer überführt [Sch07a].

5.3 HTI-System II: Thioindigo-Substitution

Um die Effekte der Thioindigo-Substitution zu untersuchen, folgt nun eine Beschreibung der Eigenschaften des Systems II (Abb. 5.18). Die Struktur des Chromphors ist im Vergleich zum

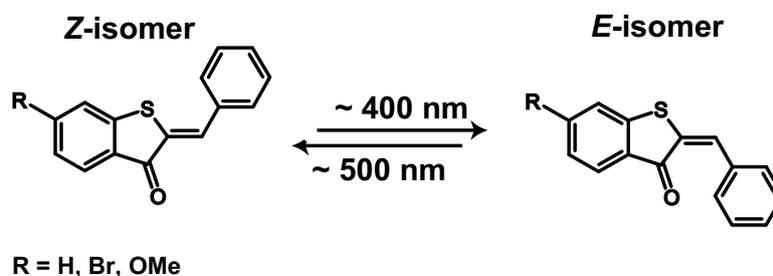


Abb. 5.18: Schematische Darstellung der photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen im HTI-System II. Es werden drei verschiedene Substanzen mit unterschiedlicher Substitution R untersucht.

System I nur leicht verändert. Die Methylgruppe in der 5-Position des aromatischen Rings (Thioindigoteil) ist durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Es wurden insgesamt drei verschiedene Derivate untersucht [Cor08b]. Das völlig unsubstituierte HTI-Grundgerüst und zwei Verbindungen mit Resten in der 6-Position (Abb. 5.18). Als Substituenten wurden die Methoxy-Gruppe (EDG, großer +M-Effekt, kleiner -I-Effekt) und das Bromatom (EWG, kleiner +M-Effekt, großer -I-Effekt) ausgewählt¹¹. Im Folgenden Kapitel werden zuerst die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen und der kinetische Ablauf ihrer Z→E-Isomerisierung vorgestellt, um den Einfluss der Substitution qualitativ zu klassifizieren. Anschließend werden die Auswirkungen von Thioindigo- und Stilben-Substitution verglichen.

Da sich die Absorptionsspektren der Derivate von System II im Vergleich zum System I kaum unterscheiden, wird hier auf ihre Darstellung verzichtet (vgl. Abb. 5.2). Die Form der Spektren und ihre Absorptionsstärke sind vergleichbar mit System I, nur die spektrale Position der Banden ist durch das Fehlen der Methylgruppe in 5-Position leicht hypsochrom verschoben. Der zeitliche Verlauf der Z→E-Reaktion der unsubstituierten Verbindung (Abb. 5.18, R = H) ist in Abb. 5.19 dargestellt. Es treten nur positive Absorptionsänderungen auf, welche ein ausgeprägtes Maximum bei 530 nm zeigen (Abb. 5.19). Diese ESA zerfällt auf einer Zeitskala von einigen 10 ps und hinterlässt einen konstanten Offset, der mit der Produktbildung zusammenhängt. Obwohl nur positive Absorptionsänderungen vorliegen, zeigen die transienten Spektren eindeutig drei verschiedene Signalbeiträge (Abb. 5.20, 0.2 ps)¹². Die breite ESA ist durch GSB bei ca. 430 nm und SE bei ca. 490 nm überlagert. Da die Reduktion der ESA-Signals in diesen Bereichen exakt mit den cw-Spektren von Absorption und Fluoreszenz übereinstimmt, können diese Zuordnungen eindeutig vorgenommen werden (Abb. 5.20a, vgl. $t_D = 0.2$ ps). Das Aussehen der transienten Spektren verändert sich auf einer Subpikosekundenzeitskala (Abb. 5.20a, vgl. $t_D = 0.2, 0.5$ ps). Im Zeitbereich um ≈ 2 ps vollziehen

¹¹Für die Thioindigo-Substitution besitzen die im vorherigen Kapitel vorgestellten Hammett-Parameter keine Gültigkeit mehr, daher werden die Substituenten qualitativ durch ihre induktiven und mesomeren Effekte beschrieben.

¹²Die genaue Zuordnung der einzelnen Signalbeiträge zu ESA, GSB und SE ist exemplarisch in Abb. 2.4a für das 6-Brom-substituierte Molekül gezeigt und wird an dieser Stelle nur beschrieben.

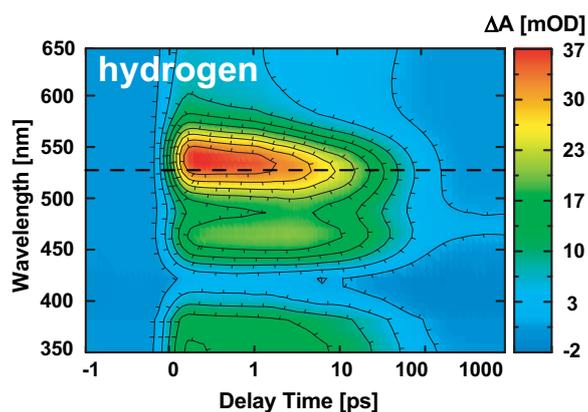


Abb. 5.19: Transientes Spektrum der Z→E-Isomerisierung der unsubstituierten Verbindung (Abb. 5.18, R = H) in Dichlormethan. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf.

sich nur kleine Änderungen im längerwelligen Spektralbereich > 475 nm (Abb. 5.20a, vgl. $t_D = 0.5$ ps, 2.0 ps). Anschließend zerfällt das gesamte Signal (Abb. 5.20a, vgl. $t_D = 2.0$ ps, 5.0 ps, 20.0 ps, 50.0 ps) in einen konstanten Offset, der die stationäre Differenz zwischen Z- und E-Isomer wiedergibt und der Produktbildung zugeordnet wird (Abb. 5.20a, 200 ps). Der Datensatz kann durch einen globalen Fit mit drei Zeitkonstanten $\tau_0 = 0.3$ ps, $\tau_1 = 2.3$ ps, $\tau_2 = 38$ ps und einen Offset korrekt wiedergegeben werden (Abb. 5.20b). Das spektrale Aussehen der DAS und die Anzahl der Zeitkonstanten erlauben eine Deutung der Daten im Sinne des vorgestellten sequentiellen Modells analog zu Kap. 4.4 bzw. Kap. 5.1.3. Die Photoreaktion des unsubstituierten Moleküls läuft dabei mit einer Reaktionszeit von 38 ps ab.

Die anderen beiden Verbindungen zeigen ein nahezu identisches Verhalten (Abb. 5.21). Das Aussehen der transienten Spektren ist leicht verändert, dies kann aber auf die unterschiedliche Lage von Grundzustandsabsorption und Fluoreszenz zurückgeführt werden (Daten nicht gezeigt, vgl. Anhang B und Tab. 5.8). Im Fall der 6-Methoxy-substituierten Verbindung findet man die Zeitkonstanten $\tau_0 = 0.6$ ps, $\tau_1 = 3.6$ ps, $\tau_2 = 41$ ps, die Reaktionszeit ist nahezu unver-

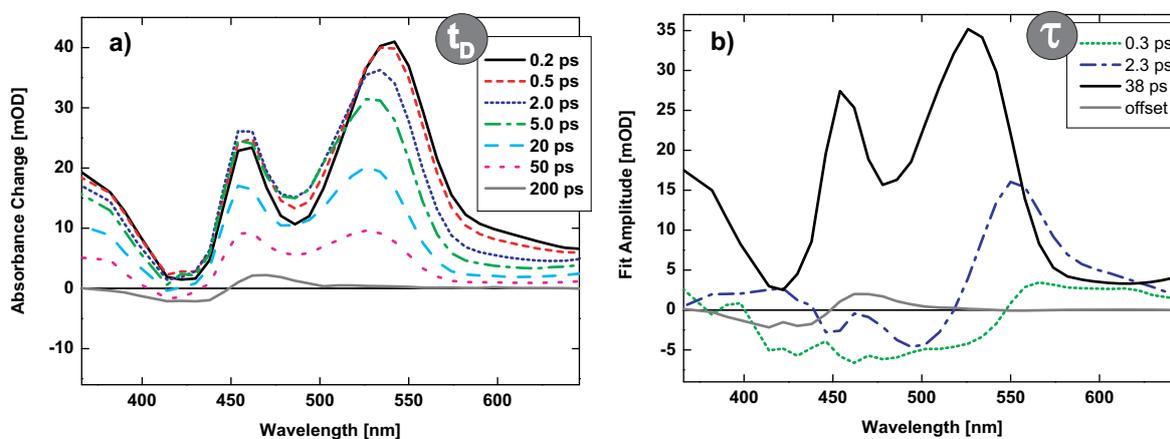


Abb. 5.20: Transiente Spektren (a) und Zerfallsspektren (b) der Z→E-Isomerisierung der unsubstituierten Verbindung (Abb. 5.18, R = H) in Dichlormethan. Die Fehler der Zeitkonstanten betragen 20%.

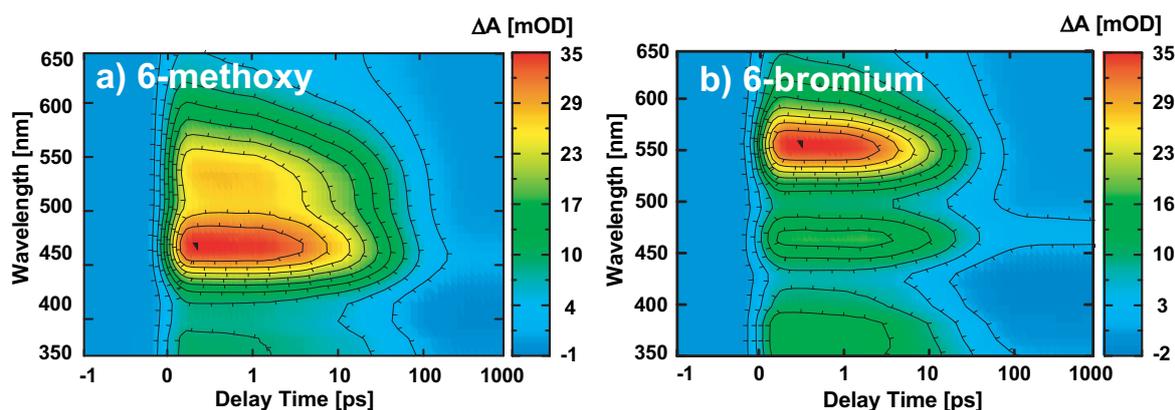


Abb. 5.21: Zweidimensionale transiente Spektren der Z→E-Isomerisierung von (a) 6-Methoxy HTI (b) 6-Brom HTI in Dichlormethan nach 400 nm Photoanregung. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf.

ändert. Die 6-Brom-Verbindung führt eine schnellere Photoreaktion mit den Zeitkonstanten $\tau_0 = 0.7$ ps, $\tau_1 = 3.5$ ps, $\tau_2 = 21$ ps aus. Somit beeinflusst auch die Thioindigo-Substitution die Reaktionszeit. Dabei hat die Methoxy-Gruppe nahezu keinen Einfluss auf die Reaktionsrate, während die Substitution mit einem Bromatom die Reaktion beschleunigt, vgl. Tab. 5.7. Die im Fall der Thioindigo-Substitution beobachtbaren Effekte können im Sinne einer schwach nukleophilen Reaktion verstanden werden.

| Substitution | τ_0 | τ_1 | τ_2 |
|--------------|----------|----------|----------|
| 6-H | 0.3 ps | 2.3 ps | 38 ps |
| 6-OMe | 0.6 ps | 3.6 ps | 41 ps |
| 6-Br | 0.7 ps | 3.5 ps | 21 ps |

Tabelle 5.7: Zusammenstellung der Zeitkonstanten der photoinduzierten Z→E-Isomerisierungen der Thioindigo-substituierten HTI-Verbindungen im Lösungsmittel Dichlormethan. Die Zeitkonstante τ_2 beschreibt die Reaktionszeit der Photoreaktion. Die Fehler der Zeitkonstanten betragen 20%.

Vergleich von Thioindigo- und Stilben-Substitution

Diese Ergebnisse sollen nun zusätzlich im Vergleich mit der Stilben-Substitution diskutiert werden. Der kinetische Verlauf der Z→E-Isomerisierungen von Verbindungen mit unterschiedlicher Thioindigo- und Stilben-Substitution ist in Abb. 5.22 dargestellt. Für diesen Vergleich wurde die ESA der jeweiligen Verbindungen zur Verzögerungszeit $t_D = 1$ ps auf einen Wert von Eins normiert (Abb. 5.22). Für Thioindigo-Substitution findet sich die schnellste Reaktionszeit von $\tau = 21$ ps im Fall des 6-Brom-HTI (Abb. 5.22a, R = Br, 21 ps). Das unsubstituierte System (R = H, 38 ps) und das 6-Methoxy-HTI (R = OMe, 41 ps) zeigen einen sehr ähnlichen Zeitverlauf (Abb. 5.22a).

Diese Resultate werden mit äquivalenten Derivaten des Systems I verglichen (gleiche Substituenten im Stilbenteil). Die beiden Systeme I und II unterscheiden sich aber im unsubstituierten Fall durch eine Methylgruppe (EDG) in der 5-Position des Thioindigo. Ein Vergleich dieser unsubstituierten HTI-Derivate zeigt, dass die Reaktionszeit durch die zusätzlich Me-

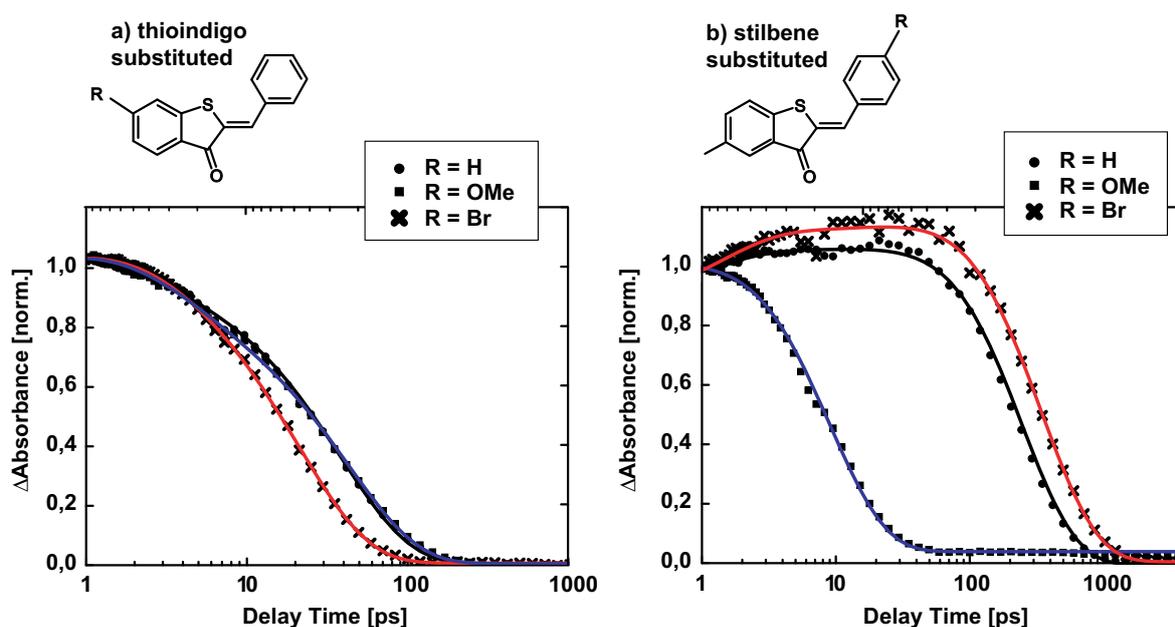


Abb. 5.22: Vergleich von Stilben- und Thioindigo-Substitution (Lösungsmittel Dichlormethan). Es sind Auszüge aus dem transienten Spektrum gezeigt, die Detektionswellenlänge ist $Z \rightarrow E$: $\lambda_{pr} = 526$ nm. a) Thioindigo-Substitution; b) Stilben-Substitution. Die Daten sind zusammen mit ihrer Fitfunktion dargestellt und wurden bei einer Verzögerungszeit von $t_D = 1$ ps auf einen Wert von Eins normiert.

thylgruppe von 38 ps auf 216 ps ansteigt (Abb. 5.22a/b, jeweils $R = H$; Tab. 5.8). Dabei verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom von 500 nm auf 518 nm, vgl. Tab. 5.8. Nun werden weitere Substituenten auf der Stilben-Seite des HTI eingeführt. Die Reaktionszeit wird ungefähr um den Faktor ≈ 20 von 216 ps auf 11.8 ps verkürzt, wenn sich eine Methoxygruppe in para-Position befindet (Abb. 5.22b, $R = H$, $R = OMe$). Mit dieser Änderung geht eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz von 518 nm auf 509 nm einher (Tab. 5.8). Der inverse Trend findet sich für eine EWG-Gruppe. Das Bromatom verlangsamt die Reaktion um den Faktor ≈ 0.6 von 216 ps auf 336 ps (Abb. 5.22b, $R = Br$) und verschiebt die Fluoreszenzemission im Vergleich zur Referenzverbindung von 518 nm schwach batho-

| Thioindigo-Substitution | Stilben-Substitution | $\tau_2^{Z \rightarrow E}$ | $\lambda_{max}^{Abs(Z)}$ | $\lambda_{max}^{Fl(Z)}$ |
|-------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| — | — | 38 ps | 434 nm | 500 nm |
| 6-Br | — | 21 ps | 432 nm | 488 nm |
| 6-OMe | — | 41 ps | 414 nm | 488 nm |
| 5-CH ₃ | — | 216 ps | 438 nm | 518 nm |
| 5-CH ₃ | p-OMe | 11.8 ps | 448 nm | 509 nm |
| 5-CH ₃ | p-Br | 336 ps | 442 nm | 523 nm |

Tabelle 5.8: Zusammenstellung der Reaktionszeiten für die photoinduzierte $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung im Lösungsmittel Dichlormethan. Es ist die Reaktionszeit τ_2 für die eigentliche Photoreaktion angegeben. Zusätzlich sind noch die Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Z-Isomers für die jeweilige Verbindung angegeben.

chrom auf 523 nm (Tab. 5.8). Die Maxima der Absorptionsspektren folgen hingegen keinem einheitlichen Trend.

Diese Vergleiche zeigen, dass die Beeinflussung des jeweiligen Substituenten in den verschiedenen Teilen des HTI ein inverses Verhalten aufweist. Während das Bromatom (EWG, -I-Effekt > +M-Effekt) im Thioindigoteil die Reaktionszeit von 38 ps auf 21 ps verkleinert, so erhöht es diese im Stilbenteil von 216 ps auf 336 ps (Tab. 5.8)¹³. Die Verschiebung des Emissionsmaximums folgt einem ähnlichen Trend. Die Methoxygruppe (EDG, +M-Effekt > -I-Effekt) zeigt hingegen im Thioindigoteil keine Beeinflussung der Reaktionszeit im Rahmen der Fehler von 20% (Änderung von 38 ps auf 41 ps). Im Stilbenteil hingegen reduziert sie die Zeitkonstante signifikant von 216 ps auf 11.8 ps (Tab. 5.8). Ein Vergleich der unsubstituierten Verbindungen (Abb. 5.22, R = H) zeigt, dass die Methylgruppe (EDG, +I-Effekt) die Reaktionsgeschwindigkeit stark beeinflusst und so die Reaktionszeit von 38 ps auf 216 ps verlangsamt.

5.4 Zusammenfassung der Substituenten-Effekte und ihre Bedeutung in einem Reaktionsmodell

Im Folgenden soll ein Überblick der bisher erzielten Ergebnisse gegeben werden. Alle beobachteten Effekte bei Thioindigo- und Stilben-Substitution auf verschiedene HTI-Eigenschaften lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Polare Gruppen im **Thioindigoteil** beeinflussen die Reaktionszeit nur dann, wenn die jeweiligen Substituenten einen **dominierenden induktiven Effekt** aufweisen. Mesomere Effekte scheinen hier keinen signifikanten Einfluss aufzuweisen. Die Reaktion zeigt sich in diesem Fall als **nukleophil**, da sie durch EWG beschleunigt und durch EDG verlangsamt wird.
- Sowohl **mesomere- als auch induktive-Effekte** beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit im Fall einer **Stilben-Substitution**. Hier zeigt sich die Reaktion als **elektrophil**, da sie durch EDG beschleunigt und durch EWG verlangsamt wird.
- Der Elektronenbedarf der beiden molekularen Bestandteile ist stark unterschiedlich. Die beobachtete Beeinflussung der Reaktion durch Substitution deutet darauf hin, dass im Thioindigoteil eine negative Ladung kompensiert werden muss, im Stilbenteil eine positive.
- Die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindungen folgen dem beschriebenen Trend. Ist die Reaktion beschleunigt, so ist das Fluoreszenzmaximum der Verbindung in den blauen Spektralbereich verschoben, für langsamere Reaktionen findet es sich relativ zur unsubstituierten Verbindung weiter im roten Spektralbereich. Die Fluoreszenzquantenausbeuten korrelieren mit den Reaktionszeiten aus den TA-Experimenten.

¹³Der Vergleich der Reaktionszeiten bezieht sich immer die auf die jeweilige unsubstituierte Verbindung der Systeme I und II.

- Die Lage der Absorptionsmaxima beider Isomere weist keinen systematischen Zusammenhang mit der Substitution auf.

Diese Resultate sollen nun in das bisher erarbeitete Reaktionsmodell eingegliedert werden. Die Charakterisierung der unterschiedlichen beteiligten Zustände wird durch die Kombination der verschiedenen Experimente möglich, vgl. Abb. 5.23: (i) Einflüsse auf den FC*-Zustand

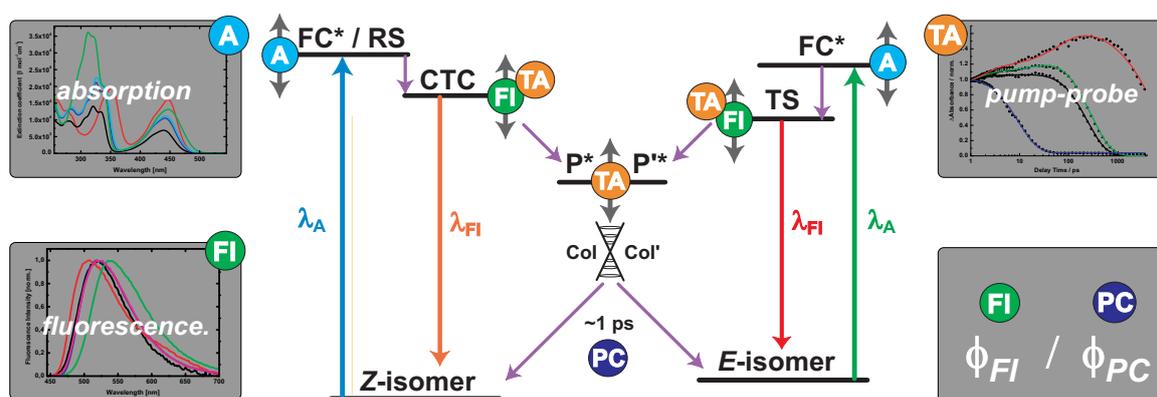


Abb. 5.23: Schematisches Reaktionsmodell der Isomerisierungsreaktionen von HTI. Dabei ist die Beeinflussung verschiedener Zustände durch Substitution eingezeichnet. Die verschiedenen Möglichkeiten zur experimentellen Beobachtung der energetischen Lage der beteiligten Zustände durch Absorptions-, Emissions- und zeitaufgelöste Spektroskopie ist veranschaulicht.

können aus den Absorptionsspektren gewonnen werden. (ii) Die energetische Lage des CTC-Zustandes kann mit Hilfe von Fluoreszenzspektren genauer untersucht werden. Die Beobachtung der Lebensdauer des CTC-Zustandes ist durch die Fluoreszenzquantenausbeute und die transiente Absorption möglich. (iii) Die stark veränderten Reaktionszeiten, thermischen Halbwertszeiten und Reaktionsquantenausbeuten können zu einer Charakterisierung des P*-Zustandes genutzt werden. (iv) Die Hammett-Auswertung im Fall der Stilben-Substitution erlaubt es, die einzelnen Übergangszustände hinsichtlich ihres elektronischen Charakters näher zu klassifizieren. (v) Die Ergebnisse der Thioindigo-Substitution im Vergleich mit der Stilben-Substitution lassen eine Aussage über die Relevanz von induktiven und mesomeren Effekten in beiden Teilen des Moleküls zu.

Substituenten-Effekte und der FC*-Zustand

Die verschiedenen Substituenten beeinflussen die Absorptionseigenschaften der untersuchten HTI-Verbindungen nur moderat. Es zeigt sich kein eindeutiger Trend im Bezug auf die Hammett-Parameter bzw. die elektronischen Eigenschaften der Substituenten. In Verbindung mit lösungsmittelabhängigen Messungen [Lip07] kann somit auf einen unpolaren Franck-Condon-Zustand geschlossen werden, der von Substitution und Lösemittelvariation nicht stark beeinflusst wird. Der FC*-Zustand ist trotz der schwachen Substitutionsveränderung aufgrund positiver Solvathochromie polarer als der zugehörige Grundzustand. Die Veränderung des FC*-Zustandes in einem substitutionsabhängigen Reaktionsmodell kann aber aufgrund der moderaten und unsystematischen Substituenten-Effekte vernachlässigt werden.

Substituenten-Effekte und der CTC-Zustand

Die Fluoreszeigenschaften der verschiedenen Verbindungen mit unterschiedlicher Substitution folgen hingegen einem einheitlichen Trend. Die Emission ist je nach Lage des Substituenten im Molekül und seiner elektronischen Natur verschoben. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 5.24 für einen unbeeinflussten P^* -Zustand gezeigt¹⁴. Beide Zustände werden dabei durch Parabeln symbolisiert. Der CTC-Zustand wird durch EDG-Substituenten für Stilben-

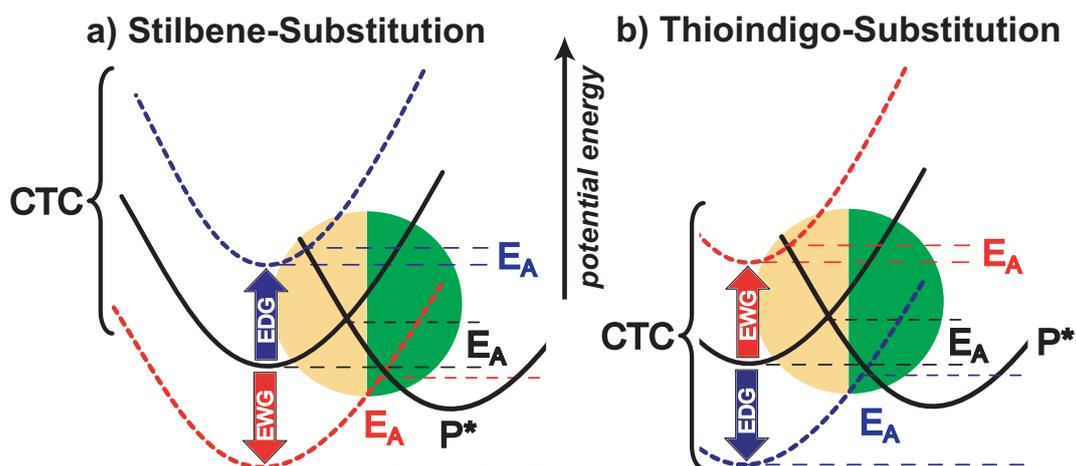


Abb. 5.24: Veranschaulichung der Substituenteneinflüsse auf die energetische Lage des CTC-Zustandes. Die Potentialflächen des unsubstuierten Moleküls sind in schwarz dargestellt, die der substituierten Verbindungen sind farbig (rot und blau) gekennzeichnet. Die Veränderungen der Potentialflächen geben die experimentellen Beobachtungen wieder: a) Stilben-Substitution, b) Thioindigo-Substitution.

Substitution angehoben, für EWG-Substituenten abgesenkt (Abb. 5.24a). Für den Fall der Thioindigo-Substitution ist der beschriebene Trend invers (Abb. 5.24b). Bei energetischer Veränderung des CTC-Zustandes durch polare Substituenten (EDG oder EWG) ändert sich die Barrierenhöhe (E_A) zwischen den Zuständen CTC und P^* ¹⁵. Dies zieht eine Veränderung der Fluoreszenzquantenausbeute nach sich. Im Fall einer bathochrom verschobenen Fluoreszenz ist durch eine höhere Barriere auch die Fluoreszenzquantenausbeute erhöht, für ein hypsochrom verschobenes Maximum ist die Ausbeute kleiner. Es scheint, dass die veränderte Lage des CTC-Zustandes somit auch für die Veränderung der Reaktionsrate verantwortlich ist¹⁶. Der systematische Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzquantenausbeute und der Reaktionszeit ist ein direkter Hinweis darauf, dass die Produktbildung der Isomerisierung mit dem Zerfall des fluoreszierenden CTC-Zustandes korreliert. Somit ist die Zerfallszeit des CTC-Zustandes der langsamste Schritt der Photoreaktion. Dieser Zerfall kann mit Hilfe der Fluoreszenzquantenausbeuten und TA-Experimenten charakterisiert werden. Um ein vollständiges Bild der Photoisomerisierung zu erhalten, sollen im Folgenden zusätzlich die Einflüsse einer energetischen Verschiebung von P^* durch Substitution diskutiert werden.

¹⁴Weiterhin ist zu beachten, dass sich die Fluoreszenz auch durch Änderungen der Grundzustandseigenschaften verschieben kann. Diese Möglichkeit wird bei den folgenden Ausführungen nicht berücksichtigt.

¹⁵Die Barrierenhöhe ändert sich auch bei einer Verschiebung von P^* , die kombinierten Effekte von P^* und CTC werden aber erst im nächsten Abschnitt diskutiert.

¹⁶Aufgrund der extrem schwachen E-Isomer Fluoreszenz kann die Diskussion nur für die $Z \rightarrow E$ -Reaktion ausgeführt werden.

Substituenten-Effekte und der P*-Zustand

Da der P*-Zustand spektroskopisch aufgrund seiner kurzen Lebensdauer nicht direkt beobachtet werden kann¹⁷, können nur indirekte Rückschlüsse auf seine Struktur und die Beeinflussung durch Substituenten gezogen werden. Die Rate der Photoreaktion wird durch die Barriere zwischen CTC- und P*-Zustand bestimmt. Somit beeinflusst die energetische Position des P*-Zustandes die Barrierenhöhe ebenso wie die energetische Lage des fluoreszierenden CTC-Zustandes (siehe vorheriger Abschnitt). Die vorgestellten Ergebnisse (Kap. 5.1 – 5.3) zeigen, dass die Reaktionsrate extrem stark mit der elektronischen Natur der Substituenten korreliert ist (vgl. Tab. 5.6/5.8). Diese Befunde sollen nun durch eine reine Verschiebung der energetischen Position des P*-Zustandes erklärt werden (Abb. 5.25). Befindet sich

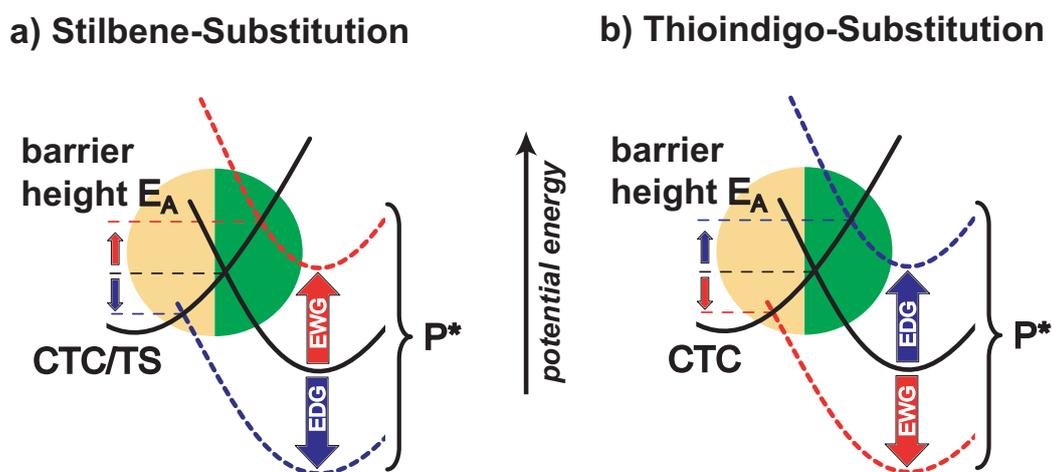


Abb. 5.25: Veranschaulichung der möglichen Substituenteneinflüsse auf die energetische Lage des P*-Zustandes. Die Potentialflächen des unsubstituierten Moleküls sind in schwarz dargestellt, die der substituierten Verbindungen sind farbig (rot und blau) gekennzeichnet. Die Veränderungen der Potentialflächen geben die experimentellen Beobachtungen wieder: a) Stilben-Substitution, b) Thioindigo-Substitution.

ein EDG-Substituent im Stilbenteil des Moleküls, so ist die Rate der Photoreaktion extrem stark beschleunigt, dies kann durch energetische Absenkung des P*-Zustandes erklärt werden (Abb. 5.25a). Im Fall eines EWG-Substituenten ist die Rate stark verlangsamt, dies ist gleichbedeutend mit der energetischen Erhöhung von P* (Abb. 5.25a). Es gilt ein inverser Trend für die Thioindigo-Substitution (Abb. 5.25b)¹⁸. Weiterhin ist festzustellen, dass auch Grundzustandseigenschaften (thermische Halbwertszeiten) in analoger Weise beeinflusst werden. Diese interessante und unerwartete Korrelation zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist auf die Natur des P*-Zustandes zurückzuführen. P* resultiert aus einer vermiedenen Kreuzung von Zuständen (vgl. Abb. 2.10). Die Barrierenhöhe im Grundzustand zeigt einen

¹⁷Der P*-Zustand zerfällt im Fall von Stilben im Zeitbereich < 1 ps. Eine direkte spektroskopische Beobachtung ist nur dann möglich, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion in einem ähnlichen Zeitbereich < 1 ps liegt. Für spezielle Stilbenderivate konnte die Lebensdauer des P*-Zustandes daher direkt bestimmt werden [Fus04a, Fus04b]. Im Fall von HTI ist dies aufgrund der wesentlich langsameren Reaktionen bisher nicht möglich.

¹⁸Streng genommen gilt der inverse Trend nur für Substituenten, die einen dominierenden induktiven Effekt aufweisen.

qualitativen Zusammenhang mit den Hammett-Parametern [Sch07a]. Somit verschiebt sich die energetische Lage des P*-Maximums im Grundzustand. Daher ist anzunehmen, dass auch die energetische Position des P*-Minimums im angeregten Zustand in gleicher Weise beeinflusst wird.

Weiterhin haben Fluoreszenzmessungen gezeigt (Abb. 5.24), dass auch der CTC-Zustand durch die Substitution verändert wird. Somit ist die Änderung der Reaktionsrate wahrscheinlich auf eine konzertierte Verschiebung von CTC- und P*-Zustand zurückzuführen. Dies soll am Beispiel der p-OMe und p-CN (Abb. 5.9, System I) Verbindungen im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung (Abb. 5.9, p-H) erläutert werden. Im Fall einer beschleunigten Photo-

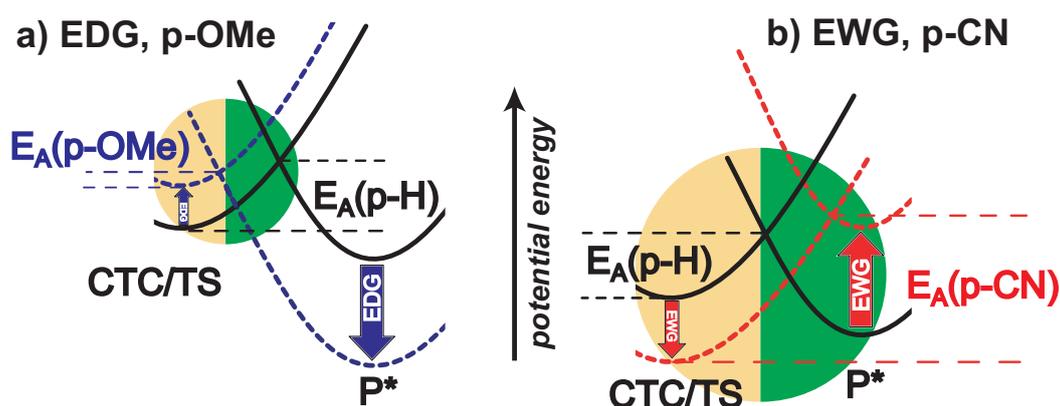


Abb. 5.26: Veranschaulichung der Substituenteneinflüsse auf die energetische Lage des CTC/TS und P*-Zustandes. Die Potentialflächen des unsubstituierten Moleküls sind in schwarz dargestellt, die der substituierten Verbindungen sind farbig (rot und blau) gekennzeichnet. Die Veränderungen der Potentialflächen geben die experimentellen Beobachtungen wieder: a) EDG, p-OMe, b) EWG, p-CN.

reaktion (p-OMe) wird die energetische Position des CTC-Zustandes angehoben, das Fluoreszenzmaximum ist blauverschoben (Abb. 5.26a). Gleichzeitig ist die thermische Halbwertszeit im Grundzustand klein und somit der P*-Zustand im S_1 energetisch abgesenkt (Abb. 5.26a). Dies bewirkt eine effektive Reduktion der Barriere zwischen CTC/TS und P*, die Reaktionszeit ist von 216 ps auf 11,8 ps verkürzt. Der inverse Fall findet sich für das p-CN Derivat (Abb. 5.26b). Hier ist die Fluoreszenz in den roten Spektralbereich verschoben und der CTC-Zustand wird somit in seiner Energie abgesenkt. Gleichzeitig ist die thermische Halbwertszeit groß, die Energie des P*-Zustandes wird also angehoben. Somit ist die Barriere erhöht, dies resultiert in einer stark verlängerten Reaktionszeit von 2650 ps im Vergleich zu 216 ps im unsubstituierten Fall (Abb. 5.26b).

Die molekulare Struktur des P*-Zustandes

Die postulierten Änderungen der energetischen Lage des P*-Zustandes sollen nun auf molekularer Ebene erklärt werden, um die Verschiebungen der Potentialflächen zu validieren. Die Struktur von P* im elektronischen Grundzustand ist in Abb. 5.27 dargestellt. Der P*-Zustand besitzt einen Diederwinkel von 90° (Abb. 5.27, Newman-Projektion). Hierbei kann die elektronische Struktur in Analogie zu Stilben im Grundzustand durch zwei Resonanzstrukturen beschrieben werden (ionisch, radikalisch) [Kle95]. Das rein kovalente Radikal entspricht dabei dem Triplett P*-Zustand, der Singulett-Grundzustand wird durch die kovalente radikalische und ionische Struktur beschrieben. Im elektronisch angeregten P*-Zustand findet sich

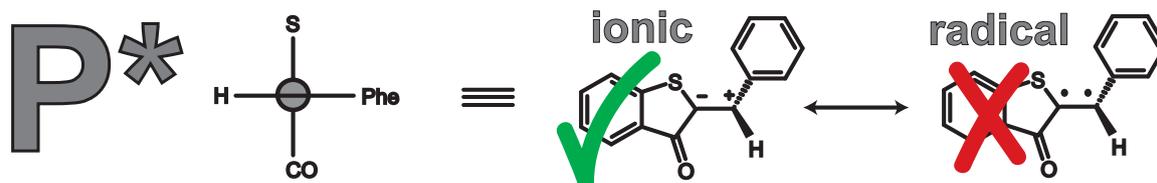


Abb. 5.27: Struktur des P^{*}-Zustandes.

eine Elektronenkonfiguration, die als biradikaloid und stark ionisch beschrieben werden kann [Kle95]. Die Symmetrie des ionischen P^{*} im Grundzustand und des biradikaloiden P^{*} im angeregten Zustand ist zumindest für den Fall von Stilben identisch [Kle95]¹⁹. Für eine Analyse der Substituenteneinflüsse wird die zwitterionische Struktur des P^{*} im Grundzustand verwendet. Für HTI ist die zwitterionische Struktur aufgrund der Asymmetrie des Moleküls dominant. Daher soll die dargestellte ionische P^{*}-Struktur (Abb. 5.27) das HTI-Molekül bei einem Diederwinkel von 90° repräsentieren.

Der zwitterionische P^{*}-Zustand

Die Asymmetrie des HTI-Moleküls bewirkt, dass sich die negative Ladung des zwitterionischen P^{*}-Zustandes mit größerer Wahrscheinlichkeit in der Nähe des Thioindigoteils befindet (Abb. 5.28a/b), da sich für diesen Fall günstigere Resonanzstrukturen ergeben. Die Delokali-

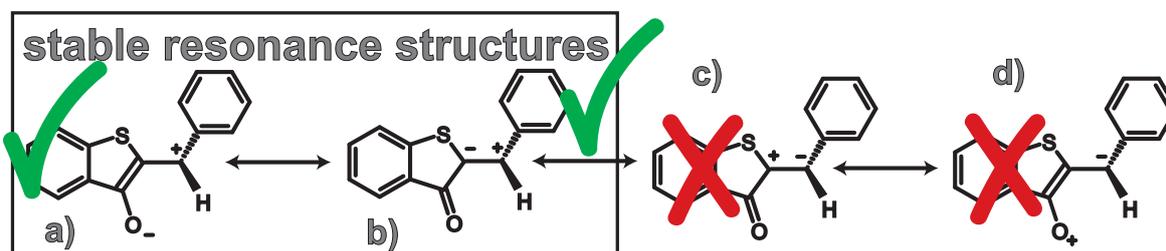


Abb. 5.28: Ausgewählte Resonanzstrukturen des P^{*}-Zustandes.

sierung der negativen Ladung kann durch die in Abb. 5.28a/b gezeigten Resonanzstrukturen verdeutlicht werden. Befindet sich eine positive Ladung näher am Thioindigoteil, so entstehen energetisch ungünstige Resonanzstrukturen, bei denen der stark elektronegative Sauerstoff eine positive Ladung trägt (Abb. 5.28c/d). Die markierten Resonanzstrukturen (Abb. 5.28) repräsentieren somit die stabileren Zustände. Auf Grundlage dieser Struktur kann nun die energetische Verschiebung des P^{*}-Zustandes durch polare Substituenten verstanden werden. Es lassen sich folgende Thesen aufstellen:

- Wird der zwitterionische Charakter des Zustandes (Abb. 5.28a/b) durch geeignete Substituenten gestärkt, so wird die Struktur stabilisiert und energetisch abgesenkt.

¹⁹Für HTI ist keine Symmetrie im Molekül vorhanden. Für die folgenden Betrachtungen wird aber angenommen, dass die elektronischen Eigenschaften der beiden HTI-Zustände P^{*}_{GZ} (Grundzustand) und P^{*}_{AZ} (angeregter Zustand) eine starke Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften aufweisen und durch Substituenten somit in ähnlicher Weise beeinflusst werden.

5 Parametervariationen: Temperatur und Substitution

- Im inversen Fall wird dieser Charakter geschwächt und der Zustand energetisch destabilisiert.
- Dies bedeutet, dass im Stilbenteil des Moleküls eine positive Ladung kompensiert werden muss, um den Zustand zu stabilisieren (Abb. 5.29, rechts).
- Die im Thioindigoteil vorliegende negative Ladung wird durch eine kleine Elektronendichte in diesem Molekülteil stabilisiert (Abb. 5.29, links).

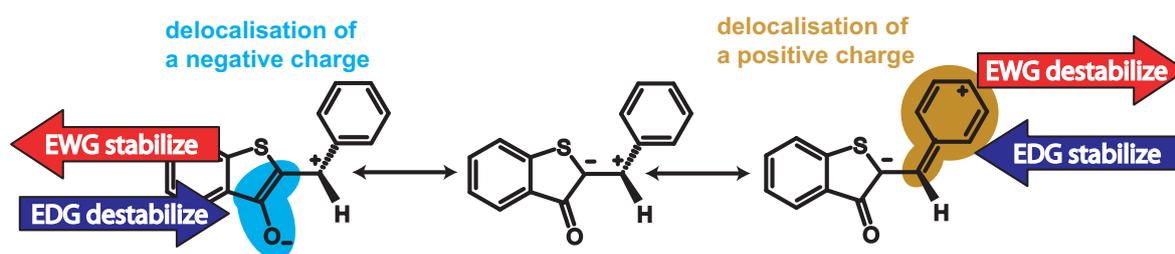


Abb. 5.29: Ausgewählte Resonanzstrukturen des P*-Zustandes. Diese zeigen die Delokalisierung der positiven und negativen Ladung des Zwitterions in den beiden Molekülteilen. Die energetische Veränderung durch Substitution ist schematisch durch Pfeile gekennzeichnet.

Diese Postulate können durch Vergleich der verschiedenen zeitaufgelösten Messungen gestützt werden. Die Ergebnisse dieses Vergleichs erklären den variierenden Einfluss mesomerer und induktiver Effekte. Eine Übersicht der verschiedenen HTI-Derivate und der elektronischen Einflüsse der jeweiligen Substituenten ist in Abb. 5.30 dargestellt. Wie postuliert zeigt sich, dass der zwitterionische Charakter des P*-Zustandes durch erhöhte Elektronendichte im Thioindigoteil (Abb. 5.30d) oder reduzierte Elektronendichte im Stilbenteil (Abb. 5.30a/b) verringert, der P*-Zustand also destabilisiert wird. Bei verringerter Elektronendichte im Thioindigoteil (Abb. 5.30f) oder erhöhter Elektronendichte im Stilbenteil (Abb. 5.30c) wird der Charakter verstärkt und der P*-Zustand somit stabilisiert.

Die molekularen Betrachtungen zur Stilben-Substitution zeigen, dass in diesem Fall sowohl mesomere als auch induktive Effekte die Reaktivität von HTI beeinflussen. Das Nitril-Derivat (Abb. 5.30a) ist durch einen starken -I-Effekt charakterisiert und destabilisiert den P*-Zustand somit extrem. Auch das Bromderivat (Abb. 5.30b) destabilisiert mit einem dominanten induktiven Effekt die zwitterionische Struktur von P*²⁰. Dabei wird für beide Verbindungen eine verlangsamte Reaktionskinetik beobachtet. Im Fall der Methoxy-Verbindung (Abb. 5.30c) kann der P*-Zustand effektiv durch den ausgeprägten +M-Effekt stabilisiert werden. Die Kinetik ist im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung beschleunigt.

Es zeigt sich, dass im Fall einer Thioindigo-Substitution hauptsächlich induktive Effekte eine Rolle spielen (Abb. 5.30, d-f). Befindet sich ein Substituent mit dominantem +M-Effekt (p-OMe) in der 6-Position des Thioindigo, so verändert sich die Reaktionszeit kaum. Die mesomeren Strukturen in Abb. 5.30e zeigen deutlich, dass in diesem Fall keine Resonanz

²⁰Zwar ist für den Bromsubstituenten der +M-Effekt in Form einer Resonanzstruktur dargestellt, der elektronische Einfluss des Bromatoms wird jedoch vom stärkeren -I-Effekt dominiert, vergleiche dazu den positiven Hammett-Parameter von Brom.

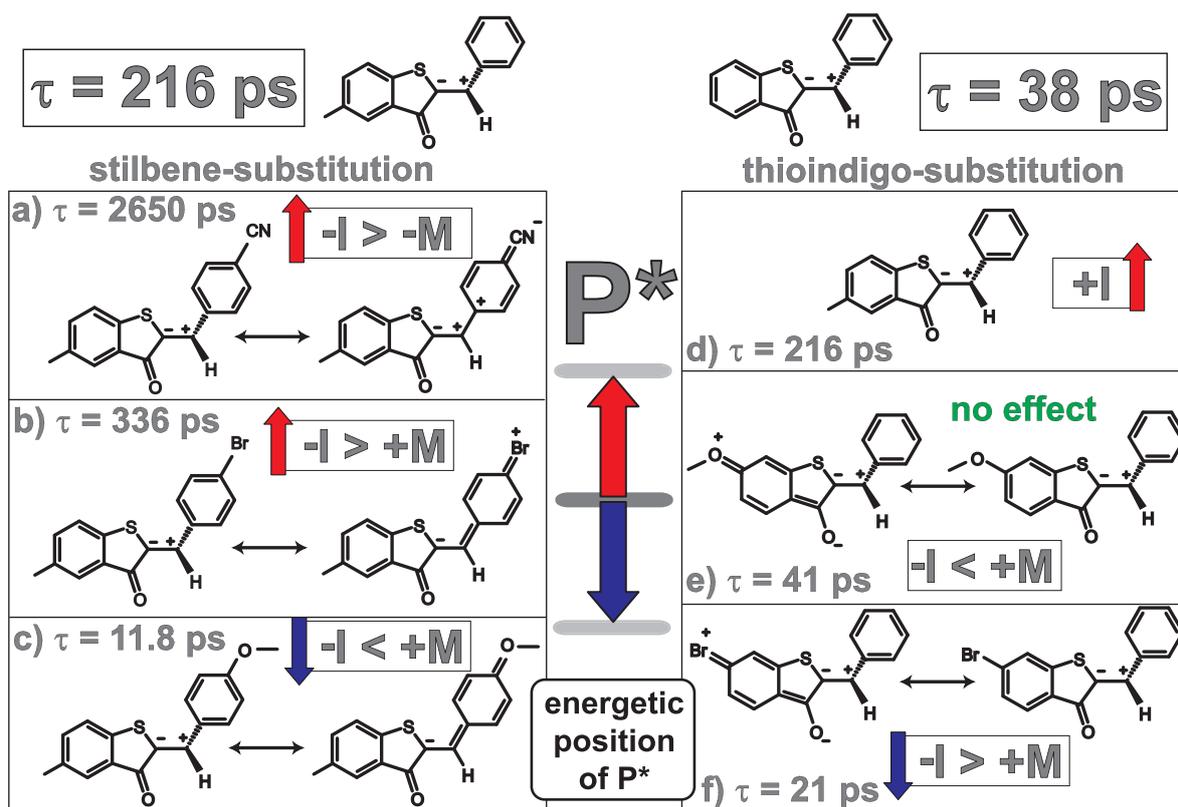


Abb. 5.30: Veranschaulichung der Substituenteneinflüsse auf die energetische Lage des P^* -Zustandes. Im oberen Teil der Abbildung ist die jeweilige Referenzsubstanz für Stilben- und Thioindigo-Substitution eingezeichnet. Mesomere Strukturen für die jeweiligen substituierten Verbindungen sind ebenfalls dargestellt. Um die Geschwindigkeit der Isomerisierungsreaktionen vergleichen zu können, sind die Reaktionszeiten τ für die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung angegeben. Die relative Größe der elektronischen Effekte ($-I$ - oder $+M$ -Effekt) ist für den jeweiligen Substituenten eingezeichnet. Die energetische Veränderung des P^* -Zustandes wird in der Abbildung durch Pfeile veranschaulicht. Diese Veränderung kann experimentell an einer beschleunigten oder verlangsamteten Reaktionszeit beobachtet werden.

zwischen der Methoxygruppe und dem Reaktionszentrum besteht, daher wird auch die Lage des P^* -Zustandes nicht beeinflusst²¹. Substituenten mit dominanten induktiven Effekten beeinflussen nun die Reaktivität und somit auch die energetische Lage von P^* invers zur Stilben-Substitution. Die Methylgruppe (Abb. 5.30d, $+I$ -Effekt) verlangsamt die Reaktionszeit und destabilisiert P^* wie erwartet. Das Bromatom (Abb. 5.30f, dominanter $-I$ -Effekt) hingegen beschleunigt die Reaktion und stabilisiert den P^* -Zustand.

Das Reaktionsmodell und Substitution

Alle vorgestellten Ergebnisse sollen nun in ein gemeinsames Reaktionsmodell integriert werden. In diesem Modell wird versucht, ein möglichst vollständiges Bild der Isomerisierungsreaktionen von HTI zu erstellen: Nach Photoanregung beider Isomere wird der Frank-Condon Bereich populiert. Solvation, Schwingungsrelaxation und weitere Bewegungen auf der Po-

²¹Denkbar wäre auch, dass der positive mesomere Effekt der Methoxygruppe im Thioindigoteil stark geschwächt ist und den negativen induktiven Effekt genau kompensiert.

tentialfläche des angeregten Zustandes überführen das Molekül in die langlebigsten, fluoreszierenden Zustände CTC (Fall $Z \rightarrow E$) und TS (Fall $E \rightarrow Z$). Der CTC-Zustand stellt ein thermisch relaxiertes System mit Boltzmann-Verteilung dar, die Lebensdauer beträgt 10 – 3000 ps. Der TS-Zustand zeigt Lebensdauern von 1 – 300 ps. Beide Zustände sind über eine Barriere von der kritischen Geometrie P^* (90° -Verdrillung der zentralen Doppelbindung) getrennt. Die Höhe der Barriere im Fall des photoangeregten Z-Isomers beträgt 10 kJ/mol. Aufgrund qualitativer Abschätzungen scheint die Aktivierungsbarriere für das E-Isomer ähnlich hoch zu sein. Die stark unterschiedlichen Reaktionszeiten beider Isomerisierungsreaktionen (hierbei ist $k_{E \rightarrow Z} > k_{Z \rightarrow E}$, der Unterschied ist meist größer als Faktor 5 – 10) deuten darauf hin, dass ein Molekül im TS-Zustand die Potentialbarriere mit größerer Wahrscheinlichkeit überquert als eines im CTC-Zustand. Ist der P^* -Zustand erreicht, kann der angeregte Zustand sehr schnell durch effektive interne Konversion < 1 ps verlassen werden (konischer Schnitt)²². In der Übergangsregion zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand verzweigt sich die Population in die elektronischen Grundzustände von E- und Z-Isomer. Die Photoreaktion ist abgeschlossen.

Die Substitution beeinflusst nun spektroskopische, energetische und dynamische Eigenschaften der HTI-Photoisomerisierung.

FC-Bereich:* Die stationären Absorptionseigenschaften haben gezeigt, dass der FC^* -Bereich unpolar ist und weder durch Substitution noch durch Variation des Lösungsmittels einer starken Veränderung unterliegt. Die Änderungen der Absorptionseigenschaften durch Substitution sind dabei unsystematisch. Somit muss das Modell zur Beschreibung der Substitutionsabhängigkeiten nur die energetische Lage und Beeinflussung der CTC-, TS- und P^* -Zustände berücksichtigen.

*CTC- und TS-Zustand:*²³ Die Fluoreszenzeigenschaften – bestimmt durch die langlebigen Zustände CTC und TS – werden stärker und systematischer durch Substitution verändert. Dabei werden sowohl die spektralen Eigenschaften der Fluoreszenzemission, als auch die Lebensdauer des fluoreszierenden Zustandes stark verändert, vgl. Abb. 5.23. Die energetische Position (bestimmt durch das Maximum der stationären Emission) der Zustände wird entsprechend Abb. 5.31 verschoben. EDG- und EWG-Gruppen verändern die energetische Position je nachdem in welchem Molekülabschnitt (Thioindigo- oder Stilbenteil) sie sich befinden. Eine bathochrom verschobene Fluoreszenz findet sich im Fall von EDG für Thioindigo-Substitution und für EWG bei Stilben-Substitution (Abb. 5.31). Mit dieser Verschiebung geht eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute einher, der Zustand wird stabilisiert und ist langlebiger. Im Gegensatz dazu findet sich bei hypsochromer Verschiebung (EWG im Thioindigoteil, EDG im Stilbenteil) eine kleinere Fluoreszenzquantenausbeute. Der fluoreszierende Zustand wird energetisch destabilisiert (Abb. 5.31).

P^ -Zustand:* Dieser Zustand kann auch durch EDG beziehungsweise EWG-Substituenten angehoben oder abgesenkt werden, je nachdem in welchem Teil des Moleküls sich der Substituent befindet (Abb. 5.31). Da die Natur des P^* -Zustandes einem Zwitterion nahekommt, ist eine Verschiebung der energetischen Position auf eine Wechselwirkung der Substituenten mit den jeweiligen Teilladungen zurückzuführen. Die negative Ladung im Thioindigoteil kann

²²Hierbei sind die beiden in Abb. 4.14 gezeigten Möglichkeiten zu beachten: Beide Reaktionen können einen gemeinsamen P^* -Zustand oder zwei P^* -Zustände (P^* und P'^*) aufweisen.

²³Es können hierbei nur Analogieschlüsse für den TS-Zustand gezogen werden, da die extrem schwache Fluoreszenz der E-Isomere nicht bestimmt werden konnte.

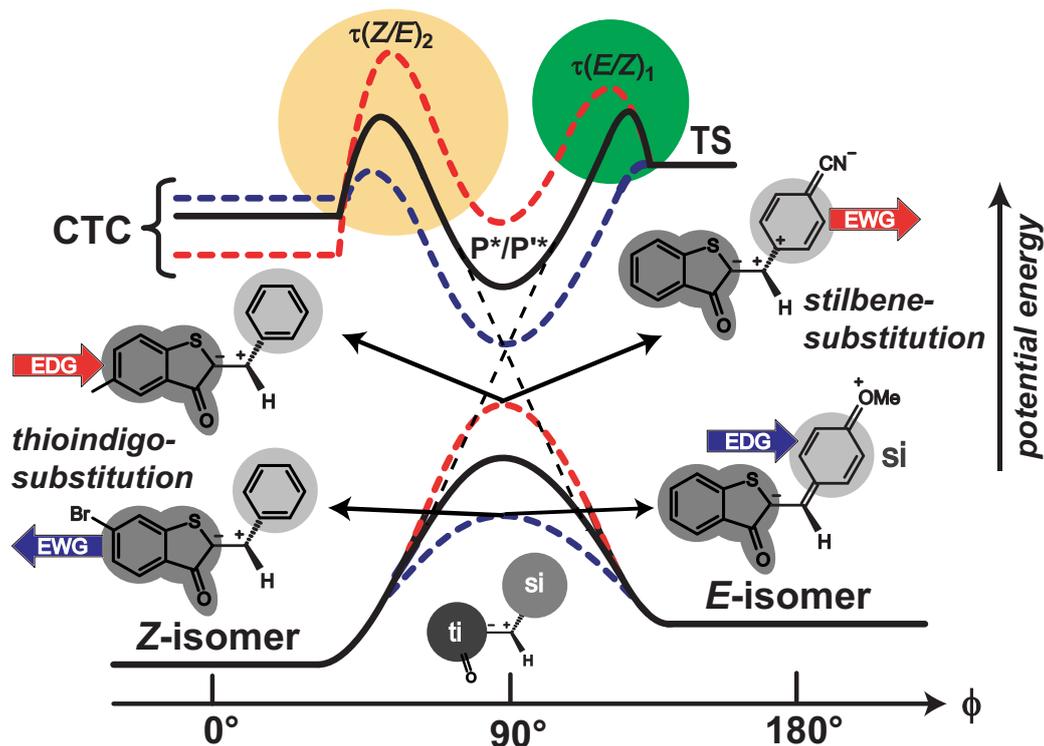


Abb. 5.31: Modell der photochemischen Isomerisierung von HTI: Beeinflussung der Potentialflächen im angeregten Zustand und im Grundzustand durch Substitution. Wichtige Strukturen des P*-Zustandes sind dabei markiert. Zu einer Vereinfachung des Modells wurde nur ein P*-Zustand eingezeichnet.

durch EWG stabilisiert werden, die positive Ladung im Stilbenteil durch EWG-Gruppen. Die Veränderung der Übergangsregion zwischen S_0 und S_1 wirkt sich dabei nicht systematisch auf die Reaktionsquantenausbeuten aus. Dies deutet darauf hin, dass ein konischer Schnitt (CoI) in die Reaktion involviert ist, welcher sehr sensitiv auf die Änderungen der Potentialflächen reagiert [Fus04a, Fus04b].

Ein wichtiger Unterschied bei der Stilben- und Thioindigo-Substitution betrifft die Wirksamkeit von verschiedenen Substituenten-Effekten: Im Stilbenabschnitt beeinflussen mesomere und induktive Effekte die Photochemie von HTI, während im Thioindigoteil hauptsächlich induktive Effekte wirksam sind. So hat beispielsweise die Methoxy-Substitution (OMe besitzt einen dominanten +M-Effekt > -I-Effekt) im Thioindigoteil kaum Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Photoreaktion.

Abschließend stellt sich die Frage wie sich die Polaritäten und Eigenschaften des CTC und P*-Zustandes bei Substitution verändern. Da CTC- und P*-Zustand invers durch Substitution beeinflusst werden (vgl. Abb. 5.31), sollte sich auch ihr Charakter bei Substitution unterschiedlich verändern. Um diese Vermutung zu bestätigen, müssten lösungsmittelabhängige Messungen der verschiedenen Derivate durchgeführt werden. Erste Studien geben starke Hinweise darauf, dass sich die molekularen Eigenschaften der Intermediate CTC und P* durch Substitution verändern [Cor08c].

Das vorgestellte Modell erlaubt eine molekulare Interpretation der gefundenen Substituenten-Effekte. Mit Hilfe dieser Interpretation kann die Reaktionszeit für unbekannte Derivate qua-

litativ abgeschätzt werden. Im Fall der Stilben-Substitution kann durch die Verwendung der Hammett-Gleichung sogar eine quantitative Bestimmung durchgeführt werden²⁴. Die Reaktionsgeschwindigkeit von HTI-Derivaten kann somit durch chemische Substitution kontrolliert und gesteuert werden.

Es sollte betont werden, dass die beobachteten Substituenten-Effekte eindrucksvolle Beispiele der Beeinflussung von Photoreaktionen darstellen. Im Fall von Stilbenverbindungen zeigen sich zwar auch starke Substituenten-Einflüsse, die aber häufig mit einer Veränderung des Reaktionsmechanismus einhergehen [Pap97, Pap01]. Im Fall von Azobenzolderivaten sind nur sehr schwach ausgeprägte Substituenten-Effekte zu beobachten [Spö01, Mas04, Kol07].

Es wäre wünschenswert, die vorgestellten Studien durch weitere lösungsmittelabhängige Untersuchungen und Rechnungen (Potentialflächen Grundzustand, angeregter Zustand) zu ergänzen. Auf diese Weise könnte näher auf die elektronische Struktur der Zustände CTC, TS und P* eingegangen und das Reaktionsmodell aus Abb. 5.31 weiter verfeinert werden.

²⁴Dies gilt natürlich nur unter der Annahme, dass der betreffende Substituent den Reaktionsmechanismus nicht verändert.

6 Welcher Molekülteil bestimmt das photochemische Verhalten von Hemithioindigo?

Die in den vorangegangenen Kapiteln gewonnenen Resultate sollen nun verwendet werden, um die Eigenschaften von Hemithioindigo (HTI) mit denen seiner beiden molekularen Bestandteile Stilben und Thioindigo zu vergleichen. Dabei soll die Frage geklärt werden, welcher molekulare Bestandteil die Eigenschaften von HTI stärker beeinflusst.

Eine Gegenüberstellung der chemischen Strukturen der drei Substanzen ist in Abb. 6.1 gezeigt. Hierbei ist jeweils das thermodynamisch stabilere Isomer der Verbindungen dargestellt. Auf molekularer Ebene ist Hemithioindigo somit zu gleichen Teilen aus Stilben und Thioindi-

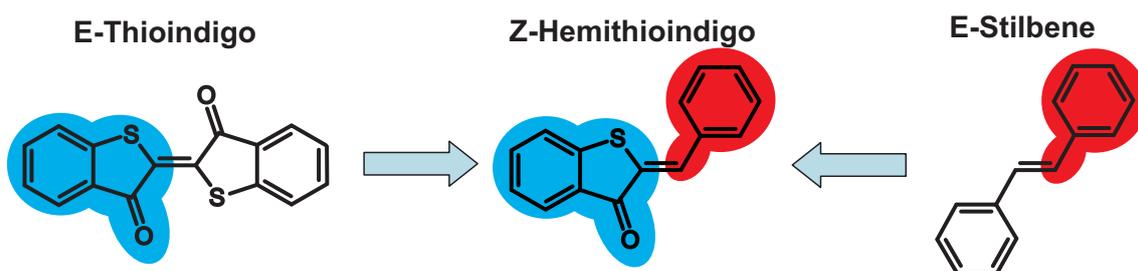


Abb. 6.1: Molekulare Strukturen von E-Thioindigo, Z-Hemithioindigo und E-Stilben. Die gezeigten Strukturen entsprechen den thermodynamisch stabileren Isomeren. Die chemische Zusammensetzung von Hemithioindigo ist farbig gekennzeichnet; diese Kennzeichnung hat keinerlei Bezug zur Synthese von HTI.

go zusammengesetzt (Abb. 6.1, hemi = halb)¹. Die folgenden Ausführungen zeigen eindeutig, dass HTI durch seinen Bestandteil Stilben bestimmt ist. Vor allem die photochemische Z/E-Isomerisierung von HTI zeigt keinerlei Ähnlichkeit zu Thioindigo.

Struktur und Absorption

Eine nähere Betrachtung der Absorptionsspektren offenbart, dass beide Bestandteile die Absorptionseigenschaften der neuen Verbindung HTI beeinflussen. Hierbei ist ein direkter Vergleich der drei Verbindungen schwierig, da Stilben und Thioindigo symmetrisch aufgebaut sind, während HTI ein asymmetrisches Molekül ist. Somit stellt sich die Frage, ob ein Vergleich der Z-Isomere bzw. E-Isomere der drei Verbindungen untereinander sinnvoll ist, oder

¹Die Darstellung in der Abbildung hat keinerlei Bezug zur Synthese der Verbindungen, diese ist in [Ste03, Her05, Her06, Sch07b] beschrieben. Wie schon in Kap. 4 erwähnt, ist die Nomenklatur für die thermodynamisch stabileren Isomere der drei Verbindungen aufgrund der Asymmetrie von HTI unterschiedlich. Die Regeln zur Benennung der Z- und E-Isomere finden sich in Kap. 1, Abb. 1.1.

6 Welcher Molekülteil bestimmt das photochemische Verhalten von Hemithioindigo?

ob die thermodynamisch stabileren bzw. weniger stabilen Formen untereinander verglichen werden sollten. Im Folgenden wird der Vergleich nur im Bezug auf die thermodynamische Stabilität durchgeführt². Eine Gegenüberstellung der Absorptionsspektren des $S_0 \rightarrow S_1$ -Über-

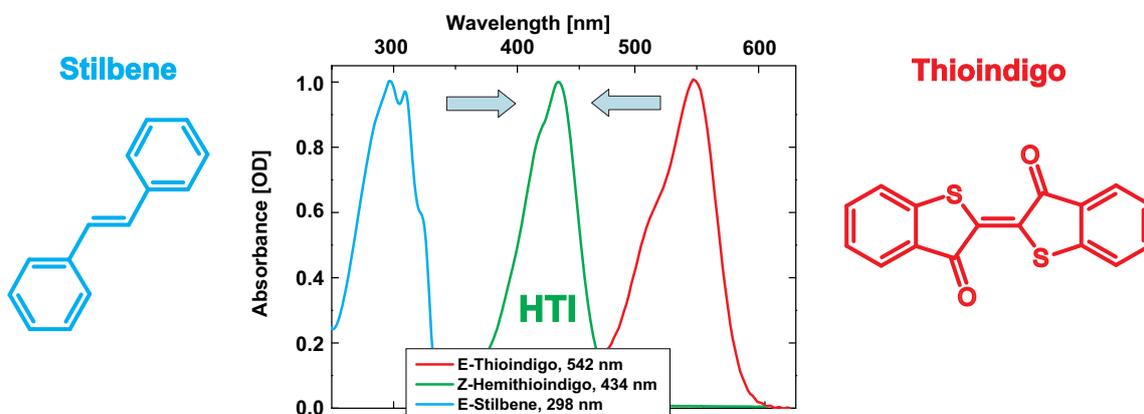


Abb. 6.2: Gegenüberstellung der Absorptionsspektren ($S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang) der thermodynamisch stabileren Isomere im Lösungsmittel Dichlormethan: E-Thioindigo, Z-Hemithioindigo und E-Stilben.

gangs der thermodynamisch stabileren Isomere ist in Abb. 6.2 gezeigt. Das Maximum der Absorptionsbande von HTI (Abb. 6.2, $\lambda_{max}^Z = 434$ nm) findet sich energetisch zwischen Stilben (Abb. 6.2, $\lambda_{max}^E = 298$ nm) und Thioindigo (Abb. 6.2, $\lambda_{max}^E = 542$ nm). Für den Fall der thermodynamisch stabileren Isomere scheint HTI eine Kombination beider Chromophore darzustellen, die jedoch stärker vom Thioindigo beeinflusst wird³. Die Kenndaten der Absorption für alle drei Verbindungen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Es wird ersichtlich, dass sich das

| | Thioindigo | Stilben | Hemithioindigo |
|--------------------------------|------------|------------|----------------|
| thermodynamisch stabiler | E-Isomer | E-Isomer | Z-Isomer |
| Absorption λ_{max} | 542 nm | 298 nm | 434 nm |
| thermodynamisch weniger stabil | Z-Isomer | Z-Isomer | E-Isomer |
| Absorption λ_{max} | 480 nm | 280 nm | 452 nm |
| Verschiebung λ_{max} | hypsochrom | hypsochrom | bathochrom |

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Kenndaten der Absorption für die Verbindungen Thioindigo, Stilben und Hemithioindigo.

Absorptionsmaximum ($S_0 \rightarrow S_1$) von Stilben und Thioindigo beim Übergang vom thermodynamisch stabileren Zustand (Tab. 6.1, E-Isomer, Stilben, Thioindigo) in den weniger stabilen Zustand (Tab. 6.1, Z-Isomer, Stilben, Thioindigo) hypsochrom verschiebt. Für HTI zeigt sich

²Diese Art von Vergleich erweist sich im Bezug auf die Eigenschaften der Photoreaktionen als sinnvoller. Somit werden die Verbindungen wie folgt gruppiert: (Gruppe 1) thermodynamisch stabilere Isomere E-Stilben, E-Thioindigo und Z-HTI; (Gruppe 2) thermodynamisch instabilere Formen Z-Stilben, Z-Thioindigo und E-HTI.

³Die Energie des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von HTI liegt näher an der von Thioindigo. Dies wird aber nur bei einer Auftragung der Absorptionsspektren auf einer Energieachse ersichtlich.

ein inverses Verhalten, bei dem das Absorptionsmaximum bathochrom verschoben wird, vgl. Tab. 6.1. Diese unterschiedliche Verschiebung der Absorptionsbanden durch die Photoisomerisierung ist auf eine strukturelle Besonderheit von HTI zurückzuführen. Alle drei Substanzen sind in der thermodynamisch stabileren Konformation planar (Abb. 6.1, Abb. 6.2). In der instabileren Form weisen Stilben und Thioindigo (Z-Isomer) eine leichte Verdrillung der zentralen Doppelbindung aufgrund sterischer Wechselwirkungen auf (Abb. 6.3). Der Diederwinkel weicht somit von seinem erwarteten Wert von 0° ab. Für HTI konnte mit quantenchemischen Methoden (DFT-Rechnungen), vgl. Abb. 4.2, gezeigt werden, dass beide Isomere planar sind ($\phi = 0^\circ$).

Diese strukturellen Unterschiede könnten die beobachtete Verschiebung der Absorptionsbanden erklären. Für Stilben und Thioindigo kommt es im Z-Isomer zu repulsiven Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen (Abb. 6.3, Thioindigo) oder Wasserstoffatomen (Abb. 6.3, Stilben). Dies bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande beim Übergang

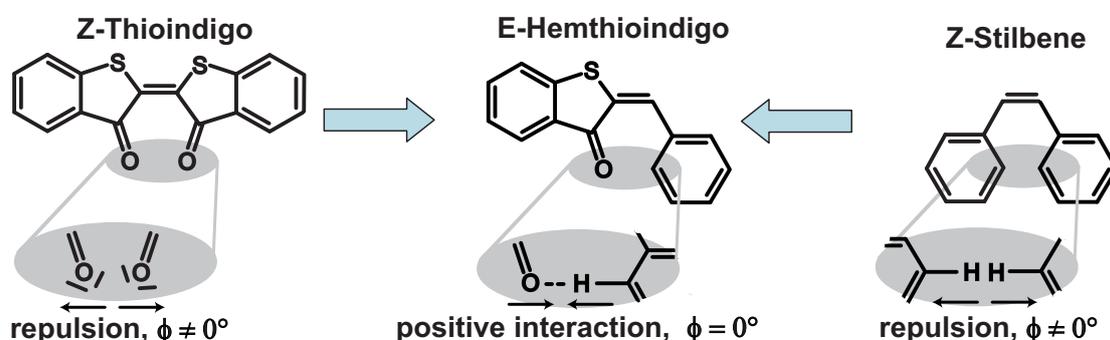


Abb. 6.3: Gegenüberstellung der chemischen Strukturen der thermodynamisch instabileren Isomere: Z-Thioindigo, E-Hemthioindigo und Z-Stilben. Es sind dabei verschiedene spekulative Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Molekülteilen schematisch dargestellt.

E \rightarrow Z, da der Grundzustand und der FC*-Zustand im S_1 durch die repulsiven Wechselwirkungen energetisch destabilisiert werden. Für das E-Isomer von HTI zeigt sich ein anderes Verhalten⁴. In der instabileren Konformation (E-Isomer) können eventuell positive Wechselwirkungen auftreten (Abb. 6.3). Die Planarität des E-Isomers (vgl. Abb. 4.2) gibt keinerlei Hinweise auf sterische Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff im Fall des E-HTI. Somit wird der Franck-Condon-Zustand des E-Isomers für diesen Fall relativ zum FC*-Zustand des Z-Isomers abgesenkt. Das Chromophor besitzt also im Fall von HTI in der thermodynamisch instabileren Konformation (E-Isomer) einen bathochrom verschobenen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang.

Isomerisierung im Singulett-Zustand: Stilben

Die photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen von Stilben finden auf einer Pikosekundenzeitskala statt und laufen für das unsubstituierte System fast ausschließlich über Singulett-Zustände ab (vgl. Kap. 2.3 und Abb. 6.4). Die Zeitskala der E \rightarrow Z-Isomerisierung variiert je nach Lösungsmittel und kann für ein unpolares Lösungsmittel zu ≈ 100 ps angegeben werden (Abb. 6.4). Der langsamste Schritt der Photoreaktion ist mit der Verdrillung der zen-

⁴An dieser Stelle könnte natürlich auch anders argumentiert werden: Der Übergang vom E- in das Z-Isomer ist für alle drei Verbindungen hypsochrom.

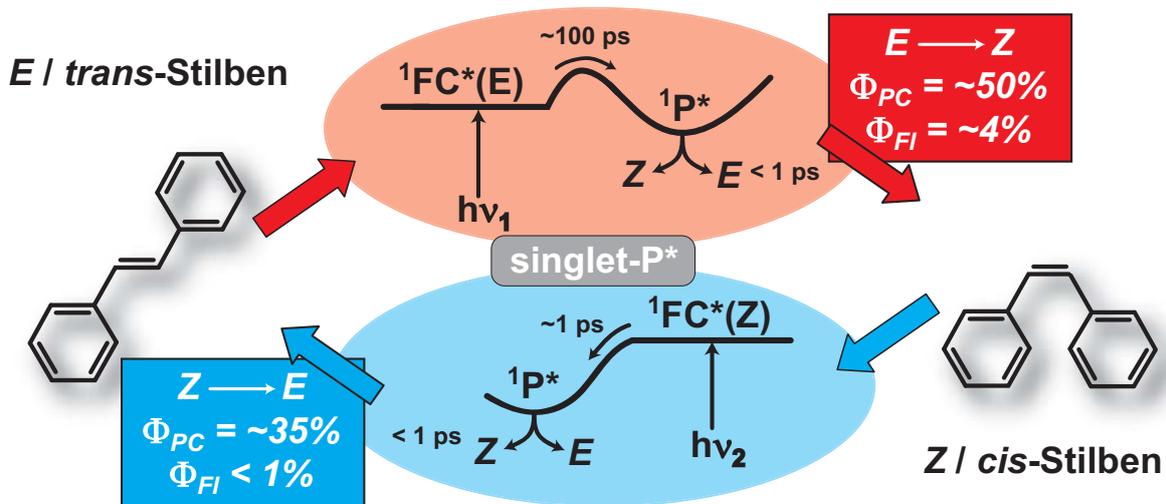


Abb. 6.4: Zusammenfassung der photoinduzierten Isomerisierungsprozesse in Stilben.

tralen Doppelbindung um 90° verbunden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch eine Potentialbarriere zwischen dem FC^* -Bereich und dem P^* -Zustand festgelegt. Die inverse $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung läuft barriereelos und ultraschnell < 1 ps ab (Abb. 6.4). Auch sie weist den P^* -Zustand als Intermediat auf. P^* ist somit ein gemeinsames Intermediat beider Photoreaktionen. Dies zeigt sich in den Reaktionsquantenausbeuten für beide Reaktionen von $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = 52\%$ und $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = 35\%$ [Wal91]⁵. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind aufgrund der schnellen Reaktionszeiten klein: $\phi_{Fl}^E = 4\%$ und $\phi_{Fl}^Z < 1\%$ [Wal91]. Substitutionseffekte zeigen sich beim Stilben vor allem im Fall stark polarer Substituenten. Dabei kann sich jedoch häufig der Reaktionsmechanismus im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung verändern. Die Einführung von Halogenatomen oder einer Nitrogruppe kann zusätzlich bewirken, dass merkliche Anteile der angeregten Moleküle über einen Triplett-Pfad isomerisieren [Sal90, Wal91, Mei92, Goe95]. Der Triplett-Pfad spielt aber nur dann eine Rolle, wenn die Interkombination (engl. intersystem crossing = ISC) durch Gruppen mit großer Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zum unsubstituierten Stilben erhöht ist. Stilben bietet der Mischverbindung HTI somit als Reaktionskanal schnelle interne Konversion über den Singulett- P^* -Zustand.

Isomerisierung im Triplett-Zustand: Thioindigo

In die photochemische Isomerisierung von Thioindigo sind ausschließlich Triplett-Zustände involviert (Abb. 6.5). Die Singulett-Zustände tragen nicht merklich zur Ausbeute der Reaktion bei. Für beide Photoreaktionen ($Z \rightarrow E$, $E \rightarrow Z$) liegen gemeinsame Intermediate vor. Die fluoreszierenden Singulett-Zustände $S_1(Z)$ und $S_1(E)$ beider Isomere wandeln sich nach Lichtanregung in die Triplett-Zustände $T_1(E)$ und $^3P^*$ um. Diese Reaktion ist im Fall des verdrehten Z-Isomers schnell ($< ns$) und läuft für das E-Isomer mit 13 ns ab [Kir77]. Aus diesem Grund findet sich für das E-Isomer eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von $\phi_{Fl}^E = 70\%$. Nach Entvölkerung des E-Isomer Singulett-Zustandes durch Fluoreszenz und ISC ($\phi_{ISC}^E < 25\%$,

⁵Die Summe der beiden Reaktionsquantenausbeuten muss, wie in Kap. 4.4 erläutert, bei einem gemeinsamen P^* -Zustand näherungsweise einen Wert von Eins ergeben.

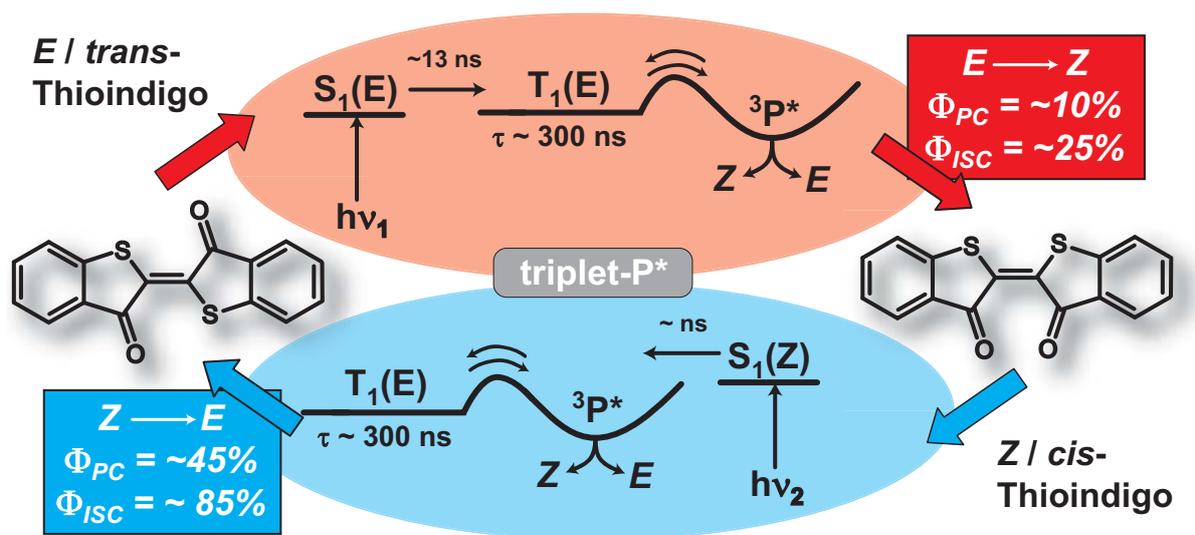


Abb. 6.5: Zusammenfassung der photoinduzierten Isomerisierungsprozesse in Thioindigo.

[Kir77]) ist der $T_1(E)$ -Zustand mit der verbleibenden Population besetzt. Dieser kann nach Überqueren einer Barriere in den Triplett- P^* übergehen und verzweigt dabei in Produkt und Edukt. Es wird eine photochemische Quantenausbeute von $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = 11\%$ erreicht (Abb. 6.5)⁶. Da die Kinetik der Produktbildung mit dem Zerfall des Triplett-Zustandes $T_1(E)$ übereinstimmt, wird angenommen, dass eine Isomerisierung ausschließlich über den Triplett-Pfad stattfindet. Für Thioindigo spielt eine Isomerisierung über den Singulett-Pfad keine Rolle [Kir75, Mae84]. Das Z-Isomer hat vermutlich eine stark erhöhte Rate für ISC ($\phi_{ISC}^Z < 85\%$ [Kir77]) und verlässt den strahlenden Singulett-Zustand wesentlich schneller. Dabei erreicht es die beiden Zustände $T_1(E)$ und $^3P^*$, welche dem oben beschriebenen Zerfallsweg in den Grundzustand folgen. Aufgrund der schnellen Interkombination liegt in diesem Fall eine wesentlich höhere Reaktionsquantenausbeute von $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = 45\%$ vor. Der Thioindigoteil von HTI bietet als Reaktionskanal Fluoreszenz, Interkombination und eine Isomerisierungsreaktion über Triplett-Zustände in einem langsamen Zeitbereich von mehreren Hundert Nanosekunden.

Hemithioindigo — photochemisch ein Hemistilben?

Für einen Vergleich der vorgestellten Literaturmodelle werden die HTI-Daten aus Kap. 4/5 kurz zusammengefasst. HTI zeigt Isomerisierungsprozesse auf einer Pikosekundenzeitskala (Abb. 6.6). Die Untersuchungen von verschiedenen Derivaten weisen keinerlei Anhaltspunkte für eine Isomerisierung über Triplett-Zustände auf. Beide Isomerisierungsprozesse ($Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$) von HTI laufen ausschließlich in Singulett-Zuständen ab. Dabei wird die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung mit einer Zeitkonstante von etwa 30 ps vollzogen. Die Reaktionszeit wird durch eine Potentialbarriere im angeregten Zustand bestimmt. Nach Erreichen des 90° -verdrillten Phantomzustandes P^* wird der Grundzustand innerhalb einer Pikosekunde wieder bevölkert. Die inverse Reaktion von $E \rightarrow Z$ läuft auf einer schnelleren Zeitskala < 10 ps ab. Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind entsprechend der Reaktionszeiten extrem klein

⁶Die Quantenausbeuten sind stark vom Luft- oder Sauerstoffgehalt der jeweiligen Lösungen abhängig. Die Werte der Reaktionsquantenausbeuten sind für entgaste Benzollösungen angegeben [Kir75, Mae84].

6 Welcher Molekülteil bestimmt das photochemische Verhalten von Hemithioindigo?

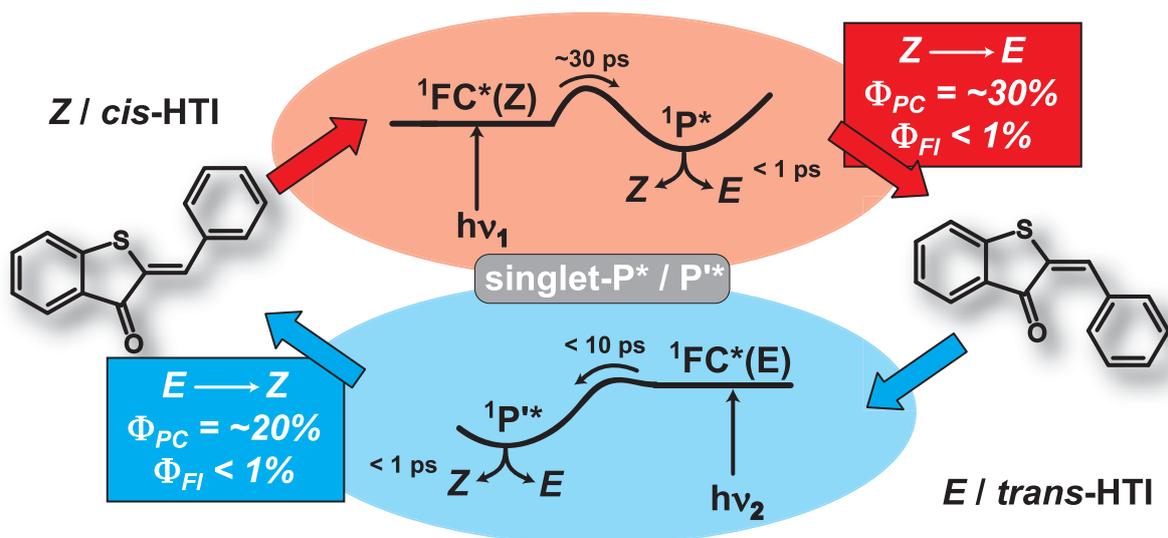


Abb. 6.6: Zusammenfassung der photoinduzierten Isomerisierungsprozesse in Hemithioindigo.

(< 1%). Der Franck-Condon-Bereich ist für beide Reaktionen durch eine Barriere von der 90° -verdrillten Struktur getrennt. Im Fall von HTI liegen wahrscheinlich zwei unterschiedliche Zustände P^* und P'^* vor, da die Quantenausbeuten von $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} \approx 30\%$ und $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} \approx 20\%$ nicht auf einen gemeinsamen Zustand schließen lassen⁷. Dieser Befund ist offensichtlich auf die Asymmetrie von HTI zurückzuführen und findet sich auch für unsymmetrisch substituierte Stilbenderivate [Wal91]. Die Höhe der Barrieren und auch die Reaktionszeit werden extrem stark durch Substitution verändert.

Die historisch begründete Namensgebung der Substanzklasse Hemithioindigo (HTI) sollte somit aus photochemischer Sicht geändert werden. HTI zeigt in nahezu allen Eigenschaften große Ähnlichkeit zu Stilben und seinen Derivaten. Aufgrund seiner chemischen Struktur ist die Verbindung somit sinnvoller Weise als Hemistilben oder Hemistilben-Hemithioindigo zu bezeichnen.

Abschließend verbleibt die Frage, aus welchem Grund HTI photochemisch viel stärker seinem Bestandteil Stilben ähnelt. Ein einfacher Ansatz zur Lösung dieses Problems bieten die Raten von Stilben und Thioindigo, mit denen der FC^* -Zustand verlassen wird⁸. Sowohl Stilben als auch Thioindigo bieten dem gemischten Molekül HTI jeweils einen Reaktionskanal an:

- E-Stilben bietet die Möglichkeit auf einer Pikosekundenzeitskala den Singulett- P^* -Zustand zu erreichen. Mit einer typischen Zeitkonstante von ≈ 100 ps ($Z \rightarrow E$) liegt eine Rate der strahlungslosen Desaktivierung (IC) von $k_{IC} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ vor.
- E-Thioindigo verlässt den fluoreszierenden Singulett-Zustand innerhalb von $\tau_{Fl} = 13$ ns durch Fluoreszenz und Interkombination. Die gemeinsame Rate von Fluoreszenz und ISC beträgt somit $k_{Fl/ISC} = 8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

⁷Für eine nähere Diskussion aller Möglichkeiten vergleiche Kap. 4.4.

⁸Für eine Vereinfachung des Problems soll dabei nur die Reaktion $Z \rightarrow E$ vom thermodynamisch stabileren Zustand in den instabileren betrachtet werden.

Wenn man annimmt, dass diese beiden Reaktionskanäle im HTI-Molekül miteinander in Konkurrenz stehen, wird sofort verständlich, dass die Isomerisierung über den Singulett-Pfad (Stilben) im Vergleich zu Fluoreszenz und ISC (Thioindigo) um den Faktor ≈ 100 wahrscheinlicher ist. Dieser Vergleich macht eindeutig klar, warum HTI sich sehr ähnlich zu einem Stilbenderivat verhält. An dieser Stelle wäre es wünschenswert, dass Rechnungen der Potentialflächen angeregter Zustände von HTI als Ergänzung zu den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Studien erstellt werden. Mit Hilfe solcher theoretischer Untersuchungen wäre es möglich, ein noch besseres Verständnis der Mechanismen und molekularen Grundlagen der HTI-Photoisomerisierung zu entwickeln.

Im direkten Vergleich zwischen Stilben und seinem Derivat HTI finden sich nur kleinere Unterschiede, die im Folgenden näher ausgeführt werden: Die Reaktion vom thermodynamisch stabileren Isomer zum thermodynamisch instabileren läuft im Fall von HTI mit ≈ 30 ps, für Stilben hingegen mit ≈ 100 ps ab. HTI weist somit für diese Reaktion eine kleinere Barriere zwischen dem Franck-Condon-Bereich und dem P*-Zustand auf. Die verringerte Barriere kann durch eine Stabilisierung des zwitterionischen P*-Zustandes im Fall von HTI erklärt werden, die durch die Asymmetrie von HTI verursacht wird. Eine weitere mögliche Erklärung für die schnellere Reaktion von HTI findet sich in den Strukturen der thermodynamisch instabileren Isomere. Der Übergang in das E-Isomer scheint für HTI, vgl. Abb. 6.3, nicht durch repulsive Wechselwirkungen wie im Fall von Stilben gekennzeichnet zu sein. Somit weist die Reaktion im Fall von HTI eine größere Triebkraft auf, was eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bewirken kann.

Für die inverse Reaktion findet sich für HTI eine langsamere Isomerisierung von < 10 ps im Vergleich zur ultraschnellen Reaktion < 1 ps im Fall von Stilben. Auch dies lässt sich durch einen Vergleich der Strukturen von Z-Stilben und E-HTI erklären. Die stark getriebene Reaktion des Z-Stilben wird durch die Verdrillung des Moleküls bestimmt. Das E-Stilben beginnt hierbei seine Reaktion schon näher an der 90° -verdrillten Struktur, da die Gleichgewichtskonformation im Grundzustand schon von einem Diederwinkel von 0° abweicht. Die Reaktion läuft daher barriereelos und ultraschnell < 1 ps ab, da eine steile Potentialfläche vorliegt und die geometrische Änderung aufgrund des Diederwinkel $\neq 0^\circ$ kleiner als im Fall einer planaren Spezies ist. Für das E-HTI ist die Ausgangsstruktur jedoch planar und hat somit einen längeren Weg auf der S_1 -Potentialfläche und/oder eine größere Barriere auf dem Weg zum P'-Zustand zu überwinden.

Zusammenfassung: Hemithioindigo ist photochemisch ein Hemistilben

Die in diesem Kapitel vorgestellten Vergleiche zeigen eindeutig, dass die Eigenschaften von HTI nahezu vollständig von seinem molekularen Bestandteil Stilben geprägt sind. Eine kurze Übersicht der Photoreaktionen ist in Abb. 6.7 gegeben. HTI folgt wie Stilben einem Isome-

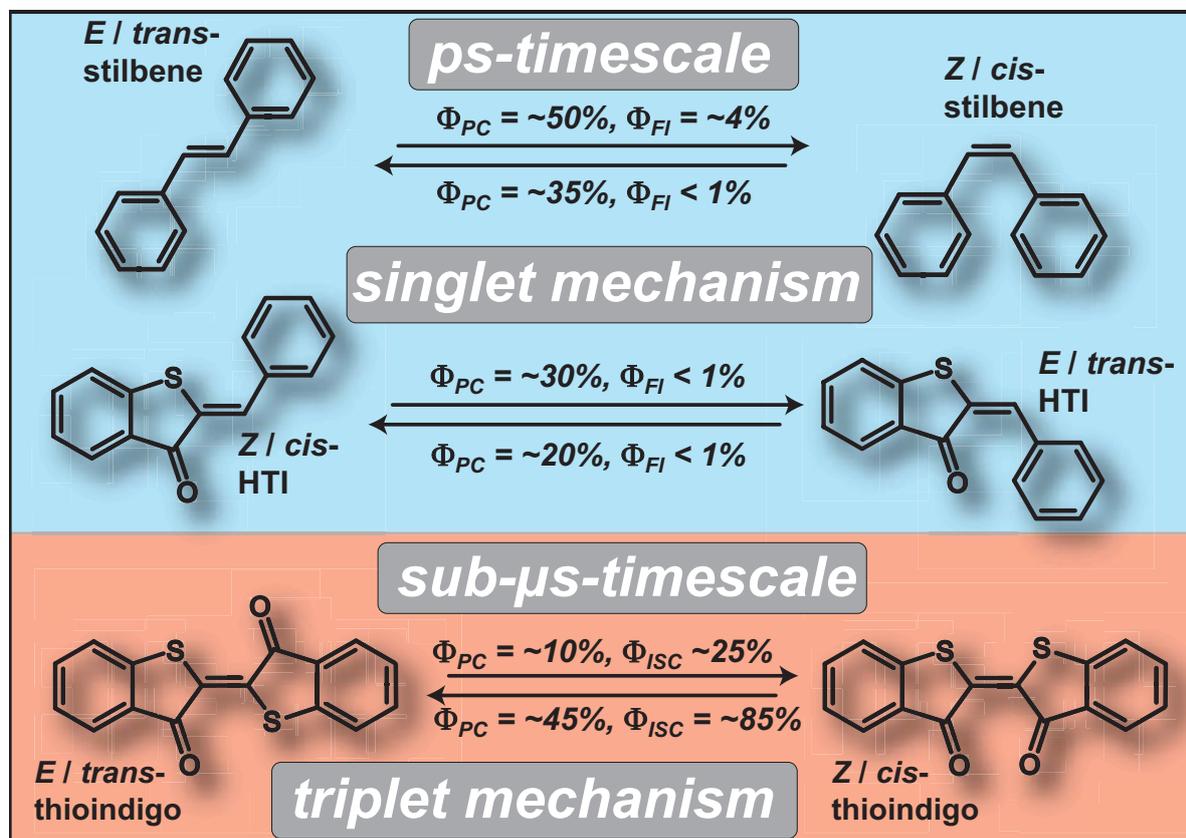


Abb. 6.7: Vergleich der Verbindungen Stilben, Hemithioindigo und Thioindigo.

risierungsmechanismus, der über Singulett-Zustände abläuft. Weiterhin findet die Reaktion auch auf einer Pikosekundenzeitskala statt (Abb. 6.7). Die an verschiedensten HTI-Derivaten durchgeführten Experimente zeigen keinerlei Hinweis auf Ähnlichkeiten zu Thioindigo, welches auf langer Zeitskala $> ns$ und ausschließlich über Triplett-Zustände isomerisiert, vgl. Abb. 6.7. Der molekulare Bestandteil Stilben dominiert die Eigenschaften von HTI vollständig. HTI hat in nahezu allen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften enorme Ähnlichkeit zu einem Stilben-Derivat.

7 Anwendung photochromer Hemithioindigo-Verbindungen: Ultraschnelle Peptidschalter und Chromopeptide

Das folgende Kapitel soll den Einsatz photochromer Hemithioindigo-Verbindungen (HTI) im biophysikalischen Bereich demonstrieren. Eine bekannte Anwendung optisch steuerbarer Schaltermoleküle ist ihr Einsatz als mechanischer Trigger in Peptidstrukturen. Für Azobenzolderivate konnte erfolgreich gezeigt werden, dass diese geeignet sind, um gezielte Konformationsänderungen in Peptidstrukturen auszulösen [Ren00, Ren06]. Die im Peptid induzierten konformationellen Änderungen können dann mit hoher Zeitaufösung (für Azobenzol im Bereich weniger Pikosekunden [Spö02, Wac04, Sch07c]) z. B. über IR-Detektion der Amid-I-Bande sichtbar gemacht werden [Bre03a, Bre03b, Bre03c, Sch07c]. Um diese Experimente zur Untersuchung von Faltungsprozessen durchführen zu können, werden photochrome Pseudoaminosäuren in eine kleine Peptidstruktur (ca. 10 – 20 Aminosäuren) integriert, vgl. Abb. 7.1. Mit Hilfe von Azobenzolderivaten konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt viele aussa-

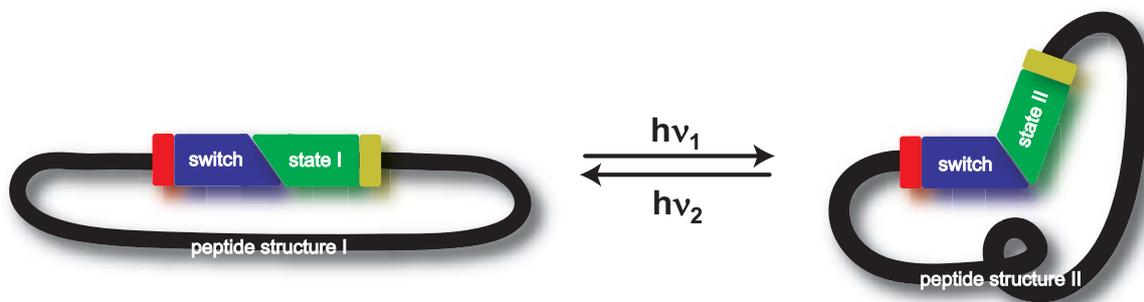


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der photoinduzierten Faltungsprozesse in Chromopeptiden. Die durch Lichteinwirkung veränderbare Struktur des Schaltermoleküls (switch) kann in zwei konformereren Zuständen vorliegen (Zustand I oder II \equiv Z- oder E-Isomer). Änderungen der Schalterstruktur induzieren faltungsähnliche Prozesse im Peptidrückgrat. Diese initialen Prozesse der Peptidfaltung können mit geeigneten Methoden auf schnellster Zeitskala (Pikosekundenbereich) verfolgt werden.

gekräftigte Studien mit dem Schwerpunkt der initialen Faltungsdynamik durchgeführt werden [Ham00, Spö02, Bre03b, Bre03c, Wac04, Sat04c, Sch07c]. Azobenzol-basierte photoschaltbare Aminosäuren sind aber aufgrund ihrer Toxizität und leichten Oxidierbarkeit nicht für Studien *in vivo* geeignet. Ein weiterer Schwachpunkt von Azobenzolschaltern findet sich in den spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen. Die Photoisomerisierungen, welche das eigentliche Triggerereignis darstellen, sind zwar schnell (< 10 ps), müssen jedoch durch $n\pi^*$ -Anregung induziert werden. Die schwachen $n\pi^*$ -Absorptionsbanden der beiden isomeren Formen Z und E von Azobenzol zeigen jedoch einen großen spektralen Überlapp. Dies

erschwert eine selektive Anregung nur eines Isomers. Im zeitaufgelösten Faltungsexperiment bedeutet dies experimentelle Komplikationen und erschwert die Deutung der gewonnenen Resultate stark.

In diesem Kapitel wird eine neue Molekülklasse als Schalter vorgestellt, die einige der genannten Probleme beheben kann: Das photochrome HTI isomerisiert ähnlich wie Azobenzol im Zeitbereich von einigen 10 ps und weist für seine beiden Isomere Z und E stärker getrennte Absorptionsbanden mit großer Absorptionsintensität auf. Auch HTI ändert seine Struktur in Folge der Isomerisierung und sollte somit eine angebundene Peptidstruktur merklich durch seine Photoreaktion beeinflussen. Im vorliegenden Abschnitt wird die Frage geklärt, ob HTI in Peptidstrukturen seine photochromen Eigenschaften behält und der kinetische Ablauf des Isomerisierungsprozesses nicht negativ durch das angehängte Peptid beeinflusst wird. Dazu werden zwei HTI-Chromopeptide und weitere Schalterstrukturen mit ihren Eigenschaften vorgestellt.

7.1 Motivation: Peptid- und Proteinfaltung

Proteine und Peptide nehmen an einer Vielzahl von wichtigen biologischen Prozessen teil. Beispielsweise kontrollieren und katalysieren sie biochemische Reaktionen. Bei inkorrekt er Struktur oder Faltung einer biologisch aktiven Peptidstruktur können verschiedenste Krankheiten wie beispielsweise Alzheimer entstehen. Das Verständnis der Funktionsweise von Peptiden und Proteinen ist sehr eng mit ihrer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Auf genetischer Ebene ist als erste Beobachtungsgröße nur die Aminosäuresequenz eines bestimmten Proteins oder Peptids eindeutig festzustellen. In der Natur werden in Aminosäuren 20 verschiedene Seitenketten eingesetzt. Die unterschiedlichen Aminosäuren können linear über Peptidbindungen beliebig miteinander kombiniert werden. Die Peptidbindungen zwischen den einzelnen Aminosäuren entstehen durch eine Kondensationsreaktion von Carboxyl- und Aminogruppe. Die eigentliche biologische Funktion eines Peptids wird von seiner nativen, dreidimensionalen Struktur bestimmt, die erst durch Faltung der zunächst ungeordneten Aminosäurekette entstehen kann. Um diese biologisch aktive Struktur zu erreichen, beginnt ei-

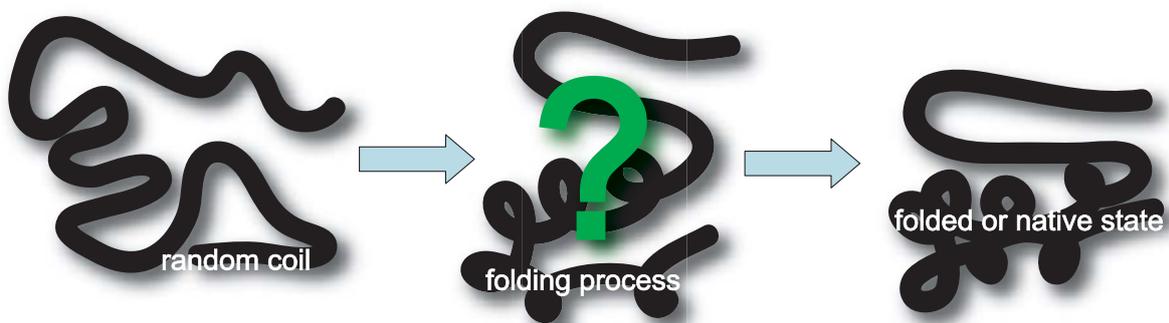


Abb. 7.2: Schematische Darstellung der Faltungsprozesse in Peptidketten. Die ungeordnete Aminosäurekette (random coil, links) beginnt im Faltungsprozess mit der Ausbildung von Sekundärstrukturelementen wie z. B. α -Helices oder β -Faltblättern. Der Faltungsprozess endet mit einem funktionsfähigen Peptid mit wohldefinierter dreidimensionaler Struktur (rechts).

ne zunächst ungefaltete Aminosäurekette (random coil) Sekundärstrukturelemente, wie z. B. α -Helices oder β -Faltblätter, auszubilden (Abb. 7.2). Anschließend kommt es zu verschiedenen Interaktionen, welche die dreidimensional gefaltete, native Struktur des Peptids ergeben (Abb. 7.2). Spezifische Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Aminosäuren sind durch deren Abfolge in der linearen Aminosäurekette bestimmt und bewirken die Ausbildung der späteren nativen Struktur. In der Literatur finden sich eine Reihe von Modellen zur Beschreibung der Peptidfaltung. Die Bekanntesten sind das Nucleation-Growth-Modell und das Framework-Modell [Gia03]. Der Zusammenhang zwischen der Aminosäurenabfolge und der dreidimensionalen Struktur ist aber bis heute noch weitgehend unverstanden. Zwar ist die native Struktur bereits in der Aminosäurenabfolge codiert, doch ist es noch nicht möglich aus der Sequenz von Aminosäuren eine Voraussage über die Funktion und Struktur des gefalteten nativen Proteins zu machen. Zusätzlich zur Aminosäuresequenz beeinflussen viele andere Faktoren (Temperatur, pH-Wert usw.) die Strukturbildung eines Peptids oder Proteins.

Um Faltungsprozesse mit ausreichender Genauigkeit beschreiben und verstehen zu können, müssen alle Zustände entlang der spezifischen Reaktionskoordinaten in Abhängigkeit von der Zeit charakterisiert werden. Detaillierte Informationen zur Struktur von Peptiden und Proteinen in nativer Umgebung können mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Leider weisen diese Methoden eine unzureichende Zeitauflösung (ms- μ s Zeitbereich) auf, was ihren Einsatz auf die Untersuchung von langsamen Struktur-dynamiken beschränkt. Die erste Kontaktbildung zweier Aminosäuren im random coil kann jedoch schon auf einer Sub-Nanosekundenzeitskala stattfinden [Fie07]. Auch die Ausbildung von Sekundärstrukturelementen findet im Sub-Mikrosekundenbereich statt. Die Bildung der Tertiärstruktur ist eine langsamere Reaktion im Bereich von Mikro- bis Millisekunden. Generell kann man sagen, dass der Faltungsprozess in mehrere zeitliche Abschnitte untergliedert werden kann. Er variiert je nach Protein oder Peptid stark und kann sogar bis in den Bereich von Stunden reichen [McC87, Bie99a, Kub04].

Somit sind komplementäre experimentelle Techniken notwendig, um alle Prozesse und Zeitbereiche der Faltung untersuchen zu können [Bie99b, Kri03, Fie07]. Betrachtet man die Faltung beispielsweise auf molekularer Ebene, so beginnen Faltungsprozesse nicht erst mit der Kontaktbildung von Aminosäuren, sondern schon mit der Bewegung von Peptid- und Seitengruppen auf einer Pikosekundenzeitskala. Die Beobachtung dieser initialen Prozesse der Peptidfaltung ist erst durch die Anwendung von photoschaltbaren Aminosäuren möglich geworden. In diesem Kapitel soll das Potential der HTI ω -Aminosäure als Triggermolekül photoinduzierter Faltungsreaktionen getestet werden.

7.2 Chromopeptide auf Basis der HTI ω -Aminosäure

Im Folgenden werden Chromopeptide untersucht, welche die HTI ω -Aminosäure (vgl. Kap. 4) im Peptidrückgrat besitzen (Abb. 7.3, [Lou04, Cor06]). Es ist möglich, das Schaltermolekül durch Einstrahlen von Licht schnell zwischen zwei verschiedenen konformereren Zuständen zu schalten (Abb. 7.3). Der kinetische Ablauf der Isomerisierungsreaktion des HTI-Chromophors soll dabei untersucht und mit dem ursprünglichen Schaltermolekül verglichen werden. Die Isomerisierungsreaktion des Chromophors selbst kann dabei durch zeitaufgelöste

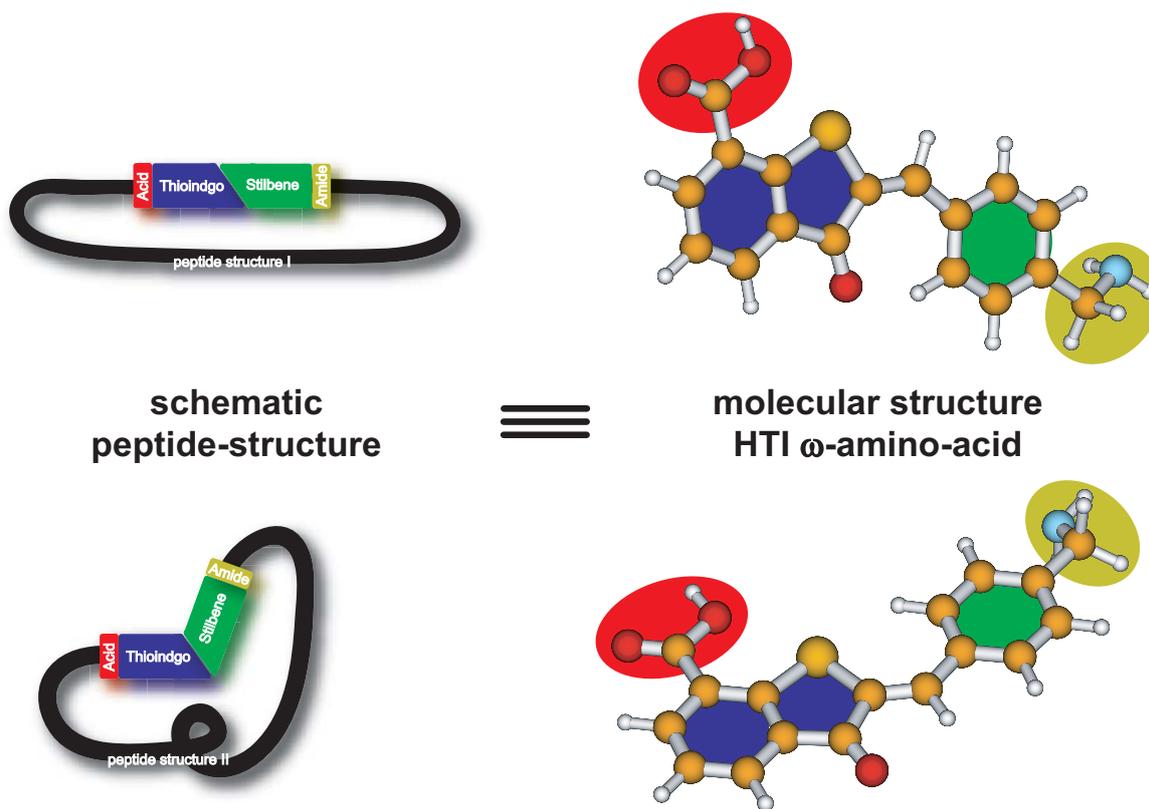


Abb. 7.3: Schematische Darstellung der photoinduzierten Faltungsprozesse in HTI-Chromopeptiden mit Bezugnahme auf die molekulare Struktur der HTI ω -Aminosäure. Lichtanregung schaltet innerhalb weniger 10 ps reversibel zwischen den beiden gezeigten Konformationen hin und her.

TA-Spektroskopie verfolgt werden. Die Änderungen der Peptidstruktur als Folge der Isomerisierung können mit geeigneten Methoden (z. B. IR-Detektion der Amid-I-Bande) sichtbar gemacht werden [Ham98, Bre03a, Bre03b, Bre03c, Gna04, Sch07c]. Die Geschwindigkeit der Photoreaktion des Schaltermoleküls legt dabei die Zeitauflösung des eigentlichen Faltungsexperiments fest. Es sollte dabei innerhalb einer möglichst kleinen Zeitspanne isomerisieren, sodass das Peptid möglichst schnell und nachhaltig beeinflusst wird. Neben Z/E-Isomerisierungen von Azobenzol [Sch07c], Stilben [Erd06] oder HTI [Lou04, Cor06] könnten auch andere photochemische Reaktionen wie z. B. der elektrozyklische Ringschluss bzw. die Ringöffnung von Chromenen [Que05], Fulgiden oder Fulgimiden [Mal06] oder Diarylethenen [Iri00] als Triggerereignis verwendet werden. Der Bindungsbruch von Disulfidbrücken in Peptidstrukturen durch UV-Bestrahlung stellt eine weitere Methode zur Initiierung einer Faltungsreaktion dar [Vol97].

7.2.1 Biologische Vorlage für HTI-Peptide: Das Grb2-SH2 Protein

Die biologisch relevante Aminosäuresequenz (engl. active side) der im folgenden Abschnitt untersuchten HTI-Chromopeptide wird durch pTyr-Val-Asn-Val beschrieben. Diese Sequenz stellt ein Bindungsmotiv für das Grb2-SH2 Protein dar. Dieses ist an Protein- und Ligandenbindungen zur Signaltransduktion, vermittelt durch Tyrosin-Kinase, beteiligt [Ett98]. Funda-

mentale Prozesse, z. B. die Genexpression, werden in eukaryotischen Zellen durch externe Signale gesteuert. Diese spielen somit eine entscheidende Rolle für die Regulation des Zellzyklus [Pri06]. Eine große Zahl von Krankheiten, beispielsweise Krebs oder Arteriosklerose, ist mit Störungen dieser Signaltransduktionsketten verbunden. In diesem Bereich befasst sich die medizinische Chemie mit dem Einsatz von Grb2-SH2 Antagonisten in chemotherapeutischer Behandlung von Brustkrebs [CE98]. Hierbei sollen die Grb2-SH2 Antagonisten den RAS-Signalfad selektiv unterbrechen. In diesem Zusammenhang könnten zyklische HTI-basierte Phosphopeptide ein photoschaltbarer und somit einer in seiner Bindungsstärke veränderbarer Partner des Grb2-SH2 Proteins sein. Die Signalketten könnten dabei *in vitro* oder *in vivo* an- oder ausgeschaltet werden [Cor06].

7.2.2 Das lineare Peptid

Für erste experimentelle Studien wird das in Kap. 7.2.1 vorgestellte Bindungsmotiv für das Grb2-SH2 Protein pTyr-Val-Asn-Val leicht modifiziert. Die hydrolyseanfällige Aminosäure Phosphotyrosin (pTyr) wird durch Phenylalanin (Phe) ersetzt (Abb. 7.4). Im ersten Schritt der

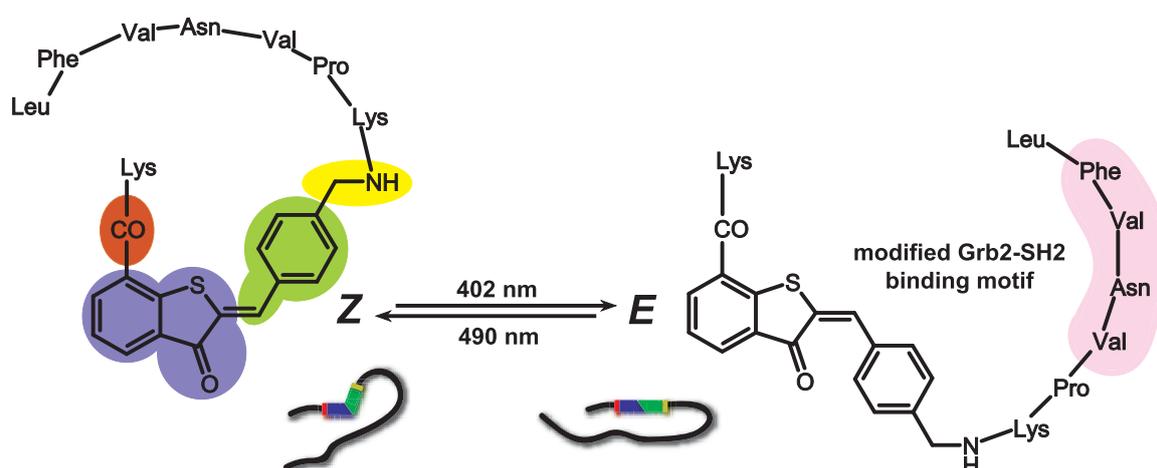


Abb. 7.4: Chemische Struktur des linearen HTI-Chromopeptids auf Basis der HTI ω -Aminosäure. Die molekularen Bestandteile sind im Bezug auf Abb. 7.3 zusammen mit der biologisch relevanten Aminosäureabfolge farbig markiert.

Synthese wird die HTI ω -Aminosäure aus Kap. 4 in ein lineares Peptid eingebaut (Abb. 7.4). Dieses System dient als Referenz zum eigentlichen lichtschtbaren Zyklopeptid, da die lineare Peptidstruktur wenig Einfluss auf die Reaktionskinetik des Chromophors haben sollte. Die UV/VIS Absorptionsspektren der beiden isomeren Formen des linearen Peptids sind nahezu identisch mit dem ursprünglichen Schaltermolekül der HTI ω -Aminosäure (Abb. 4.3) und werden deshalb nicht separat gezeigt. Die maximale Absorptionen ($S_0 \rightarrow S_1$) des Z- sowie des E-Isomers sind leicht in den roten Spektralbereich verschoben. Die Quantenausbeuten der Photoreaktionen für das lineare Peptid betragen nach Gl. 3.1 $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = (19 \pm 5)\%$ und $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = (5 \pm 5)\%$. Diese experimentellen Ergebnisse zeigen, dass der HTI-Schalter seine photochromen Eigenschaften in der Peptidstruktur beibehält. Nun sollen die photochemischen Reaktionen in Analogie zu Kap. 4 mit TA-Spektroskopie untersucht werden. Eine Übersicht der beiden Messungen ist in Abb. 7.5 zu finden. Dabei zeigen sich für beide Photoreaktionen

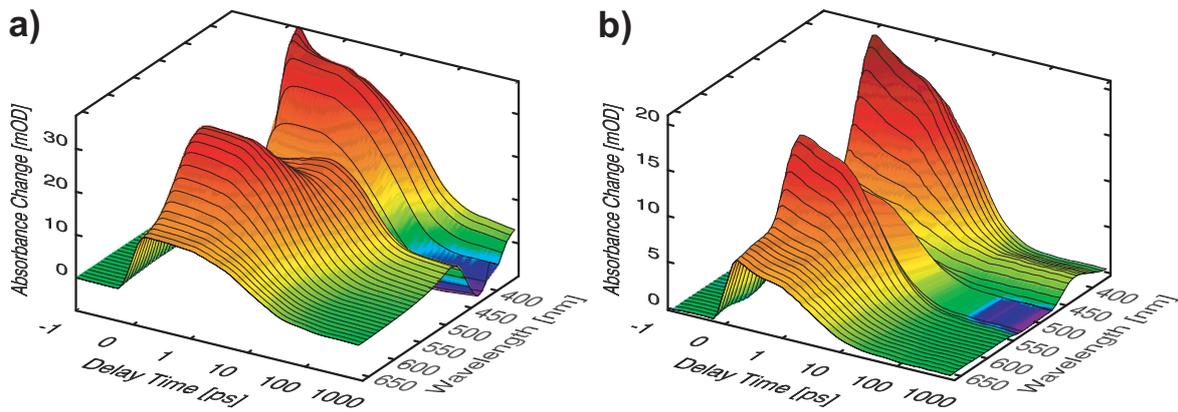


Abb. 7.5: Dreidimensionale transiente Spektren der Isomerisierungsprozesse des linearen Chromopeptids. a) Z→E-Isomerisierung, 400 nm Anregung. b) E→Z-Isomerisierung, 500 nm Anregung. Die Zeitachse hat zu Beginn einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf.

(Abb. 7.5a/b) große Übereinstimmungen verglichen mit den Daten des Schalters aus Kap. 4. Im Fall der Z→E-Isomerisierung (Abb. 7.5a) finden sich kinetische Prozesse auf einer 10 – 50 ps Zeitskala (vgl. dazu Abb. 7.5a und Abb. 4.4a). Wieder zeigt sich zu frühen Verzögerungszeiten im kurzwelligeren Bereich eine induzierte Absorption (excited state absorption = ESA), die bei ca. 430 nm von einem Ausbleichen des Grundzustandes (GSB) überlagert ist. Das zweite Maximum der ESA ist bei ca. 580 nm zu finden. Im langwelligeren Bereich > 460 nm zeigen sich deutlich die spektralen Signaturen von zwei Komponenten mit unterschiedlichen Zeitkonstanten. Diese überlappen im Fall des Schaltermoleküls vollständig (vgl. dazu Abb. 7.5a und Abb. 4.4a). Es scheint, dass die ESA, ähnlich wie die Grundzustandsabsorption im Fall des linearen Peptids, in den roten Spektralbereich verschoben ist. Dies ändert das Aussehen des transienten Spektrums im längerwelligeren Spektralbereich, während die kinetischen Prozesse aber nahezu identisch sind. Der Datensatz kann durch die in Abb. 7.6a

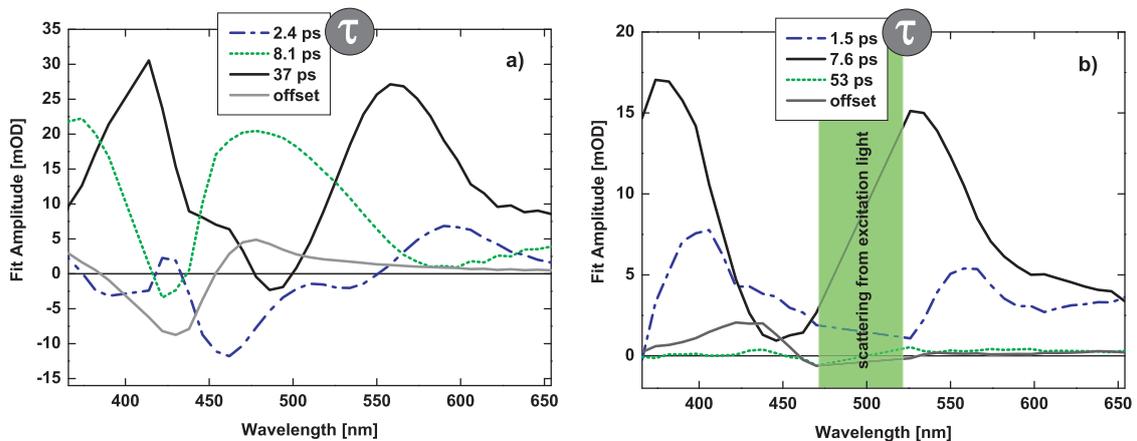


Abb. 7.6: Zerfallsspektren (DAS) der Isomerisierungsreaktion des linearen Chromopeptids. a) Z→E-Isomerisierung, 400 nm Anregung. b) E→Z-Isomerisierung, 500 nm Anregung.

gezeigten Amplitudenspektren mit den Zeitkonstanten 2.4 ps, 8.1 ps, 37 ps reproduziert werden. Die Produktbildung ist als konstantes Offsetspektrum (Abb. 7.5a/7.6a) zu erkennen. Als kleinere Abweichung zum Schaltermolekül finden zwei Zeitkonstanten von 2.4 ps und 8.1 ps, welche die Kinetik des Chromophors im linearen Peptid für den kurzen Zeitbereich beschreiben¹. Diese Unterschiede könnten durch leicht geänderte elektronische Eigenschaften des Chromophors erklärt werden. Der Übergang in den Grundzustand findet hingegen auf ähnlicher Zeitskala wie beim Schaltermolekül statt. Die Z→E-Photoreaktion wird dabei mit einer Zeitkonstante von 37 ps beendet (Abb. 7.6a, 37 ps).

Die E→Z-Isomerisierung (Abb. 7.5b) verläuft für das lineare Peptid nahezu identisch zum Schalter und weist auch die gleiche Anzahl an Intermediaten auf (vgl. Abb. 7.6b). Sowohl die spektrale Form der Amplitudenspektren als auch die Werte der Zeitkonstanten 1.5 ps, 7.6 ps und 53 ps zeigen große Übereinstimmung mit denen des Schaltermoleküls (Abb. 7.5b/7.6b). Die E→Z-Photoreaktion wird mit einer beinahe identischen Zeitkonstanten von 7.6 ps im Vergleich zu 7.2 ps beendet (HTI ω -Aminosäure, vgl. Kap. 4.1).

7.2.3 Das zyklische Peptid

Das im vorherigen Kapitel beschriebene lineare Peptid kann nun in einem weiteren Syntheseschritt zyklisiert werden und ergibt eine ringförmige Struktur, wie in Abb. 7.7 gezeigt. In die-

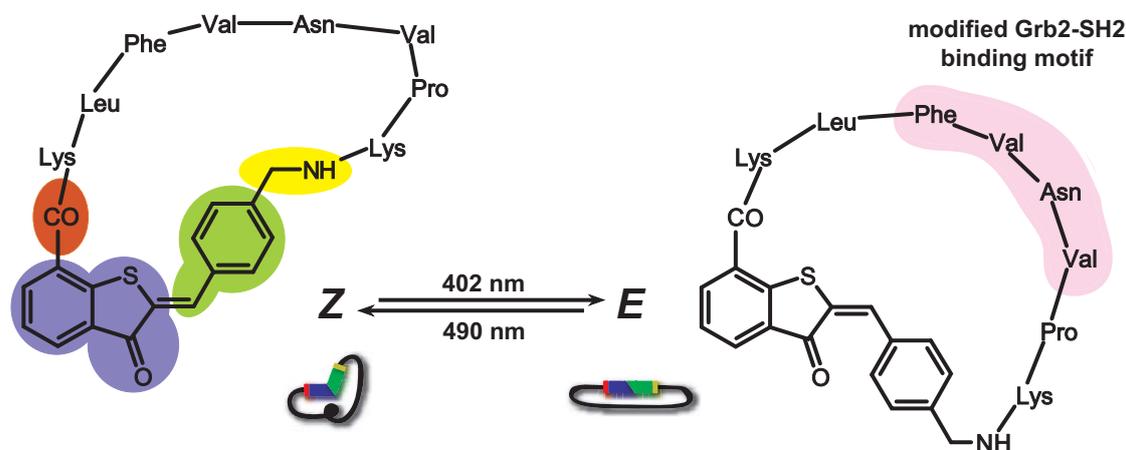


Abb. 7.7: Chemische Struktur des zyklischen HTI-Chromopeptids auf Basis der HTI ω -Aminosäure. Die molekularen Bestandteile sind im Bezug auf Abb. 7.3 zusammen mit der biologisch relevanten Aminosäureabfolge farbig markiert.

sem Chromopeptid können nun Änderungen der Peptidstruktur durch den Schaltprozess von HTI getriggert werden². Die Absorptionsspektren der beiden Isomere des zyklischen HTI-Chromopeptids sind nahezu identisch mit denen der linearen Struktur aus Kap. 7.2.2 und weichen nur leicht von den in Abb. 4.3 gezeigten Spektren der HTI ω -Aminosäure ab. Die

¹Im Fall des Schaltermoleküls findet sich nur eine Zeitkonstante von 4.5 ps, vgl. Kap. 4.1.

²Die Arbeiten zur Strukturanalyse des Peptids in den verschiedenen Schaltzuständen Z und E der HTI ω -Aminosäure sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht abgeschlossen. Es können daher noch keine genauen Aussagen zu photoinduzierten Strukturänderungen im Peptidteil des Moleküls gemacht werden.

Quantenausbeuten für die Photoreaktionen des zyklischen Peptids betragen $\phi_{PC}^{Z \rightarrow E} = (17 \pm 5)\%$ und $\phi_{PC}^{E \rightarrow Z} = (5 \pm 5)\%$ und wurden aus einem Kurzzeitexperiment bestimmt. Dazu wurde die Höhe des Offset-Signals im Bereich der Produktbildung (ca. 470 nm für Z→E und ca. 430 nm für E→Z) mit dem des Schalters aus Kap. 4 verglichen³. Die transienten Spektren des TA-Experiments ähneln denen des linearen Peptids sehr stark (Abb. 7.8). Für die Z→E-Reaktion

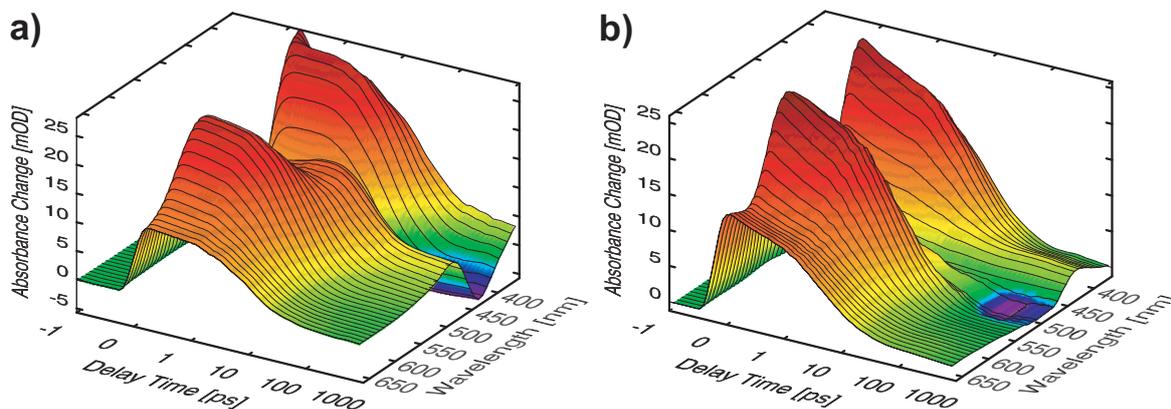


Abb. 7.8: Dreidimensionale transiente Spektren der Isomerisierungsprozesse des zyklischen Chromopeptids. a) Z→E-Isomerisierung, 400 nm Anregung. b) E→Z-Isomerisierung, 500 nm Anregung. Die Zeitachse einen linearen Bereich von -1 ps bis +1 ps und später einen logarithmischen Verlauf.

finden sich wieder drei Zeitkonstanten (Abb. 7.9a, 2.1 ps, 9.0 ps, 42 ps) mit einem Offset für die Produktbildung. Die Photoreaktion wird mit der 42 ps Zeitkonstante beendet.

Für das zyklische Peptid treten im Fall der E→Z-Isomerisierung jedoch signifikante Abweichungen auf (Abb. 7.8b/7.9b). Vier Zeitkonstanten (2.1 ps, 10.3 ps, 64 ps, 1100 ps) werden im globalen Fit für die Wiedergabe des TA-Datensatzes benötigt. Die eigentliche Isomeri-

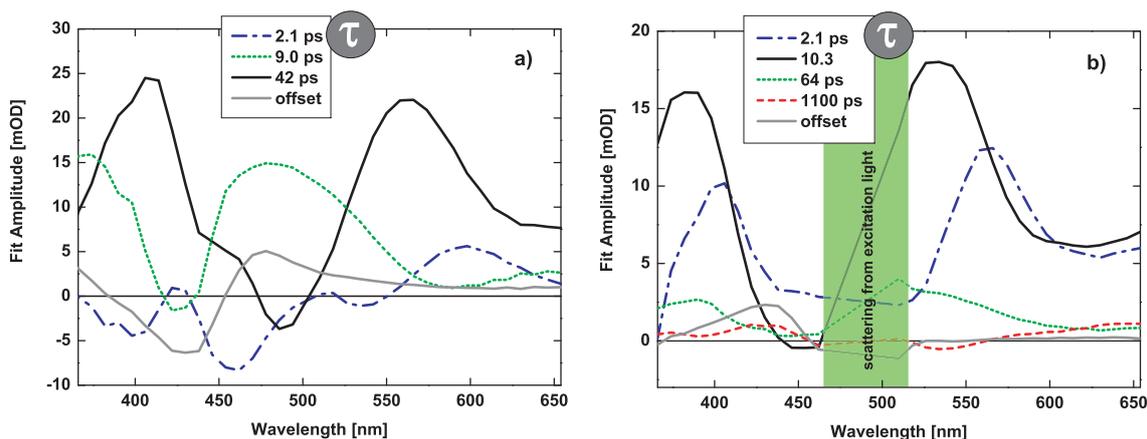


Abb. 7.9: Zerfallsspektren (DAS) der Isomerisierungsreaktionen des zyklischen Chromopeptids. a) Z→E-Isomerisierung, 400 nm Anregung. b) E→Z-Isomerisierung, 500 nm Anregung.

³Die maximale Amplitude des Offset-Signals wird dazu auf die Amplitude der ESA zu frühen Verzögerungszeiten ($t_D = 0.5$ ps) normiert. Dieses Verhältnis ist ein Maß für die Reaktionsquantenausbeute der Isomerisierung.

sierungsreaktion läuft dabei mit 10.3 ps ab, was durch Betrachtung des Amplitudenspektrums dieser Zeitkonstante deutlich wird (Abb. 7.9b, vgl. 10.3 ps, fast vollständiger ESA-Zerfall). Es findet sich eine zusätzliche, schwach ausgesprägte Komponente im Nanosekundenzeitbereich (Abb. 7.9b, 1100 ps). Diese weist auf Wechselwirkungen zwischen der zyklischen Aminosäurekette und dem isomerisierten Chromophor hin. Diese Art von Wechselwirkungen ist aus früheren Studien von Azobenzolpeptiden bekannt [Spö02, Wac04, Sat04c]. Für eine exakte Analyse sind jedoch ergänzende zeitaufgelöste Infrarotmessungen und die genaue Strukturbestimmung von Anfangs- und Endform der Peptide durch NMR notwendig. Dies soll in zukünftigen Arbeiten am Lehrstuhl und an der TU-Berlin, Gruppe Rück-Braun, geschehen.

7.2.4 Vergleich zwischen Chromopeptiden und Schalter

Abschließend sollen nun die dynamischen Eigenschaften der beiden Chromopeptide näher mit denen der HTI ω -Aminosäure verglichen werden. Dazu sind alle bisherigen experimentellen Ergebnisse in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Eine direkte Gegenüberstellung der ver-

| $Z \rightarrow E$ | Φ_{PC} | τ_1 / ps | τ_2 / ps | τ_3 / ps |
|--------------------|-------------|----------------------------|---------------------------|----------------------|
| <i>switch</i> | (11±5)% | 4.5 (±15%) | 33 (±10%) | — |
| <i>lin.peptide</i> | (19±5)% | 8.1 ($^{+25\%}_{-15\%}$) | 37 ($^{+15\%}_{-10\%}$) | — |
| <i>cyc.peptide</i> | (17±5)%* | 9.0 ($^{+75\%}_{-15\%}$) | 42 ($^{+40\%}_{-15\%}$) | — |
| $E \rightarrow Z$ | Φ_{PC} | τ_1 / ps | τ_2 / ps | τ_3 / ps |
| <i>switch</i> | (6±5)% | 7.2 ($^{+15\%}_{-25\%}$) | 40 ($^{+70\%}_{-50\%}$) | — |
| <i>lin.peptide</i> | (5±5)%* | 7.6 (±25%) | 53 (> ±65%) | — |
| <i>cyc.peptide</i> | (5±5)%* | 10.3 (±25%) | 64 ($^{+70\%}_{-55\%}$) | 1100 (> ±85%)** |

Tabelle 7.1: Auflistung der relevanten Parameter für die Reaktionskinetik der HTI-Peptide (*lin. peptide*, *cyc. peptide*) und der HTI ω -Aminosäure (*switch*). Die Zeitkonstanten stammen aus einem globalen Fit, der in den verschiedenen Abbildungen der vorherigen Kapitel dargestellt ist. *Die markierten Quantenausbeuten sind relativ zur HTI ω -Aminosäure bestimmt worden. **Der große relative Fehler dieser Zeitkonstante ist auf ein nicht-monoexponentielles Verhalten der Absorptionsänderungen zurückzuführen.

schiedenen Moleküle geschieht durch den Vergleich ihrer transienten Absorptionsänderungen bei ausgewählten Detektionswellenlängen (Abb. 7.10). Dazu wurden die Zeitverläufe bei einer Verzögerungszeit von $t_D = 1$ ps auf eine Absorptionsänderung von Eins normiert. Für die $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung wurden folgende Detektionswellenlängen ausgewählt:

(Z→E) : Bei $\lambda_{pr} = 422$ nm findet man das Ausbleichen des reaktiven Edukts, während bei $\lambda_{pr} = 462$ nm anfänglich ESA zu erkennen ist, die dann in eine konstante Absorptionsänderung aufgrund von Produktbildung übergeht. $\lambda_{pr} = 550$ nm zeigt ausschließlich ESA. Es wird deutlich, dass die Photoreaktionen der drei Moleküle bei allen Detektionswellenlängen (Abb. 7.10) auf einer ähnlichen Zeitskala ablaufen. Die ESA verhält sich im Zeitfenster bis 30 ps ($\lambda_{pr} = 550$ nm) für alle Proben identisch. Der vollständige Zerfall der ESA ist dann für beide HTI-Peptide gegenüber dem Schalter deutlich verlangsamt ($\lambda_{pr} = 550$ nm, ab 50 ps). Auch die Produktbildung ist nach sehr ähnlicher Zeit zu beobachten (Abb. 7.10, $\lambda_{pr} = 462$ nm, ab 100 ps). Ein ähnlicher Verlauf der ESA (Abb. 7.10, $\lambda_{pr} = 462$ nm) im frühen Zeibereich

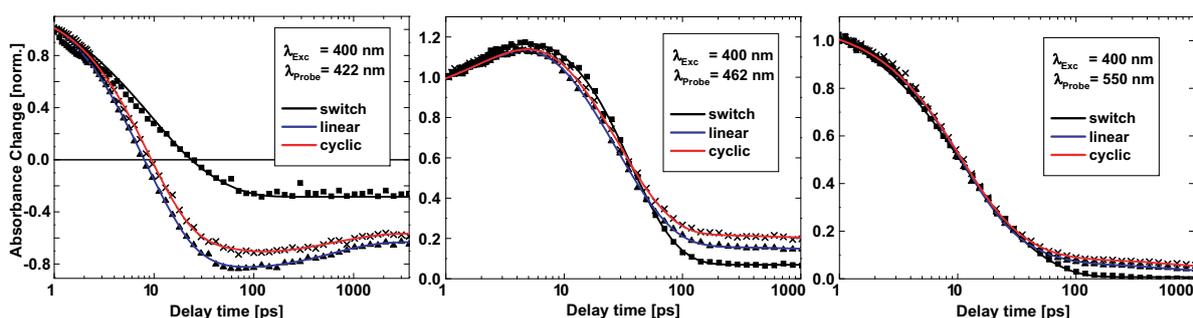


Abb. 7.10: Vergleich des linearen (engl. linear) und zyklischen (engl. cyclic) Chromopeptids mit der HTI ω -Aminosäure (switch) für den Fall der Z \rightarrow E-Isomerisierung. Hierbei sind ausgewählte transiente Absorptionsänderungen bei verschiedenen Detektionswellenlängen gezeigt. $\lambda_{pr} = 422$ nm entspricht dem Ausbleichen des reaktiven Edukts; $\lambda_{pr} = 462$ nm entspricht der Produktbildung; $\lambda_{pr} = 550$ nm entspricht ausschließlich der ESA.

von 1 – 30 ps deutet auf einen nahezu identischen Verlauf der Photoisomerisierung für alle drei untersuchten Substanzen hin. Weiterhin ist im TA-Experiment der Unterschied der Reaktionsquantenausbeuten in den Amplituden der Offset-Spektren deutlich zu beobachten⁴. Es kann zusammengefasst werden, dass sich alle drei Moleküle sehr ähnlich verhalten. Die Zeit der Isomerisierung unterliegt, wie aus den Zeitverläufen (Abb. 7.10) und den Zeitkonstanten (Tab. 7.1) zu erkennen ist, weiterhin nur einer leichten Veränderung. Die langsamste Reaktion findet sich für das zyklische Peptid (42 ps). Seine Reaktionszeit ähnelt denen der Referenzsubstanzen Schalter (33 ps) und lineares Peptid (37 ps) stark. Somit scheint die eigentliche Isomerisierung des Chromophors im Fall Z \rightarrow E nicht durch zyklische oder lineare peptidische Struktur behindert zu werden. Kleinere Abweichungen im Zeitverhalten der beiden Peptidproben sind im längeren Zeitbereich sichtbar. Diese deuten auf eine schwache Wechselwirkung der Peptidstruktur mit dem Chromophor hin. Offensichtlich sind die durch die Isomerisierung ausgelösten Strukturänderungen im Peptidrückgrat auch nach 40 ps (Abschluss der Isomerisierungsreaktion des Schalters) noch nicht vollständig beendet. Dies hat Auswirkungen auf die transienten Absorptionseigenschaften des Chromophors im Zeitbereich > 100 ps.

(E \rightarrow Z) : Für die E \rightarrow Z-Isomerisierung bietet sich ein anderes Bild. Zwar finden sich große Gemeinsamkeiten zwischen dem linearen Peptid und dem Schalter, doch das zyklische Peptid zeigt signifikante Abweichungen vom bekannten Verhalten. Der Vergleich wird durch die transienten Absorptionsverläufe in Abb. 7.11 hergestellt. Die ausgewählten Zeitverläufe zeigen ESA und anschließende Produktbildung ($\lambda_{pr} = 414$ nm) sowie ESA im langwelligeren Spektralbereich ($\lambda_{pr} = 550$ nm, 630 nm). Sowohl die kinetische Analyse (vgl. Tab. 7.1) als auch die gezeigten transienten Absorptionsänderungen des linearen Peptids und des Schalters weisen große Ähnlichkeit auf. Die Isomerisierung des Schalters und des linearen Peptids laufen mit identischen Quantenausbeuten und einer Zeitkonstante von ca. 7 ps ab. Zwar zeigt sich für das zyklische Peptid eine ähnliche Reaktionsquantenausbeute (Tab. 7.1), doch die Kinetik der Isomerisierung weicht stark von der bisher beobachteten ab. Der bei $\lambda_{pr} = 550$ nm

⁴Hierbei ist zu beachten, dass die Absorptionsmaxima der gebildeten Produkte bei leicht verschiedenen Wellenlängen zu finden sind. Daher ist die Amplitude des in Abb. 7.10 ($\lambda_{pr} = 462$ nm) beobachteten Offsets nicht gleich dem exakten Verhältnis der Quantenausbeuten aus Tab. 7.1. Die gezeigten Offset-Amplituden (Abb. 7.10, $\lambda_{pr} = 422, 462$ nm) spiegeln somit nur den Trend einer höheren Reaktionsquantenausbeute für die beiden Peptidproben wider.

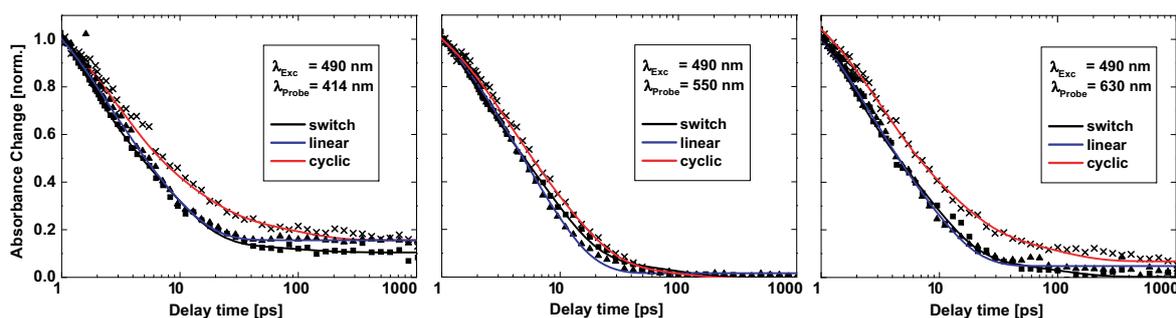


Abb. 7.11: Vergleich des linearen (linear) und zyklischen (cyclic) Chromopeptids mit der HTI ω -Aminosäure (switch) für den Fall der E \rightarrow Z-Isomerisierung. Hierbei sind ausgewählte transiente Absorptionsänderungen bei verschiedenen Detektionswellenlängen gezeigt. $\lambda_{pr} = 414$ nm zeigt ESA und Produktbildung; $\lambda_{pr} = 550$ nm, 630 nm zeigt ESA.

gezeigte Absorptionsverlauf gibt sehr gut den kleinen Unterschied der Reaktionszeiten für alle drei Substanzen wieder. Der Hauptteil der Population des zyklischen Peptids isomerisiert mit 10.3 ps. Die Isomerisierung ist also nur leicht verlangsamt. Im Fall der Zeitverläufe bei $\lambda_{pr} = 414$, 630 nm zeigen sich jedoch größere Abweichungen. Die Amplitude der 64 ps Zeitkonstante (Abb. 7.9) ist für das zyklische Peptid im Vergleich zum linearen Peptid und zum Schalter stark erhöht. Weiterhin findet sich eine langsam zerfallende Absorption im Nanosekundenzeitbereich. Die Photoreaktion des Chromophors scheint also teilweise durch die zyklische Peptidstruktur verlangsamt oder sogar behindert zu werden. Es zeigen sich somit eindeutige Wechselwirkungen zwischen dem photoschaltbaren HTI und der Peptidstruktur. Die globale Zeitkonstante von 10.3 ps zeigt jedoch, dass das Chromophor seine Funktion als Trigger trotz der Wechselwirkungen mit dem Peptid ausführen kann.

HTI-Chromopeptide und Peptidfaltung

Es konnte in diesem Kapitel experimentell verifiziert werden, dass photochrome HTI-basierte Substanzen (Beispiel: HTI ω -Aminosäure) als molekulare Trigger in Peptidstrukturen einsetzbar sind. Die Reaktionszeit des HTI-Schalters (Aminosäure oder Chromopeptid) variiert im Bereich von 7 – 10 ps (E \rightarrow Z) und 30 – 40 ps (Z \rightarrow E) und lässt somit den Einsatz des Schalters für Triggerexperimente mit einer Zeitauflösung von ≈ 100 ps zu. Die Untersuchung der linearen und zyklischen Chromopeptide zeigt, dass die Peptidstruktur auf die vom Chromophor induzierten strukturellen Änderungen reagiert und auf das HTI-Schaltermolekül rückwirkt. Es kann somit gefolgert werden, dass die Schaltprozesse im Chromophor in der Tat auf die Peptidstruktur einwirken. Dabei wird aber auch die Chromophor-Isomerisierung selbst beeinflusst. Dies zeigt sich in einer schwachen Nanosekunden-Kinetik. An dieser Stelle bleibt unklar, ob die Isomerisierung des zyklischen Peptids für eine Subpopulation der angeregten Moleküle verlangsamt wird. Auch Veränderungen der HTI-Potentialfläche im angeregten Zustand durch die Peptidstruktur wären möglich. Ähnliche Effekte sind auch von Azobenzol-schaltern bekannt [Spö02, Wac04, Sat04c]. Für eine nähere Untersuchung dieser Problematik sind weitere zeitaufgelöste Messungen im infraroten Spektralbereich notwendig. Dabei könnten die eigentlichen Faltungs- und Umordnungsprozesse im Peptidrückgrat sowie die Photoreaktion des Schalters näher untersucht werden. Auf diese Weise wäre ein direkter Vergleich zwischen Experiment und Molekulardynamik-Simulationen möglich, da mit beiden

Techniken ähnliche Zeitbereiche untersucht werden. Studien an Azobenzolderivaten konnten zeigen, dass auf diese Weise theoretische Modelle validiert werden können [Spö02]. Diese TA-Studien im IR-Bereich sollen in naher Zukunft mit HTI-Chromopeptiden durchgeführt werden. Im ersten Schritt muss dazu jedoch noch eine größere Menge an HTI-Peptid dargestellt werden.

7.3 Variation und Optimierung des Schalters

Im Folgenden werden Möglichkeiten aufgezeigt, die Eigenschaften von HTI-Molekülen als ultraschnelle mechanische Schalter in Modellpeptiden verändern und verbessern zu können. Es werden dazu Schaltermoleküle mit alternativer Substitution im Stilbenteil (meta oder para) vorgestellt. Bei diesen Molekülen sind zum einen die elektronischen Eigenschaften des Chromophors verändert, weiterhin kann eine strukturelle Variation des Chromopeptids erreicht werden⁵. Die Struktur dieser alternativen HTI-basierten Peptidschalter ist in Abb. 7.12 zu sehen. Die spektroskopischen Eigenschaften und Reaktionsgeschwindigkeiten dieser neuen

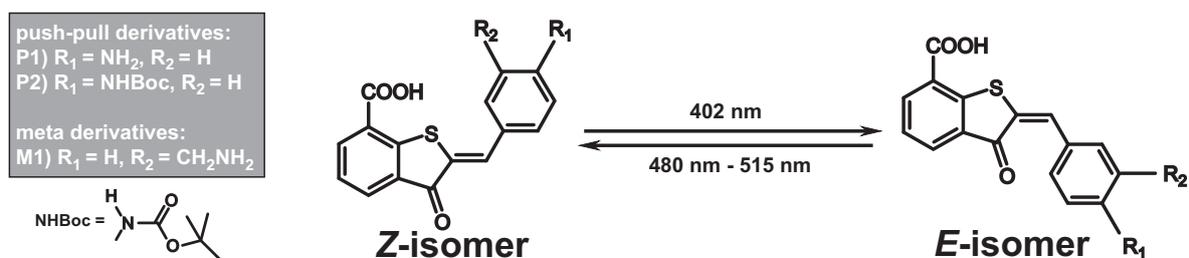


Abb. 7.12: Chemische Strukturen alternativer HTI-basierter Peptidschalter.

Peptidschalter sollen nun mit der HTI ω -Aminosäure verglichen werden. Zu diesem Zweck wird als Erstes der Einfluss der Substituenten auf das Absorptionsspektrum des Z-Isomers untersucht (Abb. 7.13). Die Referenzsubstanz aus Kap. 4 (HTI ω -Aminosäure, Abb. 7.13, P0, rot) besitzt ein Absorptionsmaximum bei 438 nm. Dieses wird stark in den roten Spektralbereich verschoben, wenn die Aminogruppe (P1) oder die NHBoc-Gruppe (P2) sich in direktem Kontakt mit dem Chromophor befinden (Abb. 7.13, P1: 475 nm, P2: 455 nm). Weiterhin nimmt die Oszillatorstärke des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs im Vergleich zum $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang signifikant zu. Die energetische Absenkung des ersten angeregten Zustandes ist durch eine Erhöhung der Elektronendichte im Stilbenteil von HTI zu erklären. Eine Analyse der Spektren von M1 zeigt, dass der elektronische Einfluss der Methylenamino-Gruppe in der meta-Position vergleichsweise gering ist. Daher ist das Absorptionsmaximum des meta-Derivates im Vergleich zu seinem para-substituierten Äquivalent bei kleineren Wellenlängen zu finden (P0: 438 nm, M1: 432 nm). Alle Substanzen außer P1 zeigen im stationären Experiment ein photochromes Verhalten (vgl. Abb. 4.3). Dabei folgen die Absorptionen der E-Isomere dem vorher beschriebenen Trend bei Substitution. Alle Z-Isomere zeigen eine schwache Fluoreszenz, die durch einen moderaten Stokes-Shift gekennzeichnet ist. Der größte Wert der Stokes-

⁵Hierbei ist zu beachten, dass in diesem Kapitel nur die Schaltermoleküle (Pseudoaminosäuren) untersucht werden. Die zugehörigen Peptidstrukturen werden erst in Zukunft an der TU-Berlin, Gruppe Rück-Braun, dargestellt.

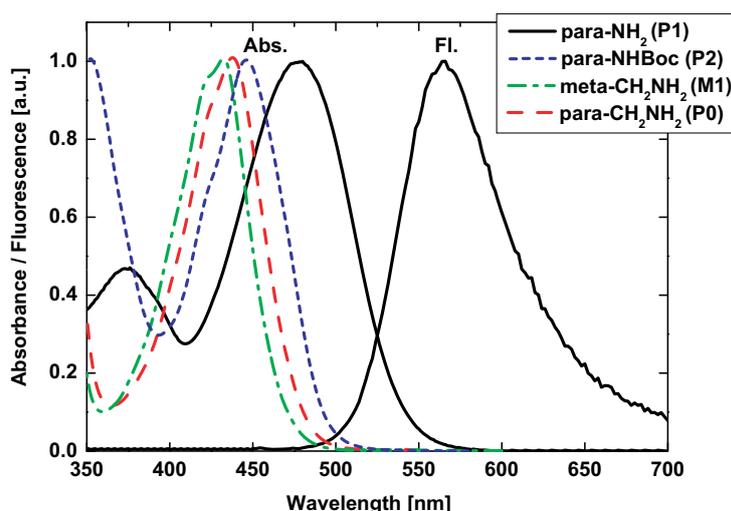


Abb. 7.13: Absorptionsspektren der Z-Isomere aller Derivate aus Abb. 7.12. Es wird ein exemplarisches Fluoreszenzspektrum (Fl. P1, $\lambda_{exc} = 400$ nm) gezeigt. Für einen Vergleich sind alle Spektren auf einen Wert von Eins normiert.

Verschiebung findet sich im Fall von P1. Die normierte Fluoreszenz (Fl.) ist in Abb. 7.13 zusammen mit der Absorption (Abs.) dargestellt. Das Maximum der Emission von P1 befindet sich bei 575 nm.

7.3.1 Optimierung der Schaltgeschwindigkeit

Die Photoisomerisierungsprozesse von P1 und P2 sollen nun mit zeitaufgelöster Spektroskopie (TA) untersucht werden. Dabei ist als erstes zu bemerken, dass P1 in stationären Experimenten keine Photochromie zeigt. Dies kann zwei Ursachen haben: (i) Die Substanz führt die photoinduzierte Z/E-Isomerisierung nicht aus. (ii) Es findet zwar eine Photoisomerisierung statt, doch erfolgt eine schnelle thermische Rückreaktion E→Z. Diese schnelle Rückreaktion (< 1 s) erlaubt es nicht, genügend E-Isomer in der Lösung anzureichern, um es mit stationärer Spektroskopie zu beobachten.

Die Photoanregung des Z-Isomers von P1 erzeugt zu frühen Zeiten (Abb. 7.14, 0.2 ps) eine induzierte Absorption, die von Ausbleichen und stimulierter Emission (SE) überlagert ist. Es finden sich kinetische Komponenten auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden. Im Kurzzeitexperiment wird die Bildung des Photoproduktes als konstante Absorptionsänderung beobachtet (Abb. 7.14, 50 ps). Somit ist eindeutig nachgewiesen, dass (i) die Photoreaktion Z→E abläuft und (ii) das gesamte entstandene Produkt (E-Isomer) auf der Zeitskala der stationären Experimente (< 1 s) thermisch in das Z-Isomer überführt wird. Die thermische Barriere im Grundzustand ist offensichtlich für das vorliegende Molekül durch die push-pull-Substitution (Elektronen-Donor NH₂ auf Stilbenseite, Elektronen-Akzeptor COOH im Thioindigoteil) stark reduziert. Die Photoreaktion Z→E kann durch einen globalen Fit mit drei Zeitkonstanten von 0.2 ps, 1.7 ps und 12.6 ps und einen Offset beschrieben werden. Es zeigt sich eindeutig in den transienten Spektren, dass die 0.2 ps- und 1.7 ps-Komponenten einem dynamischen Stokes-Shift und Relaxationsbewegungen aus dem Franck-Condon-Bereich zuzuordnen sind. Dazu sind die Spektren bei folgenden Verzögerungszeiten zu betrachten:

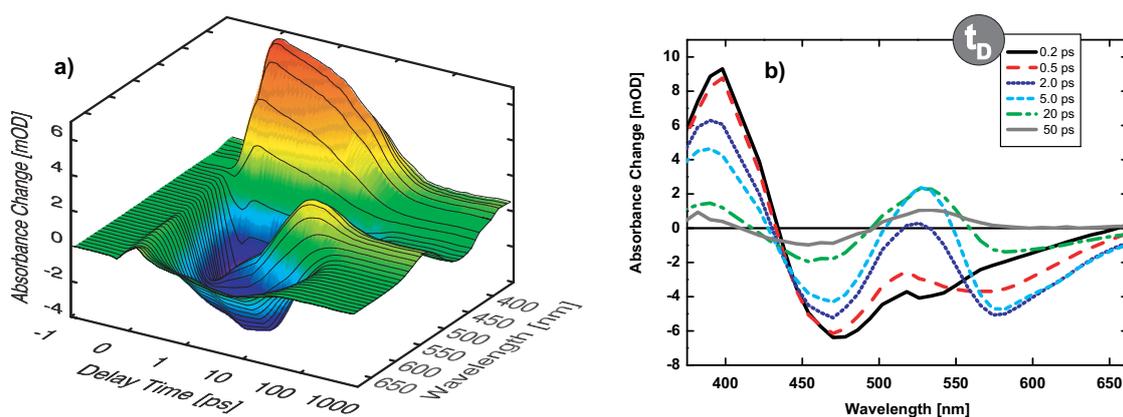


Abb. 7.14: Transientes Absorptionsspektrum (a) und Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten (b) der Z→E-Isomerisierung von P1 in Methanol, Photoanregung bei 400 nm.

$t_D = 0.2$ ps, 0.5 ps, 2.0 ps (Abb. 7.14b). Bei einer Verzögerungszeit von 0.2 ps findet sich der GSB bei den erwarteten 475 nm und SE bei ca. 525 nm. Diese anfängliche stimulierte Emission ist also im Vergleich zur cw-Fluoreszenz stark in den blauen Spektralbereich verschoben. Innerhalb der nächsten Pikosekunden verändert sich dieser Sachverhalt. Das Maximum der SE verschiebt sich hin zum erwarteten Wert von 575 nm (vgl. dazu Abb. 7.13, P1, Fl.). Anschließend zerfällt das gesamte Signal mit 12.6 ps. Dies kann an der Reduktion von SE, ESA und GSB in den transienten Spektren (Abb. 7.14b, vgl. $t_D = 2$ ps, 5 ps, 20 ps) beobachtet werden. Da nach 5 ps im Bereich der späteren Produktabsorption schon deutlich positive Absorptionsänderungen zu erkennen sind, ist zu vermuten, dass der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ zeitlich mit Kühlprozessen im Grundzustand überlappt. Schlussendlich verbleibt eine konstante Absorptionsänderung, die dem Photoprodukt zugeordnet werden kann. Es ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Reaktionszeit im Vergleich zur HTI ω -Aminosäure verringert ist. Aber auch die thermische Barriere zwischen den beiden Isomeren Z und E im Grundzustand ist sehr niedrig⁶. Daher kommt es zu einer schnellen thermischen Reaktion von E→Z, die eine stationäre Photochromie verhindert. Die Verbindung P1 kommt somit als Triggermolekül für Peptidfaltungsstudien nicht in Frage.

Verbindung P2 hingegen zeigt das gewünschte photochrome Verhalten. Auch im Ultrakurzzeitexperiment zeigen sich deutliche Unterschiede zur Verbindung P1. Es können zwei ESA-Banden bei 400 nm und 580 nm beobachtet werden (Abb. 7.15). Diese entstehen durch das Überlappen einer breiten ESA-Bande mit dem GSB bei 455 nm. Es kann keine SE beobachtet werden. Es zeigt sich, dass das gesamte ESA-Signal bereits nach 5 ps zu großen Anteilen verschwunden ist (Abb. 7.15a). Das Photoprodukt ist nach 50 ps als konstante Absorptionsänderung zu beobachten (Abb. 7.15a). Der Datensatz wird durch eine globale Fit-Analyse mit drei

⁶Die kleine Grundzustandsbarriere ist auf den stark reduzierten Doppelbindungscharakter der Verbindung aufgrund der push-pull-Substitution zurückzuführen. Dieses Verhalten ist auch von anderen Substanzen, z. B. Azobenzolderivaten, bekannt [Kol07]. NMR-Daten zeigen jedoch, dass in unbelichteter Lösung kein Gemisch der beiden Isomere vorliegt, sondern ausschließlich die Z-Form zu finden ist. Dies deutet stark darauf hin, dass die Barriere zwischen dem Z- und E-Isomer klein ist (schnelle Relaxation von E→Z). Die Z→E-Isomerisierung kann jedoch aufgrund der größeren thermodynamischen Stabilität des Z-Isomers nur photochemisch erfolgen.

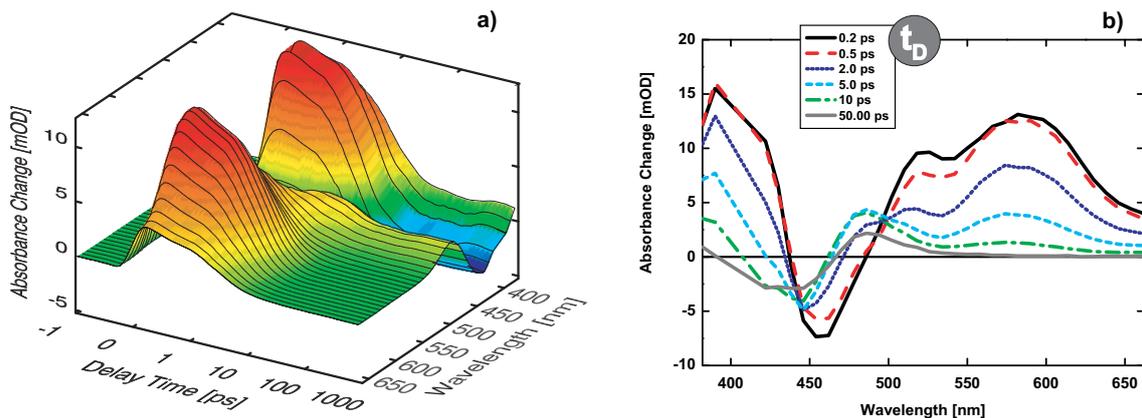


Abb. 7.15: Transientes Absorptionsspektrum (a) und Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten (b) der Z→E-Isomerisierung von P2 in Methanol, Photoanregung bei 400 nm.

Zeitkonstanten von 1.8 ps, 6.4 ps und 13.7 ps und einen Offset beschrieben. Eine nähere Betrachtung der transienten Spektren zeigt, dass sich mit der schnellen Zeitkonstante von 1.8 ps (Abb. 7.15b, vgl. $t_D = 0.2$ ps, 0.5 ps, 2.0 ps) die Form des transienten Spektrums verändert. Es steht zu vermuten, dass wieder Relaxationsprozesse (Verlassen des FC*-Gebietes, Solvation) für die Reduktion des Signals im langwelligen Spektralbereich verantwortlich sind. Dies bedeutet, dass sich mit der 1.8 ps Zeitkonstante die SE in den roten Spektralbereich verschiebt. Weiterhin wird aber auch die gesamte Signalhöhe der ESA auf dieser Zeitskala deutlich reduziert und der GSB erholt sich teilweise. Anschließend zerfällt der angeregte Zustand vollständig mit 6.4 ps (Abb. 7.15b, vgl. $t_D = 2$ ps, 5 ps, 10 ps). Die schwache Amplitude des DAS der 13.7 ps Zeitkonstante und seine spektrale Signatur weisen auf nicht-exponentielle Kühlungsprozesse der heißen Grundzustandsisomere hin. Die Photoreaktion scheint biphasisch mit 1.8 ps und der dominanten Zeitkonstante 6.4 ps abzulaufen. Diese Reaktionszeit ist im Vergleich zur HTI ω -Aminosäure erheblich verkürzt.

Die Rückreaktion E→Z, induziert von einem 515 nm-Impuls, läuft auf noch schnellerer Zeitskala ab. Innerhalb weniger Pikosekunden (≈ 5 ps) ist das gesamte TA-Signal nahezu voll-

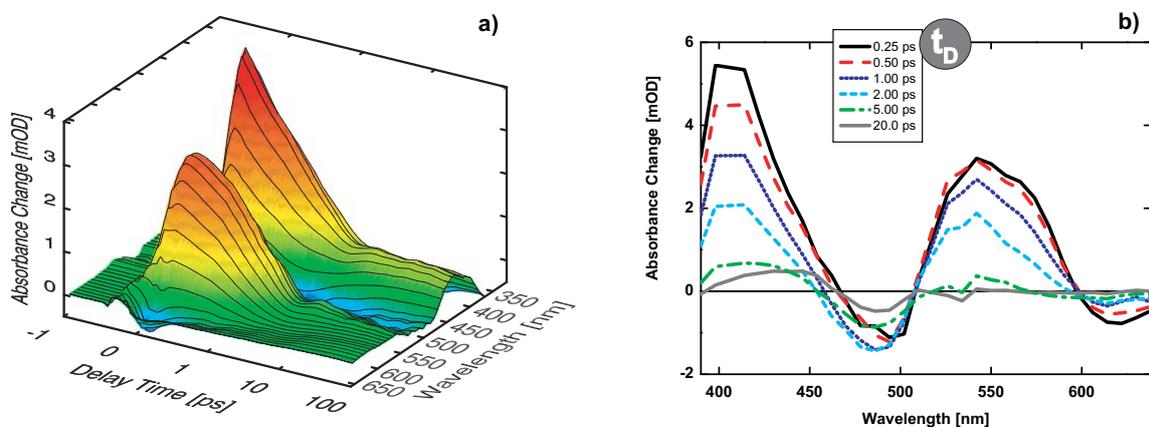


Abb. 7.16: Transientes Absorptionsspektrum (a) und Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten (b) der E→Z-Isomerisierung von P1 in Methanol, Photoanregung bei 515 nm.

ständig verschwunden (Abb. 7.16). Das beobachtete Signal setzt sich aus breiter ESA, GSB (485 nm) und SE (620 nm) zusammen. Die SE verschwindet dabei auf einer Zeitskala < 2 ps, was auf einen ultraschnellen Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand schließen lässt. Der Datensatz kann durch Zeitkonstanten von 0.4 ps, 1.2 ps und 6.0 ps beschrieben werden. Das Molekül bewegt sich mit schneller Zeitkonstante auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes (0.4 ps), was das Aussehen der Spektren zu frühen Zeiten < 1 ps nur leicht verändert. Diese Bewegung entspricht dem Verlassen des Frank-Condon Gebietes. Anschließend zerfallen ESA und SE wieder biphasisch mit den Zeitkonstanten 1.2 ps und 6.0 ps. Hierbei wird die Photoreaktion im wesentlichen durch die 1.2 ps Zeitkonstante charakterisiert. Interne Konversion kleiner Anteile der Population und Kühlungsprozesse im Grundzustand sind mit der 6.0 ps Zeitkonstante in Verbindung zu bringen. Die schnellere Zeitkonstante der Kühlprozesse ergibt sich wahrscheinlich aufgrund der kleineren Überschussenergie durch das 515 nm Photon im Vergleich zur hochenergetischen Anregung bei 400 nm im Fall der Z \rightarrow E-Reaktion.

7.3.2 Strukturelle Variation: meta- und para-Derivative

Das Derivat M1 zeigt eine große Ähnlichkeit seiner spektroskopischen Eigenschaften zu der

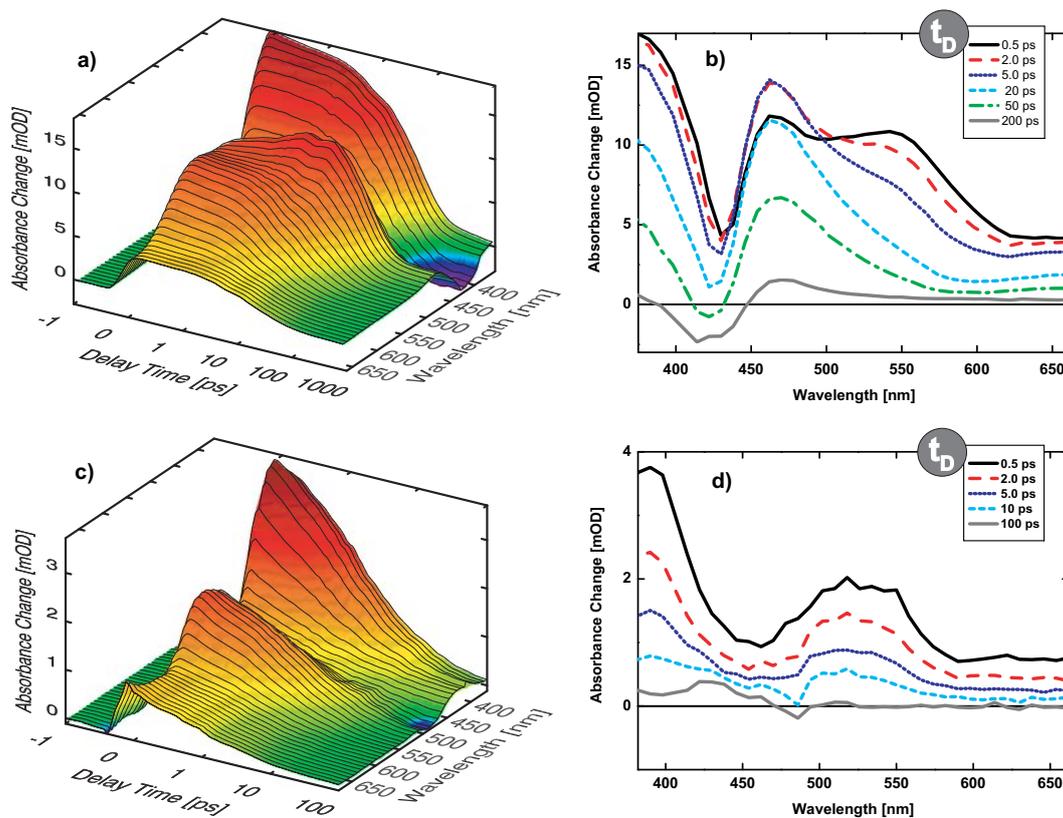


Abb. 7.17: Transiente Absorptionsspektren (a,c) und Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten (b,d) der Isomerisierungsreaktionen von M1 in Methanol. a/b) Photoanregung des Z-Isomers bei 400 nm, c/d) Photoanregung des E-Isomers bei 490 nm.

in Kap. 4.1 untersuchten para-Verbindung P0 (Abb. 7.17). Das photochrome Verhalten und die Absorptionsspektren beider Substanzen sind nahezu identisch. Im Fall des meta-Derivates ist die Absorption leicht in den blauen Spektralbereich verschoben. Die große Ähnlichkeit spiegelt sich auch in den TA-Experimenten wider. Die Daten für beide Isomerisierungsprozesse von M1 sind auf den ersten Blick nicht von den Daten aus Kap. 4.1 zu unterscheiden. Es zeigen sich identische spektrale Signaturen für beide Moleküle P0/M1 und nur die globale Fit-Routine offenbart Unterschiede. Es findet sich zwar für beide Photoreaktionen von M1 auch die gleiche Anzahl an Zeitkonstanten verglichen mit dem para-substituierten Molekül P0, jedoch sind die Werte der Zeitkonstanten leicht unterschiedlich. Die Z→E-Isomerisierung läuft dabei mit den Zeitkonstanten von 4.9 ps und 40.6 ps ab. Wieder beschreibt ein Offset die Produktbildung. Die Photoreaktion ist mit der 40.6 ps-Komponente beendet. Somit ist die Isomerisierung im Vergleich zu P0 leicht verlangsamt. Für die E→Z-Isomerisierung finden sich Zeitkonstanten von 1.0 ps und 9.6 ps und ein konstanter Offset. Der Rückgang in den Grundzustand findet wie auch im Fall von P0 biphasisch mit der dominanten Zeitkonstante von 9.6 ps statt.

Das meta- und das para-Derivat der HTI ω -Aminosäure verhalten sich nahezu identisch, wobei die meta-Verbindung eine leicht verlangsamte Isomerisierung ausführt. Somit hat das in Kap. 4 vorgestellte kinetische Schema der Isomerisierung für beide Derivate volle Gültigkeit.

Zusammenfassung und Vergleich mit alternativen Schaltermolekülen

Die spektroskopische Charakterisierung HTI-basierter Pseudoaminosäuren und Chromopeptide zeigt, dass die Verbindungen als mechanische Schalter in Peptidstrukturen einsetzbar sind. Verschiedene Derivate mit unterschiedlicher Substitution konnten im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert werden. In den vorliegenden Studien konnte die unterschiedliche Eignung verschiedener HTI-Derivate untersucht werden. Mit den vorgestellten HTI-Verbindungen können Faltungsexperimente mit einer Zeitauflösung < 10 ps (Abb. 7.12, P2) oder < 100 ps (Abb. 4.1, P0; Abb. 7.12, M1) durchgeführt werden. Die Untersuchungen am zyklischen HTI-Chromopeptid haben weiterhin gezeigt, dass das Chromophor als spektroskopische Sonde für Faltungsprozesse im Rückgrat des Peptids verwendet werden kann. Dabei konnten Wechselwirkungen zwischen dem isomerisierenden Chromophor und dem zyklischen Peptid auf einer Nanosekundenzeitskala nachgewiesen werden.

Nach Abschluss der hier präsentierten Ergebnisse stehen für einige aus der Literatur bekannte Azobenzolderivate (Abb. 7.18) alternative Schalter auf HTI-Basis zur Verfügung. Die Pseudoaminosäuren AMPB, APB und AMPP könnten in zukünftigen Studien durch ein HTI-Äquivalent ersetzt werden, vgl. Abb. 7.18. Die auf HTI basierenden Systeme weisen im

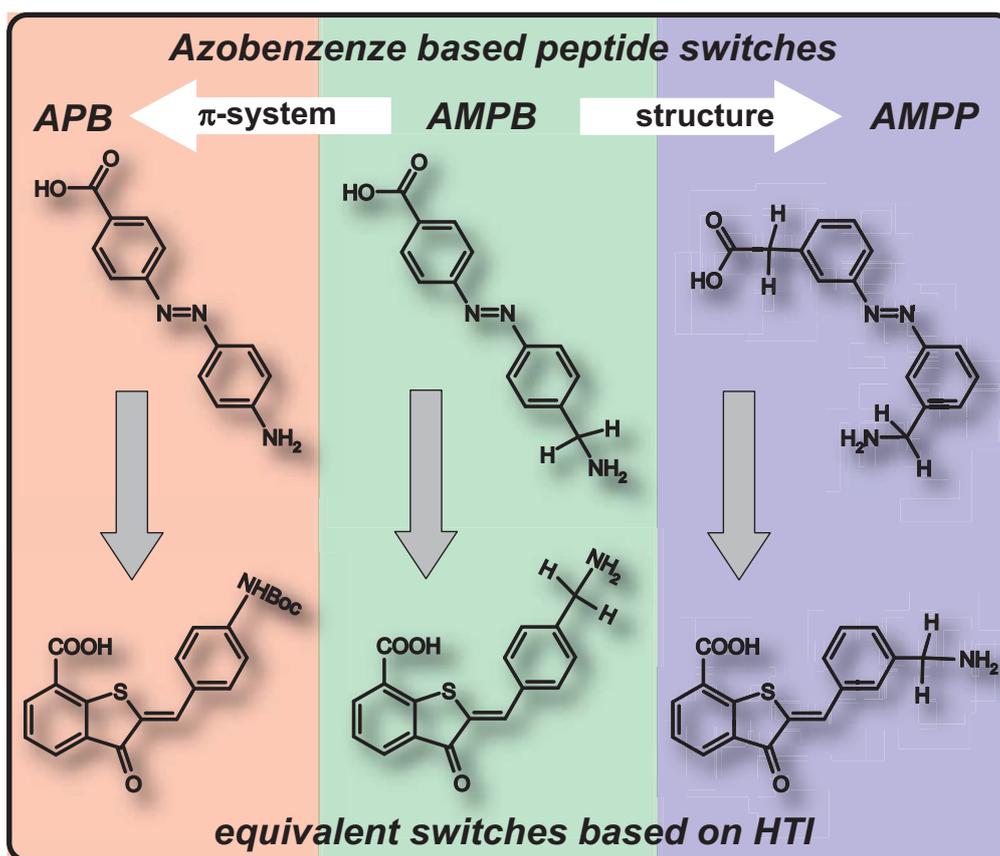


Abb. 7.18: Übersicht der Azobenzol-basierten Peptidschalter APB [Spö01, Spö02], AMPB [Bre03b, Wac04] und AMPP [Don06, Sch07c], die durch Veränderung von AMPB entstehen. APB zeichnet sich durch ein stark verändertes π -System aus, während AMPP strukturelle Modifikationen zulässt. Im unteren Teil finden sich die jeweiligen Äquivalente auf HTI-Basis, die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig vorgestellt wurden.

Vergleich zu Azobenzol verbesserte Absorptionseigenschaften (höhere Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich) mit stärker getrennten Absorptionsbanden auf. Weiterhin könnte mit HTI-Chromopeptiden der Einsatz von schaltbaren Peptidstrukturen in vivo möglich sein. Dies war mit Azobenzol aufgrund seiner hohen Toxizität und Oxidierbarkeit bisher unmöglich. Das HTI-System stellt somit eine vielversprechende Alternative und Ergänzung zu den bekannten Azobenzol-Schaltern dar.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine spektroskopisch nahezu unbekannte Substanzklasse vorgestellt. Die molekulare Struktur der Verbindung besteht jeweils zu einer Hälfte aus Stilben und aus Thioindigo. Das photochrome Hemithioindigo (HTI) kann innerhalb weniger 10 ps eine lichtinduzierte Z/E-Isomerisierung ausführen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die ultraschnellen Photoreaktionen von Hemithioindigo im Hinblick auf ihre biophysikalische Anwendbarkeit untersucht:

Die Zielsetzung bestand darin, die Eignung von bestimmten HTI-Derivaten (photoschaltbare Pseudoaminosäuren) zur gezielten Auslösung konformationeller Änderungen in Modellpeptiden zu demonstrieren. Mit Hilfe dieser HTI-Chromopeptide sollen in Zukunft neue Einblicke in die biophysikalische Fragestellung der Peptid- und Proteinfaltung gewonnen werden. Der kinetische Ablauf des Isomerisierungsprozesses des Schaltermoleküls legt dabei die zeitliche Auflösung des eigentlichen Faltungsexperiments fest. Somit ist ein tiefergehendes Verständnis der Molekülphysik von HTI notwendig, um in Zukunft Studien der initialen Faltungsprozesse durchführen und die gewonnenen Ergebnisse interpretieren zu können. Daher wurde im ersten Schwerpunkt der Arbeit, Kap. 4 – 6, eine detaillierte spektroskopische Studie der Molekülklasse Hemithioindigo vorgestellt. Im zweiten Schwerpunkt der Dissertation, Kap. 7, wurde die Einsetzbarkeit spezieller Hemithioindigo-Pseudoaminosäuren für Peptidfaltungsstudien gezeigt. Die Arbeit liefert somit zwei neue und wichtige Beiträge zu den Forschungsfeldern der Photochemie und Biophysik:

Schwerpunkt 1: Charakterisierung und Photochemie von Hemithioindigo

a) Spektroskopische Grundlagen von Hemithioindigo und Entwicklung eines kinetischen Modells für die Z/E-Isomerisierung — Die spektroskopischen Eigenschaften von HTI und seinen Derivaten sind in der Literatur bisher kaum bekannt. In dieser Arbeit wurde eine detaillierte Untersuchung der photophysikalischen und photochemischen Charakteristika einer HTI-Referenzverbindung (HTI ω -Aminosäure) vorgestellt. Die Studien wurden mit verschiedenen spektroskopischen Techniken durchgeführt. Dabei wurden die stationären Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindung untersucht. Kombinierte zeitaufgelöste Techniken (transiente Absorption IR bzw. VIS, transiente Fluoreszenz) erlaubten eine genaue Beobachtung der kinetischen Abläufe der photoinduzierten Isomerisierungsprozesse im Bereich weniger 10 Pikosekunden. In Verbindung mit einem Ratenmodell konnte aus den kombinierten Daten ein sequentieller Reaktionsverlauf für beide Isomerisierungen vorgestellt werden. Im Reaktionsmodell wurde für beide Photoreaktionen (Z \rightarrow E, E \rightarrow Z) eine Potentialbarriere im angeregten Zustand postuliert, deren Höhe die Geschwindigkeit der Photoreaktion festlegt. Ist diese Barriere überwunden, kann der Grundzustand mittels einer vom Stilben bekannten 90°-verdrillten Geometrie (P*-Zustand) erreicht werden.

b) Einfluss der Temperatur auf die photochemische Isomerisierung von Hemithioindigo — Im postulierten Reaktionsmodell wurde der langsamste Schritt der Isomerisierung mit einer Barriere in Verbindung gebracht. Die Existenz von Potentialbarrieren im angeregten Zustand

sollte dabei durch temperaturabhängige Messungen bewiesen werden. Beide Isomerisierungsrichtungen $Z \rightarrow E$ und $E \rightarrow Z$ zeigten eine Beeinflussung ihrer Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur. Es ergaben sich somit deutliche Hinweise auf die Existenz von Barrieren. Die Potentialbarriere konnte für $Z \rightarrow E$ -Isomerisierung mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmt werden. Es zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie im Fall von Stilben.

c) Einfluss von Substituenten auf die Isomerisierungsreaktionen — Die Auswirkungen von verschiedenen polaren Substituenten auf die Eigenschaften von HTI wurden untersucht. Dabei wurden Substituenten mit Elektronen-Donor- und Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften an beiden Teilen von HTI angebracht und mit einer unsubstituierten Verbindung verglichen. Hierbei zeigten sich die folgenden Einflüsse: (i) Die Absorptionsspektren und Reaktionsquantenausbeuten wurden unsystematisch beeinflusst. Es zeigte sich kein Zusammenhang zwischen der elektronischen Natur des Substituenten und der Beeinflussung von Absorption und Reaktionsquantenausbeute. (ii) Die Reaktionsgeschwindigkeit hingegen wurde systematisch von den elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Substituenten beeinflusst. Dabei spielte die Asymmetrie des Moleküls eine wichtige Rolle: Die Effekte eines bestimmten Substituenten waren im Stilben- und Thioindigoteil umgekehrt¹. Beschleunigte ein Substituent die Reaktion im Stilbenteil, so verlangsamte er diese im Thioindigoteil. (iii) Auch die Emissionseigenschaften wurden wie die Reaktionsgeschwindigkeiten systematisch beeinflusst.

Der Einfluss von Substituenten wirkt dabei über die systematische Änderung von Potentialflächen im angeregten Zustand. Die Ergebnisse der Untersuchungen von 10 verschiedenen HTI-Derivaten wurden in ein gemeinsames Reaktionsmodell eingegliedert. Die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit im Fall der Stilben-Substitution konnte sogar quantitativ mit einer linearen freien Enthalpie-Beziehung (Hammett-Gleichung) beschrieben werden. Dieses eindrucksvolle Ergebnis und seine molekulare Bedeutung lassen eine Erweiterung des unter a) vorgestellten Reaktionsmodells zu. Das in dieser Studie erarbeitete Verständnis von Substituenten-Effekten kann für zukünftige Experimente verwendet werden: Die Reaktionsgeschwindigkeit von unbekanntem HTI-Derivaten mit analogem Reaktionsmechanismus kann mit den Ergebnissen dieser Arbeit allein aufgrund seiner Substitution abgeschätzt werden. Für die Stilben-Substitution von HTI-Verbindungen ist sogar eine quantitative Ermittlung der Isomerisierungszeiten mit Hilfe der Hammett-Gleichung ohne Durchführung eines Experiments möglich².

d) Vergleich von Hemithioindigo mit seinen Bestandteilen Stilben und Thioindigo — Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Untersuchungen ergaben eindeutig, dass die meisten Eigenschaften von Hemithioindigo durch seinen molekularen Bestandteil Stilben bestimmt werden. Sowohl Stilben als auch Hemithioindigo weisen eine Isomerisierung über Singulett-Zustände auf, die auf einer Pikosekundenzeitskala abläuft. Hemithioindigo zeigt somit keinerlei Ähnlichkeit zu seinem molekularen Bestandteil Thioindigo, welcher die photoinduzierte Isomerisierung im Bereich von Nanosekunden über Triplett-Zustände ausführt.

¹Dies gilt streng genommen nur für Substituenten mit einem dominanten induktiven Effekt.

²Die Substituenten der verschiedenen HTI-Verbindungen (System I und II) wurden aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Eigenschaften ausgewählt. Für die p-Cl Verbindung (Abb. 5.1, System I, $R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{H}$) wurde vor der eigentlichen Synthese mit Hilfe der Hammett-Gleichung die Reaktionsgeschwindigkeit theoretisch ermittelt. Die später experimentell gefundene Zeitkonstante stimmte mit dem vorher berechneten theoretischen Wert überein.

Schwerpunkt 2: Biophysikalische Anwendung von HTI in Chromopeptiden

a) *Demonstration der Funktionalität von Hemithioindigo in Peptidstrukturen* — Zwei HTI-Chromopeptide mit linearer und zyklischer Struktur und der kinetische Ablauf ihrer Isomerisierungsreaktionen wurden vorgestellt. Dabei zeigte sich, dass das HTI-Chromophor in der Peptidstruktur voll funktionsfähig ist und ähnliche Reaktionen wie das Schaltermolekül selbst ausführt. Die genaue Analyse offenbarte, dass das Peptid durch den Schaltprozess verändert wird. Diese strukturellen Änderungen im Peptidrückgrat zeigen nun ihrerseits eine Wechselwirkung mit dem isomerisierenden Chromophor und beeinflussen dessen Reaktion. Dies führt zu Änderungen des kinetischen Verhaltens des isomerisierenden Moleküls. Der HTI-Schalter konnte somit als spektroskopische Sonde für Faltungsprozesse genutzt werden. Dazu wurden die beiden Peptide mit dem Schaltermolekül ohne Peptidstruktur verglichen: Hier fanden sich für das zyklische Peptid kinetische Prozesse auf einer Nanosekundenzeitskala, die auf Wechselwirkungen zwischen Peptid und Schalter zurückzuführen sind. Somit konnte durch die Untersuchungen eindeutig gezeigt werden, dass HTI-Verbindungen geeignet sind, um Faltungsstudien mit einer Zeitauflösung im Sub-Nanosekundenbereich durchzuführen.

b) *Optimierung und Variation der Hemithioindigo-basierten Peptidschalter* — Im Weiteren wurden die Eigenschaften der Schaltermoleküle durch chemische Substitution optimiert. Die Reaktionszeit einer HTI-Aminosäure konnte auf diese Weise bis auf wenige Pikosekunden reduziert werden. Zur Realisierung unterschiedlichster Peptidstrukturen (α -Helix, β -Faltblatt etc.) wurden weiterhin meta- und para-substituierte Derivate vorgestellt. Die HTI-basierten Pseudoaminosäuren erwiesen sich den literaturbekannten Schaltern (Azobenzolderivate) als ebenbürtig und stellen somit eine sinnvolle Alternative und Ergänzung zu bekannten Systemen dar.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist im Grenzgebiet zwischen Physik, Chemie und Biologie angesiedelt. Dabei konnte durch eine Vielzahl von unterschiedlichen Experimenten ein äußerst facettenreiches Bild der Verbindungsklasse Hemithioindigo vorgestellt werden. Der physikalische Aspekt der Studie erlaubt es, die Molekülphysik und Photochemie von Hemithioindigo sehr exakt zu beschreiben und dadurch auf molekularer Ebene zu verstehen. Es wäre wünschenswert, dass diese Erkenntnisse in Zukunft durch moderne quantenchemische Methoden unterstützt und auch erweitert werden. Mit dem in dieser Arbeit gewonnenen Verständnis der photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen erwächst die Möglichkeit der biophysikalischen Anwendung der HTI-Moleküle in Chromopeptiden. Somit sind zukünftig detaillierte Faltungsstudien von biologisch relevanten HTI-Peptiden auf Basis dieser Arbeit durchführbar. Im chemischen Bereich ist die Syntheseplanung von HTI-Peptidschaltern durch gezielte Substitution nun viel effizienter möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von HTI-Schaltermolekülen kann durch Berücksichtigung der vorgestellten Ergebnisse gezielt variiert und mit denkbar geringem Syntheseaufwand optimiert werden.

A Publikationen

Die vorliegende Arbeit wurde auf der Grundlage der folgenden Publikationen erstellt:

a) Anwendung photochromer Hemithioindigo-Aminosäuren als ultraschnelle Peptidschalter und Chromopeptide I —

T. Cordes, D. Weinrich, S. Kempa, K. Riesselmann, S. Herre, C. Hoppmann, K. Rück-Braun und W. Zinth, "Hemithioindigo-Based Photoswitches as Ultrafast Light Trigger in Chromopeptides", *Chemical Physics Letters* 428 (2006), 167-173.

b) Entwicklung von kinetischen Reaktionschemata für die photoinduzierten Z/E-Isomerisierungen von Hemithioindigo —

T. Cordes, B. Heinz, C. Hoppmann, T. E. Schrader, W. Summerer, K. Rück-Braun und W. Zinth, "Photochemical Z→E Isomerization of a Hemithioindigo-Hemistilbene ω-Amino Acid", *Chem-PhysChem* 8 (2007), 1713-1721.

c) Anwendung photochromer Hemithioindigo-Aminosäuren als ultraschnelle Peptidschalter und Chromopeptide II —

T. Cordes, K. Riesselmann, S. Herre, K. Rück-Braun und W. Zinth, "A New Class of Ultrafast Photoswitchable Chromopeptides", *Ultrafast Phenomena XV*, Eds. P. Corkum, D. Jonas, D. Miller, A. M. Weiner, Springer Series in Chemical Physics 88 (2007), 543-546.

d) Stilben-Substitution und die Auswirkungen auf die Hemithioindigo Z/E-Photoisomerisierung —

T. Cordes, T. Schadendorf, B. Priewisch, K. Rück-Braun und W. Zinth, "The Hammett Relationship and Reactions in the Excited Electronic State: Hemithioindigo Z/E-Photoisomerization", *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008), 581-588.

e) Thioindigo-Substitution und die Auswirkungen auf die Hemithioindigo Z/E-Photoisomerisierung —

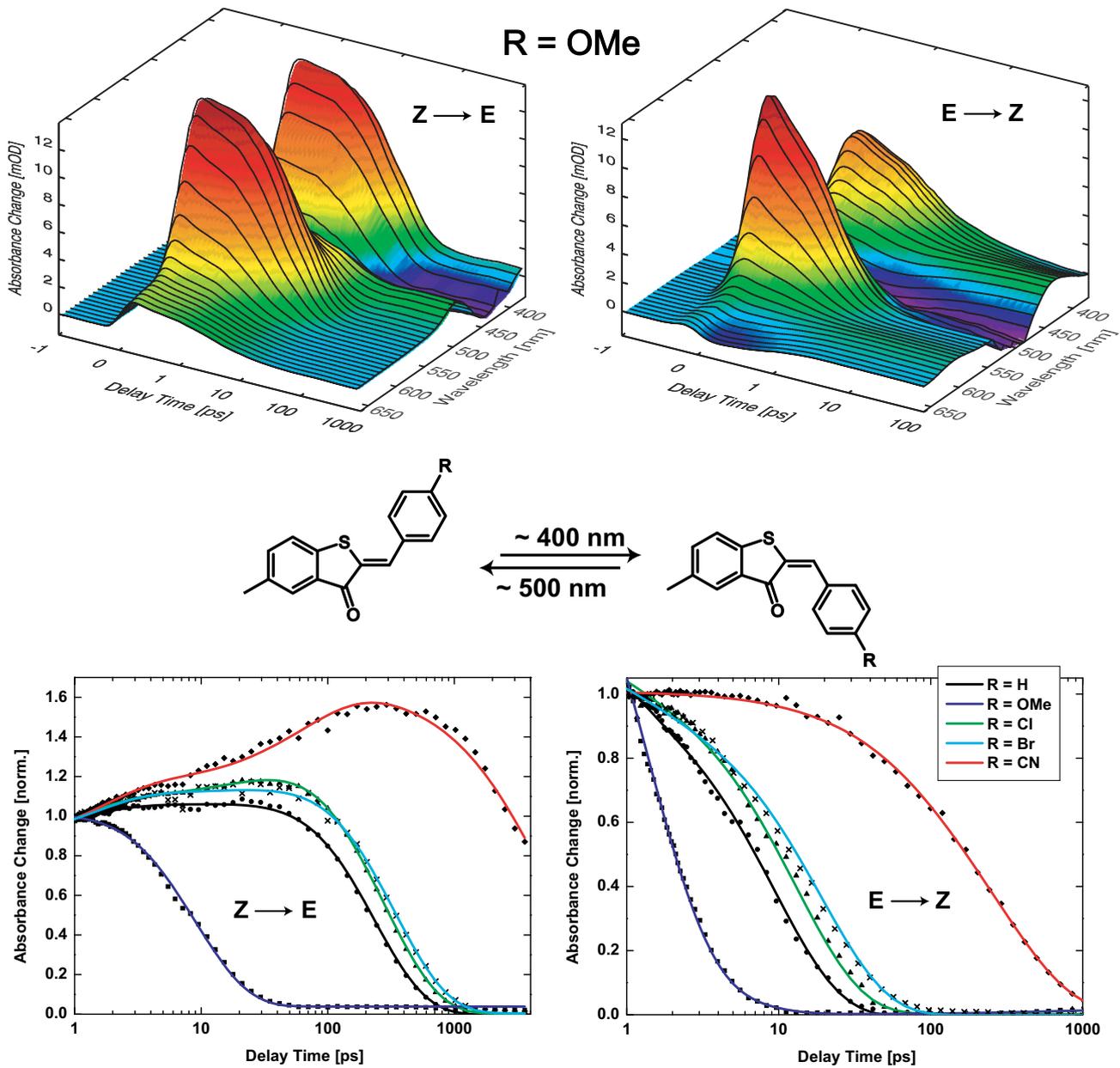
T. Cordes, T. Schadendorf, K. Rück-Braun und W. Zinth, "Chemical Control of Hemithioindigo Photoisomerization - Substituent-Effects of Substituents on Different Molecular Parts", *Chemical Physics Letters* (2008) im Druck, DOI:10.1016/j.cplett.2008.02.096.

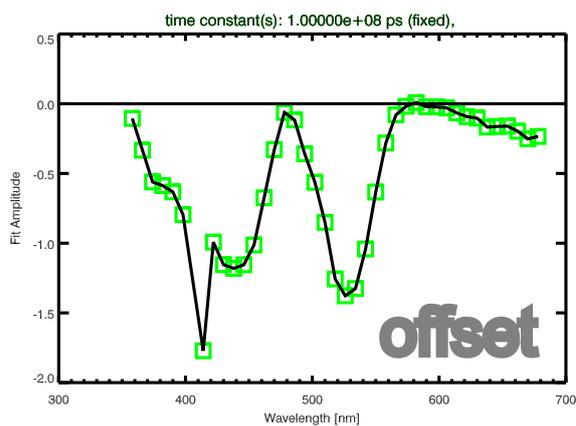
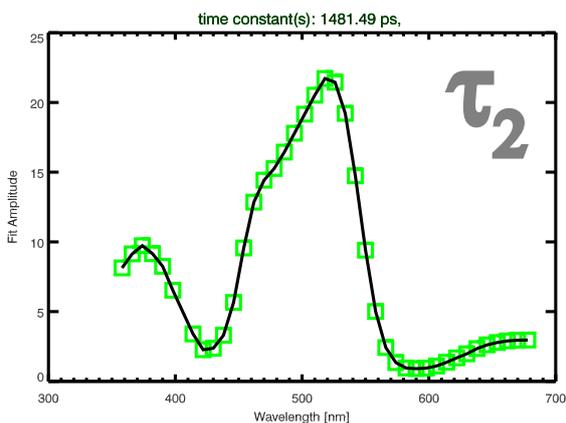
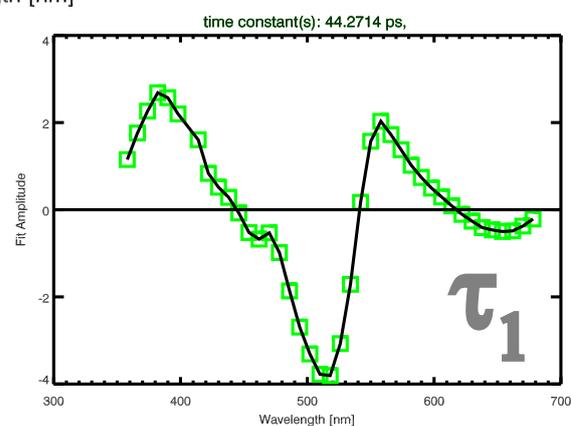
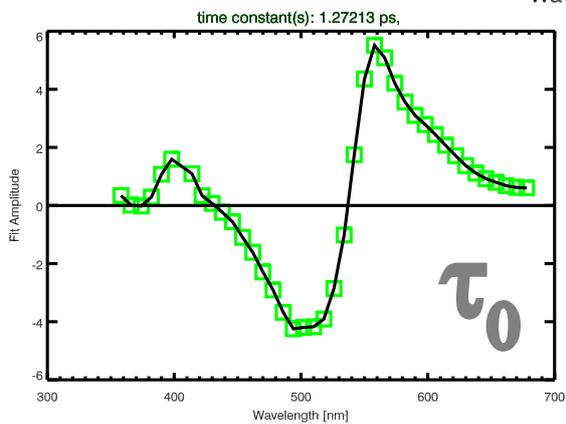
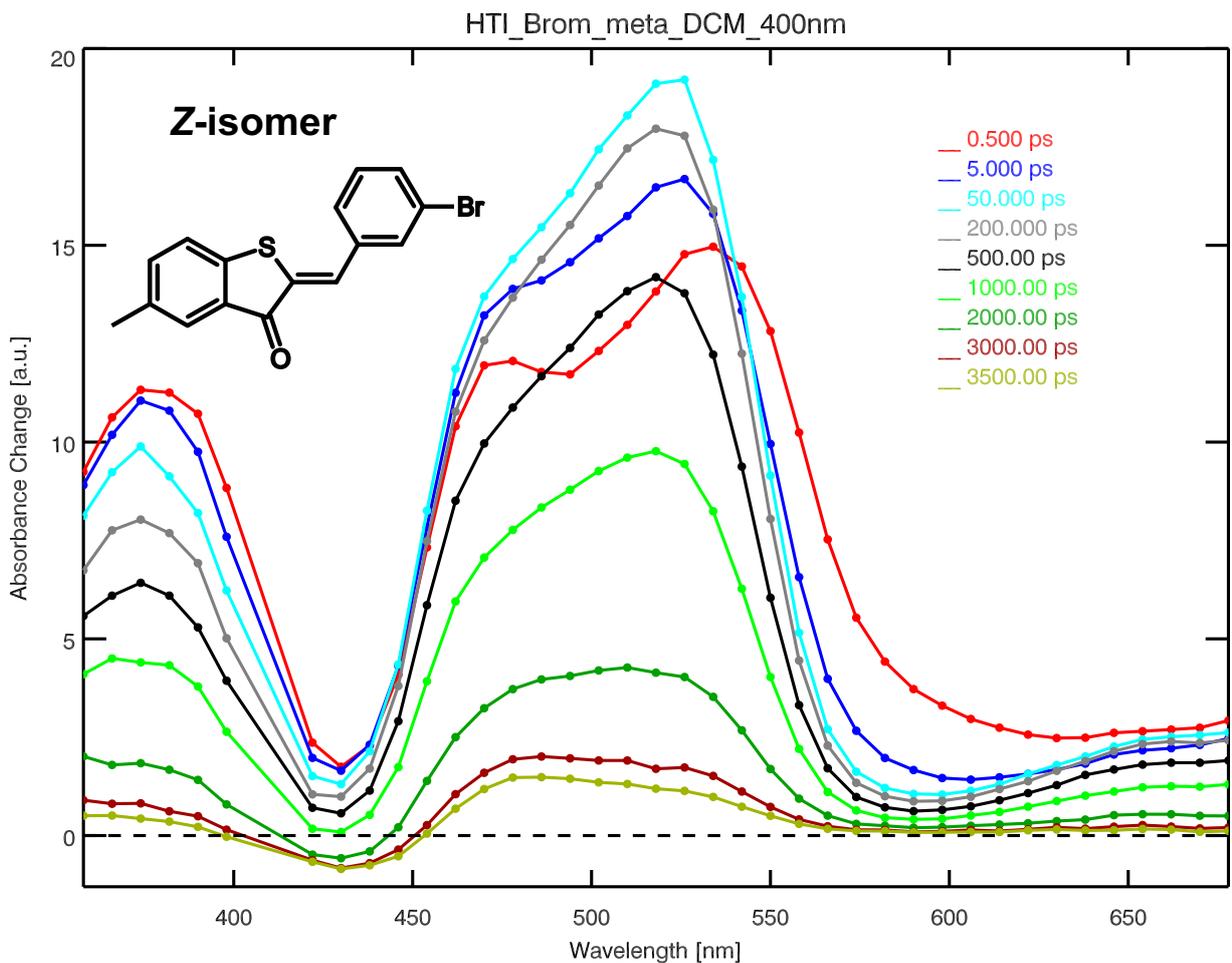
Das folgende Manuskript wird für die Publikation vorbereitet:

e) Optimierung der Eigenschaften von Hemithioindigo-Peptidschaltern —

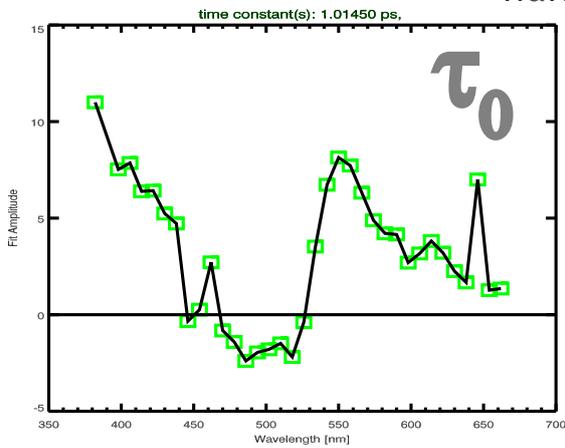
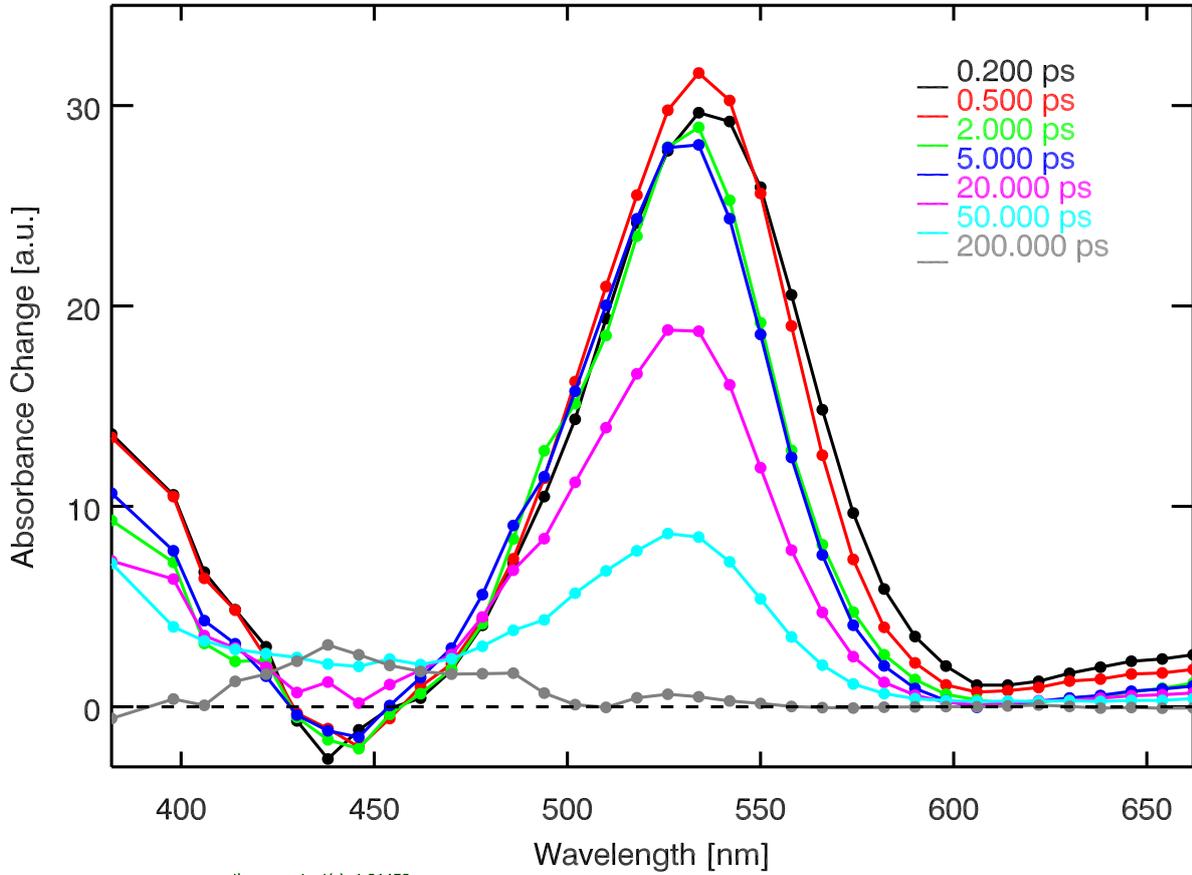
T. Cordes, T. Schadendorf, C. Hoppmann, W. Summerer, C. Elsner, K. Rück-Braun und W. Zinth, "Optimized Hemithioindigo-based Peptide Switches", in Vorbereitung für *Chemical Physics*.

B Transiente Spektren und Fitspektren von System I/II

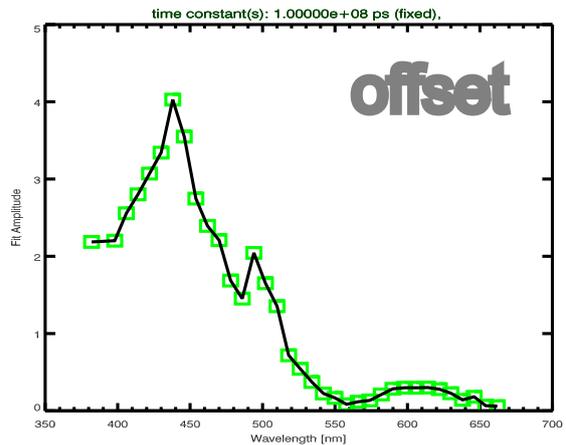
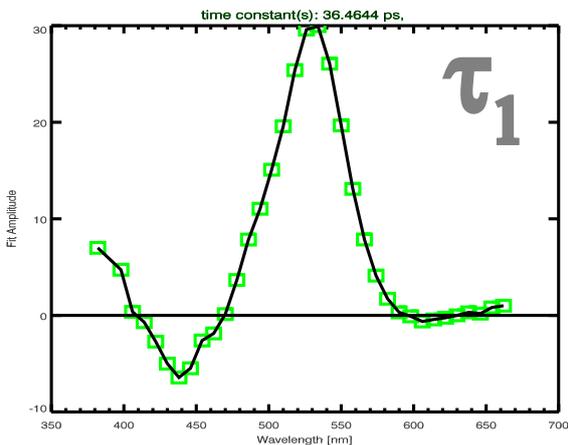
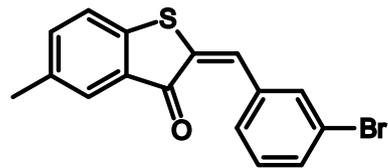


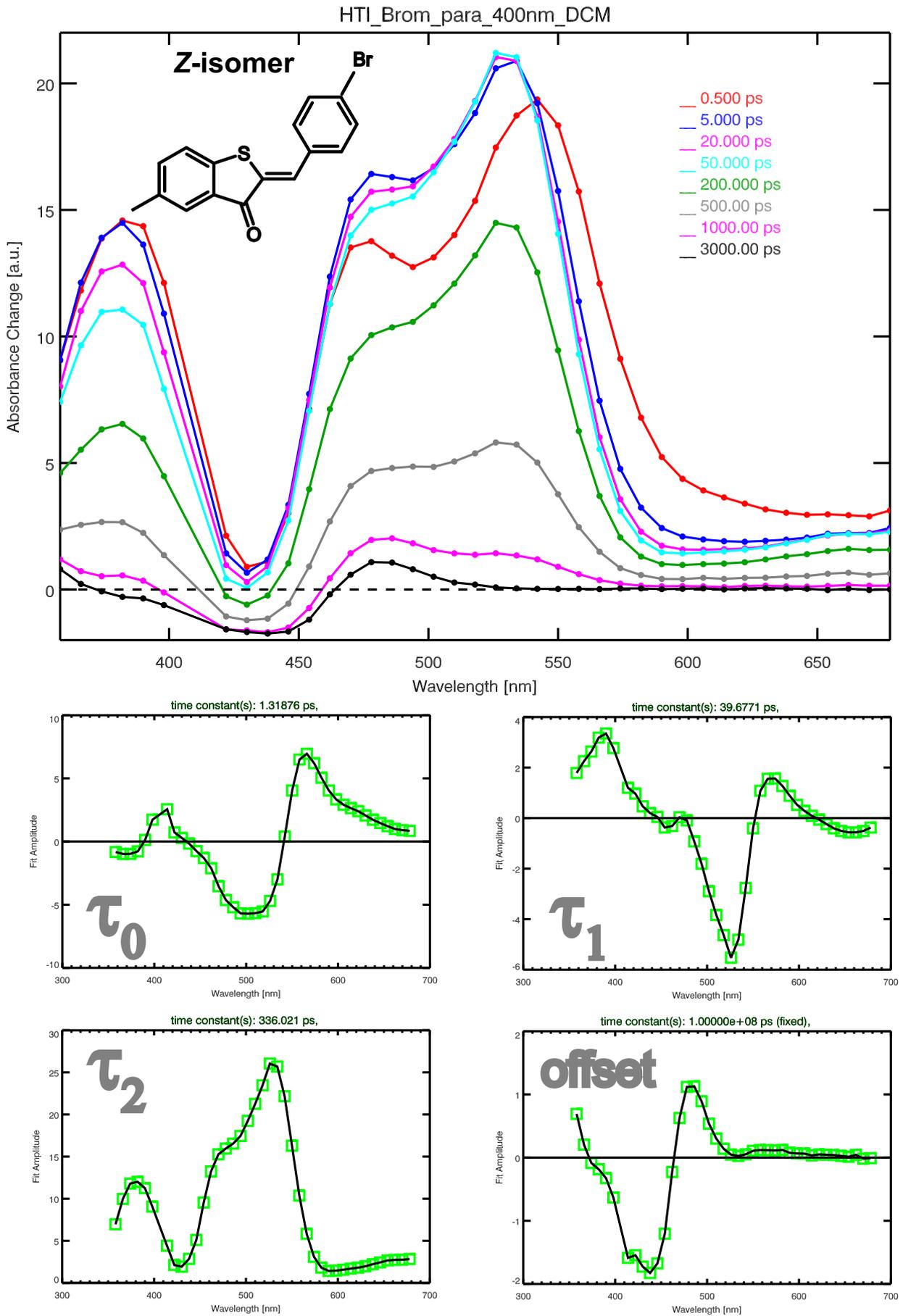


Brom_meta_500nm_DCM

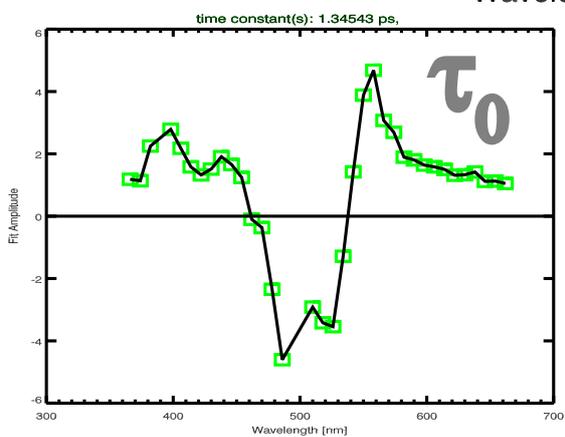
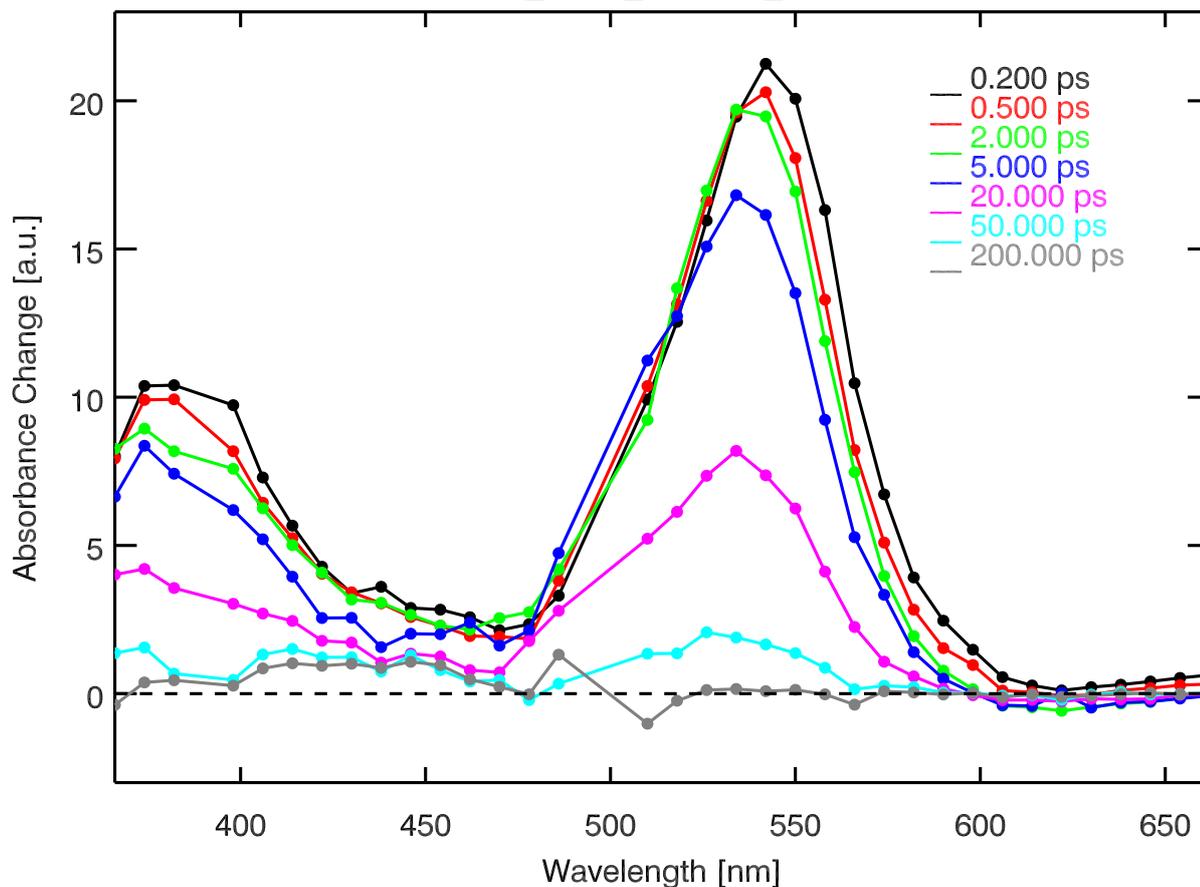


E-isomer

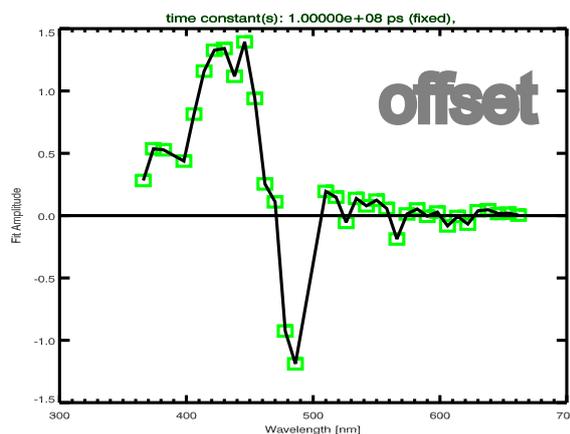
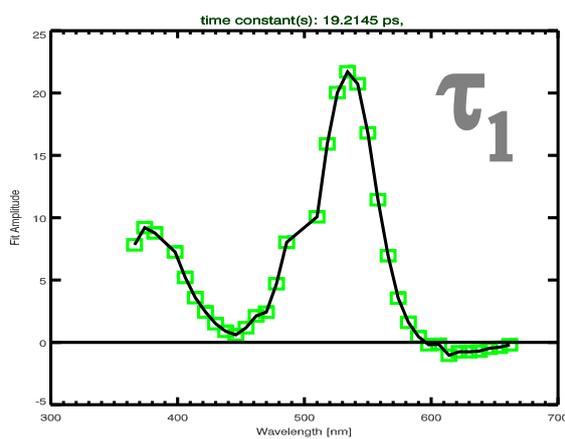
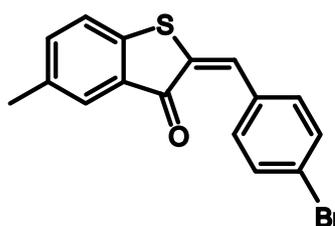


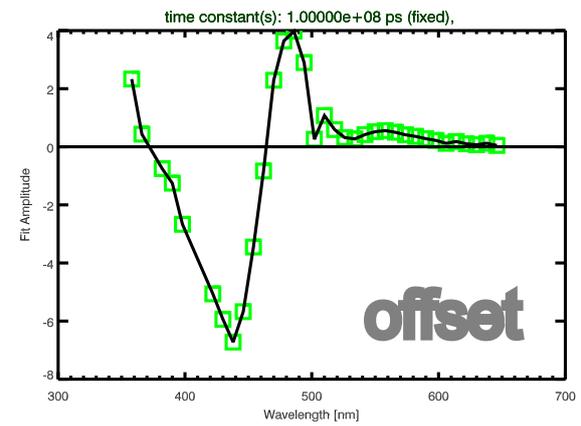
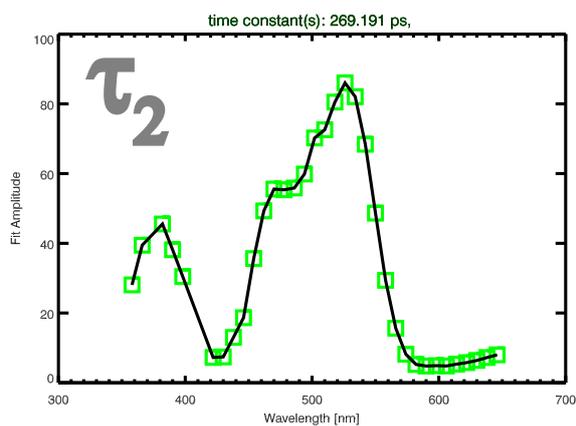
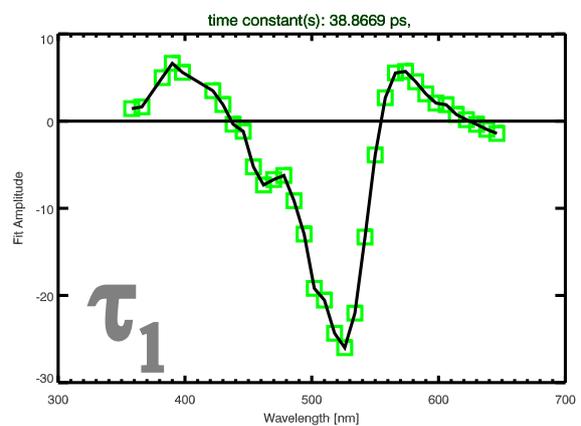
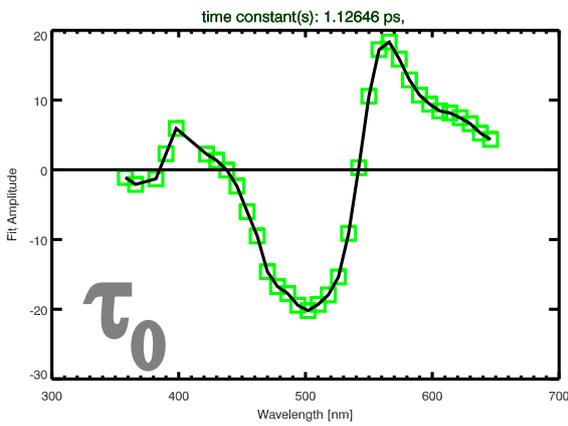
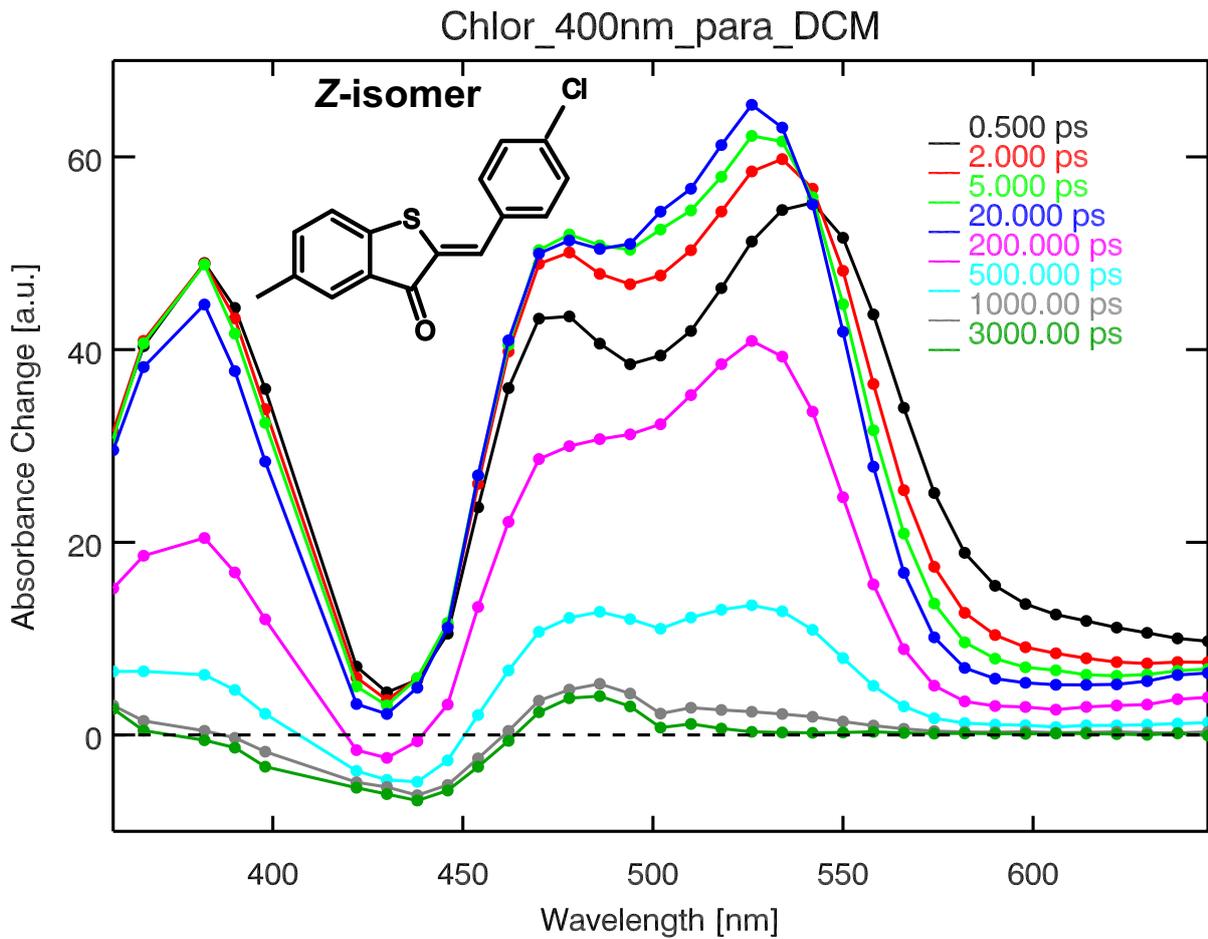


Brom_para_500nm_DCM

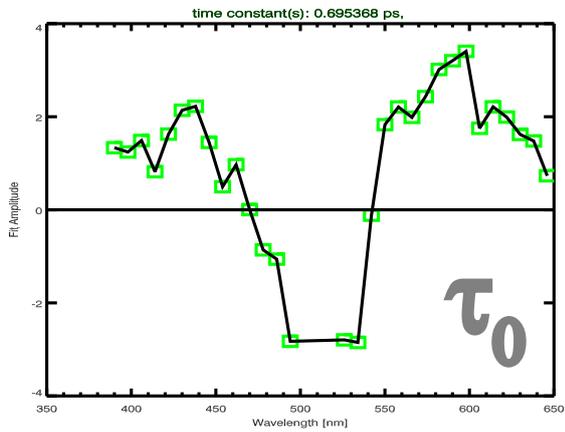
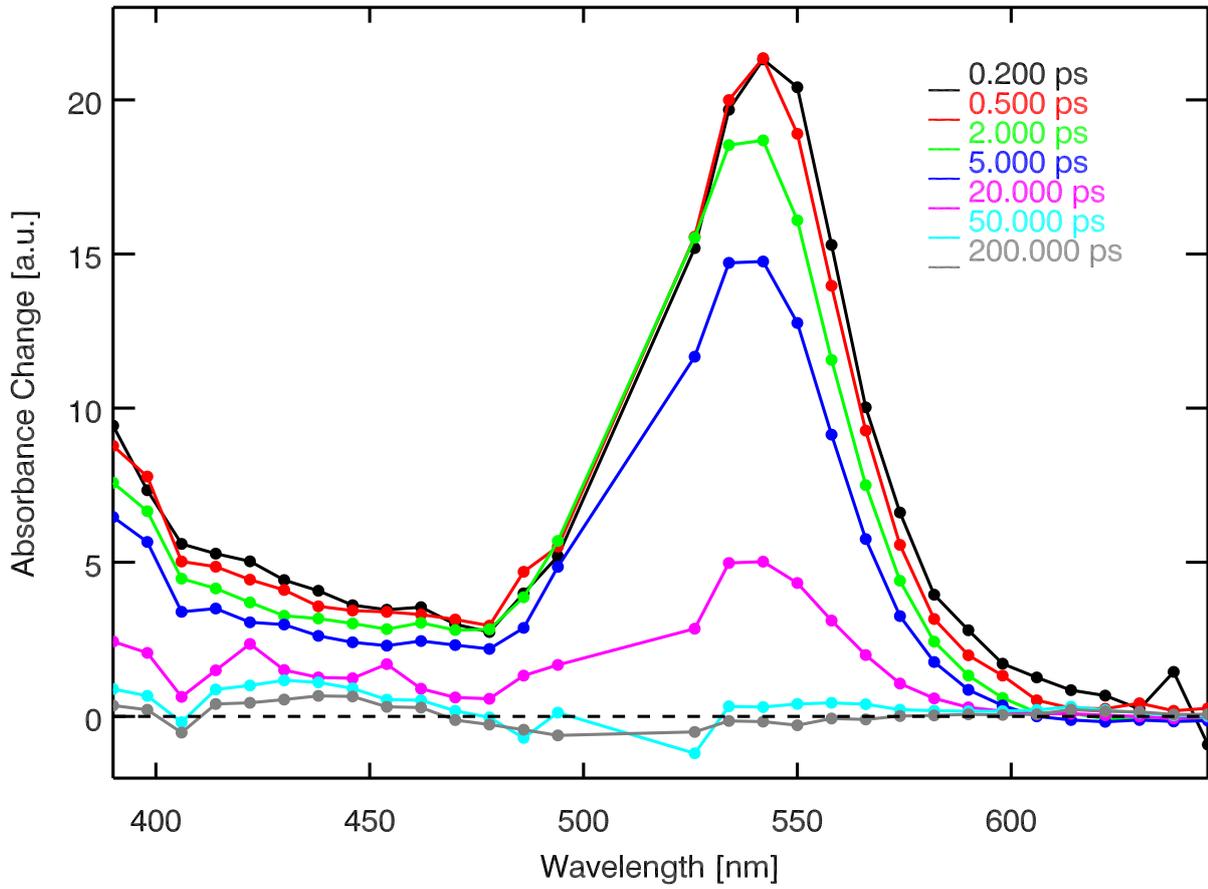


E-isomer

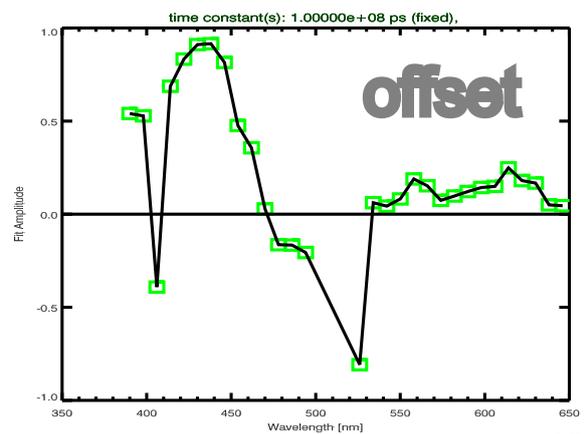
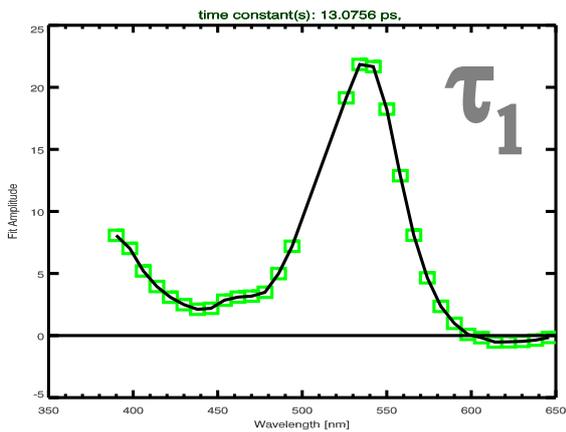
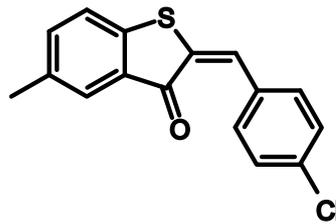


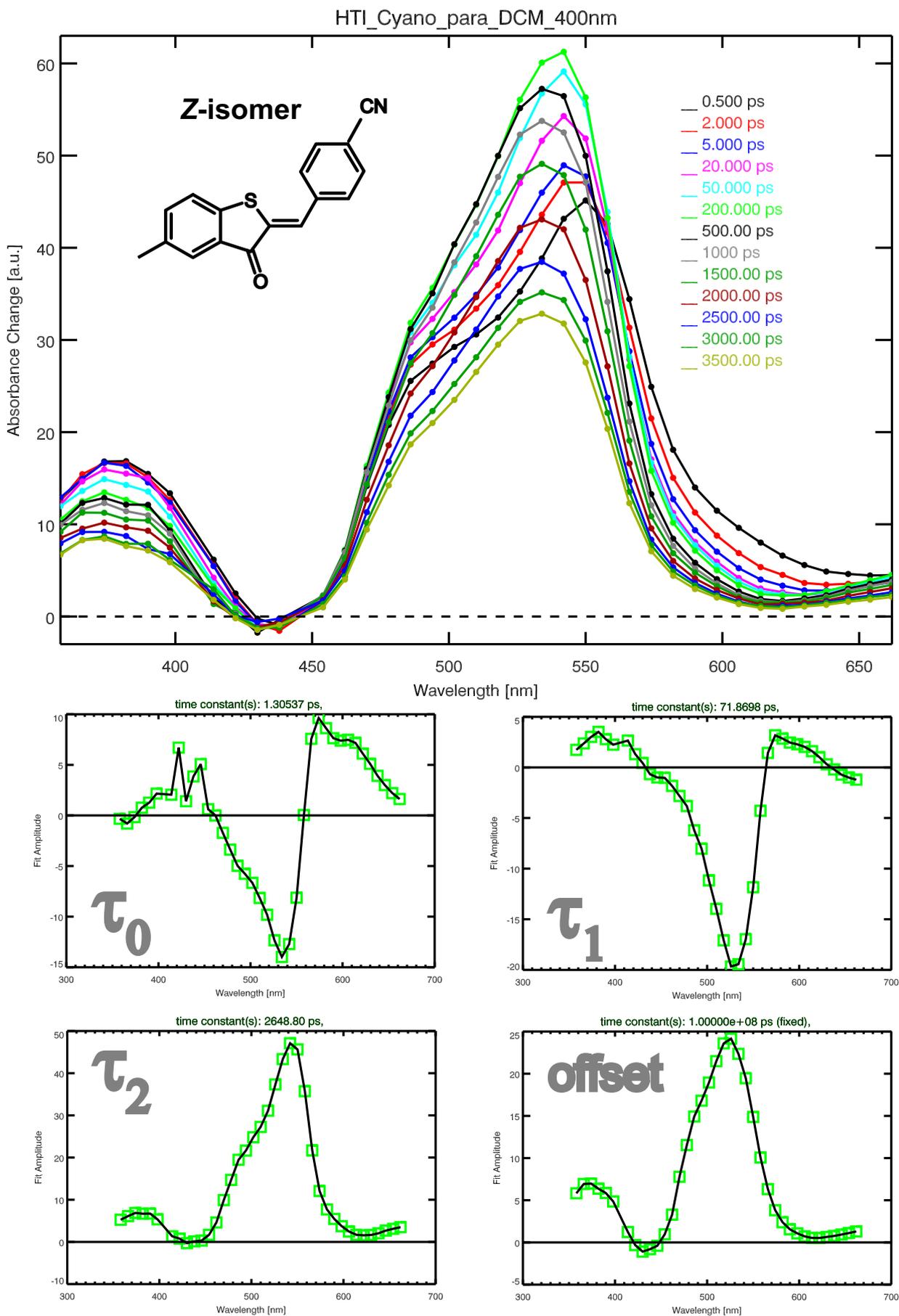


Chlor_para_500nm_DCM

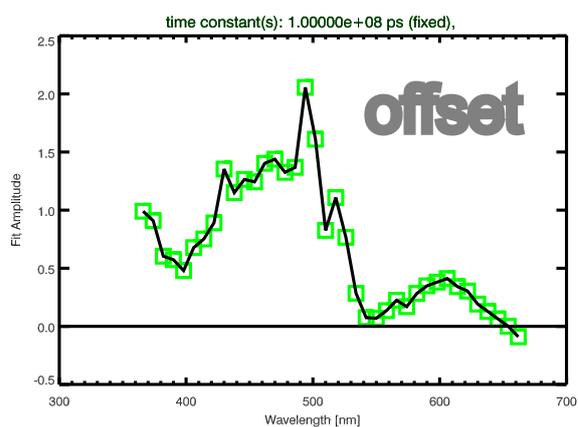
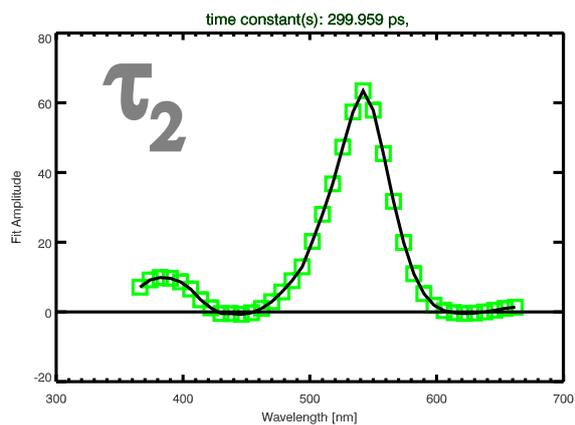
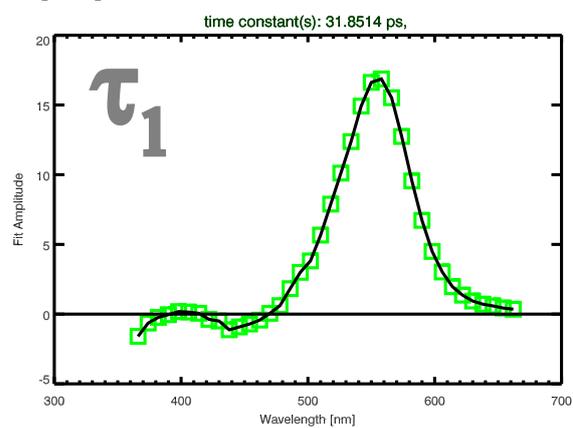
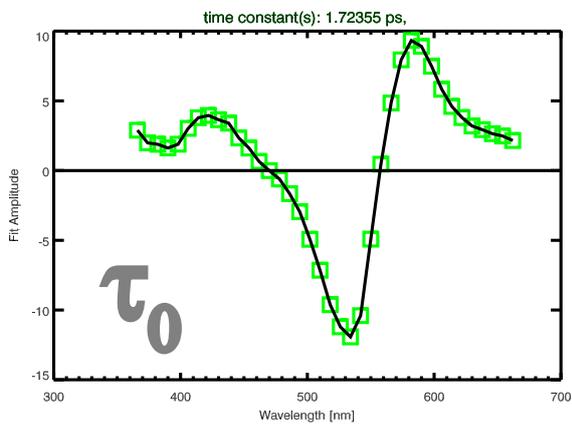
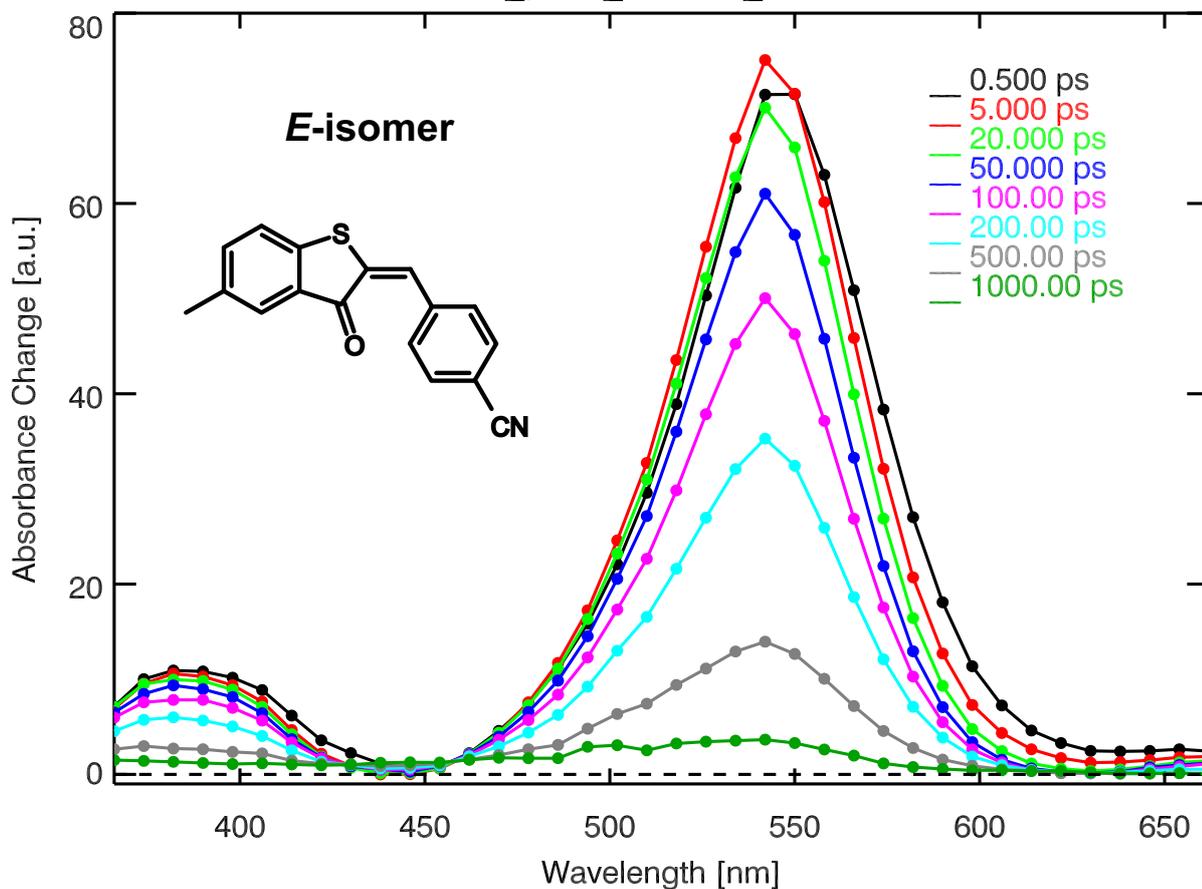


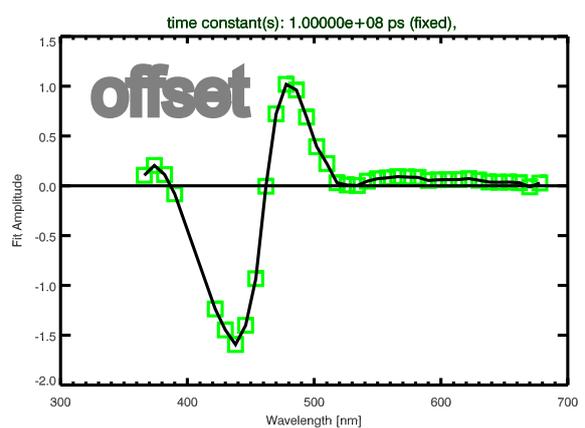
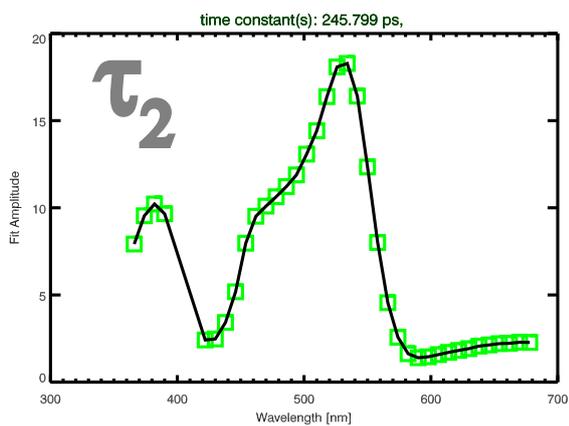
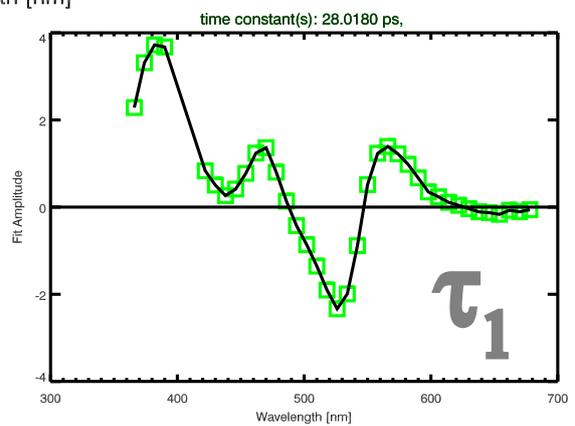
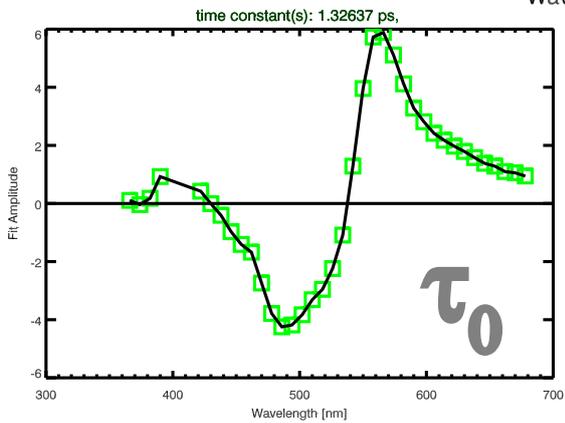
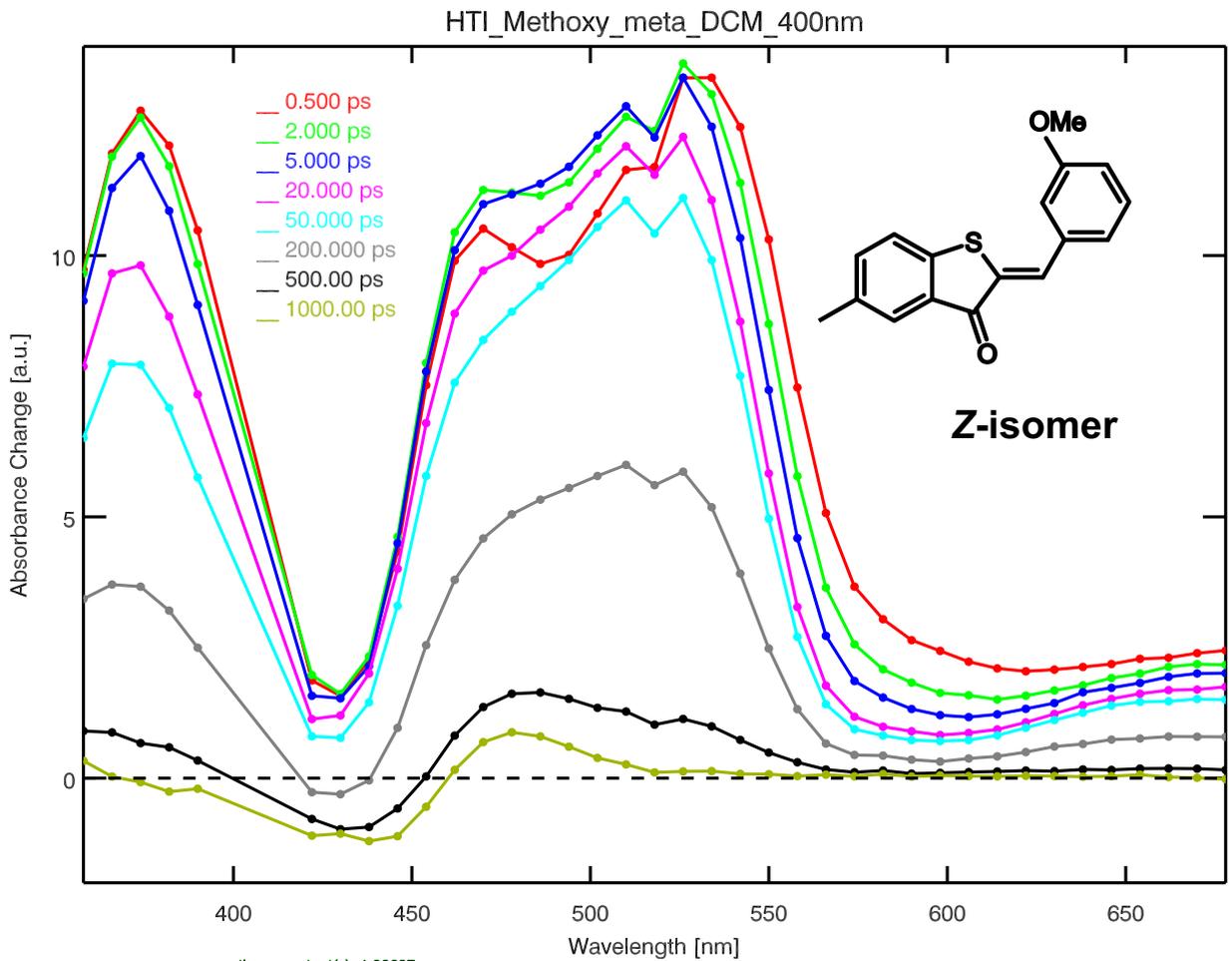
E-isomer



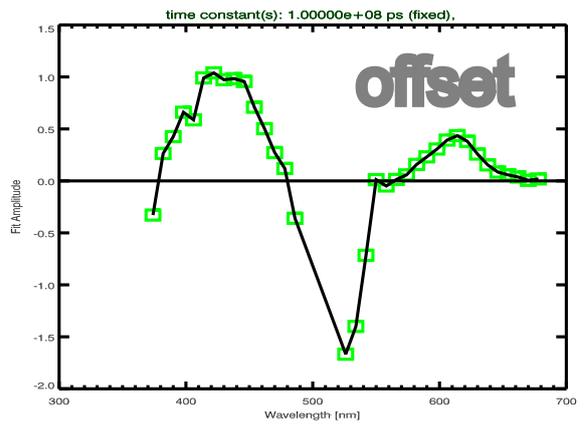
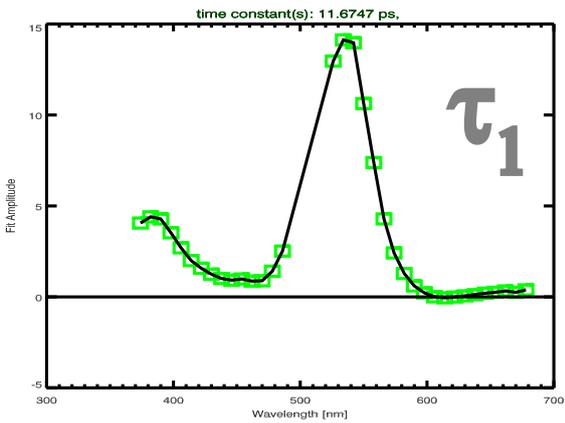
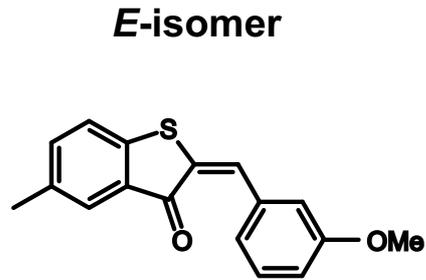
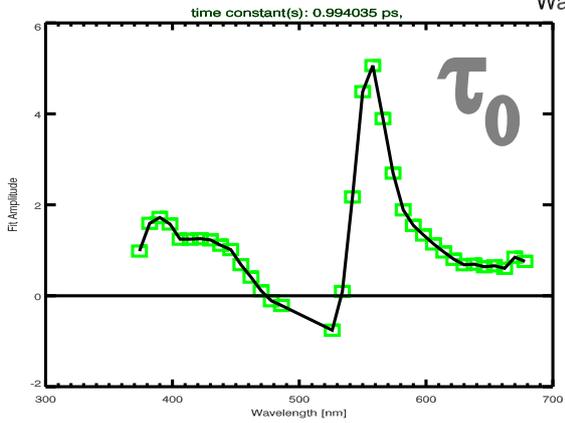
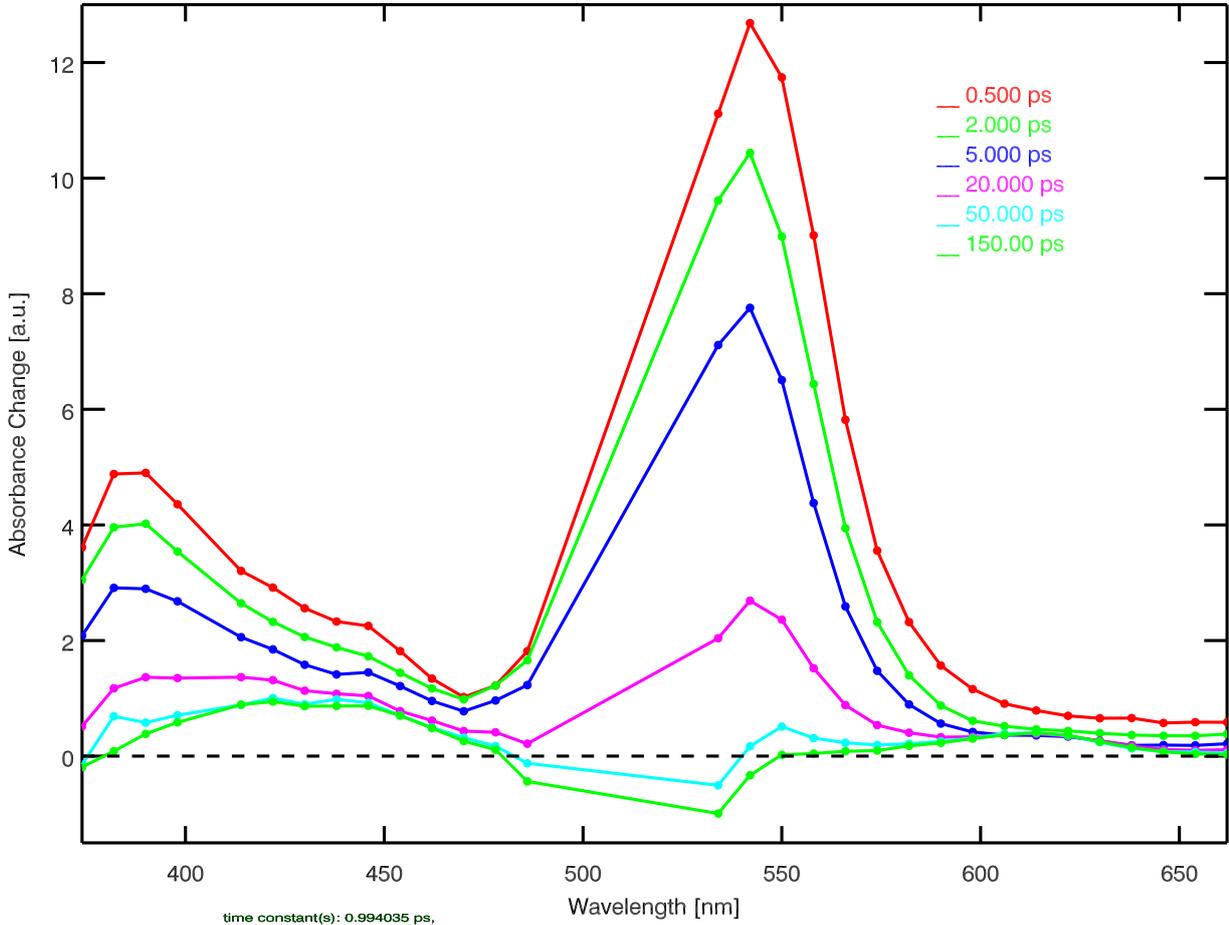


CN_para_500nm_DCM

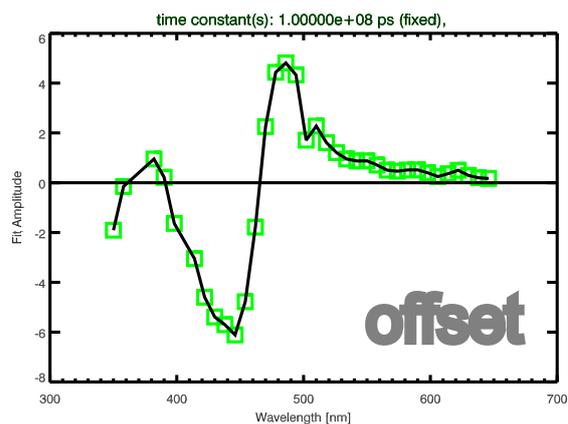
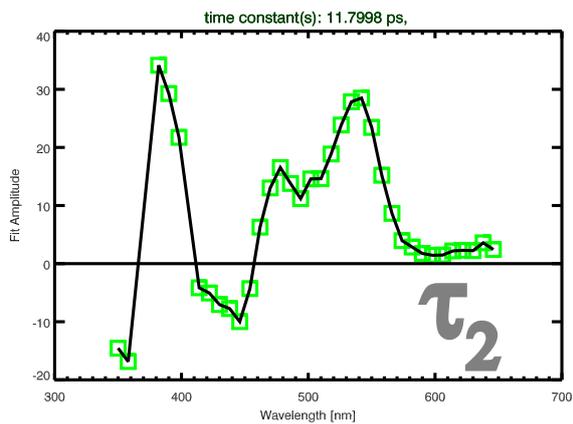
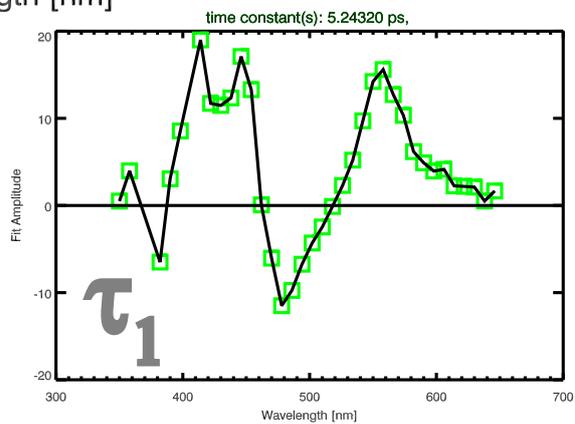
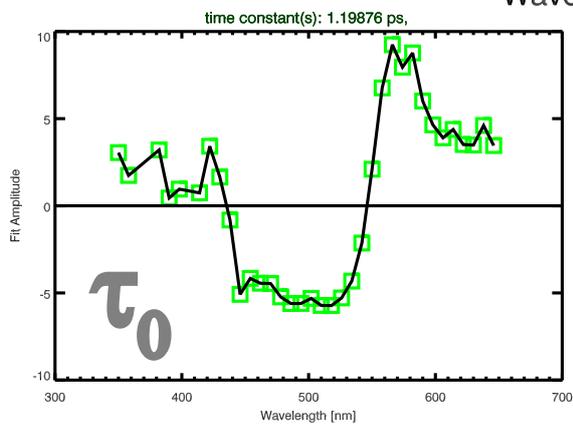
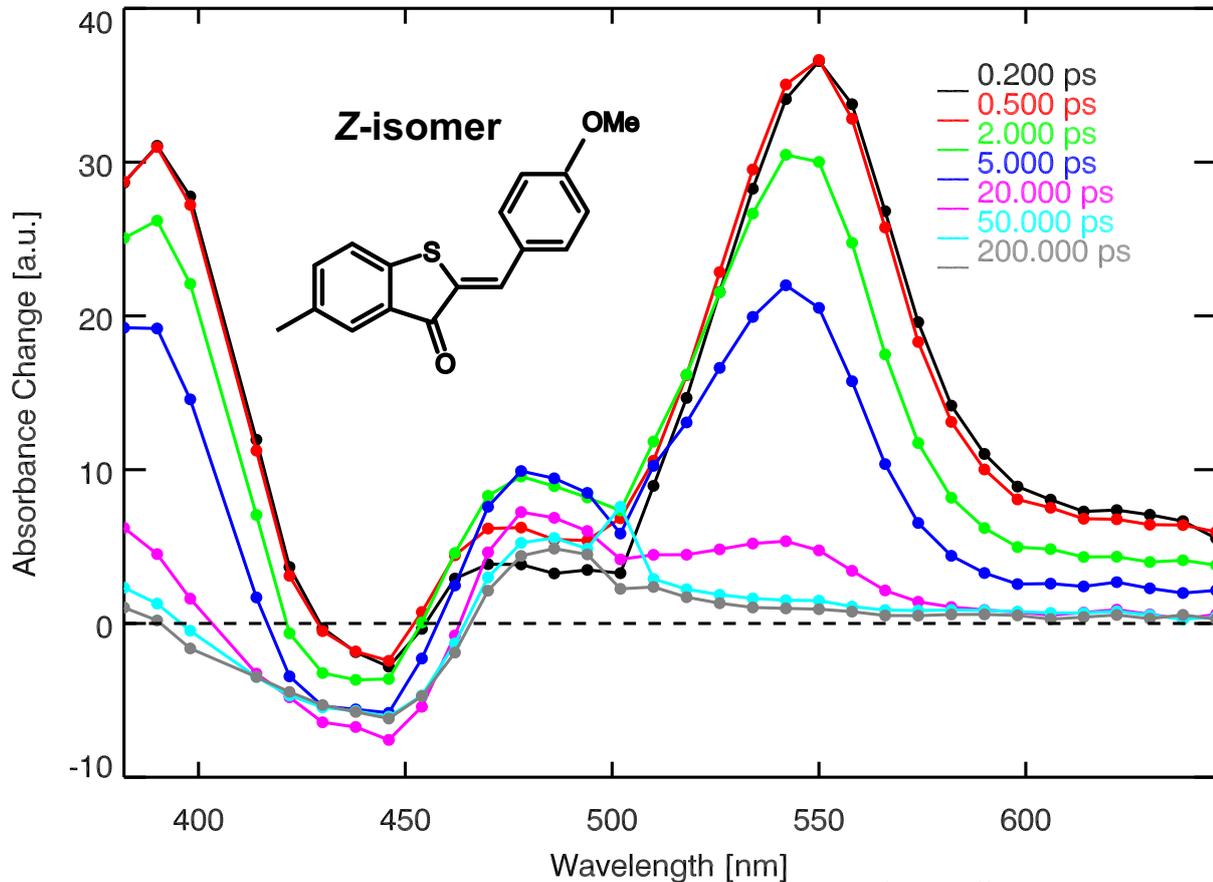




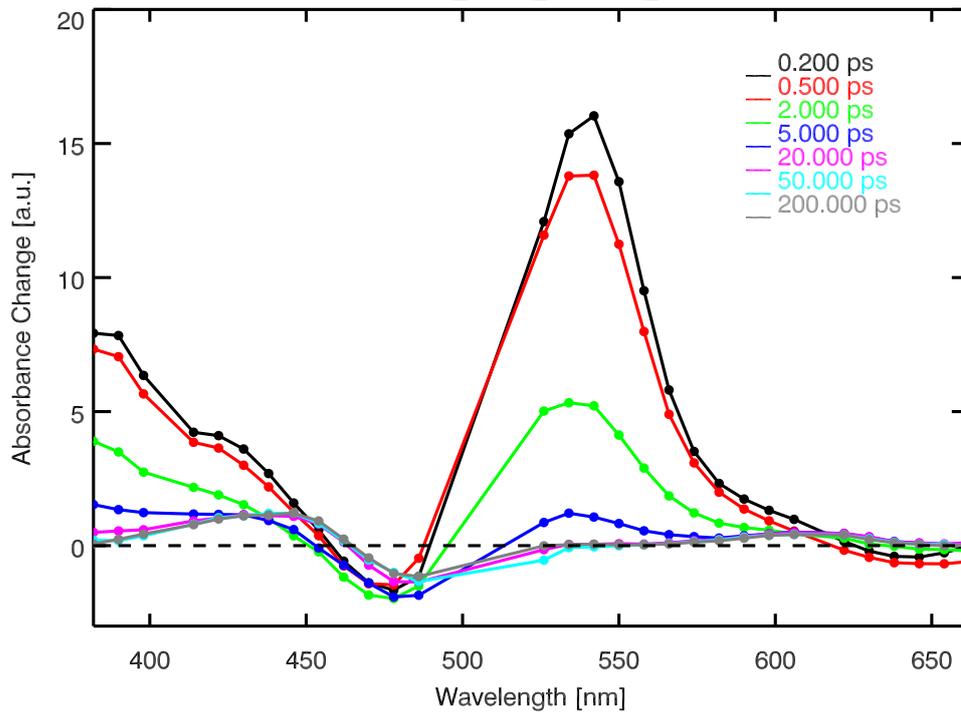
HTI_Methoxy_meta_DCM_500nm



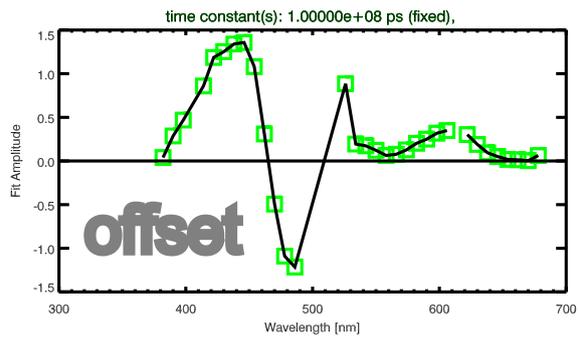
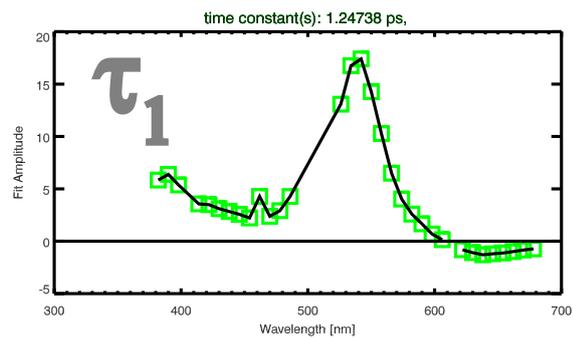
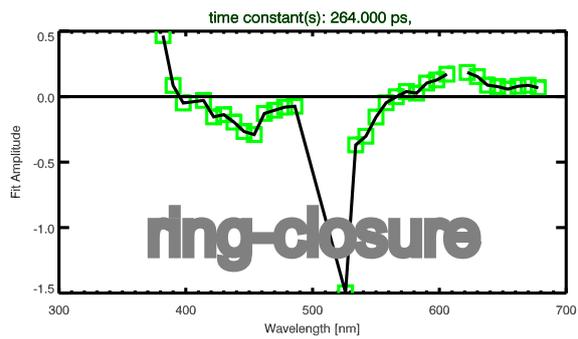
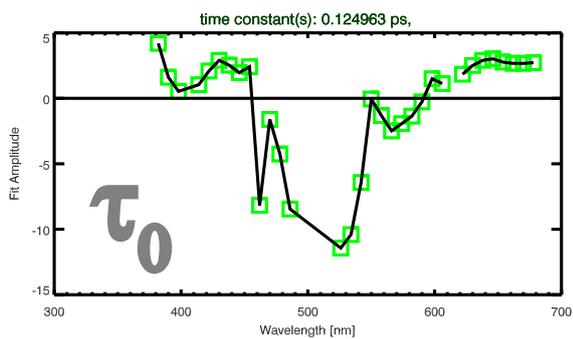
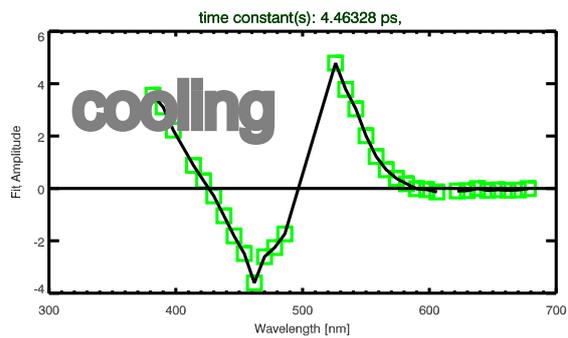
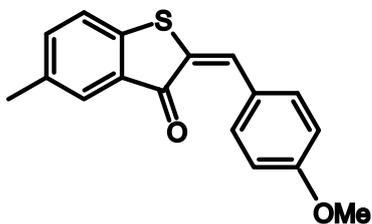
Methoxy_para_400nm_DCM



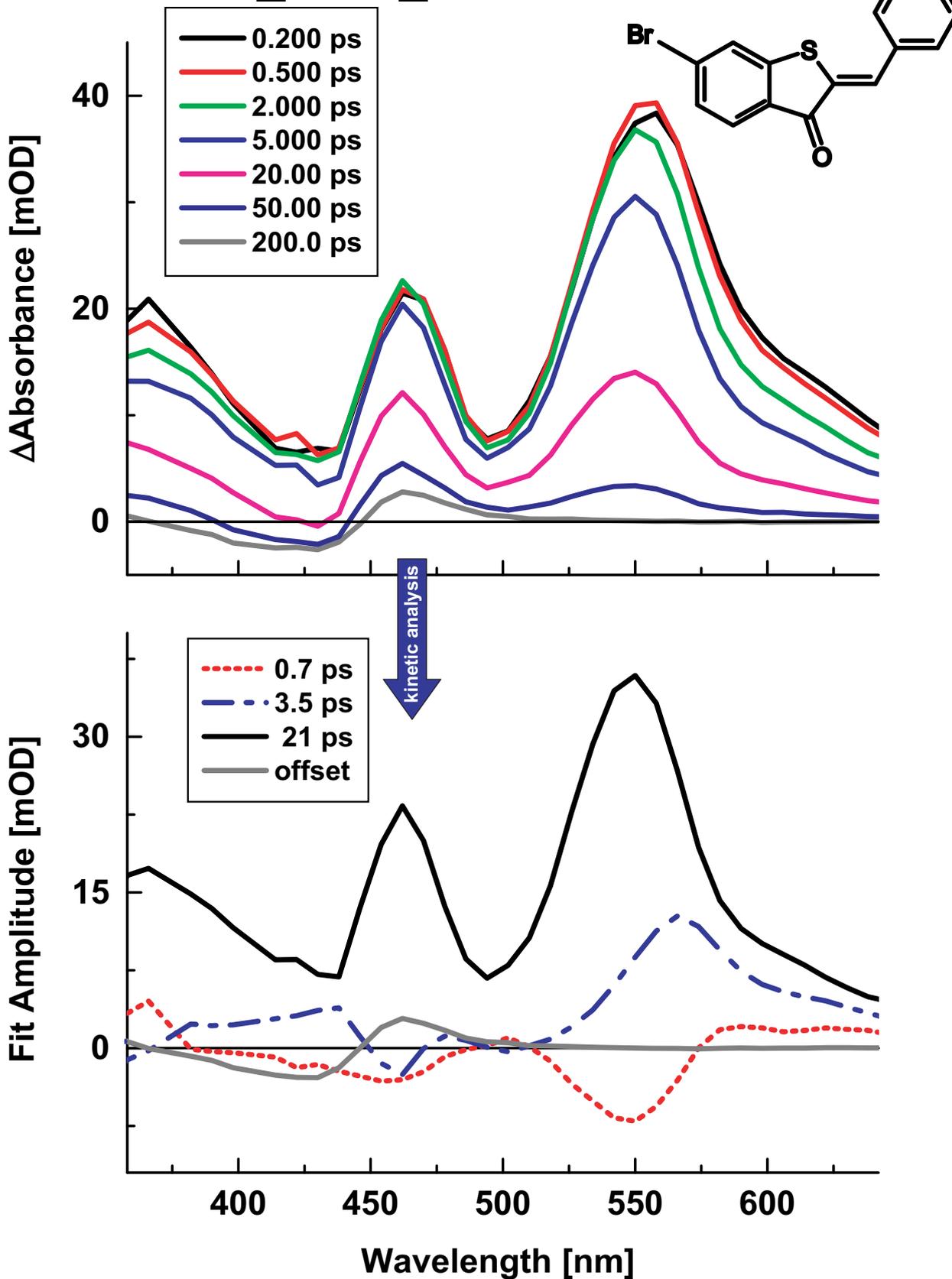
Methoxy_para_500nm_DCM



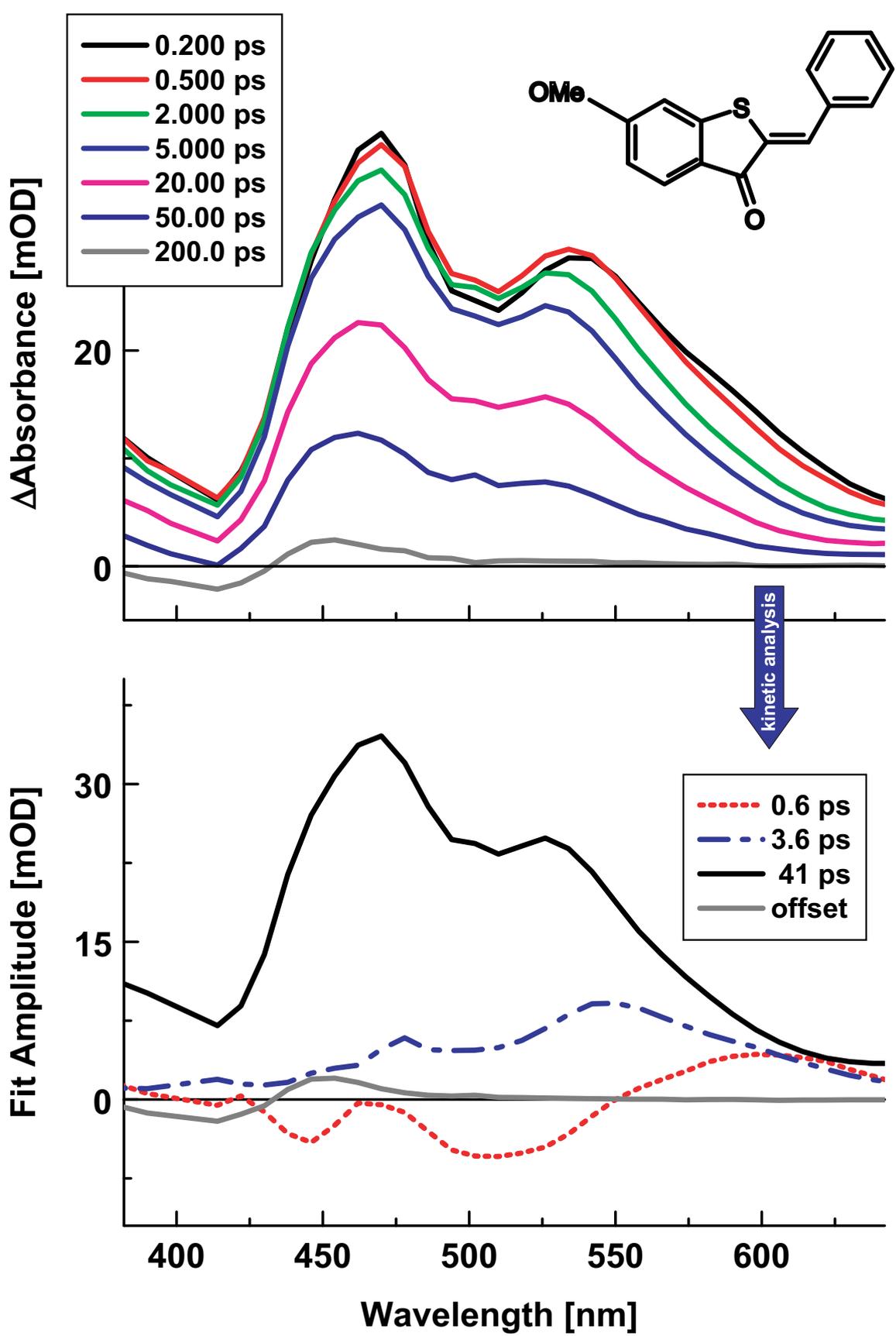
E-isomer



6-Brom_DCM_400 nm



6-Methoxy_DCM_400 nm



Literaturverzeichnis

- [Abr97] E. ABRAHAM, J. OBERLÉ, G. JONUSAUSKAS, R. LAPOUYADE, C. RULLIÈRE. *Photophysics of 4-Dimethylamino-4'-cyanostilbene and Model Compounds: Dual Excited States Revealed by Sub-Picosecond Transient Absorption and Kerr Ellipsometry*. *Chemical Physics* 214:409–423, 1997.
- [Alf70] R. R. ALFANO, S. L. SHAPIRO. *Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses*. *Physical Review Letters* 24:592–594, 1970.
- [Ans06] E. V. ANSLYN, D. A. DOUGHERTY. *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books Sausalito, Sausalito, California, 2006.
- [Atk01a] P. W. ATKINS. In A. HÖPFNER, Herausgeber, *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 2001.
- [Atk01b] P. W. ATKINS. *Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten*. In A. HÖPFNER, Herausgeber, *Physikalische Chemie*, Seiten 828–830. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 2001.
- [Bau03] P. BAUM, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, E. RIEDLE. *Phase-coherent generation of tunable visible femtosecond pulses*. *Optics Letters* 28:185–187, 2003.
- [Bha06] S. BHATTACHARYA, T. K. PRADHAN, A. DE, S. R. CHAUDHURY, A. K. DE, T. GANGULY. *Photophysical Processes Involved within the Anisole-Thioindoxyl Dyad System*. *The Journal of Physical Chemistry A* 110:5665–5673, 2006.
- [Bie99a] O. BIERI, T. KIEFHABER. *Elementary Steps in Protein Folding*. *Biological Chemistry* 380:923–929, 1999.
- [Bie99b] O. BIERI, J. WIRZ, HELLRUNG, M. B., SCHUTKOWSKI, M. DREWELLO, T. KIEFHABER. *The speed limit for protein folding measured by triplet–triplet energy transfer*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96:9597–9601, 1999.
- [BK87] V. BONACIC-KOITECKY, J. KOUTECKY, J. MICHL. *Neutral and Charged Biradicals, Zwitterions, Funnels in S_1 , and Proton Translocation: Their Role in Photochemistry, Photophysics, and Vision*. *Angewandte Chemie International Edition Engl.* 26:170–189, 1987.
- [BL01] H. BOAUS-LAURENT, H. DUERR. *Photochromism*. *Pure and Applied Chemistry* 73:639, 2001.

- [BP00] J. BALFOUR-PAUL. *Indigo*. British Museum Press , 2000.
- [Bre03a] J. BREDENBECK, P. HAMM. *Peptide structure determination by two-dimensional infrared spectroscopy in the presence of homogeneous and inhomogeneous broadening*. The Journal of Chemical Physics 119:1569–1578, 2003.
- [Bre03b] J. BREDENBECK, J. HELBING, R. BEHRENDT, C. RENNER, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM. *Transient 2D-IR spectroscopy: Snapshots of the non-equilibrium ensemble during the picosecond conformational transition of a small peptide*. The Journal of Physical Chemistry B 107:8654–8660, 2003.
- [Bre03c] J. BREDENBECK, J. HELBING, A. SIEG, T. SCHRADER, W. ZINTH, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, J. WACHTVEITL, P. HAMM. *Picosecond conformational transition and equilibration of a cyclic peptide*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 100:6452–6457+10580, 2003.
- [CE98] C. GARCIA-ECHEVERRIA, P. FURET, B. GAY, H. FRETZ, J. RAHUEL, J. SCHOEPPER, G. CARAVATTI. *Potent antagonists of the SH2 domain of Grb2*. Journal of Medicinal Chemistry 41:1741–1744, 1998.
- [Cer97] G. CERULLO, M. NISOLI, S. DE SILVESTRI. *Generation of 11 fs pulses across the visible by optical parametric amplification*. Applied Physics Letters 71:3616–3618, 1997.
- [CG86] L. COLLINS-GOLD, D. MÖBIUS, D. G. WHITTEN. *Interfacial Effects on Excited-State Potential Energy Surfaces. Interrelationship between Photoreactivity and Surface Properties*. Langmuir 2:191–194, 1986.
- [Cor87] A. CORVAL, H. P. TROMMSDORFF. *Electronic-Spectra and the Isomerization Potential of Thioindigo*. The Journal of Physical Chemistry 91:1317–1324, 1987.
- [Cor06] T. CORDES, D. WEINRICH, S. KEMPA, B. RIESELMANN, S. HERRE, C. HOPPMANN, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *Hemithioindigo-based photoswitches as ultrafast light trigger in chromopeptides*. Chemical Physics Letters 428:167–173, 2006.
- [Cor07] T. CORDES, B. HEINZ, N. REGNER, C. HOPPMANN, T. SCHRADER, W. SUMMERER, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *Photochemical Z→E Isomerization of Hemithioindigo/Hemistilbene ω -amino-acid*. ChemPhysChem 8:1713–1721, 2007.
- [Cor08a] T. CORDES, T. SCHADENDORF, B. PRIEWISCH, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *The Hammett-Relationship and Reactions in the Excited Electronic State: Hemithioindigo Z/E-Photoisomerization*. The Journal of Physical Chemistry A 112:581–588, 2008.
- [Cor08b] T. CORDES, T. SCHADENDORF, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *Chemical Control of Hemithioindigo Photoisomerization - Substituent Effects on Different Molecular Parts*. Chemical Physics Letters Eingereicht, 2008.

- [Cor08c] T. CORDES, T. SCHADENDORF, K. RÜCK-BRAUN, W. ZINTH. *unpublished results*, 2008.
- [Dan04] M. DANTUS, V. LOZOVY. *Experimental Coherent Laser Control of Physicochemical Processes*. Chemical Reviews 104:1813–1859, 2004.
- [Dek07] M. DEKHTYAR, W. RETTIG. *Charge-Transfer Transitions in Twisted Stilbenoids: Interchangeable Features and Generic Distinctions of Single- and Double-Bond Twists*. The Journal of Physical Chemistry A 111:2035–2039, 2007.
- [Don06] S. DONG, M. LÖWENECK, T. SCHRADER, W. SCHREIER, W. ZINTH, L. MORODER, C. RENNER. *A photocontrolled β -Hairpin Peptide*. Chemistry - A European Journal 12:1114–1120, 2006.
- [Dug03] C. DUGAVE, L. DEMANGE. *Cis-Trans Isomerisation of Organic Molecules and Biomolecules*. Chemical Reviews 103:2475–2532, 2003.
- [Dyk97] G. DYKER, M. BAUER. *Synthesis of 2,3,6,8-Tetrahydroxybenzofuro[3,2-b][1]benzopyrylium Chloride*. Journal für praktische Chemie 340:271–273, 1997.
- [Egg01] K. EGGERS, T. M. FYLES, P. J. MONTOYA-PELAEZ. *Synthesis and Characterization of Photoswitchable Lipids Containing Hemithioindigo Chromophores*. Journal of Organic Chemistry 66:2966–2977, 2001.
- [Erd06] M. ERDELYI, A. KARLEN, A. GOGOLL. *A New Tool in Peptide Engineering: A Photoswitchable Stilbene-type β -Hairpin Mimetic*. Chemistry - A European Journal 12:403–412, 2006.
- [Ett98] P. ETTMAYER, D. FRANCE, J. GOUNARIDES, M. JAROSINSKI, M. MARTIN, J. RONDEAU, M. SABIO, S. TOPIOL, B. WEIDMANN, M. ZURINI, K. BAIR. *Structural and Conformational Requirements for High-Affinity Binding to the SH2 Domain of Grb2*. Journal of Medicinal Chemistry 42:971–980, 1998.
- [Fer01] B. L. FERINGA. *Molecular Switches*. VCH, Weinheim, 2001.
- [Fie07] B. FIERZ, H. SATZGER, C. ROOT, P. GILCH, W. ZINTH, T. KIEFHABER. *Loop formation in unfolded polypeptide chains on the picoseconds to microseconds time scale*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 104:2163–2168, 2007.
- [Fle86] G. R. FLEMING. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1986.
- [For81] R. L. FORK, C. V. SHANK. *Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking*. Applied Physics Letters 38:671–672, 1981.
- [For83] R. L. FORK, C. V. SHANK, C. HIRLIMANN, R. YEN. *Femtosecond and white-light continuum pulses*. Optics Letters 9:1–3, 1983.

- [Fri98] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY, JR., R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, A. G. BABOUL, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, C. GONZALEZ, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLE, J. A. POPLE. *Gaussian 98, Revision A.7*, 1998.
- [Fus00] W. FUSS, Y. HAAS, S. ZILBERG. *Twin states and conical intersections in linear polyenes*. *Chemical Physics* 259:273–295, 2000.
- [Fus04a] W. FUSS, C. KOSMIDIS, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN. *The lifetime of the perpendicular minimum of cis-stilbene observed by dissociative intense-laser field ionization*. *Chemical Physics Letters* 385:423–430, 2004.
- [Fus04b] W. FUSS, C. KOSMIDIS, W. E. SCHMID, S. A. TRUSHIN. *The photochemical cis-trans isomerization of free stilbene molecules follows a hula-twist pathway*. *Angewandte Chemie-International Edition Engl.* 43:4178–4182, 2004.
- [Gia03] S. GIANNI, N. R. GUYDOSH, F. KHAN, T. D. CALDAS, U. MAYOR, G. W. N. WHITE, M. L. DEMARCO, V. DAGGETT, A. R. FERSHT. *Unifying features in protein-folding mechanisms*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 23:13286–13291, 2003.
- [Gna04] S. GNANAKARAN, R. M. HOCHSTRASSER, A. E. GARCIA. *Nature of structural inhomogeneities on folding a helix and their influence on spectral measurements*. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 101:9229–9234, 2004.
- [Goe79a] H. GOERNER, D. SCHULTE-FROHLINDE. *Laser Flash Studies of Thioindigo and Indigo Dyes - Evidence for a Trans Configuration of the Triplet-State*. *Chemical Physics Letters* 66:363–369, 1979.
- [Goe79b] H. GOERNER, D. SCHULTE-FROHLINDE. *Trans-Cis Photoisomerization of Stilbene and 4-Halogenated Stilbenes. Evidence for an Upper Excited Triplet Pathway*. *The Journal of Physical Chemistry* 83:3107–3117, 1979.
- [Goe95] H. GOERNER, H. J. KUHN. In *Advances in Photochemistry*, Band 19, Seiten 1–117. John Wiley, New York, 1995.
- [Gre78] K. GRELLMANN, P. HENTZSCHEL. *Mechanism of the photochemical cis-trans isomerization of Thioindigo and 6,6'-Diethoxy-Thioindigo in solution*. *Chemical Physics Letters* 53:545–551, 1978.

- [Guh66] S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA, J. C. BANERJI. *Absorption and Extrasensitization of some Dimethylaminobenzylidenthionaphthenes*. Journal of the Indian Chemical Society 43:457–458, 1966.
- [Ham35] L. P. HAMMETT. *Some relations between reaction rates and equilibrium constants*. Chemical Reviews 17:125–136, 1935.
- [Ham37] L. P. HAMMETT. *The effect of structure upon the reactions of organic compounds benzene derivatives*. The Journal of the American Chemical Society 59:96–103, 1937.
- [Ham98] P. HAMM, M. H. LIM, R. M. HOCHSTRASSER. *Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B 102:6123–6138, 1998.
- [Ham00] P. HAMM, M. LIM, W. DEGRADO, R. HOCHSTRASSER. *Pump/probe self heterodyned 2D spectroscopy of vibrational transitions of a small globular peptide*. The Journal of Chemical Physics 112:1907–1916, 2000.
- [Han91] C. HANSCH, A. LEO, R. W. TAFT. *A Survey of Hammett Substituent Constants and Field Parameters*. Chemical Reviews 91:165–195, 1991.
- [Hüb75] H. HÜBNER. *Über die Ersetzung des Wasserstoffs im Benzol*. Chemische Berichte 8:873, 1875.
- [Hei07] B. HEINZ, S. MALKMUS, S. LAIMGRUBER, S. DIETRICH, C. SCHULZ, K. RUECK-BRAUN, M. BRAUN, W. ZINTH, P. GILCH. *Comparing a Photo-induced Pericyclic Ring Opening and Closure: Differences in the Excited State Pathways*. The Journal of the American Chemical Society 129:8577–8584, 2007.
- [Her05] S. HERRE, W. STEINLE, K. RÜCK-BRAUN. *Synthesis of Photoswitchable Hemithioindigo-Based omega-Amino Acids and Application in Boc-based Peptide Assembly*. Synthesis Seiten 3297–3300, 2005.
- [Her06] S. HERRE, T. SCHADENDORF, I. IVANOV, C. HERRBERGER, W. STEINLE, K. RUECK-BRAUN, R. PREISSNER, H. KUHN. *Photoactivation of an Inhibitor of the 12/15-Lipoxygenase Pathway*. ChemBioChem 7:1089–1095, 2006.
- [Hoc80] R. M. HOCHSTRASSER. *Picosecond Processes in the Isomerization of Stilbenes*. Pure and Applied Chemistry 52:2683–2691, 1980.
- [Hoc96] R. HOCHHE. *Aufbau einer Vielkanaldetektion zur Messung transienter Absorptionsänderungen im Femtosekundenbereich und erste Anwendungen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1996.
- [Hoh84] G. HOHLEICHNER, B. J. DICK. *Experimental determination of the low-lying excited states of trans-stilbene*. The Journal of Photochemistry and Photobiology 27:215–231, 1984.

- [Hol90] W. HOLZAPFEL, U. FINKELE, W. KAISER, D. OESTERHELT, H. SCHEER, H. U. STILZ, W. ZINTH. *Initial Electron-Transfer in the Reaction Center from Rhodobacter-Sphaeroides*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 87:5168–5172, 1990.
- [Hor00] T. HORNING, R. MEIER, M. MOTZKUS. *Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain*. Chemical Physics Letters 326:445–453, 2000.
- [Hor04] T. HORNING, J. C. VAUGHAN, T. FEURER, K. A. NELSEN. *Degenerate four-wave mixing spectroscopy based on two-dimensional femtosecond pulse shaping*. Optics Letters 29:2052–2054, 2004.
- [Hub01] R. HUBER, H. SATZGER, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Noncollinear optical parametric amplifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF₂*. Optics Communications 194:443–448, 2001.
- [Hub02] R. A. HUBER. *Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2002.
- [Hug02] T. HUGEL, N. B. HOLLAND, A. CATTANI, L. MORODER, M. SEITZ, H. E. GAUB. *Single-Molecule Optomechanical Cycle*. Science 296:1103–1106, 2002.
- [Iri00] M. IRIE. *Diarylethens for Memory and Switches*. Chemical Reviews 100:1685–1716, 2000.
- [Jaf53] H. H. JAFFEE. *A reexamination of the Hammett-equation*. Chemical Reviews 53:191–261, 1953.
- [Kir75] A. D. KIRSCH, G. M. WYMAN. *Evidence for the Intermediacy of the Triplet State in the direct Photoisomerization of Thioindigo Dyes*. The Journal of Physical Chemistry 79:543–544, 1975.
- [Kir77] A. D. KIRSCH, G. M. WYMAN. *Excited State Chemistry of Indigoid Dyes 5*. The Journal of Physical Chemistry 81:413–420, 1977.
- [Kle95] M. KLESSINGER, J. MICHL. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, Band 3. VCH-Weinheim, Weinheim, 1995.
- [Kno85] W. H. KNOX, R. L. FORK, M. C. DOWNER, R. H. STOLEN, C. V. SHANK, J. A. VALDMANIS. *Optical Pulse-Compression to 8 fs at a 5-kHz Repetition Rate*. Applied Physics Letters 46:1120–1121, 1985.
- [Kol03] F. KOLLER. *Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie an Azobenzolderivaten im Zeitbereich von Pikosekunden*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2003.
- [Kol07] F. O. KOLLER, C. SOBOTTA, T. E. SCHRADER, T. CORDES, W. J. SCHREIER, A. SIEG, P. GILCH. *Slower processes of the ultrafast photo-isomerization of an azobenzene observed by IR spectroscopy*. Chemical Physics 341:258–266, 2007.

- [Kos82] E. M. KOSOWER. *Intramolecular Donor-Acceptor Systems. 9. Photophysics of (Phenylamino)naphthalenesulfonates: A Paradigm for Excited-State Intramolecular Charge Transfer*. Accounts of Chemical Research 15:259–266, 1982.
- [Kov99] S. A. KOVALENKO, A. L. DOBRYAKOV, J. RUTHMANN, N. P. ERNSTING. *Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing*. Physical Review A 59:2369–2384, 1999.
- [Kri03] F. KRIEGER, B. FIERZ, O. BIERI, M. DREWELLO, T. KIEFHABER. *Dynamics of unfolded polypeptide chains as model for the earliest steps in protein folding*. Journal of Molecular Biology 332:265–274, 2003.
- [Kry80] S. A. KRYSANOV, M. V. ALFIMOV. *Picosecond Spectroscopy of Trans-Thioindigo*. Chemical Physics Letters 76:221–224, 1980.
- [Kub04] J. KUBELKA, J. HOFRICHTER, W. A. EATON. *The protein folding speed limit*. Current Opinions in Structural Biology 1:76–88, 2004.
- [Lai05] S. LAIMGRUBER, W. J. SCHREIER, T. SCHRADER, F. KOLLER, W. ZINTH, P. GILCH. *The photochemistry of o-Nitrobenzaldehyde as seen by Femtosecond Vibrational Spectroscopy*. Angewandte Chemie International Edition Engl. 44:7901–7904, 2005.
- [Lap92] R. LAPOUYADE, K. CZESCHKA, W. MAJENZ, W. RETTIG, E. GILBERT, C. RULLIERE. *Photophysics of Donor-Acceptor Substituted Stilbenes A time-resolved fluorescence study using selectively bridged dimethylamino cyano model compounds*. Chemical Physics Letters 96:9643–9650, 1992.
- [Lap93] R. LAPOUYADE, A. KUHN, J.-F. LETARD, W. RETTIG. *Multiple relaxation pathways in photoexcited dimethylaminonitro- and dimethylaminocyano-stilbens*. Chemical Physics Letters 208:48–58, 1993.
- [Lip07] M. A. LIPP. *Einsatz von breitbandigen Femtosekunden Lichtimpulsen im Sichtbaren und Ultravioletten zur Charakterisierung substituierter HTI-Molekülen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2007.
- [Loc99] S. LOCHBRUNNER, T. WILHELM, J. PIEL, S. SPÖRLEIN, E. RIEDLE. *Sub-20-fs tunable pulses in the visible and NIR by noncollinear optical parametric amplification (NOPA)*. In M. FEJER, H. INJEYAN, U. KELLER, Herausgeber, *OSA Trends in Optics and Photonics*, Band 26, Seite 366. OSA, Washington, DC, 1999.
- [Lou04] T. LOUGHEED, V. BORISENKO, V. HENNIG, K. RÜCK-BRAUN, G. WOOLEY. *Photomodulation of Ionic Current through Hemithioindigo-modified Gramicidin Channels*. Organic & Biomolecular Chemistry 19:2798–2801, 2004.
- [Lut01a] I. LUTZ. *Vielkanal-Femtosekundenspektroskopie der Primärreaktionen von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 2001.

- [Lut01b] I. LUTZ, A. SIEG, A. A. WEGENER, M. ENGELHARD, I. BOCHE, M. OTSUKA, D. OESTERHELT, J. WACHTVEITL, W. ZINTH. *Primary reactions of sensory rhodopsins*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 98:962–967, 2001.
- [Mae84] Y. MAEDA, T. OKADA, N. MATAGA, M. IRIE. *Picosecond Spectroscopy of Trans-Thioindigo and the Mechanism of Trans- Cis Photoisomerization*. The Journal of Physical Chemistry 88:1117–1119, 1984.
- [Mal06] S. MALKMUS, F. KOLLER, B. HEINZ, W. SCHREIER, T. SCHRADER, W. ZINTH, C. SCHULZ, S. DIETRICH, K. RÜCK-BRAUN, M. BRAUN. *Ultrafast ring opening reaction of a photochromic indolyl-fulgimide*. Chemical Physics Letters 417:266–271, 2006.
- [Mas04] H. MASAHIDE, I. NOBOYUKI, Z. CHANGLI, H. HIROAKI, H. HIROSHI, N. TOSHIHIRO. *Sub-picosecond time-resolved absorption spectroscopy of a pushpull type p,p-substituted trans-azobenzene*. Chemical Physics Letters 391:297–301, 2004.
- [McC87] J. A. MCCAMMON, S. C. HARVEY. *Dynamics of proteins and nucleic acids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [McE91] J. MCEWEN, K. YATES. *Substituent Effects in the Photohydration of Styrenes and Phenylacetylenes. An Attempt to establish a σ^{hv} -Scale for Excited State Reactions*. The Journal of Physical Organic Chemistry 4:193–206, 1991.
- [Mei92] H. MEIER. *The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and their Role in Materials Technology*. Angewandte Chemie International Edition Engl. 31:1399–1420, 1992.
- [Mur93] H. MUROV, CARMICHAEL. *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2 Auflage, 1993.
- [Näg97] T. NÄGELE, R. HOCHÉ, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene*. Chemical Physics Letters 272:489–496, 1997.
- [Nag02] C. NAGURA, A. SUDA, H. KAWANO, M. OBARA, K. MIDORIKAWA. *Generation and characterization of ultrafast white-light continuum in condensed media*. Applied Optics 41:3735–3742, 2002.
- [Orl75] G. ORLANDI, W. SIEBRAND. *Model for Direct Photoisomerization of Stilbene*. Chemical Physics Letters 30:352–354, 1975.
- [Pap97] V. PAPPER, D. PINES, G. I. LIKHTENSHEIN, E. PINES. *Photophysical characterization of trans-4,4-disubstituted stilbenes*. The Journal of Photochemistry and Photobiology A 111:87–96, 1997.
- [Pap01] V. PAPPER, G. I. LIKHTENSHEIN. *Substituted stilbenes: a new view on well-known systems - New applications in chemistry and biophysics*. The Journal of Photochemistry and Photobiology A 140:39–52, 2001.

- [Pie00] J. PIEL, M. BEUTTER, E. RIEDLE. *20 to 50 fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*. Optics Letters 25:180–182, 2000.
- [Pri06] B. PRIEWISCH. *Photoschaltbare Aminosäuren: Synthese, photochrome Eigenschaften und Einbau in peptidische Grb2-SH2 Antagonisten*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2006.
- [Pro06] V. I. PROKHORENKO, A. M. NAGY, S. A. WASCHUK, L. S. BROWN, R. R. BIRGE, R. J. D. MILLER. *Coherent Control of Retinal Isomerization in Bacteriorhodopsin*. Science 313:1257–1261, 2006.
- [Que05] M.-J. R. P. QUEIROZ, A. S. ABREU, P. M. T. FERREIRA, M. M. OLIVEIRA, R. DUBEST, J. AUBARD, A. SAMAT. *A Thieno-2H-chromene α -Amino Acid Derivative: Synthesis and Photocromic Properties*. Organic Letters 7:4811–4814, 2005.
- [Rab03] H. RABITZ. *Shaped Laser Pulses as Reagents*. Science 299:525–526, 2003.
- [Ren00] C. RENNER, J. CRAMER, R. BEHRENDT, L. MORODER. *Photomodulation of conformational states. II. Mono- and bicyclic peptides with (4-Aminomethyl)-phenylazobenzoic acid as backbone constituent*. Biopolymers 54:501–514, 2000.
- [Ren06] C. RENNER, L. MORODER. *Azobenzene as conformational switch in model peptides*. ChemBioChem 7:869–878, 2006.
- [Ret86] W. RETTIG. *Charge separation in excited states of decoupled systems- TICT compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary processes of vision and photosynthesis*. Angewandte Chemie International Edition Engl. 25:971–988, 1986.
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN, W. ZINTH. *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*. Applied Physics B 71:457–465, 2000.
- [Ros71] D. L. ROSS. *Photochromic Indigoids. III: A Photochromic Element Based on the cis-trans Photoisomerization of a Thioindigo Dye*. Applied Optics 10:571–576, 1971.
- [Sal67] J. SALTIEL. *Perdeuteriostilbene. Role of Phantom States in Cis-Trans Photoisomerization of Stilbenes*. The Journal of the American Chemical Society 89:1036–1037, 1967.
- [Sal68] J. SALTIEL. *Perdeuteriostilbene. Triplet and Singlet Paths for Stilbene Photoisomerization*. The Journal of the American Chemical Society 90:6394–6400, 1968.
- [Sal72] J. SALTIEL, J. D'AGOSTINO. *Separation of Viscosity and Temperature Effects on Singlet Pathway to Stilbene Photoisomerization*. The Journal of the American Chemical Society 94:6445–6456, 1972.

- [Sal90] J. SALTIEL, Y. P. SUN. *Photochromism - Molecules and Systems*. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [Sat03] H. SATZGER, W. ZINTH. *Visualization of transient absorption dynamics - towards a qualitative view of complex reaction kinetics*. *Chemical Physics* 295:287–295, 2003.
- [Sat04a] H. SATZGER. *Untersuchung initialer Schritte der Peptidfaltung mit Ultrakurzzeit-spektroskopie*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, 2004.
- [Sat04b] H. SATZGER, C. ROOT, M. BRAUN. *Excited-State Dynamics of trans- and cis-Azobenzene after UV Excitation in the $\pi\pi^*$ Band*. *The Journal of Physical Chemistry A* 108:6265–6271, 2004.
- [Sat04c] H. SATZGER, C. ROOT, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, J. WACHTVEITL, W. ZINTH. *Picosecond dynamics in water soluble azobenzene-peptides*. *Chemical Physics Letters* 396:191–197, 2004.
- [Sat04d] H. SATZGER, B. SCHMIDT, C. ROOT, W. ZINTH, B. FIERZ, F. KRIEGER, T. KIEFHABER, P. GILCH. *Ultrafast quenching of the xanthyne triplet by energy transfer: New insight into the intersystem crossing kinetics*. *The Journal of Physical Chemistry A* 108:10072 – 10079, 2004.
- [Sch95] S. SCHMIDT, T. ARLT, P. HAMM, H. HUBER, T. NAGELE, J. WACHTVEITL, W. ZINTH, M. MEYER, H. SCHEER. *Primary Electron-Transfer Dynamics in Modified Bacterial Reaction Centers Containing Pheophytin-a Instead of Bacteriopheophytin-A*. *Spectrochimica Acta Part a* 51:1565–1578, 1995.
- [Sch96] N. P. SCHEPP, L. J. JOHNSTON. *Reactivity of Radical Cations. Effect of Radical Cation and Alkene Structure on the Absolute Rate Constants of Radical Cation Mediated Cycloaddition Reactions*. *The Journal of the American Chemical Society* 118:2872–2881, 1996.
- [Sch03] B. SCHMIDT, S. LAIMGRUBER, W. ZINTH, P. GILCH. *A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy*. *Applied Physics B* 76:809–814, 2003.
- [Sch04a] B. SCHMIDT, C. SOBOTTA, S. MALKMUS, S. LAIMGRUBER, M. BRAUN, W. ZINTH, P. GILCH. *Femtosecond Fluorescence and Absorption Dynamics of an Azobenzene with a Strong Push-Pull Substitution*. *The Journal of Physical Chemistry A* 108:4399–4404, 2004.
- [Sch04b] T. SCHRADER, A. SIEG, F. KOLLER, W. SCHREIER, Q. AN, W. ZINTH, P. GILCH. *Vibrational Relaxation following Ultrafast Internal Conversion: Comparing IR and Raman Probing*. *Chemical Physics Letters* 392:358–364, 2004.
- [Sch07a] T. SCHADENDORF. *persönliche Mitteilung*, 2007.

- [Sch07b] T. SCHADENDORF, C. HOPPMAN, K. RUECK-BRAUN. *Synthesis of Rigid Photoswitchable Hemithioindigo ω -Amino Acids*. Tetrahedron Letters 48:9044–9047, 2007.
- [Sch07c] T. E. SCHRADER, W. J. SCHREIER, T. CORDES, F. O. KOLLER, G. BABITZKI, R. DENSCHLAG, C. RENNER, M. LOEWENECK, S. L. DONG, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH. *Light-triggered β -Hairpin Folding and Unfolding*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 104:15729–15734, 2007.
- [Sek92] T. SEKI, T. YAMAGUCHI, T. TAMAKI, K. ICHIMURA. *Photochromism of Hemithioindigo Derivatives. II. Photochromic Behaviours in Bilayer Membranes and Related Systems*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 65:657–663, 1992.
- [Shi67] F. SHIMIZU. *Frequency Broadening in Liquids by a Short Light Pulse*. Physical Review Letters 19:1097–1100, 1967.
- [Shi81] S. C. SHIM, J. W. PARK, H. S. HAM. *The New Substituent Constants in the Excited State*. Bulletin of Korean Chemical Society 3:13–18, 1981.
- [Sin06] A. K. SINGH, K. H. PRASANTA. *Fluorescence and photoisomerization studies of *p*-nitrophenyl-substituted ethenylindoles*. Journal of Physical Organic Chemistry 19:43–52, 2006.
- [Smi01] M. B. SMITH, J. MARCH. *March's Advanced Organic Chemistry*. Wiley Interscience, New York, 4. Auflage, 2001.
- [Spe91] D. E. SPENCE, P. N. KEAN, W. SIBBETT. *60-Fsec Pulse Generation from a Self-Mode-Locked Ti-Sapphire Laser*. Optics Letters 16:42–44, 1991.
- [Spö01] S. SPÖRLEIN. *Femtosekunden-Spektroskopie schnellster Strukturänderungen in Peptid-Chromophor-Komplexen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2001.
- [Spö02] S. SPÖRLEIN, H. CARSTENS, H. SATZGER, C. RENNER, R. BEHRENDT, L. MORODER, P. TAVAN, W. ZINTH, J. WACHTVEITL. *Ultrafast spectroscopy reveals subnanosecond peptide conformational dynamics and validates molecular dynamics simulation*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 99:7998–8002, 2002.
- [Squ91] J. SQUIER, F. SALIN, G. MOUROU, D. HARTE. *100 fs pulse generation and amplification in $Ti:Al_2O_3$* . Optics Letters 16:324–326, 1991.
- [Ste03] W. STEINLE, K. RÜCK-BRAUN. *Synthesis and Characterization of Novel Hemithioindigo Chromophores*. Organic Letters 5:141–144, 2003.
- [Str62] S. STRICKLER, R. BERG. *Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules*. The Journal of Chemical Physics 37:814–822, 1962.
- [Sun89] Y. P. SUN, J. SALTIEL. *Application of the Kramers Equation to Stilbene Photoisomerization in Normal-Alkanes Using Translational Diffusion-Coefficients to Define Microviscosity*. The Journal of Physical Chemistry 93:8310–8316, 1989.

- [Sun91] Y. P. SUN, J. SALTIEL, N. S. PARK, E. A. HOBURG, D. H. WALDECK. *Application of the Medium-Enhanced Barrier Model to the Photoisomerization Dynamics of Substituted Stilbenes in Normal-Alkane Solvents*. The Journal of Physical Chemistry 95:10336–10344, 1991.
- [Tam00] N. TAMAI, H. MIYASAKA. *Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems*. Chemical Reviews 100:1875–1890, 2000.
- [Vol97] M. VOLK, Y. KHOLODENKO, H. S. M. LU, E. A. GOODING, W. F. DE GRADO, R. M. HOCHSTRASSER. *Peptide conformational dynamics and vibrational stark effects following photoinitiated disulfide cleavage*. The Journal of Physical Chemistry B 101:8607–8616, 1997.
- [Wac04] J. WACHTVEITL, S. SPÖRLEIN, H. SATZGER, B. FONROBERT, C. RENNER, R. BEHRENDT, D. OESTERHELT, L. MORODER, W. ZINTH. *Ultrafast conformational dynamics in cyclic azobenzene peptides of increased flexibility*. Biophysical Journal 86:2350–2362, 2004.
- [Wal91] D. H. WALDECK. *Photoisomerization dynamics of stilbenes*. Chemical Reviews 91:415–436, 1991.
- [Wel63] P. R. WELLS. *Linear Free Energy Relationships*. Chemical Reviews 63:171–219, 1963.
- [Wil97] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE. *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. Optics Letters 22:1494–1496, 1997.
- [Wit02] T. WITTE, D. ZEIDLER, D. PROCH, K. L. KOMPA, M. MOTZKUS. *Programmable amplitude- and phase-modulated femtosecond laser pulses in the mid-infrared*. Optics Letters 27:131–133, 2002.
- [Woo69] R. B. WOODWARD, R. HOFFMANN. *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*. Angewandte Chemie 81:797–869, 1969.
- [Yam92] T. YAMAGUCHI, T. SEKI, T. TAMAKI, K. ICHIMURA. *Photochromism of Hemithioindigo Derivatives. I. Preparation and Photochromic Properties in Organic Solvents*. Bulletin of the Chemical Society of Japan 65:649–656, 1992.
- [Zim61] H. E. ZIMMERMANN, D. J. SCHUSTER. *The Photochemical Rearrangement of 4,4-Diphenylcyclohexadienone. Paper I on a General Theory of Photochemical Reactions*. The Journal of the American Chemical Society 83:4486–4488, 1961.

Glossar — Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------------|--|
| BBO | der β -Bariumborat Kristall |
| BS | engl. beam splitter = Strahlteiler |
| Br | das Bromatom |
| c | die Konzentration [$mol \cdot l^{-1}$] |
| CaF₂ | das Kalziumfluorid |
| Cl | das Chloratom |
| CoI | engl. conical intersection = konische Durchschneidung |
| cw-Belichtung | engl. continuous-wave = Dauerstrichbelichtung |
| CN | die Nitril- oder Cyanogruppe |
| CTC | engl. charge transfer character = ein Zustand mit Charge-Transfer Charakter |
| DAS | engl. decay associated spectrum = Amplitudenspektrum, Zerfallsspektrum |
| DCM | engl. dichloromethane = Dichlormethan |
| DMSO | engl. dimethylsulfoxide = Dimethylsulfoxid |
| $\epsilon(\lambda)$ | der Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ |
| E→Z | die Reaktion vom E-Isomer zum Z-Isomer |
| ESA | engl. excited state absorption = Absorption des angeregten Zustandes |
| FC* | der Franck-Condon-Zustand |
| Fl | engl. fluorescence = Fluoreszenz |
| fs | eine Femtosekunde = 10^{-15} s |
| GSB | engl. ground state bleaching = Ausbleichen des Grundzustandes |
| GZ | der Grundzustand |
| H | das Wasserstoffatom |
| HR | engl. high-reflective mirror = hochreflektierender Spiegel |
| HTI | das Hemithioindigo Molekül |
| I | engl. intensity = Intensität |
| IC | engl. internal conversion = interne Konversion |
| IR | Infrarot |
| ISC | engl. intersystem crossing = die Interkombination |
| k | die Ratenkonstante |
| k_B | die Boltzmannkonstante |
| LASER | engl. light amplification by stimulated emission of radiation |
| Me | die Methylgruppe |
| nm | ein Nanometer = 10^{-9} m |
| NMR | engl. nuclear magnetic resonance = kernmagnetische Resonanz |
| NOPA | engl. non-collinear optical parametric amplifier (nicht-kollinearer optisch-parametrischer Verstärker) |
| ns | eine Nanosekunde = 10^{-9} s |
| OD | engl. optical density = optische Dichte, Absorption |

| | |
|---------------------------------|---|
| OMe | die Methoxygruppe |
| ϕ_{Fl} | die Fluoreszenzquantenausbeute |
| ϕ_{PC} | die Reaktionsquantenausbeute |
| P* | der Phantomzustand P* |
| PC | engl. photochemistry = Photochemie |
| ps | eine Pikosekunde = 10^{-12} s |
| PSS | engl. photo-stationary state = photostationäres Gleichgewicht |
| RS | engl. relaxed state = ein relaxierter Zustand |
| $\sigma, \sigma^+, \sigma^{hv}$ | die verschiedenen Hammett-Parameter |
| SE | engl. stimulated emission = stimulierte Emission |
| SI | das Stilben-Molekül |
| t_D | engl. delay time = die Verzögerungszeit |
| τ | die Zeitkonstante |
| TI | das Thioindigo-Molekül |
| Ti:Sa | der titandotierte Saphirkristall (Al_2O_3) |
| TS | engl. transfer state = ein Übergangszustand |
| UV | engl. ultraviolett = Ultraviolett |
| VIS | engl. visible = sichtbar |
| Z→E | die Reaktion vom Z-Isomer zum E-Isomer |

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Wolfgang Zinth für die freundliche und unkomplizierte Aufnahme eines physikalisch interessierten Chemikers an seinem Lehrstuhl und seiner Arbeitsgruppe. Für seine ständige Gesprächsbereitschaft, die kritische Durchsicht aller Paper-Manuskripte und viele Diskussionsrunden.

Prof. Dr. Philip Tinnefeld für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Prof. Dr. Karola Rück-Braun und den Mitarbeitern ihrer Arbeitsgruppe für die vielen Proben, Diskussionen und Publikationen die daraus entstanden sind.

PD Dr. Peter Gilch für seine ständige Hilfsbereitschaft und unsere kleinen Nebenprojekte.

Dem FCI (Fond der chemischen Industrie) für ein Doktorandenstipendium.

Der DFG für die Finanzierung einer Doktorandenstelle im Rahmen des SFB 533 / 749 vor und nach dem Stipendium.

Den Laborkollegen Cord Elsner, Dr. Christopher Root, Wolfgang Schreier, Tobias Schrader, Dr. Florian Koller, Nadja Regner, Karin Haiser, Michael Brandl und Markus Huber für experimentelle Unterstützung jeglicher Art und eine schöne und lustige Zeit im Z20.

Björn Heinz und Nadja Regner für die Hilfe beim Aufklären des kinetischen Reaktionsmodells.

Den Diplomanden und Praktikanden Teja Herzog, Wolfram Summerer und Markus Lipp für ihre experimentelle Unterstützung.

Dem ganzen Lehrstuhl darunter vor allem Björn Heinz, Florian Lederer, Robert Denschlag, Stefan Laimgruber, Evelyn Plötz, Thomas Schmierer, Christina Marc, Elina Borysova, Stefan Malkmus, Constanze Sobotta (und allen die ich vergessen habe...) für die tolle Atmosphäre am Lehrstuhl.

Der Werkstatt für die schnelle und effektive Umsetzung aller Werkstattaufträge.

Den Kollegen und Freunden Dr. Helmut Satzger, Andreas Schenk, PD Dr. Peter Gilch, Kristin Siebenborn, Teja Herzog und Cord Elsner für das Korrekturlesen der Doktorarbeit.

Meinen Eltern Edeltraut und Werner Cordes für ihre jahrelange Unterstützung und Hilfe.

Kristin für alles andere...

Lebenslauf

Persönliche Daten

Thorben-Marcel Cordes, ledig
geboren am 27.08.1980 in Wolfsburg

Ausbildung und Tätigkeiten

| | |
|-----------------|---|
| 06/2000 | Allgemeine Hochschulreife am Ratsgymnasium Wolfsburg, Leistungsfächer: Chemie und Physik |
| 10/2000–01/2005 | Studium der Chemie (Diplom) an der TU-Braunschweig |
| 07/2002 | Vordiplom in Chemie |
| 09/2002–01/2003 | Auslandssemester am University College in Cork, Irland |
| 10/2002–12/2003 | Studienarbeit in physikalischer Chemie, UCC, Irland, Gruppe Justin Holmes: Superkritisches CO ₂ als universelles Lösemittel |
| 07/2002–09/2003 | Physikalische Chemie, TU-Braunschweig, Gruppe Karl-Heinz Gericke: Charakterisierung und Anwendung von HF-Plasmen |
| 08/2004–01/2005 | Diplomarbeit in Laserchemie, TU-Braunschweig, Gruppe Karl-Heinz Gericke: Analyse der dreidimensionalen NO-Verteilung in gepulsten Molekularstrahlen |
| 01/2005 | Diplom in Chemie (Dipl.-Chem.) |
| 03/2005–03/2008 | Doktorarbeit in Physik, LMU München, Gruppe Wolfgang Zinth: Ultrakurzzeitspektroskopie von Hemithioindigo und biophysikalisch relevanten Derivaten |

